(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
2005 年10 月20 日 (20.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/097850 A1

(51) 国際特許分類[7]: C08F 220/22, C04B 41/48, 41/63, 41/83, C09D 127/12, 133/16, C09K 3/18

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/006768

(22) 国際出願日: 2005 年4 月6 日 (06.04.2005)

(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2004-115457 2004 年4 月9 日 (09.04.2004) 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): 上田 晶彦 (UEDA, Akihiko) [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). 福田 晃之 (FUKUDA, Teruyuki) [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). 永島 晃治 (NAGASHIMA, Koji) [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). 前田 昌彦 (MAEDA, Masahiko) [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: 河宮 治，外 (KAWAMIYA, Osamu et al.); 〒5400001 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 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

WO 2005/097850 A1

(54) **Title:** POLYMER FOR MASONRY TREATMENT AND TREATING AGENT

(54) 発明の名称: メーソンリー処理のための重合体および処理剤

(57) **Abstract:** A treating agent containing a fluoropolymer for use in masonry treatment obtained from (A) a fluoromonomer, (B) a monomer having at least one acid group selected from the group consisting of carboxy, phosphate, phosphonate, phosphinate, sulfate, sulfo, and sulfino groups, and (C) a non-fluorinated monomer containing a hydrophobic group. The treating agent imparts to a masonry excellent water-and-oil repellency and excellent unsusceptibility to fouling.

(57) 要約: （Ａ）含フッ素単量体、（Ｂ）カルボン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基、硫酸基、スルホン酸基およびスルフィン酸基からなる群から選択された少なくとも一種の酸基を含有する単量体、および（Ｃ）疎水性基を含有する非フッ素単量体からなるメーソンリー処理用含フッ素重合体を含んでなる処理剤は、メーソンリーに優れた撥水撥油性および優れた防汚性を付与する。

明 細 書

メーソンリー処理のための重合体および処理剤

技術分野

[0001] 本発明は、メーソンリーを処理する為の重合体、処理剤、処理方法および処理物品に関する。

背景技術

[0002] フルオロアルキル基(Rf基)を持った化合物で石材等のメーソンリーの表面を処理し、撥水撥油性および防汚性を付与することが、検討されている。

例えば、特開昭57－23662号公報では、Rf基を持ったアクリレートをコンクリートや石に塗布して保護皮膜を形成することが記載されており、特開平7－109317号公報は、Rf基を含む単量体、および重合体に対してシリコーン系ビニル単量体からなる含フッ素共重合体からなる処理剤を開示している。

[0003] 特表平11－507687号公報では、Rf基，カルボキシル基，オキシアルキレン基およびシリル基を含む水溶性重合体によるメーソンリー処理剤が、また、EP1225187号公報では、Rf基含有単量体，非フッ素系単量体，シリル基含有単量体から成りシリル基を含む連鎖移動末端を持つ重合体によるセラミックの処理が記載されている。また、特開平11－077677号公報では、Rf基を持ったリン酸エステルで石材を処理することが提案されている。

[0004] しかし、これらの処理剤では、十分な撥水性と撥油性の両立がなされておらず、水性処理剤では特に水性汚れに弱く、メーソンリー用の処理剤として十分な防汚性を付与できていないのが現状である。

また、特表2001－504874号公報には、フッ素化モノマー含有両親媒性重合体を皮革用途に利用することが記載されているが、メーソンリーへの処理は考慮されていない。

次にPFOAの環境問題について説明する。最近の研究結果[EPAレポート ″PRELIMINARY RISK ASSESSMENT OF THE DEVELOPMENTAL TOXICITY ASSOCIATED WITH EXPOSURE TO PERFLUOROOCTANOIC ACID AND ITS

SALTS″ (http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoara.pdf)]などから、長鎖フルオロアルキル化合物の一種であるPFOA(perfluorooctanoic acid)に対する環境への負荷の懸念が明らかとなってきており、2003年4月14日にEPA(米国環境保護庁)がPFOAに対する科学的調査を強化すると発表した。

一方、Federal Register(FR Vol.68, No.73/April 16, 2003[FRL-2303-8], http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoafr.pdf)やEPA Environmental News FOR RELEASE: MONDAY APRIL 14, 2003 EPA INTENSIFIES SCIENTIFIC INVESTIGATION OF A CHEMICAL PROCESSING AID(http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoaprs.pdf)やEPA OPPT FACT SHEET April 14, 2003(http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoafacts.pdf)は、テロマーが分解または代謝によりPFOAを生成する可能性があると公表している(テロマーとは長鎖フルオロアルキル基のことを意味する)。また、テロマーが、撥水撥油性、防汚性を付与された泡消火剤、ケア製品、洗浄製品、カーペット、テキスタイル、紙、皮革などの多くの製品に使用されていることをも公表している。

特許文献1:特開昭57－23662号公報

特許文献2:特開平7－109317号公報

特許文献3:特表平11－507687号公報

特許文献4:EP1225187号公報

特許文献5:特開平11－077677号公報

特許文献6:特表2001－504874号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の目的は、メーソンリーに優れた撥水撥油性および優れた防汚性を付与する処理剤を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、

(A)含フッ素単量体、

(B)カルボン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基、硫酸基、スルホン酸基

およびスルフィン酸基からなる群から選択された少なくとも一種の酸基を含有する単量体、および

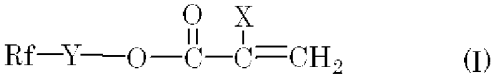
(C)疎水性基を含有する非フッ素単量体

からなるメーソンリー処理用含フッ素重合体に関する。

1つの態様において、本発明は、

(A)式:

[化1]



(I)

[式中、Xは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、CFX^1X^2基(但し、X^1およびX^2は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。)、シアノ基、炭素数1～21の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、置換または非置換のベンジル基、置換または非置換のフェニル基、

Yは、直接結合、酸素原子を有していてもよい炭素数1～10の脂肪族基、酸素原子を有していてもよい炭素数6～10の芳香族基、環状脂肪族基または芳香脂肪族基、$-CH_2CH_2N(R^1)SO_2-$基(但し、R^1は炭素数1～4のアルキル基である。)または$-CH_2CH(OY^1)CH_2-$基(但し、Y^1は水素原子またはアセチル基である。)、

Rfは炭素数1～21の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、炭素数1～21のフルオロアルケニル基または、繰り返し単位:$-C_3F_6O-$、$-C_2F_4O-$および$-CF_2O-$からなる群から選択された少なくとも一種の繰り返し単位の合計数が1～200のフルオロエーテル基である。]

で示されるフッ素含有基を有する含フッ素単量体、

(B)カルボン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基、硫酸基、スルホン酸基およびスルフィン酸基からなる群から選択された少なくとも一種の酸基を含有する単量体、および

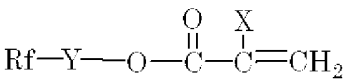
(C)疎水性基を含有する非フッ素単量体

からなる、含フッ素重合体を提供する。

別の態様において、本発明は、

(A)35～90重量%の、式:

[化2]



(I)

[式中、Xは、水素原子、メチル基、

Yは、直接結合、酸素原子を有していてもよい炭素数1～10の脂肪族基、酸素原子を有していてもよい炭素数6～10の芳香族基、環状脂肪族基または芳香脂肪族基、$-CH_2CH_2N(R^1)SO_2-$基(但し、R^1は炭素数1～4のアルキル基である。)または$-CH_2CH(OY^1)CH_2-$基(但し、Y^1は水素原子またはアセチル基である。)、

Rfは炭素数1～21の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、炭素数1～21のフルオロアルケニル基または、繰り返し単位:$-C_3F_6O-$、$-C_2F_4O-$および$-CF_2O-$からなる群から選択された少なくとも一種の繰り返し単位の合計数が1～200のフルオロエーテル基である。]

で示されるフッ素含有基を有する含フッ素単量体、

(B)5～50重量%の、カルボン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基、硫酸基、スルホン酸基およびスルフィン酸基からなる群から選択された少なくとも一種の酸基を含有する単量体、および

(C)2～18重量%の、疎水性基を含有する非フッ素単量体

からなる(重量%は、含フッ素重合体100重量%に基づく。)、含フッ素重合体を提供する。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、優れた撥水撥油性および防汚性を有するメーソンリーが得られる。

