



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 C09K 3/18, D06M 15/277, 15/03 // C09K 3/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/61697</p> <p>(43) 国際公開日 2000年10月19日(19.10.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/02299</p> <p>(22) 国際出願日 2000年4月10日(10.04.00)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平11/103832 1999年4月12日(12.04.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.)[JP/JP] 〒530-8323 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)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 久保元伸(KUBO, Motonobu)[JP/JP] 山口史彦(YAMAGUCHI, Fumihiko)[JP/JP] 小倉英嗣(OGURA, Eiji)[JP/JP] 〒566-8585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP)</p> <p>(74) 代理人 青山 葆, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: POWDERY WATER-AND-OIL REPELLENT, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND USE THEREOF</p> <p>(54) 発明の名称 粉末状撥水撥油剤およびその製造方法と用途</p> <p>(57) Abstract A powdery water-dispersible water-and-oil repellent which is obtained by freeze-drying a dispersion of a water-and-oil repellent ingredient. For example, the repellent comprises a water-soluble polymer and a copolymer of a fluoroalkylated monomer and a monomer containing no fluoroalkyl groups. Because the repellent is powdery, it has a high transportation efficiency and is excellent in storage or transportation stability. By redispersing the repellent into water and treating a base with the resultant dispersion, water-and-oil repellency can be imparted to the base.</p>		

(57)要約

撥水撥油性成分の分散液を凍結乾燥することによって粉末状で水分散性の撥水撥油剤、例えばフルオロアルキル基を有するモノマーとフルオロアルキル基を有さないモノマーとの共重合体および水溶性高分子を含む撥水撥油剤を得る。この撥水撥油剤は、粉末状であるので、輸送効率がよく、保存あるいは輸送安定性に優れ、水に再分散させて基材を処理することで基材に撥水撥油性を付与することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサオ			TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノールウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

粉末状撥水撥油剤およびその製造方法と用途

技術分野

本発明は、粉末状で水分散性の撥水撥油剤、その製法およびその用途に関する。

5 従来技術

従来、撥水撥油剤および／または汚れ除去剤として、水性分散液状の組成物、例えば、特開昭61-264081号公報、特開昭61-276880号公報、特開平6-166705号公報、特開平6-116340号公報、特開平4-068006号公報、特開平6-279687号公報、特開平9-183962号公報、特開平11-49825号公報などに記載された水性分散液状の組成物、あるいは溶剤系の組成物、例えば特開平5-78425号公報、特開平7-118596号公報、特開平10-195778号公報などに記載された溶剤系の組成物が用いられてきた。しかしこれら組成物中の有効成分（撥水撥油性成分）の濃度は40重量%以下で、有効成分の単位重量当りの全組成物重量が大きくなるために輸送効率が悪く、保存や輸送安定性にも問題があった。

15 発明の開示

本発明の目的は、粉末状で輸送効率がよく、保存あるいは輸送安定性に優れ、水に再分散させて、基材を処理することで、撥水撥油性および／または汚れ除去性を付与できる撥水撥油剤を提供することにある。

かかる目的は、撥水撥油性成分の分散液を、凍結乾燥により粉末状とすることにより達成される。すなわち、本発明は、粉末状で水分散性の撥水撥油剤を提供する。

撥水撥油性成分としては、高分子化合物（例えば、共重合体）であっても、低分子化合物であってもよい。

繊維織物などに良好な撥水撥油性を付与する撥水撥油剤を得るための撥水撥油剤組成物は、フッ素系化合物を含んでも良く、非フッ素系化合物を含んでも良い。

例えば、シリコン化合物、フルオロアルキル基含有化合物、フルオロアルキル基含有（メタ）アクリル酸エステルとの重合体、フルオロアルキル基含有（メタ）アクリル酸エステルと（メタ）アクリル酸基含有化合物との共重合体、フルオロアルキル基含有リン酸エステル、フルオロアルキル基含有マレイン酸ジエス

テル共重合体、フルオロアルキル基含有アジピン酸ジエステル化合物、フルオロアルキル基含有ウレタン化合物などの分散液または溶液が挙げられる。

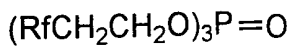
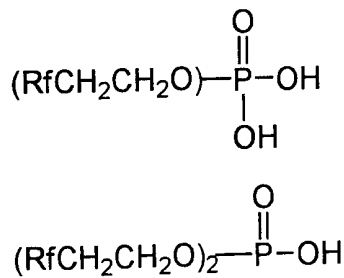
繊維織物などに撥水撥油性を付与し、かつ繊維に付着した汚れを洗濯などにより除去しやすくする（汚れ除去性を付与する）防汚加工剤を得るための組成物

- 5 (汚れ除去剤組成物) は、フッ素系化合物を含んでも良く、非フッ素系化合物であつても良く、両方の混合物であつても良い。

例えば、ポリエチレングリコール、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレングリコールとポリエチレンテレフタレートとの共重合体、フルオロアルキル基含有化合物、フルオロアルキル基含有（メタ）アクリル酸エステルと親水性基含有化合物との共重合体などの分散液または溶液が挙げられる。

- 10 有化合物との共重合体などの分散液または溶液が挙げられる。

また、フルオロアルキル基含有化合物の例としては、



[式中、Rfは、炭素数3～21個の炭素原子を有する直鎖状又は分岐状のパーフルオロアルキル基である。]

- 15 で示される化合物が挙げられる。

特に好ましい撥水撥油剤は、

(i) (a) フルオロアルキル基を有するモノマーとフルオロアルキル基を有さないモノマーとの20：80～100：0の重合重量比の共重合体および

(b) 水溶性高分子

- 20 を含む混合物、または

(ii) (c) フルオロアルキル基を有するモノマーとフルオロアルキル基を有さないモノマーと親水性モノマーとの20～100：0～80：10～60の重合重量比の共重合体、または

