

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 11 月 20 日 (20.11.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/095083 A1(51) 国際特許分類⁷: B01F 17/52, C09D 151/06, 7/12, 11/00〒530-8323 大阪府 大阪市 北区中崎西 2 丁目 4 番
1 2 号梅田センタービル Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/05688

(22) 国際出願日: 2003 年 5 月 7 日 (07.05.2003)

(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2002-136087 2002 年 5 月 10 日 (10.05.2002) JP
特願2002-190834 2002 年 6 月 28 日 (28.06.2002) JP

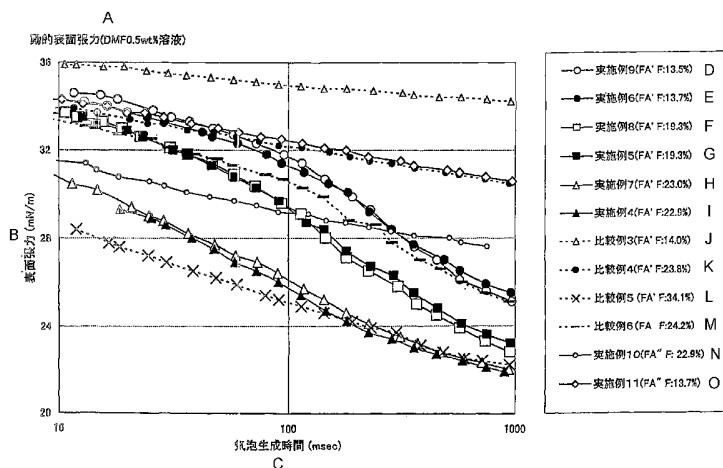
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 梶澤 誠
(HANAZAWA, Makoto) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂
津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川
製作所内 Osaka (JP). 伊丹 康雄 (ITAMI, Yasuo) [JP/JP];
〒566-8585 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキ
ン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP).(74) 代理人: 河宮 治, 外 (KAWAMIYA, Osamu et al.); 〒
540-0001 大阪府 大阪市 中央区城見 1 丁目 3 番 7 号
IMP ビル 青山特許事務所 Osaka (JP).(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];(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,

[続葉有]

(54) Title: SURFACTANT AND DISPERSION AID EACH COMPRISING GRAFT FLUOROPOLYMER

(54) 発明の名称: 含フッ素グラフトポリマーからなる界面活性剤および分散助剤



A...DYNAMIC SURFACE TENSION (0.5 wt. % DMF SOLUTION)

B...SURFACE TENSION (mN/m)

C...BUBBLE FORMATION TIME (msec)

D...EXAMPLE 9 (FA/F: 13.5 %)

E...EXAMPLE 6 (FA/F: 13.7 %)

F...EXAMPLE 8 (FA/F: 19.3 %)

G...EXAMPLE 5 (FA/F: 19.3 %)

H...EXAMPLE 7 (FA/F: 23.0 %)

I...EXAMPLE 4 (FA/F: 22.9 %)

J...COMPARATIVE EXAMPLE 3 (FA/F: 14.0 %)

K...COMPARATIVE EXAMPLE 4 (FA/F: 23.8 %)

L...COMPARATIVE EXAMPLE 5 (FA/F: 34.1 %)

M...COMPARATIVE EXAMPLE 6 (FA/F: 24.2 %)

N...EXAMPLE 10 (FA/F: 22.9 %)

O...EXAMPLE 11 (FA/F: 13.7 %)

(57) Abstract: A surfactant comprising a graft polymer in which at least either of the polymer branches and the polymer backbone contains fluoroalkyl groups. It has high solubility in liquid media although the graft polymer has a high fluoroalkyl concentration. It has the high ability to reduce the surface tension of solutions. Even if the graft polymer has short-chain perfluoroalkyl groups, which have the poor ability to reduce surface tension, the surfactant has high solubility in liquid media and has the high ability to reduce the surface tension of solutions. Use of the surfactant gives a liquid dispersion in which the particles are satisfactorily dispersed in a liquid medium reduced in the burden to be imposed on the environment.

(57) 要約: 枝ポリマーおよび幹ポリマーの少なくとも一方がフルオロアルキル基を含有するグラフトポリマーからなる界面活性剤は、フルオロアルキル基を高濃度に含有するにも関わらず、液状媒体溶解性が高く、なおかつ、溶液の表面張力を低下させる能力に優れ、さらに、界面張力低下能に乏しい短鎖のパーフルオロアルキル基を有しているとしても、液状媒体溶解性が高く、なおかつ、溶液の表面張力を低下させる能力に優れている。該界面活性剤を用いることによって、環境負荷の小さ

い液状媒体に良好に分散した液状分散体を得る。



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, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

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

(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,

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。

明 細 書

含フッ素グラフトポリマーからなる界面活性剤および分散助剤

5

発明の分野

本発明は、含フッ素グラフトポリマーからなる界面活性剤および分散助剤に関する。本発明の界面活性剤は、その高い表面張力低下能を利用し、溶液の固体表面への濡れ、浸透、レベリング性などの改善により塗料、インキおよび写真用乳剤などの液の改質剤、あるいは表面処理剤や内部添加剤として、繊維やフィルム又は粉体などの固体表面に防汚性、撥水撥油性および潤滑性を付与する固体表面の改質の目的として用いられ、塗料欠陥の是正剤、塗膜の保護剤、インキの表面張力低下剤、顔料の表面処理剤、顔料分散剤等として顔料工業、塗料工業、インキ工業に用いられ、また繊維加工の浸透剤、繊維油剤、繊維の撥水撥油加工剤、繊維の防汚加工剤、紙の撥油処理剤として、紙工業、繊維工業で用いられ、消泡剤、プラスチックの内添剤、ゴムの内添剤、ウレタンの湿式製膜助剤、ウレタンの離型剤として、ゴム工業、プラスチック工業で用いられる。そのほか洗剤、床ワックスの剥離剤、ワックス用レベリング剤、メッキのスポット発生抑制剤、水性泡の消泡剤、写真用乳剤、農業用ビニルハウスの防霧材としてのビニルフィルムへ内添剤、はんだのフラックス防止剤、皮革の撥水撥油加工剤、皮革の防汚加工剤、スピンコートによる製膜のムラ抑制剤、接着剤への添加剤等、様々な工業分野に於いて利用でき、有用である。本発明の分散助剤は、いろいろな基材の表面被覆のために使用され、あるいは樹脂の内部添加型改質剤として使用される。特に、汚れおよび水等が粘着しない表面特性が望まれる用途や、潤滑性などが要求される塗装および内部添加に有用である。

25

本発明は、該界面活性剤または該分散助剤、フルオロポリマーおよび液状媒体を含んでなるフルオロポリマー分散組成物にも関する。

関連技術

フルオロポリマーはその特長である低表面エネルギー、物理的、化学的安定性（耐摩耗性、耐腐食性、非粘着性）を利用して、乾燥潤滑剤、剥離剤、工業用増粘剤、フライパンのような調理器具、アイロンなどの非粘着、耐摩耗被膜に利用されている。

5 フルオロポリマー被膜を得るため、いろいろな基体にフルオロポリマー皮膜を塗装する目的でフルオロポリマーの分散液組成物が使用されている。又、フルオロポリマーの分散液組成物は、防汚撥水性FRPの内部添加剤などに使用されている。バス、キッチン建材などをFRPで作る際に液状のポリエステルにガラスファイバーと同時にフルオロポリマーを添加し、架橋剤を加え硬化成形すること
10 がある。

しかし、フルオロポリマーの特長である低表面エネルギー故、媒体との親和性が小さく、容易に分散組成物を得ることができない。フルオロポリマーが分子量一万までの低分子量のテトラフルオロエチレン樹脂粉末やテトラフルオロエチレンと修飾用共重合モノマー類（たとえば、ヘキサフルオロプロピレン、パーフル
15 オルオロ（プロピルビニルエーテル）クロロトリフルオロエチレンなど）から作られたコポリマーである場合、これらを用い表面皮膜を形成した物品は、低分子
量であることや完全にフッ素化されたテトラフルオロエチレン以外の部分を持つ
ために、分子量十万以上のテトラフルオロエチレン樹脂をコーティングした物品
に比べ、低表面エネルギー（非粘着性）および化学的安定性等が十分でない。こ
20 の例としては、特開平08-108139号公報に記載されているような、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の水分散液による物品
表面への塗布などが挙げられる。

従来において、分散溶剤がハロゲン系溶剤、フッ素系溶剤、芳香族溶剤である
事が多く、環境への負荷が大きい。特に、フッ素系溶剤は、低沸点でコーティン
25 グ時、蒸発が早く均質な膜が得にくく、コスト的にも不利である。分子量十万以
上のテトラフルオロエチレン樹脂をコーティングでき、環境負荷が小さく、コー
ティングに好適な沸点を持ち、コスト的にも有利な汎用の有機溶剤を用いて分散
液を得る事は、テトラフルオロエチレン樹脂が溶剤との親和性が小さいために容
易でない。分子量十万以上のテトラフルオロエチレン樹脂を樹脂媒体に内部添加

し均一に分散させる事は同様の理由で凝集して均一に分散できず、これまでは困難であった。

一般にフルオロアルキル基を含有する界面活性剤は、炭化水素系界面活性剤に比べて低濃度でも、溶液の表面張力を大きく低下させ、それに伴って乳化、分散、可溶化など、様々な性質を発現させる能力をもつ。中でもパーフルオロアルキル基含有ポリマー型界面活性剤は、例えば特開昭62-226143号公報および特開昭62-170950号公報に記載されているように感光性組成物と共に溶剤中に溶解又は分散させ、支持体上に均一な膜厚に塗布し、乾燥させることによって均一な膜厚の膜を得るために用いられ、均一分散、レベリング用途に特に有用である。

類似の応用としてフルオロポリマーの液状媒体への分散のための界面活性剤の例としては例えば特表平11-504360号公報には、フルオロポリマー分散液を作るための界面活性剤が提案されている。使用溶剤がオゾン非破壊性ではあるが、フルオロポリマーの分散能力が不足であるために、高価なフッ素化溶剤を用い又分散できるテトラフルオロエチレン樹脂の量は高々2重量%程度しかない。

一方、近年、パーフルオロオクチルスルホン酸を持つ化合物の生体内蓄積性が問題になり炭素数8以上のパーフルオロアルキル基による環境汚染が懸念されている。上記の先行技術界面活性剤の例は何れもパーフルオロオクチルスルホン酸を含有し環境汚染が懸念される。短鎖のパーフルオロアルキルは、特に炭素数4以下のものはこの生体内蓄積性が低いと言われ、環境負荷を下げるために短鎖のパーフルオロアルキル基で構成された界面活性剤が望まれている。しかしながら、短鎖のパーフルオロアルキル基で構成された界面活性剤は、フッ素含有量を長鎖のものと同じにしても、表面張力低下能が乏しく、フッ素含有量を多くすれば、大きな表面張力低下能が得られるが、溶解性、特に水溶性が悪くなるといった問題がある。