発明を実施するための最良の形態

[0008] 本発明の含フッ素重合体は、単量体(A)、(B)および(C)のそれぞれから誘導された繰り返し単位を有する。

含フッ素重合体において、含フッ素単量体(A)の例は、フルオロアルキル基、フルオロアルケニル基およびフルオロエーテル基からなる群から選択された少なくとも一

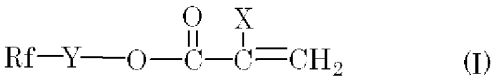
種のフッ素含有基(以下、「フッ素含有基」という)、および

式:－O－CO－CX＝CH_2[式中、Xは、水素原子、メチル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、CFX^1X^2基(但し、X^1およびX^2は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。)、シアノ基、炭素数1～21の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、置換または非置換のベンジル基、置換または非置換のフェニル基である。]で表される不飽和基を有する単量体である。より高い撥水撥油性が得られるので、Xは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、CFX^1X^2基(但し、X^1およびX^2は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。)、シアノ基、炭素数1～21の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、置換または非置換のベンジル基、置換または非置換のフェニル基であることが好ましい。

[0009] 含フッ素単量体として、例えば、フッ素含有基を有するアクリレート単量体、マレエートもしくはフマレート単量体あるいはウレタン単量体が挙げられる。

[0010] フッ素含有基を有するアクリレート単量体は、例えば、式:

[化3]



(I)

[式中、Xは、水素原子、メチル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、CFX^1X^2基(但し、X^1およびX^2は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。)、シアノ基、炭素数1～21の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、置換または非置換のベンジル基、置換または非置換のフェニル基、

Yは、直接結合、酸素原子を有していてもよい炭素数1～10の脂肪族基、酸素原子を有していてもよい炭素数6～10の芳香族基、環状脂肪族基または芳香脂肪族基、$-CH_2CH_2N(R^1)SO_2-$基(但し、R^1は炭素数1～4のアルキル基である。)または$-CH_2CH(OY^1)CH_2-$基(但し、Y^1は水素原子またはアセチル基である。)、

Rfは炭素数1～21の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、炭素数1～21のフルオロアルケニル基または、繰り返し単位:$-C_3F_6O-$、$-C_2F_4O-$および$-CF_2O-$からなる群から選択された少なくとも一種の繰り返し単位の合計数が1～200の

フルオロエーテル基である。]

で示される。

[0011] 式(I)において、Rf基がフルオロアルキル基の場合、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。Rf基の炭素数は、1～21、特に1～15、特別には2～15、例えば2～12である。Rf基の炭素数の上限は、6または4であってもよい。Rf基の例は、$-CF_3$、$-CF_2CF_3$、$-CF_2CF_2CF_3$、$-CF(CF_3)_2$、$-CF_2CF_2CF_2CF_3$、$-CF_2CF(CF_3)_2$、$-C(CF_3)_3$、$-(CF_2)_4CF_3$、$-(CF_2)_2CF(CF_3)_2$、$-CF_2C(CF_3)_3$、$-CF(CF_3)CF_2CF_2CF_3$、$-(CF_2)_5CF_3$、$-(CF_2)_3CF(CF_3)_2$、$-(CF_2)_4CF(CF_3)_2$、$-(CF_2)_7CF_3$、$-(CF_2)_5CF(CF_3)_2$、$-(CF_2)_6CF(CF_3)_2$、$-(CF_2)_9CF_3$、$-(CF_2)_2H$、$-CF_2CFHCF_3$、$-(CF_2)_4H$、$-(CF_2)_6H$、$-(CF_2)_8H$、$-(CF_2)_{10}H$等である。

Rf基がフルオロアルケニル基の場合、Rf基の例は、$-C(CF(CF_3)_2)=C(CF_3)(CF_2CF_2CF_3)$、$-C(CF(CF_3)_2)=C(CF_3)(CF(CF_3)_2)$、$-C(CF_3)=C(CF(CF_3)_2)_2$等である。

Rf基がフルオロエーテル基の場合、Rf基の例は、$F(CF_2CF_2CF_2O)_aCF_2CF_2-$、$F(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)-$[式中、aは平均値として2～100、特に5～50、例えば25である]等である。

[0012] Yは、直接結合、酸素原子を有していてもよい炭素数1～10の脂肪族基、酸素原子を有していてもよい炭素数6～10の芳香族基、環状脂肪族基または芳香脂肪族基、$-CH_2CH_2N(R^1)SO_2-$基(但し、R^1は炭素数1～4のアルキル基である。)または$-CH_2CH(OY^1)CH_2-$基(但し、Y^1は水素原子またはアセチル基である。)である。脂肪族基はアルキレン基(特に炭素数1～4、例えば、1または2)であることが好ましい。芳香族基および環状脂肪族基は、置換されていてもあるいは置換されていなくてもどちらでもよい。

[0013] 上記含フッ素単量体の例は、次のとおりである。

$Rf-(CH_2)_{10}OCOCH=CH_2$

$Rf-(CH_2)_{10}OCOC(CH_3)=CH_2$

$Rf-CH_2OCOCH=CH_2$

$Rf-CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$

$Rf-(CH_2)_2OCOCH=CH_2$

$Rf-(CH_2)_2OCOC(CH_3)=CH_2$

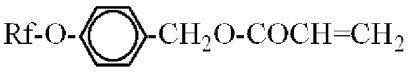
$Rf-SO_2N(CH_3)(CH_2)_2OCOCH=CH_2$

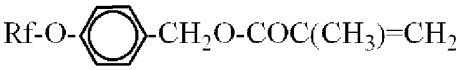
$Rf-SO_2N(C_2H_5)(CH_2)_2OCOCH=CH_2$

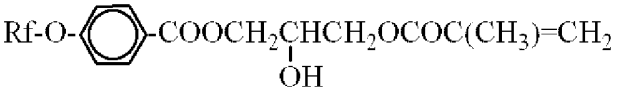
$Rf-CH_2CH(OCOCH_3)CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$

$Rf-CH_2CH(OH)CH_2OCOCH=CH_2$

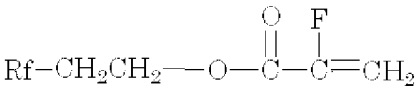
[化4]

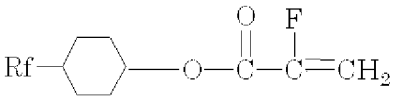


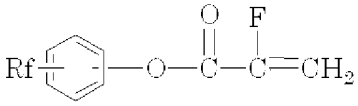




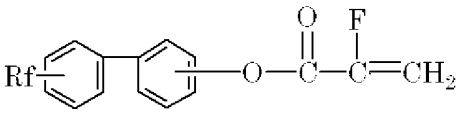
[0014] [化5]

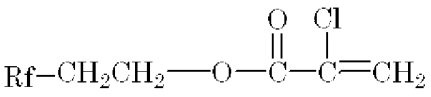




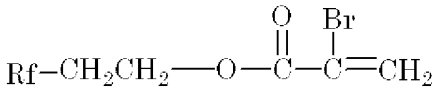


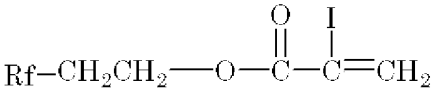
[化6]



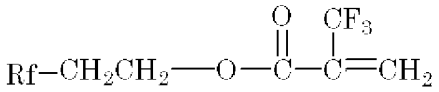


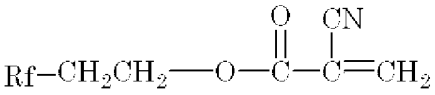
[0015] [化7]

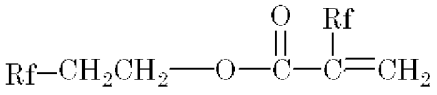




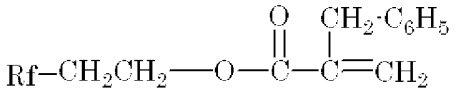
[化8]