(iii) (a) フルオロアルキル基を有するモノマーとフルオロアルキル基を有さ

ないモノマーとの20 : 80 ~ 100 : 0の重合重量比の共重合体および

(d) フルオロアルキル基を有さないモノマーと親水性モノマーとの90 : 10 ~ 0 : 100の重合重量比の共重合体

の混合物、または

- 5 (iv) (c) フルオロアルキル基を有するモノマーとフルオロアルキル基を有さないモノマーと親水性モノマーとの20 ~ 100 : 0 ~ 80 : 10 ~ 60の重合重量比の共重合体、あるいは

(a) フルオロアルキル基を有するモノマーとフルオロアルキル基を有さないモノマーとの20 : 80 ~ 100 : 0の重合重量比の共重合体および

- 10 (d) フルオロアルキル基を有さないモノマーと親水性モノマーとの90 : 10 ~ 0 : 100の重合重量比の共重合体

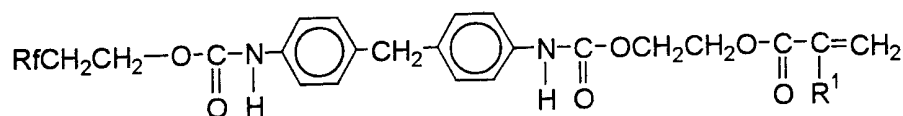
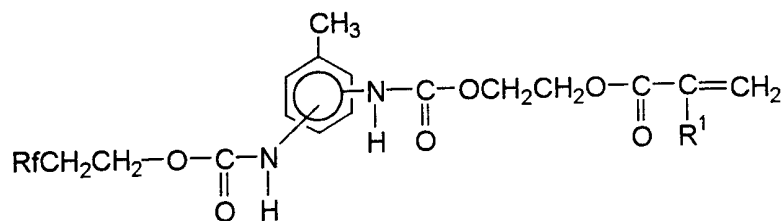
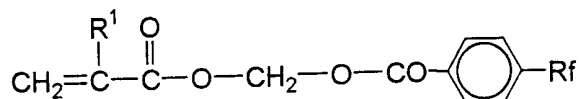
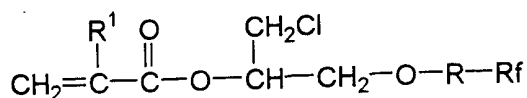
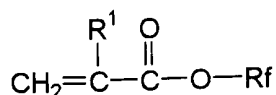
の混合物に、さらに

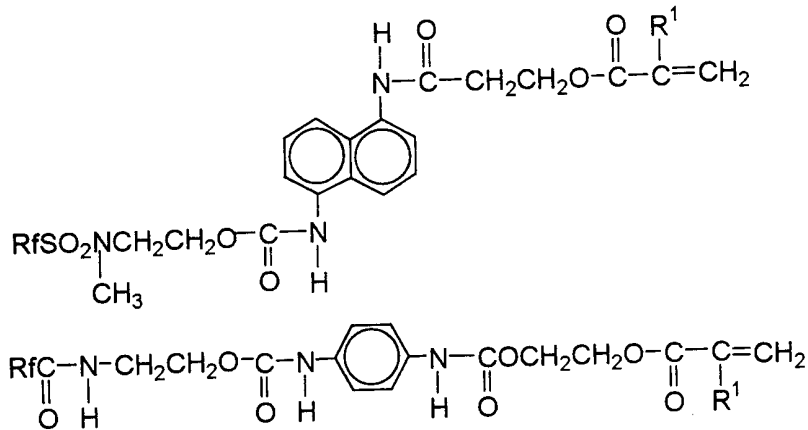
(b) 水溶性高分子

を含む混合物からなつてよい。

- 15 フルオロアルキル基を有するモノマーとしては、パーフルオロアルキル基を含有する(メタ)アクリレートが好ましい。

フルオロアルキル基を有するモノマーの例は、以下のとおりである。



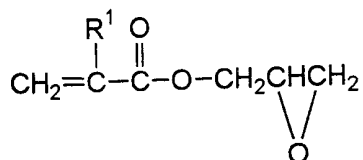
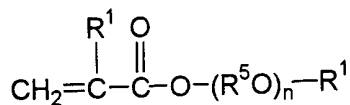
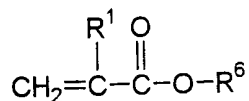


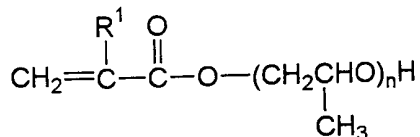
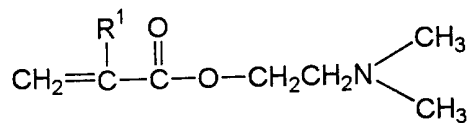
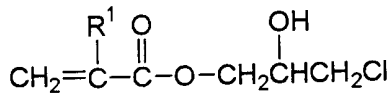
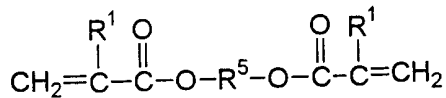
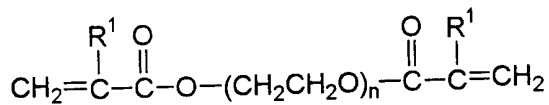
[式中、Rfは、炭素数3～21個の炭素原子を有する直鎖状又は分岐状のパーフルオロアルキル基である。R¹は水素原子又はメチル基である。Rは、1～10個の炭素原子を有する直鎖状又は分岐状のアルキレン基、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^2)\text{R}^3$ -基 (R²は、1～10個の炭素原子を有するアルキル基、R³は、1～10個の炭素原子を有する直鎖状又は分岐状のアルキレン基。)、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^4)\text{CH}_2-$ 基 (R⁴は、水素原子又は1～10個の炭素原子を有するアシル基。) または $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^2)\text{CO}-$ 基 (R²は、1～10個の炭素原子を有するアルキル基。) である。]

