

(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
2013 年 12 月 5 日(05.12.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/180236 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 290/06 (2006.01) C08F 216/16 (2006.01)
C08F 214/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/065084
- (22) 国際出願日: 2013 年 5 月 30 日(30.05.2013)
- (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 2012-125704 2012 年 6 月 1 日(01.06.2012) JP
- (71) 出願人: 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 増田 祥(MASUDA, Shou); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 鷺見 直子(SUMI, Naoko); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外(SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町 1 7 番地 S I A 神田スクエア 4 階 Tokyo (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))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FLUORINE POLYMER-CONTAINING AQUEOUS DISPERSION LIQUID

(54) 発明の名称: 含フッ素ポリマー水性分散液の製造方法

(57) Abstract: Provided is a method for producing a fluorine polymer-containing aqueous dispersion liquid which has excellent storage stability and is capable of providing a coating film that has excellent water resistance. When a monomer mixture containing fluoroolefin and a hydrophilic macromonomer is polymerized in the presence of an aqueous medium, polyoxyethylene alkyl ethers and a radical polymerization initiator, there are used polyoxyethylene alkyl ethers that include a polyoxyethylene alkyl ether which has an HLB value of 12-15 and in which the alkyl group is a linear alkyl group in an amount of 60-100% by mole relative to the total amount of the polyoxyethylene alkyl ethers.

(57) 要約: 貯蔵安定性に優れ、得られる塗膜が耐水性に優れる含フッ素ポリマー水性分散液の製造方法を提供する。フルオロオレフィン及び親水性マクロモノマーを含むモノマー混合物を、水性媒体と、ポリオキシエチレンアルキルエーテルと、ラジカル重合開始剤と、の存在下で重合を行うに際して、HLB値が12~15で、かつ、アルキル基が直鎖アルキル基であるポリオキシエチレンアルキルエーテルを全ポリオキシエチレンアルキルエーテルに対して60~100モル%含むポリオキシエチレンアルキルエーテルを使用する。

WO 2013/180236 A1

明 細 書

発明の名称：含フッ素ポリマー水性分散液の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は含フッ素ポリマー水性分散液の製造方法に関する。より詳細には、特定の構造を有するポリオキシエチレンアルキルエーテルの存在下で重合を行う、貯蔵安定性に優れ、得られる塗膜が耐水性に優れる含フッ素ポリマー水性分散液の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、大気汚染防止の観点から有機溶剤の使用に対して規制が行われつつあるため、有機溶剤を用いない水性塗料や粉体塗料に対する需要が高まっている。

含フッ素ポリマーを含有する塗料についても、そのための検討がなされており、乳化重合により水酸基を有する含フッ素ポリマーを含有する液を得る方法が特許文献 1 等において開示されている。

[0003] しかし、これらの方法では、イオン性乳化剤及び親水性有機溶剤を併用することを必須としており、親水性有機溶剤及びイオン性乳化剤のいずれか一方又は両方を使用しない場合には、水性分散液が得られなかったり、水性分散液が得られても、極めて機械的・化学的安定性が悪く、保存中に凝集、沈降を起こしたりするという問題がある。また、これらの方法により得られる水性分散液は造膜性が悪く、得られる塗膜の耐汚染性が劣る場合がある。

[0004] 特許文献 2 には、特定の H L B（親水親油バランス値）を有するノニオン性乳化剤存在下で乳化重合することで、上記課題を解決した含フッ素ポリマー水性分散液を得る方法が開示されている。しかし、特許文献 2 に記載の方法を用いても、水性分散液を長期に保管する場合にはラテックス破壊による沈澱が多いという課題がある。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本特開昭61-231044号公報

特許文献2：日本特開平6-065337号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、長期の貯蔵安定性に優れ、得られる塗膜が耐水性に優れる含フッ素ポリマー水性分散液の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者等は、前述の問題点を解決すべく鋭意検討を行った結果、フルオロオレフィン及び親水性マクロモノマーを含むモノマー混合物を、水性媒体と、特定のポリオキシエチレンアルキルエーテルと、ラジカル重合開始剤と、の存在下で重合を行うことで、含フッ素ポリマー水性分散液の長期の貯蔵安定性が向上し、かつ、該水性分散液を使用して得られる塗膜の耐水性が向上することを見出し、本発明に至った。

すなわち本発明は、以下の要旨を有するものである。

[0008] <1>水性媒体と、HLB値が12～15であるポリオキシエチレンアルキルエーテルと、ラジカル重合開始剤と、の存在下に、フルオロオレフィン及び下記式(1)で表される親水性マクロモノマーを含むモノマー混合物を重合する含フッ素ポリマー水性分散液の製造方法であって、

上記ポリオキシエチレンアルキルエーテルが、アルキル基が直鎖アルキル基であるポリオキシエチレンアルキルエーテルを全ポリオキシエチレンアルキルエーテルに対して60～100モル%含むことを特徴とする含フッ素ポリマー水性分散液の製造方法。



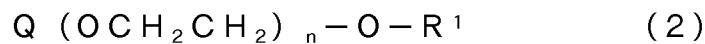
(式(1)において、Xはラジカル重合性不飽和基を表し、Yは脂環基を含む2価の連結基を表し、Zはポリオキシアルキレン鎖を有する親水性部位を表す。)

[0009] <2>前記水性媒体が、イオン交換水である上記<1>に記載の含フッ素ポリマー水性分散液の製造方法。

<3>前記フルオロオレフィンが、クロロトリフルオロエチレン又はテトラフルオロエチレンである上記<1>又は<2>に記載の含フッ素ポリマー水性分散液の製造方法。

<4>前記ラジカル重合開始剤が、水溶性ラジカル開始剤である上記<1>～<3>のいずれかに記載の含フッ素ポリマー水性分散液の製造方法。

[0010] <5>前記アルキル基が直鎖アルキル基であるポリオキシエチレンアルキルエーテルが、下式(2)で表される化合物である上記<1>～<4>のいずれかに記載の含フッ素ポリマー水性分散液の製造方法。

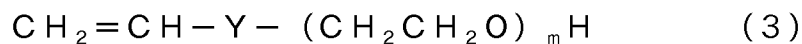


(式(2)において、Qは水素原子、メチル基及びエチル基のいずれかであり、R¹は炭素数10～14の直鎖アルキル基であり、nは9～11の整数である。)

<6>前記式(2)において、Qが水素原子であり、R¹が炭素数11～12の直鎖アルキル基であり、nが9～10である上記<5>に記載の含フッ素ポリマー水性分散液の製造方法。

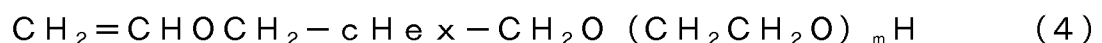
[0011] <7>前記全ポリオキシエチレンアルキルエーテルの含有量が、モノマー混合物の100質量部に対して0.1～5質量部である上記<1>～<6>のいずれかに記載の含フッ素ポリマー水性分散液の製造方法。

