

(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
2016 年 12 月 29 日(29.12.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/208662 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 3/18 (2006.01) C09D 127/02 (2006.01)
C09D 5/02 (2006.01) C09D 133/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/068625
- (22) 国際出願日: 2016 年 6 月 23 日(23.06.2016)
- (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:
201510364405.8 2015 年 6 月 26 日(26.06.2015) CN
- (71) 出願人: 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 1 2 号梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者: 南 晋一(MINAMI, Shinichi). 福森 正樹(FUKUMORI, Masaki). 宮原 正弘(MIYAHARA, Masahiro). 井置 正人(IOKI, Masato). 山本 育男(YAMAMOTO, Ikuo). 榎本 孝司(ENOMOTO, Takashi). 陳 涛(CHEN, Tao).
- (74) 代理人: 鮫島 睦, 外(SAMEJIMA, Mutsumi et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町 8 番 1 号梅田阪急ビルオフィスタワー青山特許事務所 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: SURFACE TREATMENT AGENT COMPOSITION

(54) 発明の名称: 表面処理剤組成物

(57) Abstract: Disclosed is a surface treatment agent composition which comprises (I) a first fluoropolymer including repeating units derived from a fluoromonomer (a) and repeating units derived from a halogenated olefin (b), (II) a second fluoropolymer including repeating units derived from a fluoromonomer (a) but including no repeating units derived from any halogenated olefin, and (III) a liquid medium.

(57) 要約: (I) 含フッ素単量体 (a) から誘導された繰り返し単位およびハロゲン化オレフィン (b) から誘導された繰り返し単位を有する第 1 含フッ素重合体、(II) 含フッ素単量体 (a) から誘導された繰り返し単位を有しており、ハロゲン化オレフィンから誘導された繰り返し単位を有しない第 2 含フッ素重合体、ならびに (III) 液状媒体 を含んでなる表面処理剤組成物が開示されている。



WO 2016/208662 A1

明 細 書

発明の名称： 表面処理剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、処理剤、特に、含フッ素重合体混合物を含む撥水撥油剤組成物などの表面処理剤組成物に関する。具体的には、本発明は、繊維製品（例えば、カーペット）、紙、不織布、石材、静電フィルター、防塵マスク、燃料電池の部品に、優れた撥水性、撥油性、防汚性、特に繊維の連続撥水撥油加工時に高い加工持続性に優れた撥水撥油剤組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、種々の含フッ素化合物が提案されている。含フッ素化合物には、耐熱性、耐酸化性、耐候性などの特性に優れているという利点がある。含フッ素化合物の自由エネルギーが低い、すなわち、付着し難いという特性を利用して、含フッ素化合物は、例えば、撥水撥油剤および防汚剤として使用されている。

[0003] 撥水撥油剤として使用できる含フッ素化合物として、フルオロアルキル基を有する（メタ）アクリレートエステルを構成モノマーとする含フッ素重合体が挙げられる。表面処理剤の繊維への実用処理では、これまでの種々の研究結果からその表面特性として静的な接触角ではなく、動的接触角、特に後退接触角が重要であることを示している。すなわち、水の前進接触角はフルオロアルキル基の側鎖炭素数に依存しないが、水の後退接触角は、側鎖の炭素数8以上に比較して7以下では著しく小さくなることを示している。これと対応してX線解析は側鎖の炭素数が7以上では側鎖の結晶化が起ることを示している。実用的な撥水性が側鎖の結晶性と相関関係を有していること、および表面処理剤分子の運動性が実用性能発現の重要な要因であることが知られている（例えば、前川隆茂、ファインケミカル、Vol23, No.6, P12(1994)）。上記理由により、側鎖の炭素数が7（特に6以下）以下と短いフルオロアルキル基をもつ（メタ）アクリレート系ポリマーでは側鎖の結晶性が低い

ためそのままでは実用性能を満足しない問題があった。また、撥水撥油加工では連続加工が一般的であり、排水・生産性の面から高い加工持続性を有する撥水撥油剤が求められてきた。

[0004] 特開2001-98257号公報は、ポリフルオロアルキル基を有する重合性単量体の重合単位を含む重合体（A）、特定のドレーブス濡れ時間を有する界面活性剤（B）、および水系媒体（C）を必須成分とする組成物を開示している。特開2004-262970号公報は、フッ素系撥水撥油剤（A）、パラフィンワックスとカルボキシ基含有ポリエチレンとを含む乳化物（B）および有機酸（C）を含有する撥水撥油剤水性組成物を開示している。

これらの特許においては加工持続性については述べられていない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2001-98257号公報

特許文献2：特開2004-262970号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の1つの目的は繊維などの撥水撥油加工の加工持続性に優れる表面処理剤組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、

(I) 含フッ素単量体（a）から誘導された繰り返し単位およびハロゲン化オレフィン（b）から誘導された繰り返し単位を有する第1含フッ素重合体、

(II) 含フッ素単量体（a）から誘導された繰り返し単位を有しており、ハロゲン化オレフィンから誘導された繰り返し単位を有しない第2含フッ素重合体、ならびに

(III) 液状媒体

を含んでなる表面処理剤組成物に関する。

発明の効果

[0008] 本発明の表面処理剤組成物は、撥水撥油加工の加工持続性に優れる。

本発明によれば、優れた撥水性、撥油性、防汚性および汚れ脱離性、例えば、撥水撥油性の優れた耐久性が得られる。

本発明の表面処理剤組成物は、撥水撥油剤組成物、防汚剤組成物および／または汚れ脱離剤組成物として使用できる。

発明を実施するための形態

[0009] (1) 含フッ素重合体

本発明において、含フッ素重合体は、第1含フッ素重合体と第2含フッ素重合体の組み合わせである。

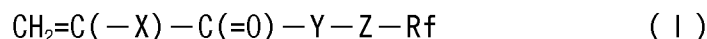
含フッ素重合体の繰り返し単位を構成する単量体として、含フッ素単量体(a)と、ハロゲン化オレフィン単量体(b)と、単量体(a)および(b)以外の他の単量体(c)とを使用する。

[0010] 本発明において、第1含フッ素重合体および第2含フッ素重合体は、撥水撥油剤、防汚剤および汚れ脱離剤の有効成分として働く。

[0011] (a) 含フッ素単量体

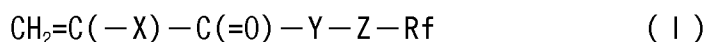
含フッ素単量体は、一般に、パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基もしくは α -置換アクリル酸基を有する重合性化合物である。

[0012] 含フッ素単量体(a)は、例えば、一般式：



[式中、Xは、水素原子、一価の有機基またはハロゲン原子であり、Yは、-O- または -NH-であり、Zは、直接結合または二価の有機基であり、Rfは、炭素数1～20のフルオロアルキル基である。]
で示される化合物であってよい。

[0013] 含フッ素単量体(a)は、一般式：



[式中、Xは、水素原子、炭素数1～21の直鎖状または分岐状のアルキル基、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り；

Yは、 $-\text{O}-$ または $-\text{NH}-$ であり；

Zは、直接結合、あるいは

炭素数1～20の直鎖状または分岐状脂肪族基（特に、アルキレン基）、例えば、式 $-(\text{CH}_2)_x-$ （式中、 x は1～10である。）で示される基、あるいは

炭素数6～30の芳香族基または環状脂肪族基、あるいは、

式 $-\text{R}^2(\text{R}^1)\text{N}-\text{SO}_2-$ または式 $-\text{R}^2(\text{R}^1)\text{N}-\text{CO}-$ で示される基（式中、 R^1 は、炭素数1～10のアルキル基であり、 R^2 は、炭素数1～10の直鎖アルキレン基または分枝状アルキレン基である。）、あるいは、

