(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
2002 年2 月7 日 (07.02.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/10237 A1

(51) 国際特許分類[7]: C08F 259/08, 2/44

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/06461

(22) 国際出願日: 2001 年7 月26 日 (26.07.2001)

(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2000-226446 2000 年7 月27 日 (27.07.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒100-8405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石田 徹 (ISHIDA, Toru) [JP/JP]. 一國尚美 (ICHIKUNI, Naomi) [JP/JP]; 〒290-8566 千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 泉名謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 鳥本鋼業ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (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

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) **Title:** AQUEOUS FLUOROCOPOLYMER DISPERSION

(54) 発明の名称: フッ素系共重合体の水性分散液

(57) **Abstract:** An aqueous fluorocopolymer dispersion which is improved in stability and film-forming properties and gives a coating film improved in mechanical strength, transparency, water resistance, and strain resistance. A fluorocopolyemr containing vinyl monomer units having a reactive group is compounded or mixed as a base with, e.g., a (meth)acrylic ester having a reactive group which reacts with that reactive group to form a bond. Thus, a stabilized aqueous fluorocopolymer dispersion is obtained.

(57) 要約:

水性分散液の安定性、造膜性、塗膜の機械的強度や透明性、耐水性、耐汚染性が向上したフッ素系共重合体の水性分散液を提供する。

反応性基を有するビニル単量体に基づく重合単位を含むフッ素系共重合体をベースとし、上記反応性基と反応して結合を生ずる反応性基を含有する（メタ）アクリル酸エステル等で複合化処理するか、混合処理してフッ素系共重合体の安定した水性分散液とする。

WO 02/10237 A1

明 細 書

フッ素系共重合体の水性分散液

＜技術分野＞

本発明は、フッ素系共重合体の水性分散液に関する。

＜背景技術＞

従来、フッ化ビニリデン系樹脂は、耐候性、耐熱性、耐薬品性が良好であり高温で溶剤に溶解するため焼き付け型の塗料として広く使用されている。このフッ化ビニリデン系樹脂としては、フッ化ビニリデン単独重合体やフッ化ビニリデンとフルオロオレフィン（テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレンなど）との共重合体が提案されている。

また、フルオロオレフィンとシクロヘキシルビニルエーテル及びその他各種の単量体との共重合体は、室温で有機溶剤に可溶であり、塗料として用いた場合に透明で高光沢を有し、しかも高耐候性、撥水撥油性、耐汚染性、非粘着性などの優れた特性を備えた塗膜を与えることが知られており（ 例えば、特開昭55-44083号公報を参照。 ）、建築などの内装用、外装用の耐候性塗料の分野で使用が増大しつつある。

一方、近年、大気汚染等環境保全上などの観点から有機溶剤の使用の規制が強まりつつあり、有機溶剤を用いない水性塗料や粉体塗料に対する社会的要望が高まっている。

かかる観点からフッ素系樹脂についても水性分散化の検討がなされており、フッ化ビニリデン系樹脂では、フッ化ビニリデン系樹脂粒子の存在下にアクリルモノマを乳化重合させる方法（例えば、特開平3-8884号公報、特開平4-325509号公

報等を参照。）が提案されている。

また、フルオロオレフィンとシクロヘキシルビニルエーテル及びその他各種の単量体との共重合体についても水性分散化の検討がなされており、乳化重合で製造できることが報告されている（例えば、特開昭57-34107号公報、特開昭61-231044 号公報等を参照。）。さらに、親水性部位を有するマクロモノマに基づく重合単位を必須構成成分とする含フッ素共重合体が水に分散された水性分散液が提案されている（例えば、特開平2-225550号公報を参照。）。この水性分散液は、造膜性に優れ、かつ塗膜の機械的強度も良好であり、また乳化剤や親水性有機溶剤を用いなくても製造することが可能であることが報告されている。

しかしながら、フッ化ビニリデン系樹脂の水性分散液については、水性分散液の安定性は、必ずしも良好ではなく、また樹脂の結晶性のために塗膜の透明性が劣っていたり、これを改良するために結晶性を落とした場合には、塗膜のガラス転移温度が低すぎて耐汚染性が悪くなるという問題があった。アクリルモノマをシード重合することでこれらの問題点はある程度改善されるが、充分ではない。また造膜性についても問題があった。

さらに、当該フッ化ビニリデン系樹脂は、フルオロオレフィンとの共重合体のみで構成されるとコストが高くなってしまうし、フルオロオレフィンとシクロヘキシルビニルエーテル及びその他各種の単量体との共重合体については、塗膜の透明性・造膜性は良好で充分実用可能であるものの、液状のモノマを使用するため、僅かながら塗膜にタックが生じると言う点で更なる改良が望まれていた。

本発明者らは、フルオロオレフィン及びエチレン、プロピレンなどのフッ素系共重合体と（メタ）アクリル酸エステル系共重合体の複合化された水性分散液が上記の問題点を基本的に解決しうることを提案した（例えば、特開平12-128934号公報等を参照。）が、フッ素系共重合体と（メタ）アクリル酸エステル系共重合体の相溶性が必ずしも充分ではなく、用途によっては、２００℃程度の高温で

の焼き付け条件で塗膜の白化が生じる場合があった。

本発明は、前述の従来技術の有する問題点を解決しようとするものであり、水性分散液の安定性や造膜性、フッ素系共重合体塗膜の機械的強度に優れ、塗膜の耐候性、耐水性、耐汚染性、透明性が向上したフッ素系共重合体の水性分散液を提供することを目的とする。

＜発明の開示＞

本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、本発明に従えば、以下の発明が提供される。

（1）（a）フルオロオレフィンに基づく重合単位、（b）プロピレンに基づく重合単位、（c）エチレンに基づく重合単位及び／又は（d）ブチレンに基づく重合単位、及び（e）反応性基を有するビニル単量体に基づく重合単位を含むフッ素系共重合体（A）の粒子１００質量部の存在下に、（g）前記（e）の反応性基と反応して結合を生じさせることができる（メタ）アクリル酸及び／又は（h）前記（e）の反応性基と反応して結合を生じさせることができる反応性基を有するアルキル基の炭素数が１～１８の（メタ）アクリル酸アルキルエステルが含まれるラジカル重合性の単量体混合物５～２００質量部を乳化重合して得られることを特徴とするフッ素系共重合体の水性分散液。

