



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08L 27/12, C09D 127/12, C08K 5/053, 5/41</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO96/01872 (43) 国際公開日 1996年1月25日 (25.01.96)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP95/01325 (22) 国際出願日 1995年7月3日 (03.07.95) (30) 優先権データ 特願平6/180480 1994年7月11日 (11.07.94) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三井・デュポンフロロケミカル株式会社 (DU PONT-MITSUI FLUOROCHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP] 〒101 東京都千代田区猿楽町一丁目5番18号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 小倉正恒 (OGURA, Masatsune) [JP/JP] 〒272-01 千葉県市川市新井1-16-11 Chiba, (JP) 千葉静男 (CHIBA, Shizuo) [JP/JP] 〒424 静岡県清水市石川新町10-5 Shizuoka, (JP) 大寺芳代子 (OHTERA, Kayoko) [JP/JP] 〒424 静岡県清水市港南町5-32 Shizuoka, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 青麻昌二 (AOSO, Shoji) 〒103 東京都中央区日本橋人形町一丁目5番13号 STRビル Tokyo, (JP) (81) 指定国 AU, BR, KR, NZ, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title : AQUEOUS FLUOROPOLYMER EMULSION AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME (54) 発明の名称 フルオロポリマー水性エマルジョン及びその製造方法 (57) Abstract An aqueous fluoropolymer emulsion containing, based on a fluoropolymer, at least 1.5 wt.% of a sodium dialkyl sulfosuccinate and an alkylene glycol. A process for producing a stabilized aqueous fluoropolymer emulsion by mixing a stock solution of an aqueous fluoropolymer emulsion produced by emulsion polymerization with a sodium dialkyl sulfosuccinate dissolved in an alkylene glycol or an aqueous solution thereof. The obtained emulsion is novel and has high mechanical and thermal stabilities.</p>		

(57) 要約

本発明に関わるフルオロポリマー水性エマルジョンは、フルオロポリマーに対し1.5重量%以上のジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、及びアルキレングリコールを含むことを特徴とする。また本発明に関わる安定化されたフルオロポリマー水性エマルジョンの製造方法は、乳化重合により得られるフルオロポリマー水性エマルジョン原液にアルキレングリコール又はその水溶液に溶解したジアルキルスルホコハク酸ナトリウムを混合することよりなる。機械的安定性及び熱的安定性が高い新規なフルオロポリマー水性エマルジョンが得られる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

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

明 細 書

フルオロポリマー水性エマルジョン及びその製造方法

技術分野

本発明は、機械的安定性及び熱的安定性が高い新規なフルオロポリマー水性エ
5 マルジョン及びその製造方法に関する。

背景技術

ポリテトラフルオロエチレン（以下PTFEという）水性エマルジョンの原液
は、米国特許第2, 559, 752号に開示されている乳化重合法、即ちテトラ
10 フルオロエチレンを水溶性重合開始剤及びフルオロアルキル基を疎水基とするア
ニオン系界面活性剤を乳化剤として含む水性媒体中に圧入、重合させ、該媒体中
にPTFEのコロイド粒子を生成させる方法によって製造される。また多くのフル
オロポリマーの水性エマルジョン原液も同様な方法で製造される。かかる方法
によって得られたフルオロポリマーの水性エマルジョン原液は、それ自体は機械
15 的安定性に乏しいため、原液に乳化安定剤を加えて安定化させる。

乳化安定剤としては、主として経済的な理由からふっ素系界面活性剤は使用さ
れず炭化水素系界面活性剤が使用される。一般に使用されている乳化安定剤はP
-アルキルフェニルポリエチレングリコールエーテル（アルキル基の炭素数は8
~10）のごときノニオン系界面活性剤であるが、上記界面活性剤の使用によっ
20 ても未だエマルジョンの安定性は不十分であり、蒸発、濃縮、希釈、移送、計量
などを行う際に与えられる機械的作用により不安定化する傾向がある。

