

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年3月5日 (05.03.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/028385 A1

(51) 国際特許分類:
C09D 127/12 (2006.01) C09D 127/18 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)

(74) 代理人: 安富康男, 外(YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒
5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号
新大阪MT-2ビル Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/064883

(22) 国際出願日: 2008年8月21日 (21.08.2008)

(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2007-226861 2007年8月31日 (31.08.2007) JP
特願2008-084356 2008年3月27日 (27.03.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山口誠太郎
(YAMAGUCHI, Seitaro) [JP/JP]; 〒5668585 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). 鳥居寛 (TORII, Hiroshi) [JP/JP];
〒5668585 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).

(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, JP, 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.

(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

(54) Title: COATING COMPOSITION AND COATED ARTICLE

(54) 発明の名称: 被覆用組成物及び被覆物品

(57) Abstract: Disclosed is a coating composition having good storage stability and excellent film-forming properties. Specifically disclosed is a coating composition characterized by containing a melt-processable fluoro-resin (a), a nonionic surfactant (b) and a water-soluble polyhydric alcohol (c) having a boiling point not lower than 100°C and containing two or more hydroxy groups. This coating composition is also characterized in that a fluorine-containing surfactant (d) is contained in an amount of less than 500 ppm relative to the mass of the solid content of the fluoro-resin (a).

(57) 要約: 本発明は、貯蔵安定性がよく、造膜性が優れた被覆用組成物を提供する。本発明は、熔融加工可能なフッ素樹脂 (a)、ノニオン界面活性剤 (b)、及び、沸点が100°C以上でかつ水酸基を2個以上有する水溶性の多価アルコール (c) を含み、含フッ素界面活性剤 (d) の含有量が、フッ素樹脂 (a) の固形分質量に対して500ppm未満であることを特徴とする被覆用組成物である。



WO 2009/028385 A1

明 細 書

被覆用組成物及び被覆物品

技術分野

[0001] 本発明は、被覆用組成物及び被覆物品に関する。

背景技術

[0002] フッ素樹脂は、耐熱性、耐薬品性、撥水撥油性、離型性、摺動性等に優れている。このことから、フッ素樹脂は、成形金型離型材、オフィスオートメーション[OA]機器用ロール、アイロン等の家庭用品、フライパンやホットプレート等の厨房器具、食品工業、電気工業、機械工業等の分野で被覆材として用いられている。

[0003] 従来のフッ素樹脂の被覆用組成物は、物品表面に塗布して乾燥させるとき、溶剤や水の蒸散に伴って塗膜が収縮することによりマッドクラックが発生する問題があった。

[0004] マッドクラックを防止した組成物として、フッ素樹脂の水性分散体組成物に対して、非溶融粘度が $0.3 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ ポイズ、平均粒径が $0.3 \sim 1 \mu\text{m}$ のコロイド状共重合体粒子を主成分として含む共重合体樹脂水性分散液組成物(例えば、特許文献1参照。)、50%分解温度が 250°C 以上である脂肪族系ポリオキシアルキレンエーテル分散剤を配合した含フッ素樹脂水性分散体組成物が提案されている(例えば、特許文献2参照。)

[0005] しかしながら、これらの組成物であっても造膜性は不十分であり、貯蔵安定性も充分でない問題があった。また、含フッ素アニオン性界面活性剤を削減することについては記載されていない。

[0006] 造膜性と貯蔵安定性を改善した組成物として、フッ素樹脂粒子、高沸点多価アルコール、解重合性アクリル樹脂粒子、非イオン系界面活性剤、及び、水性媒体を含むフッ素樹脂コーティング用水性分散組成物が提案されている(例えば、特許文献3参照。)。しかしながら、含フッ素アニオン性界面活性剤を削減することや、溶融加工可能なフッ素樹脂を使用することについては記載されていない。

[0007] 含フッ素アニオン性界面活性剤の削減に関して、アニオン交換樹脂と接触させることによってフッ素化界面活性剤を低減した水性フルオロポリマー分散体が提案されて

いる(例えば、特許文献4参照。)。しかしながら、得られた水性フルオロポリマー分散体を塗料として使用することについては記載されていない。

[0008] 特許文献1:特開平61-204253号公報

特許文献2:国際公開第03/106556号パンフレット

特許文献3:国際公開第03/011991号パンフレット

特許文献4:特表2006-522836号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の目的は、上記現状に鑑み、貯蔵安定性がよく、造膜性が優れた被覆用組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、熔融加工可能なフッ素樹脂(a)、ノニオン界面活性剤(b)、及び、沸点が100℃以上でかつ水酸基を2個以上有する水溶性の多価アルコール(c)を含み、含フッ素界面活性剤(d)の含有量が、フッ素樹脂(a)の固形分質量に対して500ppm未満であることを特徴とする被覆用組成物である。

[0011] 本発明は、上記被覆用組成物を塗装することにより得られることを特徴とする被覆物品である。

以下に本発明について詳細に説明する。

[0012] 本発明の被覆用組成物は、ノニオン界面活性剤(b)を含有し、かつ、含フッ素界面活性剤(d)の含有量を一定の値以下(全く含有しない場合を含む)まで低減したものである。本発明の被覆用組成物は、更に多価アルコール(c)を含むものである。すなわち、本発明は、含フッ素界面活性剤(d)の含有量を低減させ、かつ、ノニオン界面活性剤(b)及び多価アルコール(c)を組み合わせることによって、貯蔵安定性と造膜性の両立を実現した被覆用組成物である。

[0013] フッ素樹脂の分散液においては、一般的に、含フッ素界面活性剤の含有量を低減すると貯蔵安定性が低下する。本発明の被覆用組成物はこのような技術常識に反し、含フッ素界面活性剤(d)の含有量が特定値以下であることによって優れた貯蔵安定

性を示す。この理由は明確でないが、含フッ素界面活性剤(d)の含有量を特定値以下とすると、ノニオン界面活性剤(b)のフッ素樹脂への吸着が妨げられず、優れた貯蔵安定性を得ることができるものと考えられる。

- [0014] 上記多価アルコール(c)は、被塗装物を塗布して乾燥させる場合に、水が蒸発した後も塗膜中に残存して、溶剤や水の蒸散に伴う塗膜の収縮に起因するクラック(いわゆるマッドクラック)を防止する作用を示す。従って、本発明の被覆用組成物は、塗装の際にマッドクラックが生じにくい。また、上記多価アルコール(c)は、焼成時に徐々に分解されるため、塗膜の着色の原因とならない。
- [0015] 上記フッ素樹脂(a)は、熔融加工可能なフッ素樹脂であれば特に限定されないが、テトラフルオロエチレン[TFE]/ヘキサフルオロプロピレン[HFP]共重合体[FEP]、テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル[PAVE]共重合体[PFA]よりなる群から選択される少なくとも一種の共重合体からなるものであることが好ましい。
- [0016] 上記FEPは、HFP単位が2質量%を超え、20質量%以下であることが好ましく、10～15質量%であることがより好ましい。
- [0017] 上記PFAにおけるPAVEとしては、炭素数1～6のアルキル基を有するものが好ましく、パーフルオロメチルビニルエーテル、パーフルオロエチルビニルエーテル又はパーフルオロプロピルビニルエーテルがより好ましい。
- [0018] 上記PFAは、PAVE単位が2.0質量%を超え、5.0質量%以下であることが好ましく、2.5～4.0質量%であることがより好ましい。
- [0019] 上記FEP、PFAは、それぞれ上述の組成を有するものであれば、更に、その他の単量体を重合させたものであってもよい。上記その他の単量体としては、例えば、上記FEPである場合PAVEが挙げられ、上記PFAである場合HFPが挙げられる。上記その他の単量体は、1種又は2種以上を用いることができる。
- [0020] 上記その他の単量体は、その種類によって異なるが、通常、フッ素樹脂の質量の1質量%以下であることが好ましい。より好ましい上限は0.5質量%であり、更に好ましい上限は0.3質量%である。
- [0021] 上記フッ素樹脂(a)は、平均粒子径が0.01～5 μ mの粒子であることが好ましい。平

均粒子径が $0.01\ \mu\text{m}$ 未満であると、フッ素樹脂(a)からなる粒子の機械的安定性が悪く、被覆用組成物の機械的安定性及び貯蔵安定性が劣るおそれがある。平均粒子径が $5\ \mu\text{m}$ を超えると、フッ素樹脂(a)からなる粒子の均一分散性に欠け、被覆用組成物を用いて塗装する際、表面が平滑な塗膜が得られず、塗膜物性が劣るおそれがある。より好ましい上限は $1.0\ \mu\text{m}$ であり、より好ましい下限は $0.05\ \mu\text{m}$ である。