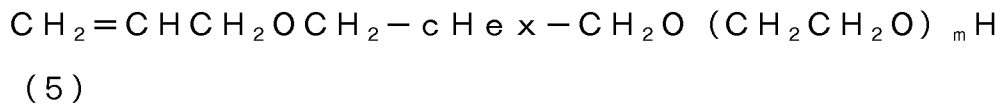
<8>前記式(1)で表される親水性マクロモノマーが、下記式(3)で表されるモノマーである上記<1>～<7>のいずれかに記載の含フッ素ポリマー水性分散液の製造方法。



(式(3)において、Yは脂環基を含む2価の連結基を表し、mは2～40の整数である。)

[0012] <9>前記親水性マクロモノマーが、下記式(4)及び(5)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種である上記<8>に記載の含フッ素ポリマー水性分散液の製造方法。





(式(4)及び(5)において、cHexはシクロヘキシレン基を表し、mは2～40の整数である。)

[0013] <10>前記モノマー混合物が、前記フルオロオレフィン20～80モル%と、前記親水性マクロモノマー0.1～25モル%とを含み、

得られる含フッ素ポリマーが、含フッ素ポリマー中の全繰り返し単位に対して、前記フルオロオレフィンに基づく繰り返し単位の割合が20～80モル%であり、前記親水性マクロモノマーに基づく繰り返し単位の割合が0.1～25モル%である上記<1>～<9>のいずれかに記載の含フッ素ポリマー水性分散液の製造方法。

[0014] <11>前記モノマー混合物が、さらに架橋性基を有するモノマーを含み、

得られる含フッ素ポリマーが、前記架橋性基を有するモノマーに基づく繰り返し単位を有する上記<1>～<10>のいずれかに記載の含フッ素ポリマー水性分散液の製造方法。

<12>前記架橋性基を有するモノマーが、水酸基を有するモノマーである上記<11>に記載の含フッ素ポリマー水性分散液の製造方法。

発明の効果

[0015] 本発明の含フッ素ポリマー水性分散液の製造方法は、長期の貯蔵安定性に優れる含フッ素ポリマー水性分散液を得ることができる。また、それを用いて形成した塗膜は耐水性に優れるものとなる。

発明を実施するための形態

[0016] <含フッ素ポリマー水性分散液の製造方法>

本発明の含フッ素ポリマー水性分散液の製造方法は、水性媒体と、HLB値が12～15であるポリオキシエチレンアルキルエーテルと、ラジカル重合開始剤と、の存在下に、フルオロオレフィン及び下記式(1)で表される親水性マクロモノマーを含むモノマー混合物を重合するものであり、

上記ポリオキシエチレンアルキルエーテルが、アルキル基が直鎖アルキル

基であるポリオキシエチレンアルキルエーテル（以下、「直鎖アルキル基含有ポリオキシエチレンアルキルエーテル」ともいう）を全ポリオキシエチレンアルキルエーテルに対して60～100モル%含むことを特徴とする。



（式（1）において、Xはラジカル重合性不飽和基を表し、Yは脂環基を含む2価の連結基を表し、Zはポリオキシアルキレン鎖を有する親水性部位を表す。）

[0017] [含フッ素ポリマー水性分散液の製造方法に用いる各原料成分]

本発明における含フッ素ポリマー水性分散液は、原料成分であるフルオロオレフィンと上記式（1）で表される親水性マクロモノマーとを含むモノマー混合物を、水性媒体と特定のポリオキシエチレンアルキルエーテルと、ラジカル重合開始剤と、の存在下で重合して得られる含フッ素ポリマーが水性媒体中に分散したものである。

[0018] 以下、本発明の含フッ素ポリマー水性分散液の製造方法で用いる原料成分であるモノマー混合物の各成分について説明する。

[0019] 本発明において、フルオロオレフィンとしては、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ペンタフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン等の炭素数2～4のフルオロオレフィンが好ましい。これらの中でも、特にクロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンが好ましい。

[0020] 本発明における親水性マクロモノマーは、上記式（1）で表されるモノマーである。上記式（1）で表される親水性マクロモノマーを含フッ素ポリマーの原料成分として用いることで、含フッ素ポリマー水性分散液の安定性が高くなるだけでなく、これを用いて得られる塗膜の耐水性等も良好となる。

[0021] 本発明において、上記式（1）で表されるモノマーは、ポリオキシアルキレン鎖を有する親水性部位を有する親水性マクロモノマーである。

ここでマクロモノマーとは、片末端にラジカル重合性不飽和基を有する低分子量のポリマー又はオリゴマーのことをいう。すなわち、「ポリオキシア

ルキレン鎖を有する親水性部位を有する親水性マクロモノマー」とは、片末端にラジカル重合性不飽和基を有し、モノマー中にオキシアルキレンの繰り返し単位を少なくとも2個有する化合物である。繰り返し単位の種類によって異なるが、通常は繰り返し単位が100個以下のものが重合性、耐水性等の面から好ましく採用される。

[0022] 上記式(1)におけるXはラジカル重合性不飽和基である。Xはラジカル重合可能な不飽和結合を有している基であれば特に限定されないが、具体的には、ビニル基、アリル基が好ましく、フルオロオレフィンとの交互共重合性が良好である点からビニル基がより好ましい。

[0023] また、上記式(1)におけるZはポリオキシアルキレン鎖を有する親水性部位である。ポリオキシアルキレン鎖を有する親水性部位としては、ポリオキシメチレン基、ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基等の親水性部位が好ましい。アルキレン鎖の繰り返し単位は、12~40個が好ましく、13~30個がより好ましく、13~18個がさらに好ましい。

ポリオキシアルキレン鎖の末端は、水酸基でもよく、カルボキシ基等のイオン性基でもよく、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基でもよいが、得られる含フッ素ポリマー水性分散液の安定性が良好であることから、水酸基がより好ましい。

[0024] 具体的に、ポリオキシアルキレン鎖を有する親水性部位(上記式(1)中のZ)を有する親水性マクロモノマーとしては、例えば、 $W(OCH_2)_a-(OCH_2CH_2)_b-(OCH_2CH(CH_3))_c-$ で表される部位(Wは水素原子、メチル基又はエチル基であり、a、b、及びcはそれぞれ0~40の整数(ただし、 $a+b+c$ は2~40)である。上記式(1)中のZに対応)を有するモノマーが挙げられる。なお、上記の親水性部位が、オキシメチレン基、オキシエチレン基、オキシプロピレン基の2種以上を含む場合には、それらの順序は上記式の順序に限定されず、また、ランダム型でもブロック型でもよい。

[0025] ノニオン性のポリオキシアルキレン鎖を有する親水性部位(上記式(1)