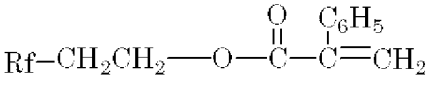




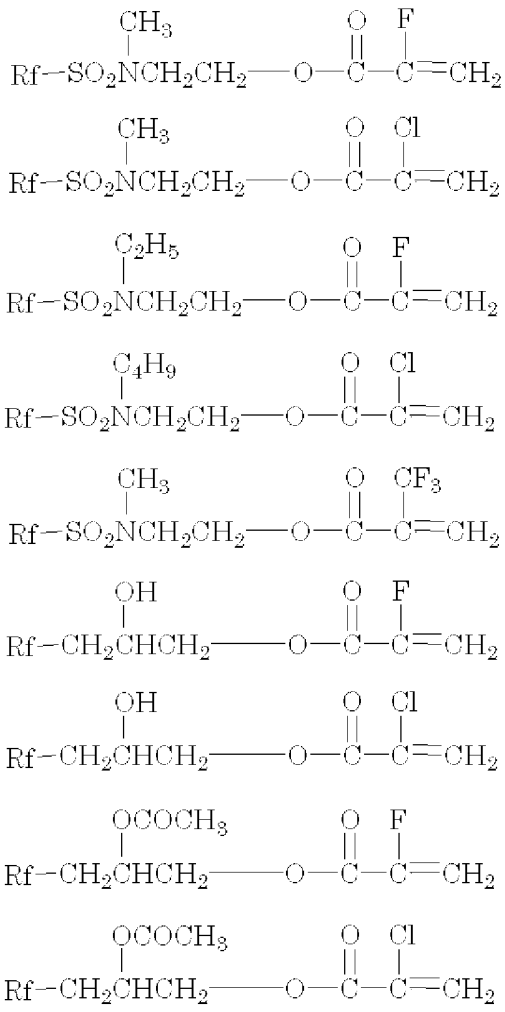


[化9]





[0016] [化10]

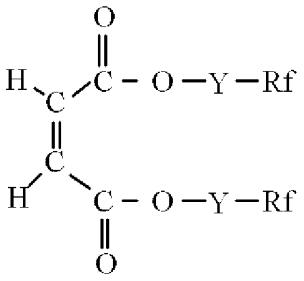


[0017] [式中、Rfは炭素数1～21の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、炭素数1～21のフルオロアルケニル基または、繰り返し単位：－C_3F_6O－、－C_2F_4O－および－CF_2O－からなる群から選択された少なくとも一種の繰り返し単位の合計数が1～200のフルオロエーテル基である。]

[0018] 含フッ素重合体を誘導するフッ素含有基を有するマレエートもしくはフマレート単量体は、例えば、

式：

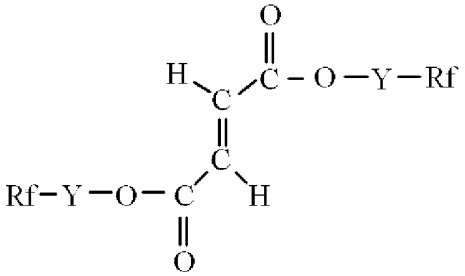
[化11]



(II)

[0019] 式:

[化12]



(III)

[式中、RfおよびYは、式(I)の場合と同じ。]

で示される。

[0020] 含フッ素重合体を誘導するフッ素含有基を有するウレタン単量体は、

(a)少なくとも2つのイソシアネート基を有する化合物、

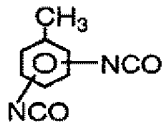
(b)1つの炭素－炭素二重結合および少なくとも1つのヒドロキシル基またはアミノ基を有する化合物、および

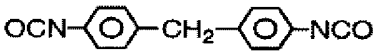
(c)1つのヒドロキシル基またはアミノ基を有する含フッ素化合物

を反応させることによって得られる。

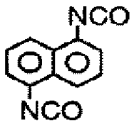
化合物(a)の例は、以下のとおりである。

[0021] [化13]

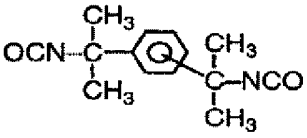


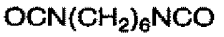




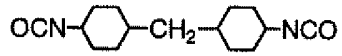


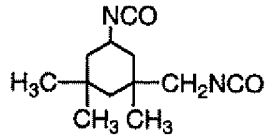


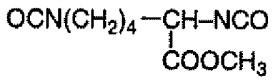


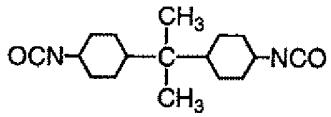


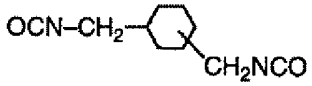
[0022] [化14]

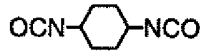


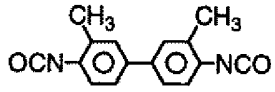


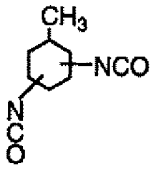










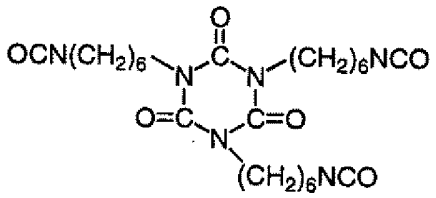


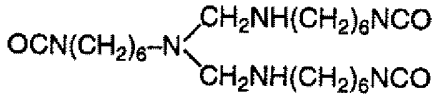
[0023] 化合物(a)は好ましくはジイソシアネートである。しかし、トリイソシアネートおよびポリイソシアネートも反応に使用できる。

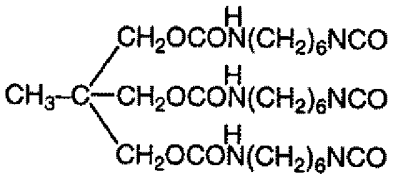
たとえば、ジイソシアネートの3量体、ポリメリックMDI(ジフェニルメタジイソシアネート)、更には、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン等の多価アルコールとジイソシアネートのアダクト体も反応に使用できる。

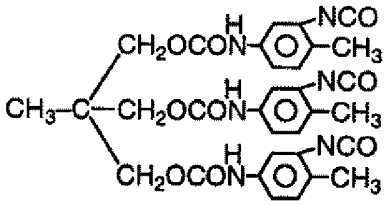
トリイソシアネートおよびポリイソシアネートの例は、以下のとおりである。

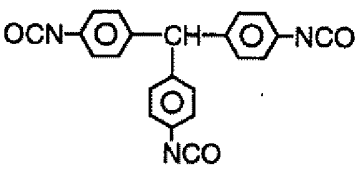
[0024] [化15]



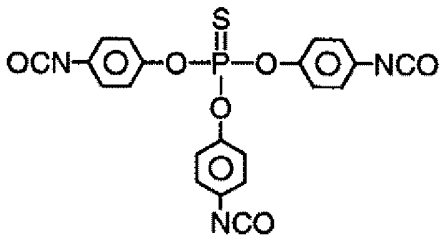


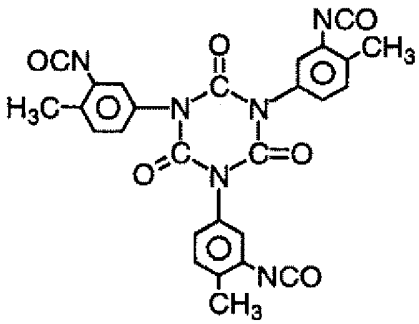






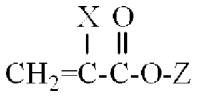
[0025] [化16]

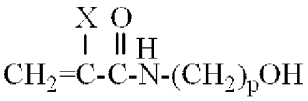




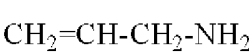
[0026] 化合物(b)は、例えば、式:

[化17]





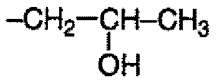


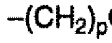


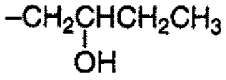
で示される化合物であってよい。

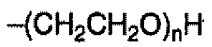
[0027] 式中、Xは式(I)の場合と同じである。pは0～10(例えば1～5)である。Zの例は次の通りである。