10 具体例として、例えばパーフルオロオクチルエチルアクリレート、2-パーフルオロオクチル-1-メチルエチルアクリレート、2-(N-エチルパーフルオロオクタスルホンアミド)エチルアクリレートなどが挙げられる。ただしこれらに限定されるものではない。

15 フルオロアルキル基を有さないモノマーとしては、フッ素原子を含まず、炭素-炭素二重結合を有する単量体が挙げられる。

例えば、式：



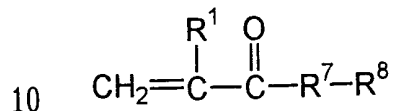


[式中、 R^1 は、水素原子又はメチル基である。 R^5 は、2～6個の炭素原子を有する直鎖状又は分岐状のアルキレン基である。 R^6 は水素原子又は $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ —である。 m は1～23の整数である。 n は1～50の整数である。]

5 示される(メタ)アクリル酸、もしくはそれらのエステル類が挙げられる。

例えば、ステアリル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートラウリルアクリレートなどが好ましい。

親水性モノマーは、親水基を有し、炭素-炭素二重結合を有する単量体(例えば、(メタ)アクリレート)であってよい。好ましくは、



[式中、 R^1 は水素原子又はメチル基である。 R^7 は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、又は $-\text{NH}-$ 、 R^8 は水素原子、親水性基、または親水性基を有する基である。]

示される化合物が挙げられる。

親水性基の例は、水酸基、グリシジル基、エステル基、アミン基、ウレタン基、

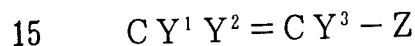
15 ホスフェート基、スルフェート基である。

具体的な例としては、グリシジル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピルモノメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、

2-ヒドロキシエチルアクリレート、グリセロールモノメタクリレート、 β -アクリロイルオキシエチルヒドロジェンサクシネート、 β -メタクリロイルオキシエチルヒドロジェンフタレート、2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-アクリロイロキシエチルフタル酸、2-アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、メタクリル酸ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、2-(メタ)アクリロイロキシエチルアシッドホスフェート、グルコシルエチルメタクリレート、メタクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレートなどが挙げられる。

共重合体は、塩素原子を有し、炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導される構成単位を有してよい。

例えば、単量体は、式：



[式中、 Y^1 及び Y^2 は、水素原子又はフッ素原子。 Y^3 は、水素原子、フッ素原子、塩素原子またはメチル基、 Z は塩素原子または塩素原子含有基である。]

で示される化合物であってよい。

具体的な例としては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、モノクロロトリフルオロエチレンなどである。

重合の方法は、乳化重合、溶液重合、または、懸濁重合のいずれでも良い。特に、乳化重合が好ましい。

共重合体の重合比は、共重合体中の単量体から誘導される構成単位の重量に基づく。

25 フルオロアルキル基を有するモノマーとフルオロアルキル基を有さないモノマーの共重合体では、重合重量比は20:80~100:0、好ましくは60:40~90:10であってよい。

フルオロアルキル基を有するモノマーとフルオロアルキル基を有さないモノマーと親水性モノマーとの共重合体では、重合重量比は20~100:0~80:

10～60、好ましくは40～70：0～30：10～60であってよい。

フルオロアルキル基を有さないモノマーと親水性モノマーとの共重合体では、重合重量比は90：10～0：100、好ましくは80：20～10：90であってよい。

- 5 フルオロアルキル基を有するモノマーとフッ素原子を有さない炭素-炭素二重結合を有するモノマーと塩素原子を有する炭素-炭素二重結合モノマーの共重合体では、重合重量比は20～100：0～80：1～60、好ましくは60～90：0～20：1～30であってよい。

共重合体の重量平均分子量は、1000～100000、例えば5000～50000であってよい。

水溶性高分子は、水酸基を有する高分子であってよい。

水溶性高分子としては、シクロデキストリン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、水溶性変性セルロース、ポリアルキレングリコール、デンプンが挙げられる。

- 15 シクロデキストリンは、 α -、 β -、 γ -シクロデキストリンのいずれであってもよい。

水溶性変性セルロースとしては、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、シアノエチルセルロース、セルロースフタル酸エステルが挙げられる。

- 20 フルオロアルキル基を有するモノマーとフルオロアルキル基を有する共重合体、あるいはフルオロアルキル基を有する共重合体を含む共重合体混合物100重量部に対して、水溶性高分子0～1000重量部、例えば0～300重量部であってよい。

撥水撥油性および/または汚れ除去性を与える成分（撥水撥油性成分）を溶剤に分散した撥水撥油性組成物を、凍結乾燥することによって粉末状の撥水撥油性成分が得られる。撥水撥油性成分が親水性モノマーから誘導される繰り返し単位を有さない共重合体である場合、水溶性高分子を添加してから凍結乾燥することが好ましい。

凍結乾燥の方法は、撥水撥油性組成物（分散液または溶液）を-20℃以下に

冷却して凍結させた後、吸引により100 mmHg以下の減圧にする。吸引により試料から昇華してきた蒸気はコールドトラップなどで捕らえることができる。乾燥の終了は試料の温度が室温にまで上がってくることによって知ることができる。