中のZ)としては、H (OCH₂CH₂)_mで表される部位 (mは2～40の整数である。)がより好ましい。すなわち、親水性マクロモノマーとしては、下記式(3)で表されるモノマーがより好ましい。



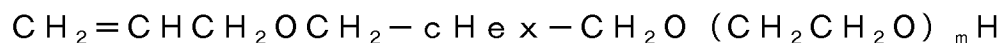
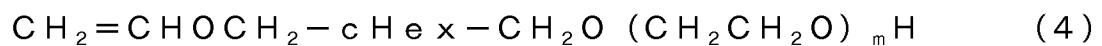
(式(3)において、Yは脂環基を有する2価の連結基を表し、mは2～40の整数である。)

[0026] 上記式(1)におけるYは脂環基を有する2価の連結基である。脂環基としては、シクロヘキシレン基が好ましい。Y中のシクロヘキシレン基の結合の位置は、1、1位、1、2位、1、3位、1、4位のいずれにも限定されないが、得られる含フッ素ポリマー水性分散液の安定性から、1、4位であることが好ましい。

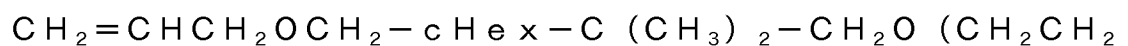
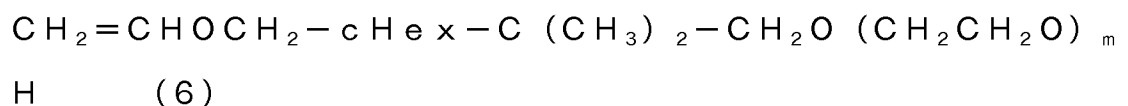
[0027] Y中の、脂環基に結合する基は2価の飽和炭化水素基、エーテル性酸素原子を有する2価の飽和炭化水素基等が好ましく、エーテル性酸素原子を有する2価の飽和炭化水素基がより好ましい。

Y中の、エーテル性酸素原子を有する2価の飽和炭化水素基としては、オキソメチレン基、オキシジメチルメチレン基、オキソエチレン基等が挙げられ、オキソメチレン基がより好ましい。

[0028] すなわち、親水性マクロモノマーとしては、下記式(4)～(7)で表されるモノマーが挙げられ、下記式(4)及び(5)で表されるモノマーがより好ましく、なかでも、末端がビニルエーテル型の構造を有する下記式(4)で表されるモノマーがフルオロオレフィンとの共重合性に優れているため、特に好ましい。



(5)





(式(4)～(7)において、 cHex はシクロヘキシレン基を表し、 m は2～40の整数である。)

なお、上記式中のシクロヘキシレン基は、1、4位の位置で結合していることが好ましい。

[0029] 本発明における親水性マクロモノマーは、水酸基を有するビニルエーテル若しくは水酸基を有するアリルエーテルに、ホルムアルデヒドやジオールを重合させる、又は、アルキレンオキシドやラクトン環を有する化合物を開環重合させる等の公知の方法により製造することが可能である。

また、日本特開平7-053646号公報に記載の方法によっても製造することができる。

すなわち、縮合可能な官能基を有する開始剤及び連鎖移動剤の存在下に、親水性基を有するエチレン性不飽和モノマーをラジカル重合させることにより、縮合可能な官能基を有する重合体を製造し、ついでこの重合体の官能基にグリシジルビニルエーテル、グリシジルアリルエーテル等の化合物を反応させ、末端にラジカル重合性不飽和基を導入する方法等が例示される。

[0030] 本発明における含フッ素ポリマー水性分散液は、フルオロオレフィンと上記式(1)で表される親水性マクロモノマーとを含むモノマー混合物を重合して得られ、フルオロオレフィンに基づく繰り返し単位及び上記式(1)で表される親水性マクロモノマーに基づく繰り返し単位を必須成分とする含フッ素ポリマーを含む。

[0031] 本発明においては、含フッ素ポリマーがフルオロオレフィン及び上記式(1)で表される親水性マクロモノマー以外のモノマーに基づく繰り返し単位(以下、「その他の繰り返し単位」ともいう)を有していることが好ましい。その他の繰り返し単位を適宜選択することで、得られる塗膜を、高耐久性、柔軟性を有する被膜とすることができる。

[0032] フルオロオレフィン及び下記式(1)で表される親水性マクロモノマー以外のモノマーとしては、架橋性基を有するモノマー、架橋性基を有しないモ

ノマーが挙げられる。

重合の際に、これらのモノマーをモノマー混合物に加えて重合を行うことにより、これらのモノマーに基づく繰り返し単位（その他の繰り返し単位）を導入することができる。

架橋性基を有するモノマーとは、フッ素原子と、ポリオキシアルキレン鎖とをいずれも含まず、かつ、架橋性基を有するモノマーである。

架橋性基を有しないモノマーとは、フッ素原子と、ポリオキシアルキレン鎖と、架橋性基とをいずれも含まないモノマーである。

[0033] 架橋性基を有するモノマーにおける架橋性基としては、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、エポキシ基、ヒドラジン残基等が挙げられ、水酸基がより好ましい。

[0034] 架橋性基として水酸基を有するモノマーとしては、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、4-ヒドロキシ-2-メチルブチルビニルエーテル、5-ヒドロキシペンチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル等のヒドロキシアルキルビニルエーテル類；
ジエチレングリコールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールモノビニルエーテル、テトラエチレングリコールモノビニルエーテル等のエチレングリコールモノビニルエーテル類；

[0035] 2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、3-ヒドロキシプロピルアリルエーテル、4-ヒドロキシブチルアリルエーテル、2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、4-ヒドロキシブチルアリルエーテル、グリセロールモノアリルエーテル等のヒドロキシアルキルアリルエーテル類；
2-ヒドロキシプロパン酸ビニルエステル、4-ヒドロキシペンタン酸ビニルエステル等のヒドロキシアルキルカルボン酸ビニルエステル類；
2-ヒドロキシプロパン酸アリルエステル、4-ヒドロキシペンタン酸アリ

ルエステル等のヒドロキシアルキルカルボン酸アリルエステル類；

2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル類等が挙げられる。

[0036] また、含フッ素ポリマー中への水酸基を有するモノマーに基づく繰り返し単位の導入方法には、水酸基を有するモノマーをフルオロオレフィンと共重合する方法の他に、含フッ素ポリマーを合成する際、重合後に水酸基を含有する繰り返し単位を形成させる方法等がある。重合後に水酸基を有する繰り返し単位を形成させる方法としては、加水分解可能なビニルエステル類等を共重合させた後、加水分解させて水酸基を形成する方法等が例示される。

