

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02007/034688

発行日 平成21年3月19日(2009.3.19)

(43) 国際公開日 平成19年3月29日(2007.3.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8F 220/24</b> (2006.01)	CO8F 220/24	4F070
<b>CO8J 3/12</b> (2006.01)	CO8J 3/12	4J100
<b>CO8F 8/00</b> (2006.01)	CO8F 8/00	
<b>CO8F 220/34</b> (2006.01)	CO8F 220/34	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 26 頁)

出願番号 特願2007-536447 (P2007-536447)	(71) 出願人 304027349 国立大学法人豊橋技術科学大学 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1
(21) 国際出願番号 PCT/JP2006/317816	
(22) 国際出願日 平成18年9月8日(2006.9.8)	
(31) 優先権主張番号 特願2005-274599 (P2005-274599)	(74) 代理人 100089635 弁理士 清水 守
(32) 優先日 平成17年9月21日(2005.9.21)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(72) 発明者 吉田 絵里 日本国愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1番1号 国立大学法人 豊橋技術科学大学内
	(72) 発明者 長久保 商人 日本国愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1番1号 国立大学法人 豊橋技術科学大学内
	Fターム(参考) 4F070 AA32 AC16 AC40 AE08 AE28 DA21 DC05 DC13 DC14
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子集合体からなる共重合体、その微粒子及びその微粒子の製造方法

## (57) 【要約】

電子写真の現像材、印刷用インク、塗料等の構成材料としての用途が見込まれる高分子の集合体よりなるモノマー共重合体、その微粒子及びその微粒子の製造を提供する。

超臨界ないし亜臨界二酸化炭素中で、フッ素含有モノマーとアミン含有モノマーからなる共重合体に、特定の化合物を付加することにより、該共重合体に非共有結合的な架橋が生じ、図2に示す原理により高分子集合体よりなる球状超微粒子が得られることを見出した。

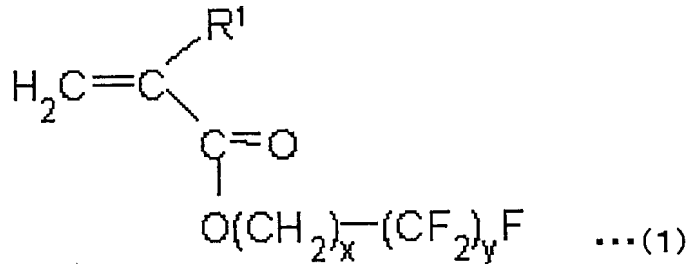
。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記一般式(1)で示されるフッ素含有モノマーと下記一般式(2)で示されるアミン含有モノマーの共重合体。

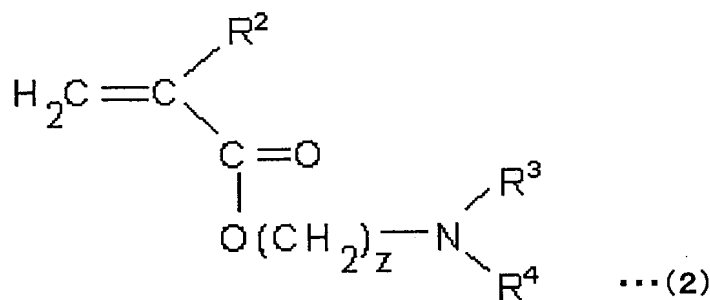
## 【化 1】



10

上記一般式(1)中、 $\text{R}^1$  は水素原子またはメチル基、 $x$  は 1 ~ 4 の整数、 $y$  は 5 ~ 15 の整数である。

## 【化 2】



20

上記一般式(2)中、 $\text{R}^2$  は水素原子またはメチル基、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  は水素原子またはアルキル基、 $z$  は 1 ~ 4 の整数である。

## 【請求項 2】

前記共重合体が、該共重合体を多官能性酸で非共有結合的に架橋している請求項 1 に記載の共重合体。

## 【請求項 3】

多官能性酸が下記一般式(3)で示される有機酸である請求項 2 に記載の共重合体。

30

## 【化 3】



上記一般式(3)中、 $\text{R}^5$  はアルキル基、アルケニル基、アリール基もしくはフロロアルキル基である。

## 【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 の何れか一項に記載の共重合体からなる微粒子。

## 【請求項 5】

請求項 1 ~ 3 の何れか一項に記載の共重合体からなる微粒子の表面が、前記一般式(1)で示されるフッ素含有モノマーのフッ素含有セグメントに被われ、且つ微粒子の内部が、主に前記一般式(2)で示されるアミン含有セグメント又は多官能性酸で架橋されているアミン含有セグメント、及びフッ素を含有しない主ポリマー鎖からなる微粒子。

40

## 【請求項 6】

前記微粒子が球状に近い形状である請求項 4 又は 5 に記載の微粒子。

## 【請求項 7】

超臨界ないし亜臨界二酸化炭素に請求項 1 に記載の共重合体を投入し、処理することによって製造された共重合体からなる微粒子。

## 【請求項 8】

超臨界ないし亜臨界二酸化炭素に請求項 1 に記載の共重合体及び請求項 3 の多官能性酸を投入し、処理することによって製造された架橋共重合体からなる微粒子。

50

## 【請求項 9】

前記多官能性酸が前記一般式(3)で示される有機酸である請求項8に記載の架橋共重合体からなる微粒子。

## 【請求項 10】

超臨界ないし亜臨界二酸化炭素に請求項1の共重合体を投入し、処理する共重合体からなる微粒子の製造方法。

## 【請求項 11】

超臨界ないし亜臨界二酸化炭素で、前記共重合体及び多官能性酸を投入し、処理する架橋共重合体からなる微粒子の製造方法。

## 【請求項 12】

前記フッ素含有モノマーと前記アミン含有モノマーの割合を、モル比で9:1~5:5とする請求項1に記載の共重合体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、高分子の集合体からなる共重合体、その微粒子及びその微粒子の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

以前から、電子写真や印刷用および塗料の分野で用いられる高分子微粒子の製造方法としては、水もしくは有機溶剤を媒体とした懸濁重合法や乳化重合法が用いられてきた。すなわち、溶媒に重合性モノマーおよび着色剤、ワックス等を分散させ、開始剤を加えて重合後、溶媒を除去し、形成された高分子微粒子を洗浄、捕集、乾燥して高分子微粒子を得る方法である。