- 5 試料の量や性質に応じて種々の装置、操作法があるが、その一例を挙げると、伝導またはフク射熱の設備を備えた乾燥室、乾燥室で発生する蒸気及び非凝縮性ガスを排出するための真空ポンプ、拡散ポンプ、あるいは蒸気エゼクター、発生蒸気を除去するためのコールドトラップまたは吸着脱湿器と、これらを連結する導管からなっている連続式凍結乾燥装置などが挙げられる。
- 10 本発明でいう「粉末状」とは、粉状、顆粒状、ペレット状、砂状、塊状、錠剤状などを指し、特に、粒子径がマイクロオーダー（例えば、1～1000 μm）の微粒子からなる粉末で、流動性を有する物が好ましい。

本発明の粉末状撥水撥油剤を水に分散させて、基材に処理することによって撥水撥油性および/または汚れ除去性を付与させることができる。

- 15 水への再分散の方法は、本発明の粉末状撥水撥油剤が0.01～30重量%になるように水を加えて攪拌するのみである。その際、用いる水を40～50℃に加温しておくか、あるいは補助溶媒としてアセトン、エチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、イソプロピルアルコール、MIBKなどを溶媒（水+補助溶媒）に対して0.01～50体積%程度で添加すれば、より早く、安定に分散させる事が可能である。
- 20

本発明の粉末状撥水撥油剤による処理方法は、例えば繊維であれば、上記のような方法により水に粉末状撥水撥油剤を分散させ、その分散液に布を浸漬、完全に液を浸透させた後にロールで絞り、風乾又は加熱により乾燥させることにより行う。また、必要に応じ乾燥後熱(60～200℃)処理しても良い。その他、

25 処理基材に応じ、スプレー処理、塗布処理、泡処理、内部添加処理、などで行う事もできる。

本発明の撥水撥油剤で処理される物品は繊維製品であることが好ましい。繊維製品としては種々の例を挙げることができる。例えば、綿、麻、羊毛、絹などの動植物性天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリア

クリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレンなどの合成繊維、レーヨン、アセテートなどの半合成繊維、ガラス繊維、炭素繊維、アスベスト繊維などの無機繊維、あるいはこれらの混合繊維が挙げられる。

繊維製品は、繊維、布等の形態のいずれであってもよい。本発明の撥水撥油剤
5 で処理され得る被処理物は、繊維製品の他、ガラス、紙、木、皮革、毛皮、石綿、レンガ、セメント、金属および酸化物、窯業製品（例えば、タイル）、プラスチック、塗面およびプラスター、ゴム、コルクなどを挙げることができる。

被処理物の例は、以下のとおりである。

衣料品関連では、下着、靴下、上着、ズボン、コート、レインコート、帽子、
10 手袋、靴、ブーツ、和服、式服、礼服、アクセサリ、ワイシャツ、ネクタイ、ベルト、スリッパ、ファスナー、ペット用衣料；

インテリア関連では、照明器具の外装、椅子、ソファ、テーブル、タンス、食器棚、壁紙、壁材、畳、床材、ふすま、障子、網戸、ガラス、カーテン、カーペット、マット、ゴミ箱；

15 キッチンまわり関連では、レンジフード、シンク、カウンタートップ、換気扇、テーブルクロス、三角コーナー、シンクゴミ受け、コースター、エプロン；

バス・トイレット関連では、バスタブ、タイル、洗面器、湯桶、便器、ペーパーホルダー、おまる；

寝具関連では、ベッド、ベッドパット、布団；

20 家電関連では、冷蔵庫の内・外装、洗濯機の内・外装、AV機器の外装、電話の外装、エアコンの外装、掃除機の外装；

トラベル・レジャー用品関連では、スーツケース、ランジェリーケース、洗面具ポーチ、化粧品ポーチ；

25 カー・バイク用品関連では、ガラス、ミラー、ランプ、シート、内張り、マット、ホイール、外装、トランク内張り、ワイパー；

スポーツ・アウトドア用品関連では、グローブ、手袋、野球グローブ、シューズ、帽子、ウエア、ヘルメット、ラケット、ゴルフクラブ、バット、スキー板、スノーボード、スケートボード、ビーチ用品、ゴーグル、テント、寝袋、シート、水着、ウエットスーツ、ボール、バック、リュック、釣り具；

その他日用雑貨として、傘、バック、財布、鍵、携帯電話の外装、時計、メガネ、サングラス、手帳、名刺、玩具、本、ゲーム機の外装、ペット用品、楽器、ベビーカー、三輪車、自転車；

公共施設関連は、ポスト外装、電話ボックス。

5 実施例

以下、実施例および比較例を示し、本発明を具体的に説明する。

10 なお、以下の実施例および比較例中に示す撥水性および撥油性については次の様な尺度で示してある。撥水性はJ I S L - 1 0 9 2のスプレー法による撥水性No.(下記第1表参照)をもって表わす。撥油性は、下記第2表に示された試験溶液を試料布の上、1滴(径約5mm)置き、30秒間保持するか否かをもって撥油性No.として表してある(A A T C C T M 1 1 8 - 1 9 9 2)。なお、撥水性No.に「+」印を付したものは性能がわずかに良好なもの、「-」印を付したものは性能がわずかに劣るものを示している。

表1

15	撥水性No.	状 態
	1 0 0	表面に付着湿潤のないもの
	9 0	表面にわずかに付着湿潤を示すもの
	8 0	表面に部分的湿潤を示すもの
	7 0	表面に湿潤を示すもの
20	5 0	表面全体に湿潤を示すもの
	0	表裏面が完全に湿潤を示すもの

表 2

	撥油性	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	21.3
5	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	n-ヘキサデカン 35/	29.6
10		ヌジヨール 65 混合溶液	
	1	ヌジヨール	31.2
	0	1 に及ばないもの	

