(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
2004 年3 月4 日 (04.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/018535 A1

(51) 国際特許分類[7]: C08F 290/06

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010509

(22) 国際出願日: 2003 年8 月20 日 (20.08.2003)

(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2002-241434 2002 年8 月22 日 (22.08.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): セイミケミカル株式会社 (SEIMI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒253-8585 神奈川県 茅ヶ崎市 茅ヶ崎三丁目２番１０号 Kanagawa (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 尾高 俊治 (ODAKA,Shunji) [JP/JP]; 〒253-8585 神奈川県 茅ヶ崎市 茅ヶ崎三丁目２番１０号 セイミケミカル株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 渡辺 望稔, 外(WATANABE,Mochitoshi et al.); 〒101-0032 東京都 千代田区 岩本町２丁目１２番５号 早川トナカイビル３階 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, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, 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, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, 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。

WO 2004/018535 A1

(54) **Title:** FLUOROSURFACTANTS

(54) **発明の名称:** フッ素系界面活性剤

(57) **Abstract:** Fluorosurfactants having low static surface tension and high water solubility, which each consist of a copolymer obtained by copolymerizing the following monomers (A), (B) and (C): monomer (A): R_f-Q-OCOC(R_1)=CH_2 [wherein Q is -$(CH_2)_n$- or -$CH_2CH_2CH(CH_3)$- (wherein n is an integer of 1 to 3); R_1 is hydrogen or methyl; and R_f is fluoroalkyl having 1 to 20carbon atoms], monomer (B): $HO(C_2H_4O)_{l1}(C_3H_6O)_{m1}(C_2H_4O)_{n1}COC(R_2)=CH_2$, and monomer (C): $CH_2=C(R_3)COO(C_2H_4O)_{l2}(C_3H_6O)_{m2}(C_2H_4O)_{n2}COC(R_4)=CH_2$ [wherein R_2, R_3, and R_4 are each hydrogen or methyl; and l_1, m_1, n_1, l_2, m_2, and n_2 are each an integer of 1 to 100].

[続葉有]

(57) 要約:

静的表面張力が小さく、水に対する溶解度が大きいフッ素系界面活性剤に関する。該界面活性剤は、下記単量体A、BおよびCを重合成分として共重合せしめた共重合体からなる。

単量体A： $R_f-Q-OCOC(R_1)=CH_2$

[ただし、単量体Aにおいて、Q、R_1 およびR_f は以下の意味を示す。

Q： $-(CH_2)_n-$もしくは$-CH_2CH_2CH(CH_3)-$。

ただし n：1～3の整数。

R_1 ： 水素原子またはメチル基、

R_f ： 炭素数1～20のフルオロアルキル基。]

単量体B： $HO(C_2H_4O)_{l1}(C_3H_6O)_{m1}(C_2H_4O)_{n1}COC(R_2)=CH_2$

単量体C： $CH_2=C(R_3)COO(C_2H_4O)_{l2}(C_3H_6O)_{m2}(C_2H_4O)_{n2}COC(R_4)=CH_2$

[ただし、単量体BおよびCにおいて、

R_2、R_3、R_4 ： 水素原子またはメチル基、

l_1、m_1、n_1、l_2、m_2、n_2 ： 1～100の整数。]

明　　細　　書

フッ素系界面活性剤

技術分野

本発明は、新規なフッ素系界面活性剤に関する。

背景技術

フッ素系界面活性剤は、表面張力低下能力が高いため、塗膜の均一性および平滑性を向上させる目的で、塗料などコーティング分野で広く使用されている。しかし、フッ素系界面活性剤の人体への蓄積性が懸念されているのも事実である。人体への蓄積性を低下させるには水への溶解性を向上させることが必要であるが、その際には肝心な表面張力低下能力が低下するという問題があり、高い表面張力低下能力と水への高い溶解性の双方を満足するフッ素系界面活性剤が望まれていた。

本発明は、水への溶解性に優れ、かつ表面張力低下能力に優れるフッ素系界面活性剤を提供することを目的とするものである。

発明の開示

本発明者は、上記問題点を解決すべく鋭意検討した結果、フルオロアルキル基を有する一群の（メタ）アクリルエステル１種と、ポリオキシアルキレン結合を有する一群の（メタ）アクリルエステル２種の共重合体が、水への溶解性に

