



(51) 国際特許分類6 C09K 3/18, B01F 17/18, C08L 27/06, 33/16, C08K 5/19	A1	(11) 国際公開番号 WO97/48780 (43) 国際公開日 1997年12月24日 (24.12.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/01894 (22) 国際出願日 1997年6月4日 (04.06.97) (30) 優先権データ 特願平8/161942 1996年6月21日 (21.06.96) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES LTD.)(JP/JP) 〒530 大阪府大阪市北区中崎西2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) 山名雅之(YAMANA, Masayuki)(JP/JP) 上杉憲正(UESUGI, Norimasa)(JP/JP) 小倉英嗣(OGURA, Eiji)(JP/JP) 〒566 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 弁理士 青山 葆, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540 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)		(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NI, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: AQUEOUS DISPERSION TYPE FLUORINATED WATER- AND OIL-REPELLENT (54)発明の名称 水分散型フッ素系撥水撥油剤 (57) Abstract An aqueous dispersion type fluorinated water- and oil-repellent excellent in the fastness to friction and prepared by emulsifying (A) a fluorocopolymer comprising: (A-1) a monomer having a polyfluoroalkyl group and (A-2) a monomer copolymerizable therewith in the presence of (B) an emulsifier comprising a fluorine-bearing cationic surfactant.		

(57) 要約

(A) (A-1) ポリフルオロアルキル基を有する単量体と、
(A-2) これと共重合可能な単量体
からなる含フッ素共重合体を
(B) フッ素系カチオン界面活性剤を含んでなる乳化剤
の存在下で、
乳化分散させてなる水分散型フッ素系撥水撥油剤は、耐摩擦堅牢性に優れ
ている。

参考情報

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロヴェニア共和国
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボスニア・エルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャード
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴス ラヴィア共和国	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	ML	マリ	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TR	トルコ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MR	モリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	US	米国
CG	コンゴ	IT	イタリア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	JP	日本	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CN	中国	KR	朝鮮民主主義人民共和国	PT	ポルトガル		
CU	キューバ	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
CZ	チェッコ共和国	LC	セントルシア	RU	ロシア連邦		
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LK	スリランカ	SE	スウェーデン		
EE	エストニア						

明 細 書

水分散型フッ素系撥水撥油剤

発明の分野

本発明は優れた耐摩擦堅牢性を有する水分散型フッ素系撥水撥油剤に関する。

関連技術

従来、繊維製品に撥水撥油性を付与するため、水分散型のフッ素系撥水撥油剤として、パーフルオロアルキル基を有するメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルと、これと共重合可能なモノマーとを乳化共重合させたものが使用されてきた。これらの撥水撥油剤は、通常、炭化水素系の乳化剤を用い乳化重合することによって製造される。ところが、染色された繊維布を含フッ素化合物で撥水撥油処理をすると、染色摩擦堅牢度が低下するという欠点があった。

堅牢度の低下を防止するため、含フッ素化合物と特定のポリシロキサンとの組成物が提案されている(特公昭58-1232号公報)。また、グリコール類と含フッ素化合物との組成物も提案されている(特開平7-173772)。しかしながら、これらの組成物では耐摩擦堅牢性が十分ではない。特に、いわゆる新合繊と総称されるマイクロファイバーからなる繊維布においては満足な結果が得られていないのが現状である。

発明の要旨

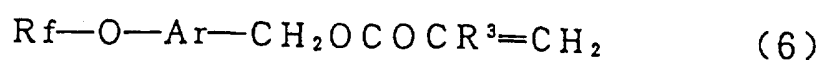
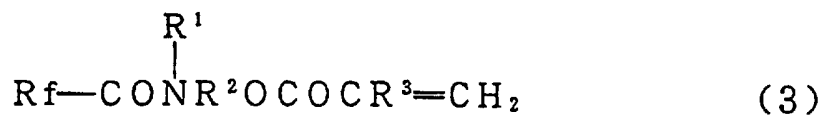
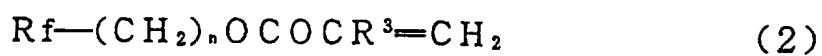
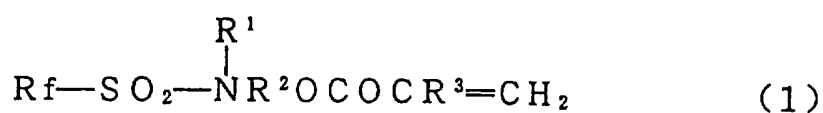
本発明の目的は、耐摩擦堅牢性の優れた水分散型フッ素系撥水撥油剤組成物を提供することにある。

