(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
2010 年 9 月 16 日(16.09.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/104142 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 2/24 (2006.01) *C09D 127/12* (2006.01)
C08F 214/00 (2006.01) *C09D 129/10* (2006.01)
C09D 5/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/054088

(22) 国際出願日: 2010 年 3 月 11 日(11.03.2010)

(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 2009-059644 2009 年 3 月 12 日(12.03.2009) JP
特願 2009-267480 2009 年 11 月 25 日(25.11.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 **(DAIKIN INDUSTRIES, LTD.)** [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目４番１２号　梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 井本　克彦 **(IMOTO, Katsuhiko)** [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋１番１号　ダイキン工業株式会社　淀川製作所内 Osaka (JP). 西井　秀実 **(NISHII, Shumi)** [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋１番１号　ダイキン工業株式会社　淀川製作所内 Osaka (JP). 福原　良成 **(FUKUHARA, Yoshinari)** [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋１番１号　ダイキン工業株式会社　淀川製作所内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 朝日奈　宗太 **(ASAHINA, Sohta)**; 〒5400012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目２番２２号　ＮＳビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2010/104142 A1

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING AQUEOUS DISPERSION OF FLUORINE-CONTAINING SEED POLYMER PARTICLES, AQUEOUS COATING COMPOSITION, AND COATED ARTICLE

(54) 発明の名称 : 含フッ素シード重合体粒子の水性分散液の製造方法、および水性塗料組成物ならびに塗装物品

(57) **Abstract**: Provided is a method for producing an aqueous dispersion of fluorine-containing seed polymer particles which, when used as the coating film-forming component of a coating composition, exhibits low foamability, imparts excellent gloss to the resulting paint film, and has excellent adhesion with a substrate. The method is a method for producing an aqueous dispersion of fluorine-containing seed polymer (B) particles which comprises (I) a step for producing an aqueous dispersion of fluorine-containing polymer (A) particles by aqueous dispersion polymerization of a monomer comprising at least one type of fluoroolefin in the presence of compound (1) represented by the formula CH_2=$CHCH_2$-O-R (where R is a hydrocarbon group optionally having oxygen atoms, nitrogen atoms and/or polar groups), and (II) a step for seed polymerization of an ethylenic unsaturated monomer and the fluorine-containing polymer (A) particles in the aqueous dispersion of the fluorine-containing polymer (A) particles.

(57) 要約:　塗料組成物の塗膜形成成分として用いたときに、発泡性が低く、得られる塗膜の光沢に優れ、基材との密着性にも優れる含フッ素シード重合体粒子の水性分散液を製造する方法であって、式：CH_2＝$CHCH_2$－Ｏ－Ｒ（式中、Ｒは酸素原子、窒素原子および／または極性基を有していてもよい炭化水素基）で示される化合物（１）の存在下に少なくとも１種のフルオロオレフィンを含む単量体を水性分散重合して含フッ素重合体（Ａ）粒子の水性分散液を製造する工程、および（II）該含フッ素重合体（Ａ）粒子の水性分散液中でエチレン性不飽和単量体を含フッ素重合体（Ａ）粒子にシード重合する工程を含む含フッ素シード重合体（Ｂ）粒子の水性分散液の製造方法を提供する。

明　細　書

発明の名称 ：

含フッ素シード重合体粒子の水性分散液の製造方法、および水性塗料組成物ならびに塗装物品

技術分野

[0001] 本発明は、界面活性能を有する非フッ素系化合物の存在下で得られる含フッ素重合体粒子を用いた含フッ素シード重合体粒子の水性分散液の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 含フッ素重合体は、その卓越した耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性、防汚性を示すことから、これらの特性を活かした各種の製品の原料として、自動車工業、半導体工業、化学工業、塗料等の広い産業分野において使用されている。

[0003] これらの含フッ素重合体の製造は、フルオロオレフィンを乳化重合、懸濁重合または溶液重合することにより行なわれている。通常、乳化重合法では界面活性剤が使用されるが、界面活性剤の使用量が多くなるほど、乳化重合の初期に生成する重合体粒子の数が増え、その重合速度は早くなり、含フッ素重合体の生産効率が向上する。しかし、界面活性剤を多量に使用した場合、界面活性剤が得られた含フッ素重合体の耐水性などの諸物性を低下させる傾向がある。そのため、従来から、少量の界面活性剤の存在下で、効率よく重合ができ、かつ、含フッ素重合体の諸物性に悪影響を与えることのない製造方法の開発が望まれていた。

[0004] このような、状況下、含フッ素重合体の乳化重合で一般的に使用されている、高価な、パーフルオロオクタン酸アンモニウムの代替を目的として、直鎖の脂肪族スルホン酸塩系の界面活性剤を使用した含フッ素重合体の製造方法が提案されている（特許文献１）。しかし、この方法では発生粒子数が少ないという問題がある。

[0005] また、非フッ素系の界面活性剤として、アルキルリン酸またはそのエステルを用いる製造方法（特許文献２、３）、４級炭素原子にリン酸やスルホン酸、カルボン酸などが結合した化合物を用いる方法（特許文献４）などが提案されている。

[0006] しかし、アルキルリン酸またはそのエステルを用いる場合、発生粒子数、重合速度、得られた重合体の分子量、水性分散液のポリマー濃度、重合温度、重合圧などの点で必ずしも十分とは言えず、また、４級炭素原子にリン酸やスルホン酸、カルボン酸などが結合した化合物を用いる方法では発生粒子数の更なる増加が望まれる。

[0007] ところで、フッ素系の材料は高価であり、その使用量を減らす努力がなされている。その１つの方法が、含フッ素重合体粒子にアクリル酸などのエチレン性不飽和単量体をシード重合する方法である（特許文献５）。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：米国特許第６５１２０６３号明細書

特許文献2：米国特許出願公開第２００７／００３２５９１号明細書

特許文献3：米国特許出願公開第２００７／００１８７８３号明細書

特許文献4：国際公開第２００５／０６３８２７号パンフレット

特許文献5：特開平８－６７７９５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかし、上記の従来の製法で得られた含フッ素重合体粒子を用いてシード重合した含フッ素シード重合体を塗料組成物に用いた場合、基材との密着性が不充分となったり、塗装後すぐに降雨があった場合に雨水に乳化剤が溶け込んで過剰に泡立ったりする場合があった。

[0010] 本発明は、塗料組成物の塗膜形成成分として用いたときに、発泡性が低く、得られる塗膜の光沢に優れ、基材との密着性にも優れる含フッ素シード重

合体粒子の水性分散液を製造する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

[0011] すなわち本発明は、

（Ｉ）式（１）：

$CH_2=CHCH_2-O-R$ （１）

（式中、Ｒは酸素原子、窒素原子および／または極性基を有していてもよい炭化水素基）

で示される化合物（１）の存在下に少なくとも１種のフルオロオレフィンを含む単量体を水性分散重合して含フッ素重合体（Ａ）粒子の水性分散液を製造する工程、および

（II）該含フッ素重合体（Ａ）粒子の水性分散液中でエチレン性不飽和単量体を含フッ素重合体（Ａ）粒子にシード重合する工程

を含む含フッ素シード重合体（Ｂ）粒子の水性分散液の製造方法に関する。

[0012] 本発明の工程（II）においても、化合物（１）を重合系に存在させることが好ましい。

[0013] また、本発明において、フルオロオレフィンとしては、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンおよびクロロトリフルオロエチレンよりなる群から選ばれる少なくとも１種のフルオロオレフィンを含むことが好ましい。

[0014] 本発明はまた、本発明の製造方法で得られた含フッ素シード重合体（Ｂ）粒子を含む水性塗料組成物、および本発明の水性塗料組成物を塗布して形成した塗膜を有する塗装物品にも関する。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、水性塗料組成物の塗膜形成成分として用いたときに、発泡性が低く、得られる塗膜の光沢に優れ、基材との密着性にも優れる含フッ素シード重合体粒子の水性分散液を製造することができる。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明の製造方法は、