アニオン界面活性剤を乳化安定剤として使用することも提案されており、例え
ば米国特許第4, 369, 266号には、アルキルスルホン酸、アルキル硫酸、
アルキルアリールスルホン酸、アルキルアリール硫酸、高級脂肪酸、アルキル燐
25 酸エステル、アルキルアリール燐酸エステル、スルホコハク酸のエステル又はそ
の塩などが、包括的に羅列されている。しかしながら、これらのアニオン界面活
性剤を乳化安定剤として使用している例は、同米国特許の実施例には見られず、

また実際商業的に使用されている例も殆ど見られない。

本発明の目的は、機械的安定性の高いフルオロポリマー水性エマルジョンを提供することにある。例えば本発明のエマルジョンの使用により機械的安定性の低さに起因する問題、即ちエマルジョンを攪拌、移送、噴霧する際に生ずるフルオ
5 ロポリマーのコロイド粒子の凝集によるポンプ、バルブ、ノズルなどの閉塞、及び同凝集物の容器壁、攪拌機などへの付着、更には同凝集物のエマルジョン内での浮遊などの現象を防止することが可能となる。本発明の第2の目的は、熱的安定性の高いフルオロポリマー水性エマルジョンを提供することにある。例えば本
10 発明のエマルジョンの使用により、熱的安定性の低さに起因する問題、即ち高温時ににおけるエマルジョンの粘度上昇により生ずる金属及びガラス織布などへの塗装性及び含浸性の劣化を防止することが可能となる。本発明の他の目的は、機械的及び熱的安定性が高いフルオロポリマー水性エマルジョンを短時間で生産性良く製造する方法を提供することにある。

本発明者らは、機械的安定性及び熱的安定性の高いフルオロポリマー水性エマ
15 ルジョンを得るため、乳化安定剤として有効と思われる上記界面活性剤を含む多くの界面活性剤について試験を行った。その多くはエマルジョンの安定化が不十分であったり、エマルジョンの起泡性が大きすぎたり、またガラス織布コーティングにおいて界面活性剤が着色原因となったりするなどの理由により、乳化安定剤として適切なものではなかったが、特定のアルキルスルホコハク酸ナトリウム
20 はフルオロポリマーの低濃度水性エマルジョン領域において乳化安定剤として有効であることを確認し、鋭意研究の結果、フルオロポリマーの高濃度水性エマルジョン領域においても、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウムを乳化安定剤として使用することにより、同エマルジョンを安定化させることに成功し本発明を完成した。また生産性良く本発明のフルオロポリマー水性エマルジョンを製造する
25 ことにも成功した。

発明の開示

本発明に関わるフルオロポリマー水性エマルジョンは、フルオロポリマーに対し1.5重量%以上のジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、及びアルキレング

リコールを含むことを特徴とする。また本発明に関わる安定化されたフルオロポリマー水性エマルジョンの製造方法は、乳化重合により得られるフルオロポリマー水性エマルジョン原液にアルキレングリコール又はその水溶液に溶解したジアルキルスルホコハク酸ナトリウムを混合することよりなる。

5

発明を実施するための最良の形態

本発明においてフルオロポリマーとは、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、又はふっ化ビニリデンの重合体、或はこれらの共重合体をいう。例えばPTFE、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
10 合体、テトラフルオロエチレン・フルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリふっ化ビニリデン及びふっ化ビニリデン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体などを挙げる事が出来る。

本発明において水性エマルジョンとは、平均粒径が0.1~0.3 μ のフルオ
15 ロポリマーのコロイド粒子を水中に1~75重量%含むものをいう。コロイド粒子の平均粒径は遠心沈降法により測定することができる。本発明においては、遠心沈降式粒度分布測定装置（島津製作所製SA-CP4L）により測定された値を示す。

乳化安定剤としてはジアルキルスルホコハク酸ナトリウムが使用される。アル
20 キル基は炭素数が8~12であり、特にオクチル基またはノニル基であることが好ましい。かかる乳化安定剤をPTFEの水性エマルジョンに使用した例は既に知られているが、そのPTFEの濃度及び乳化安定剤の濃度は共に極めて薄いものであった。例えば、本発明の水性エマルジョンに使用された乳化安定剤である
25 ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムは米国特許第2,478,299号の実施例4に記載されてはいるものの、適用されたPTFEエマルジョンは濃度が僅か3.2重量%の希薄エマルジョンであり、更にこれに上記乳化安定剤の1%溶液を加えているため、安定化されたエマルジョンの濃度は更に2.78重量%にまで低下している。即ち、この種の乳化安定剤は水に対する溶解性が僅か1.5%程度と低いため、濃厚PTFE水性エマルジョンを製造するために原液に直接上