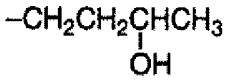
[化18]

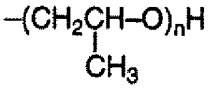


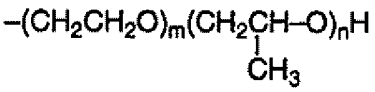


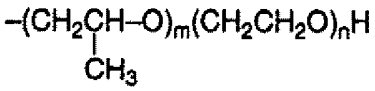


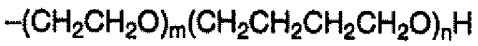


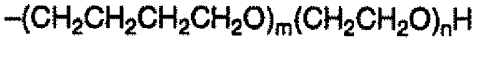


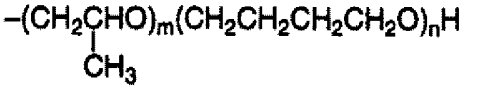




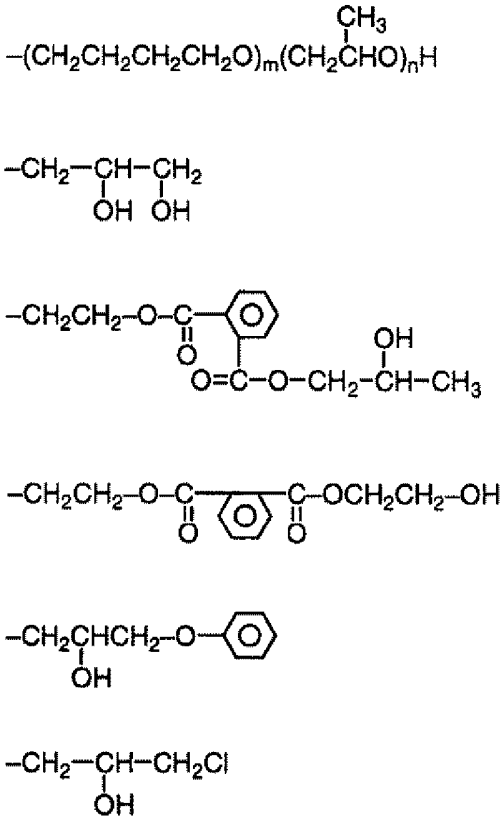








[0028] [化19]



[式中、mおよびnは、1～300の数である。]

[0029] 化合物(c)は、式:

Rf－Y－OHまたは

$Rf－Y－NH_2$

[式中、RfおよびYは、式(I)の場合と同じ。]

で示される化合物であってよい。

[0030] 化合物(c)の例は、

[化20]

CF_3CH_2OH

$F(CF_2)_8CH_2CH_2OH$

$F(CF_2)_6(CH_2)_6OH$

$F(CF_2)_8SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$

$F(CF_2)_3CH_2NH_2$

$F(CF_2)_7CH_2NH_2$

であってよい。

[0031] 化合物(a)、(b)および(c)は、(a)がジイソシアネートの時、(a)1モルに対し、(b)、(c)ともに1モル、(a)がトリイソシアネートの時、(a)1モルに対し(b)1モル、(c)2モルで反応させてよい。

[0032] 酸基を有する単量体(B)において、酸基は、カルボン酸基(－C(=O)OH)、リン酸基(-O-P(=O)(OH)$_2$)、ホスホン酸基(-P(=O)(OH)$_2$)、ホスフィン酸基(-P(=O)H(OH))、硫酸基(-O-S(=O)$_2$OH)、スルホン酸基(-S(=O)$_2$OH)およびスルフィン酸基(-S(=O)OH)からなる群から選択されたものである。

酸基は、塩を形成できる部位となる。

塩を形成することにより、水への溶解性乃至分散性が向上する。また、酸基は、メーソンリーが金属を含有している場合は結合性に寄与する。

[0033] カルボン酸基を有する単量体の具体例としては、メタクリル酸，アクリル酸，２－メタクリロイルオキシエチルコハク酸，２－アクリロイルオキシエチルコハク酸，２－メタクリロイルオキシエチルフタル酸，２－アクリロイルオキシエチルフタル酸，２－メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸，２－アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸，２－アクリロイルオキシプロピルフタル酸，２－アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロフタル酸，２－アクリロイルオキシプロピルテトラヒドロフタル酸，イタコン酸，カルボキシエチルアクリレート，メタクリロキシエチルトリメリット酸，クロトン酸，Ｎ－アクリロイルアラニン，無水マレイン酸，無水シトラコン酸，４－ビニル安息香酸などが挙げられる。

[0034] リン酸基を有する単量体の具体例としては、2－メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート，2－アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート，アシッドホスフォキシプロピルメタクリレート，3－クロロ－2－アシッドホスフォキシプロピルメタクリレート，2－メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェートモノエタノールアミンハーフ塩などが挙げられる。

ホスホン酸基を有する単量体の具体例としては、ビニルホスホン酸などが挙げられる。

スルホン酸基を有する単量体の具体例としては、アクリルアミド－tert.ブチルスルホン酸，2－アクリルアミド－2－メチルプロパンスルホン酸，2－スルホエチルアクリレート，2－スルホエチルメタクリレート，2－スルホプロピルアクリレート，4－スルホフェニルアクリレート，2－ヒドロキシ－3－スルホプロピルアクリレート，2－アクリルアミドプロパンスルホン酸，4－メタクリルアミドベンゼンスルホン酸，p－スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸などが挙げられる。

スルフィン酸基を有する単量体の具体例としては、p－ビニルベンゼンスルフィン酸などが挙げられる。

[0035] 疎水性基を含有する非フッ素単量体(C)において、疎水性基の例は、炭化水素基またはケイ素含有基である。炭化水素基の例は、脂肪族炭化水素基(例えば、アルキル基およびアルケニル基)、環状脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基である。炭化水素基の炭素数は、1～30、例えば4～30であってよい。ケイ素含有基の例は、ポリシロキサン基である。

非フッ素単量体(C)は、アルキル基を含有する(メタ)アクリル酸エステルであってよい。アルキル基の炭素数は、1～30であってよい。例えば、非フッ素単量体(C)は一般式:

$$CH_2=CA^1COOA^2$$

[式中、A^1は水素原子またはメチル基、A^2はC_nH_{2n+1}(n＝1～30)で示されるアルキル基である。]

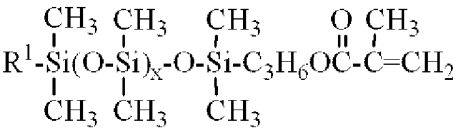
で示されるアクリレート類であってよい。

また非フッ素単量体(C)は、ポリシロキサン基を含有する(メタ)アクリル酸エステル

であってよい。

[0036] 防水性(撥水性)の点から、例えば、炭素数4～30のアルキル基を含有する(メタ)アクリル酸エステルまたは、ポリシロキサン基を含有する下記式の(メタ)アクリル酸エステル

[化21]



[式中、R1は水素原子または有機基、xはこの化合物の数平均分子量が300～20000、特に1000になるような数である。]

などが好ましい。

[0037] 含フッ素重合体を構成する単量体は、単量体(A)～(C)に加えて、他の単量体(D)を含有してもよい。他の単量体(D)の例としては、エチレン、酢酸ビニル、ハロゲン化ビニル(例えば、塩化ビニル)、ハロゲン化ビニリデン(例えば、塩化ビニリデン)、アクリロニトリル、スチレン、ベンジル(メタ)アクリレート、2－ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2－ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、3－クロロ－2－ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ビニルアルキルケトン、ビニルアルキルエーテル、イソプレン、クロロプレン、ブタジエンなどが例示されるが、これらに限定されるものではない。

含フッ素重合体の重量平均分子量は、例えば2000～5000000、特に3000～500000、特別に10000～1000000であってよい。含フッ素重合体の重量平均分子量は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により求めたものである(ポリスチレン換算)。