前記式（１）で示される化合物（１）の存在下に少なくとも１種のフルオロオレフィンを含む単量体を水性分散重合して含フッ素重合体（Ａ）粒子の水性分散液を製造する工程（Ｉ）、および

該含フッ素重合体（Ａ）粒子の水性分散液中でエチレン性不飽和単量体を含フッ素重合体（Ａ）粒子にシード重合して含フッ素シード重合体（Ｂ）粒子の水性分散液を製造する工程（II）

を含む。

[0017] 以下、各工程について説明する。

[0018] 工程（Ｉ）

工程（Ｉ）の式（１）：

$CH_2=CHCH_2-O-R$ （１）

（式中、Ｒは酸素原子、窒素原子および／または極性基を有していてもよい炭化水素基）

で示される化合物（１）の存在下に少なくとも１種のフルオロオレフィンを含む単量体を水性分散重合して含フッ素重合体（Ａ）粒子の水性分散液を製造する方法は、新規な方法である。

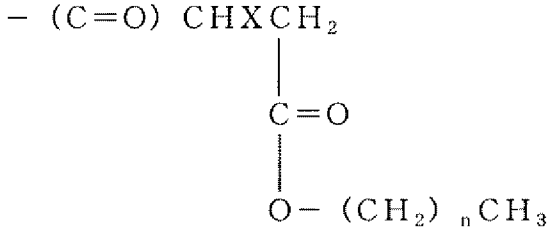
[0019] 式（１）で示される化合物（１）のＲは酸素原子、窒素原子および／または極性基を有していてもよい炭化水素基である。炭化水素基Ｒは、酸素原子、窒素原子、極性基を２種以上含んでいてもよい。また、炭化水素基Ｒは直鎖状でも分岐鎖状でもよい。分子量は４５～５０００であることが好ましい。

[0020] 極性基は炭化水素基Ｒの末端にあっても、分岐鎖の末端にあってもよい。極性基としては、たとえば$-L^-M^+$（L^-はSO_3^-、OSO_3^-、PO_3^-、OPO_3^-、COO^-など；M^+は１価のカチオン、たとえばリチウムイオン、カリウムイオン、ナトリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオン、アンモニウムイオンなど）で示される基が例示できる。

[0021] 式（１）で示される化合物としては、式（１）において、

Ｒが式（２）：

[化1]



(2)

（式中、ＸはＨまたはSO_3Y（ＹはNH_4またはアルカリ金属原子、たとえばＮａ、Ｋ）；ｎは０～１９の整数）

で示される化合物（２）、

Ｒが式（３）：

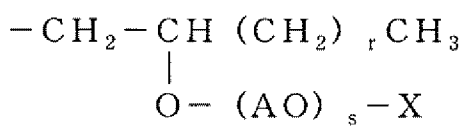
$-(AO)_p-X$ （３）

（式中、ＡＯは炭素数２～４の直鎖状または分岐鎖状のオキシアルキレン基；ｐは正の整数；Ｘは ＨまたはSO_3Y（ＹはNH_4またはアルカリ金属原子、たとえばＮａ、Ｋ）；ＡＯが複数個存在する場合は同一でも互いに異なっていてもよく、また、２種以上のブロック構造を形成していてもよい）

で示される化合物（３）、または

Ｒが式（４）：

[化2]



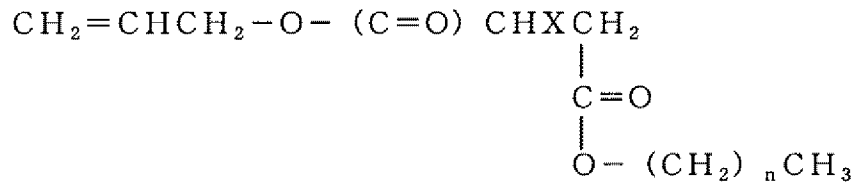
（４）

（式中、ＡＯは炭素数２～４の直鎖状または分岐鎖状のオキシアルキレン基；ＸはＨまたはSO_3Y（ＹはNH_4またはアルカリ金属原子、たとえばＮａ、Ｋ）；ｒは０～２０の整数；ｓは正の整数；ＡＯが複数個存在する場合は同一でも互いに異なっていてもよく、また、２種以上のブロック構造を形成していてもよい）

で示される化合物（４）が好ましくあげられる。

[0022] 式（２）で示されるＲを有する化合物（２）としては、

[化3]



（式中、ｎは１１または１２；Ｘは式（２）と同じ）で示される化合物が好ましい。また、市販品としては、たとえば三洋化成（株）製のエレミノールＪＳ－２０などがあげられる。

[0023] また、式（３）で示されるＲを有する化合物（３）としては、

$CH_2=CR^1-R^2-O-(AO)_p-X$

（式中、R^1は水素原子またはアルキル基；R^2は炭素数２以上のアルキレン基；ＡＯは炭素数２～４の直鎖状または分岐鎖状のオキシアルキレン基；ｐは正の整数；ＸはＨまたはSO_3Y（ＹはNH_4またはアルカリ金属原子）；ＡＯが複数個存在する場合は同一でも互いに異なっていてもよく、また、２種以上のブロック構造を形成していてもよい）で示される化合物が好ましい。

[0024] R^1は水素原子またはアルキル基であり、得られる分散液の安定性が良好な点から炭素数１～１０のアルキル基、特にメチル基が好ましい。

[0025] R^2は炭素数２以上のアルキレン基であり、直鎖状でも分岐鎖状でもよい。なかでも、分散液の安定性が良好な点から、炭素数２～１０のアルキレン基、特に炭素数２～４の直鎖状のアルキレン基が好ましい。

[0026] ＡＯは、エチレンオキサイド（$-CH_2CH_2O-$）、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、テトラヒドロフラン、$-CH(CH_3)O-$などの炭素数２～４の直鎖状または分岐鎖状のオキシアルキレン基であり、アルキレンオキシドを付加重合するなどの方法により得ることができる。ＡＯがアルキレンオキシドの付加重合により形成される場合は、付加されるアルキレンオキシドなどによりＡＯが決定される。付加されるアルキレンオキシドなどの重合形態は限定されず、１種のアルキレンオキシドの単独重合、２種以上のアルキレンオキシドのランダム共重合、ブロック共重合またはランダム／ブロック共重合であってもよい。

[0027] pは正の整数であり、たとえば０～１，０００、さらには１～２００、特に１０～４０が好ましい。

[0028] 特に、化合物（３）としては、

$CH_2=CR^3-R^4-O-(BO)_m-(EO)_n-X$

（式中、R^3は炭素数１～１０のアルキル基；R^4は炭素数２～１０の直鎖状のアルキレン基；Ｘは式（１）と同じ；ＢＯはブチレンオキサイド単位；ＥＯはCH_2CH_2Oまたは$CH(CH_3)O$単位；ｍは０～５０の整数；ｎは０～１００の整数；ｍ＋ｎは０～１５０の整数）で示される化合物であることが好ましい。

[0029] 化合物（３）の具体例としては、つぎのものが例示できるが、これらに限定されるものではない。

$CH_2=C(CH_3)CH_2CH_2-O-(BO)_m-(EO)_n-H$、

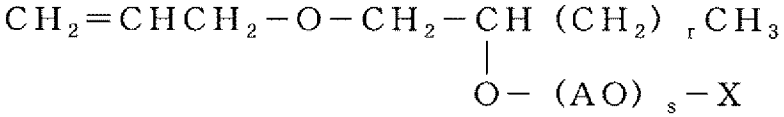
$CH_2=C(CH_3)CH_2CH_2-O-(BO)_m-(EO)_n-SO_3NH_4$、

（式中、ＢＯ、ＥＯ、ｎおよびｍは前記と同じ）で示される化合物が好ましい。

[0030] 市販品としては、たとえば花王（株）製のラテムルＰＤ－１０４や、ＰＤ－４２０などがあげられる。

[0031] また、式（４）で示されるＲを有する化合物（４）としては、

[化4]