式 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^3)\text{CH}_2-(\text{Ar}-\text{O})_p-$ （式中、 R^3 は、水素原子、または、炭素数1～10のアシル基（例えば、ホルミルまたはアセチルなど）、Arは、置換基を必要により有するアリーレン基、 p は0または1を表す。）で示される基、あるいは、

式 $-\text{CH}_2-\text{Ar}-(\text{O})_q-$ （式中、Arは、置換基を必要により有するアリーレン基、 q は0または1である。）で示される基、あるいは

$-(\text{CH}_2)_m-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_n-$ 基 または $-(\text{CH}_2)_m-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-$ 基（但し、 m は1～10、 n は0～10である。）であり；

Rfは、炭素数1～20の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基である。]

で示される化合物であることが好ましい。

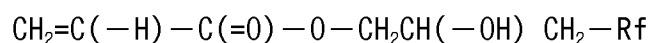
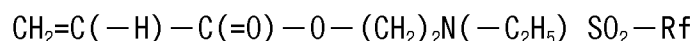
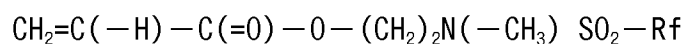
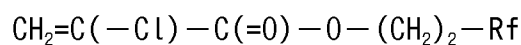
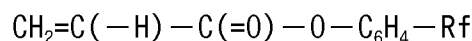
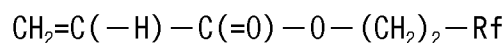
[0014] Xの代表的な具体例は、Cl、Br、I、F、CN、 CF_3 、好ましくはC

l である。特に、 α 位が塩素原子である場合に、表面処理剤組成物は実用的な撥水性（特に、スプレー撥水性）に優れている。

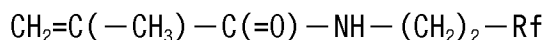
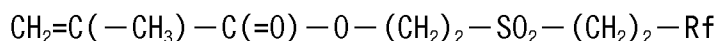
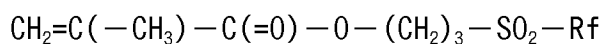
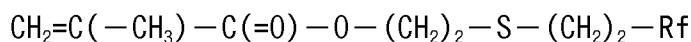
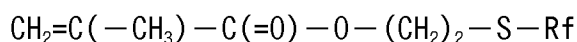
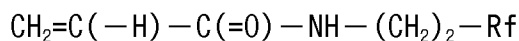
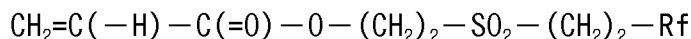
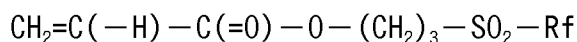
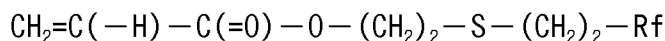
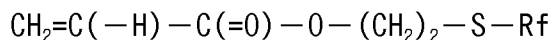
[0015] 含フッ素単量体において、Rf 基が、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。Rf 基の炭素数は、1～12、例えば1～6、特別には4～6、更に好ましくは6であることが好ましい。Rf 基の例は、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_3\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-(\text{CF}_2)_4\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{C}_8\text{F}_{17}$ 等である。

[0016] Zは、炭素数1～10の脂肪族基、炭素数6～18の芳香族基または環状脂肪族基、
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^1)\text{SO}_2$ -基（但し、 R^1 は炭素数1～4のアルキル基である。）
 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OZ}^1)\text{CH}_2-(\text{Ph}-\text{O})_p$ -基（但し、 Z^1 は水素原子またはアセチル基、Phはフェニレン基、pは0または1である。）
 $-(\text{CH}_2)_n-\text{Ph}-\text{O}$ -基（但し、Phはフェニレン基、nは0～10である。）
 $-(\text{CH}_2)_m-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_n$ -基または $-(\text{CH}_2)_m-\text{S}-(\text{CH}_2)_n$ -基（但し、mは1～10、nは0～10、である）であることが好ましい。脂肪族基は、アルキレン基（特に炭素数は1～4、例えば1または2である。）であることが好ましい。芳香族基または環状脂肪族基は、置換または非置換であってよい。S 基または SO_2 基はRf基に直接に結合してよい。

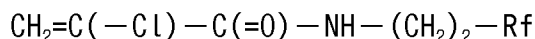
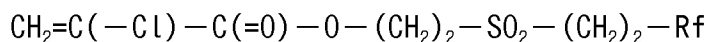
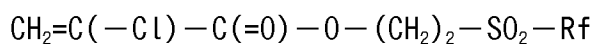
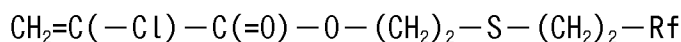
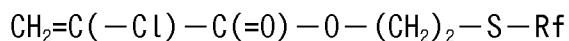
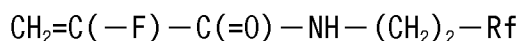
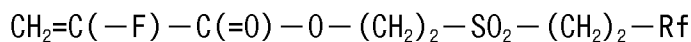
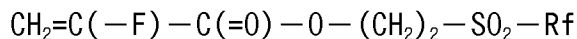
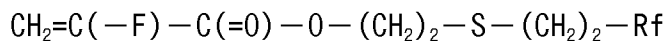
[0017] 含フッ素単量体（a）の具体例としては、例えば以下のものを例示できるが、これらに限定されるものではない。



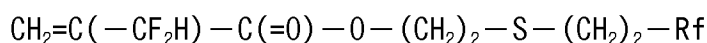
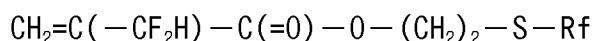
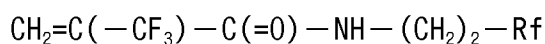
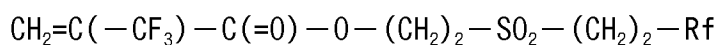
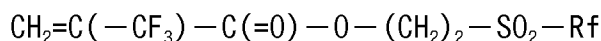
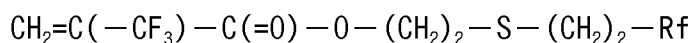
[0018] $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(-\text{OCOCH}_3)-\text{CH}_2-\text{Rf}$