（2）（a）フルオロオレフィンに基づく重合単位、（b）プロピレンに基づく重合単位、（c）エチレンに基づく重合単位及び／又は（d）ブチレンに基づく重合単位、及び（e）反応性基を有するビニル単量体に基づく重合単位を含むフッ素系共重合体（A）の１００質量部の水性分散液に、（g）前記（e）の反応性基と反応して結合を生じさせることができる（メタ）アクリル酸及び／又は（h）前記（e）の反応性基と反応して結合を生じさせることができる反応性基を有するアルキル基の炭素数が１～１８の（メタ）アクリル酸アルキルエステル

が含まれるラジカル重合性の単量体混合物を乳化重合して得られる共重合体（B）の５～２００質量部の水性分散液を混合して得られることを特徴とするフッ素系共重合体の水性分散液。

上記（1）のフッ素系共重合体の水性分散液は、後述する「複合化処理」によるフッ素系共重合体の水性分散液であり、（2）は「混合処理」によるフッ素系共重合体の水性分散液である。

＜発明を実施するための最良の形態＞

以下、本発明の好ましい実施の形態を詳細に説明する。

本発明においては、（a）フルオロオレフィンに基づく重合単位、（b）プロピレンに基づく重合単位、（c）エチレンに基づく重合単位及び／又は（d）ブチレンに基づく重合単位及び（e）反応性基を有するビニル単量体に基づく重合単位を含むフッ素系共重合体（A）を、処理のベースとなる共重合体として使用する。なお、このベースとなる共重合体には、さらに（f）その他共重合可能な単量体に基づく重合単位を含んでいてもよい。

このベースとなるフッ素系共重合体（A）としては、下記単量体に基づく重合単位（以下、その単量体名で示す）の組成割合で構成されるのが好ましい。すなわち、

（a）フルオロオレフィン	２０～８０モル%、
（b）プロピレン	２～７０モル%、
（c）エチレン	（５）～（７０）モル%、
（d）ブチレン	（５）～（７０）モル%、
（e）反応性基を有するビニル単量体	０．５～２０モル%、
（f）その他共重合可能な単量体	０～５０モル%。

この組成割合はさらに好ましくは、

（ａ）フルオロオレフィン　３５～６５モル％、
（ｂ）プロピレン　４～５５モル％、
（ｃ）エチレン　（８）～（６０）モル％、
（ｄ）ブチレン　（８）～（６０）モル％、
（ｅ）反応性基を有するビニル単量体　０．５～１０モル％、
（ｆ）その他共重合可能な単量体　０～３０モル％。

最も好ましくは、

（ａ）フルオロオレフィン　４０～６０モル％、
（ｂ）プロピレン　６～３５モル％
（ｃ）エチレン　（１０）～（３５）モル％、
（ｄ）ブチレン　（１０）～（３５）モル％。
（ｅ）反応性基を有するビニル単量体　１～１０モル％、
（ｆ）その他共重合可能な単量体　０～２０モル％。

ここで重合単位（ｃ）エチレンと（ｄ）ブチレンについての組成割合がカッコつきで（５）、（８）、（１０）等と表記されているのは次のような意味である。すなわち、請求項で規定されているように、（ｃ）と（ｄ）のうち少なくとも一方は必ず含まれ、他方は、全く含まれなくても良いが、（５）、（８）、（１０）等は、その場合の当該含有される（ｃ）又は（ｄ）成分単独の含有量を示す。なお、（ｃ）と（ｄ）の両者が共に含有される場合は、（５）、（８）、（１０）は両成分の合計の含有量を示す。

本発明における上記フッ素系共重合体をベースとして用いる場合、フルオロオレフィンに基づく重合単位（ａ）の割合があまり少なすぎると耐候性に劣り、また多すぎると耐候性の向上に比較してコストが高くなり好ましくない。これらを勘案して上記範囲が選択される。

また、プロピレンに基づく重合単位（ｂ）の割合が少なすぎるとフッ素系共重

合体がゴム状になって塗膜の硬度が不足し、多すぎると融点が高くなりすぎるため、塗膜の柔軟性が不足する。これらにより上記範囲が選択される。

上記したように、エチレンに基づく重合単位（ｃ）とブチレンに基づく重合単位（ｄ）は、同時に使用してもよく、またどちらか一方だけを使用してもよいが、少なくとも一方は必ず使用する。（ｃ）及び／又は（ｄ）の割合が少なすぎると、融点が高くなりすぎ、また塗膜の結晶化が大きく透明度が低下する。逆に多すぎると、フッ素系共重合体がゴム状になり硬度が不足する。これらを考慮して上記範囲が好ましいものとして選択される。

また、反応性基を有するビニル単量体に基づく重合単位（ｅ）の割合が少なすぎると塗膜の透明性が低下し、多すぎると水性分散液が不安定になるので好ましくない。これらにより上記範囲が選択される。

なお、重合単位（ｆ）は、前述したように必須成分ではなく、全く含有されていなくても基本的には使用可能であるが、ガラス転移点など諸物性を制御するために、目的によっては含有することが好ましい場合がある。この場合は、上記範囲よりも多すぎると塗膜の耐候性が劣るため好ましくない。

本発明において、（ａ）のフルオロオレフィンとしては、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、トリフルオロプロピレン、テトラフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロブチレン、ペンタフルオロブチレン等のフッ素原子を含む炭素数２～４程度のフルオロオレフィンが好ましく、特にパーフルオロオレフィンが好ましい。最も好ましくは、テトラフルオロエチレンである。なお、フッ素原子とともに塩素原子等の他のハロゲン原子を含んでいてもよい。