[0037] 架橋性基としてカルボキシ基を有するモノマーとしては、3-ブテン酸、4-ペンテン酸、2-ヘキセン酸、3-ヘキセン酸、5-ヘキセン酸、2-ヘプテン酸、3-ヘプテン酸、6-ヘプテン酸、3-オクテン酸、7-オクテン酸、2-ノネン酸、3-ノネン酸、8-ノネン酸、9-デセン酸、10-ウンデセン酸、アクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、クロトン酸、桂皮酸等の不飽和カルボン酸類；

ビニルオキシ吉草酸、3-ビニルオキシプロピオン酸、3-（2-ビニルオキシブトキシカルボニル）プロピオン酸、3-（2-ビニルオキシエトキシカルボニル）プロピオン酸、等の飽和カルボン酸ビニルエーテル類；

[0038] アリルオキシ吉草酸、3-アリルオキシプロピオン酸、3-（2-アリロキシブトキシカルボニル）プロピオン酸、3-（2-アリロキシエトキシカルボニル）プロピオン酸等の飽和カルボン酸アリルエーテル類；

アジピン酸モノビニル、こはく酸モノビニル、フタル酸ビニル、ピロメリット酸ビニル等の飽和多価カルボン酸モノビニルエステル類；

イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、マレイン酸無水物、イタコン酸無水物等の不飽和ジカルボン酸類又はその分子内酸無水物；

イタコン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノメチルエステル、フマル酸モノメチルエステル等の不飽和ジカルボン酸モノアルキルエステル類等が挙げられる。

- [0039] また、カルボキシ基を有するモノマーに基づく繰り返し単位の導入方法には、カルボキシ基を有するモノマーをフルオロオレフィンと共重合する方法の他に、水酸基を有する含フッ素ポリマーを重合した後に二塩基酸無水物を反応させてカルボキシ基を形成する方法がある。
- [0040] 架橋性基としてアミノ基を有するモノマーとしては、 $\text{CH}_2=\text{C}-\text{O}-\left(\text{CH}_2\right)_x-\text{NH}_2$ ($x=1\sim 10$) で示されるアミノアルキルビニルエーテル類； $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}\left(\text{CH}_2\right)_x-\text{NH}_2$ ($x=1\sim 10$) で示されるアミノアルキルカルボン酸ビニルエステル；そのほかアミノメチルスチレン、ビニルアミン、アクリルアミド、ビニルアセトアミド、ビニルホルムアミド等が挙げられる。
- [0041] 架橋性基としてエポキシ基を有するモノマーとしては、グリシジルビニルエーテル等のエポキシ基含有アルキルビニルエーテル類；グリシジルアリルエーテル等のエポキシ基含有アルキルアリルエーテル類；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基含有アルキルアクリレート又はメタクリレート類等が挙げられる。
- [0042] ヒドラジン残基は、カルボニル基を有する含フッ素ポリマーを製造した後、ジカルボン酸ジヒドラジド（例えば、イソフタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド）又はヒドラジン水和物をカルボニル基 1 モルに対し 0.02～1 モル量配合し、加熱して反応させることにより得られる。
- 本発明における含フッ素ポリマーが架橋性基を有するモノマーに基づく繰り返し単位を有することにより、本発明の含フッ素ポリマー水性分散液を塗膜とした際に架橋させることが可能となり、高耐久性の塗膜が得られる。
- [0043] 架橋性基を有しないモノマーとしては、エチレン、プロピレン等のオレフィン類；エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のビニルエーテル類；ブタン酸ビニル、オクタン酸ビニル等のビニルエステル類；
- スチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル化合物；等のビニル系化合物、

エチルアリルエーテル等のアリルエーテル類等；

アクリル酸ブチル等のアクリロイル化合物；メタクリル酸エチル等のメタクリロイル化合物等のアクリル酸エステル類が例示される。

[0044] これらの中でも、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、アリルエーテル類が好ましい。

本発明における含フッ素ポリマーが架橋性基を有しないモノマーに基づく繰り返し単位を有することにより、本発明の含フッ素ポリマー水性分散液を塗膜とした際に、塗膜に柔軟性等を付与することが可能である。

[0045] 本発明における含フッ素ポリマーにおけるフルオロオレフィンに基づく繰り返し単位の含有割合は、含フッ素ポリマー中の全繰り返し単位に対して20～80モル%が好ましく、30～70モル%がより好ましい。フルオロオレフィンに基づく繰り返し単位が上記の範囲であれば耐候性が十分に発揮され、水分散性も良好である。

[0046] 本発明における含フッ素ポリマーにおけるフルオロオレフィンに基づく繰り返し単位の含有割合を上記範囲とするには、上記モノマー混合物においてフルオロオレフィンを20～80モル%含むように用いて重合すればよい。

[0047] また、親水性マクロモノマーに基づく繰り返し単位の含有割合は、含フッ素ポリマー中の全繰り返し単位に対して0.1～25モル%が好ましく、0.3～5モル%がより好ましい。親水性マクロモノマーに基づく繰り返し単位が上記の範囲であれば水分散性が良好であり、塗膜の耐候性、耐水性も良好である。

[0048] 本発明における含フッ素ポリマーにおける親水性マクロモノマーに基づく繰り返し単位の含有割合を上記範囲とするには、上記モノマー混合物において親水性マクロモノマーを0.1～25モル%含むように用いて重合すればよい。

[0049] 含フッ素ポリマーに架橋性基を有するモノマーに基づく繰り返し単位が含まれる場合は、該繰り返し単位の含有量は、含フッ素ポリマー中の全繰り返し単位に対して0.1～25モル%が好ましく、1～15モル%がより好ま

しい。この単位の割合がこの上記の範囲であれば水分散性が良好である。また、塗膜を硬化させたときに適度な柔軟性を有し、残存する架橋性基の影響で耐水性が低下したりすることがない。

[0050] 本発明における含フッ素ポリマーにおける架橋性基を有するモノマーに基づく繰り返し単位の含有割合を上記の好ましい範囲とするには、上記モノマー混合物において架橋性基を有するモノマーを0.1～25モル%含むように用いて重合すればよい。また、より好ましい範囲とするには上記モノマー混合物において架橋性基を有するモノマーを1～15モル%含むように用いて重合すればよい。

[0051] なお、親水性マクロモノマーに基づく繰り返し単位が水酸基を有するものを含んでいる場合、該繰り返し単位は、架橋性部位として作用することから、架橋性基を有するモノマーに基づく繰り返し単位の含有量として計算に含めることとする。

[0052] また、架橋性基を有しないモノマーに基づく繰り返し単位、すなわちフルオロオレフィンに基づく繰り返し単位、親水性マクロモノマーに基づく繰り返し単位及び架橋性基を有する繰り返し単位以外の、繰り返し単位の含有量は、含フッ素ポリマー中の全繰り返し単位に対して20～80モル%が好ましく、40～60モル%がより好ましい。この理由としては、十分な耐候性を発揮するからである。

[0053] [含フッ素ポリマー水性分散液の製造方法に用いるその他の成分]