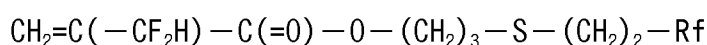
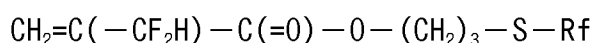
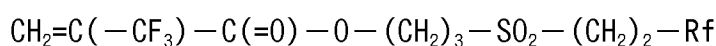
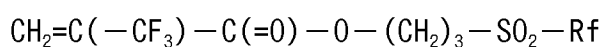
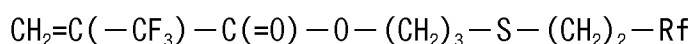
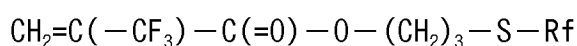
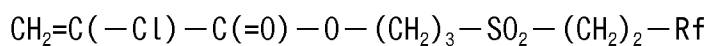
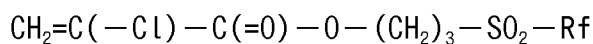
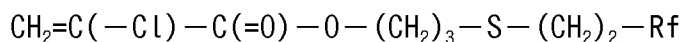
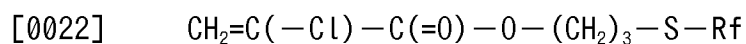
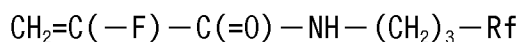
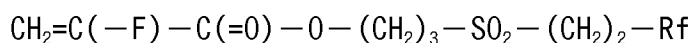
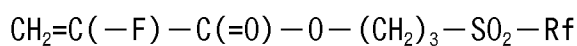
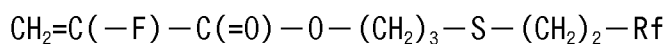
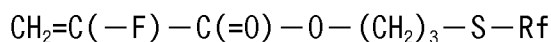
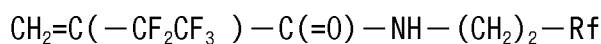
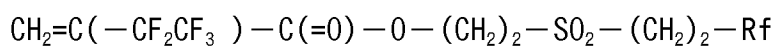
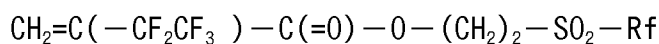
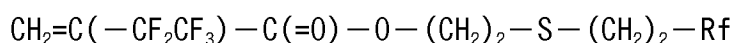
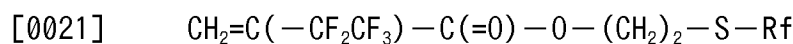
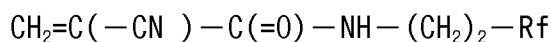
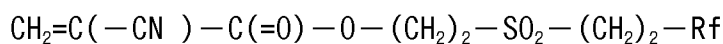
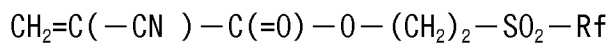
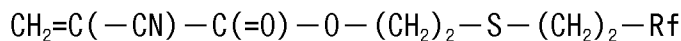
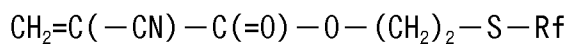
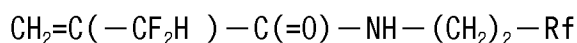
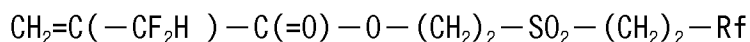
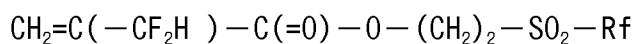


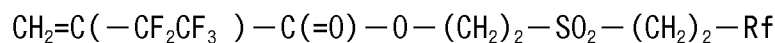
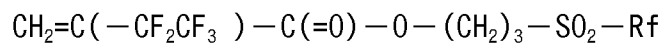
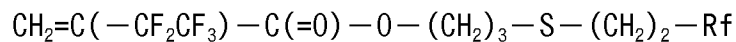
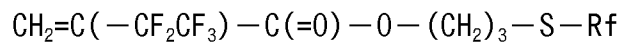
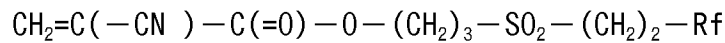
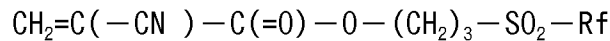
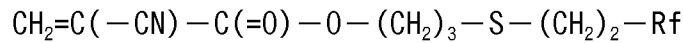
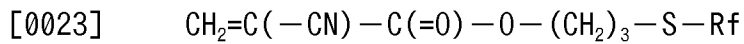
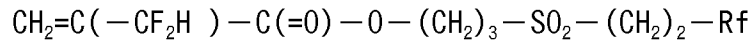
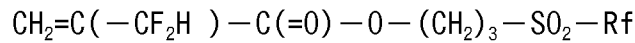
[0019] $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{F})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{Rf}$



[0020] $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{CF}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{Rf}$







[上記式中、R f は、炭素数 1 ～ 20 のフルオロアルキル基である。]

[0024] (b) ハロゲン化オレフィン単量体

ハロゲン化オレフィン単量体（ハロゲン化オレフィン）は、フッ素原子を有しないことが好ましい。

ハロゲン化オレフィンは、1 ～ 10 の塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子で置換されている炭素数 2 ～ 20 のオレフィンであることが好ましい。ハロゲン化オレフィン、炭素数 2 ～ 20 の塩素化オレフィン、特に 1 ～ 5 の塩素原子を有する炭素数 2 ～ 5 のオレフィンであることが好ましい。ハロゲン化オレフィンの好ましい具体例は、ハロゲン化ビニル、例えば塩化ビニル、臭化ビニル、ヨウ化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、例えば塩化ビニリデン、臭化ビニリデン、ヨウ化ビニリデンである。塩化ビニルおよび塩化ビニリデンが好ましく、塩化ビニルが特に好ましい。

[0025] (c) 他の単量体

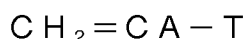
単量体 (a) および (b) 以外の他の単量体 (c) は、フッ素を含有しないことが好ましい。他の単量体 (c) として、非フッ素非架橋性単量体 (c 1) および非フッ素架橋性単量体 (c 2) が挙げられる。

[0026] (c 1) 非フッ素非架橋性単量体

非フッ素非架橋性単量体 (c 1) は、フッ素原子を含まない単量体である

。非フッ素非架橋性単量体（c 1）は、架橋性官能基を有さない。非フッ素非架橋性単量体（c 1）は、架橋性単量体（c 2）とは異なり、非架橋性である。非フッ素非架橋性単量体（c 1）は、好ましくは、炭素－炭素二重結合を有する非フッ素単量体である。非フッ素非架橋性単量体（c 1）は、好ましくは、フッ素を含まないビニル単量体である。非フッ素非架橋性単量体（c 1）は一般には、1つの炭素－炭素二重結合を有する化合物である。

[0027] 好ましい非フッ素非架橋性単量体（c 1）は、式：



[式中、Aは、水素原子、メチル基、または、フッ素原子以外のハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子）であり、

Tは、水素原子、炭素数1～30の鎖状または環状の炭化水素基、またはエステル結合を有する鎖状または環状の炭素数1～31の有機基である。]

で示される化合物である。

[0028] 炭素数1～30の鎖状または環状の炭化水素基の例は、炭素数1～30の直鎖または分岐の脂肪族炭化水素基、炭素数4～30の環状脂肪族基、炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数7～30の芳香脂肪族炭化水素基である。

[0029] エステル結合を有する鎖状または環状の炭素数1～31の有機基の例は、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Q}$ および $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{Q}$ （ここで、Qは、炭素数1～30の直鎖または分岐の脂肪族炭化水素基、炭素数4～30の環状脂肪族基、炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数7～30の芳香脂肪族炭化水素基）である。

[0030] 非フッ素非架橋性単量体（c 1）の好ましい例には、例えば、エチレン、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン、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、およびビニルアルキルエーテルが含まれる。非フッ素非架橋性単量体（c 1）はこれらの例に限定されない。

[0031] 非フッ素非架橋性単量体（c 1）は、アルキル基を有する（メタ）アクリ

レートエステルであってよい。アルキル基の炭素原子の数は1～30であってよく、例えば、6～30（例えば、10～30）であってよい。例えば、非フッ素非架橋性単量体（c1）は、一般式：



[式中、A¹は、水素原子、メチル基、または、フッ素原子以外のハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子）であり、

A²は、C_nH_{2n+1}（n=1～30）によって表されるアルキル基である。]で示されるアクリレートであってよい。

A²の好ましい具体例は、ラウリル、ステアリル、ベヘニルである。

[0032] 非フッ素非架橋性単量体（c1）は、環状炭化水素基を有する（メタ）アクリレート単量体であってよい。

[0033] 環状炭化水素基含有アクリレートエステル単量体は、式：



[式中、A²¹は、水素原子またはメチル基であり、

A²²は、炭素数4～30の環状炭化水素含有基である。]

で示される化合物であることが好ましい。

環状炭化水素基含有アクリレートエステル単量体は、そのホモポリマーのガラス転移点が高い（例えば、50℃以上、特に80℃以上）単量体である。

[0034] 環状炭化水素基含有アクリレートエステル単量体は、フルオロアルキル基を有しない。環状炭化水素基含有アクリレートエステル単量体は、フッ素原子を含有してもよいが、フッ素原子を含有しないことが好ましい。