また、本発明において、（ｄ）のブチレンとしては、１－ブチレン、２－ブチレン及びイソブチレンが使用可能であり、入手のし易さの点でイソブチレンが最

も好ましい。なお、これらの混合物であってもよい。

本発明においては、ベースとなるフッ素系共重合体粒子（A）中に（e）反応性基を有するビニル単量体に基づく重合単位を含むことを一つの特徴としているが、かかる（e）の反応性基を有するビニル単量体としては、カルボキシル基、エポキシ基、加水分解性シリル基、水酸基及びアミノ基からなる群より選ばれる少なくとも一つの官能基を有するものであるものが好ましい。カルボキシル基を有する単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、１０―ウンデセン酸、９－オクタデセン酸（オレイン酸）、フマール酸、マレイン酸のごとき不飽和脂肪酸等のカルボキシル基を有する単量体や、式（1）、（2）で表されるカルボン酸基含有単量体などが例示される。

$$CH_2=CHOR^1\ OCOR^2\ COOM \qquad (1)$$

$$CH_2=CHCH_2\ OR^3\ OCOR^4\ COOM \qquad (2)$$

（式中、R^1 、R^3 は、炭素数２～１５の二価の炭化水素基、R^2 、R^4 は、飽和あるいは不飽和の直鎖状または環状の二価の炭化水素基、Mは、水素原子、炭化水素基、アルカリ金属又は窒素原子含有基である。）

また、エポキシ基を含有する単量体としては、グリシジルビニルエーテルなど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など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など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などが例示される。

加水分解性シリル基を含有する単量体としては、トリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、γ－（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ－（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、γ－（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ－（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリイソプロペニルオキシシラン等の加水分解性シ

リル基含有エステルなどが例示される。加水分解性シリル基を含有する重合単位は、これら加水分解性シリル基を含有する単量体を共重合することにより導入できる。

水酸基を含有する単量体としては、２－ヒドロキシエチルビニルエーテル、４－ヒドロキシブチルビニルエーテル、クロトン酸２－ヒドロキシエチル、２－ヒドロキシエチルアリルエーテル、アリルアルコール、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキプロピル、（メタ）アクリル酸４－ヒドロキシブチル等が挙げられ、またアミノ基を含有する単量体としては、（メタ）アクリル酸ジエチルアミノエチルエステル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチルエステル等が挙げられる。

本発明のフッ素系共重合体は、ベースとなるフッ素系共重合体（A）において、上記（ａ）～（ｅ）の単量体に基づく重合単位に加えて、（ｆ）その他共重合可能な単量体に基づく重合単位を含む共重合体であってもよい。

この（ｆ）単量体は、例えばビニルエステル、ビニルエーテル、イソプロペニルエーテル、（メタ）アクリル酸エステル、クロトン酸エステル及びアリルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも一つの単量体である。当該単量体に基づく重合単位が含まれていると、ガラス転移点の制御が容易になったり、硬化剤などの塗料添加剤との親和性が向上したり、塗膜の硬度や光沢値が向上する場合があるため、用途によっては必要となる場合がある。なお、（ｆ）この共重合可能な単量体に基づく重合単位が多すぎると塗膜にタックが生じる。

従って、最も好ましい（ｆ）成分に基づく重合単位の含量は、すでに述べたように０～２０モル％である。

上記ビニルエステルとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ステアリン酸ビニルなどが挙げられる。またビニルエーテルとしては、メチルビニルエーテル、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、シクロヘキシルビニルエーテルなどが挙げられる。イソプロペニルエーテルとしては、メチルイソプロペニルエーテル、エチルイソプロペニルエーテル、プロピルイソプロペニルエーテル、ブチルイソプロペニルエーテル、シクロヘキシルイソプロペニルエーテルなどが挙げられる。

一方（メタ）アクリル酸エステルとしては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ｎ－ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸ｔ－ブチル、（メタ）アクリル酸ｎ－アミル、（メタ）アクリル酸イソアミル、（メタ）アクリル酸ｎ－ヘキシル、（メタ）アクリル酸イソヘキシル、（メタ）アクリル酸２―エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ラウリル等を挙げることができる。

クロトン酸エステルとしては、クロトン酸メチル、イソクロトン酸メチル、クロトン酸エチル、イソクロトン酸エチル、クロトン酸プロピル、クロトン酸イソプロピル、クロトン酸イソブチル、クロトン酸ｔ－ブチル、クロトン酸ｎ－ヘキシル、クロトン酸イソヘキシル等を挙げることができる。またアリルエーテルとしては、エチルアリルエーテル、プロピルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、イソブチルアリルエーテルなどが挙げられる。

本発明の水性分散液においては、上記のベースとなるフッ素系共重合体（Ａ）に対し、（ｅ）の反応性基と反応して結合を生じさせうる反応性基を有する（メタ）アクリル酸エステル等により（ｉ）複合化処理、又は（ii）混合処理を行うものである。

ここで（ｉ）「複合化処理」とは、ベースとなるフッ素系共重合体（Ａ）の粒子の存在下に、反応性基を有する（メタ）アクリル酸エステル等を主成分とする単量体混合物を乳化重合するものである。すなわち、当該粒子をシード粒子とするアクリルシード重合によって、フッ素系／（メタ）アクリル酸エステル系の複

合化された粒子の水性分散液とするものである。本発明においては、各々の共重合体に互いに結合可能な反応性基を含んでいるので、乳化重合時に一部又は全部の共重合体同士が結合し、その相分離が抑制される。従って、上記複合化された粒子のモルフォロジーは、フッ素系共重合体／（メタ）アクリル酸エステル系共重合体の相溶性や結合の度合いによって、所謂コア・シェル型である場合、ミクロ相分離している場合、粒子内で相溶化している場合がある。これらのモルフォロジーの違いが当該水性分散液から得られる塗膜の物性に与える影響は完全には明らかではないが、いずれのモルフォロジーにおいても、結合が生じているため、相分離が抑制されると考えられる。