発明の概要

本発明の目的は上記の現状に鑑み、フルオロアルキル基を高濃度に含有するにも関わらず、液状媒体溶解性が高く、なおかつ、溶液の表面張力を低下させる能

力に優れた化合物を提供することである。さらに、界面張力低下能に乏しい短鎖のパーフルオロアルキル基を有しているとしても、液状媒体溶解性が高く、なおかつ、溶液の表面張力を低下させる能力に優れた界面活性剤を提供するものである。このような界面活性剤を使用することにより環境負荷の小さい液状媒体に良好に分散した液状分散体が得られる。

本発明は、溶解性又は、界面張力低下能に乏しいフルオロアルキル基を含有する界面活性剤を改良し、高い溶解性を有し、なおかつ溶液の表面張力を低下させる界面活性剤および分散助剤、さらに、短鎖のパーフルオロアルキル基で構成されていることが好ましい、高い溶解性を有し、溶液の表面張力を低下させる界面活性剤を提供するものである。

本発明者らは、枝ポリマーおよび幹ポリマーの少なくとも一方がフルオロアルキル基を有する繰り返し単位を含有するグラフトポリマーからなる界面活性剤および分散助剤が、フルオロアルキル基を高濃度に含有しても液状媒体溶解性が高く、およびランダムポリマーの場合より少ないフッ素含有量で、同等もしくは優れた表面張力低下能を示すこと事を見いだした。加えて、該界面活性剤および分散助剤が、液状媒体親和性の悪いフルオロポリマー（例えば、テトラフルオロエチレン樹脂粉末）を液状媒体に良好に分散させることができることを見いだした。さらに、炭素数7以下の短鎖パーフルオロアルキル基の繰り返し単位を使用したグラフトポリマーであっても、液状媒体溶解性が高くなることを見い出した。

本発明は、グラフトポリマーからなる界面活性剤およびフルオロポリマー分散助剤、フルオロポリマー分散組成物およびそれを用い表面皮膜を形成した物品を提供する。

図面の簡単な説明

図1は、実施例および比較例で得られた重合体のジメチルホルムアミド中における動的表面張力を示すグラフである。

図2は、実施例および比較例で得られた重合体のブチロセロソルブ中における動的表面張力を示すグラフである。

図3は、実施例および比較例で得られた重合体の水中における動的表面張力を

示すグラフである。

発明の詳細な説明

枝ポリマーおよび幹ポリマーの少なくとも一方がフルオロアルキル基を含有するグラフトポリマーは、フルオロアルキル基を高濃度に含有しても液状媒体溶解性が高く、ランダムポリマーの場合より少ないフッ素含有量で、炭素数7以下の短鎖パーフルオロアルキル基の繰り返し単位を使用したグラフトポリマーであっても、液状媒体溶解性が高く、同等もしくは優れた表面張力低下能を示す優れた界面活性剤として使用できる。また、本発明のグラフトポリマーは、フルオロアルキルを含有する部分がフルオロポリマーと親和し、他の部分が液状媒体と親和するため、テトラフルオロエチレン樹脂粉末のような媒体親和性の悪い物質を液状媒体に良好に分散させることができる。

グラフトポリマーは、一般に、枝ポリマーおよび幹ポリマーの少なくとも一方がフルオロアルキル基の繰り返し単位を含有するグラフトポリマーである。フルオロアルキル基を含有する枝ポリマーが、幹ポリマーと結合されていてもよい。

フルオロアルキル基はパーフルオロアルキル基であることが好ましい。フルオロアルキル基（特に、パーフルオロアルキル基）の炭素数は、1～21、例えば1～7、特に1～4である。フルオロアルキル基（Rf基）はC₄F₉であることが特に好ましい。C₄F₉フルオロアルキル基を有するグラフトポリマーは、フッ素含有量が高いにも拘わらず液体媒体（例えば、水および有機溶媒）への良好な分散性を保持し、さらに、フルオロアルキル基の隣接集合効果により界面活性能が高い。

本発明において、グラフトポリマーは、幹ポリマーのイソシアネート基部分に、枝ポリマーがグラフト化されたグラフトポリマーであってよい。

1つの態様において、幹ポリマーは、イソシアネート基含有ビニルモノマーから誘導された繰り返し単位および必要に応じて他の共重合可能なモノマーから誘導された繰り返し単位を有する。イソシアネート基含有ビニルモノマーから誘導された繰り返し単位に存在するイソシアネート基が枝ポリマーの活性水素基と反応して、枝ポリマーと結合することができる。

本願明細書において、イソシアネート基含有ビニルモノマーとは、炭素－炭素二重結合およびイソシアネート基を有する重合性化合物を意味する。一般に、イソシアネート基含有ビニルモノマーにおいて、炭素－炭素二重結合およびイソシアネート基のそれぞれの数は1である。通常、イソシアネート基含有ビニルモノマーの分子は、分子の一末端に炭素－炭素二重結合、他末端にイソシアネート基を有する。

イソシアネート基含有ビニルモノマーの例は、

(i) イソシアネート基含有(メタ)アクリレートエステル

(i i) 式： $H_2C=C(R^{11})-A^1-NCO$

10 [R¹¹：Hまたは炭素数1～20（例えば、1～10）の直鎖状、分岐状もしくは環状炭化水素基（例えば、アルキル基）、A¹：直接結合または炭素数1～20の炭化水素基]

で示されるビニルイソシアネート、または

15 (i i i) イソシアネート基を2つ有する化合物(i i i-1)と、炭素－炭素二重結合および活性水素を有する化合物（一般に、1つの炭素－炭素二重結合および1つの活性水素含有基を有する化合物）(i i i-2)との反応物である。

イソシアネート基含有(メタ)アクリレートエステル(i)としては、

$H_2C=C(R^{12})COO(CH_2CH_2O)_n(CH_2)_m-NCO$

20 [R¹²：HまたはCH₃、n：0～20、m：1～20]

（例えば、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレート）が挙げられる。

ビニルイソシアネート(i i)としては、

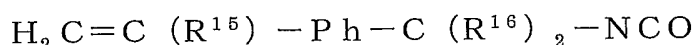
$H_2C=C(R^{13})-NCO$

25 [R¹³：炭素数1～20（例えば、1～10）の直鎖状、分岐状もしくは環状炭化水素基（例えば、アルキル基、またはシクロヘキシル基）]

$H_2C=C(R^{14})-(CH_2)_n-NCO$

[R¹⁴：Hまたは炭素数1～20（例えば、1～10）の直鎖状、分岐状もしくは環状炭化水素基（例えば、アルキル基、またはシクロヘキシル基）、n：2

～20]



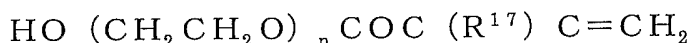
[R^{15} : Hまたは CH_3 、 R^{16} : Hまたは CH_3 、Ph: フェニレン基]

が挙げられる。

- 5 イソシアネート基を2つ有する化合物 (iii-1) としては、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレ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、ナフタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、イソフロロレンジイソシアネートが挙げられる。

- 10 炭素-炭素二重結合および活性水素を有する化合物 (iii-2) (以下、「活性水素を有するモノマー」ともいう) としては、

ヒドロキシエチル (メタ)アクリレート、



[R^{17} : Hまたは CH_3 、 $n=2\sim 20$]、

アミノエチル (メタ)アクリレート

- 15 が挙げられる。

- 20 イソシアネート基を2つ有する化合物 (iii-1) と、活性水素を有するモノマー (iii-2) の反応は、溶剤 (特に、非プロトン性溶剤、例えばエステル系溶剤) 中で、要すればジブチルスズジラウレート等の触媒を用いて行ってもよい。反応において、活性水素を有するモノマー (iii-2) の量は、イソシアネート基を2つ有する化合物 (iii-1) に対して1.0～2.0当量、好ましくは1.0～1.7当量であってよい。

イソシアネート基含有ビニルモノマーの量は、幹ポリマーに対して、下限が1重量%、例えば、2重量%、特に6重量%であってよく、上限が30重量%、例えば、20重量%、特に10重量%であってよい。

- 25 幹ポリマーを構成する他の共重合可能なモノマーは、付加重合性モノマー (すなわち、炭素-炭素二重結合を有する化合物) であれば何でも良く、フルオロポリマーを分散させる溶剤に合わせて選ばれる。他の共重合可能なモノマーは、非フッ素系モノマーまたはフッ素系モノマーのいずれであっていてもよい。非フッ素系モノマーの量は、幹ポリマーに対して、下限が50重量%、例えば、60重量%、

特に70重量%であってよく、上限が99重量%、例えば、98重量%、特に95重量%、特別には90重量%であってよい。フッ素系モノマーの量は、幹ポリマーに対して、下限が0重量%、例えば、1重量%であってよく、上限が50重量%、例えば、30重量%であってよい。

- 5 非フッ素系モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリレートエステルが挙げられる。(メタ)アクリレートエステルは、(メタ)アクリル酸と、脂肪族アルコール、例えば、一価アルコールまたは多価アルコール(例えば、2価アルコール)とのエステルであってよい。

非フッ素系モノマーとしては、例えば以下のものを例示できる。

- 10 2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ポリオキシアルキレン(メタ)アクリレート、アルコキシポリオキシアルキレン(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、グリシジルメタクリレート、ヒドロキシプロピルモノメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、グリセロールモノメタクリレート、 β -アクリロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネート、 β -メタクリロイルオキシエチルハイドロジェンフタレート、2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、メタクリル酸ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、グルコシルエチルメタクリレート、メタクリルアミド、2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピルメタクリレート、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート等の(メタ)アクリレート類；スチレン、p-イソプロピルスチレン等のスチレン類；(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、アクリロイルモルフォリン、ジアセトン(メ
- 25

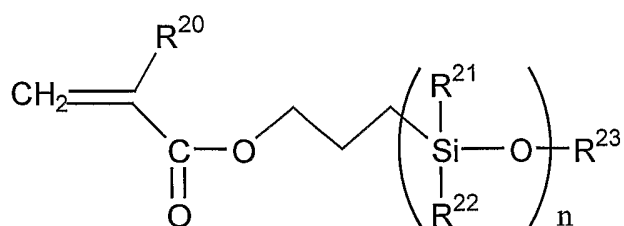
タ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等の(メタ)アクリルアミド類；ビニルアルキルエーテル等のビニルエーテル類。

さらに、エチレン、ブタジエン、酢酸ビニル、クロロプレン、塩化ビニルなどのハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、アクリロニトリル、ビニルアルキルケトン、無水マレイン酸、N-ビニルカルバゾール、ビニルピロリドン、(メタ)アクリル酸等が挙げられる。

また、非フッ素系モノマーは、ケイ素系モノマー（例えば、(メタ)アクリロイル基含有アルキルシラン、(メタ)アクリロイル基含有アルコキシシラン、(メタ)アクリロイル基含有ポリシロキサン）であってよい。