[0035] A²¹は、メチル基であることが特に好ましい。

A²²は、鎖状基（例えば、直鎖状または分岐状の炭化水素基）を有してよい環状炭化水素基である。環状炭化水素基としては、飽和または不飽和である、単環基、多環基、橋かけ環基などが挙げられる。環状炭化水素基は、飽和であることが好ましい。環状炭化水素基の炭素数は、4～30であり

、6～20であることが好ましい。環状炭化水素基としては、炭素数4～20、特に5～12の環状脂肪族基、炭素数6～20の芳香族基、炭素数7～20の芳香脂肪族基が挙げられる。環状炭化水素基の炭素数は、15以下、例えば12以下であることが特に好ましい。環状炭化水素基は、飽和の環状脂肪族基であることが好ましい。環状炭化水素基の具体例は、シクロヘキシル基、*t*-ブチルシクロヘキシル基、イソボルニル基、ジシクロペンタニル基、ジシクロペンテニル基、アダマンチル基である。

[0036] 環状炭化水素基含有アクリレートエステル単量体の具体例としては、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、*t*-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル（メタ）アクリレート、トリシクロペンタニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、2-メチル-2-アダマンチル（メタ）アクリレート、2-エチル-2-アダマンチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

環状炭化水素基含有アクリレートエステル単量体が存在することにより、共重合体が与える撥水性および撥油性が高くなる。

[0037] （c2）非フッ素架橋性単量体

本発明の含フッ素重合体は、非フッ素架橋性単量体（c2）から誘導された繰り返し単位を有してよい。非フッ素架橋性単量体（c2）は、フッ素原子を含まない単量体である。非フッ素架橋性単量体（c2）は、少なくとも2つの反応性基および／または炭素-炭素二重結合を有し、フッ素を含有しない化合物であってよい。非フッ素架橋性単量体（c2）は、少なくとも2つの炭素-炭素二重結合を有する化合物、あるいは少なくとも1つの炭素-炭素二重結合および少なくとも1つの反応性基を有する化合物であってよい。反応性基の例は、ヒドロキシル基、エポキシ基、クロロメチル基、ブロッキソシアネート基、アミノ基、カルボキシル基などである。非フッ素架橋性単量体（c2）は、反応性基を有するモノ（メタ）アクリレート、ジ

(メタ) アクリレートまたはモノ (メタ) アクリルアミドであってよい。あるいは、非フッ素架橋性単量体 (c 2) は、ジ (メタ) アクリレートであってよい。

[0038] 非フッ素架橋性単量体 (c 2) としては、例えば、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(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、2-アセトアセトキシエチル (メタ) アクリレート、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、グリシジル(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレートなどが例示

[0039] 非フッ素非架橋性単量体 (c 1) および／または非フッ素架橋性単量体 (c 2) を共重合させることにより、撥水撥油性や防汚性およびこれらの性能の耐クリーニング性、耐洗濯性、溶剤への溶解性、硬さ、感触などの種々の性質を必要に応じて改善することができる。

[0040] 本明細書において、単に「アクリレート」または「アクリルアミド」と呼ぶ場合には、 α 位が水素原子である化合物のみならず、 α 位が他の基（例えば、メチル基を含めた一価の有機基またはハロゲン原子）で置換されている化合物も含む。本明細書において、「(メタ) アクリレート」とは、アクリレートまたはメタクリレートを意味し、「(メタ) アクリルアミド」とは、アクリルアミドまたはメタクリルアミドを意味する。

単量体 (a)、単量体 (b)、単量体 (c)（例えば、単量体 (c 1) および (c 2) のそれぞれ）のそれぞれは、1 種の単独であっても、または 2 種以上の組み合わせであってもよい。

[0041] 第 1 含フッ素重合体におけるそれぞれの単量体の量は次のとおりである。

第 1 含フッ素重合体において、含フッ素単量体 (a) の量は、含フッ素重合体に対して 20 重量%～100 重量%、好ましくは 30 重量%～90 重量%であってよい。

第 1 含フッ素重合体において、含フッ素単量体 (a) 100 重量部に対し

て、

ハロゲン化オレフィン単量体（b）の量が5～300重量部、例えば10～200重量部、特に20～100重量部、特別に30～80重量部であり、他の単量体（c）の量が0～800重量部、例えば1～300重量部、特に2～200重量部であり、特別に3～100重量部であってよい。

第1含フッ素重合体において、含フッ素単量体（a）100重量部に対して、

非フッ素非架橋性単量体（c1）の量が0～500重量部、例えば1～300重量部、特に2～200重量部であり、特別に3～100重量部であってよく、

非フッ素架橋性単量体（c2）の量が0～80重量部、例えば0～50重量部、特に0.1～30重量部、特別に1～20重量部であってよい。

[0042] 第2含フッ素重合体におけるそれぞれの単量体の量は次のとおりである。

第2含フッ素重合体において、含フッ素単量体（a）の量は、含フッ素重合体に対して20重量%～100重量%、好ましくは30重量%～90重量%であってよい。

第2含フッ素重合体は、ハロゲン化オレフィンから誘導された繰り返し単位を有しない。

第2含フッ素重合体において、単量体（a）100重量部に対して、他の単量体（c）の量が0～800重量部、例えば1～300重量部、特に2～200重量部であり、特別に3～100重量部であってよい。

第2含フッ素重合体において、含フッ素単量体（a）100重量部に対して、

非フッ素非架橋性単量体（c1）の量が0～500重量部、例えば1～300重量部、特に2～200重量部であり、特別に3～100重量部であってよい。

非フッ素架橋性単量体（c2）の量が0～80重量部、例えば0～50重量部、特に0.1～30重量部、特別に1～20重量部であってよい。

[0043] 第1含フッ素重合体および第2含フッ素重合体における含フッ素単量体（a）および他の単量体（c）のそれぞれは、同一または異なっていてよい。

表面処理剤組成物において、第1含フッ素重合体と第2含フッ素重合体の重量比は、5：95～95：5、例えば20：80～20：80であってよい。

第1含フッ素重合体および第2含フッ素重合体の混合物において、一般に、第1含フッ素重合体の分子と第2含フッ素重合体の分子は化学的に結合していない。

[0044] （2）界面活性剤

本発明の処理剤において、界面活性剤は、ノニオン性界面活性剤およびカチオン性界面活性剤の一方または両方を含む。さらに、界面活性剤は、両性界面活性剤を含んでもよい。界面活性剤はアニオン性界面活性剤を含まないことが好ましい。

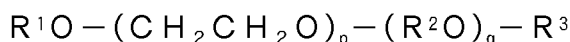
[0045] （2-1）ノニオン性界面活性剤

ノニオン性界面活性剤は、オキシアルキレン基を有するノニオン性界面活性剤である。オキシアルキレン基におけるアルキレン基の炭素数は、2～10であることが好ましい。ノニオン性界面活性剤の分子におけるオキシアルキレン基の数は、一般に、2～100であることが好ましい。

ノニオン性界面活性剤は、直鎖状および／または分岐状の脂肪族（飽和および／または不飽和）基のアルキレンオキシド付加物、直鎖状および／または分岐状脂肪酸（飽和および／または不飽和）のポリアルキレングリコールエステル、ポリオキシエチレン（POE）／ポリオキシプロピレン（POP）共重合体（ランダム共重合体またはブロック共重合体）、アセチレングリコールのアルキレンオキシド付加物等であってよい。これらの中で、アルキレンオキシド付加部分およびポリアルキレングリコール部分の構造がポリオキシエチレン（POE）またはポリオキシプロピレン（POP）またはPOE/POP共重合体（ランダム共重合体であってもブロック共重合体であってよい）であるものが好ましい。