しかし、従来高分子微粒子の製造法では、以下のような難点が生じ、結果として、高画質化できないとか、環境に対する負荷が大きいなどの不都合が生じる。

(1) 10マイクロメートル以下の高分子微粒子を製造することが困難である。

(2) 粒径分布の範囲が広く、分級による粒度調整が必要である。

(3) 微粒子から溶媒を除去するための溶媒除去工程が必要である。

(4) 廃水処理もしくは廃溶剤処理工程が必要である。

(5) 高分子微粒子にモノマーが残留する。

## 【0003】

下記特許文献1に見られるように、従来法で得られた高分子粒子塊を機械式粉碎機とか圧縮空気を使用する高速ジェットミルで粉碎して高分子微粒子を得ることも行なわれるが、一般に高分子塊を機械的な粉碎手段で数百マイクロメートル、例えば、100マイクロメートル以下のいわゆる超微粒子を得るのは困難である。

【特許文献1】特開平8-1669号公報

【特許文献2】特開2005-181489号公報

【非特許文献1】新高分子実験化学2；高分子の合成 反応(1)；付加系高分子の合成、高分子学会編 共立出版1995

## 【発明の開示】

## 【0004】

本発明は、従来高分子微粒子の製造法では困難であった粒径が10マイクロメートル以下好ましくは粒径が5マイクロメートル以下で、かつ粒度分布を調整するための分級工程が不要な程度に粒度の揃った高分子超微粒子を提供する。これにより、高分子微粒子を電子写真の現像材、印刷用インク、塗料等の構成材料として使用する上で不可欠な、高分子微粒子の低粒度化あるいは所望の粒度調整を可能にする。さらに、本発明は、高分子超微粒子の形成過程において、溶媒として水あるいは有機溶剤を用いないことで、高分子超微粒子形成後の溶媒除去工程ならびに廃溶媒処理工程が不要な球状の高分子超微粒子の製造方法を提供する。これにより、高分子微粒子の製造工程を簡素化すると共に、環境負荷の

10

20

30

40

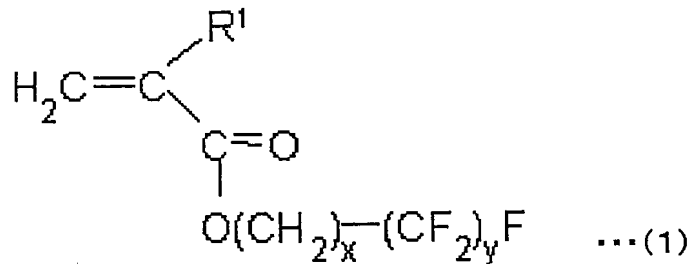
50

少ない製造方法を提供することを目指す。

【0005】

〔1〕下記一般式(1)で示されるフッ素含有モノマーと下記一般式(2)で示されるアミン含有モノマーの共重合体を提供する。

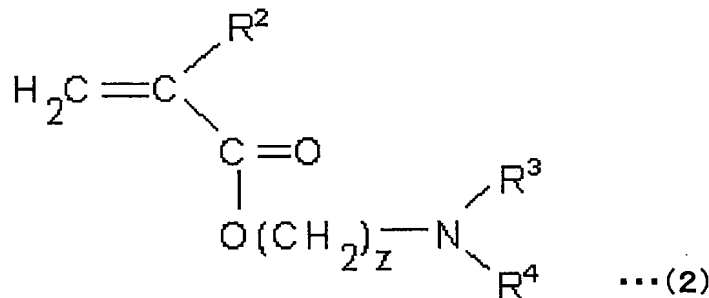
【化1】



10

ここで、上記一般式(1)中、 $\text{R}^1$  は水素原子またはメチル基、 $x$  は1~4の整数、 $y$  は5~15の整数である。

【化2】



20

ここで、上記一般式(2)中、 $\text{R}^2$  は水素原子またはメチル基、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  は水素原子またはアルキル基、 $z$  は1~4の整数である。

【0006】

〔2〕上記〔1〕記載の共重合体であって、多官能性酸で、該共重合体を非共有結合的に架橋する。

【0007】

〔3〕上記〔2〕記載の共重合体であって、前記多官能性酸は下記一般式(3)で示される有機酸である。

30

【化3】



ここで、一般式(3)中、 $\text{R}^5$  はアルキル基、アルケニル基、アリール基もしくはフロロアルキル基である。

【0008】

〔4〕上記〔1〕~〔3〕の何れか一項記載の共重合体からなる微粒子である。

【0009】

〔5〕上記〔1〕~〔3〕の何れか一項記載の共重合体からなる微粒子の表面が、前記一般式(1)で示されるフッ素含有モノマーのフッ素含有セグメントに被われ、且つ微粒子の内部が、主に前記一般式(2)で示されるアミン含有セグメント又は多官能性酸で架橋されているアミン含有セグメント、及びフッ素を含有しない主ポリマー鎖からなる微粒子である。

40

【0010】

〔6〕上記〔4〕又は〔5〕記載の微粒子は、球状に近い形状である。

【0011】

〔7〕超臨界ないし亜臨界二酸化炭素に上記〔1〕の共重合体を投入し、処理することによって製造された共重合体からなる微粒子である。

50

【 0 0 1 2 】

〔 8 〕 超臨界ないし亜臨界二酸化炭素に上記〔 1 〕の共重合体及び上記〔 3 〕の多官能性酸を投入し、処理することによって製造された架橋共重合体からなる微粒子である。

【 0 0 1 3 】

〔 9 〕 上記〔 8 〕記載の架橋共重合体からなる微粒子であって、前記多官能性酸が前記一般式（ 3 ）で示される有機酸である。

【 0 0 1 4 】

〔 1 0 〕 共重合体からなる微粒子の製造方法であって、超臨界ないし亜臨界二酸化炭素に上記〔 1 〕の共重合体を投入し、処理する。

【 0 0 1 5 】

〔 1 1 〕 架橋共重合体からなる微粒子の製造方法であって、超臨界ないし亜臨界二酸化炭素に前記共重合体及び多官能性酸を投入し、処理する。

【 0 0 1 6 】

〔 1 2 〕 上記〔 1 〕記載の共重合体において、前記フッ素含有モノマーと前記アミン含有モノマーの割合を、モル比で 9 : 1 ~ 5 : 5 にする。

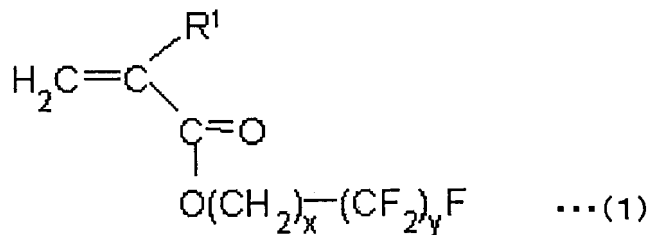
【 0 0 1 7 】

本発明者らは鋭意検討した結果、超臨界ないし亜臨界二酸化炭素中で、フッ素含有モノマーとアミン含有モノマーの共重合体に、多官能性酸を付加することにより、該共重合体を非共有結合的に架橋することで、5 マイクロメートル以下の球状高分子超微粒子が得られることを見出し、本発明を完成した。なお、本発明で言う超微粒子とは粒径が 5 マイクロメートル以下の粒子もしくは粒子群を指す。