ケイ素系モノマーとしては、(メタ)アクリロキシトリアルキルシラン、(メタ)アクリロキシトリアルコキシシラン、(メタ)アクリロキシポリシロキサン、(メタ)アクリロキシプロピルトリアルキルシラン、(メタ)アクリロキシプロピルトリアルコキシシラン、(メタ)アクリロキシプロピルポリシロキサン、アリルトリアルキルシラン、アリルトリアルコキシシラン、アリルポリシロキサン、ビニルトリアルキルシラン、ビニルトリアルコキシシラン、ビニルポリシロキサンが挙げられる。

(メタ)アクリロキシプロピルポリシロキサンは、式



[式中、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} および R^{23} のそれぞれは、Hまたは CH_3 、 n は1～100である。]

で示される化合物であってよい。(メタ)アクリロキシプロピルポリシロキサンの例は、(メタ)アクリロキシプロピルポリジメチルシロキサンである。

上記の非フッ素系モノマーは2種以上を混合して用いることもできる。

幹ポリマーを構成するフッ素系モノマーの例は、下記の枝ポリマーを構成するフッ素系モノマーの下記の例（例えば、フルオロアルキル基含有（メタ）アクリレート、フッ素化オレフィン）と同様のものである。フッ素系モノマーは、例えば含フッ素メタクリレートまたはアクリレートであってよい。

- 5 幹ポリマーは、ブロックポリマーであっても、ランダムポリマーであってもよい。

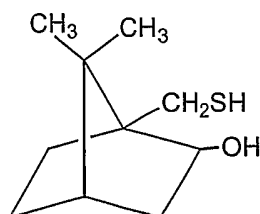
枝ポリマーは、連鎖移動剤、フルオロアルキル基含有ビニルモノマー、ならびに要すれば他のフッ素系モノマーおよび非フッ素系モノマーを用いて形成できる。

- 10 連鎖移動剤は、両末端に活性水素基を有する連鎖移動剤、例えば活性水素基を有するアルキレンチオール連鎖移動剤または活性水素基を有するアリール連鎖移動剤であってよい。活性水素基としては、OH、NH₂、SO₃H、NHOH、COOH、SHが挙げられる。アルキレンチオールのアルキレン基の炭素数は、1～20であってよい。

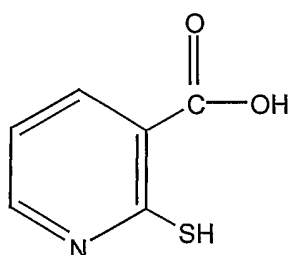
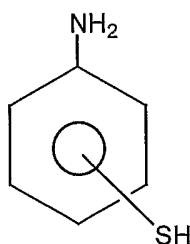
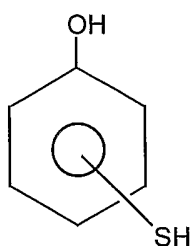
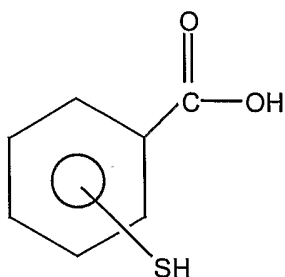
アルキレンチオール連鎖移動剤の例は次のとおりである。

- 15 HS(CH₂)_nOH [nは1～20、特に2、4、6、11]
 HSCH₂COOH
 HSCH₂CH(CH₃)COOH
 HSCH₂CH₂SO₃Na
 HSCH₂CH₂SO₃H

20



アリール連鎖移動剤の例は次のとおりである。



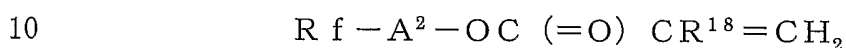
5 連鎖移動剤の活性水素基は、幹ポリマーのイソシアネート基と反応して —NH—C(=O)— 結合（アミド結合）を形成する。活性水素基がOH基である場合は、ウレタン結合（ —NH—C(=O)—O— ）を形成する。活性水素基が NH_2 基である場合は、ウレア結合（ —NH—C(=O)—NH— ）を形成する。連鎖移動剤1.0当量に対して、幹ポリマーのイソシアネート基の量が1.0～2.

5 当量、例えば 1.0 ～ 2.0 当量であることが好ましい。

連鎖移動剤の量は、枝モノマーの量に対してモル比で、0.05 ～ 0.7、好ましくは 0.1 ～ 0.6 であってよい。枝モノマーを重合して得られた枝ポリマーの 1 つの末端には、連鎖移動剤が結合している。連鎖移動剤は、枝ポリマーの鎖の長さを調節できる。

フルオロアルキル基含有ビニルモノマーは、フルオロアルキル基を有する（メタ）アクリレートであってよい。

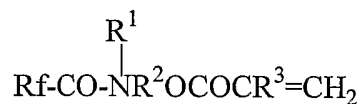
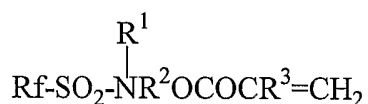
フルオロアルキル基含有（メタ）アクリレートは、次の一般式で表されるものであってよい。

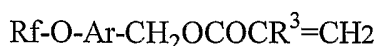
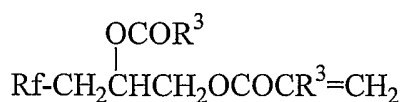


[式中、Rf は炭素数 1 ～ 21 の直鎖又は分枝鎖のフルオロアルキル基、R¹⁸ は水素またはメチル基、A² は 2 価の有機基である。]

フルオロアルキル基含有（メタ）アクリレートとしては、例えば以下のものを例示できる。

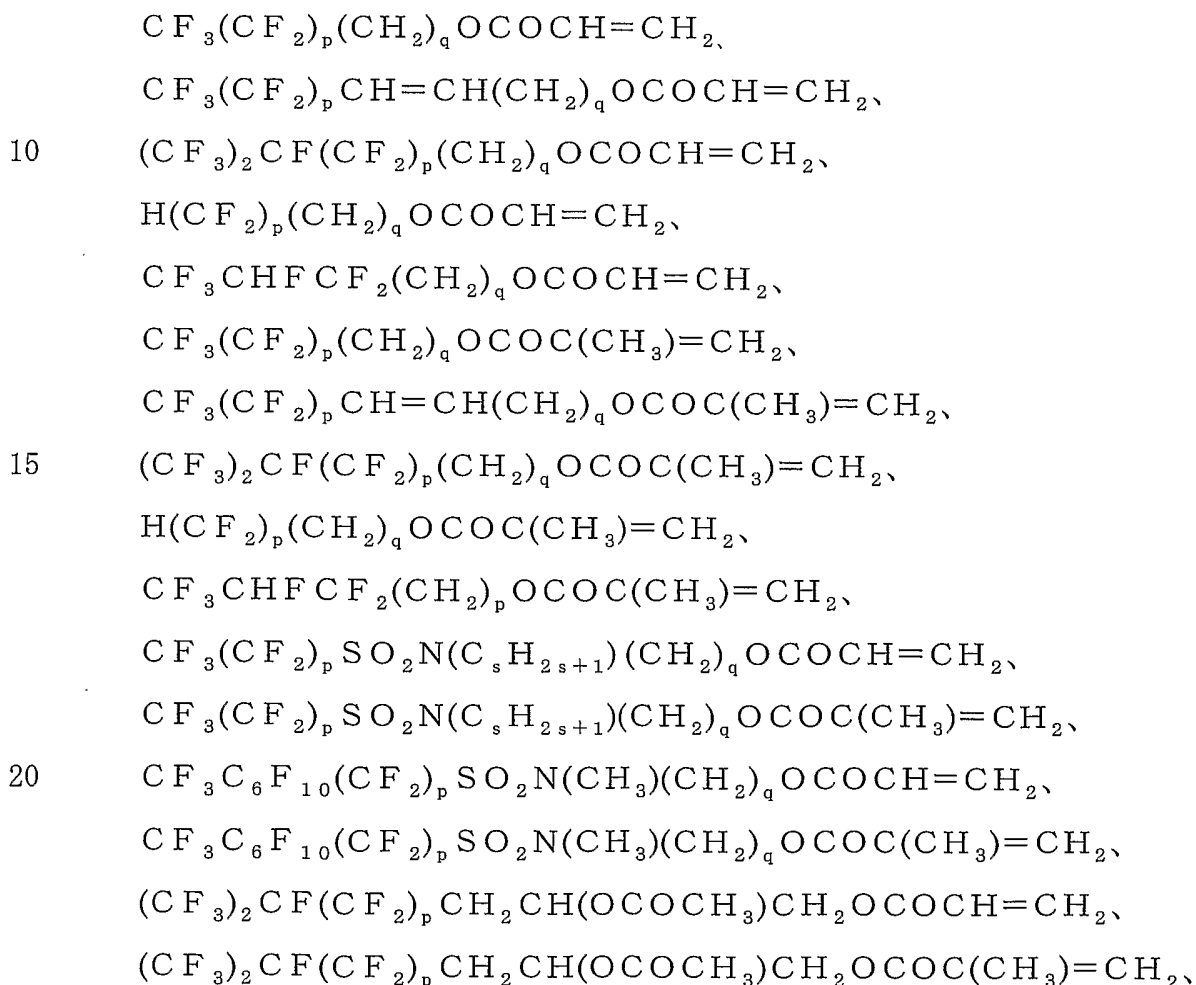
15



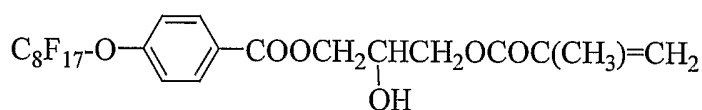
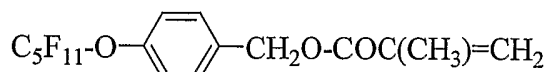
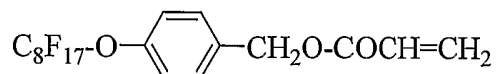
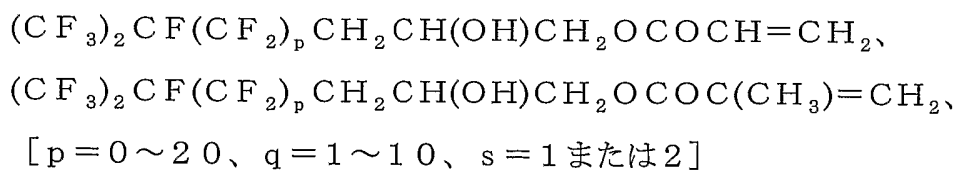


[式中、Rfは炭素数1～21のフルオロアルキル基、R¹は水素または炭素数1～10のアルキル基、R²は炭素数1～10のアルキレン基、R³は水素またはメチル基、Arは置換基を有することもあるアリーレン基、nは1～10の整数である。]