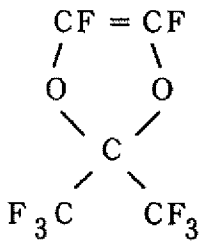
（式中、ＡＯ、Ｘ、ｒおよびｓは式（４）と同じ）で示される化合物が好ましい。また、ＡＯについての説明および例示は、式（３）と同じである。

[0032] 市販品としては、たとえば第一工業製薬（株）製のアクアロンＫＨ－１０などがあげられる。

[0033] 本発明の製造方法で重合するフルオロオレフィンは特に限定されず、１種または２種以上が使用できる。フルオロオレフィンとしては、たとえばテトラフルオロエチレン（ＴＦＥ）、ヘキサフルオロプロピレン（ＨＦＰ）、パ

ーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（ＰＡＶＥ）、

[化5]



、 $CF_2=CFOCF_2CF=CF_2$

などのパーフルオロオレフィン；クロロトリフルオロエチレン（ＣＴＦＥ）、フッ化ビニル（ＶＦ）、フッ化ビニリデン（ＶｄＦ）、トリフルオロエチレン、トリフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、テトラフルオロプロピレン、ヘキサフルオロイソブテンなどの非パーフルオロオレフィンがあげられる。ＰＡＶＥとしてはパーフルオロ（メチルビニルエーテル）（ＰＭＶＥ）、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）（ＰＥＶＥ）、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（ＰＰＶＥ）などがあげられる。

[0034] また、官能基含有フルオロオレフィンモノマーも使用できる。官能基含有フルオロオレフィンとしては、たとえば式（５）：

$CX^1_2=CX^2-(Rf)_m-Y^1$ （５）

（式中、Y^1は－ＯＨ、－ＣＯＯＨ、－SO_2F、－SO_3M^2（M^2は水素原子、NH_4基またはアルカリ金属）、カルボン酸塩、カルボキシエステル基、エポキシ基またはシアノ基；X^1およびX^2は同じかまたは異なりいずれも水素原子またはフッ素原子；R_fは炭素数１～４０の２価の含フッ素アルキレン基または炭素数１～４０のエーテル結合を含有する２価の含フッ素アルキレン基；ｍは０または１）で示される化合物があげられる。

[0035] 具体例としては、たとえば

[化6]

$CF_2=CFOCF_2CF_2CH_2OH$、$CF_2=CFO(CF_2)_3COOH$、

$CF_2=CFOCF_2CF_2COOCH_3$、

$CF_2=CFOCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}FOCF_2CF_2CH_2OH$、$CF_2=CFCF_2COOH$、

$CF_2=CFCF_2CH_2OH$、$CF_2=CFCF_2CF_2CH_2\underset{\displaystyle O}{\underset{\diagdown\ \diagup}{CH}}CH_2$、

$CF_2=CFCF_2OCF_2CF_2CF_2COOH$、

$CF_2=CFCF_2OCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}FCOOCH_3$、$CF_2=CFOCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}FOCF_2CF_2SO_2F$、

$CF_2=CFOCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}FOCF_2CF_2COOH$、$CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$、

$CF_2=CFCF_2CF_2COOH$、

$CH_2=CFCF_2CF_2CH_2CH_2OH$、$CH_2=CFCF_2CF_2COOH$、

$CH_2=CFCF_2CF_2CH_2\underset{\displaystyle O}{\underset{\diagdown\ \diagup}{CH}}CH_2$、$CH_2=CF-(CF_2CF_2)_2COOH$、

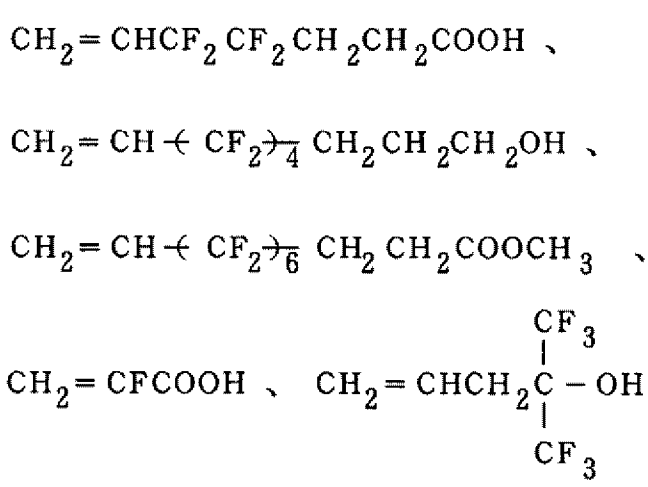
$CH_2=CFCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{O}}CFCH_2OH$、$CH_2=CFCF_2O\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}FCOOH$、

$CH_2=CFCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{O}}CFCH_2O\underset{\displaystyle O}{\underset{\diagdown\ \diagup}{CH}}CH_2$、

$CH_2=CFCF_2O\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}FCF_2O\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}FCH_2OH$、

$CH_2=CFCF_2O\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}FCF_2O\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}FCOOH$、

[化7]



などがあげられる。

[0036] 非パーフルオロオレフィンとしては、ヨウ素含有モノマー、たとえば特公平５－６３４８２号公報や特開昭６２－１２７３４号公報に記載されているパーフルオロ（６，６－ジヒドロ－６－ヨード－３－オキサ－１－ヘキセン）、パーフルオロ（５－ヨード－３－オキサ－１－ペンテン）などのパーフルオロビニルエーテルのヨウ素化物も使用できる。

[0037] 本発明においては、フルオロオレフィンと共重合可能な非フッ素系単量体を併用してもよい。

[0038] 本発明では、化合物（１）（界面活性剤）の存在下で水性分散重合を行なう。水性分散重合としては、乳化重合または懸濁重合が例示でき、特に粒子径の小さい重合体粒子を多数生成させる点から、乳化重合が好適である。特に、得られた含フッ素重合体中の界面活性剤が同量であっても、粒子数を多くできる点で、シード重合の初期、すなわちシード粒子の製造に適用する乳化重合が好適である。

[0039] 化合物（１）の使用量は、たとえば乳化重合の場合、水の全量に対し、１０～５０００ｐｐｍが好ましく、２０～４０００ｐｐｍがより好ましい。前記化合物（１）の使用量が、１０ｐｐｍ未満であると、界面活性能が小さくなり発生粒子数が少なくなる傾向にある。

[0040] また、前記化合物（１）は単独で使用しても十分に乳化重合が安定して進

むが、他の界面活性剤と併用してもよい。

[0041] 他の界面活性剤としては含フッ素界面活性剤でも非フッ素（炭化水素）界面活性剤（ただし、前記式（１）の化合物は除く）でもよい。

[0042] 含フッ素界面活性剤としては含フッ素アニオン性界面活性剤が好ましい。

[0043] 含フッ素アニオン性界面活性剤としては、公知のものが使用でき、たとえば米国特許出願公開第２００７／００１５８６４号明細書、米国特許出願公開第２００７／００１５８６５号明細書、米国特許出願公開第２００７／００１５８６６号明細書、米国特許出願公開第２００７／０２７６１０３号明細書、米国特許出願公開第２００７／０１１７９１４号明細書、米国特許出願公開第２００７／１４２５４１号明細書、米国特許出願公開第２００８／００１５３１９号明細書、米国特許第３２５０８０８号明細書、米国特許第３２７１３４１号明細書、特開２００３－１１９２０４号公報、国際公開第２００５／０４２５９３号パンフレット、国際公開第２００８／０６０４６１号パンフレット、国際公開第２００７／０４６３７７号パンフレット、国際公開第２００７／１１９５２６号パンフレット、国際公開第２００７／０４６４８２号パンフレット、国際公開第２００７／０４６３４５号パンフレットに記載されたものが例示できる。

[0044] 併用できる、具体的な含フッ素界面活性剤としては、たとえば$F(CF_2)_nCOOM$、$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOM$、$CF_3CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOM$、$CF_3OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOM$、$H(CF_2CF_2)_2CH_2OCF(CF_3)COOM$、$H(CF_2)_mCOOM$、$C_6F_{13}CH_2CH_2SO_3M$、$F(CF_2CF_2)_pCH_2CH_2SO_3M$、$F(CF_2CF_2)_qCH_2CH_2SO_4M$（式中、Mは１価のカチオン；ｎは２～５の整数；ｍは２～１０の整数；ｐは２～１０の整数；ｑは２～１０の整数）などがあげられる。