また、上記水性分散液を塗料バインダーとして使用して形成される塗膜は、塗布した塗膜が加熱され水系溶媒が乾燥除去される際に両共重合体の反応性基が更に結合を生じて強く融合すると考えられる。従って、全く結合を生じないフッ素系／（メタ）アクリル酸エステル系の粒子の水性分散液から得られる塗膜と比較した場合に、ベースとなるフッ素系共重合体の耐候性等の特性を保持したまま、塗膜の透明性、機械的強度等をより向上させることができると考えられる。

一方、（ii）「混合処理」とは、反応性基を有する（メタ）アクリル酸エステル等を主成分とする単量体混合物を乳化重合して（メタ）アクリル酸エステル系共重合体（B）の水性分散液を調製し、この水性分散液を、上記のベースとなるフッ素系共重合体（A）の水性分散液に加えてよく混合せしめることにより、ベースとなるフッ素系共重合体（A）の粒子と（メタ）アクリル酸エステル系共重合体（B）の粒子が均一によく分散・混合されたフッ素系共重合体の水性分散液とするものである。

上記混合処理して得られる本発明の水性分散液を、塗料バインダーとして使用して形成される塗膜は、塗布した塗膜が加熱され水系溶媒が乾燥除去される際に両共重合体の反応性基が結合を生じて強く融合すると考えられる。従って得られ

る塗膜は、相分離が防止されて、透明性に優れ、フッ素系共重合体の耐候性等の特性を保持したまま、塗膜の透明性、機械的強度等をより向上させることができると考えられる。

これは、フッ素系共重合体と（メタ）アクリル酸エステル系共重合体との間に反応性基が導入されておらず、なんら結合が生じないような場合には、その水性分散液から得られる塗膜を、例えば２００℃以上に加熱すると相分離が生じ白化が進行するのに対し、本発明においては、加熱の過程で相分離をくい止める結合が形成されるため、透明性が保持されることから明らかである。なお、透明性の点からは、複合化処理した場合がもっとも好ましい。

本発明において、複合化処理又は混合処理するのに使用する（メタ）アクリル酸エステル等は、（ｇ）前記（ｅ）の反応性基と反応して結合を生じさせることができる（メタ）アクリル酸及び／又は（ｈ）前記（ｅ）の反応性基と反応して結合を生じさせることができる反応性基を有するアルキル基の炭素数が１～１８の（メタ）アクリル酸アルキルエステルが含まれるラジカル重合性の単量体混合物である。

（メタ）アクリル酸以外の（ｈ）反応性基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、アルキル基の炭素数が１～１８のものであり、反応性基としては、カルボキシル基、エポキシ基、加水分解性シリル基、水酸基及びアミノ基からなる群より選択される。カルボキシル基を含有するものとして、２－カルボキシルエチル（メタ）アクリル酸等のオキシカルボン酸と（メタ）アクリル酸とのエステルが挙げられ、エポキシ基を含有するものとしては、（メタ）アクリル酸グリシジルが挙げられ、加水分解性シリル基を含有するものとしては、γ－（メタ）アクリロイルトリメトキシシラン、γ－（メタ）アクリロイルトリエトキシシラン、γ－（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ－（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、γ－（メタ）アク

リロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ－（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリイソプロペニルオキシシラン等が挙げられ、水酸基を含有するものとしては、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキプロピル、（メタ）アクリル酸４－ヒドロキシブチル等が挙げられ、アミノ基を含有するものとしては、（メタ）アクリル酸ジエチルアミノエチルエステル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチルエステル等が挙げられる。

ベースとなるフッ素系共重合体（A）の（e）反応性基との組み合わせは、結合が形成される組合せであればいずれでもよく、例えばカルボキシル基に対しては、エポキシ基、水酸基又はアミノ基であり、加水分解性シリル基に対して加水分解性シリル基が好ましい。フッ素系共重合体（A）の（e）反応性基と（メタ）アクリル酸エステル系共重合体（B）の（h）反応性基の当量の比率は、１：２～２：１であり、特にほぼ１：１であることが最も透明性向上の効果が高く、好ましい。

また、本発明においては、（g）（メタ）アクリル酸及び／又は（h）上記反応性基を有する（メタ）アクリル酸エステルと共に、これらと共重合可能な単量体を共重合する。この場合に当該共重合可能な単量体の全単量体混合物中における割合は、３０モル～９９モル％、好ましくは５０モル～９５％である。当該共重合可能な単量体がこれより少ないと水性分散液が不安定になり、また多すぎると塗膜の透明性が損なわれる。

このような（g）（メタ）アクリル酸及び／又は（h）上記反応性基を有する（メタ）アクリル酸エステルと共重合可能な単量体としては、アルキル基の炭素数が１～１８の（メタ）アクリル酸エステルが好ましく、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ｎ－ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸ｔ－ブチル、（メタ）アクリル酸ｎ－アミル、（メタ）アクリル酸イソアミル、

（メタ）アクリル酸ｎ－ヘキシル、（メタ）アクリル酸イソヘキシル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ラウリル等を挙げることができる。このうち、特に炭素数１～６のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステルが好ましい。

（ｇ）（メタ）アクリル酸及び／又は（ｈ）上記反応性基を有する（メタ）アクリル酸エステルが含まれる共重合体の量は、ベースとなるフッ素系共重合体（Ａ）１００質量部あたり、５～２００質量部、好ましくは１０～１００質量部、更に好ましくは２０～５０質量部である。従って、上記複合化処理を行う場合は、フッ素系共重合体（Ａ）１００質量部の存在下に、例えば反応容器に５～２００質量部の（メタ）アクリル酸及び／又は反応性基を有する（メタ）アクリル酸エステルが含まれる単量体を仕込み、乳化重合を行わせることになる。また、混合処理の場合は、（メタ）アクリル酸及び／又は反応性基を有する（メタ）アクリル酸エステルが含まれる単量体を乳化重合して得られる共重合体（Ｂ）の例えば５～２００質量部の水性分散液と、フッ素系共重合体（Ａ）の１００質量部の水性分散液を混合すればよい。