記乳化安定剤を加えた場合には、乳化安定剤がエマルジョンに溶解し、エマルジョンが安定化するまでの時間が長過ぎるという問題があり、工業的に10重量%以上の濃厚PTFE水性エマルジョンを製造することは困難であった。

- 本発明者らは、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウムのアルキレングリコール
- 5 類、特にエチレングリコール又はプロピレングリコール溶液、或はアルキレングリコール水溶液を調製し、これをPTFE水性エマルジョン原液に混合する方法が、短時間で安定化された濃厚PTFE水性エマルジョンを製造する方法として有効であることを見いだした。なお、アルキレングリコール類はジアルキルスルホコハク酸ナトリウムの水に対する可溶化促進剤として使用したものであるが、
- 10 ジアルキルスルホコハク酸ナトリウムの可溶化有機液体として知られている四塩化炭素、石油エーテル、ナフサ、キシレン、石油系溶剤、アセトン、アルコールなどを可溶化促進剤として使用したときは、PTFE水性エマルジョンは不安定化された。

- ジアルキルスルホコハク酸ナトリウムの添加量はフルオロポリマーの重量に対し
- 15 し1.5%以上、好ましくは2~5%の範囲である。添加量が1.5%未満の量ではエマルジョンが不安定化しやすくなる。一方上限値は限定的なものではないが、5%を越える量は経済的に不利である。アルキレングリコールの量はジアルキルスルホコハク酸ナトリウムの水に対する溶解性を改善できる量で、且つフルオロポリマーの水性エマルジョンが不安定化される量よりも少なければ良い。ア
- 20 ルキレングリコールの量が多い程、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウムの水に対する溶解性は改善されるが、一方余り多量ではフルオロポリマーの水性エマルジョンを不安定化させることになるためである。従って、アルキレングリコールの量はフルオロポリマーの重量に対し10%以下、好ましくは5%以下の量である。一方アルキレングリコールの下限値は必ずしも限定的なものではないが、ジ
- 25 アルキルスルホコハク酸ナトリウムに対し1重量%以上、好ましくは5重量%以上、更に好ましくは10重量%以上である。

本発明のフルオロポリマー水性エマルジョンを製造する方法においては、予めジアルキルスルホコハク酸ナトリウムのアルキレングリコール溶液またはアルキレングリコール水溶液を調製しておき、これをフルオロポリマー水性エマルジ

ン原液に混合し、本発明のエマルジョンを製造することが肝要である。先にフルオロポリマー水性エマルジョン原液とジアルキルスルホコハク酸ナトリウムを混合してからアルキレングリコールを添加しても、或は先にフルオロポリマー水性エマルジョン原液とアルキレングリコールを混合してからジアルキルスルホコハク酸ナトリウムを添加しても、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウムがなかなか溶解しないことがあるためである。

フルオロポリマーエマルジョンの機械的安定性は、当該エマルジョンを高速で攪拌することによりエマルジョン中に含まれるコロイド粒子が衝突しあうことによつて会合し、見掛けの粒径が増加する割合を見て判断することが出来る。また攪拌によつてコロイド粒子の一部は凝集物となつて攪拌機のローター、容器の壁に付着するか、またはフロックとなつてエマルジョンから分離する。この様な場合には、エマルジョン中に残存するコロイド粒子の粒径の増減に関わり無く安定性が悪いと判断することが出来る。本発明においては以下に測定法を示す粒径増加率を以て機械的安定性の尺度とした。平均粒径 (S_1) のエマルジョン 200 ml を内径 60 mm のビーカーに取り、攪拌機 (JANKE & KUNKEL GMBH & Co. KG 製, ULTRA-TURRAX) のゼネレーター付シャフトをビーカーの底面から 15 mm の高さ、またビーカーの中心より 5 mm ずらしてセットし、ローターの回転速度 20, 500 rpm で 5 分間攪拌し、次いで攪拌後のエマルジョンの平均粒径 (S_2) を測定し下式によつて粒径増加率を計算した。