[0022] 上記平均粒子径は、透過型電子顕微鏡観察により測定したものである。

[0023] 上記機械的安定性は、送液や再分散の際、ホモジナイザー等による強い攪拌や剪断力を与えても、再分散不可能な凝集体を生成しにくい性質のことである。

[0024] 上記フッ素樹脂(a)の製造方法としては特に限定されないが、生産効率が高く、安定した生産が可能である点で、含フッ素界面活性剤(d)の存在下に乳化重合して得られたものであることが好ましい。

[0025] 上記ノニオン界面活性剤(b)としては、ポリオキシエチレンアルキルフェノール系界面活性剤(例えばユニオンカーバイド社製のトライトンX(商品名)等)、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系の天然アルコールを原料としたノニオン界面活性剤が挙げられる。なかでも、構造中にベンゼン環を含んでいない非アルキルフェノール型のノニオン界面活性剤が好ましい。

[0026] ノニオン界面活性剤(b)は、下記一般式(I)：



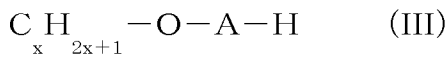
(式中、Rは直鎖状又は分岐鎖状の炭素数8～19の飽和又は不飽和の非環式脂肪族炭化水素基、又は、炭素数8～19の飽和環式脂肪族炭化水素基を表す。Aはオキシエチレンユニットを3～25個及びオキシプロピレンユニットを0～5個有するポリオキシアルキレン鎖を表す。)で表されるノニオン界面活性剤であることが好ましい。

[0027] 上記一般式(I)で表されるノニオン界面活性剤としては、下記一般式(II)：



(式中、xは1以上の整数、yは1以上の整数、zは0又は1、但し $x+y+z$ は8～18の整数、nは4～20の整数を表す。)で表されるポリオキシエチレンアルキルエーテル系界面活性剤、又は、

[0028] 下記一般式(III)：



(式中、 x は8～18の整数、Aはオキシエチレンユニットを5～20個及びオキシプロピレンユニットを1又は2個有するポリオキシアルキレン鎖を表す。)で表されるポリオキシエチレンアルキルエーテル系界面活性剤が好ましい。

- [0029] 上記ノニオン界面活性剤(b)の添加量は、本発明の被覆用組成物の分散状態を安定にさせる量であればよく、例えば、上記フッ素樹脂(a)に対して好ましくは3～15質量%、より好ましくは5～12質量%の量を存在させればよい。
- [0030] 上記ノニオン界面活性剤(b)の含有量(N)は、試料約1g(Xg)を直径5cmのアルミカップにとり、100℃にて1時間で加熱した加熱残分(Yg)、更に、得られた加熱残分(Yg)を300℃にて1時間加熱した加熱残分(Zg)より、式： $N = [(Y - Z) / Z] \times 100$ (%)から算出するものである。
- [0031] 上記多価アルコール(c)は、沸点が100℃以上である。沸点が100℃未満であると、乾燥時に水よりも早く蒸散してしまい、乾燥後に塗膜中に残存させることができず、造膜性を改善できない。上記沸点は、乾燥温度以上であることが好ましく、150℃以上であることがより好ましく、180℃以上であることが更に好ましい。
- [0032] 上記多価アルコール(c)は、水酸基を2個以上有する水溶性のものである。水酸基の数が1個又はゼロの化合物であって、沸点が100℃以上のものは、親水性に劣るため、均一な混合が困難である。上記多価アルコール(c)は、室温で液体でありマッドクラックの防止効果が高い点で、水酸基を2～3個有するものであることが好ましい。
- [0033] 上記多価アルコール(c)は、焼成時の加熱により最終的に蒸散し尽くすか分解揮散し尽くすことが好ましい。従って、沸点又は熱分解温度がフッ素樹脂の熔融温度以下、好ましくは340℃以下のものが好ましい。
- [0034] 上記多価アルコール(c)としては、例えば、エチレングリコール(沸点:198℃)、1, 2-プロパンジオール(188℃)、1, 3-プロパンジオール(214℃)、1, 2-ブタンジオール(190℃)、1, 3-ブタンジオール(208℃)、1, 4-ブタンジオール(229℃)、1, 5-ペンタンジオール(242℃)、2-ブテン-1, 4-ジオール(235℃)、グリセリン(290℃)、2-エチル-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール(295℃)、1, 2, 6-ヘキサントリオール(178℃/5mmHg)、トリエチレングリコール(288℃)

等が挙げられる。なかでも、造膜性が優れる点でエチレングリコールであることが好ましい。

- [0035] 多価アルコール(c)の配合量は、上記フッ素樹脂(a)100質量部に対して5～18質量部であることが好ましく、より好ましくは7～15質量部、特に好ましくは7～12質量部である。5質量部未満であると、マッドクラックの発生防止効果が弱くなるおそれがあり、18質量部を超えると、塗膜が白濁するおそれがある。
- [0036] 本発明の被覆用組成物は、含フッ素界面活性剤(d)の含有量が、フッ素樹脂(a)の固形分質量に対して500ppm未満である。上記含フッ素界面活性剤(d)は、上記フッ素樹脂(a)の固形分質量に対し、200ppm以下であることが好ましく、100ppm以下であることがより好ましい。上記含フッ素界面活性剤(d)の含有量が多すぎると、被覆用組成物の貯蔵安定性が劣る傾向がある。
- [0037] 本明細書において、上記含フッ素界面活性剤(d)の含有量は、被覆用組成物に等量のメタノールを添加してソックスレー抽出を行ったのち、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を以下の条件にて行うことにより求めることができる。なお、含フッ素界面活性剤の含有量算出にあたり、含有量既知の含フッ素界面活性剤水溶液について上記溶出液及び条件にてHPLC測定して得られた検量線を用いる。
- [0038] (測定条件)
- カラム; ODS-120T(4.6φ×250mm、東ソー社製)
- 展開液; アセトニトリル/0.6質量%過塩素酸水溶液=1/1(vol/vol%)
- サンプル量; 20μL
- 流速; 1.0ml/分
- 検出波長; UV210nm
- カラム温度; 40℃
- [0039] 上記含フッ素界面活性剤(d)は、フッ素原子を有し、界面活性を示す化合物である。上記含フッ素界面活性剤(d)としては、パーフルオロカルボン酸又はその塩、パーフルオロスルホン酸又はその塩、フルオロエーテル化合物等が挙げられる。上記フルオロカルボン酸としては、例えばパーフルオロオクタン酸等のパーフルオロアルキルカルボン酸が挙げられる。

[0040] 上記含フッ素界面活性剤(d)としては、例えば、米国特許第2713593号明細書、米国特許第5476974号明細書、特開平10-212261号公報、米国特許出願公開第2007/0015864号明細書、米国特許出願公開第2007/0015865号明細書、米国特許出願公開第2007/0015866号明細書、米国特許出願公開第2007/0117914号明細書、特開2006-321797号公報、国際公開第2007/046345号パンフレット、国際公開第2007/046482号パンフレット、特開2002-317003号公報、特開2003-119204号公報、特開2005-036002号公報、国際公開第2005/003075号パンフレットに記載されたものが挙げられる。

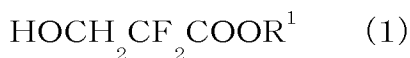
[0041] 上記含フッ素界面活性剤(d)としては、また、下記一般式(i)



(式中、 Rf^1 及び Rf^2 は部分または全部フッ素置換された、アルキル基又はアルコキシ基、 M^1 は1価のアルカリ金属、 NH_4 又はHを表す。)で表されるフルオロエーテルカルボン酸が挙げられる。

[0042] 上記一般式(i)で表されるフルオロエーテルカルボン酸としては、例えば、 $\text{CF}_3\text{OCH}_2\text{FCF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCHFCF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHFCF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{COONH}_4$ 等が挙げられる。

[0043] 上記一般式(i)で表されるフルオロエーテルカルボン酸は、例えば、下記一般式(1)



(式中、 R^1 はアルキル基又はHを表す。)で表されるヒドロキシアルカン酸誘導体を、アルカリ化合物の存在下に、下記一般式(2)



(式中、 Rf^1 は上記と同じ。)で表されるフルオロビニルエーテルに付加させる工程を含む製造方法により製造することができる。

[0044] 上記アルカリ化合物は、アルコラートであることが好ましい。上記アルコラートとしては、例えば、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムtert-ブトキシド等が挙げられる。上記製造方法における反応温度は原料の反応速度に応じて変えることができるが、反応速度や反応の選択性を考慮すると、通常、0~200℃程度、好ましくは20~100℃程度とすればよい。上記製造方法における圧力は、特に限定されるもの

ではないが、反応速度やフルオロビニルエーテルの重合を防ぐことを考慮すると0.1～3MPa程度が好ましい。

[0045] 上記含フッ素界面活性剤(d)としては、また、下記一般式(ii)