以上の場合、（ｇ）（メタ）アクリル酸及び／又は（ｈ）反応性基を有する（メタ）アクリル酸エステルが含まれる共重合体（Ｂ）の乳化重合条件や共重合体の水性分散液の製造方法は、後記するフッ素系共重合体に関する乳化重合の条件に準じて採用できる。

当該フッ素系共重合体と、（メタ）アクリル酸及び／又は反応性基を有する（メタ）クリル酸エステルが含まれる共重合体との複合化処理又は混合処理された水性分散液の最低造膜温度（ＭＦＴ）の範囲は、好ましくは０～８０℃であり、更に好ましくは２０～７０℃である。ＭＦＴが低すぎると塗膜にタックが残り、ＭＦＴが高すぎると冬場の乾燥性が悪くなる。

本発明の水性分散液は、フッ素系共重合体の粒子が乳化剤で水中に安定的に分

散されたものである。乳化剤としては、ノニオン性乳化剤やアニオン性乳化剤を単独でまたは併用して用いることができる。ノニオン性乳化剤としては、アルキルフェノールエチレンオキシド付加物、高級アルコールエチレンオキシド付加物、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロックコポリマなどを例示しうる。アニオン性乳化剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、高級脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸エステル塩、リン酸エステル塩などを例示しうる。

また、上記乳化剤は、基本的には、乳化重合を行わしめる際に、仕込みの単量体に添加して使用されるが、乳化重合後の水性分散液に、重合時に使用したものと同種の乳化剤及び／又は異種の乳化剤を添加して使用してもよい。

ここで重合後の水性分散液に添加する乳化剤としては、上記の乳化剤の他にジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ジノニルスルホコハク酸ナトリウムなどのジアルキルスルホコハク酸のアルカリ金属塩、およびこれらとエチレングルコール、プロピレングリコールなどのアルキレングリコールとの組み合わせなどが例示される。これらジアルキルスルホコハク酸のアルカリ金属塩およびアルキレングルコールを添加すると上記水性分散液の機械的安定性・熱的安定性が改善される。

本発明において、ベースとなるフッ素系共重合体（A）を得る乳化重合、及び複合化処理や混合処理における（メタ）アクリル酸エステル等の乳化重合では、乳化重合の開始は、通常の乳化重合の開始と同様に重合開始剤の添加により行われる。重合開始剤としては、通常のラジカル開始剤を用いることができるが、特に水溶性開始剤が好ましく採用され、具体的には、過硫酸アンモニウム塩などの過硫酸塩、過酸化水素あるいはこれらと亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウムなど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、硫酸銀などを共存させた系の無機系開始剤、またはジコハク

酸パーオキシド、ジグルタル酸パーオキシドなど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などの有機系開始剤が例示される。

重合開始剤の使用量は、その種類、乳化重合条件などに応じて適宜変更可能できるが、通常は乳化重合させるべき単量体１００質量部あたり０．００５～０．５質量部程度が好ましい。また、これらの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してもよい。

また乳化物のｐＨを上昇させる目的で、ｐＨ調整剤を用いてもよい。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などの無機塩基およ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などの有機塩基類などが例示される。

ｐＨ調整剤の添加量は、通常乳化重合媒体１００質量部あたり０．０５～２質量部程度、好ましくは０．１～２質量部程度である。なお、ｐＨの高い方が重合速度が速くなる傾向がある。

また、乳化重合開始温度は、重合開始剤の種類に応じて適宜最適値が選定されるが、通常は０～１００℃、特に１０～７０℃程度が好ましく採用される。重合温度は、２０～１２０℃程度、特に３０～７０℃程度である。また反応圧力は、適宜選定可能であるが、通常は０．１～１０ＭＰａ、特に０．２～５ＭＰａ程度を採用するのが望ましい。

本発明における乳化重合操作は、撹拌機、単量体等の反応原料供給装置、加熱／冷却装置、温度／圧力制御装置等を備えた撹拌槽型の反応容器で行うことが好ましい。この場合、単量体、水、乳化剤、重合開始剤などの添加物を、反応容器中にそのまま一括仕込みして重合してもよいが、分散粒子の粒子径を小さくして分散液の安定性及び塗膜の光沢などの諸物性を向上させる目的で、重合開始剤を

添加する以前に、超微粒化能力を有しマイクロエマルションの調製が可能な、ホモジナイザなどの乳化撹拌装置を用いて前乳化させ、その後に開始剤を添加して重合してもよい。なお、単量体は、その全量を一括して反応容器に装入する方法、単量体の全量を連続して装入する方法、単量体全量を分割して装入する方法、単量体の一部を仕込んで先ず反応させた後、残りを分割してあるいは連続して装入する方法等種々の方法が採用できる。また、分割添加する場合、単量体組成は異なってもよい。

また、ガス状の単量体、例えばテトラフルオロエチレン、エチレン、プロピレン等を反応容器に導入し、これを容器中に仕込まれた水系溶媒中の（メタ）アクリル酸エステル等と反応させる場合、ガス状単量体は、一旦当該水系溶媒中に溶解する必要がある。当該単量体の水系溶媒へのガス吸収能を更に改善するために、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、イソブタノール、ｔ－ブタノールなどのアルコール類；エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルキレングリコール類などの親水性有機化合物を、重合時に当該溶媒中に添加してもよい。この場合の添加量は、水系溶媒の水に対して、０．１～１０質量％使用することが好ましい。更に好ましくは１～５質量％である。

添加量がこれよりも少ないとガス吸収効果が小さく、また多すぎると揮発性の有機化合物の含有量が多くなって環境保全上好ましくない。

なお、混合処理を行う装置としては、通常の撹拌機を備えた容器中に、ベースとなるフッ素系共重合体（Ａ）の水性分散液と反応性基を有する（メタ）アクリル酸エステル系共重合体の水性分散液を装入して両者を撹拌混合すればよいのである。なお、かかる混合を行うための容器としては、乳化重合に使用した反応容器を使用することも可能である。また、両者をより充分均一に分散するために、上記したホモジナイザタイプの装置により混合してもよい。