本発明の含フッ素ポリマー水性分散液の製造方法においては、含フッ素ポリマーの原料成分となる、フルオロオレフィン及び親水性マクロモノマー、並びに必要により添加する架橋性基を有するモノマー及び／又は架橋性基を有しないモノマー等を含むモノマー混合物を、水性媒体と、HLB値が12～15であるポリオキシエチレンアルキルエーテルと、ラジカル重合開始剤と、の存在下で重合させる。

まず、HLB値が12～15であるポリオキシエチレンアルキルエーテルについて説明する。

なお、HLB値とは親水親油バランス値である。本発明で使用しているポリオキシエチレンアルキルエーテルの場合、グリフィン法による計算値が一般的に用いられる。

$$\text{HLB} = 20 \times \text{親水部の式量の総和} / \text{分子量}$$

HLB値が12～15であることにより、重合時の安定性が高くなり、得られる含フッ素水性分散液の安定性にも優れることとなる。

本発明においてポリオキシエチレンアルキルエーテルのHLB値は12～15であるが、13～15が好ましい。

[0054] 本発明の含フッ素ポリマー水性分散液の製造方法においては重合反応において、HLB値が12～15であるポリオキシエチレンアルキルエーテルが、直鎖アルキル基含有ポリオキシエチレンアルキルエーテルを全ポリオキシエチレンアルキルエーテルに対して60～100モル%含む。全ポリオキシエチレンアルキルエーテル中の直鎖アルキル基含有ポリオキシエチレンアルキルエーテルの割合がこの範囲であれば、重合が安定的に進行し、得られる含フッ素ポリマー水性分散液の安定性も高くなり、かつ、該含フッ素ポリマー水性分散液から得られる塗膜の耐水性も良好となる。

[0055] このような効果が得られる理由は定かではないが、ポリオキシエチレンアルキルエーテルはノニオン系乳化剤であり、重合中にミセルを形成すると考えられる。その際、ポリオキシエチレンアルキルエーテル中のアルキル基が直鎖アルキル基である割合が高いと安定したミセルを形成することによると考えられる。

[0056] また、安定したミセルを形成することから、重合中に添加する全ポリオキシエチレンアルキルエーテルの量を減らすことができ、得られる塗膜中の残存量が少なくなり、結果的に得られる塗膜の耐水性が良好となると考えられる。

[0057] 本発明の含フッ素ポリマー水性分散液の製造方法において、具体的には、直鎖アルキル基含有ポリオキシエチレンアルキルエーテルを全ポリオキシエチレンアルキルエーテルに対して60～100モル%含むポリオキシエチレ

ンアルキルエーテルを用いることで、上記モノマー混合物全量100質量部に対して0.1～5質量部の添加量とすることができる。より好ましくは、1～5質量部である。

[0058] なお、ポリオキシエチレンアルキルエーテルが、直鎖アルキル基含有ポリオキシエチレンアルキルエーテルを60～100モル%含むとは、その他のポリオキシエチレンアルキルエーテルを0～40モル%含むということである。

直鎖アルキル基含有ポリオキシエチレンアルキルエーテル以外のその他のポリオキシエチレンアルキルエーテルとしては、アルキル基が分岐アルキル基、環状アルキル基のどちらでも又は混合物でもよい。

[0059] ポリオキシエチレンアルキルエーテルは、フッ素原子を有していてもよいが、フッ素原子を有していないことが好ましい。すなわち、非フッ素系ポリオキシエチレンアルキルエーテルであることが好ましい。

[0060] 本発明における直鎖アルキル基含有ポリオキシエチレンアルキルエーテルは、下記式(2)で表される構造を有していることが好ましい。

[0061] $Q(OCH_2CH_2)_n-O-R^1$ (2)

(上記式(2)において、Qは水素原子、メチル基又はエチル基であり、 R^1 は炭素数10～14の直鎖アルキル基であり、nは9～11の整数である。)

[0062] 上記式(2)において、Qは水素原子、メチル基又はエチル基であるが、水素原子又はメチル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

[0063] また、ポリオキシエチレンアルキルエーテルのHLB値が適切な範囲になるとの観点から、式(2)で表される直鎖アルキル基含有ポリオキシエチレンアルキルエーテルの R^1 の直鎖アルキル基の炭素数は10～14が好ましく、11～12がより好ましい。また、nは9～11の整数が好ましく、9～10の整数がより好ましい。

なお、HLB値は全ポリオキシエチレンアルキルエーテルの値であるため、直鎖アルキル基含有ポリオキシエチレンアルキルエーテル以外のポリオキ

シエチレンアルキルエーテルのアルキル基の炭素数についても、直鎖アルキル基含有ポリオキシエチレンアルキルエーテルと同様に、HLB値が適切な範囲になるとの観点から10～14が好ましく、11～12がより好ましい。また、オキシエチレン部位の繰り返し単位数も同様に9～11が好ましく、9～10がより好ましい。

[0064] HLB値は親水性と親油性とのバランスであるので、ポリオキシエチレンアルキルエーテルのアルキル基の炭素数と、親水基、つまり、エチレンオキサイド基の繰り返し単位数（直鎖アルキル基含有ポリオキシエチレンアルキルエーテルにおいては、上記式（2）で表されるR¹の炭素数と上記式（2）においてはエチレンオキサイド基の付加モル数であるn。）で受動的に決まると考えられる。そのため、全ポリオキシエチレンアルキルエーテルが直鎖アルキル基含有ポリオキシエチレンアルキルエーテルを60～100モル%含む場合であっても、ポリオキシエチレンアルキルエーテルのアルキル基の炭素数、親水基等によってHLB値は変動する。

本発明においては、全ポリオキシエチレンアルキルエーテルのHLB値が12～15で、且つ、ポリオキシエチレンアルキルエーテルが直鎖アルキル基含有ポリオキシエチレンアルキルエーテルを60～100モル%含むこととする。

[0065] 本発明において、ポリオキシエチレンアルキルエーテル中の直鎖アルキル基含有ポリオキシエチレンアルキルエーテルである割合は、下記のようにして求められる。

直鎖率 = (直鎖アルキル基を持つポリオキシエチレンアルキルエーテルのモル数) / (全ポリオキシエチレンアルキルエーテルのモル数) × 100

[0066] ポリオキシエチレンアルキルエーテルは、通常、高級アルコールを原料として製造される。ポリオキシエチレンアルキルエーテル中、直鎖アルキル基含有ポリオキシエチレンアルキルエーテルの割合が高いポリオキシエチレンアルキルエーテルを製造するには、原料として使用する高級アルコールとして、分岐アルキル基や環状アルキル基を有する割合が低いアルコールを使用