(式中、 Rf^3 及び Rf^4 は部分または全部フッ素置換された、アルキル基又はアルコキシ基、 M^1 は1価のアルカリ金属、 NH_4 又はHを表す。)で表されるフルオロエーテルカルボン酸が挙げられる。

[0046] 上記一般式(ii)で表されるフルオロエーテルカルボン酸は、例えば、上記一般式(i)で表されるフルオロエーテルカルボン酸をフッ素と接触させることにより製造することができる。

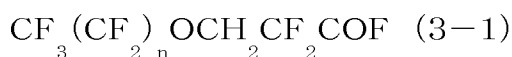
[0047] 上記含フッ素界面活性剤(d)としては、また、下記一般式(iii)



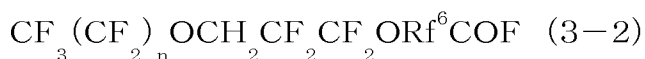
(式中、 Rf^5 は部分又は全部フッ素置換された炭素数2のアルキル基、 n は0又は1、 M^1 は1価のアルカリ金属、 NH_4 又はHを表す。)で表されるフルオロエーテルカルボン酸が挙げられる。

[0048] 上記一般式(iii)で表されるフルオロエーテルカルボン酸としては、例えば、 $\text{CF}_3\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHF}_2\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHF}_2\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COONH}_4$ 等が挙げられる。

[0049] 上記一般式(iii)で表されるフルオロエーテルカルボン酸は、 $(\text{CF}_3)_n\text{COF}_{2-n}$ に、テトラフルオロオキシタンを開環付加反応させ、下記一般式(3-1)

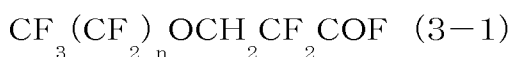


(式中、 n は上記と同じ。)で表されるフルオロカルボン酸フルオライド(3-1)を合成する工程、上記フルオロカルボン酸フルオライド(3-1)に、更にテトラフルオロオキシタンを開環付加反応させ、必要に応じてフッ素化することにより、下記一般式(3-2)

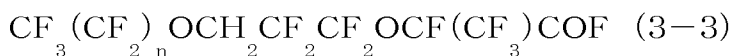


(式中、 Rf^6 は CH_2CF_2 、 $CHFCH_2$ 又は CF_2CF_2 を表し、 n は上記と同じ。)で表されるフルオロカルボン酸フルオライド(3-2)を合成する工程、及び、上記フルオロカルボン酸フルオライド(3-2)の末端-COFを、 $-COOM^1$ に変換する工程を含む方法等により製造することができる。

- [0050] 上記一般式(iii)で表されるフルオロエーテルカルボン酸は、また、 $(CF_3)_nCOF_{2-n}$ に、テトラフルオロオキシタンを開環付加反応させ、下記一般式(3-1)



(式中、 n は上記と同じ。)で表されるフルオロカルボン酸フルオライド(3-1)を合成する工程、上記フルオロカルボン酸フルオライド(3-1)に、ヘキサフルオロエポキシプロパンを開環付加反応させ、下記一般式(3-3)



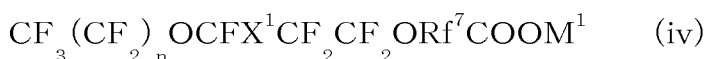
(式中、 n は上記と同じ。)で表されるフルオロカルボン酸フルオライド(3-3)を合成する工程、及び、上記フルオロカルボン酸フルオライド(3-3)の末端-COFを、 $-COOM^1$ に変換する工程を含む方法等により製造することができる。

- [0051] 上記 $(CF_3)_nCOF_{2-n}$ とテトラフルオロオキシタンとの反応は、通常、温度が $-50 \sim 50^\circ C$ 、圧力が $0 \sim 1 MPa$ の条件のもとで $1 \sim 24$ 時間攪拌しながら行うことができる。

上記 $(CF_3)_nCOF_{2-n}$ とテトラフルオロオキシタンとの反応の進行具合は、ガスクロマトグラフ等により観測する。

- [0052] 上記 $(CF_3)_nCOF_{2-n}$ とテトラフルオロオキシタンとの合計モル量に占める $(CF_3)_nCOF_{2-n}$ の割合は、 $9 \sim 95$ モル%の範囲が好ましい。上記 $(CF_3)_nCOF_{2-n}$ の割合は、収率の点で、より好ましい下限を、 15 モル%、より好ましい上限を、 50 モル%とすることができる。更に好ましい下限は、 30 モル%、更に好ましい上限は、 40 モル%である。

- [0053] 上記含フッ素界面活性剤(d)としては、また、下記一般式(iv)



(式中、 Rf^7 は部分又は全部フッ素置換された炭素数2のアルキル基、 n は0又は1、 M^1 は1価のアルカリ金属、 NH_4 又はH、 X^1 はH又はFを表す。)で表されるフルオロエーテルカルボン酸が挙げられる。

- [0054] 上記一般式(iv)で表されるフルオロエーテルカルボン酸は、例えば、上記一般式(iii)

)で表されるフルオロエーテルカルボン酸をフッ素と接触させることにより製造することができる。

[0055] 上記含フッ素界面活性剤(d)としては、また、下記一般式(v)



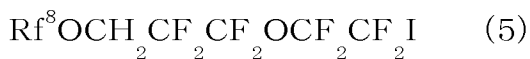
(式中、 Rf^8 は部分又は全部フッ素置換された、アルキル又はアルコキシ基、 Rf^9 は全部フッ素置換された、アルキル又はアルコキシ基、 M^1 は1価のアルカリ金属、 NH_4 又はHを表す。)で表されるフルオロエーテルカルボン酸が挙げられる。

[0056] 上記一般式(v)で表されるフルオロエーテルカルボン酸としては、例えば、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COONH}_4$ 等が挙げられる。

[0057] 上記一般式(v)で表されるフルオロエーテルカルボン酸は、例えば、 $(\alpha)\text{Rf}^{10}\text{COF}(\text{Rf}^{10}$ は、上記 Rf^8 基の炭素数が1少ない基)で表されるフッ素含有酸フルオライドに、テトラフルオロオキシセタンを開環付加させることにより、下記一般式(4)



(式中、 Rf^8 は上記と同じ。)で表されるフルオロカルボン酸フルオライド(4)を得る工程、 (β) アルカリ金属フッ化物の存在下、上記フルオロカルボン酸フルオライド(4)にテトラフルオロエチレン[TFE]及びヨウ素を付加させて下記一般式(5)



(式中、 Rf^8 は上記と同じ。)で表される化合物を得る工程、及び、 (γ) 上記一般式(5)で表される化合物を、加水分解還元することにより上記一般式(v)で表されるフルオロエーテルカルボン酸を得る工程を含む製造方法により製造することができる。

[0058] 上記工程 (α) のフッ素含有酸フルオライドにテトラフルオロオキシセタンを開環付加させる反応は、通常、温度が $-50\sim 200^\circ\text{C}$ 、圧力が $0\sim 1\text{MPa}$ の条件のもとで $1\sim 24$ 時間攪拌しながら行うことができる。

上記フッ素含有酸フルオライドとテトラフルオロオキシセタンとの反応の進行具合は、ガスクロマトグラフ等により観測する。

[0059] 上記フッ素含有酸フルオライドとテトラフルオロオキシタンとの合計モル量に占めるフッ素含有酸フルオライドの割合は、9～95モル%の範囲が好ましい。上記フッ素含有酸フルオライドの割合は、収率の点で、より好ましい下限を、15モル%、より好ましい上限を、50モル%とすることができる。更に好ましい下限は、30モル%、更に好ましい上限は、40モル%である。

[0060] 上記工程(β)は、-50～100℃、0.05～3MPaに保ちながら、アルカリ金属フッ化物が存在する極性溶媒中で、上記一般式(5)で表される化合物にテトラフルオロエチレン及びヨウ素を付加させるものであることが好ましい。

[0061] 上記工程(γ)は、一般式(5)で表される化合物を、加水分解還元により-COOM¹に変換してフルオロエーテルカルボン酸を得る工程である。

上記加水分解還元は、極性溶媒中で、水、ロンガリット(HO-CH₂SO₂-Na)及び重炭酸ソーダ(NaHCO₃)の存在下に20～100℃の範囲で加熱して行うことが好ましい。上記極性溶媒としては、DFM、DMSO、モノグリム、ジグリム、トリグリム、テトラグリム等が例示される。

[0062] 上記一般式(v)で表されるフルオロエーテルカルボン酸は、また、上記工程(α)及び(β)を行った後、工程(γ)に代えて、(δ)上記一般式(5)で表される化合物に、更に、エチレンを付加させて下記一般式(6)