本発明の水性分散液は、塗料バインダーとしてそのままでも水性塗料として使

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、消泡剤、顔料分散剤、造膜助剤、増粘剤、ハジキ防止剤、皮バリ防止剤、硬化剤など通常水性塗料に添加される添加剤を混合してもよい。更に、アルミニウムペースト等のメタリック顔料を使用してもよい。着色剤としては、染料、有機顔料、無機顔料などが例示される。可塑剤としては、従来公知のもの、例えばジオクチルフタレートなどの低分子量可塑剤、ビニル重合体可塑剤、ポリエステル系可塑剤などの高分子量可塑剤などが挙げられる。造膜助剤としては、ジプロピレングリコールーｎ－ブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールモノアルキルエーテルや有機酸エステル等が使用される。
また、硬化剤としては、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水添トリレンジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネートなどの多価イソシアネートなどを骨格とし、親水基、例えばオキシエチレン基を有する自己乳化型のポリイソシアネート等が使用される。例えばオキシエチレン基を有する住友バイエルウレタン社製のバイヒジュールＴＰＬＳ－２０３２、日本ポリウレタン社製のＤＣ－３９００、ＤＣ－３９０１、ＤＣ－３７１２等がこれに該当する。

さらにまた、水性分散液の安定性を向上させるため、これにｐＨ調整剤を添加してもよい。かかるｐＨ調節剤としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、0-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およびトリエチルアミン、トリエタノールアミン等の有機塩基類、アンモニアなどが例示される。

＜実施例＞

以下に合成例、実施例を掲げて本発明を具体的に説明するが、かかる実施例などにより本発明は何ら限定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。

（合成例１）

（1）内容積２．５Ｌのステンレス製撹拌機付きオートクレーブに、イオン交換水８６０ｇ、（ｅ）１０－ウンデセン酸３５ｇ、フッ素系のアニオン性乳化剤（ＦＣ－１４３：住友３Ｍ社製）４．７５ｇ、ノニオン性乳化剤（Ｎ－１１１０；日本乳化剤社製）２．２ｇ及びｔ―ブタノール４６．６ｇを仕込み、真空ポンプによる脱気、窒素ガスによる加圧を繰り返して空気を除去した。

次に、（ａ）テトラフルオロエチレン７２ｇ、（ｂ）プロピレン１．１ｇ及び（ｃ）エチレン１．４ｇをオートクレーブ中に導入した。

オートクレーブ内の温度が７０℃に達した時点で、圧力１．３４ＭＰａを示した。その後、過硫酸アンモニウムの２５％水溶液２ｍＬを添加し、反応を開始させた。圧力の低下に伴い加圧して圧力を維持しつつ、（ａ）テトラフルオロエチレン５０モル％、（ｂ）プロピレン２５モル％、（ｃ）エチレン２５モル％の混合ガス５５０．５ｇを連続的に加え反応を続行させた。なお、反応進行中、過硫酸アンモニウム２５％水溶液３０ｍＬを連続的に加えた。

（2）８時間後、混合ガスの供給を停止しオートクレーブを水冷して室温に達した後、未反応モノマをパージし、オートクレーブを開放して固形分濃度４０．１質量％の水性分散液を得た。これに含まれる共重合体の^{13}Ｃ－ＮＭＲによる組成分析の結果は、（ａ）テトラフルオロエチレンに基づく重合単位５２モル％、（ｂ）プロピレンに基づく重合単位２６モル％、（ｃ）エチレンに基づく重合単位１９モル％及び（ｅ）１０－ウンデセン酸に基づく重合単位３モル％であった。

（合成例２）

（1）内容積２．５Ｌのステンレス製撹拌機付きオートクレーブに、イオン交換水８５０ｇ、（ｅ）アクリル酸４９ｇ、炭酸カリウム（K_2CO_3）２．２ｇ、ノニオン性乳化剤（Ｎ－１１１０；日本乳化剤社製）２．２ｇ、アニオン性乳化剤（ラウリル硫酸ナトリウム）１．１ｇ、ｔ―ブタノール４６．６ｇを仕込み、真空ポンプによる脱気、窒素ガスによる加圧を繰り返して空気を除去した。

次に、（ａ）テトラフルオロエチレン１８８ｇ、（ｂ）プロピレン９．９ｇ及び（ｃ）エチレン６．６ｇをオートクレーブ中に導入した。

オートクレーブ内の温度が７０℃に達した時点で圧力１．５４ＭＰａを示した。その後、過硫酸アンモニウムの２５％水溶液２ｍＬを添加し、反応を開始させた。圧力の低下に伴い圧力を維持しつつ、（ａ）テトラフルオロエチレン５０モル％、（ｂ）プロピレン４０モル％、（ｃ）エチレン１０モル％の混合ガス５３０ｇを連続的に加え反応を続行させた。なお、反応進行中、過硫酸アンモニウム２５％水溶液３０ｍＬを連続的に加えた。

（2）１０時間後、混合ガスの供給を停止しオートクレーブを水冷して室温に達した後、未反応モノマをパージし、オートクレーブを開放して濃度３９．５質量％の水性分散液を得た。これに含まれる共重合体の^{13}Ｃ－ＮＭＲによる組成分析の結果は、（ａ）テトラフルオロエチレンに基づく重合単位５２モル％、（ｂ）プロピレンに基づく重合単位３６モル％、（ｅ）エチレンに基づく重合単位９モル％及び（ｅ）アクリル酸に基づく重合単位３モル％であった。