すればよい。

[0067] ポリオキシエチレンアルキルエーテルを合成する際、原料アルコールとして油脂等の天然原料を出発原料とする場合には、得られるポリオキシエチレンアルキルエーテルにおける直鎖アルキル基含有ポリオキシエチレンアルキルエーテルの割合はほぼ100%となり、合成アルコールでその割合は低下する。合成アルコールの中でも、チーグラ法で製造される場合には直鎖アルキル基の割合は高くなる。

[0068] HLB値が12～15であり、かつ、直鎖アルキル基含有ポリオキシエチレンアルキルエーテルを60～100モル%含むポリオキシエチレンアルキルエーテルの市販品としては、ニューコールN-1110（HLB値：14.2、直鎖ラウリル基含有ポリオキシエチレンアルキルエーテルの含有率：60モル%、日本乳化剤社製）等が挙げられる。

[0069] 本発明の含フッ素ポリマーの水性分散液の製造方法における水性媒体は、イオン交換水が挙げられる。必要に応じ水溶性有機媒体をイオン交換水と併用することも可能である。

なお、水性媒体の量は、上記モノマー混合物と、上記ポリオキシエチレンアルキルエーテルと、ラジカル重合開始剤と、混合する際に、臨界ミセル濃度以下となるように適宜調製すればよい。

[0070] 本発明の含フッ素ポリマーの水性分散液の製造方法における重合反応の開始は、通常ラジカル重合の開始と同様にラジカル重合開始剤の添加により行われる。かかるラジカル重合開始剤としては、通常ラジカル開始剤を用いることができるが、水溶性ラジカル開始剤が好ましい。

[0071] 水溶性ラジカル開始剤として、具体的には過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩、過酸化水素、ジコハク酸パーオキシド、ジグルタル酸パーオキシド等の二塩基酸過酸化物、アゾビスイソブチルアミジンの塩酸塩、アゾビスイソブチロニトリル等が例示される。なかでも、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムが好ましく使用される。

又は、これらと亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム等の還元剤と

の組み合わせからなるレドックス開始剤、さらにこれらに少量の鉄、第一鉄塩、硫酸銀等を共存させたレドックス剤との併用も可能である。

[0072] ラジカル重合開始剤の使用量は、種類、重合条件等に応じて適宜変更可能であるが、通常は重合に使用するモノマー混合物全量 100 質量部に対し 0.005～0.5 質量部が好ましく、0.01～0.3 質量部がより好ましい。また、これらのラジカル重合開始剤は一括添加してもよいが、必要に応じて分割添加や逐次添加してもよい。

[0073] また、重合系の pH を調整する目的で、pH 調整剤を用いてもよい。本発明で使用可能な pH 調整剤としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、オルトリン酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、テトラホウ酸ナトリウム等の無機塩基、及びトリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン等の有機塩基類等が例示される。

[0074] pH 調整剤の添加量は、通常、水性媒体 100 質量部に対し 0.05～2 質量部、好ましくは 0.1～2 質量部である。一般的には、pH の高い方が重合速度が速くなる傾向があるので、pH 調整剤により pH を高くすることが好ましい。

[0075] [含フッ素ポリマー水性分散液の製造方法の条件]

重合開始温度はラジカル重合開始剤の種類に応じて適宜最適温度が選定されるが、通常は 0～100℃、とくに 10～90℃程度が好ましい。

また、反応圧力は適宜選定可能であるが、通常は 1～100 kg/cm²、特に 2～50 kg/cm²程度を採用するのが望ましい。

[0076] 本発明の含フッ素ポリマー水性分散液の製造方法において、原料成分であるモノマー混合物と、水性媒体と、上記ポリオキシエチレンアルキルエーテルと、ラジカル開始剤等をそのまま一括で仕込み、重合すればよい。

しかし、分散粒子の粒子径を小さくして水性分散液の安定性及び得られる塗膜の光沢等の諸物性を向上させる目的で、ラジカル重合開始剤を添加する前にホモジナイザー等の攪拌機を用いて十分に均一化させ、その後にラジカル開始剤を添加して重合することが好ましい。また、モノマー混合物を分割

して又は連続して添加してもよい。その際、モノマー混合物中のモノマー組成は異なってもよい。

[0077] <含フッ素ポリマー水性分散液の利用>

本発明における含フッ素ポリマー水性分散液を塗料として使用する際は、そのままでも水性塗料としても使用可能であるが、必要に応じて着色剤、可塑剤、紫外線吸収剤、レベリング剤、ハジキ防止剤、皮バリ防止剤、硬化剤等を混合してもよい。

着色剤としては、染料、有機顔料、無機顔料等が例示される。

[0078] 可塑剤としては、公知のもの、例えば、ジオクチルフタレート等の低分子量可塑剤、ビニル重合体可塑剤、ポリエステル系可塑剤等の高分子量可塑剤等が挙げられる。

[0079] 硬化剤としては、例えば、ヘキサメチレンイソシアネート三量体等のブロックイソシアネート又はその乳化分散体、メチル化メラミン、メチロール化メラミン、ブチロール化メラミン等のメラミン樹脂、メチル化尿素、ブチル化尿素等の尿素樹脂を挙げることができる。

実施例

[0080] 以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、かかる実施例等により本発明は何ら限定して解釈されるものではない。

なお、以下の実施例中の部数は、とくに断りのない限り質量部を示すものである。

[0081] <HLBの測定方法>

ポリオキシエチレンアルキルエーテルのHLBは、上述のようにして測定した。具体的には、グリフィン法による計算法を用いて計算した。

[0082] <含フッ素ポリマー水性分散液の製造>

(実施例1)

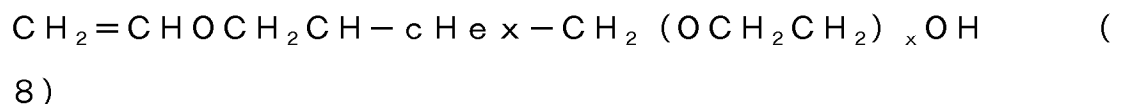
内容積2500mlのステンレス製攪拌機付きオートクレーブ中に、表1に示す部数の原料成分を用いて、含フッ素ポリマーの合成を行った。具体的には、クロロトリフルオロエチレン（CTFE）473g、2-エチルヘキ

シルビニルエーテル（２－ＥＨＶＥ）１８７ｇ、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル（ＣＨＭＶＥ）２８ｇ、シクロヘキシルビニルエーテル（ＣＨＶＥ）３３８ｇ、親水性マクロモノマー（ＣＭＥＯＶＥ）１７ｇ、イオン交換水９２８ｇ、炭酸カリウム（ K_2CO_3 ）３ｇ、ポリオキシエチレンラウリルエーテルＡ（日本乳化剤社製、製品名：ニューコールＮ－１１１０、ＨＬＢ値：１４．２、直鎖ラウリル基含有ポリオキシエチレンアルキルエーテルの含有率：６０モル％）５２ｇ、及びラウリル硫酸ナトリウム１ｇを仕込み、２０℃以下に冷却して、窒素ガスで０．７ＭＰａになるよう加圧し脱気した。