(式中、Rf⁸は上記と同じ。)で表される化合物を得る工程、及び、

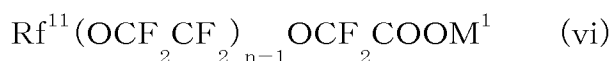
(ε)上記一般式(6)で表される化合物を、酸化剤の存在下で酸化することより、末端基をCOOHに変換して上記フルオロエーテルカルボン酸を得る工程を含む製造方法によっても製造することができる。

[0063] 上記工程(δ)におけるエチレンの付加は、金属触媒の存在下に、上記一般式(5)で表される化合物とエチレンとを50～150℃に加熱して反応させることにより行うことができる。付加反応の圧力は、通常、0.01～2MPaGである。

[0064] また、上記工程(δ)における上記一般式(5)で表される化合物へのエチレンの付加は、有機化酸化物、アゾ化合物などの特定の温度範囲で分解し、ラジカルを発生する化合物の存在下に、上記一般式(5)で表される化合物とエチレンとを50～150℃

の温度範囲で反応させることにより行うことができる。付加反応の圧力は、通常、0.01～2MPaGである。

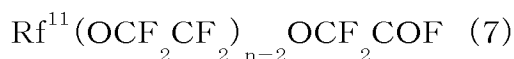
[0065] 上記含フッ素界面活性剤(d)としては、また、下記一般式(vi)



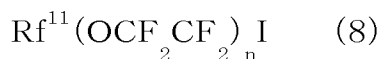
(式中、 Rf^{11} は炭素数1～3のパーフルオロアルキル基、 n は2又は3、 M^1 は1価のアルカリ金属、 NH_4 又はHを表す。)で表されるフルオロエーテルカルボン酸が挙げられる。

上記一般式(vi)で表されるフルオロエーテルカルボン酸としては、例えば、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{COONH}_4$ 等が挙げられる。

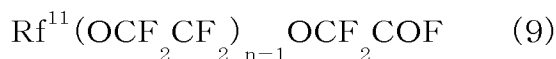
[0066] 上記一般式(vi)で表されるフルオロエーテルカルボン酸は、例えば、アルカリ金属フッ化物の存在下に、下記一般式(7)



(式中、 Rf^{11} 、 n は上記と同じ。)で表されるフルオロカルボン酸フルオライドに、テトラフルオロエチレン及びヨウ素を付加することにより、下記一般式(8)



(式中、 Rf^{11} 、 n は上記と同じ。)で表されるフルオロエーテルアイオダイドを製造する工程、上記一般式(8)で表されるフルオロエーテルアイオダイドを酸化することにより、下記一般式(9)



(式中、 Rf^{11} 、 n は上記と同じ。)で表されるフルオロカルボン酸フルオライドを製造する工程、及び、上記一般式(9)で表されるフルオロカルボン酸フルオライドを、酸又は塩基の存在下に酸化する工程を含む製造方法により製造することができる。

[0067] 上記テトラフルオロエチレン及びヨウ素を付加する工程は、温度 $-50\sim 50^\circ\text{C}$ 、圧力0.05～2MPaに保ちながら、アルカリ金属フッ化物が存在する極性溶媒中で、上記一般式(7)で表されるフルオロカルボン酸フルオライドにテトラフルオロエチレン及びヨウ素を付加させるものであることが好ましい。

[0068] 上記アルカリ金属フッ化物としては、フッ化セシウム、フッ化カリウム、フッ化ナトリウム等が挙げられる。

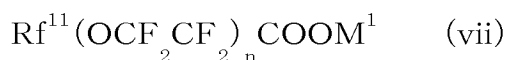
上記極性溶媒としては、DFM、DMSO、モノグリム、ジグリム、トリグリム、テトラグリムなどが例示される。

上記ヨウ素としては、 I_2 の他、塩化ヨウ素、臭化ヨウ素等であってもよい。

[0069] 上記一般式(9)で表されるフルオロカルボン酸フルオリドを製造するための酸化は、酸化剤の存在下に、水中で上記一般式(8)で表されるフルオロエーテルアイオダイドを50～150℃に一定時間保持することによって行うことができる。上記酸化剤としては、発煙硫酸で直接、酸フルオリドを得る方法、クロスルホン酸によってカルボン酸を得た後、塩化チオニルによって酸クロライドとし、さらにKFなどのフッ素イオン源と接触させて酸フルオリドを得る方法、クロスルホン酸によってカルボン酸を得た後、1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロジエチルアミノプロパンなどのフッ素化試薬によって酸フルオリドを得る方法等が挙げられる。

[0070] 上記一般式(vi)で表されるフルオロエーテルカルボン酸を製造するための酸化は、酸または塩基の存在下に、水中で一般式(9)で表されるフルオロカルボン酸フルオリドを0～90℃に一定時間保持することによって行うことができる。上記酸としては、希硫酸、希硝酸等が挙げられ、塩基としては水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどが例示される。

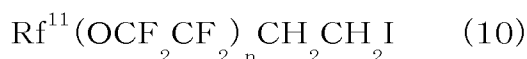
[0071] 上記含フッ素界面活性剤(d)としては、また、下記一般式(vii)



(式中、 Rf^{11} は炭素数1～3のパーフルオロアルキル基、 n は2又は3、 M^1 は1価のアルカリ金属、 NH_4 又はHを表す。)で表されるフルオロエーテルカルボン酸が挙げられる。

上記一般式(vii)で表されるフルオロエーテルカルボン酸としては、例えば、 $CF_3CF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2COONH_4$ 、 $CF_3OCF_2CF_2OCF_2CF_2COONH_4$ 等が挙げられる。

[0072] 上記一般式(vii)で表されるフルオロエーテルカルボン酸は、例えば、上記一般式(8)で表されるフルオロエーテルアイオダイドにエチレンを付加して、下記一般式(10)



(式中、 Rf^{11} 及び n は上記と同じ。)で表されるフルオロエーテルアイオダイドを得る工

程(1)、及び、上記一般式(10)で表されるフルオロエーテルアイオダイドを酸化剤の存在下で酸化する工程(2)を含む製造方法により製造することができる。

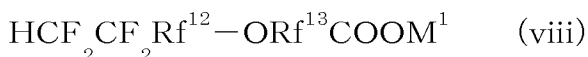
- [0073] 上記工程(1)におけるフルオロエーテルアイオダイドへのエチレンの付加は、金属触媒の存在下に、フルオロエーテルアイオダイドとエチレンとを50～150℃に加熱して反応させることにより行うことができる。付加反応の圧力は、通常、0.01～2MPaGである。

上記金属触媒としては、銅等が挙げられる。

- [0074] また、上記工程(1)におけるフルオロエーテルアイオダイドへのエチレンの付加は、有機化酸化物、アゾ化合物などの特定の温度範囲で分解し、ラジカルを発生しうる化合物の存在下に、フルオロエーテルアイオダイドとエチレンとを50～150℃の温度範囲で反応させることにより行うことができる。付加反応の圧力は、通常、0.01～2MPaGである。

- [0075] 上記工程(2)における酸化は、酸化剤の存在下に、水中で上記一般式(10)で表される化合物を5～150℃に一定時間保持することによって行うことができる。上記酸化剤としては、過マンガン酸カリウム等が挙げられる。

- [0076] 上記含フッ素界面活性剤(d)としては、また、下記一般式(viii)



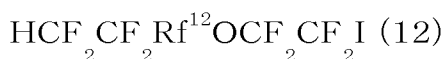
(式中、 Rf^{12} は炭素数1～8のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロアルコキシ基を表し、 Rf^{13} は、 Rf^{12} と同一又は異なって、炭素数1～3のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロアルコキシ基を表し、 M^1 は1価のアルカリ金属、 NH_4 又はHを表す。)で表される ω -ハイドロフルオロエーテルカルボン酸が挙げられる。

- [0077] 上記一般式(viii)で表される ω -ハイドロフルオロエーテルカルボン酸としては、例えば、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COOM}^1$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COOM}^1$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COOM}^1$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COOM}^1$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2(\text{CF}_3)\text{COOM}^1$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2(\text{CF}_3)\text{COOM}^1$ 等が挙げられる。

- [0078] 上記一般式(viii)で表される ω -ハイドロフルオロエーテルカルボン酸は、例えば、アルカリ金属フッ化物の存在下に、下記一般式(11)



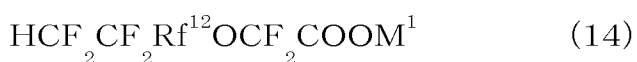
(式中、 Rf^{14} は Rf^{12} の炭素数が1少ない基を表し、 Rf^{12} は炭素数1～8のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロアルコキシ基を表す。)で表される ω -ハイドロフルオロカルボン酸フルオライドに、テトラフルオロエチレン及びヨウ素を付加することにより下記一般式(12)