フルオロアルキル基含有（メタ）アクリレートの実例は次のとおりである。



14

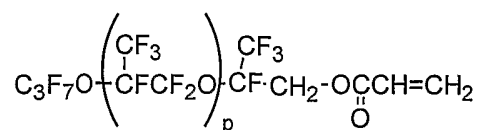
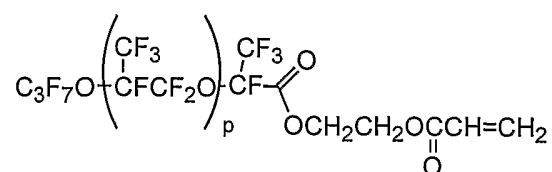
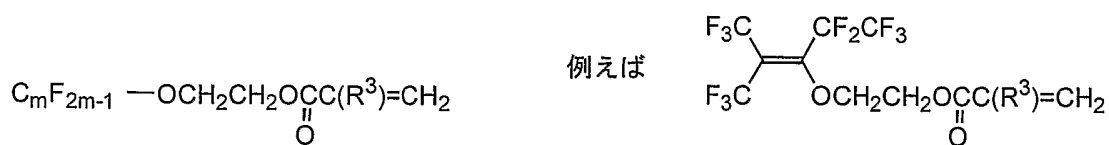


5

上記のフルオロアルキル基含有（メタ）アクリレートは2種以上を混合して用いることももちろん可能である。

枝ポリマーにおいては、他のフッ素系モノマーを使用してもよい。他のフッ素系モノマーとしては、

10 フッ素化オレフィン（炭素数、例えば1 ~ 20）、例えば、 $CF_3(CF_2)_7CH=CH_2$ 、



15

などが挙げられる。枝ポリマーにおける他のフッ素系モノマーの量は、枝ポリマーにおけるモノマー成分に対して、20重量%以下、例えば10重量%以下、特に5重量%以下であってよい。

5 枝ポリマーにおいては、非フッ素系モノマーを使用してもよい。枝ポリマーにおいて使用される非フッ素系モノマーの例としては、幹ポリマーにおいて使用される非フッ素系モノマーと同様のものが挙げられる。枝ポリマーにおける非フッ素モノマーは、(メタ)アクリレートエステル、例えば、脂肪族一価アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステルであってよい。

10 枝ポリマーにおける非フッ素系モノマーの量は、枝ポリマーにおけるモノマー成分に対して、80重量%以下、例えば、50重量%以下、特に30重量%以下であってよい。

枝ポリマーは、ブロックポリマーであっても、ランダムポリマーであってもよい。枝ポリマーの重合度は、連鎖移動剤1分子に対し3~25分子、好ましくは4~20分子のモノマーであってよい。

15 グラフトポリマーは、幹ポリマーおよび枝ポリマーを有する。幹ポリマーと枝ポリマーの重量比は、5:95~95:5、好ましくは10:90~90:10、特に30:70~70:30であってよい。

グラフトポリマーの数平均分子量(GPC、スチレン換算、THF中)は、1000~200000、好ましくは5000~100000であってよい。

20 本発明のグラフトポリマーの製造方法は、どのような方法であってもよいが、いくつかの例が挙げられる。

グラフト共重合体の合成法としては、

(1) マクロモノマーによるグラフト重合を用いる方法、

25 (2) 活性水素と反応性を持つ基(例えば、NCO基、グリシジル基、酸クロライド基)を持つ幹ポリマーに、活性水素基を持つ連鎖移動剤により重合した片末端に活性水素基を有する枝ポリマーを反応させる方法、

(3) ATRP法(atomic transfer radical polymerization)のようなハロメチル基を有する幹ポリマーにハロゲン化金属触媒によりリビングラジカルを発生し、ハロゲン原子を枝ポリマーに置換する方法、

(4) 幹ポリマーにラジカル、カチオン活性種、アニオン活性種、ヒドロペルオキシドのような連鎖移動開始種を用いて、枝モノマーを重合する方法（特公昭61-50082公報参照）等が挙げられる。

5 マクロモノマーによるグラフト重合法(1)は、代表的な方法としてまず水酸基、カルボキシル基、アミノ基、スルホン酸基のような活性水素基を有するメルカプタン系連鎖移動剤の存在下で、パーフルオロアルキル基を含有するビニルモノマー、非フッ素系ビニルモノマーをラジカル重合して、片末端に活性水素基を持つ重合体を得、その後NCO基、グリシジル基、酸クロライド基などの活性水素と反応性を持つ基と重合性二重結合を有する活性水素と反応する基を有するビ
10 ニルモノマーを反応させマクロモノマーを得る。このマクロモノマーを幹ポリマーを構成するパーフルオロアルキル基を有するビニルモノマーおよび非フッ素系ビニルモノマーと共重合してグラフトポリマーを得る。

活性水素と反応性を持つ基(NCO基、グリシジル基、酸クロライド基)を持つ幹ポリマーに、活性水素基を持つ連鎖移動剤により重合した枝ポリマーを反応
15 させる方法(2)は、まず、活性水素と反応する基および重合性二重結合を有するビニルモノマーと、パーフルオロアルキル基を有するビニルモノマー、および必要に応じて非フッ素系ビニルモノマーをラジカル重合して得られる活性水素と反応する基を有する幹ポリマーを得る。これに、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、スルホン酸基のような活性水素基を有するメルカプタン系連鎖移動剤の存在下で、パーフルオロアルキル基を有するビニルモノマー、および必要に応じて
20 非フッ素系ビニルモノマーをラジカル重合して、片末端に活性水素を持つ枝ポリマーを得る。枝ポリマーの活性水素を幹ポリマーの活性水素と反応する基と反応させることによりグラフトポリマーを得る。

例えば、

25 (A) 活性水素と反応性を持つビニルモノマーを枝ポリマーに反応させて得たマクロモノマーと、共重合可能なモノマー(幹モノマー)を共重合させて幹ポリマーを形成することからなる方法(枝ポリマーの存在下で幹モノマーを重合する方法)、または

(B) 活性水素と反応性を持つ基ビニルモノマーと共重合可能なモノマーを共重

合させることによって得られた幹ポリマーに、枝ポリマーを反応させることからなる方法（枝ポリマーと幹ポリマーを別個に重合する方法）

を用いてよい。

方法（A）は、以下の工程からなる：

- 5 （A－1）枝ポリマーの構成成分である連鎖移動剤、フルオロアルキル基含有ビニルモノマー、ならびに要すれば他のフッ素系モノマーおよび非フッ素系モノマーを重合して枝ポリマーを得る；

（A－2）得られた枝ポリマーと、活性水素と反応性を持つビニルモノマーを反応させ、マクロモノマーを得る；

- 10 （A－3）マクロモノマーを、幹ポリマーを構成する共重合可能なモノマーと重合して、グラフトポリマーを得る。

方法（B）は、以下の工程からなる：

- 15 （B－1）幹ポリマーの構成成分である活性水素と反応性を持つビニルモノマーと共重合可能なモノマーを重合して、活性水素と反応性を持つ幹ポリマーを得る；

（B－2）得られた幹ポリマーに、別に合成した枝ポリマーをグラフト化して、グラフトポリマーを得る。

- 20 枝ポリマーの重合工程（A－1）および幹ポリマーの重合工程（A－3）および（B－1）は、溶剤中で、重合開始剤を用いて、70～80℃の温度で行ってよい。重合時間は、一般に2～12時間である。

- 25 重合開始剤は、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ジtertブチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、tertブチルパーオキシドピバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートなどが用いられる。重合開始剤は単量体100重量部に対して、1～10重量部の範囲が好ましい。

重合溶剤は、極性溶剤、炭化水素系溶剤、およびそれらの混合溶剤のいずれであってもよい。活性水素と反応性を持つ基が反応系に存在する場合（すなわち、工程（A－2）、（B－1）および（B－2））において、アルコール系溶剤などの活性水素基を持つプロトン性溶剤は使用できない。

極性溶剤は、分子中に極性基を有する溶剤である。極性基は、水酸基、カルボキシル基、エステル基、アシル基、エーテル酸素基などである。極性溶剤としては、アルコール系溶剤、グリコール系溶剤、エステル系溶剤、ケトン系溶剤が挙げられる。

- 5 炭化水素系溶剤は、炭素と水素のみからなる溶剤であってよい。炭化水素系溶剤は、脂肪族炭化水素であってよい。炭化水素溶剤の例は、*n*-ヘプタン、*n*-ヘキサン、*n*-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、メチルペンタン、2-エチルペンタン、イソパラフィン系炭化水素、流動パラフィン、デカン、ウンデカン、ドデカン、ミネラルスピリット、ミネラルターペンなどである。場合によっては、芳香族炭化水素溶剤を使用してもよい。

- アルコール系溶剤の例は、ブチルアルコール、イソプロピルアルコールなどである。グリコール系溶剤の例は、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、およびこれらのアセテートなどである。エステル系溶剤の例は、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどの一塩基酸エステル、コハク酸ジエチル、アジピン酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチルなどの二塩基酸エステルなどである。ケトン系溶剤の例は、メチルイソブチルケトン (MIBK)、メチルエチルケトン、アセトンなどである。

炭化水素系溶剤と極性溶剤の混合物を使用しても良い。炭化水素系溶剤と極性溶剤の重量比は、100 : 0 ~ 0 : 100、例えば5 : 95 ~ 95 : 5であってよい。

- 25 枝ポリマーを構成する連鎖移動剤の活性水素基と、幹ポリマーを構成するモノマーに含まれている活性水素と反応性を持つ基との反応工程 (A-2) および (B-2) は、溶剤中で、30 ~ 130 °C の温度で行ってよい。反応時間は、一般に2 ~ 24 時間である。反応温度が50 °C 以上の場合、重合禁止剤を加える必要があるが、50 °C 以下の場合、重合禁止剤を加えても加えなくてもよい。

溶剤は、上記の重合溶剤であってよいが、アルコール系溶剤などの活性水素基

を持つプロトン性溶剤は使用できない。

本発明のグラフトポリマーは、フルオロポリマーを液状媒体に分散させる分散剤として働く。

フルオロポリマーは、含フッ素モノマーの単独重合体または共重合体である。

- 5 含フッ素モノマーの例は、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル [式: $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{R}$ (R: 炭素数 1~20 の直鎖又は分枝鎖のパーフルオロアルキル基) の化合物、特に、パーフルオロ (ブチルビニルエーテル)、パーフルオロ (プロピルビニルエーテル)、パーフルオロ (エチルビニルエーテル)]、クロロトリフルオロエチレン、ビニ
10 リデンフルオライド、ヘキサフルオロプロピレンオキサイド、パーフルオロアルキルエチル (メタ) アクリレート、 α -フルオロアクリル酸メチル、2-ブロモ-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチルトリフルオロビニルエーテルである。

- フルオロポリマーは、含フッ素モノマーと非フッ素モノマーとの共重合体であってもよい。フルオロポリマーは、ポリテトラフルオロエチレン、またはテトラ
15 フルオロエチレンと修飾用共重合モノマー (たとえば、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ (プロピルビニルエーテル)、クロロトリフルオロエチレン) を共重合したものであってよい。

フルオロポリマーの分子量は1万~300万であってよい。

- フルオロポリマーのフッ素原子含量は、フルオロポリマーに対して、10重
20 量%以上、例えば40重量%以上、特に40~90重量%であってよい。

分散されるフルオロポリマーは、粉体であってよい。粉体の平均粒径は、例えば、 $0.01\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$ である。