[0045] なかでも、炭素数６以下の含フッ素界面活性剤、特に炭素数６以下の含フッ素アニオン性界面活性剤が、得られる重合生成液中の含フッ素重合体の濃度を高くでき、かつ安定な分散液とすることができる点から好ましい。

[0046] また、非フッ素（炭化水素）界面活性剤としては、たとえば$CH_3(CH_2)_rSO_3M$、$CH_3(CH_2)_sSO_4M$、$CH_3(CH_2)_tCOOM$、$H(CH_2)_uCOO(CH_2CH_2O)_vH$、$(NaSO_3)CH((CH_2)_wCH_3)((CH_2)_xCH_3)$（式中、Mは１価のカチオン；ｒは２～１６の整数；ｓは２～１６の整数；ｔは２～１６の整数；ｕは２～４０の整数；ｖは２～４５の整数；ｗ＋ｘ＝１０～２０）などの炭化水素界面活性剤があげられる。

[0047] 併用可能な他の界面活性剤の使用量は、たとえば乳化重合の場合、化合物（１）との合計量が、水の全量に対し、１０～５０００ｐｐｍが好ましく、２０～４０００ｐｐｍがより好ましい。前記化合物（１）と他の界面活性剤の合計量が、１０ｐｐｍ未満であると、界面活性能が小さくなり発生粒子数が少なくなる傾向にある。

[0048] また、併用できる界面活性剤として、分子中にラジカル重合性不飽和結合と親水基とを有する含フッ素化合物からなる含フッ素反応性界面活性剤もあげることができる。含フッ素反応性界面活性剤は、重合時に反応系に存在させた場合、重合体のポリマー鎖の一部分を構成することができる。

[0049] 反応性界面活性剤としては、たとえば、特開平８－６７７９５号公報に記載されている含フッ素化合物を用いることができる。

[0050] 重合温度は特に制限はなく、重合開始剤の種類にしたがって最適な温度が採用される。ただ、高くなりすぎると気相部分でのモノマー密度が容易に低下したり、ポリマーの分岐反応が生じたりし、目的とする共重合体が得られないことがある。好ましくは４０～１２０℃、さらに好ましくは５０～１００℃とする。

[0051] 単量体の供給は連続的であっても逐次供給してもよい。

[0052] 重合開始剤としては、油溶性の過酸化物も使用できるが、これらの代表的な油溶性開始剤であるジイソプロピルパーオキシジカーボネート（ＩＰＰ）やジ－ｎ－プロピルパーオキシジカーボネート（ＮＰＰ）などのパーオキシカーボネート類は爆発などの危険性があるうえ、高価であり、しかも重合反応中に重合槽の壁面などにスケールの付着を生じやすいという問題がある。

フルオロポリマーの圧縮永久歪みをよりいっそう低下させるためには、水溶性ラジカル重合開始剤を使用することが好ましい。水溶性ラジカル重合開始剤としては、たとえば過硫酸、過ホウ酸、過塩素酸、過リン酸、過炭酸のアンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩などが好ましくあげられ、特に過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムが好ましい。

[0053] 重合開始剤の添加量は特に限定されないが、重合速度が著しく低下しない程度の量（たとえば数ｐｐｍ対水濃度）以上を、重合の初期に一括して、または逐次的に、または連続して添加すればよい。上限は装置面から重合反応熱を除熱できる範囲である。

[0054] 本発明の製造方法において、さらに分子量調整剤などを添加してもよい。分子量調整剤は、初期に一括して添加してもよいし、連続的または分割して添加してもよい。

[0055] 分子量調整剤としては、たとえばマロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、コハク酸ジメチルなどのエステル類のほか、イソペンタン、イソプロパノール、アセトン、各種メルカプタン、四塩化炭素、シクロヘキサン、モノヨードメタン、１－ヨードメタン、１－ヨードプロパン、ヨウ化イソプロピル、ジヨードメタン、１，２－ジヨードメタン、１，３－ジヨードプロパンなどがあげられる。

[0056] そのほか緩衝剤などを適宜添加してもよいが、その量は本発明の効果を損なわない範囲で用いることが好ましい。

[0057] 重合圧力は０．１～１０ＭＰａ、さらには０．２～８ＭＰａの範囲で適宜選択すればよく、この範囲内であれば、低圧（０．１～１ＭＰａ）でも高圧（１～１０ＭＰａ）でもよい。

[0058] 撹拌手段としては、たとえばアンカー翼、タービン翼、傾斜翼なども使用できるが、モノマーの拡散とポリマーの分散安定性が良好な点からフルゾーンやマックスブレンドと呼ばれる大型翼による撹拌が好ましい。撹拌装置としては横型撹拌装置でも縦型撹拌装置でもよい。

[0059] 本発明の工程（Ｉ）では、重合生成液中の含フッ素重合体濃度を高くして

も安定して得ることができる。たとえば式（１）の化合物を単独で使用した場合では、含フッ素重合体濃度が約４５質量%においても安定した含フッ素重合体の水性分散液を得ることができるが、含フッ素界面活性剤、特に炭素数６以下の含フッ素アニオン性界面活性剤を併用するときは、４５質量%を超えた高濃度、たとえば４５～５５質量%の濃度の含フッ素重合体の水性分散液を安定した状態で得ることができる。

[0060] 工程（Ｉ）で得られる含フッ素重合体（Ａ）粒子は、数平均粒子径が１００～２００ｎｍ程度であり、数平均分子量が１．０×10^4～１．０×10^6程度で、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）も２～５程度とシャープなものである。水性分散液中の粒子数は１×10^{14}～１×10^{15}個／水１ｇ）である。

[0061] 工程（II）

工程（II）では、工程（Ｉ）で得られた含フッ素重合体（Ａ）粒子の水性分散液をそのまま、または水で希釈し粒子数を調整した水性分散液中でエチレン性不飽和単量体を含フッ素重合体（Ａ）粒子にシード重合する。

[0062] 工程（II）で行うシード重合は従来公知の重合方法であり（たとえば、特開平８－６７７９５号公報など）、重合体粒子の水性分散液にエチレン性不飽和単量体を加え、重合体粒子（シード粒子）を核としてエチレン性不飽和単量体を水性分散重合させる方法である。

[0063] 水性分散重合としては、工程（Ｉ）と同様に乳化重合または懸濁重合が例示でき、特に重合体粒子の均一化が容易な点から、乳化重合が好適である。本発明の工程（II）におけるシード重合の条件などは従来公知の条件が採用できる。

[0064] また、前記化合物（１）は単独で使用しても十分に乳化重合が安定して進むが、他の界面活性剤と併用してもよい。使用する他の界面活性剤としては、工程（Ｉ）で例示した化合物と量が工程（II）でも採用できる。

[0065] 工程（II）における化合物（１）の使用量は、たとえば乳化重合の場合、水の全量に対し、１０～５０００ｐｐｍが好ましく、２０～４０００ｐｐｍがより好ましい。前記化合物（１）の使用量が、１０ｐｐｍ未満であると、

界面活性能が小さくなり安定な水性分散液が得られにくくなる傾向にある。

[0066] 工程（II）でシード重合するエチレン性不飽和単量体としては、ラジカル重合性のエチレン性不飽和結合をもつ単量体であればよいが、アクリル酸またはメタクリル酸のエステル類、不飽和カルボン酸類、水酸基含有アルキルビニルエーテル類、カルボン酸ビニルエステル類、α－オレフィン類などが好ましくあげられる。

[0067] アクリル酸またはメタクリル酸のエステル類の具体例としては、含フッ素重合体（Ａ）との相溶性が良好な点から、炭素数１～１０のアルキルエステルたとえばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ｎ－プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ｎ－ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、ｎ－プロピルメタクリレート、エチルメタクリレート、ｎ－ブチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート、２－エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレートなどの（メタ）アクリル酸などの１種または２種以上が例示できる。