$$\text{粒径増加率 (\%)} = (S_2 - S_1) / S_1 \times 100$$

機械的安定性は、下記の基準により判断される。

粒径増加率が 0%以上 - 5%未満では 良

粒径増加率が 5%以上 - 10%未満では 普通

25 粒径増加率が 10%以上 では 悪

また攪拌により多量の凝集物が発生した場合も悪と判断される。

水性エマルジョンの粘度はエマルジョンの温度が上昇するに従つて上昇する。夏季エマルジョンを保存中に到達する 30~50℃の温度で粘度が急上昇するエマルジョンは好ましくない。本発明においては、フルオロポリマーの濃度が約 6

0重量%の水性エマルジョンの20～60℃までの範囲の粘度をB型粘度計（東京計器製：型式BL）で測定し、粘度が急激に上昇する温度を調べた。30～50℃の範囲で粘度が急激に上昇するエマルジョンは熱的安定性が悪いと判定される。

- 5 以下、最も安定化することが困難なPTFE水性エマルジョンをフルオロポリマー水性エマルジョンの例として、実施例を示す。

【実施例1】

機械的安定性試験：乳化重合法により得られた濃度約45重量%のPTFE水性エマルジョン原液300mlに、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムをプロ
10 ピレングリコールの50重量%水溶液に溶解して表1に示される量を加え、容量500mlのビーカー中でスターラーを回転（100rpm）させ、5分間緩やかに攪拌しつつ水を加え濃度30重量%のPTFE水性エマルジョンを調製して試料Aとし、前記の方法により粒径増加率を測定した。結果を表1に示す。粒径増加率は僅少であった。

15

表1

試料	ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム (PTFEに対するwt%)	ピレングリコール水溶液		攪拌前の平均粒径 (μ)	攪拌後の平均粒径 (μ)	粒径増加率 (%)
		ピレングリコール (同左)	水 (同左)			
A (実施例)	3.0	0.5	0.5	0.238	0.241	1.3

20

【実施例2】

機械的安定性試験：乳化重合法により得られた濃度約45重量%のPTFE水性エマルジョン原液300mlに、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムをアル
25 キレングリコール溶液として表2に示される量を加え、容量500mlのビーカー中でスターラーを回転（100rpm）させ、5分間緩やかに攪拌しつつ水を加え濃度30重量%のPTFE水性エマルジョンを調製して試料B, C, D及びEとし、それぞれについて前記の方法により粒径増加率を測定した。結果を表2に示す。

【比較例1】

表1に示すように、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムの溶媒としてケロシン又はアルコール類を用いた他は実施例1と同様にして試料F及びGを調製し、それぞれについて粒径増加率を測定した。結果を表2に示す。

5

表2

試料	ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム (PTFEに対するwt%)	加ビレングリコール (同左)	エチレングリコール (同左)	攪拌前の平均粒径 (μ)	攪拌後の平均粒径 (μ)	粒径増加率 (%)
B (実施例)	3.0	1.0	---	0.220	0.223	1.4
C (実施例)	3.0	3.0	---	0.224	0.228	1.8
D (実施例)	3.0	0.5	1.0	0.229	0.231	0.9
E (実施例)	3.0	---	3.0	0.227	0.233	2.6
F (比較例)	3.0	ケロシン	2.0	0.233	0.251	7.7
G (比較例)	3.0 3.0	イソプロパノール メタノール	1.5 1.5	0.233	測定不能	凝集

表2から明らかなように、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムの溶媒としてケロシン又はアルコール類を用いた試料F、Gに比べて、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム及びアルキレングリコールを含むPTFE水性エマルジョン試料B～Eの粒径増加率は小さく、機械的安定性に優れている。