実施例 1

15 <撥水撥油剤組成物（パーフルオロオクチルエチルアクリレート、ステアリルアクリレート、塩化ビニル共重合体の水-アセトン分散液）の調製>

パーフルオロオクチルエチルアクリレート 147 g、ステアリルアクリレート 11 g、アセトン 150 g、イオン交換水 670 g とイミダゾリン系乳化剤 3 g、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル 13 g を加えて、高圧ホモジナイザーで乳化させた。この乳化液を攪拌機と温度計と加温装置を備えたステンレス製
20 オートクレーブに入れ、60°C で窒素パージを十分に行った後、塩化ビニルモノマー 26 g を仕込み、次いで 2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン) 2 塩酸塩 1 g を添加し、重合を開始した。重合開始 10 時間後、パーフルオロオクチルエチルアクリレートが 99% 反応した後、ガスクロマトグラフィーで確認し、固形成分濃度 20 mass% のエマルションを得た。

25 <脱溶剤>

ウオーターバス、攪拌機と温度計、及びトラップ、減圧一定装置経由で真空ポンプへのラインを備えた 1 L 四つ口フラスコに、撥水撥油剤組成物 600 g を入れ、攪拌しながら、内容物が突沸しない程度に徐々に加熱（最終 60°C）、減圧（最終 0.0133~0.0267 MPa）し、液中の溶剤（アセトン）90 g

を除去した。

ガスクロマトグラフィー（カラムSE-30）で液中の残存溶剤量を調べたところ、残存量は1.7GC%であった。

また、この溶剤除去後の撥水撥油剤組成物5gを120°Cで2時間蒸発乾固して、蒸発前後の重量変化より固形成分濃度を測定して算出した。固形成分濃度は23.3mass%であった。

<粉末化>

次に、500ccナス型フラスコにこの溶剤除去後の撥水撥油剤組成物30g、イオン交換水30g、 α -シクロデキストリン7gを入れた。これをよく振った後、ドライアイス-アセトンを用いて冷却、ナス型フラスコ内部に被膜状に凍結させた。その凍結状態のまま、凍結乾燥装置で処理し凍結乾燥した。凍結乾燥は、FREEZE DRYER FD-1（TOKYO RIKAKIKAI CO., LTD 製）を用いて行った。

数時間後、凍結物は乾燥した固体となり、乳鉢でかるく粉碎してやる事により微細な粉末状になった。

15 比較例 1

実施例1と同じ撥水撥油剤組成物（パーフルオロオクチルエチルアクリレート、ステアリルアクリレート、塩化ビニル共重合体の水-アセトン分散液）を、凍結乾燥させないで風乾だけを行った固形成分を調製した。

<性能評価>

20 保存安定性試験

本発明による粉末撥水撥油剤組成物と粉末化する前の液状撥水撥油剤組成物（パーフルオロオクチルエチルアクリレート、ステアリルアクリレート、塩化ビニル共重合体の水-アセトン分散液、固形成分濃度20mass%）について、各々40gを50ccサンプルビンに入れ、恒温槽に静置した。状態の経時変化を観察した。

恒温槽の設定温度60°Cの場合、

粉末化する前の液状撥水撥油剤組成物は、約1ヶ月でゲル化した。それに対して、本発明による粉末撥水撥油剤組成物の状態の変化はみられなかった。

恒温槽の設定温度-20°Cの場合、

粉末化する前の液状撥水撥油剤組成物は凍結していた。恒温槽より取り出し、室温で放置、解凍したところ成分が沈降分離した。本発明による粉末撥水撥油剤組成物には状態の変化はみられなかった。

再分散性の評価

- 5 実施例 1 および比較例 1 の固形成分 1 g を 40°C に加温したイオン交換水 50 g に入れ、その再分散性を評価した。結果は、表 3 に示す。

表 3 水への再分散性

サンプル	再分散性 ¹⁾
実施例 1	○
比較例 1	×

注：1) ○：分散

×：分散せず沈降

10 撥水撥油性の評価

実施例 1 の粉末 10 g と 40°C に加温したイオン交換水 490 g を栓つきの三角フラスコに入れ、よく振って分散液とした。

この分散液に、綿ブロード白布、ポリエステル綿混紡ブロード白布、ポリエステルトロピカル白布、ナイロンタフタ白布を浸漬し、ロールで絞り、ついで

- 15 00°C で 2 分間乾燥した後、160°C で 1 分間加熱処理した。この処理布の撥水撥油性を測定した結果を表 4 に示す。

表 4 撥水撥油性

布種類	撥水性 ¹⁾	撥油性 ²⁾
綿ブロード白布	70	3
ポリエステル綿混紡ブロード白布	80	3
ポリエステルトロピカル白布	80	5
ナイロンタフタ白布	80	5

注：1) JISL-1092スプレ法による

2) AATCC TM118-1992による

20 実施例 2

<撥水撥油剤組成物（パーフルオロオクチルエチルアクリレートと親水性モノマー共重合体の水-アセトン分散液）の調製>

パーフルオロオクチルエチルアクリレート 120 g、グリセロールモノメタクリレート 5 g、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート 48 g、ポリブ

ロピレングリコールモノメタクリレート 20 g、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート 15 g、2-メルカプトエタノール 0.4 g、アセトン 290 g を攪拌機、温度計、還流冷却器を備えた四つ口フラスコに入れ、70°C に加温、窒素パージを十分に行った後、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル) 0.6 g を添加し、重合を開始した。重合開始 10 時間後、パーフルオロオクチルエチルアクリレートが 97% 以上反応した事をガスクロマトグラフィーで確認してから、さらにイオン交換水 500 g を加えて希釈、固形成分濃度 20 mass% の共重合体分散液を得た。