【 0 0 1 8 】

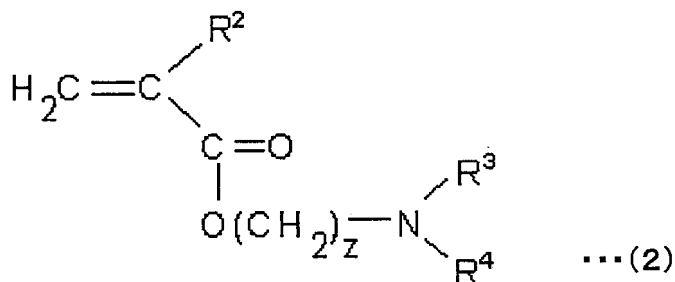
すなわち、本発明においは、下記一般式（ 1 ）で示されるフッ素含有モノマーと下記一般式（ 2 ）で示されるアミン含有モノマーの共重合体を得る。この共重合体に、超臨界ないし亜臨界二酸化炭素中で、多官能性酸を作用させることにより、高分子の集合体からなる球状超微粒子が形成される。

【 化 4 】



上記一般式（ 1 ）中、 $\text{R}^1$  は水素原子またはメチル基、 $x$  は 1 ~ 4 の整数、 $y$  は 5 ~ 15 の整数である。

【 化 5 】



上記一般式（ 2 ）中、 $\text{R}^2$  は水素原子またはメチル基、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  は水素原子またはアルキル基、 $z$  は 1 ~ 4 の整数である。

【 0 0 1 9 】

さらに、本発明においては、上記一般式（ 1 ）で示されるフッ素含有モノマーと上記一般式（ 2 ）で示されるアミン含有モノマーの共重合体に、超臨界ないし亜臨界二酸化炭素中

で、下記一般式(3)で示される有機酸、もしくは燐酸または硫酸を作用させることにより、高分子の集合体からなる球状超微粒子が形成される。

【化6】



上記一般式(3)中、 $\text{R}^5$  はアルキル基、アリール基、もしくはフロロアルキル基である。

【0020】

また、本発明は、超臨界ないし亜臨界二酸化炭素中で、上記一般式(1)で示されるフッ素含有モノマーと上記一般式(2)で示されるアミン含有モノマーの共重合体に、上記一般式(3)で示される多官能性酸を作用させることにより高分子の集合体からなる球状超微粒子を製造する方法を提供する。

10

【0021】

本発明によれば、比較的粒径の揃った5マイクロメートル以下の高分子の集合体からなる球状超微粒子を製造することができる。また超臨界ないし亜臨界二酸化炭素中で高分子の微粒子化を行なうため、常温常圧では二酸化炭素が気体に戻り、いわゆる溶媒除去工程が不要であるという利点を有する。したがって廃水乃至は廃溶剤の処理工程も不要である。さらに本発明はモノマー成分の重合により直接高分子微粒子を得る製造法ではないので、残存モノマーの心配がないなど、環境にやさしい技術を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

20

【0022】

【図1】本発明に基づいて高分子超微粒子を製造する装置の例を示す図である。

【図2】高分子超微粒子が生成されるメカニズムを説明する図である。

【図3】高分子超微粒子の電子顕微鏡写真(実施例1)(図面代用写真)である。

【図4】高分子超微粒子の電子顕微鏡写真(実施例2)(図面代用写真)である。

【図5】本発明の共重合体の合成方法を示す図である。

【図6】本発明にかかるフッ素系高分子の接触角の特性を示す図である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

以下、本発明を図1に従って詳細に説明する。図1は本発明に基づいて構成された設備の1例であり、本発明に基づく高分子超微粒子の製造設備はこれに限るものではない。前記一般式(1)で示されるフッ素含有モノマーと前記一般式(2)で示されるアミン含有モノマーの共重合体と、該共重合体に非共有結合架橋を形成するための多官能性酸を、温度制御装置5のついた高圧反応セル6に入れて蓋8をした後、ポンベ1に詰められた二酸化炭素を加圧用ポンプを経由して高圧反応セル6に供給する。高圧反応セル6内を所定の温度(20~65、好ましくは35~50)および所定の圧力(7~30MPa、好ましくは10~20MPa)に保つ。温度制御は温度制御装置5を使って行なう。また圧力は圧力計を参照しながら加圧用ポンプ2、バルブ9を操作して所定値に保つ。この際、高圧反応セル6内は攪拌子等の手段により攪拌されるのが望ましい。所定の温度・圧力に5~10分間保った後、バルブ10を開放して減圧するとともに、二酸化炭素とともに噴射される生成した球状の高分子超微粒子を捕集する。

30

40

【0024】

ここで、該球状の高分子超微粒子が生成されるメカニズムを図2に基づいて説明する。前記一般式(1)で示されるフッ素含有モノマーと前記一般式(2)で示されるアミン含有モノマーの共重合体の側鎖はパーフルオロアルキル基とアミノ基である。これに多官能性酸(図2の例ではジカルボン酸が示されているが、多官能性酸であればこれに限るものではない)を超臨界ないし亜臨界二酸化炭素中で作用させると、アミノ基とアミノ基がジカルボン酸で非共有的に結合し、高分子間の架橋が生じる。一方、架橋にかかわらないパーフルオロアルキル基は外側に位置するので図2に示すような球状の高分子凝集体となる。このようにパーフルオロアルキル基で覆われた球状の微粒子には強固な撥水性があり、電子

50

写真の現像材、印刷用インク、塗料等の構成材料として用いられた場合、水に濡れてもにじまない印刷物等が得られるメリットがある。さらにパーフロロアルキル基には耐油性もあり、より恒常的な用途も考えられる。

【0025】

さらに本発明は、高分子に多官能性酸を作用させて高分子間に架橋を生じさせることにより微粒子を形成するもので、モノマー成分の重合により直接得た高分子微粒子ではないこと、また該架橋は非共有結合によって形成されるものであり、共有結合による架橋ではない点が従来の高分子超微粒子と異なる。

【0026】

本発明で製造される高分子超微粒子は目的に応じて、共重合体を構成するモノマーの種類や組成比を選択することができるばかりでなく、非共有結合架橋を形成する多官能性酸の種類を選択することもできる。すなわち、反応性および機能性官能基の異なる多官能性酸を用いることで、幅広い機能を有した高分子超微粒子を合成することができる。例えば、触媒、接着、吸着、脱臭、光エネルギー変換・蓄積、光捕集、磁性、伝導性など、さまざまな機能性物質に応用できる高分子超微粒子を該多官能性酸の官能基を選ぶことにより形成できる。