(式中、 Rf^{12} は炭素数1～8のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロアルコキシ基を表す。)で表される ω -ハイドロフルオロエーテルアイオダイドを製造する工程、上記一般式(12)で表される ω -ハイドロフルオロエーテルアイオダイドを酸化することによって下記一般式(13)



(式中、 Rf^{12} は炭素数1～8のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロアルコキシ基を表す。)で表される ω -ハイドロフルオロカルボン酸フルオライドを製造する工程、及び、上記一般式(13)で表される ω -ハイドロフルオロカルボン酸フルオライドを酸化することによって、下記一般式(14)



(式中、 Rf^{12} は炭素数1～8のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロアルコキシ基、 M^1 は1価のアルカリ金属、 NH_4 又はHを表す。)で表される ω -ハイドロフルオロエーテルカルボン酸を製造する工程を含む製造方法により製造することができる。

[0079] 上記テトラフルオロエチレン及びヨウ素を付加する工程は、温度 $-50\sim 50^\circ\text{C}$ 、圧力 $0.05\sim 2\text{MPa}$ に保ちながら、アルカリ金属フッ化物が存在する極性溶媒中で、上記一般式(11)で表される ω -ハイドロフルオロカルボン酸フルオライドにテトラフルオロエチレン及びヨウ素を付加させるものであることが好ましい。

[0080] 上記アルカリ金属フッ化物としては、フッ化セシウム、フッ化カリウム、フッ化ナトリウム等が挙げられる。

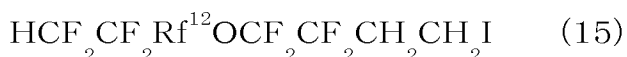
上記極性溶媒としては、DFM、DMSO、モノグリム、ジグリム、トリグリム、テトラグリム等が例示される。

上記ヨウ素としては、 I_2 の他、塩化ヨウ素、臭化ヨウ素等であってもよい。

[0081] 上記一般式(13)で表される ω -ハイドロフルオロカルボン酸フルオライドを得るための酸化は、酸化剤の存在下に、水中で上記一般式(12)で表される ω -ハイドロフルオロエーテルアイオダイドを50～150℃に一定時間保持することによって行うことができる。上記酸化剤としては、発煙硫酸で直接、酸フルオライドを得る方法、クロロスルホン酸によってカルボン酸を得た後、塩化チオニルによって酸クロライドとし、さらにKFなどのフッ素イオン源と接触させて酸フルオライドを得る方法、クロロスルホン酸によってカルボン酸を得た後、1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロジエチルアミノプロパンなどのフッ素化試薬によって酸フルオライドを得る方法等が挙げられる。

[0082] 上記フルオロエーテルカルボン酸を得るための酸化は、酸または塩基の存在下に、水中で一般式(13)で表されるフルオロカルボン酸フルオライドを0～90℃に一定時間保持することによって行うことができる。上記酸としては、希硫酸、希硝酸等が挙げられ、塩基としては水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどが例示される。

[0083] 上記一般式(viii)で表される ω -ハイドロフルオロエーテルカルボン酸は、また、例えば、(1)上記一般式(12)で表される ω -ハイドロフルオロエーテルアイオダイドにエチレンを付加して、下記一般式(15)



(式中、 Rf^{12} は炭素数1～8のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロアルコキシ基を表す。)で表される ω -ハイドロフルオロエーテルアイオダイドを得る工程、及び、(2)前記一般式(15)で表される ω -ハイドロフルオロエーテルアイオダイドを酸化剤の存在下で酸化することにより、下記一般式(16)



(式中、 Rf^{12} は炭素数1～8のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロアルコキシ基を表し、 M^1 は1価のアルカリ金属、 NH_4 又はHを表す。)で表される ω -ハイドロフルオロエーテルカルボン酸を得る工程を含む製造方法により製造することができる。

[0084] 上記工程(1)における ω -ハイドロフルオロエーテルアイオダイドへのエチレンの付加は、金属触媒の存在下に、 ω -ハイドロフルオロエーテルアイオダイドとエチ

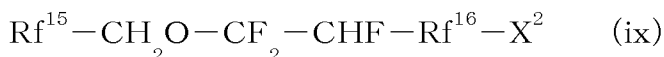
レンとを50～150℃に加熱して反応させることにより行うことができる。付加反応の圧力は、通常、0.01～2MPaGである。

上記金属触媒としては、銅等が挙げられる。

[0085] また、上記工程(1)における ω -ハイドロフルオロエーテルアイオダイドへのエチレンの付加は、有機化酸化物、アゾ化合物などの特定の温度範囲で分解し、ラジカルを発生しうる化合物の存在下に、 ω -ハイドロフルオロエーテルアイオダイドとエチレンとを50～150℃の温度範囲で反応させることにより行うことができる。付加反応の圧力は、通常、0.01～2MPaGである。

[0086] 上記工程(2)における酸化は、酸化剤の存在下に、水中で上記一般式(15)で表される ω -ハイドロフルオロエーテルアイオダイドを5～150℃に一定時間保持することによって行うことができる。上記酸化剤としては、過マンガン酸カリウム等が挙げられる。

[0087] 上記含フッ素界面活性剤(d)としては、また、下記一般式(ix)



(式中、 Rf^{15} は、炭素数1～5のフルオロアルキル基を表す。 Rf^{16} は、炭素数1～3のフルオロアルキレン基を表す。 X^2 は、 $-\text{COOM}^2$ 又は $-\text{SO}_3\text{M}^2$ を表す。 M^2 は、K、Na又は NH_4 の何れかを表す。)で表される化合物が挙げられる。上記一般式(ix)で表される化合物としては、例えば、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_2\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_2\text{COONH}_4$ 等が挙げられる。

[0088] 上記一般式(ix)で表される化合物は、例えば、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{Rf}^{16}-\text{X}^2$ (式中、 Rf^{16} は、炭素数1～3のフルオロアルキレン基を表す。 X^2 は、 $-\text{COOM}^2$ 又は $-\text{SO}_3\text{M}^2$ を表す。 M^2 は、K、Na又は NH_4 の何れかを表す。)で表される化合物(a1)に、 $\text{Rf}^{15}-\text{CH}_2\text{OH}$ (式中、 Rf^{15} は、炭素数1～5のフルオロアルキル基を表す。)で表される化合物(a2)を水性媒体中でアルカリ条件下で付加させて $\text{Rf}^{15}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CHF}-\text{Rf}^{16}-\text{X}^2$ (式中、 Rf^{15} 、 Rf^{16} 及び X^2 は、前記と同じ。)で表される化合物(a)を得る工程を含む製造方法により製造することができる。

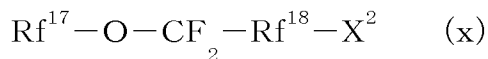
[0089] 上記工程において、上記化合物(a1)と上記化合物(a2)との反応は、例えば、上記化合物(a1)と上記化合物(a2)とを化学量論比付近で混合し、0～200℃の温度下

で行うことができる。

- [0090] 上記フッ素ガスを接触させる方法において、フッ素ガスは、窒素、ヘリウム等の不活性ガスと混合して10～50容量%の濃度で使用する事が好ましい。

上記フッ素ガスは、50～200℃の温度下で行うことが好ましい。上記フッ素ガスとの接触は、1kPa～0.1MPaの圧力下で行うことが好ましい。

- [0091] 上記含フッ素界面活性剤(d)としては、また、下記一般式(x)



(式中、 Rf^{17} は、炭素数1～6のフルオロアルキル基を表す。 Rf^{18} は、炭素数1～4のフルオロアルキレン基を表す。 X^2 は、前記と同じ。)

で表される化合物が挙げられる。上記一般式(x)で表される化合物としては、例えば、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHFOCF}_2\text{CHFCH}_2\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHFOCF}_2\text{CHFCH}_2\text{COONH}_4$ 等が挙げられる。

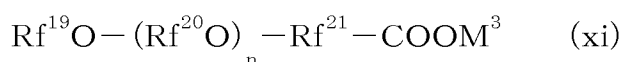
- [0092] 上記一般式(x)で表される化合物は、例えば、上記化合物(a)をフッ素化して、 $\text{Rf}^{17}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{Rf}^{18}-\text{X}^2$ (式中、 Rf^{17} は、炭素数1～6のフルオロアルキル基を表す。 Rf^{18} は、炭素数1～4のフルオロアルキレン基を表す。 X^2 は、前記と同じ。)で表される含フッ素化合物を得る工程を含む製造方法により製造することができる。

- [0093] 上記フッ素化は、フッ素ガスを接触させる方法、高剪断力を与えながら押出する方法等、従来公知の方法により行うことができる。上記フッ素化の反応は、上記化合物の炭素数や反応スケール等に応じて適宜選択することができ、例えば以下の条件で好ましく行うことができる。