本発明は、

(A) (A-1) ポリフルオロアルキル基を有する単量体と、
 (A-2) これと共重合可能な単量体
 からなる含フッ素共重合体を
 (B) フッ素系カチオン界面活性剤を含んでなる乳化剤
 の存在下で、
 乳化分散させてなる水分散型フッ素系撥水撥油剤を提供する。

発明の詳細な説明

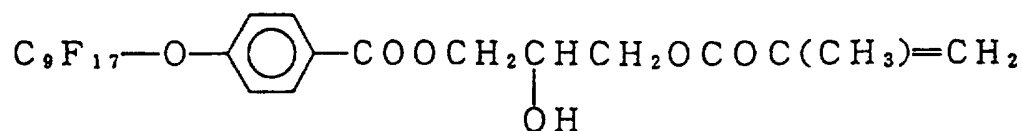
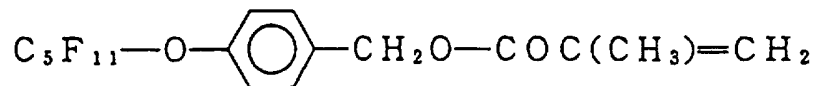
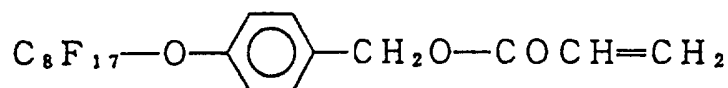
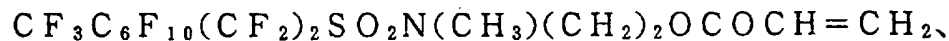
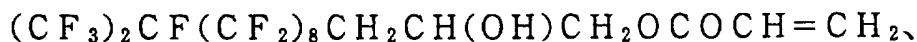
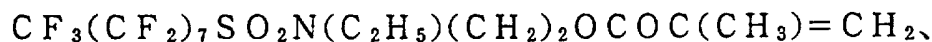
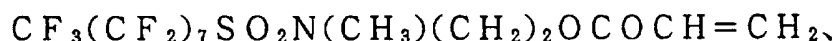
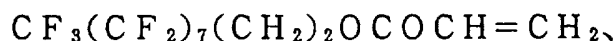
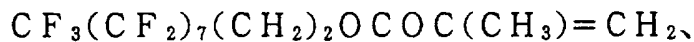
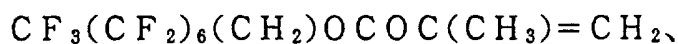
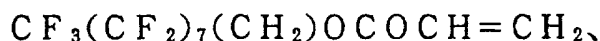
本発明においてポリフルオロアルキル基を有する単量体 (A-1) とは、
 例えば以下のものを例示できる。



[式中、R_fは炭素数3～21のポリフルオロアルキル基またはポリフルオロアルケニル基、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。]

で示されるポリフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレート。

さらに具体的には、



を例示することができる。

上記のポリフルオロアルキル基を有する単量体 (A-1) 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。

本発明においてポリフルオロアルキル基を有する単量体 (A-1) と共重合させる他の単量体 (A-2) としては特に限定されるものではなく、公知の重合性不飽和結合を有する化合物が挙げられる。単量体 (A-2) は、フッ素原子を有しない単量体であってよい。共重合させる他の単量体 (A-2) の具体例としては、例えば以下のものを例示できる。