10

【0027】

前記一般式(1)で示されるフッ素含有モノマーと前記一般式(2)で示されるアミン含有モノマーの共重合体にはランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体、グループトランスファー共重合体による共重合体等があげられる。これらの共重合体の重合方法は、たとえばラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合、グループトランスファー重合等すでに公知の方法により可能である。(上記非文献文献1：新高分子実験化学2；高分子の合成 反応(1)；付加系高分子の合成、高分子学会編 共立出版1995/06/15初版1刷発行) また前記一般式(1)で示されるフッ素含有モノマーと前記一般式(2)で示されるアミン含有モノマーの割合は、生成する高分子微粒子の粒度調整の観点から、モル比で9：1～5：5が望ましい。ここで、前記一般式(1)で示されるフッ素含有モノマーの割合が大きいほど生成する高分子微粒子の粒度は小さくなる。さらに、反応条件としては前記一般式(2)で示されるアミン含有モノマーの割合が大きいほど高い反応圧力を必要とする。該フッ素含有モノマーの割合が9：1より多くなると、微粒子形成に支障をきたす。また5：5より少ないと過大な反応圧力が必要となり望ましくない。

20

30

【0028】

前記一般式(1)で示されるフッ素含有モノマーにおける $\text{CH}_2$ 基の数 $x$ は、1～4が適当であるが、好ましくは1あるいは2である。 $x$ が5以上になると超臨界ないし亜臨界二酸化炭素中への溶解が悪くなり、前記架橋反応に支障をきたす。また $\text{CF}_2$ 基の数 $y$ は5～15の整数が適当であるが、好ましくは7～10である。5より小さいと十分な粒子形成が得られず、15より大きいと共重合体をつくる際、溶媒への溶解性が悪くなるので不都合を生じる。

【0029】

前記一般式(2)で示されるアミン含有モノマーにおける $\text{CH}_2$ 基の数 $z$ は、1～4が適当であるが、好ましくは1あるいは2である。4より大きいと高分子間の凝集が十分でなくなり、微粒子体が形成されにくくなる。

40

【0030】

さらに、前記一般式(1)、(2)で示されるモノマーと、前記一般式(3)で示される多官能性酸の具体例としては以下のものが挙げられるが本発明はこれに限るものではない。

【0031】

一般式(1)で示されるモノマーの具体例は次のとおりである。

【0032】

## 【化7】

化合物 No.	R <sup>1</sup>	x	y
1	H	1	7
2	CH <sub>3</sub>	1	7
3	H	2	7
4	CH <sub>3</sub>	2	7
5	H	1	8
6	CH <sub>3</sub>	1	8
7	H	2	8
8	CH <sub>3</sub>	2	8
9	H	1	9
10	CH <sub>3</sub>	1	9
11	H	2	9
12	CH <sub>3</sub>	2	9
13	H	1	10
14	CH <sub>3</sub>	1	10
15	H	2	10
16	CH <sub>3</sub>	2	10
17	H	3	7
18	CH <sub>3</sub>	3	7
19	H	4	7
20	CH <sub>3</sub>	4	7
21	H	3	8
22	CH <sub>3</sub>	3	8
23	H	4	8
24	CH <sub>3</sub>	4	8
25	H	1	11
26	CH <sub>3</sub>	1	11
27	H	2	12
28	CH <sub>3</sub>	2	13
29	H	1	14
30	CH <sub>3</sub>	1	15
31	H	2	13
32	CH <sub>3</sub>	2	15

10

20

30

## 【0033】

一般式(2)で示されるモノマーの具体例は次の通りである。

## 【0034】

40



## 【化 8】

化合物 No.	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	z
33	H	H	H	1
34	CH <sub>3</sub>	H	H	1
35	H	H	CH <sub>3</sub>	2
36	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	2
37	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1
38	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1
39	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	1
40	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	1
41	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2
42	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2
43	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	2
44	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	2
45	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	2
46	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	2
47	H	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	CH <sub>3</sub>	1
48	CH <sub>3</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>	CH <sub>3</sub>	1
49	H	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	CH <sub>3</sub>	2
50	CH <sub>3</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	CH <sub>3</sub>	2
51	CH <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>27</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	2
52	H	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	2
53	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	3
54	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	3
55	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	4
56	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	4

10

20


30

## 【 0 0 3 5 】

一般式(3)で示される多官能性酸の具体例は次の通りである。

## 【 0 0 3 6 】

## 【化 9】

化合物 No.	R <sup>5</sup>
57	CH <sub>2</sub>
58	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
59	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
60	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
61	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
62	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>
63	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
64	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>
65	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub>
66	CF <sub>2</sub>
67	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>
68	C <sub>3</sub> F <sub>6</sub>
69	C <sub>4</sub> F <sub>8</sub>
70	C <sub>5</sub> F <sub>10</sub>
71	C <sub>6</sub> F <sub>12</sub>
72	C <sub>7</sub> F <sub>14</sub>
73	C <sub>8</sub> F <sub>16</sub>
74	C <sub>9</sub> F <sub>18</sub>
75	C <sub>10</sub> F <sub>20</sub>
76	C <sub>11</sub> F <sub>22</sub>
77	C <sub>12</sub> F <sub>25</sub>
78	C <sub>15</sub> F <sub>30</sub>
79	

10

20

30

## 【実施例 1】

## 【0037】

前記一般式(1)で示されるフッ素含有モノマーにおいて、R<sup>1</sup>が水素原子、xが2、yが7の化合物、すなわち前記化合物No.7と、前記一般式(2)で示されるアミン含有モノマーにおいてR<sup>2</sup>が水素原子、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>がメチル基、zが2の化合物、すなわち前記化合物No.41とを、モル比で7:3の割合でラジカル共重合させて得られたランダム共重合体30ミリグラムと、前記一般式(3)でR<sup>5</sup>がC<sub>7</sub>F<sub>14</sub>基であるジカルボン酸、すなわち前記化合物No.72、6ミリグラム及び攪拌子を、図1に示すのと同型の内容量10ml圧反応セルに仕込み、冷却した二酸化炭素を封入した。つづいて温度を35、圧力を15~20MPa程度に上げ、5~10分間攪拌した。その後、バルブ10からガスを抜いて圧力を下げるとともに生成物を捕集した。得られた生成物を走査型電子顕微鏡で観察した結果を図3に示す。図3は本発明により数マイクロメートル以下の球状高分子超微粒子が得られたことを示す。

40

## 【実施例 2】

## 【0038】

前記一般式(1)で示されるフッ素含有モノマーにおいて、R<sup>1</sup>が水素原子、xが2、yが7の化合物、すなわち前記化合物No.7と、前記一般式(2)で示されるアミン含有モノマーにおいてR<sup>2</sup>が水素原子、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>がメチル基、zが2の化合物、すなわち前