（合成例３）

温度計、撹拌機、還流／冷却器を備えた内容量２００ｍＬのガラス製フラスコに合成例１で合成したの水性分散液７０ｇを仕込み（分散液中のフッ素系共重合体量は２８．１ｇ）８０℃になるまで加温した。８０℃に達した時点で、（ｈ）メタクリル酸グリシジル１．２ｇ、メタクリル酸メチル１０ｇ、ノニオン性乳化剤（Ｎ－１１１０；日本乳化剤社製）０．０４ｇ、アニオン性乳化剤（ラウリル

硫酸ナトリウム）０．０２ｇを１質量％水溶液で乳化した水性分散液を１時間かけて滴下した。その直後、過硫酸アンモニウムの２質量％水溶液１ｍＬを添加し反応を開始させ複合化処理を行った。反応時間３時間後にフラスコ内温度を９０℃に上げ更に１時間反応させて重合を完結させ、フッ素系共重合体とメタクリル酸エステル系共重合体が７１：２９（質量比）で、固形分濃度４０．８質量％のフッ素系共重合体の水性分散液１を得た。

（合成例４）

温度計、撹拌機、還流／冷却器を備えた内容量２００ｍＬのガラス製フラスコに合成例２で合成した水性分散液７０ｇを仕込み（分散液中のフッ素系共重合体量は２７．６ｇ）８０℃になるまで加温した。８０℃に達した時点で、（ｈ）メタクリル酸グリシジル１．２ｇ、メタクリル酸メチル１０ｇ、ノニオン性乳化剤（Ｎ－１１１０；日本乳化剤社製）０．０４ｇ、アニオン性乳化剤（ラウリル硫酸ナトリウム）０．０２ｇを１質量％水溶液で乳化した水性分散液を１時間かけて滴下した。その直後、過硫酸アンモニウムの２質量％水溶液１ｍＬを添加し反応を開始させ複合化処理を行った。反応時間３時間後にフラスコ内温度を９０℃に上げ更に１時間反応させて重合を完結させ、フッ素系共重合体とメタクリル酸エステル系共重合体が７０：３０（質量比）で、固形分濃度４０．４質量％のフッ素系共重合体の水性分散液２を得た。

（合成例５）

まず、混合処理を行うためのメタクリル酸系共重合体の水性分散液の調製を行った。温度計、撹拌機、還流／冷却器を備えた内容量３００ｍＬのガラス製フラスコにイオン交換水１５０ｍＬ、ノニオン性乳化剤（Ｎ－１１１０；日本乳化剤社製）０．０４ｇ、アニオン性乳化剤（ラウリル硫酸ナトリウム）０．０２ｇを仕込み、８０℃になるまで加温した。８０℃に達した時点で（ｈ）メタクリル酸グリシジル１５ｇとメタクリル酸メチル１３５ｇの混合液を１時間かけて滴下し

た。その直後、過硫酸アンモニウムの２質量％水溶液３ｍＬを添加し反応を開始させた。反応時間３時間後にフラスコ内温度を９０℃に上げ更に１時間反応させて重合を完結させ、（Ｂ）メタクリル酸エステル共重合体の水性分散液を得た。

この水性分散液３０ｇ（メタクリル酸エステル系共重合体が１５ｇ含まれる。）に合成例１で得られた水性分散液７０ｇ（フッ素系共重合体が２７．６ｇ含まれる。）を混合して目的のフッ素系共重合体の水性分散液３を得た。

（合成例６）

温度計、撹拌機、還流／冷却器を備えた内容量２００ｍＬのガラス製フラスコに合成例１で合成した水性分散液７０ｇを仕込み（分散液中のフッ素系共重合体量は２８．１ｇ）８０℃になるまで加温した。８０℃に達した時点でメタクリル酸メチル１０ｇ、メタクリル酸ｎ－ブチル１．２ｇ、ノニオン性乳化剤（Ｎ－１１１０；日本乳化剤社製）０．０４ｇ、アニオン性乳化剤（ラウリル硫酸ナトリウム）０．０２ｇを１質量％水溶液で乳化した水性分散液を１時間かけて滴下した。その直後、過硫酸アンモニウムの２質量％水溶液１ｍＬを添加し反応を開始させた。反応時間３時間後にフラスコ内温度を９０℃に上げ更に１時間反応させて重合を完結させ、フッ素系共重合体とメタクリル酸エステル系共重合体が７１：２９（質量比）で、固形分濃度４０．８質量％のフッ素系共重合体の水性分散液４を得た。

（実施例１～３、比較例１）

（1）上記合成例３～６により得られたフッ素系共重合体の水性分散液１～４の７１ｇ、造膜助剤５．４ｇ、増粘剤０．３ｇ、分散剤０．８ｇ、消泡剤０．６ｇ、イオン交換水１０．３ｇを用いてクリアー塗料配合を行った。なお、造膜助剤は、Ｃｓ－１２（チッソ社製）、増粘剤は、レオビスＣＲ（ヘキスト合成社製）、分散剤は、ノスコスパース４４－Ｃ（サンノプコ社製）、消泡剤は、ＦＳアンチフォーム９０（ダウコーニング社製）である。

(2)これらのクリアー塗料をアルミニウム板上に、乾燥膜厚４０μmとなるようにエアスプレーで塗布し、８０℃で３０分間乾燥し試験片を得た。これらの試験片について透明性、耐候性、耐水性および耐汚染性の試験を行った。

試験方法は、以下のとおりとした。

透明性：試験片を２００℃で１０分間加熱し、目視で完全に透明なものを○、やや白濁しているものを△、相当白濁しているものを×とした。

耐候性評価：Qパネル社製蛍光紫外線耐候性試験機を用いるＱＵＶ試験３０００時間後に著しく光沢が低下したものを×、光沢の低下があまりみられないものを○とした。

耐水性評価：６０℃の温水に１週間浸漬後、塗膜が剥離したものを×、剥離はしないがふくれが生じたものを△、異常が見られないものを○とした。

耐汚染性：屋外で南面４５°で１年間暴露を行い、保存板と水ぶき後の色差が５未満のものを○、５～１０のものを△、１０を超えるものを×とした。

機械的強度：上記のクリアー塗料を用いて得られる塗膜の機械的強度について、次のとおり評価した。すなわち、上記のクリアー塗料を、ガラス板上に乾燥膜厚４０μmとなるようにエアスプレーで塗布し、８０℃で３０分乾燥後ガラス板から塗膜のフィルムを引き剥がした。このフィルムの引張降伏伸び（単位：％）及び引張降伏強さ（単位：ＭＰａ）をＪＩＳ　Ｋ７１２７により測定した。値の高い方がそれぞれ基材の膨張収縮に対する追従性、基材の割れに対する抵抗性に優れる。