[0038] 含フッ素重合体において、単量体(A)100重量部に対して、

単量体(B)の量が5～100重量部、例えば10～90重量部、特に15～80重量部、特別には15～60重量部、

単量体(C)の量が1～100重量部、例えば1～90重量部、特に2～60重量部、特別

には3～40重量部、

単量体(D)の量が0～100重量部、例えば0～70重量部、特に0．1～50重量部、特別には1～30重量部、であってよい。

式(I)においてXが水素またはメチル基である場合には、

単量体(A)の量が、35～90重量%、例えば40～80重量%、

単量体(B)の量が、5～50重量%、例えば10～40重量%、

単量体(C)の量が、2～18重量%、例えば3～16重量%であることが好ましい(含フッ素重合体100重量%に対して)。単量体(C)の量が2重量%以上である場合には、撥水性が高く、単量体(C)の量が18重量%以下である場合には、含フッ素重合体を含む処理剤の安定性が高い。この場合には、含フッ素重合体は成分(A)～(C)から構成されることが好ましいが、単量体(D)を、0～40重量%、例えば0．1～20重量%含んでもよい。

本発明における含フッ素重合体は通常の重合方法の何れでも製造でき、また重合反応の条件も任意に選択できる。このような重合方法として、溶液重合、乳化重合が挙げられる。

[0039] 溶液重合では、重合開始剤の存在下で、単量体を有機溶剤に溶解させ、窒素置換後、例えば50～120℃の範囲で1～10時間、加熱撹拌する方法が採用される。重合開始剤としては、例えばアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソヴァレロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ジ－t－ブチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、t－ブチルパーオキシピバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートなどが挙げられる。重合開始剤は単量体100重量部に対して、0.01～5重量部の範囲で用いてよい。

[0040] 有機溶剤としては、単量体に不活性でこれらを溶解するものであり、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、石油エーテル、テトラヒドロフラン、1,4－ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、イソプロピルアルコール、1,1,2,2－テトラクロロエタン、1,1,1－トリクロロエタン、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、テトラクロロジフルオロエタン、トリクロロトリフルオロエタンなどが挙げられる。有機溶

剤は単量体の合計100重量部に対して、50～1000重量部の範囲で用いてよい。

[0041] 乳化重合では、重合開始剤および乳化剤の存在下で、単量体を水中に乳化させ、窒素置換後、例えば50～80℃の範囲で1～10時間、撹拌して共重合させる方法が採用される。重合開始剤は、アゾビスイソブチルアミジン－二塩酸塩、過酸化ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの水溶性のものやアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソヴァレロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ジ－t－ブチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、t－ブチルパーオキシピバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートなどの油溶性のものが用いられる。重合開始剤は単量体100重量部に対して、0.01～5重量部の範囲で用いてよい。

[0042] 放置安定性の優れた共重合体水分散液を得るためには、高圧ホモジナイザーや超音波ホモジナイザーのような強力な破砕エネルギーを付与できる乳化装置を用いて、単量体を水中に微粒子化し、水溶性重合開始剤を用いて重合することが望ましい。また、乳化剤としてはアニオン性、カチオン性あるいはノニオン性の各種乳化剤を用いることができる。乳化剤の例は、炭化水素系乳化剤、フッ素系乳化剤およびシリコーン系乳化剤である。乳化剤の量は、単量体100重量部に対して、0.5～50重量部、例えば0.5～10重量部の範囲で用いてよい。単量体が完全に相溶しない場合は、これら単量体に充分に相溶させるような相溶化剤、例えば、水溶性有機溶媒や低分子量の単量体を添加することが好ましい。相溶化剤の添加により、乳化性および共重合性を向上させることが可能である。

[0043] 水溶性有機溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、エタノール、Ｎ－メチル－２－ピロリドンなどが挙げられ、水100重量部に対して、1～50重量部、例えば10～40重量部の範囲で用いてよい。

[0044] 本発明において、処理剤は、(1)含フッ素重合体および(2)液状媒体、例えば水および/または有機溶媒を含んでなる。処理剤は、一般に中和剤をも含有する。処理剤は、含フッ素重合体の溶液(水溶液または有機溶媒溶液)または含フッ素重合体の分散液(水中または有機溶媒中)の形態であってよい。本発明の含フッ素重合体は、酸基を有するので、塩基(すなわち、中和剤)と塩を形成することができる。塩を形成

した含フッ素重合体は、水に溶解して、含フッ素重合体の水溶液を形成することができる。重合、特に溶液重合(特別には、有機溶媒中での溶液重合)の後に、中和剤および水、一般に中和剤の水溶液を加えて処理剤を形成してよい。重合の後、中和剤および水を添加する前または後に有機溶媒を除去してもよい。

[0045] 含フッ素重合体に加える塩基の例は、アンモニア、アミン(例えば、トリエチルアミン、ジエチルアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなど)、塩基性金属塩(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、酢酸ナトリウムなど)などである。加える塩基の量は、含フッ素重合体の酸基の量1当量あたり、0.1～3当量、例えば0.5～1.5当量であってよい。

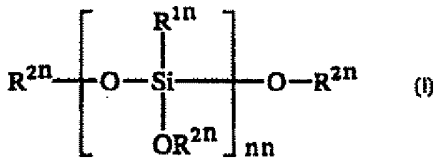
処理剤において、含フッ素重合体の量は、特に限定はなく均一に溶解乃至分散させることが可能な範囲内から適宜選択すればよい。例えば処理剤に対して、0.1～80重量%、例えば0.2～20重量%であってよい。

[0046] 本発明の処理剤は、(1)含フッ素重合体、および(2)液状媒体に加えて、(3)含ケイ素化合物を含有してもよい。

含ケイ素化合物(3)は、少なくとも1つのシロキサン結合を有する化合物であることが好ましい。

[0047] 含ケイ素化合物(3)は、下記一般式(I):

[化22]



(I)

[式中、R^{1n}は炭素数1～18のアルキル基を表し、nnが2以上の場合には同一であっても異なっていてもよい。R^{2n}は、水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表し、nnが2以上の場合には同一であっても異なっていてもよい。nnは、1～20の整数を表す。]

で示される化合物であってよい。

[0048] 上記R^{1n}に関して、炭素数1～18のアルキル基(すなわち、飽和鎖状脂肪族炭化水素基)としては特に限定されず、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基

、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等を挙げることができ、これらは直鎖状であっても分岐状であってもよい。

[0049] 上記R^{2n}に関して、炭素数1～5のアルキル基としては特に限定されず、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等を挙げることができ、これらは直鎖状であっても分岐状であってもよい。

上記nnは、1～20、例えば1～10の整数である。

[0050] 含ケイ素化合物(3)としては、更に具体的には、例えば、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ペンチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘプチルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、ノニルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ウンデシルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、トリデシルトリメトキシシラン、テトラデシルトリメトキシシラン、ペンタデシルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、ヘプタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ペンチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、ヘプチルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、ノニルトリエトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、ウンデシルトリエトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、トリデシルトリエトキシシラン、テトラデシルトリエトキシシラン、ペンタデシルトリエトキシシラン、ヘキサデシルトリエトキシシラン、ヘプタデシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン等を挙げることができ、なかでも、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシランが好ましい。

[0051] また、含ケイ素化合物のダイマー等も、含ケイ素化合物(3)として使用することができ、このようなものとしては、上記一般式(I)において、nnが2または3のもの等を挙げることができる。また更に、nnが20までの整数のものであっても良い。

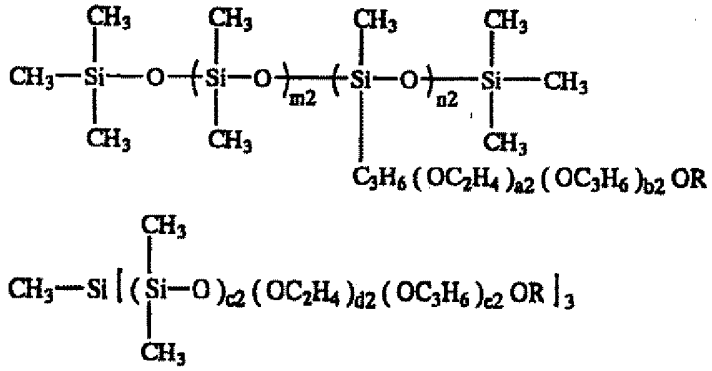
[0052] 含ケイ素化合物(3)は、乳化して用いることが好ましい。このような乳化は、従来公知の方法によってすることができ、例えば、乳化剤を用いる方法等を挙げることができる