<脱溶剤>

10 ウォーターバス、攪拌機と温度計、及びトラップ、減圧一定装置経由で真空ポンプへのラインを備えた 1 L 四つ口フラスコに、撥水撥油剤組成物 600 g を入れ、攪拌しながら、内容物が突沸しない程度に徐々に加熱(最終 60°C)、減圧(最終 0.0133~0.0267 MPa)し、液中の溶剤(アセトン) 90 g を除去した。

15 ガスクロマトグラフィー(カラム SE-30)で液中の残存溶剤量を調べたところ、残存量は 1.0 GC% であった。

また、この溶剤除去後の撥水撥油剤組成物 5 g を 120°C で 2 時間蒸発乾固して、蒸発前後の重量変化より固形成分濃度を測定して算出した。固形成分濃度は 28.6 mass% であった。

20 <粉末化>

次に、500 cc ナス型フラスコにこの溶剤除去後の撥水撥油剤組成物 35 g、イオン交換水 65 g、 α -シクロデキストリン 10 g を入れた。これをよく振った後、ドライアイス-アセトンを用いて冷却、ナス型フラスコ内部に被膜状に凍結させた。その凍結状態のまま、凍結乾燥装置で処理し凍結乾燥した。凍結乾燥

25 は、FREEZE DRYER FD-1 (TOKYO RIKAKIKAI CO., LTD 製)を用いて行った。

数時間後、凍結物は乾燥した固体となり、乳鉢でかるくこするだけで粉末状になった。

比較例 2

実施例 2 と同じ撥水撥油剤組成物(パーフルオロオクチルエチルアクリレート

と親水性モノマー共重合体の水-アセトン分散液)を、凍結乾燥させないで風乾だけを行った固形成分を調製した。

<性能評価>

保存安定性試験

- 5 本発明による粉末撥水撥油剤組成物と粉末化する前の液状撥水撥油剤組成物(パーフルオロオクチルエチルアクリレートと親水性モノマー共重合体の水-アセトン分散液、固形分濃度20mass%)について、各々40gを50ccサンプルビンに入れ、60℃の恒温槽に静置した。状態の経時変化を観察した。
- 粉末化する前の液状撥水撥油剤組成物は、約70時間で成分の沈降分離がみられた。それに対して、本発明による粉末撥水撥油剤組成物に状態の変化はみられなかった。

輸送安定性試験

- 15 輸送時の振とう(トラックの荷台上で受ける振動など)に対する安定性の評価を行った。本発明による粉末撥水撥油剤組成物と粉末化する前の液状撥水撥油剤組成物、各々40gを50ccサンプルビンに入れ、シェイカーにセットした。連続振とうに対する状態の経時変化を観察した。

粉末化する前の液状撥水撥油剤組成物は約8時間でゲル化した。

本発明による粉末撥水撥油剤組成物には状態の変化は見られなかった。

再分散性の評価

- 20 実施例2および比較例2の固形成分1gを40℃に加温したイオン交換水50gに入れ、よく振り、その再分散性を評価した。結果は表5に示す。

表5 水への再分散性

サンプル	再分散性 ¹⁾
実施例2	○
比較例2	×

注：1) ○：分散

×：分散せず沈降

25 撥水撥油性の評価

実施例2の粉末固形成分10gと40℃に加温したイオン交換水490gを栓つきの三角フラスコに入れ、よく振って分散液とした。

この分散液に、綿ブロード白布、ポリエステル綿混紡ブロード白布、ポリエステルトロピカル白布、ナイロンタフタ白布を浸漬し、ロールで絞り、ついで100°Cで2分間乾燥した後、160°Cで1分間加熱処理した。この処理布の撥水撥油性を測定した結果を表6に示す。

5 表6 撥水撥油性

布種類	撥水性 ¹⁾	撥油性 ²⁾
綿ブロード白布	50+	4
ポリエステル綿混紡ブロード白布	50+	6
ポリエステルトロピカル白布	70+	7
ナイロンタフタ白布	70+	6

注：1) JISL-1092スプレー法による

2) AATCC TM118-1992による

実施例3

実施例2と同様にして、溶剤除去した撥水撥油剤組成物を調製した。

10 <粉末化>

500ccナス型フラスコにこの溶剤除去後の撥水撥油剤組成物35g、イオン交換水65g、ポリビニルピロリドン（K価30）10gを入れ、よく振って混合した後、ドライアイス-アセトンを用いて冷却し、ナス型フラスコ内部に皮膜状に凍結させた。その凍結状態のまま、凍結乾燥装置で処理し凍結乾燥した。

15 凍結乾燥は、FREEZE DRYER FD-1（TOKYO RIKAKIKAI CO., LTD 製）を用いて行った。

数時間後、凍結物は乾燥した固体となり、乳鉢で軽く粉碎する事により微細な粉末状になった。

<性能評価>

20 保存安定性試験

本発明による粉末撥水撥油剤組成物と粉末化する前の液状撥水撥油剤組成物（パーフルオロオクチルエチルアクリレートと親水性モノマー共重合体の水-アセトン分散液、固形分濃度20mass%）について、各々40gを50ccサンプルビンに入れ、60°Cの恒温槽に静置した。状態の経時変化を観察した。

25 粉末化する前の液状撥水撥油剤組成物は、約70時間で成分の沈降分離がみられた。それに対して、本発明による粉末撥水撥油剤組成物に状態の変化はみられ

なかった。

輸送安定性試験

輸送時の振とう（トラックの荷台上で受ける振動など）に対する安定性の評価を行った。本発明による粉末撥水撥油剤組成物と粉末化する前の液状撥水撥油剤組成物、各々40gを50ccサンプルビンに入れ、シェイカーにセットした。連続振とうに対する状態の経時変化を観察した。