- [0094] 上記フッ素ガスを接触させる方法において、フッ素ガスは、窒素、ヘリウム等の不活性ガスと混合して10～50容量%の濃度で使用する事が好ましい。

上記フッ素ガスは、50～200℃の温度下で行うことが好ましい。上記フッ素ガスとの接触は、1kPa～0.1MPaの圧力下で行うことが好ましい。

- [0095] 上記含フッ素界面活性剤(d)としては、また、下記一般式(xi)



(式中、 Rf^{19} は、炭素数1～3のフルオロアルキル基を表す。 Rf^{20} 及び Rf^{21} は、同一又

は異なって、それぞれ炭素数1～3のフルオロアルキレン基を表す。 M^3 は、H、K、Na又は NH_4 の何れかを表す。 n は0以上の整数を表す。)で表される化合物(b1)が挙げられ、なかでも、互いに n の値が異なる2種以上の上記化合物(b1)を含む混合物であって、混合物中の化合物(b1)の n の値を平均すると2.0～4.0であるものが好ましい。

[0096] 上記化合物(b1)としては、なかでも Rf^{19} が CF_3- であり、 Rf^{20} 及び Rf^{21} がそれぞれ CF_2- である化合物であることが、分散力に優れ、得られるポリマーから除去しやすいことから好ましい。

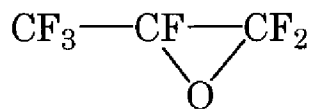
[0097] 上記化合物(b1)は、ポリマー収率を向上させる点で、 n が3である化合物(b1)と n が4である化合物(b1)との合計が上記化合物(b1)の合計の90質量%以上であることが好ましい。

[0098] 本発明において、上記化合物(b1)の混合物は、例えば、(i)化合物(b1)を1種ずつ調製する工程、及び、(ii)得られた各化合物(b1)を混合する工程を経て得ることができる。また、従来公知の方法で得られる化合物(b1)の混合物を精留する際に精留条件を選択することにより、化合物(b1)を2種以上含有させる方法により得ることもできる。

[0099] 上記工程(i)における各化合物(b1)の調製は、米国特許出願2007-0015864号公報に記載された方法等、従来公知の方法により行うことができる。

このような調製方法として、例えば、 $CF_3-CF=CF_2$ と O_2 を出発材料として、

[0100] [化1]



[0101] で表されるエポキシ化合物を製造する際における副生成物である、 $CF_3O(CF_2O)_nCF_2-COF$ と $CF_3O(CF_2O)_n-COF$ (各式において、 n は上記定義と同じ。)との混合物をアルカリ存在下において加水分解を行うことにより、上記 $CF_3O(CF_2O)_nCF_2-COF$ を $CF_3O(CF_2O)_nCF_2-COOM^3$ (M^3 は、上記定義と同じ。)に変換することにより得ることができる。

上記加水分解において使用するアルカリ化合物としては、例えば、KOHが挙げられ

る。上記加水分解は、アルカリ存在下にある上記混合物にHCl等の酸を加えることにより容易に行うことができる。

[0102] 上記工程(ii)は、構成成分とする各化合物(b1)を予め所望の含有量となるように計量した上で行えばよい。

[0103] 含フッ素界面活性剤(d)の存在下に乳化重合によってフッ素樹脂(a)を含む水性分散体を製造する場合、上記含フッ素界面活性剤(d)は、乳化重合上がりの水性分散体に対して500～20000ppm含まれる。該水性分散体について含フッ素界面活性剤(d)を除去する操作を行うことにより、最終的に得られる被覆用組成物中の含フッ素界面活性剤(d)の含有量を低減することができる。

[0104] 上記含フッ素界面活性剤(d)を除去する操作としては、特に限定されず、陰イオン交換樹脂を接触させる操作、ノニオン界面活性剤を添加することによる相分離濃縮等の従来公知の操作が挙げられる。これらの各操作は、繰り返し行ってもよいし、相分離濃縮を行った後に陰イオン交換樹脂を接触させる操作を行う等、組み合わせて行ってもよい。これらの操作において、得られるフッ素樹脂含有水性分散液を安定させる目的で、ノニオン界面活性剤(b)を必要に応じ混合してもよい。

[0105] 本発明の被覆用組成物は、水性媒体を含むものである。上記水性媒体としては、水を単独で使用してもよいし、水と水溶性化合物と併用した水性混合溶媒としてもよい。

[0106] 本発明の被覆用組成物は、必要に応じ、本発明の特徴を損なわない範囲でその他の樹脂を含有するものであってもよい。

上記その他の樹脂としては特に限定されず、例えば、ポリエチレンオキサイド(分散安定剤)、フェノール樹脂、尿素樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアーテル樹脂、アクリルシリコーン樹脂、シリコーン樹脂、シリコーンポリエステル樹脂等が挙げられる。

本発明の被覆用組成物は、塗装性、得られる塗膜の性質向上等を目的として、更に一般的な被覆用組成物に用いられる添加剤を含むものであってもよい。

[0107] 上記添加剤としては特に限定されず、得られる被覆物品の用途に応じて選択することができ、例えば、レベリング剤、固体潤滑剤、木粉、石英砂、カーボンブラック、ダイ

ヤモンド、トルマリン、ゲルマニウム、アルミナ、窒化珪素、蛍石、クレー、タルク、体質顔料、各種増量材、導電性フィラー、光輝材、顔料、充填材、顔料分散剤、沈降防止剤、水分吸収剤、表面調整剤、チキソトロピー性付与剤、粘度調節剤、ゲル化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、可塑剤、色分かれ防止剤、皮張り防止剤、スリ傷防止剤、防カビ剤、抗菌剤、酸化防止剤、帯電防止剤、シランカップリング剤、消泡剤、乾燥剤、ハジキ防止剤が挙げられる。

- [0108] 上記光輝材としては、例えば、マイカ、金属粉末、ガラスビーズ、ガラスバブル、ガラスフレーク、ガラス繊維等が挙げられる。本発明の被覆用組成物は、このような光輝材を含有する場合、優れた外観を有する塗膜を形成することができる。上記光輝材の含有量は、上記被覆用組成物の固形分に対して0.1～10.0質量%であることが好ましい。
- [0109] 上記金属粉末としては特に限定されず、例えば、アルミニウム、鉄、すず、亜鉛、金、銀、銅等の金属単体の粉末；アルミニウム合金、ステンレス等の合金の粉末等が挙げられる。上記金属粉末の形状としては特に限定されず、粒子状、フレーク状等が挙げられる。本発明の被覆用組成物は、これらの着色成分を含まないクリアー塗料であってもよい。
- [0110] 上記粘度調節剤としては、例えば、メチルセルロース、アルミナゾル、ポリビニルアルコール、カルボキシル化ビニルポリマー等が挙げられる。
- [0111] 上記消泡剤としては、例えば、トルエン、キシレン、炭素数9～11の炭化水素系等の非極性溶剤、シリコンオイル等が挙げられる。
- [0112] 上記乾燥剤として、例えば、酸化コバルト等が挙げられる。
- [0113] 本発明の被覆用組成物には、フッ素樹脂(a)、無機材料等の固形分が含まれるが、それらの固形分含量は20～80質量%、特に30～70質量%であることが好ましい。固形分濃度が20質量%未満では一回の塗装により厚膜を得ることが困難となるおそれがあり、80質量%を超えると粘度が高くなりスプレー塗装が困難になるおそれがある。
- [0114] 本発明の被覆用組成物の調製は、通常の方法で行うことができる。例えば、フッ素樹脂(a)が水性媒体に分散しているフッ素樹脂水性分散液に、非イオン性界面活性剤

(b)、多価アルコール(c)、他の添加剤等を攪拌下に投入混合し、5～30℃にて10～40分間攪拌混合することによって調製できる。更に、水性媒体を追加して固形分濃度を調整してもよい。