。上記乳化剤としては特に限定されず、例えば、ノニオン性乳化剤、アニオン性乳化剤等を挙げることができる。

[0053] 上記ノニオン性乳化剤としては特に限定されず、例えば、ノニオン性乳化剤としては、グリセロールモノステアレート、グリセロールモノオレエート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンセスキオレエート、ポリオキシエチレンソルビトールテトラオレエート、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等を挙げることができる。

[0054] また、上記ノニオン性乳化剤として、フッ素系乳化剤、シリコーン系乳化剤等を挙げることができる。上記フッ素系乳化剤は、含フッ素樹脂からなるものであるか、又は、含フッ素樹脂と他樹脂との混合物からなるものである。上記他樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、アクリルシリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、エステル系樹脂等を挙げることができる。上記シリコーン系乳化剤としては、例えば、下記の一般式で表されるポリアルキレンオキサイド変性ポリジメチルシロキサン化合物等を挙げることができる。

[0055] [化23]



[0056] 式中、Rは、水素又は炭素数1～20のアルキル基を表す。m2、n2、a2、b2、c2、d2、e2のそれぞれは、繰り返し数を示す整数(例えば0～200、特に1～100)を表す。

[0057] 上記アニオン性乳化剤としては特に限定されず、例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、アルキルリン酸ジエタノールアミン塩、アルキルリン酸カリウム塩、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸トリエタノールアミン、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、アルカンスルホン酸ナトリウム、混合脂肪酸ソーダ石鹸、半硬化牛脂肪酸ソーダ石鹸、半硬化牛脂肪酸カリ石鹸、ステアリン酸ソーダ石鹸、オレイン酸カリ石鹸、ヒマシ油カリ石鹸、高級アルコール硫酸ナトリウム、β-ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩、特殊芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物、特殊カルボン酸型界面活性剤、特殊ポリカルボン酸型界面活性剤、特殊ポリカルボン酸型高分子界面活性剤等を挙げることができる。

[0058] 全乳化剤中のアニオン性乳化剤の割合は、格別限定されないが、0～20重量%(例えば、0.01～20重量%)が好ましい。上記ノニオン性乳化剤のいずれか及び上記アニオン性乳化剤のいずれかは、それぞれを単独で用いても併用しても良いし、ノニオン性乳化剤とアニオン性乳化剤とを併用して用いても良いが、ノニオン性乳化剤とアニオン性乳化剤を併用することが好ましい。また、ノニオン性乳化剤としては、ポリアルキレンオキサイド変性ポリジメチルシロキサン、フッ素化アルキル基含有ポリアルキ

レンオキサイドが好ましい。

[0059] 上記乳化剤を用いて本発明の含ケイ素化合物(3)を乳化する方法は特に限定されないが、例えば、含ケイ素化合物(3)と上記乳化剤との混合物をホモミキサー等で高速攪拌させながら、これに水を少しずつ滴下することによって乳化することができる。このように攪拌した後に、完全に均一状態になっていれば、水の添加によって安定な乳化状の水性分散体を得ることができる。また、水を少しずつ加えてゆくと、初めは濃度と粘度とが高くなったり不溶物が生じたり、透明液になったりする場合があるが、水の量を次第に増やしてゆくと、均一な水性分散体とすることができる。

含ケイ素化合物(3)の量は、含フッ素重合体(1)100重量部に対して、0～200重量部、例えば0～50重量部、例示すれば0．1～50重量部であってよい。

[0060] 本発明において、処理剤を基材に塗布して、基材に撥水撥油性および防汚性を付与する。

[0061] 基材は、石材などのメーソンリーである。メーソンリーの例は、石、レンガ、タイルである。石の例は、天然石(例えば、大理石、御影石)、人造石である。

[0062] メーソンリーは、処理剤で基材を処理する(塗布する)ことによって処理される。処理剤の量は20から1000g／m^2、好ましくは50から500g／m^2で塗布してよい。塗布は1回で行なってもよいが複数回に分けてもよい。塗布方法としては、刷毛塗り、スプレー、ローラー、ウェス等に染み込ませて塗布を行こなったり、ディッピング等、いかなる方法でも良く、必要に応じて過剰分を拭き取ればよい。次いで処理剤を乾燥させ、液状媒体を除去する。乾燥は室温(20℃)でも良いし、80～250℃で焼付を行なっても良い。

「処理」とは、処理剤を、浸漬、噴霧、塗布などにより基材に適用することを意味する。処理により、処理剤の有効成分である含フッ素重合体が基材の表面に付着するおよび／または基材の内部に浸透する。

実施例

[0063] 以下、実施例および比較例を示し、本発明を具体的に説明する。

[0064] 実施例1

攪拌装置、不活性ガス導入口、還流冷却器および温度計を取りつけた200cc4ツ口

フラスコに$CF_3CF_2(CF_2CF_2)_3CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ 12.0g、ステアリルアクリレート 1.0g、アクリル酸7.0g、テトラヒドロフラン30.0gを入れ、60℃に昇温後、アゾビスイソヴァレロニトリル 0.2gを入れ、60℃で12時間以上攪拌しながら重合反応を行った。ガスクロマトグラフィーにより重合反応の転化率が97%以上であることが示された。得た重合体溶液に、アンモニア1.7gを含む水溶液を加えて減圧下でテトラヒドロフランを留去し、その後水で希釈して固形分濃度3%の処理液を調製した。

ポリッシュ済みの天然御影石(中国産、ニッタイ工業株式会社より購入)、ライムストーン(イナックス社より購入)の各表面に処理液を塗布し(5cm×10cmの面積に対し1mLの処理液)、室温で10分放置後過剰な処理液をふき取った。更に室温で24時間放置後、以下の耐汚れ試験を行った。

[0065] 耐汚れ試験

汚染物質を処理済み基材にのせ、液滴を24時間放置し、紙タオルで除去した。以下の基準に従って目視評価を行った。

0=濃い染み、油滴の広がりがひろい

1=濃い染み、広がりが中程度

2=濃い染み、広がりがわずか、またはない

3=中程度の染み、広がりはない

4=かすかな染み

5=染みがない

結果を表1(御影石), 表2(ライムストーン)に示す。

[0066] 実施例2

実施例1と同様の装置を使い、$CF_3CF_2(CF_2CF_2)_3CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ 12.0g、ステアリルアクリレート 4.0g、アクリル酸4.0g、イソプロピルアルコール30.0gを入れ、60℃に昇温後、アゾビスイソヴァレロニトリル 0.2gを入れ、60℃で12時間以上攪拌しながら重合反応を行った。ガスクロマトグラフィーにより重合反応の転化率が97%以上であることが示された。

得た重合体溶液に、アンモニア1.0gを含む水溶液を加えて減圧下でイソプロピルアルコールを留去し、その後水で希釈して固形分濃度3%の処理液を調製した。実施

例1と同様に処理し、耐汚れ試験を行った。評価結果を表1および2に示す。

[0067] 実施例3

実施例1と同様の装置を使い、$CF_3CF_2(CF_2CF_2)_3CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ 10.0g、$CF_3CF_2(CF_2CF_2)_4CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ 2.0g、ステアリルアクリレート 3.0g、アクリル酸5.0g、アセトン30.0gを入れ、60℃に昇温後、アゾビスイソヴァレロニトリル 0.2gを入れ、60℃で12時間以上攪拌しながら重合反応を行った。ガスクロマトグラフィーにより重合反応の転化率が97%以上であることが示された。

得た重合体溶液に、アンモニア1.2gを含む水溶液を加えて減圧下でアセトンを留去し、その後水で希釈して固形分濃度3%の処理液を調製した。実施例1と同様に処理し、耐汚れ試験を行った。評価結果を表1および2に示す。

[0068] 実施例4

実施例1と同様の装置を使い、$CF_3CF_2(CF_2CF_2)_3CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ 12.0g、$CF_3CF_2(CF_2CF_2)_4CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ 2.0g、ラウリルアクリレート 1.0g、アクリル酸5.0g及びアセトン30.0gを入れ、60℃に昇温後、アゾビスイソヴァレロニトリル 0.2gを入れ、60℃で12時間以上攪拌しながら重合反応を行った。ガスクロマトグラフィーにより重合反応の転化率が97%以上であることが示された。