50

記化合物 No. 41 とを、モル比で 9 : 1 の割合でラジカル共重合させて得られたランダム共重合体 30 ミリグラムと、前記一般式 (3) で  $R^5$  が  $C_7F_{14}$  基であるジカルボン酸、すなわち前記化合物 No. 72、2 ミリグラム及び攪拌子を、図 1 に示すのと同型の内容量 10 ml の高圧反応セルに仕込み、冷却した二酸化炭素を封入した。つづいて温度を 35、圧力を 15 ~ 20 MPa 程度に上げ、5 ~ 10 分間攪拌した。その後、バルブ 10 からガスを抜いて圧力を下げるとともに生成物を捕集した。得られた生成物を走査型電子顕微鏡で観察した結果を図 4 に示す。図 4 は本発明により数マイクロメートル以下の球状高分子超微粒子が得られたことを示す。

【0039】

次に、本発明の共重合体の合成方法について、図 5 を参照しながら説明する。図 5 は本発明の共重合体の合成方法を示しており、フッ素含有モノマー 1.64 グラムとアミン含有モノマー 0.198 グラムを混合し、重合開始剤としての AIBN (アゾビスイソブチロニトル) を 7.4 ミリグラム添加して脱気封管後、60 で 5 ~ 10 分間、塊状重合した。生成物をヘキサフルオロベンゼンに溶解させ、ヘキサンに沈殿させると、右側に示すように、本発明のモノマーの共重合体を合成することができる。

10

【実施例 3】

【0040】

図 6 は本発明にかかるフッ素系高分子の接触角の特性を示す図、表 1 はその諸元を示す。次に、本発明にかかるフッ素系高分子の接触角と転落角の測定方法を説明する。前記一般式 (1) で示されるフッ素含有モノマーにおいて、 $R^1$  が水素原子、 $x$  が 2、 $y$  が 7 の化合物、すなわち前記化合物 No. 7 と、前記一般式 (2) で示されるアミン含有モノマーにおいて  $R^2$  が水素原子、 $R^3$ 、 $R^4$  がメチル基、 $z$  が 2 の化合物、すなわち前記化合物 No. 41 とを、モル比で 7 : 3 の割合でラジカル共重合させて得られたランダム共重合体 30 ミリグラムと、前記一般式 (3) で  $R^5$  が  $C_7F_{14}$  基であるジカルボン酸、すなわち前記化合物 No. 72、5.5 ミリグラムを用いて、実施例 2 の方法で得られた球状高分子超微粒子を、縦 2.6 センチメートル、横 7.6 センチメートルのスライドガラス上に貼り付けたカーボンテープに一面に塗布した。その球状高分子超微粒子の粉末が塗布されたカーボンテープ上に、10 マイクロリットルの超純水を滴下し、水平方向からカメラで撮影した (図 6 (d))。その接触角を測定し、 $164.9^\circ$  という値を得た。(図 6 (d) にはこの < 下記表 1、サンプル 4 の > 接触角の測定を具体的に示している。) 一方、転落角は、スライドガラスの右端から 5 ミリメートルの地点に同量の超純水を滴下し、スライドガラスの左端を軸にして右端を上げていき、超純水の水滴が転落し始めた角度を測定して、 $15.0^\circ$  の値を得た。

20

30

【0041】

【表 1】

## フッ素系高分子の接触角と転落角

サンプル	架橋剤	接触角(°)	転落角(°)
1 テフロン	-	118.5	69.0
2 共重合体(cast) <sup>1)</sup>	-	96.5	>90
3 共重合体(CO <sub>2</sub> )	-	161.5	22.6
4 共重合体(CO <sub>2</sub> )	HOOC(CF <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH <sup>2)</sup>	164.9	15.0
5 共重合体(CO <sub>2</sub> )	HOOCCH=CHCOOH <sup>3)</sup>	165.5	16.0
6 カーボンテープ	-	80.6	>90
7 ガラス板	-	16.0	44.0

\*共重合体：化1（フッ素モノマーユニット）：化2（アミンモノマーユニット）  
= 7 : 3

<sup>1)</sup> ガラス板上にキャスト, <sup>2)</sup> パーフルオロアゼライン酸, <sup>3)</sup> マレイン酸

## 【0042】

この表1から明らかのように、サンプル1はテフロンであり、接触角は118.5°、転落角は69.0°、サンプル2は共重合体(cast)（ガラス板上にキャスト）であり、接触角は96.5°、転落角は90°より大きい、サンプル3は共重合体(CO<sub>2</sub>)であり、接触角は161.5°、転落角は22.6°、サンプル4は共重合体(CO<sub>2</sub>)であり、架橋剤はHOOC(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>COOH（パーフルオロアゼライン酸）、接触角は164.9°、転落角15.0°、サンプル5は共重合体(CO<sub>2</sub>)であり、架橋剤はHOOCCH=CHCOOH（マレイン酸）、接触角は165.5°、転落角16.0°、サンプル6はカーボンテープであり、接触角は80.6°、転落角は90°より大きい、サンプル7はガラス板であり、接触角は16.0°、転落角は44.0°であり、これらそれぞれの態様を図6(a)～(f)に示している。

## 【0043】

なお、ここでは、共重合体は、化1（フッ素モノマーユニット）、化2（アミンモノマーユニット）であり、その割合は、7 : 3である。

## 【0044】

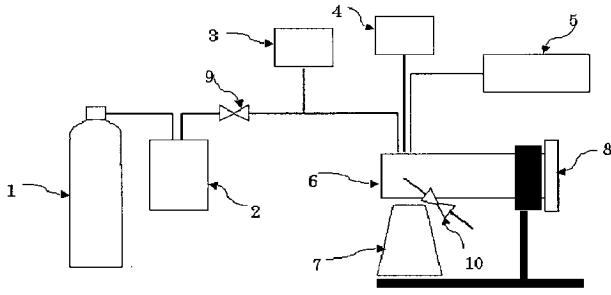
図6から明らかのように、特に、本発明にかかる共重合体を用いた図6(c)～(e)（サンプル3～5）の接触角が大きく、転落角が小さく、撥水性が高いことが明らかである。