[0068] 不飽和カルボン酸類の具体例としては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、クロトン酸、桂皮酸、３－アリルオキシプロピオン酸、３－（２－アリロキシエトキシカルボニル）プロピオン酸、イタコン酸、イタコン酸モノエステル、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、マレイン酸無水物、フマル酸、フマル酸モノエステル、フタル酸ビニル、ピロメリット酸ビニル、ウンデシレン酸などがあげられる。それらのなかでも単独重合性の低いビニル酢酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、フマル酸、フマル酸モノエステル、３－アリルオキシプロピオン酸、ウンデシレン酸が、単独重合性が低く単独重合体ができにくい点、カルボキシル基の導入を制御しやすい点から好ましい。

[0069] 水酸基含有アルキルビニルエーテル類の具体例としては、たとえば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、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などがあげられる。これらのなかでも、４－ヒドロキシブチルビニルエーテル、２－ヒドロキシエチルビニルエーテルが、重合反応性が優れる点で好ましい。

[0070] カルボン酸ビニルエステル類の具体例としては、たとえば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、バーサチック酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、シクロヘキシルカルボン酸ビニル、安息香酸ビニル、パラ－ｔ－ブチル安息香酸ビニルなどがあげられ、塗膜に光沢の向上、ガラス転移温度の上昇などの特性を付与できる。

[0071] α－オレフィン類としては、たとえばエチレン、プロピレン、ｎ－ブテン、イソブテンなどがあげられ、塗膜に可とう性の向上などの特性を付与できる。

[0072] シード重合に供するエチレン性不飽和単量体は、含フッ素重合体粒子（Ａ）（固形分）１００質量部に対して５～４００質量部、さらには１０～１５０質量部が好ましい。

[0073] 工程（Ｉ）および（II）を経て得られる含フッ素シード重合体（Ｂ）粒子は、平均粒子径が１１０～３００ｎｍ程度であり、数平均分子量が１．０×１０^{4}～１．０×１０^{6}程度で、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）も１．５～４．０程度とシャープなものである。水性分散液中の粒子数は１×１０^{12}～１×１０^{15}個／水１ｇである。

[0074] 本発明の水性組成物は、種々の用途にそのまま、または適宜修正して適用することができる。代表的な用途としては、たとえば各種塗料、特に水性塗料組成物のほか、フィルムやシートの成形材料などとして有用である。

[0075] 本発明はまた、本発明の製造方法で得られる含フッ素シード重合体（Ｂ）

粒子を含む水性塗料組成物にも関する。

[0076] 本発明の水性塗料組成物は、膜形成材として含フッ素シード重合体（Ｂ）粒子を用いるほかは、従来公知の添加剤や配合割合が採用できる。たとえば、含フッ素シード重合体（Ｂ）粒子の濃度としては、たとえば１０～６０質量%程度の範囲から選定すればよい。

[0077] また、顔料入りの水性塗料組成物を調製する場合は、含フッ素シード重合体（Ｂ）粒子の水性分散液に、あらかじめサンドミル等の顔料分散機で水、酸化チタンなどの顔料、消泡剤、顔料分散剤、ｐＨ調整剤等を分散した顔料分散体の所定量と造膜補助剤の所定量を撹拌混合したのち、増粘剤を所定量加えて混合し、その他必要な添加剤を適宜加えればよい。顔料を加えない水性塗料組成物を調製する場合は、含フッ素シード重合体（Ｂ）粒子の水性分散液に、必要に応じ、水、造膜補助剤、消泡剤、増粘剤、ｐＨ調整剤、その他所要の添加剤を加えて公知方法で撹拌混合すればよい。

[0078] 塗料用途の添加剤としては、必要に応じ、造膜補助剤、凍結防止剤、顔料、充填剤、顔料分散剤、消泡剤、レベリング剤、レオロジー調整剤、防腐剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、つや消し剤、潤滑剤、加硫剤等を添加することもできる。

[0079] 本発明の水性塗料組成物を塗装する方法としては従来公知の方法と条件が採用できる。たとえば、基材にスプレーコーティングやロールコーティング、フローコーティング、ローラー、刷毛による塗装などの塗装方法により塗布して塗膜を形成した後、５～２００℃で乾燥することにより、光沢に優れ、発泡が少なく、耐温水性に富み、凍結と融解が繰り返されても容易に劣化することがない塗膜を形成することができる。

[0080] 本発明の水性塗料組成物を適用して得られる塗装物品は、幅広い用途で使用可能である。すなわち、電気製品（電子レンジ、トースター、冷蔵庫、洗濯機、ヘアードライアー、テレビ、ビデオ、アンプ、ラジオ、電気ポット、炊飯機、ラジオカセット、カセットデッキ、コンパクトディスクプレーヤー、ビデオカメラなど）の内外装、エアーコンディショナーの室内機、室外機

、吹き出口およびダクト、空気清浄機、暖房機などのエアーコンディショナーの内外装、蛍光燈、シャンデリア、反射板などの照明器具、家具、機械部品、装飾品、くし、めがねフレーム、天然繊維、合成繊維（糸状のもの、およびこれらから得られる織物）、事務機器（電話機、ファクシミリ、複写機（ロールを含む）、写真機、オーバーヘッドプロジェクター、実物投影機、時計、スライド映写機、机、本棚、ロッカー、書類棚、いす、ブックエンド、電子白板など）の内外装、自動車（ホイール、ドアミラー、モール、ドアのノブ、ナンバープレート、ハンドル、インスツルメンタルパネルなど）、あるいは厨房器具類（レンジフード、流し台、調理台、包丁、まな板、水道の蛇口、ガスレンジ、換気扇など）の塗装用として、間仕切り、バスユニット、シャッター、ブラインド、カーテンレール、アコーディオンカーテン、壁、天井、床などの屋内塗装用として、外装用としては外壁、手摺り、門扉、シャッターなどの一般住宅外装、ビル外装など、窯業系サイジング材、発泡コンクリートパネル、コンクリートパネル、アルミカーテンウォール、鋼板、亜鉛メッキ鋼板、ステンレス鋼板、塩ビシート、ＰＥＴフィルム、ポリカーボネート、アクリルフィルムなどの建築用外装材、窓ガラス、その他に広い用途を有する。

実施例

[0081] つぎに実施例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

[0082] なお、特性の評価に使用した装置および測定条件は以下のとおりである。

[0083] （１）平均粒子径

測定装置：ＨＯＮＥＹＷＥＬＬ社製のマイクロトラックＵＰＡ

測定方法：動的光散乱法

測定する乳濁液を純水で計測可能な濃度に希釈して試料とし、室温にて測定を行う。得られたデータの個数平均径を粒子径とする。

[0084] （２）粒子数

計算方法：（１）で求めた平均粒子径と固形分含有量から、重合体比重を

１．８として計算する。

[0085] （３）ＮＭＲ分析：

ＮＭＲ測定装置：ＶＡＲＩＡＮ社製

^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定条件：４００ＭＨｚ（テトラメチルシラン＝０ｐｐｍ）

^{19}Ｆ－ＮＭＲ測定条件：３７６ＭＨｚ（トリクロロフルオロメタン＝０ｐｐｍ）

[0086] （４）分子量分析：

昭和電工製Ｓｈｏｄｅｘ　ＧＰＣ－１０４を使用し、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量および数平均分子量を求めた。

測定条件

キャリア：テトラヒドロフラン

流速：０．６ｍｌ／ｍｉｎ

カラム温度：４０℃

試料：測定する樹脂の３％ＴＨＦ溶液

[0087] （５）メルトフローレート（ＭＦＲ）値

安田精機製作所社製Ｄｙｎｉｓｃｏメルトインデックステスターを用い、約６ｇの樹脂を２５０℃±０．５℃に保たれた０．３７６インチＩＤシリンダーに投入し、５分間放置して温度が平衡状態に達した後、１０Ｋｇのピストン荷重のもとで直径０．０８２５インチ、長さ０．３１５インチのオリフィスを通して押し出した同時期に採取する３回の平均値とした。単位はｇ／１０分。