優れ、かつ界面活性剤として非常に優れた表面張力低下能力を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明は、下記単量体A、BおよびCを重合成分として共重合せしめた共重合体からなるフッ素系界面活性剤である。

単量体A： $R_f-Q-OCOC(R_1)=CH_2$

[ただし、単量体Aにおいて、Q、R_1 およびR_f は以下の意味を示す。

Q： $-(CH_2)_n-$もしくは$-CH_2CH_2C(CH_3)H-$

ただしnは1～3の整数を表す。

R_1： 水素原子またはメチル基

R_f： 炭素数1～20のフルオロアルキル基。]

単量体B： $HO(C_2H_4O)_{l1}(C_3H_6O)_{m1}(C_2H_4O)_{n1}COC(R_2)=CH_2$

単量体C： $CH_2=C(R_3)COO(C_2H_4O)_{l2}(C_3H_6O)_{m2}(C_2H_4O)_{n2}COC(R_4)=CH_2$

[ただし、単量体BおよびCにおいて、

R_2、R_3、R_4： 水素原子またはメチル基、

l_1、m_1、n_1、l_2、m_2、n_2： 1～100の整数。]

本発明のフッ素系界面活性剤は、水に対する溶解度が高いため人体への蓄積性が低く、なおかつ表面張力低下能力が高く、レベリング性等の特性に優れる。

発明を実施するための最良の形態

本発明の共重合体の原料である単量体AにおけるR_f は、フルオロアルキル基

（水素原子の１個以上がフッ素原子で置換されているアルキル基を示す）であれば特に制限はないが、製造の容易さや表面張力低下能力の優秀性からパーフルオロアルキル基（水素原子の全てがフッ素原子で置換されているアルキル基を示す）であることが好ましい。R_f は炭素数４～１８のものが好ましく、特に炭素数４～１２のものが好ましい。

炭素数４～１２のパーフルオロアルキル基を有する単量体Ａの具体例としては、以下のものが挙げられる。

Ａ－１：　$C_8F_{17}CH_2CH_2OCOCH=CH_2$

Ａ－２：　$C_8F_{17}CH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$

Ａ－３：　$C_{10}F_{21}CH_2CH_2OCOCH=CH_2$

Ａ－４：　$C_{10}F_{21}CH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$

Ａ－５：　$C_{12}F_{25}CH_2CH_2OCOCH=CH_2$

Ａ－６：　$C_{12}F_{25}CH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$

Ａ－７：　$C_6F_{13}CH_2CH_2OCOCH=CH_2$

Ａ－８：　$C_6F_{13}CH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$

Ａ－９：　$C_8F_{17}CH_2CH_2CH_2OCOCH=CH_2$

Ａ－１０：　$C_8F_{17}CH_2CH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$

Ａ－１１：　$C_8F_{17}CH_2CH_2CH(CH_3)OCOCH=CH_2$

Ａ－１２：　$C_8F_{17}CH_2CH_2CH(CH_3)OCOC(CH_3)=CH_2$

Ａ－１３：　$C_4F_9CH_2CH_2OCOCH=CH_2$

Ａ－１４：　$C_4F_9CH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$

なお、本発明が前記具体例によって、何ら限定されるものではないことは勿論である。

本発明の共重合体の原料である単量体Ｂおよび単量体Ｃがポリオキシプロピレン基のみで構成され、例えば、ポリオキシエチレン基を含有しない場合には、共重合体の水への溶解性が著しく低下し、他方、ポリオキシエチレン基のみで構成され、例えば、ポリオキシプロピレン基を含有しない場合には、共重合体と他のポリマーや顔料との相溶性に問題が生じる場合がある。単量体Ｂおよび単量体Ｃはいずれも、異種のポリオキシアルキレン結合を有する必要、すなわち、２種以上のポリオキシアルキレン結合を有する必要がある。単量体Ｂおよび単量体Ｃにおいて、l_1，m_1，n_1、l_2，m_2，n_2は５～６０であることが好ましく、特に１０～４０であることが好ましい。これらが同数である必要はない。