液状媒体の例は、有機溶剤、水、有機溶剤と水との混合物、液状樹脂、液状樹脂と有機溶剤との混合物などである。

- 25 有機溶剤は、フッ素系溶剤または非フッ素系溶剤であってよい。フッ素系溶剤の例は、 $\text{CFC}-113$ 、 $\text{HCFC}-141\text{b}$ 、 $\text{HCFC}-225$ 、パーフルオロヘキサン、パーフルオロベンゼンである。フッ素系溶剤は、パーフルオロ化合物であってよい。代表的なパーフルオロ化合物としては、環式および非環式のパーフルオロアルカン、パーフルオロアミン、パーフルオロエーテル、パーフルオ

- ロシクロアミン、およびそれらのあらゆる混合物が挙げられる。パーフルオロ化合物の例としては、パーフルオロペンタン、パーフルオロヘキサン、パーフルオロヘプタン、パーフルオロオクタン、パーフルオロメチルシクロヘキサン、パーフルオロトリブチルアミン、パーフルオロトリアミルアミン、パーフルオロ-N-メチルモルホリン、パーフルオロ-N-エチルモルホリン、パーフルオロイソプロピルモルホリン、パーフルオロ-N-メチルピロリジン、パーフルオロ-1,2-ビス(トリフルオロメチル)ヘキサフルオロシクロブタン、パーフルオロ-2-ブチルテトラヒドロフラン、パーフルオロトリエチルアミン、パーフルオロジブチルエーテル、およびそれらとその他のパーフルオロ化合物との混合物が挙げられる。非フッ素系溶剤の例は、エーテル(例えば、セロソルブ系溶剤)、アルコール、エステル、アミド(例えば、N-アルキルピロリドン)、複素環式炭化水素(例えば、モルホリン)、芳香族系溶剤(例えば、トルエン、ベンゼン、キシレン)、炭化水素系溶剤(例えば、ヘキサン、デカン、ケロシン)、塩素系溶剤である。
- 15 液状媒体は、液状樹脂であってもよい。液状樹脂は、モノマーあるいはプレポリマーを加熱あるいは架橋剤を添加して硬化できる熱硬化性樹脂であってよい。液状樹脂の例は、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂、ポリウレタン樹脂である。
- 20 本発明において、フルオロポリマー、液状媒体および分散助剤(すなわち、含フッ素グラフトポリマー)を含んでなるフルオロポリマー分散組成物が提供される。本発明のフルオロポリマー分散組成物は、さらに、必要に応じてバインダーポリマー(フルオロポリマー以外)、カーボン粉末、コロイド状シリカなどの添加物を含んでよい。
- 25 フルオロポリマー分散組成物において、フルオロポリマー100重量部に対して、分散助剤の量は0.1~1000重量部、例えば0.1~500重量部、添加物の量は0~1000重量部であってよい。フルオロポリマー分散組成物において、液状媒体の量は、フルオロポリマー分散組成物の10~99重量%、例えば20~95重量%であってよい。

本発明のフルオロポリマー分散組成物（すなわち、フルオロポリマーの分散液）で処理される被処理物としては、種々の物が挙げられる。被処理物の例は、繊維製品、ガラス、紙、木、皮革、毛皮、石綿、レンガ、セメント、金属および酸化物、窯業製品、プラスチック、塗面およびプラスターなどである。繊維製品の例は、綿、麻、羊毛、絹などの動植物性天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリルニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレンなどの合成繊維、レーヨン、アセテートなどの半合成繊維、或いはこれらの混合繊維である。

本発明のフルオロポリマーの分散液組成物を被処理物に適用するには、浸漬、塗布などのような既知の方法により、被処理物に付着させ、乾燥する方法が採られる。また、液状硬化型樹脂に内部添加し、硬化成形し、フルオロポリマーを表面移行させる方法が採られる。例えば、フルオロポリマー分散組成物から形成された被膜が、被処理物（例えば、金属）の表面に形成される。

発明の好ましい形態

以下に実施例をもって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明がこれらの実施例に限定されるものではないことはいうまでもない。

特性は、次のようにして測定した。

動的表面張力の測定

所定濃度の溶液(0.5wt%)を調製後、表面張力計（KRUESS製、BUBBLE PRESSURE TENSIO METER-BP2）により最大泡圧法にて25～30℃で測定した。使用気体は乾燥空気であった。

静的表面張力の測定

所定濃度（0.001、0.01、0.1、1wt%）の溶液を調製後、1日放置し、表面張力計（協和界面科学製、SURFACE TENSIO METER CBVP-A3）によりウィルヘルミー法にて22～28℃で測定した。

溶剤溶解性

所定濃度の溶液を調製し、攪拌後、目視にて溶解状態を確認した。

VS： 5%以上溶解

S : 1～5%溶解

SS : 1%以下僅かに溶解

IS : 不溶

テトラフルオロエチレン樹脂粉末の溶剤中の分散性

5 [ブチルセロソルブ中の分散性]

例で合成された生成物0.5gとブチルセロソルブ（すなわち、2-ブトキシエタノール）4.5gを完全に混ぜてから、テトラフルオロエチレン樹脂粉末（ルブロンL-2、ダイキン工業製）（分子量50万、一次粒子径0.2 μm、二次粒子径5 μm）5gを20mLサンプル管中の分散液を手で振って攪拌した。乳状の粘度の低い分散液になり、放置1日で沈降するが、再度振ると分散することを目視で確認できた場合に分散性良好とした。

[炭化水素系溶剤中の分散性]

炭化水素系溶剤に、テトラフルオロエチレン樹脂粉末（ルブロンL-2、ダイキン工業製）（分子量50万、一次粒子径0.2 μm、二次粒子径5 μm）を投入し、分散助剤（重合体）と混ぜてからガラス棒手で攪拌した。乳状の粘度の低い分散液になり、放置1日で沈降するが、再度攪拌すると分散することを目視で確認できた場合に分散性良好とした（表13に記載の組成で、実施例3で合成された重合体を分散助剤として使用。）。

合成例1（イソシアネート基含有ビニルモノマーの合成）

20 滴下漏斗を装着した、500mLの三口フラスコに

2, 4-トリレンジイソシアネート 100g

酢酸エチル 100g

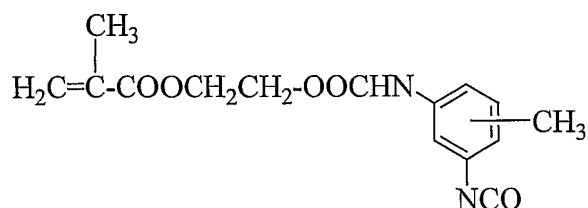
ジブチルスズジラウレート 0.1g

を投入し、50℃～55℃で振とうしながら

25 ヒドロキシエチルメタクリレート 90g

酢酸エチル 90g

を滴下漏斗から15分かけて滴下し8時間反応させて、以下に示すイソシアネート基含有ビニルモノマー（a）を得た：



実施例 1

5 パーフルオロアルキル基の炭素数が7以上のグラフトコポリマーの製造：

1000 mlガラス製重合サンプル中に以下のものを投入し、窒素雰囲気下で、振とうしながら75℃で8時間反応させ、枝ポリマーを得た。

メルカプトエタノール 3 g

$\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ (FA) 95 g

10 [平均 $n = 3.5$]

ステアリルメタクリレート(StMA) 5 g

アゾイソブチロニトリル 0.17 g

酢酸エチル 120 g

15 反応後においてガスクロマトグラフィーによるモノマー消費率は100%であった。NMRによればポリマー中の各成分の組成比(モル比)はメルカプトエタノール：FA：StMA=1.0：4.8：0.8であった。

次に、温度を55℃～60℃に温度を下げ、空気雰囲気下で、2-イソシアナトエチルメタクリレート9gとジブチルスズジラウレート0.1gを投入し、振とうしながら55℃～60℃で8時間反応させ、マクロモノマーを得た。反応後においてIRスペクトルのNCO基の吸収ピークはほとんど消失していた。

次にマクロモノマーに以下のものを加え、窒素雰囲気下で振とうしながら75℃で、8時間反応させ、グラフトポリマーを得た。

2-エチルヘキシルメタクリレート(2EHMA) 100 g

25 無水マレイン酸(MAN) 10 g

酢酸エチル 515 g

t e r t -ブチルパーオキシピバレート 9 g

(日本油脂製、パーブチルPV)

反応後においてガスクロマトグラフィーによるモノマー消費率は100%であった。溶剤を留去した後、得られた重合体の数平均分子量はGPCによれば、8,000であった。

得られた重合体について、溶剤溶解性および静的表面張力を測定した。さらに、テトラフルオロエチレン樹脂粉末のブチルセロソルブ中の分散性を評価した。結果を表5および表7～12に示す。

実施例2

パーフルオロアルキル基の炭素数が7以上のグラフトコポリマーの製造：

2-イソシアナトエチルメタクリレート9gの代わりに、合成例1で製造されたイソシアネート基含有ビニルモノマー(a)の溶液(50重量%)38gを用いる以外は、実施例1と同様にしてグラフトポリマーを合成した。

枝ポリマーおよびグラフトポリマーのそれぞれの製造において、モノマー消費率は100%であった。マクロモノマー化反応後のIRスペクトルのNCO吸収ピークはほとんど消失した。溶剤を留去した後、得られた重合体の数平均分子量はGPCによれば8500であった。

得られた重合体について、溶剤溶解性および静的表面張力を測定した。テトラフルオロエチレン樹脂粉末の溶剤中の分散性を評価した。結果を表5および表7～12に示す。

実施例3

パーフルオロアルキル基の炭素数が7以上のグラフトコポリマーの製造：

表1に示すモノマーを用いる以外は、実施例1の手順を繰り返した。

枝ポリマーおよびグラフトポリマーのそれぞれの製造において、モノマー消費率は100%であった。マクロモノマー化反応後のIRスペクトルのNCO吸収ピークはほとんど消失した。GPCによれば、重合体の数平均分子量は9300であった。

得られた重合体について、溶剤溶解性および表面張力を測定した。テトラフルオロエチレン樹脂粉末の溶剤中の分散性を評価した。結果を表5および表7～1

3に示す。

実施例 4

パーフルオロアルキル基の炭素数が4のグラフトコポリマーの製造：

- 1000 mlガラス製重合サンプル中に以下のものを投入し、窒素雰囲気下で、
5 振とうしながら75℃で8時間反応させ、枝ポリマー溶液を得た。

メルカプトエタノール	5. 5 g
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ (FA')	90 g
アゾイソブチロニトリル	0. 28 g
酢酸エチル	143. 1 g

- 10 反応後においてガスクロマトグラフィーによるモノマー消費率は100%であった。NMRによればポリマー中の各成分の組成比（モル比）はメルカプトエタノール：FA'=1. 0：4. 2であった。

- 次に、温度を55℃～60℃に温度を下げ、空気雰囲気下で、2-イソシアナトエチルメタクリレート13. 2 gを酢酸エチル19. 8 gに溶かした溶液とジブチルスズジラウレート0. 13 gを投入し、振とうしながら55℃～60℃で6
15 時間反応させ、FA'マクロモノマー溶液を得た。反応後においてIRスペクトルのNCO基の吸収ピークはほとんど消失していた。