また、ノニオン性界面活性剤は、環境上の問題（生分解性、環境ホルモンなど）から芳香族基を含まない構造が好ましい。

[0046] ノニオン性界面活性剤は、式：



[式中、 R^1 は炭素数1～22のアルキル基または炭素数2～22のアルケニル基またはアシル基、 R^2 は炭素数3以上（例えば、3～10）のアルキレン基であり、 R^3 は水素原子、炭素数1～22のアルキル基または炭素数2～22のアルケニル基、 p は2以上の数、 q は0または1以上の数である。]

で示される化合物であってよい。

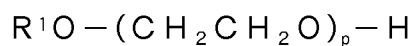
[0047] R^1 は、炭素数8～20、特に10～18であることが好ましい。 R^1 の好ましい具体例としては、ラウリル基、トリデシル基、オレイル基が挙げられる。

R^2 の例は、プロピレン基、ブチレン基である。

ノニオン性界面活性剤において、 p は3以上の数（例えば、5～200）であってよい。 q は、2以上の数（例えば5～200）であってよい。すなわち、 $-(R^2O)_q-$ がポリオキシアルキレン鎖を形成してもよい。

ノニオン性界面活性剤は、中央に親水性のポリオキシエチレン鎖と疎水性のオキシアルキレン鎖（特に、ポリオキシアルキレン鎖）を含有したポリオキシエチレンアルキレンアルキルエーテルであってよい。疎水性のオキシアルキレン鎖としては、オキシプロピレン鎖、オキシブチレン鎖、オキシスチレン鎖等が挙げられるが、中でも、オキシプロピレン鎖が好ましい。

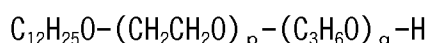
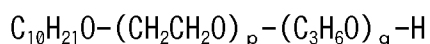
好ましいノニオン性界面活性剤は、式：

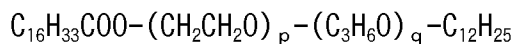
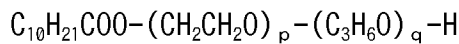
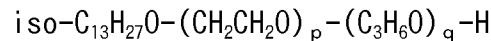
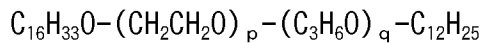
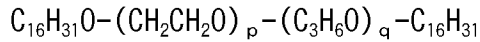
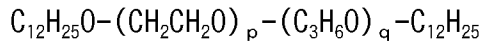
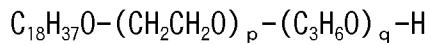
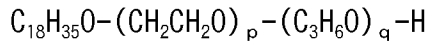
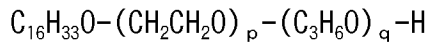
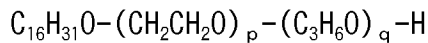


[式中、 R^1 および p は上記と同意義である。]

で示される界面活性剤である。

[0048] ノニオン性界面活性剤の具体例は、





[式中、p および q は上記と同意義である。]

などである。

[0049] ノニオン性界面活性剤の具体例には、エチレンオキシドとヘキシルフェノール、イソオクタチルフェノール、ヘキサデカノール、オレイン酸、アルカン（ $C_{12}-C_{16}$ ）チオール、ソルビタンモノ脂肪酸（ C_7-C_{19} ）またはアルキル（ $C_{12}-C_{18}$ ）アミンなどとの縮合生成物が包含される。

[0050] ポリオキシエチレンブロックの割合がノニオン性界面活性剤（コポリマー）の分子量に対して5～80重量%、例えば30～75重量%、特に40～70重量%であることができる。

ノニオン性界面活性剤の平均分子量は、一般に300～5,000、例えば、500～3,000である。

ノニオン性界面活性剤は1種単独でも2種以上を併用することもできる。

ノニオン性界面活性剤は2種以上の組み合わせであることが好ましい。2種以上の組み合わせにおいて、少なくとも1種のノニオン性界面活性剤は、 R^1 基（および／または R^3 基）が分岐のアルキル基（例えば、イソトリデシル基）である $R^1O-(CH_2CH_2O)_p-(R^2O)_q-R^3$ [特に、 $R^1O-(CH_2CH_2O)_p-H$] で示される化合物であってよい。 R^1 基が分岐のアルキル基であるノニオン性界面活性剤の量は、ノニオン性界面活性剤（B2）合計100重

量部に対して、5～100重量部、例えば8～50重量部、特に10～40重量部であってよい。2種以上の組み合わせにおいて、残りのノニオン性界面活性剤は、 R^1 基（および／または R^3 基）が（飽和および／または不飽和の）直鎖のアルキル基（例えば、ラウリル基（ n -ラウリル基））である $R^1O-(CH_2CH_2O)_p-(R^2O)_q-R^3$ [特に、 $R^1O-(CH_2CH_2O)_p-H$] で示される化合物であってよい。

[0051] ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、脂肪酸アルキロールアミド、アルキルアルカノールアミド、アセチレングリコール、アセチレングリコールのオキシエチレン付加物、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールブロックコポリマー等を挙げることができる。

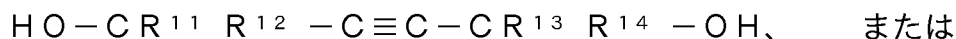
[0052] 水系エマルションの動的表面張力が低くなる（すなわち、水性エマルションが基材に浸透しやすくなる）ので、ノニオン性界面活性剤としては、アセチレンアルコール（特に、アセチレングリコール）、またはアセチレンアルコール（特に、アセチレングリコール）のオキシエチレン付加物が好ましい。

[0053] 好ましいノニオン性界面活性剤は、不飽和三重結合を有するアルコールまたはこのアルコールのアルキレンオキサイド付加物（このアルコールとこのアルキレンオキサイド付加物の両方を「アセチレンアルコール化合物」という。）である。特に好ましいノニオン性界面活性剤は、不飽和三重結合を有するモノオールまたはポリオールのアルキレンオキサイド付加物である。

アセチレンアルコール化合物は1つ以上の三重結合と1つ以上の水酸基を含む化合物である。アセチレンアルコール化合物は、ポリオキシアルキレ

ン部分を含む化合物であってよい。ポリオキシアルキレン部分の例としてポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンとのランダム付加構造、ポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンとのブロック付加構造が挙げられる。

[0054] アセチレンアルコール化合物は、式：



[式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素原子または炭素数1～30のアルキル基である。]

で示される化合物であってよい。アセチレンアルコール化合物は、この化学式で示される化合物のアルキレンオキシド付加物であってよい。アルキル基は炭素数1～12の直鎖状または分岐状のアルキル基が好ましく、特に炭素数6～12の直鎖状または分岐状のアルキル基が好ましい。例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基などが挙げられる。また、アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシドなどの炭素数1～20（特に2～5）のアルキレンオキシドが好ましく、アルキレンオキシドの付加数は1～50が好ましい。

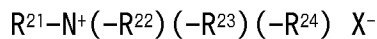
[0055] (2-2) カチオン性界面活性剤

カチオン性界面活性剤は、アミド基を有しない化合物であることが好ましい。

[0056] カチオン性界面活性剤は、アミン塩、4級アンモニウム塩、オキシエチレン付加型アンモニウム塩であってよい。カチオン性界面活性剤の具体例としては、特に限定されないが、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリン等のアミン塩型界面活性剤、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウム等の4級アンモニウム塩型界面活性剤等

が挙げられる。

[0057] カチオン性界面活性剤の好ましい例は、



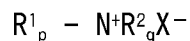
[式中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} および R^{24} は炭素数1～30の炭化水素基、
Xはアニオン性基である。]

の化合物である。

R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} および R^{24} の具体例は、アルキル基（例えば、メチル基、ブチル基、ステアリル基、パルミチル基）である。Xの具体例は、ハロゲン（例えば、塩素）、酸（例えば、塩酸、酢酸）である。