10

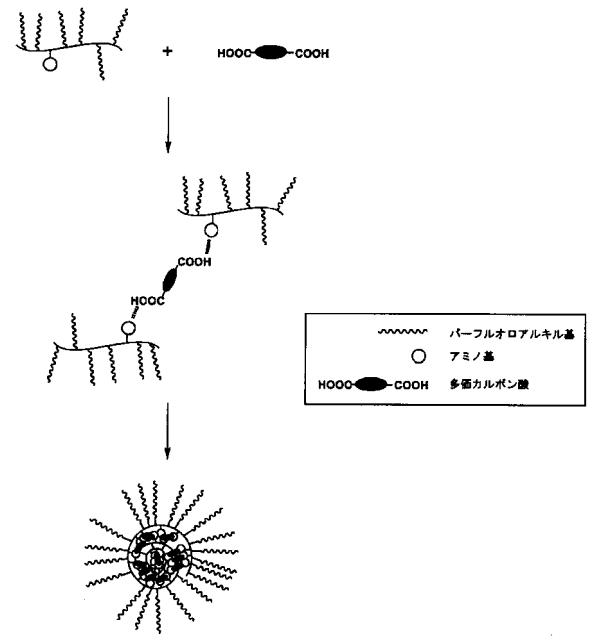
20

30

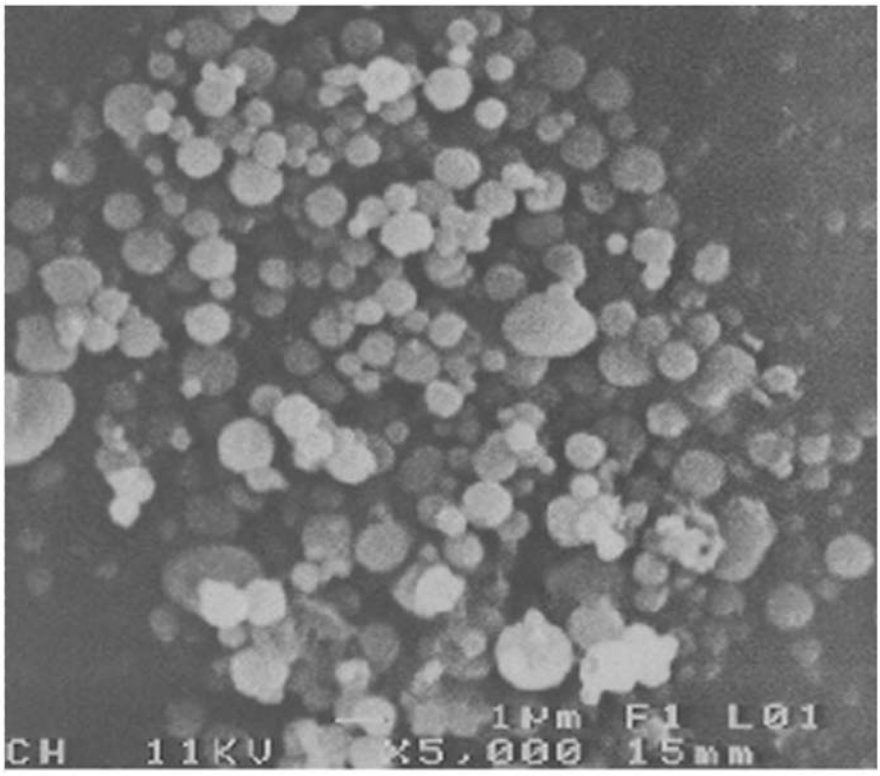
【図1】



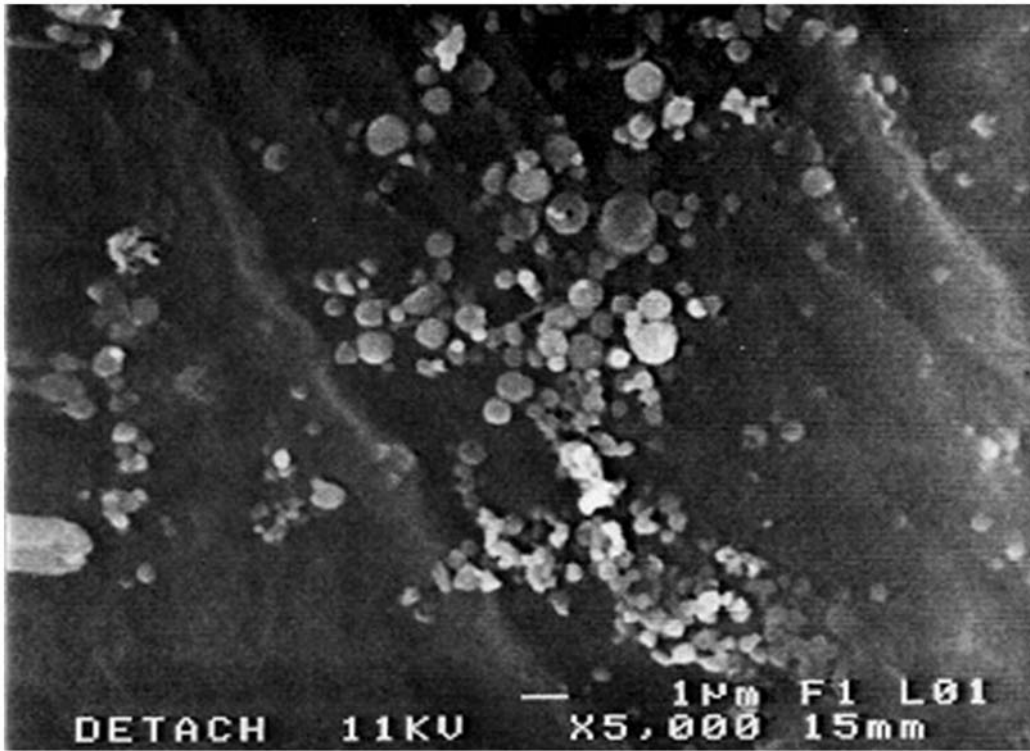
【図2】



【図3】

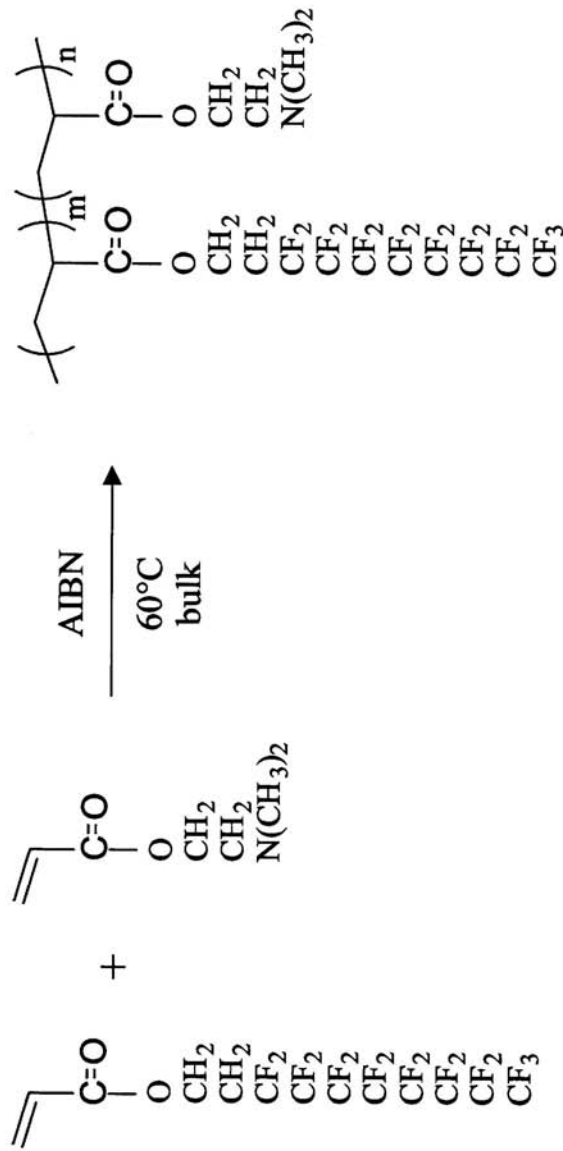


【 図 4 】



【 図 5 】

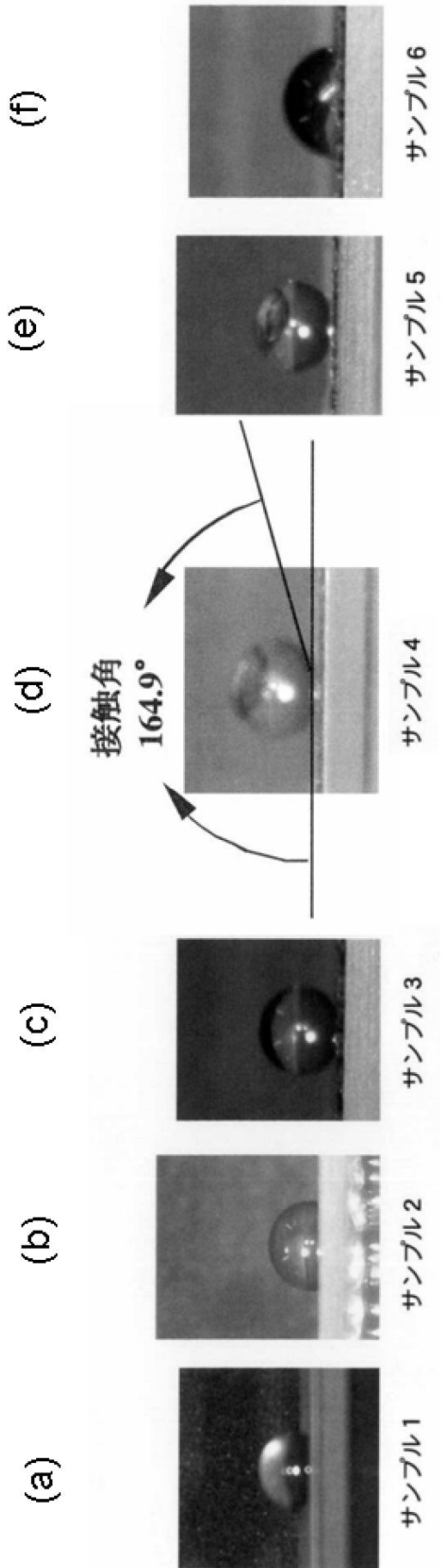
## 共重合体の合成



共重合体のキャラクタリゼーション

m:n	数平均分子量	Tm (°C)
7:3	50,000	47.8
8:2	55,000	55.3
9:1	58,000	60.3

【図6】



【手続補正書】



【提出日】平成19年6月12日(2007.6.12)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(削除)

【請求項2】

(削除)

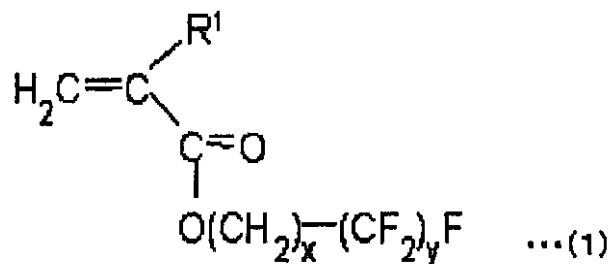
【請求項3】

(削除)

【請求項4】

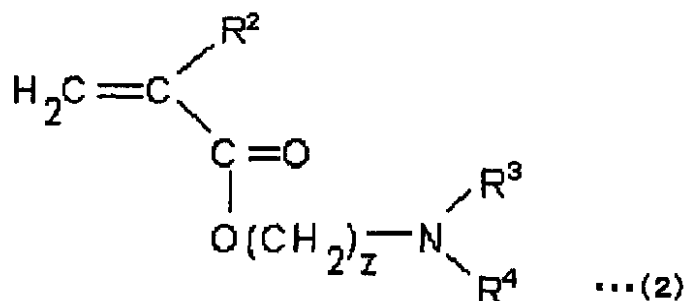
下記一般式(1)で示されるフッ素含有モノマーと下記一般式(2)で示されるアミン含有モノマーの共重合体を多官能性酸で非共有結合的に架橋することを特徴とする微粒子。