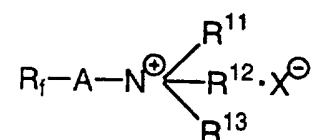
2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、ポリオキシアルキレン(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレート類。さらに、エチレン、ブタジエン、酢酸ビニル、クロロプレン、塩化ビニルやフッ化ビニルなどのハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、スチレン、アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、ビニルアルキルエーテル、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、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、(メタ)アクリル酸等が挙げられる。上記の他の単量体 (A-2) は1種あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

これらの内、塩化ビニルまたはステアリルアクリレートが撥水撥油性や防汚性、およびこれらの性能の洗濯耐久性、ドライクリーニング耐久性、さらには風合いの点から好ましい。ポリフルオロアルキル基を有する単量体 (A-1) と他の単量体 (A-2) との重量比は、30:70~90:

10、より好ましくは50:50~80:20であることが好ましい。共重合体の分子量は、500~1000000であってよい。

乳化剤(B)中のフッ素系カチオン界面活性剤は通常の炭化水素系の界面活性剤に比べて染料との親和性が低く、これを使用した撥水撥油剤で処理された染色布は表面への染料の浮きだしが少ないため摩擦堅牢度に優れる。

フッ素系カチオン界面活性剤としては例えば下記式のものが挙げられるが、これに限定されるものではない。



[式中、 R_f は炭素数3~21のポリフルオロアルキル基またはポリフルオロアルケニル基、Aは、炭素数1~10のアルキレン基、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CON}(\text{R}')-\text{Q}-$ または $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}')-\text{Q}-$ (但し、 R' は水素原子または低級アルキル基、Qは二価の有機基を示す)、

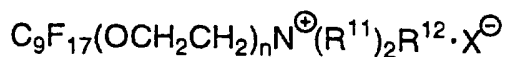
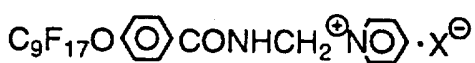
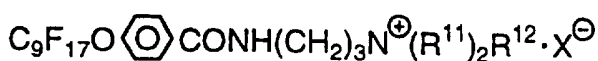
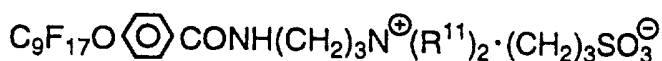
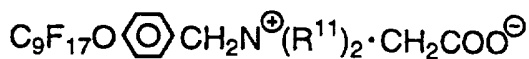
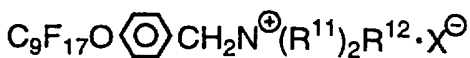
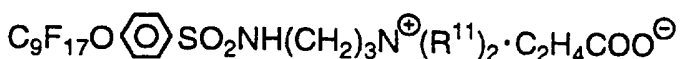
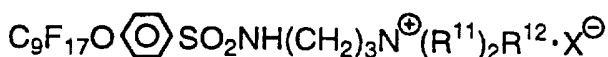
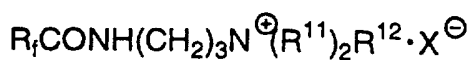
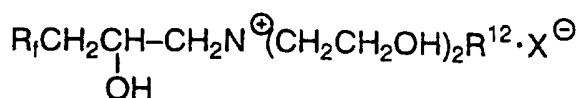
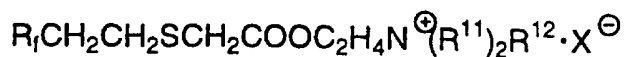
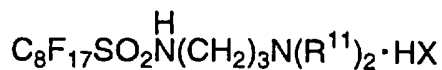
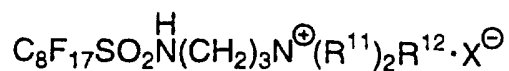
R^{11} および R^{12} は炭素数1~10のアルキル基またはヒドロキシアルキル基、