次に得られたFA'マクロモノマー溶液の所定量に以下のものを加え、窒素雰囲気下で振とうしながら75℃で、8時間反応させ、グラフトポリマーを得た。

- | | | |
|----|---|---------|
| 20 | FA'マクロモノマー溶液 | 15. 0 g |
| | ポリプロピレングリコールメタクリレート | 1. 3 g |
| | (HO-(C ₃ H ₆ O) _n -COC(CH ₃)=CH ₂ n：約13、日本油脂製、ブレンマーPP-800) | |
| | メトキシポリエチレングリコールメタクリレート | 3. 4 g |
| 25 | (CH ₃ O-(C ₂ H ₄ O) _n -COC(CH ₃)=CH ₂ n：約9、日本油脂製、ブレンマーPME-400) | |
| | n-ブチルメタクリレート（日本油脂製、ブレンマーBMA） | 0. 4 g |
| | アゾイソブチロニトリル | 0. 1 g |
| | 酢酸エチル | 24. 4 g |

反応後においてガスクロマトグラフィーによるモノマー消費率は95%であった。得られた重合体のGPCによる数平均分子量は25,000であった。得られた重合体について、動的表面張力、静的表面張力、溶剤溶解性およびフッ素含有量を測定した。結果を図1～3、および表5～9に示す。

5 実施例5～9

パーフルオロアルキル基の炭素数が4のグラフトコポリマーの製造：

実施例4で製造したFA'マクロモノマー溶液を使用し、表2に示すモノマーを用いる以外は、実施例1の手順を繰り返した。

10 それぞれのグラフトポリマーの製造において、モノマー消費率は95～100%であった。溶剤を留去し得られた重合体のGPCによる数平均分子量、元素分析によるフッ素含有量を測定した。得られた重合体について、動的表面張力、静的表面張力および溶剤溶解性を測定した。結果を図1～3および表2、表5～9に示す。

実施例10～11

15 パーフルオロアルキル基の炭素数が2のグラフトコポリマーの製造：

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ (FA') 90 gを

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ (FA'') に変え、実施例4と同様の手順で、

メルカプトエタノール 3.8 g

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ (FA'') 40 g

20 アゾイソブチロニトリル 0.19 g

酢酸エチル 65.7 g

を使用しFA''枝ポリマー（メルカプトエタノール：FA''＝1.0：4.3

(mol：mol) 溶液を製造し、

2-イソシアナトエチルメタクリレート 9.1 g

25 酢酸エチル 13.7 g

ジブチルスズジラウレート 0.09 g

を使用して得られたFA''マクロモノマー溶液と、表2に示すモノマーを用いる以外は、実施例4の手順を繰り返した。

各々枝ポリマーおよびグラフトポリマーのそれぞれの製造において、モノマー

消費率は95～100%であった。マクロモノマー化反応後のIRスペクトルのNCO吸収はほとんど消失した。溶剤を留去し得られた重合体のGPCによる数平均分子量、元素分析によるフッ素含有量を測定した。得られた重合体について、動的表面張力、静的表面張力および溶剤溶解性を測定した。結果を図1～3および表2、表5～9に示す。

比較例1

パーフルオロアルキル基の炭素数が7以上のランダムコポリマーの製造：

1. 0当量の2-イソシアナトエチルメタクリレートと0.7当量のメルカプトエタノールをジブチルスズジラウレート0.1gの存在下酢酸エチル中50℃で12時間反応させた。

次いで、得られた反応物（イソシアネート基含有ビニルモノマーとメルカプトエタノールの反応物）5.5gに、以下のものを加え、窒素雰囲気下で振とうしながら75℃で、8時間反応させ、ポリマーを得た。

$\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ (FA) 42.7g

[平均n=3.5]

ステアリルメタクリレート(StMA) 2.3g

2-エチルヘキシルメタクリレート(2EHMA) 45.0g

無水マレイン酸(MAN) 4.5g

酢酸エチル 515g

tert-ブチルパーオキシピバレート 9g

(日本油脂製、パーブチルPV)

ほぼ100%のモノマーが重合した。得られた重合体はグラフトポリマーではなかった。GPCによれば、得られた重合体の数平均分子量は、15,000であった。

得られた重合体について、溶剤溶解性および分散性を測定した。結果を表5および12に示す。

比較例2

パーフルオロアルキル基の炭素数が7以上のランダムコポリマーの製造：

表3に示すモノマーを用いる以外は、比較例1と同様の手順を繰り返した。

ほぼ100%のモノマーが重合した。得られた重合体はグラフトポリマーではなかった。GPCによれば、得られた重合体の数平均分子量は14,000であった。

5 得られた重合体について、溶剤溶解性および分散性を測定した。結果を表5および12に示す。

比較例3～6

パーフルオロアルキル基の炭素数が4および7以上のランダムコポリマーの製造：

表4に示すモノマーを用いる以外は、比較例1と同様の手順を繰り返した。

10 得られた重合体はグラフトポリマーではなかった。GPCによる、得られた重合体の数平均分子量を測定した。得られた重合体について、動的表面張力、静的表面張力、溶剤溶解性およびフッ素含有量を測定した。結果を図1～3および表5～9に示す。

表 1

モノマー組成 (重量部)

	枝ポリマー			幹ポリマー			
	マクロモノマー						
	メルカ プトエ タノー ル	FA	StMA	2-イソシア ナトエチルメ タクリレート	イソシアネ ート含有ビ ニルモノマ ー	2-EHMA	MAN
実施 例 1	3	9 5	5	9	—	1 0 0	1 0
実施 例 2	3	9 5	5	—	3 8	1 0 0	1 0
実施 例 3	3	9 5	5	1 2	—	1 1 0	4

注)

5 FA : $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 平均 $n=3.5$

StMA : ステアリルメタクリレート

2-EHMA : 2-エチルヘキシルメタクリレート

MAN : 無水マレイン酸

イソシアネート基含有ビニルモノマー : 合成例1のイソシアネート基含有ビニ
ルモノマーの50重量%溶液

10

表 2

モノマー組成 (重量部)

	マクロモノマー	PPGMA	MEGMA	BMA	数平均分子量	含フッ素アクリレート種
実施例 4	54.1	12.0	30.6	3.3	25,000	FA'
実施例 5	45.1	14.5	37.1	3.3	17,000	FA'
実施例 6	31.6	18.4	46.7	3.3	17,500	FA'
実施例 7	54.1	0	42.6	3.3	23,000	FA'
実施例 8	45.1	0	51.6	3.3	17,800	FA'
実施例 9	31.5	0	65.2	3.3	13,100	FA'
実施例 10	68.7	7.9	20.1	3.3	23,900	FA''
実施例 11	40.0	16.0	40.7	3.3	17,800	FA''

注)

- 5 マクロモノマー：実施例 4～11 でFA'、FA''を使用し製造したマクロモノマー溶液中の固形分の重量部。

FA' : $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、ダイキンファインケミカル研究所製

FA'' : $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、ダイキンファインケミカル研究所製

- 10 PPGMA : $\text{HO}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n-\text{COCH}=\text{CH}_2$ (n : 約13)、日本油脂製、ブレンマー PP-800

MEGMA : $\text{CH}_3\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{COCH}=\text{CH}_2$ (n : 約13)、日本油脂製、ブレンマー PME-400

BMA : n-ブチルメタクリレート、日本油脂製、ブレンマーBMA

表 3

モノマー量
(g)

	FA	StMA	2-EHMA	MAN	2-イソシアネートエチルメタクリレート
比較例 1	4 2.7	2.3	4 5.0	4.5	5.5
比較例 2	4 1.2	2.2	4 8.1	1.9	6.6

注)

FA : $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 平均 $n=3.5$

StMA : ステアリルメタクリレート

5 2-EHMA : 2-エチルヘキシルメタクリレート

MAN : 無水マレイン酸

表 4

モノマー組成 (重量部)

	FA	FA'	PPG MA	MEG MA	GLM	CHPM	メルカプトエ タノール	数平均 分子量
比較例 3	0	27.1	16.4	39.2	4.1	12.3	1.0	6700
比較例 4	0	44.9	12.4	29.6	3.1	9.3	0.8	6700
比較例 5	0	63.0	8.4	20.1	2.1	6.3	0	13000
比較例 6	39.3	0	17.2	29.7	5.7	8.1	0	17800

注)

FA : $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、平均 $n=3.5$ FA' : $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、ダイキンファインケミカル研
究所製PPGMA : $\text{HO}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n-\text{COCH}=\text{CH}_2$ ($n \div 13$)、日本油脂製、ブレンマーPP-
800MEGMA : $\text{CH}_3\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{COCH}=\text{CH}_2$ ($n \div 9$)、日本油脂製、ブレンマー
PME-400

GLM : グリセロールメタクリレート、日本油脂製、ブレンマーGLM

CHPM : 3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、新中村化学
工業製、トポレンM

10

15

20

表 5

溶剤溶解性

	水	DM F	ブチルセ ロソルブ	酢酸エ チル	トル エン	ME K	IPA	アセ トン	n-ヘプ タン
実施例 1	IS	SS	VS	VS	VS	VS	IS	SS	S
実施例 2	IS	SS	VS	VS	VS	VS	IS	SS	S
実施例 3	IS	SS	VS	VS	VS	VS	IS	SS	S
実施例 4	VS	VS	VS	VS	VS	VS	VS	VS	IS
実施例 5	VS	VS	VS	VS	VS	VS	VS	VS	IS
実施例 6	VS	VS	VS	VS	VS	VS	VS	VS	IS
実施例 7	VS	VS	VS	VS	S	VS	SS	VS	IS
実施例 8	VS	VS	VS	VS	VS	VS	SS	VS	IS
実施例 9	VS	VS	VS	VS	VS	VS	VS	VS	IS
実施例 10	IS	VS	VS	VS	VS	VS	S	VS	IS
実施例 11	VS	VS	VS	VS	VS	VS	SS	VS	IS
比較例 1	IS	IS	IS	IS	IS	IS	IS	IS	IS
比較例 2	IS	IS	IS	IS	IS	IS	IS	IS	IS
比較例 3	VS	VS	VS	VS	VS	VS	VS	VS	IS
比較例 4	VS	VS	VS	VS	VS	VS	VS	VS	IS
比較例 5	SS	VS	VS	VS	VS	VS	VS	VS	IS
比較例 6	SS	VS	VS	VS	VS	VS	VS	VS	IS

DMF : ジメチルホルムアミド

MEK : メチルエチルケトン

IPA : イソプロパノール

表 6

各種パーフルオロアルキルアクリレートで構成したポリマーのフッ素含有量

	含フッ素アクリレート種	フッ素含有量 (元素分析値)
実施例 4 (グラフトポリマー)	FA'	22.9
実施例 5 (グラフトポリマー)	FA'	19.3
実施例 6 (グラフトポリマー)	FA'	13.7
実施例 7 (グラフトポリマー)	FA'	23.0
実施例 8 (グラフトポリマー)	FA'	19.3
実施例 9 (グラフトポリマー)	FA'	13.5
実施例 10 (グラフトポリマー)	FA''	22.9
実施例 11 (グラフトポリマー)	FA''	13.7
比較例 3 (ランダムポリマー)	FA'	14.0
比較例 4 (ランダムポリマー)	FA'	23.8
比較例 5 (ランダムポリマー)	FA'	34.1
比較例 6 (ランダムポリマー)	FA	24.2