[0088] （６）発泡性

被験塗板を２３℃で１日間乾燥した後、２３℃の水１ｋｇに被験塗板２枚を３日間浸漬し、浸漬した水を１００ｍｌのガラス瓶に５０ｇ秤取り、手で上下に５０回振り混ぜ、直後および３０分後の液面からの泡の高さを測定する。

[0089] （７）耐温水性試験

被験塗板を２３℃で７日間乾燥した後、ＪＩＳ　Ｋ５６００－６－２に従

って６０℃の水中に７日間浸漬し、その後２３℃で１日間乾燥し、膨れ（ＪＩＳ　Ｋ５６００－８－２）、割れ（ＪＩＳ　Ｋ５６００－８－４）、はがれ（ＪＩＳ　Ｋ５６００－８－５）の等級を評価する。

[0090] 膨れの等級（ＪＩＳ　Ｋ５６００－８－２）の評価基準

密度を０～５の等級（小さい方が０）に、大きさをＳ１～Ｓ５の等級（Ｓ１の方が小さい）に分け、たとえば２（Ｓ１）のように記載する。

[0091] 割れの等級（ＪＩＳ　Ｋ５６００－８－４）の評価基準

密度を０～５の等級（小さい方が０）に、大きさをＳ０～Ｓ５の等級（Ｓ０の方が小さい）に、深さをａ～ｃの等級（ａの方が浅い）に分け、たとえば２（Ｓ１）ｂのように記載する。

[0092] はがれの等級（ＪＩＳ　Ｋ５６００－８－５）の評価基準

密度を０～５の等級（小さい方が０）に、大きさをＳ１～Ｓ５の等級（Ｓ１の方が小さい）に、深さをａ～ｂの等級（ａの方が浅い）に分け、たとえば２（Ｓ１）ａのように記載する。

[0093] （８）耐凍結融解性試験

被験塗板を２３℃で７日間乾燥した後、－２０℃の空気中に２時間静置し、その後１０℃の水中に２時間浸漬する。このサイクルを１００回繰り返した後、２３℃で１日間乾燥し、耐温水性試験と同様に、膨れ（ＪＩＳ　Ｋ５６００－８－２）、割れ（ＪＩＳ　Ｋ５６００－８－４）、はがれ（ＪＩＳ　Ｋ５６００－８－５）の等級を評価する。

[0094] （９）低温造膜性試験

ＪＩＳ　５６６３　７．７．３に従って試験板を５±１℃で４時間乾燥した後、さらに５±２℃で１６時間水中に浸漬し、その後５±１℃で３時間乾燥し、膨れ（ＪＩＳ　５６００－８－２）、割れ（ＪＩＳ　５６００－８－４）、はがれ（ＪＩＳ　５６００－８－５）の等級を評価する。

[0095] （１０）光沢（６０°鏡面光沢）

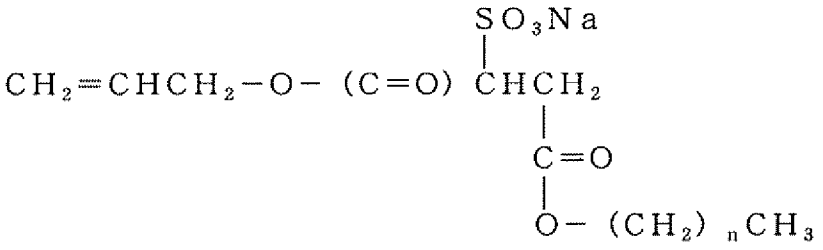
ＪＩＳ　Ｋ５６００－４－７に従い、変角光沢計（日本電色工業（株）ＶＧＳ（商品名））を用いて被験塗板の表面光沢を測定する。

[0096] 実施例１（含フッ素シード重合体（Ｂ－１）粒子の水性分散液の製造）

工程（Ｉ）

２Ｌのステンレススチール製のオートクレーブに、イオン交換水５００ｇ、パーフルオロヘキサン酸アンモニウム（Ｃ６）の５０質量%水溶液２．２ｇ（パーフルオロヘキサン酸アンモニウムの濃度２２００ｐｐｍ／水。重合溶媒としての水。以下同様）、式（２－１）：

[化8]



（式中、ｎは１１と１２の混合物）で示される化合物（２－１）の３８質量%水溶液０．７８９ｇ（化合物（２－１）の濃度６００ｐｐｍ／水）を仕込み、系内を窒素ガスで充分に置換後、減圧にした。続いて重合槽内を系内圧力が０．７５～０．８ＭＰａとなるようにＶｄＦ／ＴＦＥ／ＣＴＦＥ（＝７２．２／１６．０／１１．８モル%）混合単量体を圧入し、７０℃に昇温した。

[0097] ついで過硫酸アンモニウム（ＡＰＳ）１．００ｇ（２０００ｐｐｍ／水）を４ｍｌのイオン交換水に溶解した重合開始剤溶液および酢酸エチル０．７５ｇ（１５００ｐｐｍ／水）を窒素ガスで圧入し、６００ｒｐｍで撹拌しながら反応を開始した。

[0098] 重合の進行に伴い内圧が降下し始めた時点で、ＶｄＦ／ＴＦＥ／ＣＴＦＥ混合単量体（＝７２．２／１６．０／１１．８モル%）を内圧が０．７５～０．８ＭＰａを維持するように供給した。重合開始から７時間３３分後に未反応単量体を放出し、オートクレーブを冷却して、固形分濃度４６．１質量%の含フッ素重合体の水性分散液を得た。

[0099] ＮＭＲ分析により共重合組成を調べたところ、ＶｄＦ／ＴＦＥ／ＣＴＦＥ

＝７２．１／１４．９／１３（モル%）であった。また、得られた含フッ素重合体の平均粒径は１１２．４ｎｍであり、上記水性分散液中の粒子数は、５．０×10^{14}（個／水１ｇ）であった。

[0100] この水性分散液２００ｇを－１０℃で２４時間凍結させ凝析を行った。得られた凝析物を水洗、乾燥して、含フッ素重合体（Ａ－１）を得た。

[0101] この含フッ素重合体（Ａ－１）のＭＦＲは４．９６ｇ／１０ｍｉｎであった。また、この含フッ素重合体（Ａ－１）をＧＰＣにより測定した数平均分子量（Ｍｎ）および重量平均分子量（Ｍｗ）は、それぞれ９．１２×10^{4}および４．０３×10^{5}であり、分子量分布Ｍｗ/Ｍｎは４．４２であった。

[0102] 工程（II）

工程（Ｉ）で得られた含フッ素重合体（Ａ－１）粒子の水性分散液（固形分濃度４６．２質量%）２４０９．３ｇに式（２－１）の化合物４３．９４ｇ（１２９００ｐｐｍ／水）を加えて充分に混合して水性分散液を調製した。

[0103] つぎに０．５Ｌ容のガラス製セパラブルフラスコにメチルメタクリルレート（ＭＭＡ）４６７．５ｇ、ブチルアクリレート（ＢＡ）４．８ｇ、アクリル酸（Ａｃ）４．８ｇ、メルカプタン２．４ｇ、水１５９．０ｇを加え、乳化機により充分に混合して予備乳化液を調製した。

[0104] この予備乳化液の全量を先ほどの含フッ素重合体の水性分散液に徐々に添加し、充分に混合し、その後、さらに界面活性剤としてポリエチレングリコールモノメチルエーテルメタクリレート（日本乳化剤（株）製のＲＭＡ-４５０（商品名））を１５．９ｇ（１２３００ｐｐｍ／水）、メタクリロイルオキシポリオキシアルキレン硫酸エステルナトリウム塩（三洋化成（株）製のＲＳ－３０００（商品名））５０%水溶液を９５．４ｇ（３６８００ｐｐｍ／水）加えて充分に混合した。内温を７５℃にまで昇温し、過硫酸アンモニウム（ＡＰＳ）（１質量%水溶液）７５．１５ｇを４０分ごとに４回に分けて添加しながら重合を進めた。重合開始から２時間後に反応溶液を室温まで冷却して反応を終了し、含フッ素シード重合体（Ｂ－１）の水性分散液を得