粉末化する前の液状撥水撥油剤組成物は約8時間でゲル化した。

本発明による粉末撥水撥油剤組成物には状態の変化は見られなかった。

再分散性の評価

10 実施例3および比較例2の固形成分1gを40℃に加温したイオン交換水50gに入れ、よく振り、その再分散性を評価した。結果は、表7に示す。

表7 水への再分散性

サンプル	再分散性 ¹⁾
実施例3	○
比較例2	×

注：1) ○：分散

×：分散せず沈降

15 撥水撥油性の評価

実施例3の粉末固形成分10gと40℃に加温したイオン交換水490gを栓つきの三角フラスコに入れ、よく振って分散液とした。

この分散液に、綿ブロード白布、ポリエステル綿混紡ブロード白布、ポリエステルトロピカル白布、ナイロンタフタ白布を浸漬し、ロールで絞り、ついで1200℃で2分間乾燥した後、160℃で1分間加熱処理した。この処理布の撥水撥油性を測定した結果を表8に示す。

表8 撥水撥油性

布種類	撥水性 ¹⁾	撥油性 ²⁾
綿ブロード白布	50+	4
ポリエステル綿混紡ブロード白布	50+	6
ポリエステルトロピカル白布	70+	7
ナイロンタフタ白布	70+	6

注：1) JISL-1092スプレー法による

2) AATCC TM118-1992による

実施例 4

実施例 1 と同様にして、溶剤除去したフルオロアルキル基を有する撥水撥油剤組成物を調製した。

5 <フルオロアルキル基を有さないモノマーと親水性モノマー共重合体の水—アセトン分散液の調製>

2-エチルヘキシルアクリレート 120 g、グリセロールモノメタクリレート 5 g、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート 48 g、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート 20 g、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート 15 g、2-メルカプトエタノール 0.4 g、アセトン 290 g を
10 攪拌機、温度計、還流冷却機を備えた四つ口フラスコに入れ、70°C に加温し、窒素パージを十分に行った後、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル) 0.6 g を添加し、重合を開始した。重合開始 10 時間後、2-エチルヘキシルアクリレートが 95% 以上反応した事をガスクロマトグラフィーで確認してから、さらにイオン交換水 500 g を加えて希釈して、固形成分濃度 20 mass%
15 の共重合体分散液を得た。

<脱溶剤>

ウォーターバス、攪拌機と温度計、及びトラップ、減圧一定装置経由で真空ポンプへのラインを備えた 1 L 四つ口フラスコに、フルオロアルキル基を有さないモノマーと親水性モノマー共重合体分散液 600 g を入れ、攪拌しながら、内容
20 物が突沸しない程度に徐々に加熱(最終 60°C)、減圧(最終 0.013~0.0267 MPa)し、液中の溶剤(アセトン) 90 g を除去した。

ガスクロマトグラフィー(カラム SE-30)で液中の残存溶剤量を調べたところ、残存量は 1.0 GC% であった。

また、この溶剤除去後のフルオロアルキル基を有さないモノマーと親水性モノ
25 マー共重合体組成物 5 g を 120°C で 2 時間蒸発乾固して、蒸発前後の重量変化より固形成分濃度を測定して算出した。固形成分濃度は 28.5 mass% であった。

<粉末化>

500 cc ナス型フラスコにこの溶剤除去後の撥水撥油剤組成物 20 g、溶剤除去後のフルオロアルキル基を有さないモノマーと親水性モノマー共重合体組成

物 15 g、イオン交換水 65 g、ポリビニルピロリドン (K価 30) を 10 g 入れ、よく振って混合した後、ドライアイス-アセトンを用いて冷却、ナス型フラスコ内部に皮膜状に凍結させた。その凍結状態のまま、凍結乾燥装置で処理し凍結乾燥した。凍結乾燥は、FREEZE DRYER FD-1 (TOKYO RIKAKIKAI CO., LTD

5 製) を用いて行った。

数時間後、凍結物は乾燥した固体となり、乳鉢で軽く粉砕する事により微細な粉末状になった。

比較例 3

実施例 4 と同じ撥水撥油剤組成物 20 g、溶剤除去後のフルオロアルキル基を有さないモノマーと親水性モノマー共重合体組成物 15 g を混合し、凍結乾燥させないで風乾だけを行った固形成分を調製した。

<性能評価>

保存安定性試験

本発明による粉末撥水撥油混合組成物と粉末化する前の液状撥水撥油剤混合組成物 (実施例 4 と同じ撥水撥油剤組成物を溶剤除去後のフルオロアルキル基を有さないモノマーと親水性モノマー共重合体組成物の 20 : 15 の混合物) について、各々 40 g を 50 cc サンプルビンに入れ 60°C の恒温槽に静置した。状態の経時変化を観察した。

輸送安定性試験

20 輸送時の振とう (トラックの荷台上で受ける振動など) に対する安定性の評価を行った。本発明による粉末撥水撥油混合組成物と粉末化する前の液状撥水撥油混合組成物、各々 40 g を 50 cc サンプルビンに入れ、シェイカーにセットした。連続振とうに対する状態の経時変化を観察した。

粉末化する前の液状撥水撥油混合組成物は約 8 時間でゲル化した。

25 本発明による粉末撥水撥油混合組成物には状態の変化は見られなかった。

再分散性の評価

実施例 4 および比較例 3 の固形成分 1 g を 40°C に加温したイオン交換水 50 g に入れ、よく振り、その再分散性を評価した。結果は、表 9 に示す。

表9 水への再分散性

サンプル	再分散性 ¹⁾
実施例4	○
比較例3	×

注：1) ○：分散

×：分散せず沈降

撥水撥油性の評価

- 5 実施例4の粉末固形成分10gと40℃に加温したイオン交換水490gを栓つきの三角フラスコに入れ、よく振って分散液とした。

この分散液に、綿ブロード白布、ポリエステル綿混紡ブロード白布、ポリエステルトロピカル白布、ナイロンタフタ白布を浸漬し、ロールで絞り、ついで100℃で2分間乾燥した後、160℃で1分間加熱処理した。この処理布の撥水