カチオン性界面活性剤は、モノアルキルトリメチルアンモニウム塩（アルキルの炭素数4～30）であることが特に好ましい。

[0058] カチオン性界面活性剤は、アンモニウム塩であることが好ましい。カチオン性界面活性剤は、式：



[式中、 R^1 はC12以上（例えばC₁₂～C₅₀）の直鎖状および／または分岐状の脂肪族（飽和および／または不飽和）基、

R^2 はHまたはC1～4のアルキル基、ベンジル基、ポリオキシエチレン基（オキシエチレン基の数例えば1（特に2、特別には3）～50）

（CH₃、C₂H₅が特に好ましい）、

Xはハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子など）、C₁～C₄の脂肪酸塩基、

pは1または2、qは2または3で、p+q=4である。]

で示されるアンモニウム塩であってよい。 R^1 の炭素数は、12～50、例えば12～30であってよい。

[0059] カチオン性界面活性剤の具体例には、ドデシルトリメチルアンモニウムアセテート、トリメチルテトラデシルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルオクタデシルアンモニウムクロライド、（ドデシルメチルベンジル）トリメチルアンモニウムクロライ

ド、ベンジルドデシルジメチルアンモニウムクロライド、メチルドデシルジ（ヒドロポリオキシエチレン）アンモニウムクロライド、ベンジルドデシルジ（ヒドロポリオキシエチレン）アンモニウムクロライド、N－〔2－（ジエチルアミノ）エチル〕オレアミド塩酸塩が包含される。

[0060] 両性界面活性剤としては、アラニン類、イミダゾリニウムベタイン類、アミドベタイン類、酢酸ベタイン等が挙げられ、具体的には、ラウリルベタイン、ステアリルベタイン、ラウリルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン等が挙げられる。

ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、および両性界面活性剤のそれぞれが1種または2以上の組み合わせであってよい。

界面活性剤として、ノニオン性界面活性剤のみまたはカチオン性界面活性剤のみを使用してもよいが、ノニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤の組み合わせを使用することが好ましい。ノニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤の組み合わせにおいて、ノニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤の重量比は、好ましくは85：15～20：80、より好ましくは80：20～40：60であってよい。

界面活性剤の合計量は、重合体100重量部に対して、0.1～20重量部、例えば、0.2～10重量部であってよい。

[0061] (3) 液状媒体

表面処理剤組成物は、重合体が液状媒体に分散した分散物であることが好ましい。

液状媒体は、有機溶媒であってよいが、水性媒体であることが好ましい。本明細書において、「水性媒体」とは、水のみからなる媒体、および水に加えて有機溶剤（一般に水溶性有機溶剤）（有機溶剤の量は、水100重量部に対して、80重量部以下、例えば0.1～50重量部、特に5～30重量部である。）をも含有する媒体を意味する。

水性媒体の量は、表面処理剤組成物に対して、20～99重量％、例えば

40～95重量%であってよい。

[0062] (4) 他の成分

表面処理剤組成物は、含フッ素重合体および界面活性剤以外の他の成分として、非フッ素撥水性化合物を含有してもよい。

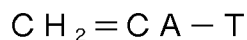
非フッ素撥水性化合物

表面処理剤組成物は、フッ素原子を含まない撥水性化合物（非フッ素撥水性化合物）を含有することがある。

非フッ素撥水性化合物は、非フッ素アクリレート重合体、飽和または不飽和の炭化水素化合物、またはシリコン系化合物であってよい。

[0063] 非フッ素アクリレート重合体は、1種類の非フッ素アクリレート単量体によって構成される単独重合体、あるいは少なくとも2種類の非フッ素アクリレート単量体によって構成される共重合体、あるいは少なくとも1種類の非フッ素アクリレート単量体および少なくとも1種類の他の非フッ素単量体（エチレン性不飽和化合物、例えば、エチレン、ビニル系単量体）によって構成される共重合体である。

非フッ素アクリレート重合体を構成する非フッ素アクリレート単量体は、式：



[式中、Aは、水素原子、メチル基、または、フッ素原子以外のハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子）であり、

Tは、水素原子、炭素数1～30の鎖状または環状の炭化水素基、またはエステル結合を有する鎖状または環状の炭素数1～31の有機基である。]

で示される化合物である。

[0064] 炭素数1～30の鎖状または環状の炭化水素基の例は、炭素数1～30の直鎖または分岐の脂肪族炭化水素基、炭素数4～30の環状脂肪族基、炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数7～30の芳香脂肪族炭化水素基である。

[0065] エステル結合を有する鎖状または環状の炭素数1～31の有機基の例は、-

C(=O)-O-Q および-O-C(=O)-Q（ここで、Qは、炭素数1～30の直鎖または分岐の脂肪族炭化水素基、炭素数4～30の環状脂肪族基、炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数7～30の芳香脂肪族炭化水素基）である。

[0066] 非フッ素アクリレート単量体の例には、例えば、アルキル（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）アクリレートが含まれる。

[0067] 非フッ素アクリレート単量体は、アルキル（メタ）アクリレートエステルであることが好ましい。アルキル基の炭素原子の数は1～30であってよく、例えば、6～30（例えば、10～30）であってよい。非フッ素アクリレート単量体の具体例は、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレートおよびベヘニル（メタ）アクリレートである。

非フッ素アクリレート重合体は、含フッ素重合体と同様の重合方法で製造できる。

[0068] 飽和または不飽和の炭化水素系化合物は飽和の炭化水素であることが好ましい。飽和または不飽和の炭化水素系化合物において、炭素数は、15以上、好ましくは20～300、例えば25～100であってよい。飽和または不飽和の炭化水素系化合物の具体例は、パラフィンなどである。

シリコーン系化合物は、一般に、撥水剤として使用されているものである。シリコーン系化合物は、撥水性を示す化合物であれば、限定されない。

非フッ素撥水性化合物の量は、第1含フッ素重合体および第2含フッ素重合体の合計100重量部に対して、0～500重量部、例えば、5～200重量部、特に、5～100重量部であってよい。

[0069] 本発明における含フッ素重合体（第1含フッ素単量体および第2含フッ素単量体）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、懸濁重合、乳化重合が挙げられる。

[0070] 溶液重合では、重合開始剤の存在下で、単量体を有機溶媒に溶解させ、窒素置換後、30～120℃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、ベンゾイルパーオキシド、ジ-tert-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、tert-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、0.01～20重量部、例えば0.01～10重量部の範囲で用いられる。

[0071] 有機溶媒は、単量体に不活性でこれらを溶解するものであり、例えば、エステル（例えば、炭素数2～30のエステル、具体的には、酢酸エチル、酢酸ブチル）、ケトン（例えば、炭素数2～30のケトン、具体的には、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトン）、アルコール（例えば、炭素数1～30のアルコール、具体的には、イソプロピルアルコール）であってよい。有機溶媒の具体例としては、アセトン、クロロホルム、HCHC225、イソプロピルアルコール、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、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、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。有機溶媒は単量体の合計100重量部に対して、10～2000重量部、例えば、50～1000重量部の範囲で用いられる。

[0072] 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、50～80℃の範囲で1～10時間、撹拌して重合させる方法が採用される。重合開始剤は、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、tert-ブチルパーベンゾエート、1-ヒドロキシシクロヘキシルヒドロ過酸化物、3-カルボキシプロピオニル過酸化物、過酸化アセチル、アゾビスイソブチルアミジン二塩酸塩、アゾビスイソブチロニトリル、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、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、0.01～10 重量部の範囲で用いられる。

[0073] 放置安定性の優れた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、単量体 100 重量部に対して、0.5～20 重量部の範囲で用いられる。アニオン性および／またはノニオン性および／またはカチオン性の乳化剤を使用することが好ましい。単量体が完全に相溶しない場合は、これら単量体に十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。