【化1】



上記一般式(1)中、 $\text{R}^1$ は水素原子またはメチル基、 $x$ は1~4の整数、 $y$ は5~15の整数である。

【化2】



上記一般式(2)中、 $\text{R}^2$ は水素原子またはメチル基、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ は水素原子またはアルキル基、 $z$ は1~4の整数である。

【請求項5】

請求項4に記載の共重合体からなる微粒子の表面が、前記一般式(1)で示されるフッ素含有モノマーのフッ素含有セグメントに被われ、且つ微粒子の内部が、主に前記一般式(2)で示されるアミン含有セグメント又は多官能性酸で架橋されているアミン含有セグメント、及びフッ素を含有しない主ポリマー鎖からなる微粒子。

【請求項6】

前記微粒子が球状に近い形状である請求項4又は5に記載の微粒子。

【請求項7】

(削除)

【請求項 8】

超臨界ないし亜臨界二酸化炭素に請求項 1 に記載の共重合体及び多官能性酸を投入し、処理することによって製造された架橋共重合体からなる微粒子。

【請求項 9】

(削除)

【請求項 10】

(削除)

【請求項 11】

超臨界ないし亜臨界二酸化炭素で、前記共重合体及び多官能性酸を投入し、処理する架橋共重合体からなる微粒子の製造方法。

【請求項 12】

(削除)