- 10 撥油性を測定した結果を表10に示す。

表10 撥水撥油性

布種類	撥水性 ¹⁾	撥油性 ²⁾
綿ブロード白布	50+	4
ポリエステル綿混紡ブロード白布	50+	5
ポリエステルトロピカル白布	50+	6
ナイロンタフタ白布	70+	5

注：1) JISL-1092スプレー法による

2) AATCC TM118-1992による

請求の範囲

1. 粉末状で水分散性の撥水撥油剤。
2. (a) フルオロアルキル基を有するモノマーとフルオロアルキル基を有さないモノマーとの20:80~100:0の重合重量比の共重合体および
- 5 (b) 水溶性高分子を含む混合物からなる請求項1に記載の撥水撥油剤。
 3. 水溶性高分子が、シクロデキストリン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、水溶性変性セルロース、ポリアルキレングリコールまたはデンプンである請求項2記載の撥水撥油剤。
- 10 4. 水溶性高分子がシクロデキストリンまたはポリビニルピロリドンである請求項2記載の撥水撥油剤。
 5. (c) フルオロアルキル基を有するモノマーとフルオロアルキル基を有さないモノマーと親水性モノマーとの20~100:0~80:10~60の重合重量比の共重合体からなる請求項1記載の撥水撥油剤。
- 15 6. (a) フルオロアルキル基を有するモノマーとフルオロアルキル基を有さないモノマーとの20:80~100:0の重合重量比の共重合体および
(d) フルオロアルキル基を有さないモノマーと親水性モノマーとの90:10~0:100の重合重量比の共重合体の混合物からなる請求項1に記載の撥水撥油剤。
- 20 7. (c) フルオロアルキル基を有するモノマーとフルオロアルキル基を有さないモノマーと親水性モノマーとの20~100:0~80:10~60の重合重量比の共重合体、あるいは
(a) フルオロアルキル基を有するモノマーとフルオロアルキル基を有さないモノマーとの20:80~100:0の重合重量比の共重合体および
- 25 (d) フルオロアルキル基を有さないモノマーと親水性モノマーとの90:10~0:100の重合重量比の共重合体の混合物に、さらに
(b) 水溶性高分子を含む混合物からなる請求項1に記載の撥水撥油剤。

8. 撥水撥油性成分の分散液を凍結乾燥することからなる製造する請求項1～7のいずれかに記載の撥水撥油剤の製造方法。

9. 請求項1～7のいずれかに記載の撥水撥油剤を水に分散させ、得られた分散液で基材を処理することにより撥水撥油性および／または汚れ除去性を基材に付与する方法。

10. 請求項9に記載の処理方法により物品基材を処理し、撥水撥油性および／または汚れ除去性を付与した処理物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02299

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C09K3/18, D06M15/277, D06M15/03//C09K 3/00		
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 ⁷ C09K3/18, D06M15/03-15/13, D06M15/256-15/687		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI/L (QUESTEL)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 62-250074, A (Daito Kasei Kogyo K.K.), 30 October, 1987 (30.10.87), Claims; page 2, lower right column, lines 4-10 (Family: none)	1
X A	JP, 53-50080, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 08 May, 1978 (08.05.78), Claims; page 4, lower left column, lines 5 to 17 (Family: none)	9,10 1-7
X A	GB, 1270029, A (Colgate-Palmolive Co.), 12 April, 1972 (12.04.72), Claims, Examples I, II, & JP, 46-37040, B Claims; Examples 1, 2 & NL, 6909363, A & FR, 2011206, A5 & CA, 871167, A	9,10 1-7
X A	US, 3575899, A (Minnesota Mining and Manufacturing Co.), 20 April, 1971 (20.04.71), Abstract; Claims (Family: none)	9,10 1-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 document 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 16 June, 2000 (16.06.00)	Date of mailing of the international search report 27 June, 2000 (27.06.00)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02299

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 9-12428, A (Daikin Industries, Ltd.), 14 January, 1997 (14.01.97), page 4, right column, from 5 th line to 4 th line from the bottom, & US, 5945108, A	1,8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09K3/18, D06M15/277, D06M15/03//C09K 3/00

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. Cl⁷ C09K3/18, D06M15/03-15/13, D06M15/256-15/687

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

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)

WPI/L (QUESTEL)

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, 62-250074, A(大東化成工業株式会社), 30. 10月. 1987(30. 10. 87), 特許請求の範囲及び2頁右下欄4行~10行, (ファミリーなし)	1
X	JP, 53-50080, A(旭硝子株式会社), 8. 5月. 1978(08. 05. 78), 特許請求の範囲, 4頁左下欄5行~17行, (ファミリーなし)	9, 10
A		1-7

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 16. 06. 00

国際調査報告の発送日 27.06.00

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)
岩瀬真紀子

4V 2115

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
X A	GB, 1270029, A (Colgate-Palmolive Co.), 12. Apr. 1972 (12. 04. 72), Claims, Example I, Example II, & JP, 46-37040, B 特許請求の範囲, 例1, 例2 & NL, 6909363, A & FR, 2011206, A5 & CA, 871167, A	9, 10 1-7
X A	US, 3575899, A (Minnesota Mining and Manufacturing Co.), 20. Apr. 1971 (20. 04. 71), Abstract, Claims, (ファミリーなし)	9, 10 1-7
A	JP, 9-12428, A (ダイキン工業株式会社), 14. 1月. 1997 (14. 01. 97), 4頁右欄下から5行~下から4行, & US, 5945108, A	1, 8