注)

FA: $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、平均 $n = 3.5$

5 FA': $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、ダイキンファインケミカル研究所製

FA'': $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、ダイキンファインケミカル研究所製

表 7

10 DMF中の静的表面張力

界面活性剤なしの静的表面張力測定値: 36.8 mN/m

温度: 25°C

濃度 (log)	DMF中の静的表面張力							
	実施例 1	実施例 2	実施例3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
0	21.1	22.1	21.5	19.8	20.4	20.7	19.8	20.1
-1	21.0	21.0	22.0	20.3	21.2	22.1	20.3	20.9
-2	23.9	24.9	24.2	20.7	22.9	25.2	21.6	22.4
-3	31.8	32.0	31.5	25.6	27.8	30.9	26.9	28.1
濃度 (log)	DMF中の静的表面張力							
	実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	
0	20.2	25.7	26.1	31.1	26.3	20.9	17.2	
-1	21.4	26.6	28.4	32.5	28.6	22.5	17.2	
-2	24.5	28.1	30.3	34.5	31.0	25.4	25.5	
-3	30.9	30.5	32.5	35.4	33.3	29.6	30.9	

表 8

ブチルセロソルブ中の静的表面張力

界面活性剤なしの静的表面張力測定値：27.6 mN/m

温度：25℃

濃度 (log)	ブチルセロソルブ中の静的表面張力							
	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
0	19.5	19.6	20.1	19.5	18.4	19.9	18.6	19.2
-1	20.7	20.6	22.0	20.0	19.0	21.3	19.2	21.3
-2	22.1	22.4	23.5	21.2	20.1	23.2	20.3	23.2
-3	25.0	26.2	26.3	23.8	22.5	25.3	22.2	25.3
濃度 (log)	ブチルセロソルブ中の静的表面張力							
	実施例9	実施例 10	実施例 11	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	
0	19.5	22.2	23.1	26.8	25.1	21.1	18.1	
-1	20.3	22.7	24.3	27.2	26.0	22.3	20.5	
-2	22.5	24.1	25.6	27.3	26.8	24.1	23.7	
-3	25.1	26.8	26.5	27.3	27.2	26.0	26.5	

5

表 9

酢酸エチル中の静的表面張力

界面活性剤なしの静的表面張力測定値：22.5 mN/m

温度：25℃

濃度 (log)	酢酸エチル中の静的表面張力							
	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
0	15.4	15.6	15.6	19.5	19.8	19.1	19.5	19.7
-1	16.8	16.4	16.7	19.9	20.2	19.6	19.9	20.3
-2	19.0	19.0	19.2	20.4	21.4	21.1	20.5	21.0
-3	21.3	20.6	22.0	21.2	21.9	22.0	20.9	21.8
濃度 (log)	酢酸エチル中の静的表面張力							
	実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	
0	19.1	21.8	21.9	23.0	22.2	21.7	18.1	
-1	19.6	21.8	22.0	23.0	22.7	22.0	20.5	
-2	21.1	21.8	22.0	23.0	22.8	22.2	23.7	
-3	22.0	21.9	22.0	23.0	22.8	22.3	26.5	

10

表 1 0

トルエン中の静的表面張力

界面活性剤なしでの静的表面張力測定値：28.7 mN/m

濃度 (log)	実施例 1 の化合物 の静的表面張力	実施例 2 の化合物 の静的表面張力	実施例 3 の化合物 の静的表面張力
0	16.6	16.4	15.7
-1	18.9	19.0	16.4
-2	23.1	23.0	20.1
-3	25.3	25.5	23.3

表 1 1

n-ヘプタン中の静的表面張力

界面活性剤なしでの静的表面張力測定値：20.0 mN/m

濃度 (log)	実施例 1 の化合物 の静的表面張力	実施例 2 の化合物 の静的表面張力	実施例 3 の化合物 の静的表面張力
0	15.8	15.9	15.6
-1	16.2	16.3	16.0
-2	18.4	18.5	17.5
-3	19.4	19.5	19.1

5

表 1 2

テトラフルオロエチレン樹脂 (PTFE) 粉末のブチルセ
ロソルブ中の分散性

	PTFE粉末のブチルセロソ ルブ中の分散性
実施例 1 の化合物	良好
実施例 2 の化合物	良好
実施例 3 の化合物	良好
比較例 1 の化合物	不良 (凝集沈降)
比較例 2 の化合物	不良 (凝集沈降)

表 1 3

テトラフルオロエチレン樹脂 (PTFE) 粉末の炭化水素系溶剤中の分散性

実施例 3 の化合物	PTFE	酢酸ブ チル	ヘキサ ン	ヘプタン	ターペン	分散性
4.0 g	4.0g	6.0g	2.0 g	-	-	良好
4.0 g	4.0g	4.0g	4.0g	-	-	良好
4.0 g	4.0g	2.0g	6.0g	-	-	良好
4.0 g	4.0g	7.2g	-	0.8g	-	良好
4.0 g	4.0g	6.0g	-	2.0g	-	良好
4.0 g	4.0g	4.0g	-	4.0g	-	良好
4.0g	4.0g	2.0g	-	6.0g	-	良好
4.0g	4.0g	10.0g	-	10.0g	-	良好
4.0 g	4.0g	20.0g	-	20.0g	-	良好
4.0 g	4.0g	7.2g	-	-	0.8g	良好
4.0 g	4.0g	6.0g	-	-	2.0g	良好
4.0 g	4.0g	4.0g	-	-	4.0g	良好
4.0g	4.0g	2.0g	-	-	6.0g	良好
4.0 g	4.0g	18.0g	-	-	2.0g	良好
4.0 g	4.0g	16.0g	-	-	4.0g	良好
4.0 g	4.0g	14.0g	-	-	6.0g	良好

発明の効果

- 本発明のグラフトポリマーは、ランダムポリマーの場合より少ないフッ素含有量のグラフトポリマーで、同等もしくは優れた表面張力低下能を示す界面活性剤として使用でき、フッ素系成分と炭化水素系成分の機能を同時に発現可能である。例えば、本発明のグラフトポリマーは優れた界面活性作用を示すものであり、環境負荷の小さい溶剤に親和性の乏しい高分子量でフッ素化率の高いフルオロポリマー粉末を環境負荷の小さい溶剤を利用した分散液を得ることができる。また、炭素数 7 以下の短鎖パーフルオロアルキル基の繰り返し単位を使用したグラフトポリマーであっても、優れた性能を示す。

請 求 の 範 囲

1. 枝ポリマーおよび幹ポリマーを有してなり、枝ポリマーおよび幹ポリマーの少なくとも一方がフルオロアルキル基を含有するグラフトポリマーからなる界面活性剤。
- 5 2. 枝ポリマーおよび幹ポリマーの少なくとも一方がフルオロアルキル基を有する繰り返し単位を有する請求項 1 に記載の界面活性剤。
3. フルオロアルキル基の炭素数が 1 ～ 7 である請求項 1 又は請求項 2 に記載の界面活性剤。
- 10 4. フルオロアルキル基が C_4F_9 である請求項 3 に記載の界面活性剤。
5. フルオロアルキル基を含有する枝ポリマーが、幹ポリマーと結合されている請求項 1 に記載の界面活性剤。
6. フルオロアルキル基を含有する枝ポリマーが、 $-C(=O)NH-$ 基を有する結合を介して幹ポリマーと結合されている請求項 1 に記載の界面活性剤。
- 15 7. $-C(=O)NH-$ 基を含有する結合基が、枝ポリマーを構成する連鎖移動剤の活性水素基と、幹ポリマーを構成するモノマーに含まれているイソシアネート基との反応によって形成されている請求項 1 に記載の界面活性剤。
8. 請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の界面活性剤からなる分散助剤。
9. フルオロポリマーを分散させるために使用される請求項 8 に記載の分散助剤。
- 20 10. フルオロポリマーがテトラフルオロエチレン樹脂粉末である請求項 8 に記載の分散助剤。
11. 請求項 8 に記載の分散助剤とフルオロポリマーと液状媒体を含んでなるフルオロポリマー分散組成物。
- 25 12. 請求項 11 に記載のフルオロポリマー分散組成物から形成された表面皮膜を有する物品。

Fig.1
動的表面張力(DMF0.5wt%溶液)

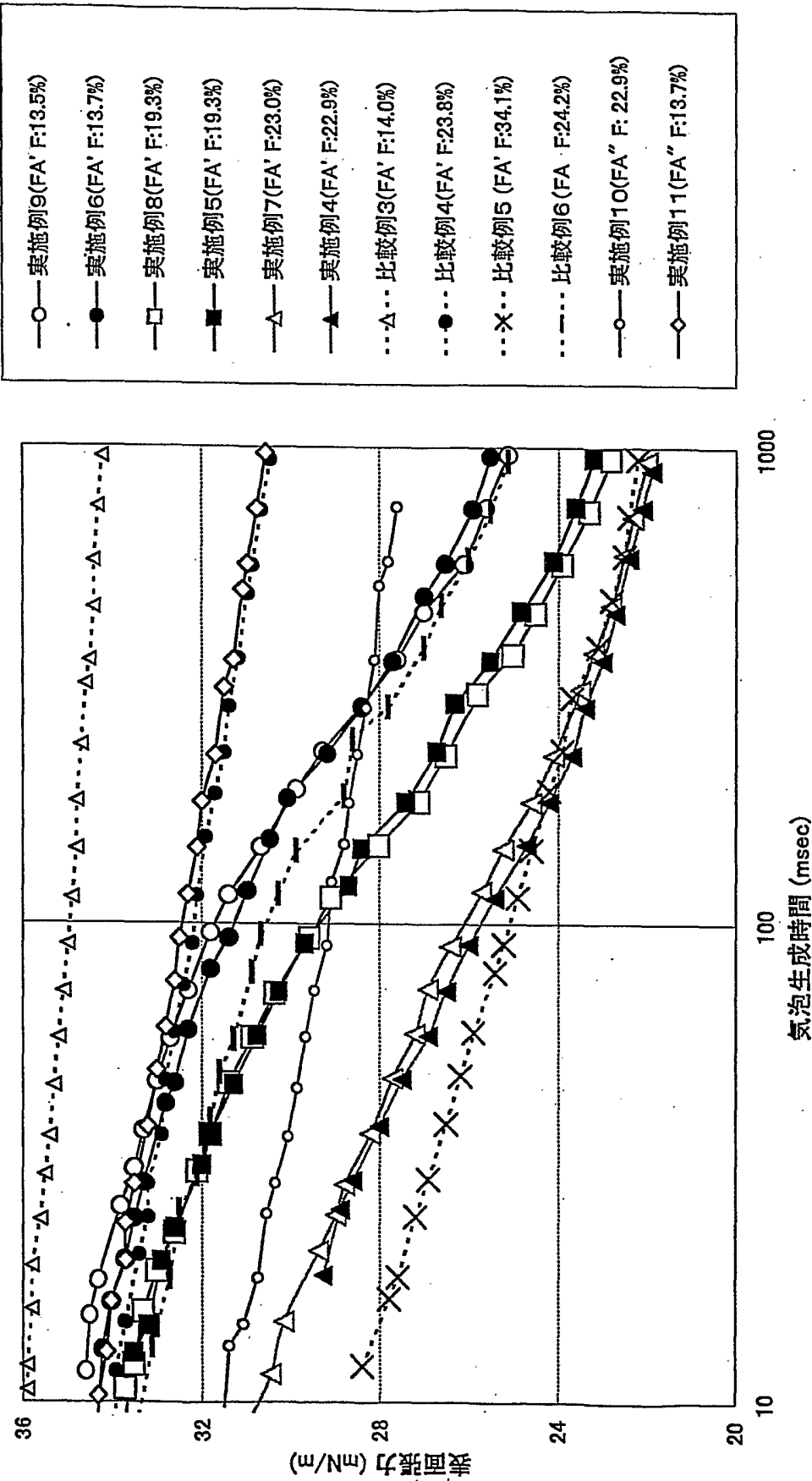


Fig.2

動的表面張力 (ブチルセロソルブ0.5wt%溶液)