R^{13} は炭素数1~10のアルキル基またはアリール基、

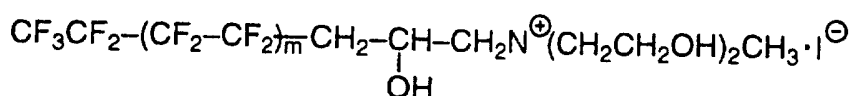
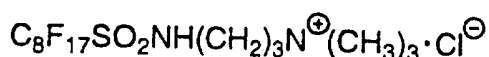
Xはハロゲンである。]

R^{11} および R^{12} の具体例は、 CH_3- 、 C_2H_5- 、 C_4H_9- 、および $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ である。 R^{13} の具体例は、 CH_3- 、 C_2H_5- 、 $\text{Ph}-\text{CH}_2-$ (Phはフェニル基)である。Xの具体例は、Cl、Br、Iである。

フッ素系カチオン界面活性剤の具体例は、次のとおりである。



特に、



($m = 2 \sim 6$)が耐摩擦堅牢性の点で特に好ましい。

本発明の水分散型フッ素撥水撥油剤における共重合体 (A) の製造方法としては乳化重合法が好ましい。乳化重合は公知の方法が用いられるが、一例をあげると単量体 (A-1) および (A-2) を乳化剤の存在下に水媒体中で乳化し、その乳化液に重合開始剤を加えて重合させる。その際、水媒体中には乳化しやすくさせる目的で補助溶剤として、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル等のエステル類、ジプロピレングリコール、エチレングリコール等のグリコール類、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールのアルキルエーテル類等を使用することもできる。補助溶剤の使用量は乳化させる全ての単量体の合計 100 重量部に対して 10～40 重量部程度であることが好ましい。乳化剤としては上記のフッ素系カチオン界面活性剤を必須成分として使用し乳化する。

本発明においては、乳化剤 (B) はフッ素系カチオン界面活性剤のみからなってよいが、フッ素系カチオン界面活性剤以外の乳化剤 (例えば、非フッ素系界面活性剤、フッ素系ノニオン界面活性剤およびフッ素系アニオン界面活性剤) を併用して使用してもかまわない。併用する乳化剤は、特に限定されるものではないが、ノニオン性またはカチオン性の非フッ素系乳化剤が好ましい。その際、フッ素系カチオン界面活性剤の量は、乳化剤 (B) 100 重量部に対して、少なくとも 15 重量部、より好ましくは少なくとも 30 重量部であることが好ましい。また、乳化剤 (B) の量は、

全単量体 100 重量部に対して 0.5～15 重量部程度であることが好ましい。

また、重合体の分子量を調整する目的でメルカプタン類等の公知の連鎖移動剤を使用して重合してもかまわない。本発明の水分散型フッ素系撥水撥油剤におけるポリフルオロアルキル基を有する単量体 (A-1) とこれと共重合可能な単量体 (A-2) からなる共重合体の製造方法は上記のような乳化重合法が利便性を考えると好ましいが、これに限定されるものではない。

公知の溶液重合、懸濁重合等によって重合体を合成し、重合体を単離した後、水媒体中で上記のフッ素系カチオン界面活性剤を必須成分とする乳化剤を用いて水分散体を製造することもできる。さらに本発明の水分散型撥水撥油剤には、必要に応じて他の撥水撥油剤や柔軟剤、帯電防止剤、架橋剤、防しわ剤などの添加剤を配合して使用することもできる。

本発明の水分散型撥水撥油剤で処理される物品は繊維製品であれば、特に限定なく、種々の例を挙げることができる。例えば、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が挙げられる。本発明の水分散型撥水撥油剤は、浸漬塗布などのような既知の方法により、被処理物の表面に付着させ、乾燥する方法が採られる。また、必要ならば適当な架橋剤と共に適用しキュアリングを施しても良い。

発明の好ましい態様

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。

撥水性は J I S L-1092 のスプレー法による撥水性 No. (下記表 1

参照)をもって表す。撥油性はAATCC-TM118によって下記表2に示す試験溶液を試験布上、2箇所に数滴たらし、30秒後の浸透状態により判定した。摩擦堅牢度は学振型摩擦試験機を使用し、白綿布を摩擦布として荷重500gで、往復200回摩擦後、汚染用グレースケール(等級:0～5級の6段階)(表3参照)で判定した。