単量体Ｂの具体例としては、l_1、m_1、n_1が、それぞれ４～１０、８～２０、４～１０である（メタ）アクリレートが挙げられる。

Ｂ－１：$HO(C_2H_4O)_4(C_3H_6O)_8(C_2H_4O)_4COCH=CH_2$

Ｂ－２：$HO(C_2H_4O)_4(C_3H_6O)_8(C_2H_4O)_4COC(CH_3)=CH_2$

Ｂ－３：$HO(C_2H_4O)_{10}(C_3H_6O)_{20}(C_2H_4O)_{10}COCH=CH_2$

Ｂ－４：$HO(C_2H_4O)_{10}(C_3H_6O)_{20}(C_2H_4O)_{10}COC(CH_3)=CH_2$

B－5： $HO(C_2H_4O)_{20}(C_3H_6O)_{40}(C_2H_4O)_{20}COCH=CH_2$

B－6： $HO(C_2H_4O)_{20}(C_3H_6O)_{40}(C_2H_4O)_{20}COC(CH_3)=CH_2$

本発明の共重合体の原料である単量体Cの具体例としては、l_2、m_2、n_2が、それぞれ4～20、8～40、4～20であるジ（メタ）アクリレートが挙げられる。

C－1： $CH_2=CHCOO(C_2H_4O)_4(C_3H_6O)_8(C_2H_4O)_4COCH=CH_2$

C－2： $CH_2=C(CH_3)COO(C_2H_4O)_4(C_3H_6O)_8(C_2H_4O)_4COC(CH_3)=CH_2$

C－3： $CH_2=CHCOO(C_2H_4O)_{10}(C_3H_6O)_{20}(C_2H_4O)_{10}COCH=CH_2$

C－4： $CH_2=C(CH_3)COO(C_2H_4O)_{10}(C_3H_6O)_{20}(C_2H_4O)_{10}COC(CH_3)=CH_2$

C－5： $CH_2=CHCOO(C_2H_4O)_{20}(C_3H_6O)_{40}(C_2H_4O)_{20}COCH=CH_2$

C－6： $CH_2=C(CH_3)COO(C_2H_4O)_{20}(C_3H_6O)_{40}(C_2H_4O)_{20}COC(CH_3)=CH_2$

なお、本発明が前記具体例によって、何ら限定されるものではないことは勿論である。

本発明の共重合体は、前記した構造の単量体A、BおよびCが、下記した共重

合割合の範囲内で共重合したものであれば、ブロック、ランダム、交互、グラフトなどいずれの構造であっても差し支えなく、また、例えば、グラフト共重合体のグラフト率、ランダム共重合体のランダム性にも格別拘らない。さらに、単量体A、BおよびCは、それぞれ前述した構造式で表される範囲内であれば、１種でも、また２種以上の混合物であっても使用可能である。好ましい単量体A、BおよびCの組合わせは、A－１、B－４およびC－４；A－７、B－４およびC－４；A－７、B－５およびC－５；A－１、A－３、A－５、A－７、B－４およびC－４などである。特に好ましい組合わせはA－１、B－４およびC－４である。

本発明の共重合体を構成する単量体A、BおよびCの共重合割合（質量比）は、該共重合体が配合される組成物中の配合物、目的とする物性のレベルなどによっても異なるが、A／（B＋C）＝５／９５～７０／３０の範囲であることが好ましく、１０／９０～５０／５０の範囲であることがより好ましい。前記割合よりも単量体Aが多いと共重合体の水への溶解性が低下し、単量体Bと単量体Cの合計量が前記割合よりも多いと共重合体の表面張力低下能力が低下する。

また、前記（B＋C）における単量体BとCの共重合割合（質量比）は、B／C＝３０／７０～９９／１の範囲であることが好ましく、５０／５０～９０／１０の範囲であることがより好ましい。前記割合よりもCが多いと架橋して共重合体の水への溶解性の低下や重合時にゲル化が生じる。

本発明に係わる共重合体の分子量は、ポリメチルメタクリレート換算の重量平均分子量Mwが１，０００～１００，０００であることが好ましく、３，０００

～１００，０００であることが特に好ましい。Ｍｗが１，０００未満の場合は、十分な表面張力低下能力が得られにくく、逆にＭｗが１００，０００を超えると、組成物中の配合物との相溶性が低下する。

本発明の共重合体の製造方法には何ら制限はなく、公知の方法、すなわちラジカル重合法、カチオン重合法、アニオン重合法等の重合機構に基づき、溶液重合法、塊状重合法、さらに乳化重合法等によって製造できるが、特にラジカル重合法が簡便であり、工業的に好ましい。