[0074] 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。また、低分子量の単量体としては、メチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレートなどが挙げられ、単量体の総量 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。

[0075] 重合においては、連鎖移動剤を使用してもよい。連鎖移動剤の使用量に応じて、重合体の分子量を変化させることができる。連鎖移動剤の例は、ラウリルメルカプタン、チオグリコール、チオグリセロールなどのメルカプタン基含有化合物（特に、（例えば炭素数 1～30 の）アルキルメルカプタン）

、次亜リン酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウムなどの無機塩などである。連鎖移動剤の使用量は、単量体の総量 100 重量部に対して、0.01～10 重量部、例えば 0.1～5 重量部の範囲で用いてよい。

[0076] 本発明の処理剤組成物は、溶液、エマルジョン（特に、水性分散液）またはエアゾールの形態であってよいが、水性分散液であることが好ましい。処理剤組成物は、重合体（表面処理剤の活性成分）および媒体（特に、液状媒体、例えば、有機溶媒および／または水）を含んでなる。媒体の量は、例えば、処理剤組成物に対して、5～99.9 重量%、特に 10～80 重量%であってよい。

処理剤組成物において、重合体の濃度は、0.01～95 重量%、例えば 5～50 重量%であってよい。

[0077] 本発明の処理剤組成物は、従来既知の方法により被処理物に適用することができる。通常、該処理剤組成物を有機溶媒または水に分散して希釈して、浸漬塗布、スプレー塗布、泡塗布などのような既知の方法により、被処理物の表面に付着させ、乾燥する方法が採られる。また、必要ならば、適当な架橋剤と共に適用し、キュアリングを行ってもよい。さらに、本発明の処理剤組成物に、防虫剤、柔軟剤、抗菌剤、難燃剤、帯電防止剤、塗料定着剤、防シワ剤などを添加して併用することも可能である。基材と接触させる処理液における重合体の濃度は 0.01～10 重量%（特に、浸漬塗布の場合）、例えば 0.05～10 重量%であってよい。

[0078] 本発明の処理剤組成物（例えば、撥水撥油剤）で処理される被処理物としては、繊維製品、石材、フィルター（例えば、静電フィルター）、防塵マスク、燃料電池の部品（例えば、ガス拡散電極およびガス拡散支持体）、ガラス、紙、木、皮革、毛皮、石綿、レンガ、セメント、金属および酸化物、窯業製品、プラスチック、塗面、およびプラスターなどを挙げることができる。繊維製品としては種々の例を挙げることができる。例えば、綿、麻、羊毛、絹などの動植物性天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレンなどの合

成繊維、レーヨン、アセテートなどの半合成繊維、ガラス繊維、炭素繊維、アスベスト繊維などの無機繊維、あるいはこれらの混合繊維が挙げられる。

[0079] 繊維製品は、繊維、布等の形態のいずれであってもよい。

本発明の処理剤組成物は、内部離型剤あるいは外部離型剤としても使用できる。

[0080] 重合体は、繊維製品を液体で処理するために知られている方法のいずれかによって繊維状基材（例えば、繊維製品など）に適用することができる。繊維製品が布であるときには、布を溶液に浸してよく、あるいは、布に溶液を付着または噴霧してよい。処理された繊維製品は、撥油性を発現させるために、乾燥され、好ましくは、例えば、100℃～200℃で加熱される。

[0081] あるいは、重合体はクリーニング法によって繊維製品に適用してよく、例えば、洗濯適用またはドライクリーニング法などにおいて繊維製品に適用してよい。

[0082] 処理される繊維製品は、典型的には、布であり、これには、織物、編物および不織布、衣料品形態の布およびカーペットが含まれるが、繊維または糸または中間繊維製品（例えば、スライバーまたは粗糸など）であってもよい。繊維製品材料は、天然繊維（例えば、綿または羊毛など）、化学繊維（例えば、ビスコースレーヨンまたはレオセルなど）、または、合成繊維（例えば、ポリエステル、ポリアミドまたはアクリル繊維など）であってよく、あるいは、繊維の混合物（例えば、天然繊維および合成繊維の混合物など）であってよい。本発明の製造重合体は、セルロース系繊維（例えば、綿またはレーヨンなど）を疎油性および撥油性にすることにおいて特に効果的である。また、本発明の方法は一般に、繊維製品を疎水性および撥水性にする。

[0083] あるいは、繊維状基材は皮革であってよい。製造重合体を、皮革を疎水性および疎油性にするために、皮革加工の様々な段階で、例えば、皮革の湿潤加工の期間中に、または、皮革の仕上げの期間中に、水溶液または水性乳化物から皮革に適用してよい。

あるいは、繊維状基材は紙であってもよい。製造重合体を、予め形成した

紙に適用してよく、または、製紙の様々な段階で、例えば、紙の乾燥期間中に適用してもよい。

- [0084] 「処理」とは、処理剤を、浸漬、噴霧、塗布などにより被処理物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重合体が被処理物の内部に浸透するおよび／または被処理物の表面に付着する。

実施例

- [0085] 以下、実施例を挙げて本発明を詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

以下において、部または％または比は、特記しない限り、重量部または重量％または重量比を表す。

試験の手順は次のとおりである。

- [0086] シャワー撥水性試験

シャワー撥水性試験を J I S - L - 1 0 9 2 に従って行った。シャワー撥水性試験は（下記に記載されている表 1 に示されるように）撥水性 N o. によって表された。

体積が少なくとも 2 5 0 m l であるガラス漏斗、および、2 5 0 m l の水を 2 0 秒間～3 0 秒間にわたって噴霧することができるスプレーノズルを使用する。試験片フレームは、直径が 1 5 c m の金属フレームである。サイズが約 2 0 c m × 2 0 c m である 3 枚の試験片シートを準備し、シートを試験片ホルダーフレームに固定し、シートにしわがないようにする。噴霧の中心をシートの中心に置く。室温の水（2 5 0 m L）をガラス漏斗に入れ、試験片シートに（2 5 秒～3 0 秒の時間にわたって）噴霧する。保持フレームを台から取り外し、保持フレームの一方の端をつかんで、前方表面を下側にし、反対側の端を堅い物質で軽くたたく。保持フレームを 1 8 0 ° さらに回転させ、同じ手順を繰り返して、過剰な水滴を落とす。湿った試験片を、撥水性が不良から優れた順で、0、5 0、7 0、8 0、9 0 および 1 0 0 の評点をつけるために、湿潤比較標準物と比較する。結果を 3 回の測定の平均から得る。

[0087] 撥水の連続加工性

サイズが約20cm×50cmである10枚の試験片シートを準備し、所定の濃度に希釈した撥水撥油剤処理液にて連続で処理する。各シートについて前述のシャワー撥水性試験を行い評価する。

[0088] 製造例1

1000mLオートクレーブに $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{Cl})=\text{CH}_2$ ($n=2.0$) (13FClA) 108g、ラウリルアクリレート (LA) 24.0g、イソボルニルメタクリレート (IBMA) 57.7g、純水565g、水溶性グリコール系溶剤47g、ポリオキシエチレンオレイルエーテル2.5g、ポリオキシエチレンアルキルエーテル27.8g、を入れ、攪拌下に60℃で15分間、超音波で乳化分散させた。オートクレーブ内を窒素置換後、塩化ビニル (VCM) 62gを圧入充填し、アゾ基含有水溶性開始剤0.4gを添加し、60℃で20時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。重合体の組成は、仕込みモノマーの組成にほぼ一致した。