表1

撥水性No.	状 態
100	表面に付着湿潤のないもの
90	表面にわずかに付着湿潤を示すもの
80	表面に部分的湿潤を示すもの
70	表面に湿潤を示すもの
50	表面全体に湿潤を示すもの
0	表面が完全に湿潤を示すもの

表2

撥油性	試験溶液	表面張力dyne/cm(25℃)
8	n-ヘプタン	20.0
7	n-オクタン	21.8
6	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	n-ヘキサデカン35/ ヌジョール65混合溶液	29.6
1	ヌジョール	31.2
0	1に及ばないもの	—

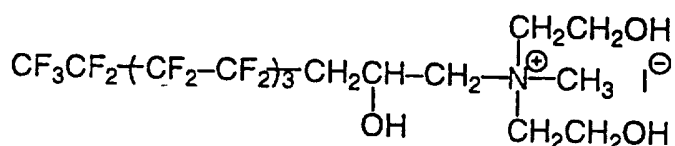
表 3

染色摩擦堅牢度の評価

第5級:	着色しない
第4級:	わずかに着色する
第3級:	着色する
第2級:	かなり着色する
第1級:	はげしく着色する
第0級:	かなりはげしく着色する

実施例 1

温度計および攪拌機を装備した1 Lガラス製オートクレーブ中に $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ ($n=3, 4, 5$ および6である化合物の重量比61:28:9:2の混合物)(FA) (65 g)、ステアリルアクリレート(StA) (18 g)、N-メチロールアクリルアミド(N-MAM) (2 g)、界面活性剤:

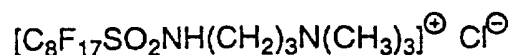


(フッ素系カチオン界面活性剤A) (5 g)、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(5 g)、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル(DPM) (20 g)、ラウリルメルカプタン(0.1 g)、脱イオン水(188 g)を仕込み、高圧式ホモジナイザーにて温度を60℃、圧力を400 kg/cm²で乳化し、乳白色のエマルションを得た。さらに、ボンベより塩化ビニル(VC)の15 gを加え約60分間窒素置換を行った後、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジヒドロクロライド(和光純薬工業(株)製 V-50) (0.5 g)を加え、重合をスタートさせた。

60℃で16時間重合反応を行った後、40℃以下に冷却し固形分濃度約33%のエマルションを得た。ガスクロマトグラフィーによるFAの転化率(即ち、重合率)は99.7%、全モノマーの転化率(即ち、重合率)は95%であった。

実施例 2

温度計、攪拌機、窒素導入管を装備した1L三つ口フラスコ中にFA(65g)、StA(25g)、2-エチルヘキシルメタクリレート(2EHMA)(8g)、N-MAM(2g)、界面活性剤:



(フッ素系カチオン界面活性剤B)(7g)、アセトン(20g)、ラウリルメルカプタン(0.1g)、脱イオン水(188g)を加え、高圧式ホモジナイザーにて温度60℃、圧力を400kg/cm²で乳化し、乳白色のエマルションを得た。約60分間窒素置換を行った後、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジヒドロクロライド(和光純薬工業(株)製、V-50)(0.5g)を加え、重合をスタートさせた。60℃で13時間重合反応を行った後、40℃以下に冷却し固形分濃度約33%のエマルションを得た。ガスクロマトグラフィーによるFAの転化率は99%、全モノマーの転化率は97%であった。

実施例 3～7

第I表に示す仕込み組成にて実施例1または2と同様の方法で乳化重合反応を行った結果、固形分濃度約33%のエマルションを得た。ガスクロマトグラフィーによるFAおよび全モノマーの転化率を第I表に示す。

比較例 1～3

第 I 表に示す仕込み組成にて実施例 1 または 2 と同様の方法で乳化重合反応を行った結果、固形分濃度約 33 % のエマルジョンを得た。ガスクロマトグラフィーによる F A および全モノマーの転化率を第 I 表に示す。