【比較例2】

乳化重合法により得られた濃度約45重量%のPTFE水性エマルジョン原液に、PTFEの重量に対し3.0重量%の試薬一級のジオクチルスルホコハク酸ナトリウム粉末を加えたこと（アルキレングリコールは添加せず）、及び攪拌時間を変更したこと以外は実施例と同様にして濃度30重量%のPTFE水性エマルジョンを調製した。攪拌時間が0.5時間、1時間、3時間、又は8時間の試料について粒径増加率を測定した結果を表3に示す。攪拌時間が0.5時間の試

料は機械的安定性試験で凝集してしまい、攪拌時間が1時間又は3時間でも機械的安定性は本発明の実施例に比べて劣り、攪拌時間が8時間の場合にようやく本発明の実施例と同等になった。

表3

5	試料	攪拌時間 (hr)	攪拌前の平均粒径 (μ)	攪拌後の平均粒径 (μ)	粒径増加率 (%)
	H (比較例)	0.5	0.234	測定不能	凝集
	I (比較例)	1	0.234	0.247	5.6
10	J (比較例)	3	0.234	0.241	3.0
	K (比較例)	8	0.234	0.236	0.9

【実施例3及び比較例3】

前記試料Aを5.9重量%に濃縮した試料L、及び乳化安定剤としてP-ノニルフェニルポリエチレングリコールエーテル (n=9) をPTFEに対し3.0重量%を加えた60重量%PTFE水性エマルジョンの試料Mの熱的安定性試験を行った。結果を表4に示す。試料Mは40℃以上で粘度が急激に増加しているのに対し、本発明の試料Lは40℃以上でも粘度上昇が少ない。なお上記試料の粒径増加率はそれぞれ3.4%及び5.4%であった。

表4

20	試料	乳化安定剤の種類	粘度 Cp				
			20℃	30℃	40℃	50℃	60℃
	L (実施例)	ジオクチルスルホコハク酸 ナトリウム	22.5	25.2	25.8	31.7	34.6
	M (比較例)	P-ノニルフェニルポリエチレングリコールエーテル;n=9	22.5	21.5	22.5	56.0	97.0

【実施例4及び比較例4】

25 実施例1と同様な方法により、表5に示すようにジオクチルスルホコハク酸ナトリウムの濃度が異なる30%PTFE水性エマルジョン試料N、O、P、Q及

びRを調製し、その粒径増加率を測定した。結果を表5に示す。ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムの濃度が0.5% (試料Q) 又は1% (試料R) の場合はエマルジョンが凝集した。

表5

5 10	試料	ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム (PTFEに対するwt%)	フロビリン グリコール (同左)	攪拌前の平均粒径 (μ)	攪拌後の平均粒径 (μ)	粒径増加率 (%)
	N (実施例)	3.0	3.0	0.224	0.228	1.8
	O (実施例)	2.2	0.4	0.224	0.225	0.9
	P (実施例)	1.5	0.3	0.232	0.238	2.6
	Q (比較例)	1.0	0.2	0.232	凝集	測定不能
	R (比較例)	0.5	0.1	0.232	凝集	測定不能

15

表6

20	試料	ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム (PTFEに対するwt%)	フロビリン グリコール (同左)	希釈倍率	攪拌前の平均粒径 (μ)	攪拌後の平均粒径 (μ)	粒径増加率 (%)
	S (実施例)	3.0	3.0	10	0.226	0.230	1.8
	T (実施例)	3.0	3.0	30	0.224	0.225	0.9
	U (実施例)	2.2	0.4	10	0.224	0.224	0.0
	V (実施例)	2.2	0.4	30	0.223	0.225	0.9

25

【実施例5】

表5に示した30% PTFE水性エマルジョン試料N及びOを水で10倍又は30倍に希釈して試料S、T、U、Vとし、それぞれについて粒径増加率を測定した。結果を表6に示す。試料N、Oのフルオロポリマー水性エマルジョンは、