- [0115] 本発明の被覆用組成物は、塗料として好適に使用でき、上塗り塗料として使用でき、中塗り塗料としても使用できる。また、ライニング用の塗料としても使用できる。
- [0116] 塗装方法としては従来と同様な各種の塗装方法が採用でき、例えば、ディッピング法、スプレー法、ロールコート法、ドクターブレード法、スピンドローコート、カーテンフローコート法等が挙げられる。
- [0117] 本発明の被覆用組成物は基材に直接塗装してもよいが、密着性を向上させるために、プライマー層を設けてその上に塗装することが望ましい。基材としては特に限定されないが、たとえば各種金属、ホーロー、ガラス、各種セラミックスが採用でき、また密着性を高めるために表面をサンドブラスト法などで粗面化することが好ましい。
- [0118] 基材に塗布された被覆用組成物は次いで乾燥される。本発明の被覆用組成物はこの乾燥の段階でマッドクラックを生じない点に特徴がある。乾燥は通常条件でよく、用いる多価アルコール(c)の沸点によって異なるが、好ましくは室温～150℃、より好ましくは80～150℃にて5～20分間実施すれば、指触乾燥に達する。
- [0119] 乾燥した塗膜は焼成(加工)される。焼成(加工)温度及び時間はフッ素樹脂の種類や熔融温度などによって異なるが、例えば、フッ素樹脂の熔融温度以上、通常360～415℃にて5～30分間行う。
- [0120] プライマー層を設ける場合は、プライマーを塗布、乾燥、焼成した後に本発明の被覆用組成物を塗布、乾燥、焼成する方法(2コート2ベーク法)でもよいし、プライマーを塗布、乾燥した後に本発明の被覆用組成物を塗布、乾燥し、両者を同時に焼成する方法(2コート1ベーク法)でもよいし、プライマーを塗布、乾燥した後に本発明の被覆用組成物である光輝材を含む中塗り塗料を塗布、乾燥して、更にその上に本発明の被覆用組成物以外のクリアー塗料である上塗り塗料を塗布、乾燥して、これらを同時に焼成する方法(3コート1ベーク法)であってもよい。また、プライマー塗布後にいずれも本発明の被覆用組成物である、光輝剤を含む中塗り塗料、クリアー塗料である上塗り塗料による塗装を順次行うものであってもよい。

[0121] 本発明の被覆用組成物によれば、1回の塗装で熔融塗膜の膜厚が30 μ m以上の厚膜の塗膜を得ることもできる。

[0122] 本発明の被覆用組成物を塗装することにより得られることを特徴とする被覆物品も本発明の一つである。本発明の被覆物品としては、例えば、フライパン、グリル鍋、圧力鍋、その他の各種鍋、炊飯器、餅つき器、オーブン、ホットプレート、パン焼き型、包丁、ガステーブル等の調理器具；電気ポット、製氷トレー等の飲食用容器；練りロール、圧延ロール、コンベア、ホッパー等の食品工業用部品；オフィスオートメーション機器[OA]用ロール、OA用ベルト、OA用分離爪、製紙ロール、フィルム製造用カレンダーロール等の工業用品；発泡スチロール成形用等の金型、鋳型、合板・化粧板製造用離型板等の成形金型離型；レンジフード等の厨房用品；コンベアーベルト等の冷凍食品製造装置；のこぎり、やすり、ダイス、きり等の工具；アイロン、鋏、包丁等の家庭用品；金属箔、電線；食品加工機、包装機、紡織機械等のすべり軸受；カメラ・時計の摺動部品；パイプ、バルブ、ベアリング等の自動車部品、雪かきシャベル、すき、シュート、船底、ボイラー、工業用コンテナ(特に半導体工業用)が挙げられる。

発明の効果

[0123] 本発明の塗料組成物は、上述の構成よりなるものであるので、貯蔵安定性と造膜性に優れる。

発明を実施するための最良の形態

[0124] 以下に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。以下、「%」「部」はそれぞれ質量%、質量部を表す。

[0125] (フッ素樹脂濃度)

フッ素樹脂濃度(P)は、試料約1g(Xg)を80～100℃にて1時間で加熱して加熱残分(Yg)を得た後、更に、得られた加熱残分(Yg)を380～400℃にて45分焼成した後の残分(Zg)より、式： $P = Z / X \times 100(\%)$ にて決定した。

[0126] (フッ素樹脂(a)の平均粒子径)

透過型電子顕微鏡観察により測定した。

[0127] (ノニオン界面活性剤(b)の含有量)

ノニオン界面活性剤(b)の含有量(N)は、試料約1g(Xg)を直径5cmのアルミカップ

にとり、100℃にて1時間で加熱した加熱残分(Yg)、更に、得られた加熱残分(Yg)を300℃にて1時間加熱した加熱残分(Zg)より、式： $N = [(Y - Z) / Z] \times 100 (\%)$ から算出した。

[0128] (含フッ素界面活性剤(d)の含有量)

被覆用組成物に等量のメタノールを添加してソックスレー抽出を行ったのち、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を以下の条件にて行うことにより求めた。なお、含フッ素界面活性剤の含有量算出にあたり、含有量既知の含フッ素界面活性剤水溶液について上記溶出液及び条件にてHPLC測定して得られた検量線を用いた。

カラム; ODS-120T(4.6φ×250mm、東ソー社製)

展開液; アセトニトリル／0.6質量%過塩素酸水溶液＝1／1(vol／vol%)

サンプル量; 20 μL

流速; 1.0ml／分

検出波長; UV210nm

カラム温度; 40℃

[0129] (貯蔵安定性)

各実施例、比較例で得られた被覆用組成物を25℃で6ヶ月静置後、沈殿物の質量を測定し、沈殿物の質量が塗料の質量に対して15%未満の場合は良好、15%以上の場合は不良とした。

[0130] (造膜性)

各実施例、比較例で得られた被覆用組成物をノンブラストアルミニウム板にスプレー法により塗布し、80℃にて15分間乾燥した。得られた乾燥塗膜表面を、焼成後の膜厚が20 μm以上でクラックの発生が無い場合は良好、クラックの発生がある場合は不良とした。

[0131] 実施例1

(1) イオン交換樹脂に接触させる処理

OH型陰イオン交換樹脂としてアンバーゼットIRA4002OH(商品名、ローム・アンド・ハース社製)を150L充填したカラム(直径30cm、高さ200cm)を使用した。フッ素樹脂濃度が20%、ポリオキシエチレンアルキルエーテル(HLB値＝13)がフッ素

樹脂に対して10%、PFOAがフッ素樹脂の3750ppmに相当する量となるように調整したPFA水性分散液(平均粒子径 $0.3\mu\text{m}$)600Lを、4時間(空間速度(SV)=0.5)かけて上記カラムに通液し、PFAディスパーション(フッ素樹脂濃度:20%、ノニオン界面活性剤濃度:フッ素樹脂に対して10%)を得た。得られたPFAディスパーション中のPFOA濃度はPFAの固形分に対して20ppmであった。

[0132] (2) 相分離濃縮

上記のイオン交換樹脂に接触させる処理により得られたPFAディスパーションを63℃で5時間静置したところ、フッ素樹脂を実質的に含まない相(上澄相)と濃縮相の2相に分離した。上澄相を除去し、濃縮相を回収したところ、フッ素樹脂の濃度が65%、ノニオン界面活性剤がフッ素樹脂の3.0%に相当する量、フッ素樹脂の平均粒子径が $0.3\mu\text{m}$ であるPFAディスパーションが得られた。

[0133] (3) 塗料化

上記で得られたPFAディスパーション72gにポリオキシエチレンアルキルエーテル(HLB値=12)の20%水溶液6.9g、ポリオキシエチレンアルキルエーテル(HLB値=10.5)の20%水溶液6.9g、エチレングリコール4.68g、マイカ2.34gを水5.46gに分散させて混合した。得られた被覆用組成物は固形分50.0%、ノニオン界面活性剤がPFAの固形分に対して8.8%、PFOAがPFAの固形分に対して20ppmに相当する量であった。

[0134] 実施例2

(1) イオン交換樹脂に接触させる処理

OH型陰イオン交換樹脂としてアンバーゼットIRA4002OH(商品名、ローム・アンド・ハース社製)を150L充填したカラム(直径30cm、高さ200cm)を使用した。

[0135] フッ素樹脂濃度が35%、ポリオキシエチレンアルキルエーテル(HLB値=13)がフッ素樹脂に対して10%、PFOAがフッ素樹脂の14285ppmに相当する量となるように調整したFEPディスパーション(平均粒子径 $0.1\mu\text{m}$)600Lを、4時間(空間速度(SV)=0.5)かけて上記カラムに通液し、FEPディスパーション(フッ素樹脂濃度:35%、ノニオン界面活性剤濃度:フッ素樹脂に対して10%)を得た。得られたFEPディスパーション中のPFOA濃度はFEPの固形分に対して346ppmであった。

[0136] (2) 相分離濃縮

上記のイオン交換樹脂に接触させる処理により得られたFEPディスパージョンにポリオキシエチレンアルキルエーテル(HLB値=13)をフッ素樹脂に対して10%に相当する量追加し、水を加えてフッ素樹脂の濃度が30%となるように調整し、更に、アンモニア水でpHを9.5に調整した。このディスパージョンを70℃で5時間静置したところ、フッ素樹脂を実質的に含まない相(上澄相)と濃縮相の2相に分離した。上澄相を除去し、濃縮相を回収したところ、フッ素樹脂の濃度が65%、ノニオン界面活性剤がフッ素樹脂の5.7%に相当する量、フッ素樹脂の平均粒子径が0.1 μ mであるFEPディスパージョンが得られた。