第 I 表

量 (重量部)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
F A	65	65	65	65	65
StA	18	25	18	18	18
2EHMA	0	8	0	0	0
N-MAM	2	2	2	2	2
VC	15	0	15	15	15
DPM	20	0	20	20	0
アセトン	0	20	0	0	20
V-50	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ラウリルメルカプタン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
フッ素化合物界面活性剤 A	5	0	0	0	0
フッ素化合物界面活性剤 B	0	7	0	0	5
フッ素化合物界面活性剤 C	0	0	7	0	0
フッ素化合物界面活性剤 D	0	0	0	7	0
オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド	0	0	0	0	0
ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド	0	0	0	0	0
ジポリオキシエチレンアルキルベンジルアンモニウム	0	0	0	0	0
ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル	5	0	0	0	0
ポリオキシエチレンモノステアレート	0	0	0	0	0
ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート	0	0	0	0	0
ポリオキシエチレンステアリルエーテル	0	0	0	0	2
脱イオン水	188	188	188	188	188
F A の転化率 (%)	99.7	99	99	99.2	98
全モノマーの転化率 (%)	95	97	97	96	96

第 I 表 (続き)

量 (重量部)	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3
F A	65	65	65	65	65
S t A	25	18	18	18	18
2 E H M A	8	0	0	0	0
N - M A M	2	2	2	2	2
V C	0	15	15	15	15
D P M	20	20	20	20	20
アセトン	0	0	0	0	0
V - 5 0	0. 1	0. 1	0. 1	0. 1	0. 1
ラウリルメルカプタン	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5
フッ素化合物界面活性剤 A	3	3	0	0	0
フッ素化合物界面活性剤 B	4	0	0	0	0
フッ素化合物界面活性剤 C	0	3	0	0	0
フッ素化合物界面活性剤 D	0	0	0	0	0
オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド	0	0	5	0	0
ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド	0	0	0	5	0
ジポリオキシエチレンアルキルベンジルアンモニウム	0	0	0	0	5
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	0	1	5	5	0
ポリオキシエチレンモノステアレート	0	0	0	0	2
ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート	0	0	0	0	2
ポリオキシエチレンステアリルエーテル	0	0	0	0	1
脱イオン水	188	188	188	188	188
F A の転化率 (%)	99	99	99	99	99
全モノマーの転化率 (%)	97	97	97	96	96

注)

F A: $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$

(n=3、4、5および6である化合物の重量比61:28:9:2の混合

物)

S t A: ステアリルアクリレート

2 E H M A: 2-エチルヘキシルメタクリレート

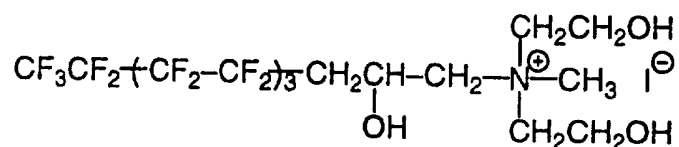
N-MAM: N-メチロールアクリルアミド

VC: 塩化ビニル

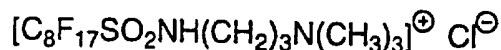
DPM: ジプロピレングリコールメチルエーテル

V-50: 2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジヒドロクロライド (和光純薬工業(株)製)

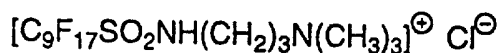
フッ素系カチオン界面活性剤 A:



フッ素系カチオン界面活性剤 B:



フッ素系カチオン界面活性剤 C:



フッ素系カチオン界面活性剤 D:



上記の実施例および比較例で得られたエマルションの固形分濃度を水で20%に調整し、さらにそれを水で固形分濃度が1%になるように希釈し処理液を調製した。この処理液にポリエステルマイクロファイバー布を浸せし、マングルでウェットピックアップが65%になるようにしぼった。つづいて、処理布を100℃で2分間乾燥し、さらに130℃で3分間熱処理した。得られた試験布について撥水性、撥油性、摩擦堅牢度を評価し