この場合、重合開始剤としては、公知のものを使用することができ、例えば、過酸化ベンゾイル等の過酸化物、アゾビスイソブチルニトリル等のアゾ化合物、リビングラジカル重合を引き起こす遷移金属触媒等が挙げられる。

さらに必要に応じて、オクチルメルカプタン、２－メルカプトエタノール等の連鎖移動剤等を使用することができる。

重合は、溶剤もしくは水の存在下、または無溶媒でも実施できるが、作業性の点から溶剤存在下での重合が好ましい。溶剤としてはエタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸ブチル等のエステル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、Ｎ－メチルピロリドン等の極性溶媒、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール等のエーテル類、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコール類及びエステル類、クロロホルム、1,1,1-トリクロルエタン等のハロゲン化合物類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、さらにパーフルオロオクタン等のフッ素化イナートリキッ

ド等が挙げられ、これらのいずれもが使用できる。

なお、本発明が前記具体例によって、何ら限定されるものではないことは勿論である。

本発明に係わるフッ素系界面活性剤は、前記共重合体を１種類だけ用いて調製しても構わないし、前記共重合体を２種類以上同時に用いて調製しても構わない。また、フッ素系界面活性剤中の各成分との相溶性の向上等を目的として、炭化水素系、フッ素系、シリコーン系等の各種界面活性剤を併用することも可能である。

本発明のフッ素系界面活性剤は、常温（２５℃）での水に対する溶解度が１質量％以上であることが好ましい。溶解度が前記範囲であると、人体への蓄積性が低くなり安全性に優れる。

また、本発明のフッ素系界面活性剤は、常温（２５℃）での１質量％水溶液の表面張力が２５ｍＮ／ｍ以下であることが好ましい。表面張力が前記範囲であると、レベリング性などの特性に優れる。

本発明のフッ素系界面活性剤の用途としては、その優れた界面活性効果から、インク、塗料、レジスト、硬化性樹脂等のレベリング剤、顔料等の分散剤、泡消火剤、農業用フィルムの防霧剤、中粘度水性ボールペン顔料インク用の分散剤等が挙げられる。

以下に本発明の実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

（実施例１）

攪拌装置、コンデンサー、温度計を備えたガラスフラスコに単量体Ａ－１

を２０質量部、単量体Ｂ－４を６０質量部、単量体Ｃ－４を２０質量部、酢酸エチルを２００質量部仕込み、窒素ガス気流中、７０℃で重合開始剤として和光純薬工業株式会社製Ｖ－６５（アゾビスジメチルバレロニトリル）１．５質量部と連鎖移動剤としてオクチルメルカプタン７．６質量部を添加した後、７０℃にて１５時間重合反応を行った。

Ａ－１：　$C_8F_{17}CH_2CH_2OCOCH=CH_2$

Ｂ－４：　$HO(C_2H_4O)_{10}(C_3H_6O)_{20}(C_2H_4O)_{10}COC(CH_3)=CH_2$

Ｃ－４：　$CH_2=C(CH_3)COO(C_2H_4O)_{10}(C_3H_6O)_{20}(C_2H_4O)_{10}COC(CH_3)=CH_2$

この共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフ（ＧＰＣ）によるポリメチルメタクリレート換算重量平均分子量Ｍｗは３０，０００であった。

得られた共重合体の水への溶解性と、共重合体の水に対する添加量（１質量％、０．１質量％、０．０１質量％）と静的表面張力を表１に示した。共重合体未添加の場合の静的表面張力も合わせて表１に示した（対照例）。

水への溶解性は、水溶液濃度が０．０１質量％、０．１質量％、１質量％、５質量％になるように調合した試料を充分攪拌し、２５℃で１時間放置した後の不溶解分の有無を目視で確認した。

静的表面張力は表面張力計ＣＢＶＢ－Ａ３（協和科学株式会社製）を用いて２５℃にて、すりガラス板を用いたウィルヘルミー法にて測定した。

（実施例２）

実施例１において、単量体Ａ－１の代わりにＡ－７を用いて、実施例１と全く

同じ条件で単量体Ｂ－４と単量体Ｃ－４との共重合を行った。この共重合体のポリメチルメタクリレート換算重量平均分子量Mwは２０，０００であった。得られた共重合体の水への溶解性と、共重合体の水に対する添加量（１質量％、０．１質量％、０．０１質量％）と静的表面張力を実施例１と同様に測定し、その結果を表１に示した。