希釈率の如何にかかわらず粒径増加率が低く機械的安定性が良好であった。

産業上の利用可能性

本発明により、機械的安定性、熱的安定性の高いPTFE水性エマルジョンを得ることができ、また、短時間で生産性良く当該エマルジョンを製造することができる。本発明のフルオロポリマー水性エマルジョンは、弗素樹脂としての優れた表面特性、耐熱性、耐薬品性、及び電気特性などを利用した、金属などへの塗装剤、繊維及び織布などへの含浸剤、またポリカーボネートなどの熱可塑性樹脂に防炎性を付与するための添加剤など種々の材料への添加剤、さらには防塵処理剤として使用される。フルオロポリマー水性エマルジョンを利用する分野においては、エマルジョンの機械的安定性、及び熱的安定性に起因する問題、例えば製造プロセスにおいては蒸発、濃縮、希釈、攪拌、移送、計量、また加工プロセスにおいては塗装、含浸、混合などを行う際のエマルジョンの不安定化の傾向は、解決されるべき重大な問題であった。しかし、実際商業的に十分に安定性の高いフルオロポリマー水性エマルジョンを短時間で生産性良く得ることは困難であったが、本発明はこれらの問題点を解決し得るフルオロポリマー水性エマルジョン及び当該エマルジョンの製造方法を提供するものである。

請求の範囲

1. フルオロポリマーに対し1.5重量%以上のジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、及びアルキレングリコールを含むことを特徴とするフルオロポリマー水性エマルジョン。
2. アルキレングリコールの含有量がジアルキルスルホコハク酸ナトリウムに対し1重量%以上である請求項1に記載のフルオロポリマー水性エマルジョン。
3. 乳化重合により得られるフルオロポリマー水性エマルジョン原液にアルキレングリコール又はその水溶液に溶解したジアルキルスルホコハク酸ナトリウムを混合することよりなる安定化されたフルオロポリマー水性エマルジョンの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/01325

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08L27/12, C09D127/12, C08K5/053, C08K5/41

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 C08L27/00-27/24, C08F6/00-6/28, C08F14/00-14/28, C08F114/00-114/28, C08F214/00-214/28, C08F2/22-2/28, C09D127/00-127/24, C08K5/00-5/59

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

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1995
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1995
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1995

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

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 49-44928, B1 (Denki Kagaku Kogyo K.K.), November 30, 1974 (30. 11. 74), Claim (Family: none)	1 - 3
A	JP, 2-228377, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), September 11, 1990 (11. 09. 90), Claim (Family: none)	1 - 3

 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 13, 1995 (13. 09. 95)

Date of mailing of the international search report

October 9, 1995 (09. 10. 95)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int. Cl. C08L27/12, C09D127/12, C08K5/053, C08K5/41</p>											
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int. Cl. C08L27/00-27/24, C08F6/00-6/28, C08F14/00-14/28, C08F114/00-114/28,</p> <p>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</p> <p>日本国実用新案公報 1926-1995年 日本国公開実用新案公報 1971-1995年 日本国登録実用新案公報 1994-1995年</p> <p>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)</p> <p>WPI/L</p>											
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP, 49-44928, B1 (電気化学工業株式会社), 30. 11月. 1974 (30. 11. 74), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)</td> <td>1-3</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP, 2-228377, A (日本合成ゴム株式会社), 11. 9月. 1990 (11. 09. 90), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)</td> <td>1-3</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p>			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	JP, 49-44928, B1 (電気化学工業株式会社), 30. 11月. 1974 (30. 11. 74), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3	A	JP, 2-228377, A (日本合成ゴム株式会社), 11. 9月. 1990 (11. 09. 90), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3
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	JP, 49-44928, B1 (電気化学工業株式会社), 30. 11月. 1974 (30. 11. 74), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3									
A	JP, 2-228377, A (日本合成ゴム株式会社), 11. 9月. 1990 (11. 09. 90), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3									
<p>国際調査を完了した日</p> <p>13. 09. 95</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>09.10.95</p>										
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>林 美穂 ㊞</p>	<p>4 J 9 1 6 6</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3458</p>									

第2ページB欄の続き

008F214/00-214/28, 008F2/22-2/28,
009D127/00-127/24, 008K5/00-5/59