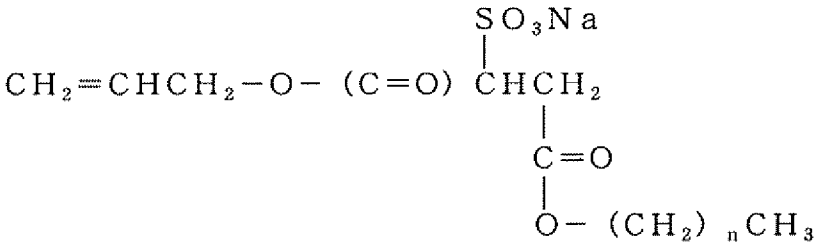
た（得量３０４６．７ｇ、固形分濃度５１．７質量%）。得られたシード重合体の平均粒径は１５９．４ｎｍであった。

[0105] 実施例２（含フッ素シード重合体（Ｂ－２）粒子の水性分散液の製造）

工程（Ｉ）

２Ｌのステンレススチール製のオートクレーブに、イオン交換水５００ｇ、式（２－１）：

[化9]



（式中、ｎは１１と１２の混合物）で示される化合物（２－１）の３８質量%水溶液０．７８９ｇ（化合物（２－１）の濃度６００ｐｐｍ／水）を仕込み、系内を窒素ガスで充分に置換後、減圧にした。続いて重合槽内を系内圧力が０．７５～０．８ＭＰａとなるようにＶｄＦ／ＴＦＥ／ＣＴＦＥ（＝７２．２／１６．０／１１．８モル%）混合単量体を圧入し、７０℃に昇温した。

[0106] ついで過硫酸アンモニウム（ＡＰＳ）１．００ｇ（２０００ｐｐｍ／水）を４ｍｌのイオン交換水に溶解した重合開始剤溶液および酢酸エチル０．７５ｇ（１５００ｐｐｍ／水）を窒素ガスで圧入し、６００ｒｐｍで撹拌しながら反応を開始した。

[0107] 重合の進行に伴い内圧が降下し始めた時点で、ＶｄＦ／ＴＦＥ／ＣＴＦＥ混合単量体（＝７２．２／１６．０／１１．８モル%）を内圧が０．７５～０．８ＭＰａを維持するように供給した。重合開始から７時間３３分後に未反応単量体を放出し、オートクレーブを冷却して、固形分濃度４６．１質量%の含フッ素重合体の水性分散液を得た。

[0108] ＮＭＲ分析により共重合組成を調べたところ、ＶｄＦ／ＴＦＥ／ＣＴＦＥ

＝７０．２／１２．８／１７．０（モル%）であった。また、得られた含フッ素重合体の平均粒径は１４３ｎｍであり、上記水性分散液中の粒子数は、７．４３×10^{14}（個／水１ｇ）であった。

[0109] この水性分散液２００ｇを－１０℃で２４時間凍結させ凝析を行った。得られた凝析物を水洗、乾燥して、含フッ素重合体（Ａ－２）を得た。

[0110] この含フッ素重合体（Ａ－２）のＭＦＲは６．５１ｇ／１０ｍｉｎであった。また、この含フッ素重合体（Ａ－２）をＧＰＣにより測定した数平均分子量（Ｍｎ）および重量平均分子量（Ｍｗ）は、それぞれ２．３６×10^{4}および７．４８×10^{4}であり、分子量分布Ｍｗ/Ｍｎは３．１８であった。

[0111] 工程（II）

工程（Ｉ）で得られた含フッ素重合体（Ａ－２）粒子の水性分散液（固形分濃度４６．２質量%）２４０９．３ｇに式（２－１）の化合物４３．９４ｇ（１２９００ｐｐｍ／水）を加えて充分に混合して水性分散液を調製した。

[0112] つぎに０．５Ｌ容のガラス製セパラブルフラスコにメチルメタクリルレート（ＭＭＡ）４６７．５ｇ、ブチルアクリレート（ＢＡ）４．８ｇ、アクリル酸（Ａｃ）４．８ｇ、メルカプタン２．４ｇ、水１５９．０ｇを加え、乳化機により充分に混合して予備乳化液を調製した。

[0113] この予備乳化液の全量を先ほどの含フッ素重合体の水性分散液に徐々に添加し、充分に混合し、その後、さらに界面活性剤としてポリエチレングリコールモノメチルエーテルメタクリレート（日本乳化剤（株）製のＲＭＡ-４５０（商品名））を１５．９ｇ（１２３００ｐｐｍ／水）、メタクリロイルオキシポリオキシアルキレン硫酸エステルナトリウム塩（三洋化成（株）製のＲＳ－３０００（商品名））５０%水溶液を９５．４ｇ（３６８００ｐｐｍ／水）加えて充分に混合した。内温を７５℃にまで昇温し、過硫酸アンモニウム（ＡＰＳ）（１質量%水溶液）７５．１５ｇを４０分ごとに４回に分けて添加しながら重合を進めた。重合開始から２時間後に反応溶液を室温まで冷却して反応を終了し、含フッ素シード重合体（Ｂ－２）の水性分散液を得

た（得量３０７８．８ｇ、固形分濃度５１．０質量%）。得られたシード重合体の平均粒径は１６６．６ｎｍであった。

[0114] 比較例１（含フッ素シード重合体（Ｂ－３）粒子の水性分散液の製造）

工程（Ｉ）

２Ｌのステンレススチール製のオートクレーブに、イオン交換水５００ｇ、パーフルオロオクタン酸アンモニウム（Ｃ８）５０%水溶液０．５ｇ（パーフルオロオクタン酸アンモニウムの濃度１０００ｐｐｍ／水）とモノステアリン酸ポリエチレングリコール（日光ケミカルズ（株）製のＭＹＳ－４０（商品名））０．７５ｇ（１５０ｐｐｍ／水）を仕込み、系内を窒素ガスで充分に置換後、減圧にした。続いて重合槽内を系内圧力が１．００～１．１０ＭＰａとなるようにＶｄＦ／ＴＦＥ／ＣＴＦＥ（＝７４／１４／１２モル%）混合単量体を圧入し、６０℃に昇温した。

[0115] ついで過硫酸アンモニウム（ＡＰＳ）０．２０ｇ（４００ｐｐｍ／水）を４ｍｌのイオン交換水に溶解した重合開始剤溶液を窒素ガスで圧入し、６００ｒｐｍで撹拌しながら反応を開始した。

[0116] 重合の進行に伴い内圧が降下し始めた時点で、ＶｄＦ／ＴＦＥ／ＣＴＦＥ混合単量体（＝７４／１４／１２モル%）を内圧が１．００～１．１０ＭＰａを維持するように供給した。また、３時間が経過した時点でＡＰＳ０．２０ｇ（４００ｐｐｍ／水）を窒素ガスで圧入した。重合開始から８時間後に未反応単量体を放出し、オートクレーブを冷却して、固形分濃度２５．５質量%の含フッ素重合体の水性分散液を得た。

[0117] ＮＭＲ分析により共重合組成を調べたところ、ＶｄＦ／ＴＦＥ／ＣＴＦＥ＝７８．５／１１．４／１０．１（モル%）であった。また、得られた含フッ素重合体の平均粒径は１１５ｎｍであり、上記水性分散液中の粒子数は、２．２３×10^{14}（個／水１ｇ）であった。

[0118] この水性分散液２００ｇを－１０℃で２４時間凍結させ凝析を行った。得られた凝析物を水洗、乾燥して、含フッ素重合体（Ａ－３）を得た。

[0119] この含フッ素重合体（Ａ－３）のＭＦＲは５．１５ｇ／１０ｍｉｎであっ

た。また、この含フッ素重合体（Ａ－３）はＴＨＦに溶解しないため、ＧＰＣを用いての分子量は測定できなかった。

[0120] 工程（II）

工程（Ｉ）で得られた含フッ素重合体（Ａ－３）粒子の水性分散液（固形分濃度４６．２質量%）２４０９．３ｇに式（２－１）の化合物４３．９４ｇ（１２９００ｐｐｍ／水）を加えて充分に混合して水性分散液を調製した。