（実施例３）

実施例１において、単量体Ａ－１の代わりに単量体Ａの混合物（Ａ－７：２％、Ａ－１：７７％、Ａ－３：１８％、Ａ－５：３％。ただし前述の％はガスクロ純度を表す。）を用いて、実施例１と全く同じ条件で単量体Ｂ－４と単量体Ｃ－４との共重合を行った。この共重合体のポリメチルメタクリレート換算重量平均分子量Mwは２２，０００であった。得られた共重合体の水への溶解性と、共重合体の水に対する添加量（１質量％、０．１質量％、０．０１質量％）と静的表面張力を実施例１と同様に測定し、その結果を表１に示した。

（比較例１）

実施例１において、単量体Ａ－１を添加することなく、実施例１と全く同じ条件で単量体Ｂ－４と単量体Ｃ－４の共重合を行った。この共重合体のポリメチルメタクリレート換算重量平均分子量Mwは５０，０００であった。得られた共重合体の水への溶解性と、共重合体の水に対する添加量（１質量％、０．１質量％、０．０１質量％）と静的表面張力を実施例１と同様に測定し、その結果を表１に示した。

（比較例２）

実施例１において、単量体Ｂ－４と単量体Ｃ－４を添加することなく、実施例

１と全く同じ条件で単量体Ａ－１の重合を行った。この重合体のポリメチルメタクリレート換算重量平均分子量Ｍｗは２０，０００であった。得られた重合体の水への溶解性と、共重合体の水に対する添加量（１質量％、０．１質量％、０．０１質量％）と静的表面張力を実施例１と同様に測定し、その結果を表１に示した。

表　１：　界面活性剤の水に対する溶解度と、水に対する添加量と静的表面張力の関係（液温２５℃）

	静的表面張力（ｍＮ／ｍ）			水に対する溶解度
	添加量 １質量％	添加量 ０．１質量％	添加量 ０．０１質量％	（質量％）
実施例１	１９．４	２５．０	３０．３	５以上
実施例２	１９．５	２３．０	２９．１	５以上
実施例３	１７．３	２５．１	３１．５	５以上
比較例１	３８．５	５２．０	６８．０	５以上
比較例２	溶解せず	溶解せず	溶解せず	０．０１以下
対照例	７２．０			添加せず

実施例と比較例、対照例との対比から単量体Ａ、ＢおよびＣを重合成分とする共重合体の場合に限り、静的表面張力が小さく、水に対する溶解度が大きいことがわかる。

請求の範囲

１．下記単量体Ａ、ＢおよびＣを重合成分として共重合せしめた共重合体からなるフッ素系界面活性剤。

単量体Ａ：　R_f－Ｑ－ＯＣＯＣ（R_1）＝CH_2

[ただし、単量体Ａにおいて、Ｑ、R_1 およびR_f は以下の意味を示す。

Ｑ：　－（CH_2）$_n$－もしくは－CH_2 CH_2 ＣＨ（CH_3）－。

ただし　ｎ：１～３の整数。

R_1 ：　水素原子またはメチル基、

R_f ：　炭素数１～２０のフルオロアルキル基。]

単量体Ｂ：　ＨＯ（C_2H_4O）$_{l1}$（C_3H_6O）$_{m1}$（C_2H_4O）$_{n1}$ＣＯＣＲ$_2$）＝CH_2

単量体Ｃ：　CH_2＝Ｃ（R_3）ＣＯＯ（C_2H_4O）$_{l2}$（C_3H_6O）$_{m2}$（C_2H_4O）$_{n2}$ＣＯＣ（R_4）＝CH_2

[ただし、単量体ＢおよびＣにおいて、

R_2、R_3、R_4：　水素原子またはメチル基、

l_1、m_1、n_1、l_2、m_2、n_2：　１～１００の整数。]