[0083] この加圧脱気を２回繰り返した後１０ｍｍＨｇまで脱気して、溶存空気を除去した後、２時間の予備攪拌を行った。その後、５０℃に昇温後、過硫酸アンモニウムの０．５ｇを添加し、２４時間反応を行った。その後残留したモノマーを留去し、１５０μｍ目開きのステンレスメッシュを用いて、ゴミ等を除去し、固形分濃度５０質量％の含フッ素ポリマー水性分散液（ａ）を得た。

得られた含フッ素ポリマー水性分散液（ａ）は、（ＣＴＥＦに基づく繰り返し単位）／（親水性マクロモノマーに基づく繰り返し単位）／（架橋性を有するモノマーに基づく繰り返し単位）＝４７．９／０．２／２．１（モル％比）であった。

なお、上記親水性マクロモノマー（ＣＭＥＯＶＥ）は下記式（８）で示される化合物であり、該親水性マクロモノマーの数平均分子量は約８５０である。



（式中、 $cHex$ はシクロヘキシル基を表し、 x は化合物の数平均分子量が約８５０となる値である。）

[0084] （実施例２）

ポリオキシエチレンラウリルエーテルＡのかわりに、ポリオキシエチレン

ラウリルエーテルB（第一工業薬品社製、製品名：DKS NL-100、HLB値：13.8、直鎖ラウリル基含有ポリオキシエチレンアルキルエーテルの含有率：100モル%）を使用する以外は実施例1と同様にして、固形分濃度50質量%の含フッ素ポリマー水性分散液（b）を得た。

[0085]（比較例1）

ポリオキシエチレンラウリルエーテルAのかわりに、ポリオキシエチレンラウリルエーテルC（日本乳化剤社製、製品名：ニューコールN-1120、HLB値：13.3、直鎖ラウリル基含有ポリオキシエチレンアルキルエーテルの含有率：46モル%）を使用する以外は実施例1と同様にして、固形分濃度50質量%の含フッ素ポリマー水性分散（c）を得た。

[0086] [表1]

仕込み量(質量部)	実施例1	実施例2	比較例1
CTFE	473	473	473
CHVE	338	338	338
2EHVE	187	187	187
CHMVE	28	28	28
CMEOVE	17	17	17
イオン交換水	928	928	928
ポリオキシエチレンラウリルエーテル	52(A)	52(B)	52(C)
ラウリル硫酸ナトリウム	1	1	1
K ₂ CO ₃	3	3	3
過硫酸アンモニウム	0.5	0.5	0.5
モノマー混合物100質量部に対するポリオキシエチレンラウリルエーテルの質量部	5	5	5
得られた含フッ素ポリマー水性分散液	a	b	c

[0087] <含フッ素ポリマー水性分散液の評価>

実施例1、2及び比較例1により得られた含フッ素ポリマー水性分散液（a）～（c）に対して以下の評価を行った。

[0088]（貯蔵安定性試験）

容積50mlのメモリ付き遠沈管に、上記で得られた各含フッ素ポリマー水性分散液50mlを入れ、50℃恒温槽中で保管し、経時による沈降物量（ml）を測定した。沈降物量が少ないほど、乳化液の安定性は高いことを示す。

[0089] (塗料化による塗膜評価)

得られた含フッ素ポリマー水性分散液 (a) ~ (c) のいずれか 100 質量部、造膜助剤としてテキサノール 7.5 質量部、増粘剤としてウレタン会合型増粘剤 (Akzo Nobel 社製、商名: Bermodor 2150) を 0.05 質量部、顔料として酸化チタン (石原産業社製、製品名: CR-97) 25 質量部、分散剤 (Cognis 社製、商品名: Hyropal at 3275) 1.25 質量部、消泡剤 (Cognis 社製、商品名: Dehydran 1620) 0.26 質量部及びイオン交換水 8.2 質量部を用いて塗料配合を行い、水性分散液塗料組成物を調製した。

[0090] これらの塗料組成物をスレート板上に、乾燥膜厚 4 μm となるようにアプリケーターで塗布し、20℃で1週間乾燥して、含フッ素ポリマー水性分散液 (a)、(b)、及び (c) それぞれから形成された塗膜を有する試験片 a'、b'、及び c' を得た。

これらの試験片について、透水性、及び塗膜物性の試験を行った結果を表 2 に示した。

透水性は JIS A 6909 透水試験 B 法に基づき行い、24 h 後の透水量 (ml) を評価した。

鉛筆硬度は JIS K 5600-5-4 引っかかり硬度に基づき、凝集破壊硬度を測定した。

評価結果を表 2 に示す。

[0091] [表2]

水性分散液	a	b	c
試験片	a'	b'	c'
貯蔵安定性試験 沈降物量 (ml)	0.3	0.15	0.5
透水性 (ml 24 日後)	0.13	0.13	0.23
鉛筆硬度	2B	2B	2B

[0092] 直鎖ラウリル基含有ポリオキシエチレンアルキルエーテルの含有率 60% 以上のポリオキシエチレンラウリルエーテルを使用して重合を行って得られ

た含フッ素ポリマー水性分散液 a、及び b では、貯蔵安定性の試験における沈降物量は、c に較べて少なかった。

一方、ラウリル基の直鎖率 60%未満のポリオキシエチレンラウリルエーテルを使用して重合して得られた含フッ素ポリマー水性分散液 c においては、沈降量が a、b に較べて大きかった。

[0093] また、塗膜の透水性においては、直鎖ラウリル基含有ポリオキシエチレンアルキルエーテルの含有率 60%未満のポリオキシエチレンラウリルエーテルを使用して得られた塗料組成物を用いて形成した塗膜を有する試験片 c' では、透水量が増加していた。それに対して、ラウリル基の直鎖率が 60%以上のポリオキシエチレンラウリルエーテルを使用して得られた塗料組成物を用いて形成した塗膜を有する試験片 a'、及び b' は、透水性、硬度とも優れていた。

[0094] 以上のことより、本発明の製造方法により、安定性、成膜性に優れた含フッ素ポリマー水性分散液を得られることがわかる。

産業上の利用可能性

[0095] 本発明の含フッ素ポリマー水性分散液の製造方法は、貯蔵安定性に優れた含フッ素ポリマーを提供できる。また、本発明の製造方法により得られた含フッ素ポリマー水性分散液は、塗膜を形成した場合、耐水性に優れる塗膜とすることができる。

なお、2012年6月1日出願された日本特許出願2012-125704号の明細書、特許請求の範囲、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

[請求項1] 水性媒体と、HLB値が12～15であるポリオキシエチレンアルキルエーテルと、ラジカル重合開始剤と、の存在下に、フルオロオレフィン及び下記式(1)で表される親水性マクロモノマーを含むモノマー混合物を重合する含フッ素ポリマー水性分散液の製造方法であって、