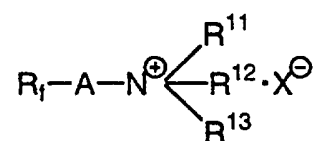
た結果を第 I I 表に示す。

第II表

	撥水性	撥油性	摩擦堅牢度
実施例 1	1 0 0	6	4 ~ 5
実施例 2	1 0 0	6	5
実施例 3	1 0 0	7	4
実施例 4	1 0 0	7	4
実施例 5	1 0 0	6	4 ~ 5
実施例 6	1 0 0	6	5
実施例 7	1 0 0	6	4
比較例 1	1 0 0	5	2
比較例 2	1 0 0	6	2
比較例 3	1 0 0	5	2

請 求 の 範 囲

1. (A) (A-1) ポリフルオロアルキル基を有する単量体と、
(A-2) これと共重合可能な単量体
からなる含フッ素共重合体を
(B) フッ素系カチオン界面活性剤を含んでなる乳化剤
の存在下で、
乳化分散させてなる水分散型フッ素系撥水撥油剤。
2. 共重合可能な単量体が塩化ビニルまたはステアリルアクリレートで
ある請求の範囲第1項に記載の水分散型フッ素系撥水撥油剤。
3. フッ素系カチオン界面活性剤が、式：



[式中、 R_f は炭素数3～21のポリフルオロアルキル基またはポリフル
オロアルケニル基、Aは、炭素数1～10のアルキレン基、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})$
 $\text{H}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CON}(\text{R}')$ 、 $-\text{Q}-$ または $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}')$ 、 $-\text{Q}-$ （但し、
 R' は水素原子または低級アルキル基、Qは二価の有機基を示す）、

R^{11} および R^{12} は炭素数1～10のアルキル基またはヒドロキシアルキ
ル基、

R^{13} は炭素数1～10のアルキル基またはアリール基、

Xはハロゲンである。]

で示される化合物である請求の範囲第1項に記載の水分散型フッ素系撥水
撥油剤。

4. ジプロピレングリコールモノメチルエーテルが補助溶剤として使用

されている請求の範囲第1項に記載の水分散型フッ素系撥水撥油剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/01894

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C09K3/18, B01F17/18, C08L27/06, C08L33/16, C08K5/19

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. Cl⁶ C09K3/18, B01F17/18, C08L27/06, C08L33/16, C08K5/19

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.
X	JP, 4-164990, A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), June 10, 1992 (10. 06. 92) (Family: none)	1 - 4
A	JP, 63-14027, B (Daikin Industries, Ltd.), March 29, 1988 (29. 03. 88) (Family: none)	1 - 4
A	JP, 6-166705, A (Daikin Industries, Ltd.), June 14, 1994 (14. 06. 94) & EP, 672691, A1 & US, 5639820, A	1 - 4

☐ 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

September 8, 1997 (08. 09. 97)

Date of mailing of the international search report

September 17, 1997 (17. 09. 97)

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.Cl.⁴ C09K3/18, B01F17/18, C08L27/06, C08L33/16, C08K5/19

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.⁴ C09K3/18, B01F17/18, C08L27/06, C08L33/16, C08K5/19

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

国際調査で使用了電子データベース (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
X	JP, 4-164990, A (大日本インキ化学工業株式会社) 10. 6月. 1992(10. 06. 92) (ファミリーなし)	1 ~ 4
A	JP, 63-14027, B (ダイキン工業株式会社) 29. 3月. 1988(29. 03. 88) (ファミリーなし)	1 ~ 4
A	JP, 6-166705, A (ダイキン工業株式会社) 14. 6月. 1994(14. 06. 94) &EP, 672691, A1 &US, 5639820, A	1 ~ 4

☐ 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」先行文献ではあるが、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. 09. 97

国際調査報告の発送日

17.09.97

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

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)

本 堂 裕 司

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

4 H 9049