【請求項 13】

前記フッ素含有モノマーと前記アミン含有モノマーの割合を、モル比で 9 : 1 ~ 5 : 5 する請求項 4 に記載の微粒子。

【請求項 14】

前記多官能性酸が下記一般式 (3) で示される有機酸である請求項 4 に記載の微粒子。  
【化 3】



上記一般式 (3) 中、 $\text{R}^5$  はアルキル基、アルケニル基、アクリール基もしくはフロロアルキル基である。

【請求項 15】

前記多官能性酸が前記一般式 (3) で示される有機酸である請求項 14 に記載の架橋共重合体からなる微粒子。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0001】

技術分野

[0001]

本発明は、高分子の集合体からなる微粒子及びその微粒子の製造方法に関する。

背景技術

[0002]

以前から、電子写真や印刷用および塗料の分野で用いられる高分子微粒子の製造方法としては、水もしくは有機溶剤を媒体とした懸濁重合法や乳化重合法が用いられてきた。すなわち、溶媒に重合性モノマーおよび着色剤、ワックス等を分散させ、開始剤を加えて重合後、溶媒を除去し、形成された高分子微粒子を洗浄、捕集、乾燥して高分子微粒子を得る方法である。

しかし、従来の高分子微粒子の製造法では、以下のような難点が生じ、結果として、高画質化できないとか、環境に対する負荷が大きいなどの不都合が生じる。

(1) 10 マイクロメートル以下の高分子微粒子を製造することが困難である。

(2) 粒径分布の範囲が広く、分級による粒度調整が必要である。

(3) 微粒子から溶媒を除去するための溶媒除去工程が必要である。

(4) 廃水処理もしくは廃溶剤処理工程が必要である。

(5) 高分子微粒子にモノマーが残留する。

[ 0 0 0 3 ]

下記特許文献1に見られるように、従来法で得られた高分子粒子塊を機械式粉碎機とか圧縮空気を使用する高速ジェットミルで粉碎して高分子微粒子を得ることも行なわれるが、一般に高分子塊を機械的な粉碎手段で数百マイクロメートル、例えば、100マイクロメートル以下のいわゆる超微粒子を得るのは困難である。

特許文献1：特開平8-1669号公報

特許文献2：特開2005-181489号公報

非特許文献1：新高分子実験化学2；高分子の合成 反応(1)；付加系高分子の合成、高分子学会編 共立出版1995

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2006/317816
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C08F220/22(2006.01) i, C08F220/34(2006.01) i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F220/00-70, C08L1/00-101/16, C08J3/00-28  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 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2000-290137 A (Daikin Industries, Ltd.), 17 October, 2000 (17.10.00), Claims 1, 2; Par. Nos. [0003], [0019], [0025], [0045] (Family: none)	1, 12 2-11
X A	JP 2004-109179 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 08 April, 2004 (08.04.04), Claim 1; Par. Nos. [0020], [0062] (Family: none)	1, 12 2-11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 05 December, 2006 (05.12.06)		Date of mailing of the international search report 12 December, 2006 (12.12.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/317816

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 60-147412 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 03 August, 1985 (03.08.85), Claims 1, 3; page 2, lower right column, line 5 to page 3, upper left column, line 16; page 3, upper right column, lines 10 to 15; page 4, upper left column, line 10 to upper right column, line 8 (Family: none)	1-12
A	JP 60-112404 A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 18 June, 1985 (18.06.85), Claims; page 2, lower left column, line 7 to page 3, upper left column, line 2; page 3, upper right column, lines 11 to 19 (Family: none)	1-12
A	JP 2004-143405 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 20 May, 2004 (20.05.04), Claim 1; Par. Nos. [0008], [0012] & US 2006/0116468 A1 & WO 2004/094507 A1 & EP 1616900 A1	1-12

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2006/317816

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The inventions of claims 1-12 are categorized into the following two groups of inventions: claims 1-3 and 12; and claims 4-11.

These groups of inventions share a common technical feature "a copolymer composed of monomers of the general formulae (1) and (2)". However, a copolymer composed of monomers of the formulae (1) and (2) is already disclosed in JP 2000-290137 A.

Thus, there is no technical relationship between the two groups of inventions involving (one or more of the same or corresponding) special technical features, and therefore these inventions are not considered to be so linked as to form a single general inventive concept.

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**  
the

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee..
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2006/317816									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08F220/22(2006.01)i, C08F220/34(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. C08F220/00-70, C08L 1/00-101/16, C08J 3/00-28											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2006年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2006年	日本国実用新案登録公報	1996-2006年	日本国登録実用新案公報	1994-2006年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2006年										
日本国実用新案登録公報	1996-2006年										
日本国登録実用新案公報	1994-2006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 請求の範囲の番号									
X A	JP 2000-290137 A (ダイキン工業株式会社) 2000.10.17, 請求項 1, 2, 【0003】, 【0019】, 【0025】, 【0045】 (ファミリー無し)	1, 12 2-11									
X A	JP 2004-109179 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2004.04.08, 請求項 1, 【0020】, 【0062】 (ファミリー無し)	1, 12 2-11									
<input checked="" 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。											
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献									
「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		「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									
「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		「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									
「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)		「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									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 05.12.2006		国際調査報告の発送日 12.12.2006									
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) 小出 直也	4 J 3776								
		電話番号 03-3581-1101 内線	3457								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2006/317816
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	JP 60-147412 A (住友化学工業株式会社) 1985.08.03, 特許請求の範囲 1, 3, 第2頁右下欄第5行-第3頁 左上欄第16行, 第3頁右上欄第10-15行, 第4頁左上欄第1 0行-右上欄第8行 (ファミリー無し)	1-12
A	JP 60-112404 A (第一工業製菓株式会社) 1985.06.18, 特許請求の範囲, 第2頁左下欄第7行-第3頁左上欄 第2行, 第3頁右上欄第11-19行 (ファミリー無し)	1-12
A	JP 2004-143405 A (積水化学工業株式会社) 2004.05.20, 請求項1, 【0008】, 【0012】 & US 2006/0116468 A1 & WO 2004/094507 A1 & EP 1616900 A1	1-12



国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 6 / 3 1 7 8 1 6

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

この出願の請求の範囲1ないし12に係る発明は、以下の2つの発明群に区分される。

請求の範囲：1-3, 12

請求の範囲：4-11

これらの発明群において、共通する技術的特徴は、請求の範囲1に記載されている、一般式(1)及び(2)で表されるモノマーからなる共重合体であるが、一般式(1)及び(2)で表されるモノマーからなる共重合体は、JP 2000-290137 Aにおいて開示されている。

したがって、上記2つの発明群は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的關係を含む技術的關係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。

様式PCT/ISA/210（第1ページの続葉（2））（2005年4月）

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(特許庁注：以下のものは登録商標)

## 1. テフロン

Fターム(参考) 4J100 AL08P AL08Q BA29Q BA30Q BA31Q BB18P CA04 CA31 EA05 HA53  
HC28 HE32 HE35 JA07 JA09

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。