[0121] つぎに０．５Ｌ容のガラス製セパラブルフラスコにメチルメタクリルレート（ＭＭＡ）４６７．５ｇ、ブチルアクリレート（ＢＡ）４．８ｇ、アクリル酸（Ａｃ）４．８ｇ、メルカプタン２．４ｇ、水１５９．０ｇを加え、乳化機により充分に混合して予備乳化液を調製した。

[0122] この予備乳化液の全量を先ほどの含フッ素重合体の水性分散液に徐々に添加し、充分に混合し、その後、さらに界面活性剤としてポリエチレングリコールモノメチルエーテルメタクリレート（日本乳化剤（株）製のＲＭＡ-４５０（商品名））を１５．９ｇ（１２３００ｐｐｍ／水）、メタクリロイルオキシポリオキシアルキレン硫酸エステルナトリウム塩（三洋化成（株）製のＲＳ－３０００（商品名））５０%水溶液を９５．４ｇ（３６８００ｐｐｍ／水）加えて充分に混合した。内温を７５℃にまで昇温し、過硫酸アンモニウム（ＡＰＳ）（１質量%水溶液）７５．１５ｇを４０分ごとに４回に分けて添加しながら重合を進めた。重合開始から２時間後に反応溶液を室温まで冷却して反応を終了し、含フッ素シード重合体（Ｂ－３）の水性分散液を得た（得量３０１４．７ｇ、固形分濃度５１．５質量%）。得られたシード重合体の平均粒径は１６９．５ｎｍであった。

[0123] 実施例３～４および比較例２（水性塗料組成物の調製と塗装）

実施例１～２および比較例１でそれぞれ製造した含フッ素シード重合体（Ｂ）の水性分散液をそのまま用い、かつ、以下の処方で建築用の耐候性水性塗料組成物（白塗料組成物）を調製した。

[0124] 得られた白塗料組成物をスレート板（予め下塗り塗料（ニチゴー・モビニ

ール（株）製のＤＫ７１５１（商品名））を乾燥膜厚が１５０ｇ／m^2となるように塗装し、室温で１日間乾燥させたもの）に膜厚が１５０ｇ／m^2となるように刷毛塗りし、室温で１日間乾燥させ、被験塗板を作製した。

[0125] この被験塗板について、耐凍結融解性、耐温水性、低温造膜性、発泡性および光沢（６０°）を調べた。結果を表１に示す。

[0126] （白塗料組成物の処方）

含フッ素シード重合体（Ｂ）の水性分散液	６５．００質量部
水	９．１２質量部
酸化チタン	３１．３９質量部
顔料分散剤	２．３５質量部
凍結防止剤	１．７９質量部
ｐＨ調整剤	０．０４質量部
消泡剤	０．１１質量部
増粘剤１	０．３８質量部
増粘剤２	０．４０質量部
造膜助剤	２．３５質量部

[0127] また、使用した各成分はつぎのものである。

酸化チタン：石原産業（株）製タイペークＣＲ－９７（商品名）

顔料分散剤：サンノプコ（株）製ノプコスパースＳＮ－５０２７（商品名）

凍結防止剤：エチレングリコール

ｐＨ調整剤：アンモニア水

消泡剤：ダウコーニング社製ＦＳアンチフォーム０１３Ａ（商品名）

増粘剤１：旭電化工業（株）製アデカノールＵＨ－４２０（商品名）

増粘剤２：ローム・アンド・ハーツ・ジャパン（株）製プライマルＡＳＥ－６０（商品名）

造膜助剤：アジピン酸ジエチル

[0128]

[表1]

表　1

	実施例		比較例
	1	2	1
工程(I)			
含フッ素重合体(A)(モル%)	A－1	A－2	A－3
VdF	72.1	70.2	78.5
TFE	14.9	12.8	11.4
CTFE	13.0	17.0	10.1
界面活性剤(ppm／水)			
化合物(2－1)	600	600	－
C6	2200	－	－
C8	－	－	1000
MYS－40	－	－	150
工程(II)			
シード重合用単量体(質量%)			
MMA	98	98	98
BA	1	1	1
Ac	1	1	1
界面活性剤(ppm／水)			
化合物(2－1)	12900	12900	12900
RMA－450M	12300	12300	12300
RS－3000	36800	36800	36800
塗膜特性			
耐凍結融解性			
膨れ	0	0	0
割れ	0	0	0
はがれ	0	0	0
耐温水性			
膨れ	0	0	1(S2)
割れ	0	0	0
はがれ	0	0	2(S1)a
低温造膜性			
膨れ	0	1(S1)	0
割れ	0	0	0
はがれ	0	0	0
発泡性(mm)			
直後	2	2	8
30分後	0	0	3
光沢	64	59	54

[0129] 表１の耐凍結融解性、耐温水性および低温造膜性において「０」は、膨れ、割れ、はがれがいずれも全くなかったことを示している。

[0130] 表１から、工程（Ｉ）で使用する界面活性剤として化合物（２－１）を使用することにより基材との密着性、発泡性および光沢が向上していることが

分かる。

請求の範囲

[請求項1] （Ｉ）式（１）：

$CH_2=CHCH_2-O-R$ （１）

（式中、Ｒは酸素原子、窒素原子および／または極性基を有していてもよい炭化水素基）

で示される化合物（１）の存在下に少なくとも１種のフルオロオレフィンを含む単量体を水性分散重合して含フッ素重合体（Ａ）粒子の水性分散液を製造する工程、および

（II）該含フッ素重合体（Ａ）粒子の水性分散液中でエチレン性不飽和単量体を含フッ素重合体（Ａ）粒子にシード重合する工程

を含む含フッ素シード重合体（Ｂ）粒子の水性分散液の製造方法。

[請求項2] 工程（II）において、化合物（１）を重合系に存在させる請求項１記載の製造方法。

[請求項3] フルオロオレフィンが、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンおよびクロロトリフルオロエチレンよりなる群から選ばれる少なくとも１種のフルオロオレフィンを含む請求項１または２記載の製造方法。

[請求項4] 請求項１～３のいずれかに記載の製造方法で得られた含フッ素シード重合体（Ｂ）粒子を含む水性塗料組成物。

[請求項5] 請求項４記載の水性塗料組成物を塗布して形成した塗膜を有する塗装物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/054088

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F2/24(2006.01)i, *C08F214/00*(2006.01)i, *C09D5/02*(2006.01)i, *C09D127/12*(2006.01)i, *C09D129/10*(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)
C08F2/00-60

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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	JP 2000-212500 A (Toagosei Co., Ltd.), 02 August 2000 (02.08.2000), claim 1; paragraphs [0001], [0006], [0018] (Family: none)	1-5
Y	JP 2004-250531 A (Canon Inc.), 09 September 2004 (09.09.2004), claims 1 to 10; paragraphs [0019], [0020] (Family: none)	1-5
Y	JP 2000-53910 A (Nihon Parkerizing Co., Ltd.), 22 February 2000 (22.02.2000), claims 1 to 7; paragraphs [0026] to [0028] & US 6447620 B1 & WO 1999/063012 A1	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 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	Date of mailing of the international search report
08 June, 2010 (08.06.10)	22 June, 2010 (22.06.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０５４０８８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F2/24(2006.01)i, C08F214/00(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D127/12(2006.01)i, C09D129/10(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F2/00-60

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１０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
Y	JP 2000-212500 A（東亞合成株式会社） 2000.08.02, 請求項１,【０００１】,【０００６】,【００１８】 （ファミリーなし）	1-5
Y	JP 2004-250531 A（キヤノン株式会社） 2004.09.09, 請求項１－１０,【００１９】,【００２０】 （ファミリーなし）	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 ０８．０６．２０１０	国際調査報告の発送日 ２２．０６．２０１０
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）　４Ｊ　３７７６ 久保田　英樹 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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
Y	JP 2000-53910 A（日本パーカライジング株式会社） 2000.02.22, 請求項１－７,【００２６】－【００２８】＆US 6447620 B1 & WO 1999/063012 A1	1-5