得た重合体溶液に、アンモニア1.2gを含む水溶液を加えて減圧下でアセトンを留去し、その後水で希釈して固形分濃度3%の処理液を調製した。実施例1と同様に処理し、耐汚れ試験を行った。評価結果を表1および2に示す。

[0069] 実施例5

実施例3において、アクリル酸を2－メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェートに変更した以外は同様にして重合反応を行い、処理液を調製して耐汚れ試験を行った。 評価結果を表1および2に示す。

[0070] 実施例6

実施例1と同様の装置を使い、$CF_3CF_2CF_2CF_2CH_2CH_2OCOCCl=CH_2$ 14.0g、ステアリルアクリレート 1.0g、アクリル酸5.0g及びテトラヒドロフラン30.0gを入れ、60℃に昇温後、アゾビスイソヴァレロニトリル 0.2gを入れ、60℃で12時間以上攪拌しながら重合反応を行った。ガスクロマトグラフィーにより重合反応の転化率が97%以上であること

が示された。

得た重合体溶液に、アンモニア1.2gを含む水溶液を加えて減圧下でテトラヒドロフランを留去し、その後水で希釈して固形分濃度3%の処理液を調製した。実施例1と同様に処理し、耐汚れ試験を行った。評価結果を表1および2に示す。

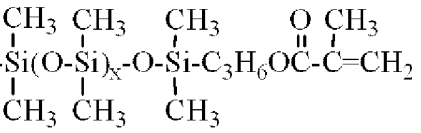
[0071] 実施例7

実施例1と同様の装置を使い、$CF_3CF_2(CF_2CF_2)_3CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ 12.0g、ステアリルアクリレート 2.0g、スチレン 1.0g、無水シトラコン酸 5.0g、テトラヒドロフラン30.0gを入れ、60℃に昇温後、アゾビスイソヴァレロニトリル 0.2gを入れ、60℃で12時間以上攪拌しながら重合反応を行った。得た重合体溶液に、アンモニア 1.5gを含む水溶液を加えて減圧下でテトラヒドロフランを留去し、その後水で希釈して固形分濃度3%の処理液を調製した。実施例1と同様に処理し、耐汚れ試験を行った。評価結果を表1および2に示す。

[0072] 実施例8

実施例1と同様の装置を使い、$CF_3CF_2CF_2CF_2CH_2CH_2OCOCF=CH_2$ 14.0g、ステアリルアクリレート 1.5g、ポリシロキサン基含有メタクリル酸エステル:

[化24]



[式中、R1は水素原子または有機基、xはこの化合物の数平均分子量が1000になるような数である。](チッソ社製サイラプレーンFM-0711)0.5g、アクリル酸4.0g及びテトラヒドロフラン30.0gを入れ、60℃に昇温後、アゾビスイソヴァレロニトリル 0.2gを入れ、60℃で12時間以上攪拌しながら重合反応を行った。ガスクロマトグラフィーにより重合反応の転化率が97%以上であることが示された。

得た重合体溶液に、アンモニア1.2gを含む水溶液を加えて減圧下でテトラヒドロフランを留去し、その後水で希釈して固形分濃度3%の処理液を調製した。実施例1と同様に処理し、耐汚れ試験を行った。評価結果を表1および2に示す。

[0073] 実施例9

実施例2で得られた固形分濃度3%の処理液7g、ポリオキシエチレンラウリルエーテ

ルを乳化剤として用いた固形分濃度3%のヘキシルトリエトキシシラン水性乳化液3gを混合して混合処理液を調製した。実施例1と同様に処理し、耐汚れ試験を行った。評価結果を表1および2に示す。

[0074] 実施例10

実施例3で得られた固形分濃度3%の処理液9g、ポリオキシエチレントリデシルエーテルを乳化剤として用いた固形分濃度3%のオクチルトリエトキシシラン水性乳化液1gを混合して混合処理液を調製した。実施例1と同様に処理し、耐汚れ試験を行った。評価結果を表1および2に示す。

[0075] 実施例11

実施例2で得られた重合体溶液にイソプロピルアルコールを加えて希釈し、固形分濃度3%の処理液を調製した。実施例1と同様に処理し、耐汚れ試験を行った。評価結果を表1および2に示す。

[0076] 比較例1

実施例1の御影石およびライムストーンに本発明の処理剤を塗布することなく、実施例1と同様に耐汚れ試験を行った。

[0077] 比較例2

実施例2において、アクリル酸をメトキシポリエチレングリコールメタクリレートに変更した以外は同様にして重合反応を行い、得た重合体溶液に水を加えて減圧下でイソプロピルアルコールを留去し、その後水で希釈して固形分濃度3%の処理液を調製した。実施例1と同様に処理し、耐汚れ試験を行った。評価結果を表1および2に示す。

[0078] 比較例3

実施例1と同様の装置を使い、$CF_3CF_2(CF_2CF_2)_3CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ 12.0g、アクリル酸 8.0g、テトラヒドロフラン30.0gを入れ、60℃に昇温後、アゾビスイソヴァレロニトリル 0.2gを入れ、60℃で12時間以上攪拌しながら重合反応を行った。ガスクロマトグラフィーにより重合反応の転化率が97%以上であることが示された。

得た重合体溶液に、アンモニア1.9gを含む水溶液を加えて減圧下でテトラヒドロフランを留去し、その後水で希釈して固形分濃度3%の処理液を調製した。実施例1と同

様に処理し、耐汚れ試験を行った。評価結果を表1および2に示す。

[0079] 比較例4

実施例3において、ステアリルアクリレートをメトキシポリエチレングリコールメタクリレートに変更した以外は同様にして重合反応を行い、処理液を調製して耐汚れ試験を行った。評価結果を表1および2に示す。

[0080] 比較例5

実施例1と同様の装置を使い、$CF_3CF_2(CF_2CF_2)_3CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ 12.0g、ステアリルアクリレート 8.0g、テトラヒドロフラン30.0gを入れ、60℃に昇温後、アゾビスイソヴァレロニトリル 0.2gを入れ、60℃で12時間以上攪拌しながら重合反応を行った。ガスクロマトグラフィーにより重合反応の転化率が97%以上であることが示された。得た重合体溶液に水を加えた結果、沈殿が生成して均一な処理液は得られなかった。

[0081] [表1]

表１　耐汚れ試験（御影石）

	オリーブ油	廃油	赤ワイン	コーヒー
実施例１	5	5	5	5
実施例２	5	4	4	5
実施例３	5	5	4	5
実施例４	5	5	5	5
実施例５	5	4	4	5
実施例６	5	4	5	5
実施例７	5	4	4	5
実施例８	5	5	4	5
実施例９	5	4	5	5
実施例１０	5	5	5	5
実施例１１	5	5	5	5
比較例１	1	1	1	1
比較例２	4	3	2	2
比較例３	3	2	2	3
比較例４	3	2	2	2
比較例５	均一な処理液が得られなかったので、測定できず。			

[0082] [表2]

表２　耐汚れ試験（ライムストーン）

	オリーブ油	廃油	赤ワイン	コーヒー
実施例１	5	4	4	5
実施例２	5	5	5	5
実施例３	5	5	5	5
実施例４	5	5	4	5
実施例５	5	5	5	5
実施例６	5	4	4	5
実施例７	5	5	4	5
実施例８	5	5	5	5
実施例９	5	5	5	5
実施例１０	5	5	5	5
実施例１１	5	5	5	5
比較例１	1	1	1	1
比較例２	4	3	2	2
比較例３	3	2	2	3
比較例４	3	2	2	2
比較例５	均一な処理液が得られなかったので、測定できず。			

請求の範囲

[1] (A)含フッ素単量体、

(B)カルボン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基、硫酸基、スルホン酸基およびスルフィン酸基からなる群から選択された少なくとも一種の酸基を含有する単量体、および