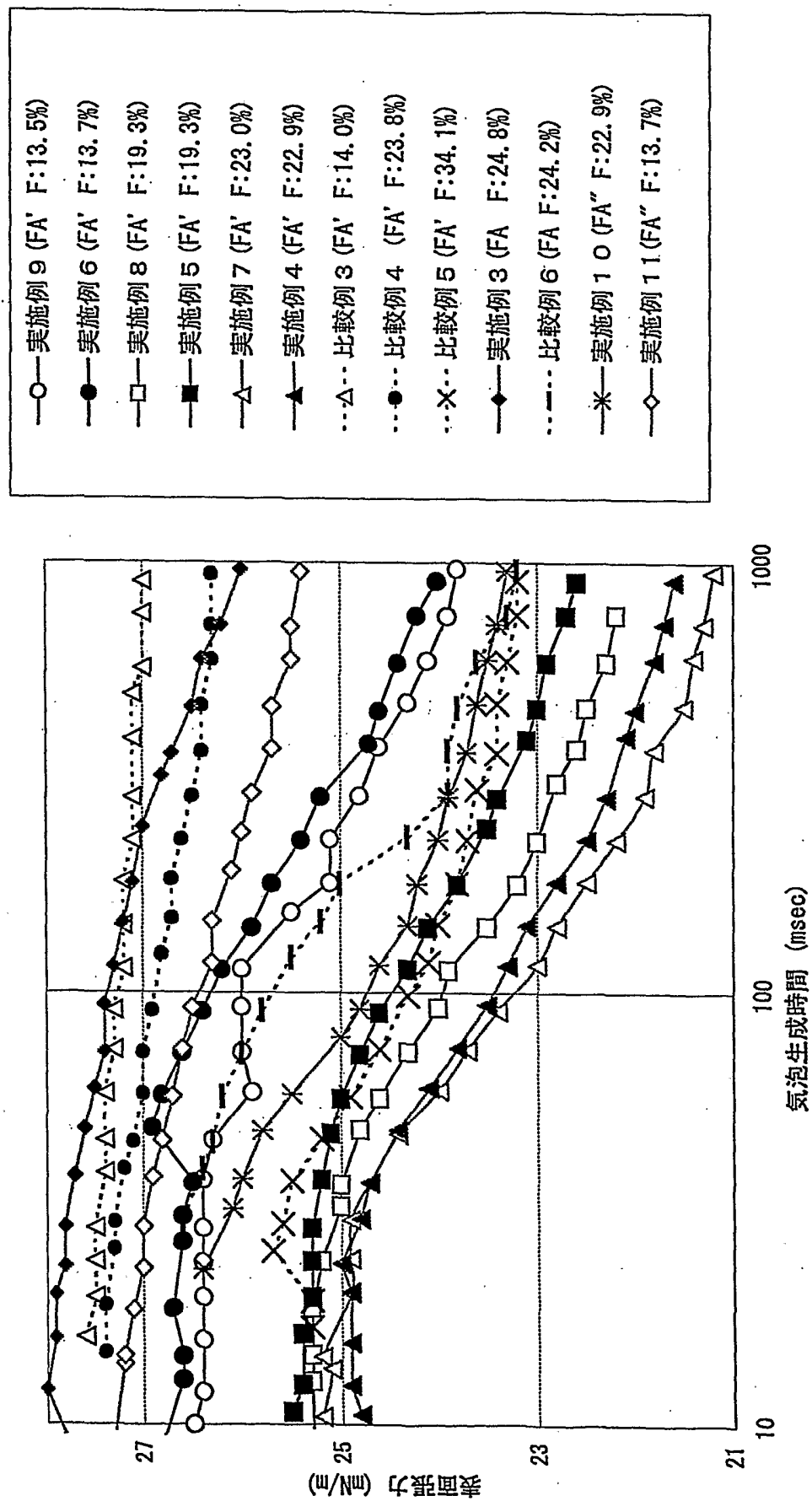
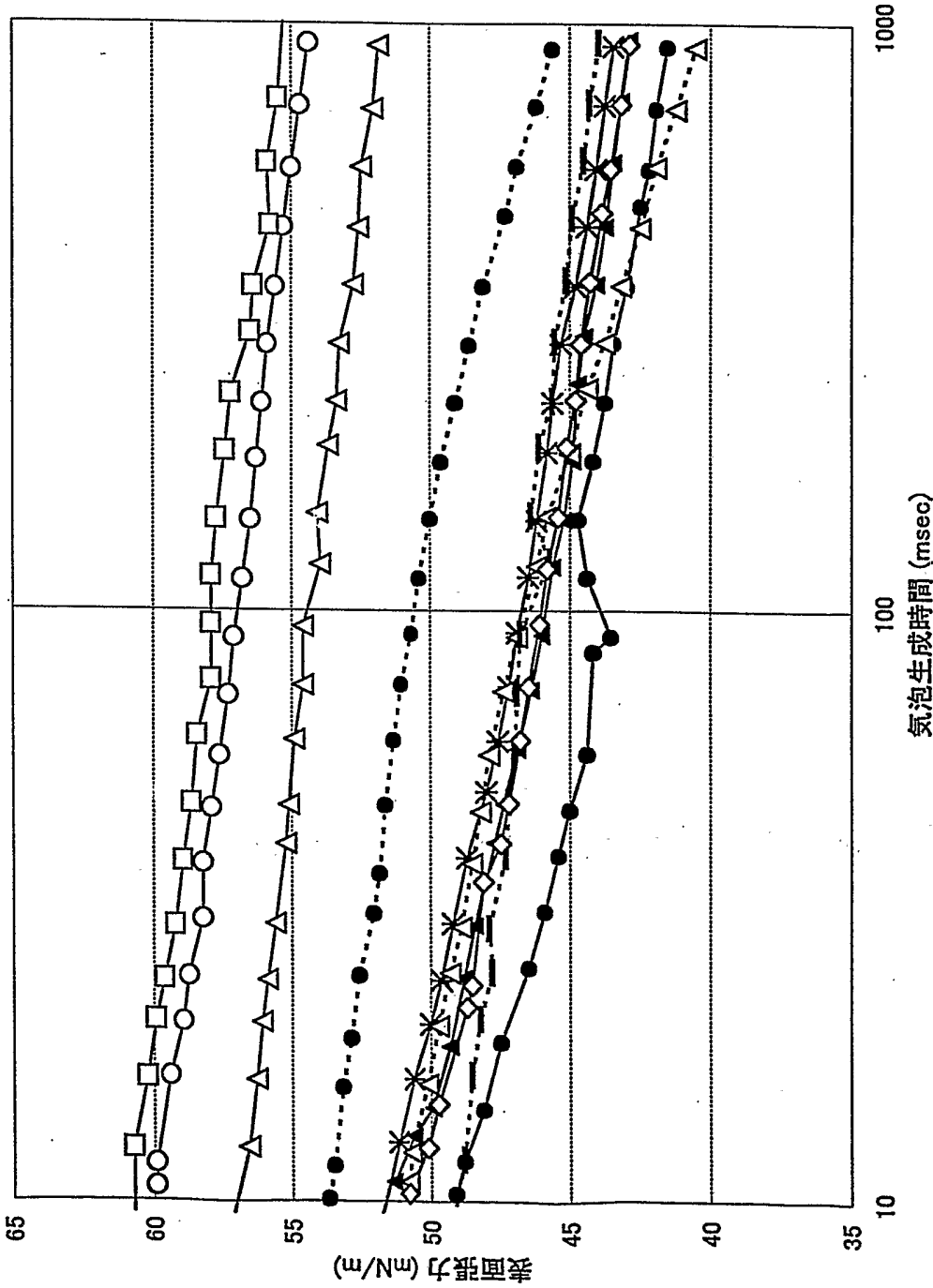


Fig.3

動的表面張力(水0.5wt%溶液)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/05688

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01F17/52, C09D151/06, 7/12, 11/00

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01F17/52, C09D151/06, 7/12, 11/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

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 2002-105387 A (Toray Industries, Inc.), 10 April, 2002 (10.04.02), Claims; page 3, Par. No. [0010] to page 13, Par. No. [0087] (Family: none)	1-5, 8 6, 7, 9-12
A	US 2001/0017639 A1 (NOGUCHI et al.), 30 August, 2001 (30.08.01), Full text & JP 2001-233972 A & EP 1108761 A2	1-12
A	JP 58-164656 A (Toa Gosei Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 29 September, 1983 (29.09.83), Claims; page 3, upper left column, line 9 to page 6, upper right column, line 18 (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 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

25 June, 2003 (25.06.03)

Date of mailing of the international search report

15 July, 2003 (15.07.03)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01F17/52, C09D151/06, 7/12, 11/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01F17/52, C09D151/06, 7/12, 11/00

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 1926-1996

日本国公開実用新案公報 1971-2003

日本国登録実用新案公報 1994-2003

日本国実用新案登録公報 1996-2003

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

WPI

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 2002-105387 A (東レ株式会社), 2002.04.10, 特許請求の範囲, 第3頁段落【0010】 —第13頁段落【0087】, (ファミリーなし)	1-5, 8 6, 7, 9-12
A	US 2001/0017639 A1 (NOGUCHI et al.), 2001.08.30, 全文 & JP 2001-233972 A & EP 1108761 A2	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ 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

25.06.03

国際調査報告の発送日

15.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

新居田 知生

4Q

8618

電話番号 03-3581-1101 内線 3466

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
A	J P 58-164656 A (東亜合成化学工業株式会社) , 1983.09.29, 特許請求の範囲, 第3頁左上欄第9行-第 6頁右上欄第18行, (ファミリーなし)	1-12