２．単量体Ａ、単量体Ｂまたは単量体Ｃが、それぞれ、前記構造式で表される化合物の１種または２種以上の混合物である請求項１に記載のフッ素系界面活性剤。

３．単量体ＡにおけるR_f が炭素数１～２０のパーフルオロアルキル基である請求項１または請求項２に記載のフッ素系界面活性剤。

４．単量体ＡにおけるR_fが炭素数４～１８のパーフルオロアルキル基である請求項１または請求項２に記載のフッ素系界面活性剤。

５．単量体ＡにおけるR_fが炭素数４～１８のパーフルオロアルキル基である請求項３に記載のフッ素系界面活性剤。

６．常温における水に対する溶解度が１質量％以上である請求項１または請求項２に記載のフッ素系界面活性剤。

７．常温における水に対する溶解度が１質量％以上である請求項３に記載のフッ素系界面活性剤。

８．常温における水に対する溶解度が１質量％以上である請求項４に記載のフッ素系界面活性剤。

９．常温における１質量％水溶液の表面張力が２５ｍＮ／ｍ以下である請求項１または請求項２に記載のフッ素系界面活性剤。

１０．常温における１質量％水溶液の表面張力が２５ｍＮ／ｍ以下である請求項３に記載のフッ素系界面活性剤。

１１．常温における１質量％水溶液の表面張力が２５ｍＮ／ｍ以下である請求項４に記載のフッ素系界面活性剤。

１２．常温における水に対する溶解度が１質量％以上であり、１質量％水溶液の表面張力が２５ｍＮ／ｍ以下である請求項１または請求項２に記載のフッ素系界面活性剤。

１３．常温における水に対する溶解度が１質量％以上であり、１質量％水溶液の表面張力が２５ｍＮ／ｍ以下である請求項３に記載のフッ素系界面活性剤。

１４．常温における水に対する溶解度が１質量％以上であり、１質量％水溶液

の表面張力が２５ｍＮ／ｍ以下である請求項４に記載のフッ素系界面活性剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/10509

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C08F290/06

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] C08F290/06

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 239082 A2 (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 30 September, 1987 (30.09.87), Whole documents & JP 62-226143 A Claims; pages 7 to 8 & DE 3751555 C	1-14
Y	US 6156860 A1 (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 05 December, 2000 (05.12.00), Whole documents & US 6313244 B1 & US 6384168 B1 & JP 11-209787 A	1-14
Y	JP 9-281636 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 31 October, 1997 (31.10.97), Claims; pages 3 to 4 (Family: none)	1-14

[X] 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
21 November, 2003 (21.11.03)

Date of mailing of the international search report
09 December, 2003 (09.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/10509

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,Y	EP 1246012 A2 (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 02 October, 2002 (02.10.02), Whole documents & JP 14-296774 A	1-14
A	JP 62-36657 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 17 February, 1987 (17.02.87), Full text (Family: none)	1-14
A	JP 10-168140 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 23 June, 1998 (23.06.98), Full text (Family: none)	1-14

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０３／１０５０９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷：　Ｃ０８Ｆ２９０／０６

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷：　Ｃ０８Ｆ２９０／０６

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）

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	ＥＰ　２３９０８２　Ａ２（Fuji Photo Film Co.,Ltd.）１９８７．０９．３０，Ｗｈｏｌｅ　Ｄｏｃｕｍｅｎｔｓ＆ＪＰ　６２－２２６１４３　Ａ　特許請求の範囲及び第７－８頁＆ＤＥ　３７５１５５５　Ｃ	１－１４
Ｙ	ＵＳ　６１５６８６０　Ａ１（Dainippon Ink and Chemicals, Inc.,）２０００．１２．０５，Ｗｈｏｌｅ　Ｄｏｃｕｍｅｎｔｓ＆ＵＳ　６３１３２４４　Ｂ１　＆ＵＳ　６３８４１６８　Ｂ１＆ＪＰ　１１－２０９７８７　Ａ	１－１４

☒ 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
２１．１１．０３	０２．１２．０３

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）	４Ｊ	８１１８
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	小野寺　務		
	電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５５		

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９８年７月）

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０３／１０５０９

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	ＪＰ　９－２８１６３６　Ａ（富士写真フィルム株式会社） １９９７．１０．３１，特許請求の範囲及び第３－４頁 （ファミリーなし）	１－１４
ＰＹ	ＥＰ　１２４６０１２　Ａ２（Fuji Photo Film Co.,Ltd.） ２００２．１０．０２，Ｗｈｏｌｅ　Ｄｏｃｕｍｅｎｔｓ ＆ＪＰ　１４－２９６７７４　Ａ	１－１４
Ａ	ＪＰ　６２－３６６５７　Ａ（日本合成ゴム株式会社） １９８７．０２．１７，全文（ファミリーなし）	１－１４
Ａ	ＪＰ　１０－１６８１４０　Ａ（信越化学工業株式会社） １９９８．０６．２３，全文（ファミリーなし）	１－１４