[0137] (3) 塗料化

上記で得られたFEPディスパージョン76.9gにエチレングリコール5.00g、水18.1gを混合した。得られた被覆用組成物は固形分50.0%、ノニオン界面活性剤がFEPの固形分に対して5.7%、PFOAがFEPの固形分に対して346ppmに相当する量であった。

[0138] 比較例1

(1)イオン交換樹脂に接触させる処理を行わないこと以外は実施例1と同様に被覆用組成物を作製した。得られた被覆用組成物は固形分50.0%、ノニオン界面活性剤がPFAの固形分に対して8.8%、PFOAがPFAの固形分に対して520ppmに相当する量であった。

[0139] 比較例2

(3)の塗料化でエチレングリコール4.68gに代えて水4.68gを添加した以外は実施例1と同様に被覆用組成物を作製した。得られた被覆用組成物は固形分50.0%、ノニオン界面活性剤がPFAの固形分に対して8.8%、PFOAがPFAの固形分に対して20ppmに相当する量であった。

[0140] [表1]

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
フッ素樹脂	PFA	FEP	PFA	PFA
エチレングリコール (%) (対フッ素樹脂)	10	10	10	0
ノニオン界面活性剤 (%) (対フッ素樹脂)	8.8	5.7	8.8	8.8
PFOA濃度 (ppm) (対フッ素樹脂)	20	346	520	20
貯蔵安定性	○	○	×	○
造膜性	○	○	○	×

産業上の利用可能性

[0141] 本発明の被覆用組成物は、上述の構成を有するので、含フッ素界面活性剤量が少ないにもかかわらず、貯蔵安定性と造膜性を両立することが可能であり、調理器具等の表面被覆用塗料として好適である。

請求の範囲

- [1] 熔融加工可能なフッ素樹脂(a)、ノニオン界面活性剤(b)、及び、沸点が100℃以上でかつ水酸基を2個以上有する水溶性の多価アルコール(c)を含み、含フッ素界面活性剤(d)の含有量が、前記フッ素樹脂(a)の固形分質量に対して500ppm未満であることを特徴とする被覆用組成物。
- [2] 熔融加工可能なフッ素樹脂(a)は、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン／パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体よりなる群から選択される少なくとも一種の共重合体からなるものである請求項1記載の被覆用組成物。
- [3] ノニオン界面活性剤(b)は、下記一般式(I)：
- $$R-O-A-H \quad (I)$$
- (式中、Rは直鎖状又は分岐鎖状の炭素数8～19の飽和又は不飽和の非環式脂肪族炭化水素基、又は、炭素数8～19の飽和環式脂肪族炭化水素基を表す。Aはオキシエチレンユニットを3～25個及びオキシプロピレンユニットを0～5個有するポリオキシアルキレン鎖を表す。)で表されるノニオン界面活性剤である請求項1又は2記載の被覆用組成物。
- [4] 多価アルコール(c)は、エチレングリコールである請求項1、2又は3記載の被覆用組成物。
- [5] 含フッ素界面活性剤(d)は、パーフルオロオクタン酸又はその塩である請求項1、2、3又は4記載の被覆用組成物。
- [6] 請求項1、2、3、4又は5記載の被覆用組成物を塗装することにより得られることを特徴とする被覆物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/064883

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D127/12(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D127/18(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D127/12, C09D7/12, C09D127/18

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	1996-2008
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	WO 2003/011991 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 13 February, 2003 (13.02.03), Claims 1 to 8 & EP 1416024 A1 & US 2004/0242753 A1	1-6
Y	JP 2003-041126 A (Daikin Industries, Ltd.), 13 February, 2003 (13.02.03), Claims 1 to 6; Par. Nos. [0030], [0060] to [0064]; examples 1, 2 & US 2004/0192829 A1 & EP 1424366 A1 & WO 2003/011977 A1	1-6
Y	WO 2003/006565 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 23 January, 2003 (23.01.03), Claims 1 to 23; page 15, line 48 to page 16, line 21; page 17, line 45 to page 18, line 12 (Family: none)	1-6

☒ 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
08 October, 2008 (08.10.08)

Date of mailing of the international search report
21 October, 2008 (21.10.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/064883

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 1994/005729 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 17 March, 1994 (17.03.94), Claims 1 to 5; page 3, lower right column; page 4, upper left column; example 8 & JP 3321805 B & US 5879746 A & EP 614941 A1	1-6
Y	JP 11-241045 A (Du Pont-Mitsui Fluorochemicals Co., Ltd.), 07 September, 1999 (07.09.99), Claims 1 to 4; Par. Nos. [0010], [0029]; examples 1 to 6 & US 6228932 B1 & EP 1098941 A & WO 1999/032565 A2	1-6
Y	JP 11-513052 A (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 09 November, 1999 (09.11.99), Claims 1 to 17; example 13 & US 5817419 A & EP 837917 A & WO 1997/003140 A1	1-6
Y	JP 2006-522836 A (3M Innovative Properties Co.), 05 October, 2006 (05.10.06), Claims 1 to 15; Par. Nos. [0003], [0005], [0011]; examples 1 to 7 & US 2004/0143052 A1 & US 2005/0043471 A1 & EP 1441014 A1 & WO 2004/067656 A1	1-6
Y	JP 2006-188703 A (Solvay Solexis S.p.A.), 20 July, 2006 (20.07.06), Claims 1 to 18; Par. Nos. [0007], [0052], [0061]; examples 3 to 7 & EP 1676868 A1	1-6
Y	WO 2006/109854 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 19 October, 2006 (19.10.06), Claims 1 to 9; Par. Nos. [0013], [0036]; examples 2 to 5 (Family: none)	1-6
Y	WO 2005/056614 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 23 June, 2005 (23.06.05), Claims 1 to 14; Par. Nos. [0009], [0025], [0092]; examples 1 to 4 & US 2007/0155891 A1 & EP 1702932 A1	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09D127/12(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D127/18(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09D127/12, C09D7/12, C09D127/18

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

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	WO 2003/011991 A1 (ダイキン工業株式会社) 2003.02.13, 請求の範囲 1 - 8 & EP 1416024 A1 & US 2004/0242753 A1	1-6
Y	JP 2003-041126 A (ダイキン工業株式会社) 2003.02.13, 請求項 1 - 6、【0030】【0060】 - 【0064】、 実施例 1, 2 & US 2004/0192829 A1 & EP 1424366 A1 & WO 2003/011977 A1	1-6

☒ 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

0 8 . 1 0 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

2 1 . 1 0 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 由美

4 V

3 4 4 4

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

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	WO 2003/006565 A1 (ダイキン工業株式会社) 2003. 01. 23, 請求項 1 - 2 3、第 1 5 頁第 4 8 行 - 第 1 6 頁第 2 1 行、 第 1 7 頁第 4 5 行 - 第 1 8 頁第 1 2 行 (ファミリーなし)	1-6
Y	WO 1994/005729 A1 (ダイキン工業株式会社) 1994. 03. 17, 請求の範囲 1 - 5、第 3 頁右下欄、第 4 頁左上欄、実施例 8 & JP 3321805 B & US 5879746 A & EP 614941 A1	1-6
Y	JP 11-241045 A (三井・デュポンフロロケミカル株式会社) 1999. 09. 07, 請求項 1 - 4、【0 0 1 0】【0 0 2 9】、実施例 1 - 6 & US 6228932 B1 & EP 1098941 A & WO 1999/032565 A2	1-6
Y	JP 11-513052 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・ カンパニー) 1999. 11. 09, 特許請求の範囲 1 - 1 7、実施例 1 3 & US 5817419 A & EP 837917 A & WO 1997/003140 A1	1-6
Y	JP 2006-522836 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 2006. 10. 05, 請求項 1 - 1 5、【0 0 0 3】【0 0 0 5】 【0 0 1 1】、実施例 1 - 7 & US 2004/0143052 A1 & US 2005/0043471 A1 & EP 1441014 A1 & WO 2004/067656 A1	1-6
Y	JP 2006-188703 A (ソルヴェイ ソレクシス エス. ピー. エー.) 2006. 07. 20, 請求項 1 - 1 8、【0 0 0 7】【0 0 5 2】【0 0 6 1】、 実施例 3 - 7 & EP 1676868 A1	1-6
Y	WO 2006/109854 A1 (ダイキン工業株式会社) 2006. 10. 19, 請求の範囲 1 - 9、【0 0 1 3】【0 0 3 6】、実施例 2 - 5 (ファミリーなし)	1-6
Y	WO 2005/056614 A1 (ダイキン工業株式会社) 2005. 06. 23, 請求項 1 - 1 4、【0 0 0 9】【0 0 2 5】【0 0 9 2】、 実施例 1 - 4 & US 2007/0155891 A1 & EP 1702932 A1	1-6