前記ポリオキシエチレンアルキルエーテルが、アルキル基が直鎖アルキル基であるポリオキシエチレンアルキルエーテルを全ポリオキシエチレンアルキルエーテルに対して60～100モル%含むことを特徴とする含フッ素ポリマー水性分散液の製造方法。



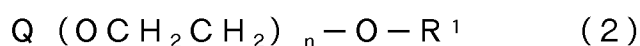
(式(1)において、Xはラジカル重合性不飽和基を表し、Yは脂環基を含む2価の連結基を表し、Zはポリオキシアルキレン鎖を有する親水性部位を表す。)

[請求項2] 前記水性媒体が、イオン交換水である請求項1に記載の含フッ素ポリマー水性分散液の製造方法。

[請求項3] 前記フルオロオレフィンが、クロロトリフルオロエチレン又はテトラフルオロエチレンである請求項1又は2に記載の含フッ素ポリマー水性分散液の製造方法。

[請求項4] 前記ラジカル重合開始剤が、水溶性ラジカル開始剤である請求項1～3のいずれか一項に記載の含フッ素ポリマー水性分散液の製造方法。

[請求項5] 前記アルキル基が直鎖アルキル基であるポリオキシエチレンアルキルエーテルが、下式(2)で表される化合物である請求項1～4のいずれか一項に記載の含フッ素ポリマー水性分散液の製造方法。



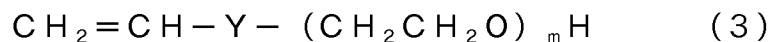
(式(2)において、Qは水素原子、メチル基又はエチル基であり、R¹は炭素数10～14の直鎖アルキル基であり、nは9～11の整

数である。)

[請求項6] 前記式(2)において、Qが水素原子であり、R¹が炭素数11～12の直鎖アルキル基であり、nが9～10である請求項5に記載の含フッ素ポリマー水性分散液の製造方法。

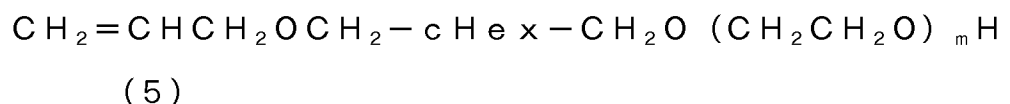
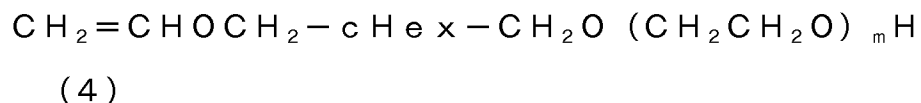
[請求項7] 前記全ポリオキシエチレンアルキルエーテルの含有量が、モノマー混合物の100質量部に対して0.1～5質量部である請求項1～6のいずれか一項に記載の含フッ素ポリマー水性分散液の製造方法。

[請求項8] 前記式(1)で表される親水性マクロモノマーが、下記式(3)で表されるモノマーである請求項1～7のいずれか一項に記載の含フッ素ポリマー水性分散液の製造方法。



(式(3)において、Yは脂環基を含む2価の連結基を表し、mは2～40の整数である。)

[請求項9] 前記親水性マクロモノマーが、下記式(4)及び(5)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項8に記載の含フッ素ポリマー水性分散液の製造方法。



(式(4)及び(5)において、cHexはシクロヘキシレン基を表し、mは2～40の整数である。)

[請求項10] 前記モノマー混合物が、前記フルオロオレフィン20～80モル%と、前記親水性マクロモノマー0.1～25モル%とを含み、

得られる含フッ素ポリマーが、含フッ素ポリマー中の全繰返し単位に対して、前記フルオロオレフィンに基づく繰返し単位の割合が20～80モル%であり、前記親水性マクロモノマーに基づく繰返し単位の割合が0.1～25モル%である請求項1～9のいずれか一

項に記載の含フッ素ポリマー水性分散液の製造方法。

[請求項11] 前記モノマー混合物が、さらに架橋性基を有するモノマーを0.1～25モル%含み、

得られる含フッ素ポリマーが、含フッ素ポリマー中の全繰り返し単位に対して前記架橋性基を有するモノマーに基づく繰り返し単位の割合が0.1～25モル%である請求項1～10のいずれか一項に記載の含フッ素ポリマー水性分散液の製造方法。

[請求項12] 前記架橋性基を有するモノマーが、水酸基を有するモノマーである請求項11に記載の含フッ素ポリマー水性分散液の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/065084

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F290/06(2006.01) i, C08F214/18(2006.01) i, C08F216/16(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)

C08F290/06, C08F214/18, C08F216/16

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
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	JP 2000-129195 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 09 May 2000 (09.05.2000), claim 1; paragraphs [0021], [0031] to [0038], [0044] to [0053], [0058], [0061], [0101] to [0129] & JP 2000-128934 A & JP 2000-128935 A & JP 2000-128936 A & JP 2000-129193 A & JP 2000-129194 A & US 6610788 B1 & EP 1160298 A1 & WO 2000/011094 A1	1-12
A	JP 11-246611 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 14 September 1999 (14.09.1999), paragraphs [0058] to [0075] (Family: none)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 August, 2013 (12.08.13)

Date of mailing of the international search report
20 August, 2013 (20.08.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/065084

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 05-320533 A (The Inctec Inc.), 03 December 1993 (03.12.1993), paragraph [0017] (Family: none)	1-12
A	JP 07-053646 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 28 February 1995 (28.02.1995), claims 1 to 3; paragraphs [0013] to [0015], [0021], [0035], [0036], [0044] to [0049] (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F290/06 (2006.01) i, C08F214/18 (2006.01) i, C08F216/16 (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. C08F290/06, C08F214/18, C08F216/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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	JP 2000-129195 A (旭硝子株式会社) 2000.05.09 請求項 1、【0021】、【0031】-【0038】、【0044】-【0053】、【0058】、【0061】、 【0101】-【0129】 & JP 2000-128934 A & JP 2000-128935 A & JP 2000-128936 A & JP 2000-129193 A & JP 2000-129194 A & US 6610788 B1 & EP 1160298 A1 & WO 2000/011094 A1	1-12

☒ 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

1 2 . 0 8 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 0 . 0 8 . 2 0 1 3

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)

中村 英司

4 J

4 7 7 2

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	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
A	JP 11-246611 A (旭硝子株式会社) 1999.09.14 【0058】 - 【0075】 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 05-320533 A (ザ・インクテック株式会社) 1993.12.03 【0017】 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 07-053646 A (旭硝子株式会社) 1995.02.28 請求項 1-3、【0013】 - 【0015】、【0021】、【0035】、【0036】、【0044】 - 【0049】 (ファミリーなし)	1-12