(C)疎水性基を含有する非フッ素単量体

からなるメーソンリー処理用含フッ素重合体。

[2] 含フッ素単量体(A)が、フルオロアルキル基、フルオロアルケニル基またはフルオロエーテル基からなる群から選択された少なくとも一種のフッ素含有基と、式:－O－CO－CX＝CH_2[式中、Xは、水素原子、メチル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、CFX^1X^2基(但し、X^1およびX^2は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。)、シアノ基、炭素数1～21の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、置換または非置換のベンジル基、置換または非置換のフェニル基である。]で表される不飽和基を含有する化合物である請求項1に記載の含フッ素重合体。

[3] Xが、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、CFX^1X^2基(但し、X^1およびX^2は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。)、シアノ基、炭素数1～21の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、置換または非置換のベンジル基、置換または非置換のフェニル基である請求項2に記載の含フッ素重合体。

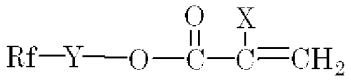
[4] 単量体(C)の疎水性基が、炭化水素基および/またはケイ素含有基である請求項1に記載の含フッ素重合体。

[5] 単量体(C)が、非フッ素系アルキル基含有単量体および/またはポリシロキサン基含有単量体である請求項4に記載の含フッ素重合体。

[6] 含フッ素重合体における酸基が、中和剤として塩基を加えることにより塩の形になっている請求項1～5のいずれかに記載の含フッ素重合体。

[7] (A)式:

[化1]



(I)

[式中、Xは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、CFX^1X^2基(但し、X^1およびX^2は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。)、シアノ基、炭素数1～21の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、置換または非置換のベンジル基、置換または非置換のフェニル基、

Yは、直接結合、酸素原子を有していてもよい炭素数1～10の脂肪族基、酸素原子を有していてもよい炭素数6～10の芳香族基、環状脂肪族基または芳香脂肪族基、$-CH_2CH_2N(R^1)SO_2-$基(但し、R^1は炭素数1～4のアルキル基である。)または$-CH_2CH(OY^1)CH_2-$基(但し、Y^1は水素原子またはアセチル基である。)、

Rfは炭素数1～21の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、炭素数1～21のフルオロアルケニル基または、繰り返し単位:$-C_3F_6O-$、$-C_2F_4O-$および$-CF_2O-$からなる群から選択された少なくとも一種の繰り返し単位の合計数が1～200のフルオロエーテル基である。]

で示されるフッ素含有基を有する含フッ素単量体、

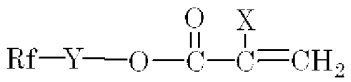
(B)カルボン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基、硫酸基、スルホン酸基およびスルフィン酸基からなる群から選択された少なくとも一種の酸基を含有する単量体、および

(C)疎水性基を含有する非フッ素単量体

からなる、請求項1に記載の含フッ素重合体。

[8] (A)35～90重量%の、式:

[化2]



(I)

[式中、Xは、水素原子、メチル基、

Yは、直接結合、酸素原子を有していてもよい炭素数1～10の脂肪族基、酸素原子を有していてもよい炭素数6～10の芳香族基、環状脂肪族基または芳香脂肪族基、$-CH_2CH_2N(R^1)SO_2-$基(但し、R^1は炭素数1～4のアルキル基である。)または$-CH_2CH(OY^1)CH_2-$基(但し、Y^1は水素原子またはアセチル基である。)、

Rfは炭素数1～21の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、炭素数1～21のフルオロアルケニル基または、繰り返し単位：－C_3F_6O－、－C_2F_4O－および－CF_2O－からなる群から選択された少なくとも一種の繰り返し単位の合計数が1～200のフルオロエーテル基である。]

で示されるフッ素含有基を有する含フッ素単量体、

(B)5～50重量%の、カルボン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基、硫酸基、スルホン酸基およびスルフィン酸基からなる群から選択された少なくとも一種の酸基を含有する単量体、および

(C)2～18重量%の、疎水性基を含有する非フッ素単量体

からなる(重量%は、含フッ素重合体100重量%に基づく。)、請求項1に記載の含フッ素重合体。

[9] Rf基の炭素数が1～6である請求項7または8に記載の含フッ素重合体。

[10] Rf基の炭素数が1～4である請求項9に記載の含フッ素重合体。

[11] (1)請求項1に記載の含フッ素重合体、ならびに(2)液状媒体からなるメーソンリー処理剤。

[12] 液状媒体が、水および／または有機溶媒である請求項11に記載の処理剤。

[13] (3)含ケイ素化合物をさらに含有する請求項11に記載の処理剤。

[14] 請求項1に記載の含フッ素重合体を溶液重合で作製後、中和剤および水を加えて塩の形にするメーソンリー処理剤の製造方法。

[15] 請求項1に記載の含フッ素重合体を溶液重合で作製後、中和剤および水を加えて塩の形にする前あるいは後で有機溶剤を除去することからなるメーソンリー処理剤の製造方法。

[16] 請求項11に記載の処理剤でメーソンリーを処理することからなるメーソンリーの処理方法。

[17] 処理剤をメーソンリーに適用した後、液状媒体を除去することからなる請求項16に記載の方法。

[18] 請求項16に記載の方法で製造されたメーソンリー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/006768

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C08F220/22, C04B41/48, 41/63, 41/83, C09D127/12, 133/16, C09K3/18

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.Cl[7] C08F220/22, C04B41/48, 41/63, 41/83, C09D127/12, 133/16, C09K3/18

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 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

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.
X A	JP 2002-105433 A (Lion Corp.), 10 April, 2002 (10.04.02), Claims; Par. Nos. [0034] to [0044]; examples (Family: none)	1,2,4-6,8-18 3,7
X A	JP 05-017538 A (Hoechst Gosei Kabushiki Kaisha), 26 January, 1993 (26.01.93), Claims; Par. Nos. [0018] to [0021]; examples (Family: none)	1,2,4-6,8-18 3,7
X A	JP 04-363370 A (Seiko Kasei Kabushiki Kaisha), 16 December, 1992 (16.12.92), Claims; Par. Nos. [0020], [0026] (Family: none)	1,2,4-6,8-10 3,7,11-18

☒ 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
20 June, 2005 (20.06.05)	05 July, 2005 (05.07.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/006768

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 04-080217 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 13 March, 1992 (13.03.92), Claims; page 3, lower left column; page 4, lower right column (Family: none)	1,2,4-6,8-10 3,7,11-18
X A	JP 11-124419 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 11 May, 1999 (11.05.99), Claims (Family: none)	1,2,4-6,8-10 3,7,11-18
X A	JP 02-160877 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 20 June, 1990 (20.06.90), Claims (Family: none)	1,2,4-6,8-10 3,7,11-13

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００５／００６７６８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.[7]　C08F220/22, C04B41/48, 41/63, 41/83, C09D127/12, 133/16, C09K3/18

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.[7]　C08F220/22, C04B41/48, 41/63, 41/83, C09D127/12, 133/16, C09K3/18

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	１９７１－２００５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００５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）

WPI/L

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X A	JP 2002-105433 A（ライオン株式会社）2002.04.10,　【特許請求の範囲】、【0034】～【0044】、【実施例】（ファミリーなし）	1, 2, 4-6, 8-18 3, 7
X A	JP 05-017538 A（ヘキスト合成株式会社）1993.01.26,　【特許請求の範囲】、【0018】～【0021】、【実施例】（ファミリーなし）	1, 2, 4-6, 8-18 3, 7
X A	JP 04-363370 A（セイコー化成株式会社）1992.12.16,　【特許請求の範囲】、【0020】、【0026】（ファミリーなし）	1, 2, 4-6, 8-10 3, 7, 11-18

☑ 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 ２０．０６．２００５	国際調査報告の発送日 05.07.2005
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　３２３６ 冨士　良宏 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（２００４年１月）

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
X A	JP 04-080217 A（旭硝子株式会社）1992.03.13,　【特許請求の範囲】、第３頁左下欄、第４頁右下欄（ファミリーなし）	1,2,4-6,8-10 3,7,11-18
X A	JP 11-124419 A（関西ペイント株式会社）1999.05.11,　【特許請求の範囲】（ファミリーなし）	1,2,4-6,8-10 3,7,11-18
X A	JP 02-160877 A（三菱レイヨン株式会社）1990.06.20,　【特許請求の範囲】（ファミリーなし）	1,2,4-6,8-10 3,7,11-18