結果を表１に示した。

（表１）

	実施例１	実施例２	実施例３	比較例１
水性分散液	水性分散液１	水性分散液２	水性分散液３	水性分散液４
透明性	○	○	○	×
耐候性	○	○	○	○
耐水性	○	○	○	○
耐汚染性	○	○	○	△
引張降伏伸び	２３５	２２１	２３４	１２５
引張降伏強さ	６．６	７．８	６．４	２．４

＜産業上の利用の可能性＞

本発明のフッ素系共重合体の水性分散液は、機械的強度、透明性、耐候性、耐汚染性、耐水性の優れた塗膜を与えるものであり、耐候性水性塗料原料として極めて有用である。

また本発明のフッ素系共重合体の水性分散液を用いた水性塗料は、基本的に有機溶剤を使用しない安定な水性分散液をベースとするものであるから、溶剤規制などの制限を受けることなく、幅広い用途に適用が可能である。例えば、ガラス、金属、セメントなど外装用無機建材の耐候性塗装などに特に有用である。

請求の範囲

1．（a）フルオロオレフィンに基づく重合単位、（b）プロピレンに基づく重合単位、（c）エチレンに基づく重合単位及び／又は（d）ブチレンに基づく重合単位、及び（e）反応性基を有するビニル単量体に基づく重合単位を含むフッ素系共重合体（A）の粒子１００質量部の存在下に、（g）前記（e）の反応性基と反応して結合を生じさせることができる（メタ）アクリル酸及び／又は（h）前記（e）の反応性基と反応して結合を生じさせることができる反応性基を有するアルキル基の炭素数が１～１８の（メタ）アクリル酸アルキルエステルが含まれるラジカル重合性の単量体混合物５～２００質量部を乳化重合して得られることを特徴とするフッ素系共重合体の水性分散液。

2．（a）フルオロオレフィンに基づく重合単位、（b）プロピレンに基づく重合単位、（c）エチレンに基づく重合単位及び／又は（d）ブチレンに基づく重合単位、及び（e）反応性基を有するビニル単量体に基づく重合単位を含むフッ素系共重合体（A）の１００質量部の水性分散液に、（g）前記（e）の反応性基と反応して結合を生じさせることができる（メタ）アクリル酸及び／又は（h）前記（e）の反応性基と反応して結合を生じさせることができる反応性基を有するアルキル基の炭素数が１～１８の（メタ）アクリル酸アルキルエステルが含まれるラジカル重合性の単量体混合物を乳化重合して得られる共重合体（B）の５～２００質量部の水性分散液を混合して得られることを特徴とするフッ素系共重合体の水性分散液。

3．請求項１又は２に記載の（e）及び（h）の反応性基が、カルボキシル基、エポキシ基、加水分解性シリル基、水酸基及びアミノ基からなる群より選ばれる

少なくとも一つの官能基であるフッ素系共重合体の水性分散液。

４．請求項１又は２に記載のフッ素系共重合体（Ａ）中に、さらに（ｆ）その他共重合可能な単量体に基づく重合単位を含むフッ素系共重合体の水性分散液。

５．請求項４に記載の（ｆ）その他共重合可能な単量体が、ビニルエステル、ビニルエーテル、イソプロペニルエーテル、（メタ）アクリル酸エステル、クロトン酸エステル及びアリルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも一つであるフッ素系共重合体の水性分散液。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP01/06461

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C08F259/08, C08F2/44

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] C08F259/08, C08F2/44

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)
Derwent WPIL "C08F259/08","DISPERSION", "AQUEOUS" (in abstract)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 09-157314 A (Toa Gosei Co., Ltd.), 17 June, 1997 (17.06.97), Claims; Par. Nos. [0007], [0008], [0015] Claims; Par. Nos. [0007], [0008], [0015] (Family: none)	1,3-5 2
A	JP 08-157684 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 18 June, 1996 (18.06.96), Claims; Par. Nos. [0018] to [0020], [0024] to [0025] (Family: none)	1-5
PA	JP 2001-164065 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 19 June, 2001 (19.06.01), Claims (Family: none)	1-5

☐ 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 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	Date of mailing of the international search report
28 August, 2001 (28.08.01)	11 September, 2001 (11.09.01)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

国際調査報告

国際出願番号　PCT／JP01／06461

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int. Cl[7]　C08F259／08, C08F2／44

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
Int. Cl[7]　C08F259／08, C08F2／44

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）
Derwent WPIL アブストラクト中の"C08F259/08","DISPERSION", "AQUEOUS"

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
X A	JP　09－157314　A（東亞合成株式会社） 17. 6月. 1997（17. 06. 97） 特許請求の範囲、段落0007、段落0008、段落0015 特許請求の範囲、段落0007、段落0008、段落0015 ファミリーなし	1，3－5 2
A	JP　08－157684　A（旭硝子株式会社） 18. 6月. 1996（18. 06. 96） 特許請求の範囲、段落0018－段落0020、段落0024－段落0025	1－5

☒ 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	国際調査報告の発送日
28. 08. 01	11.09.01

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	
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	原田　隆興 電話番号　03－3581－1101　内線　3455	4J　9167

様式PCT／ISA／210（第2ページ）（1998年7月）

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
	ファミリーなし	
ＰＡ	ＪＰ　２００１－１６４０６５　Ａ（旭硝子株式会社） １９．６月．２００１（１９．０６．０１） 特許請求の範囲 ファミリーなし	１－５