[0089] 製造例2

500mL反応フラスコに $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{Cl})=\text{CH}_2$ ($n=2.0$) (13FClA) 51.2g、ステアリルアクリレート (StA) 85.4g、純水194g水溶性グリコール系溶剤34.1g、塩化アルキルトリメチルアンモニウム6.3g、ポリオキシエチレンアルキルエーテル7.0gを入れ、攪拌下に60℃で15分間、超音波で乳化分散させた。反応フラスコ内を窒素置換後、アゾ基含有水溶性開始剤0.4g及び水9gの溶液を添加し、60℃で20時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。重合体の組成は、仕込みモノマーの組成にほぼ一致した。

[0090] 製造例3

1000mLオートクレーブに $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{Cl})=\text{CH}_2$ ($n=2.0$) (13FClA) 108g、ラウリルアクリレート (LA) 24.0g、イソボルニルメタクリレート (IBMA) 57.7g、純水565g、水溶性グリコール系溶剤47g、ポリオキシエチレンオレイルエーテル2.5g、塩化アルキルトリメチルアンモニウム3.9g、ポリオキシエチレンアルキルエーテル27.8g、を入れ、攪拌下に60℃で

15分間、超音波で乳化分散させた。オートクレーブ内を窒素置換後、塩化ビニル (VCM) 62gを圧入充填し、アゾ基含有水溶性開始剤0.4gを添加し、60℃で20時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。重合体の組成は、仕込みモノマーの組成にほぼ一致した。

[0091] 製造例 4

500mL反応フラスコに $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ($n=2.0$) (13FMA) 51.2g、ステアリルアクリレート(StA)85.4g、純水194g水溶性グリコール系溶剤34.1g、塩化アルキルトリメチルアンモニウム6.3g、ポリオキシエチレンアルキルエーテル7.0gを入れ、攪拌下に60℃で15分間、超音波で乳化分散させた。反応フラスコ内を窒素置換後、アゾ基含有水溶性開始剤0.4g及び水9gの溶液を添加し、60℃で20時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。重合体の組成は、仕込みモノマーの組成にほぼ一致した。

[0092] 製造例 5

1000mLオートクレーブに $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ($n=2.0$) (13FMA) 108g、ラウリルアクリレート (LA) 24.0g、イソボルニルメタクリレート (IBMA) 57.7g、純水565g、水溶性グリコール系溶剤47g、ポリオキシエチレンオレイルエーテル2.5g、ポリオキシエチレンアルキルエーテル27.8g、を入れ、攪拌下に60℃で15分間、超音波で乳化分散させた。オートクレーブ内を窒素置換後、塩化ビニル (VCM) 62gを圧入充填し、アゾ基含有水溶性開始剤0.4gを添加し、60℃で20時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。重合体の組成は、仕込みモノマーの組成にほぼ一致した。

[0093] 製造例 6

500mL反応フラスコにステアリルアクリレート(StA) 47.5g、純水=145g、水溶性グリコール系溶剤 15g、ソルビタンモノアルキルエステル 1.5g、ポリオキシエチレンアルキルエーテル 2g、塩化アルキルジメチルアンモニウム 1.5gを入れ、攪拌下に60℃で15分間、超音波で乳化分散させた。反応フラスコ内を窒素置換後、アゾ基含有水溶性開始剤0.5gを添加し、60℃で3時間

反応させ、重合体の水性分散液を得た。更に純水で固形分濃度を30%に調整した。

[0094] 製造例 7

500mLオートクレーブにステアリルアクリレート(StA) 35g、純水 145g、水溶性グリコール系溶剤15g、ソルビタンモノアルキルエステル 1g、ポリオキシエチレンアルキルエーテル 2g、塩化アルキルジメチルアンモニウム 2gを入れ、攪拌下に60℃で15分間、超音波で乳化分散させた。オートクレーブ内を窒素置換後、塩化ビニルを12.5g圧入で仕込み、2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン) 2塩酸塩 0.5gを添加し、60℃で3時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。更に純水で固形分濃度を30%に調整した。

[0095] 比較製造例 1

500mL反応フラスコに $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{COCH}=\text{CH}_2$ ($n=3, 2$) (NSFA) 51.2g、ステアリルアクリレート(StA)85.4g、純水194g水溶性グリコール系溶剤34.1g、塩化アルキルトリメチルアンモニウム6.3g、ポリオキシエチレンアルキルエーテル7.0gを入れ、攪拌下に60℃で15分間、超音波で乳化分散させた。反応フラスコ内を窒素置換後、アゾ基含有水溶性開始剤0.4g及び水9gの溶液を添加し、60℃で20時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。重合体の組成は、仕込みモノマーの組成にほぼ一致した。

[0096] 比較製造例 2

1000mLオートクレーブに $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ ($n=3, 2$) (NSFA) 108g、ステアリルアクリレート(StA)81.7g、純水565g、水溶性グリコール系溶剤47g、ポリオキシエチレンオレイルエーテル2.5g、ポリオキシエチレンアルキルエーテル27.8g、を入れ、攪拌下に60℃で15分間、超音波で乳化分散させた。オートクレーブ内を窒素置換後、塩化ビニル(VCM) 62gを圧入充填し、アゾ基含有水溶性開始剤0.4gを添加し、60℃で20時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。重合体の組成は、仕込みモノマーの組成にほぼ一致した。

[0097] 比較製造例 3

500 ml 反応フラスコにパラフィン(融点50℃)136.6g 純水194 g、水溶性グリコール系溶剤34.1 g、塩化アルキルトリメチルアンモニウム6.3g、ポリオキシエチレンアルキルエーテル7.0gを入れ、攪拌下に60℃で15分間、超音波で乳化分散させ、水性分散液を得た。重合体の組成は、仕込みモノマーの組成にほぼ一致した。

[0098] 実施例 1

製造例 1、2 において製造した水性液体を純水により含フッ素重合体濃度が30%固形分となるように希釈した後、50:50で混合し十分に攪拌したのち、この30%希釈液の割合が2%になるように水でさらに希釈して2.00%の試験液(100g)を調製した。10枚のPET布(500mm x 200mm)をこの試験液に連続的に浸し、マングルに通し、170℃で1分間、ピンテンターで処理した。その後撥水性試験に付した。結果を表Aに示す。濃度1.00%、1.20%および1.40%の試験液について、初期の撥水性をも測定した結果をも表Aに示す。

[0099] 実施例 2

製造例 1、2 において製造した水性液体を純水により含フッ素重合体濃度が30%固形分となるように希釈した後、30:70で混合し十分に攪拌したのち、以降は実施例 1 と同様に処理し評価した。結果を表Aに示す。

[0100] 実施例 3

製造例 2、3 において製造した水性液体を純水により含フッ素重合体濃度が30%固形分となるように希釈した後、50:50で混合し十分に攪拌したのち、以降は実施例 1 と同様に処理し評価した。結果を表Aに示す。

[0101] 実施例 4

製造例 2、3 において製造した水性液体を純水により含フッ素重合体濃度が30%固形分となるように希釈した後、70:30で混合し十分に攪拌したのち、以降は実施例 1 と同様に処理し評価した。結果を表Aに示す。

[0102] 実施例 5

製造例 4、5 において製造した水性液体を純水により含フッ素重合体濃度が 30% 固形分となるように希釈した後、50 : 50 で混合し十分に攪拌したのち、以降は実施例 1 と同様に処理し評価した。結果を表 A に示す。

[0103] 実施例 6

製造例 1、2 および 6 において製造した水性液体を純水により重合体濃度が 30% 固形分となるように希釈した後、50 : 17.5 : 32.5 で混合し十分に攪拌したのち、以降は実施例 1 と同様に処理し評価した。結果を表 A に示す。

[0104] 実施例 7

製造例 1、2 および 7 において製造した水性液体を純水により重合体濃度が 30% 固形分となるように希釈した後、50 : 25 : 25 で混合し十分に攪拌したのち、以降は実施例 1 と同様に処理し評価した。結果を表 A に示す。

[0105] 比較実施例 1

製造例 1 において製造した水性液体を純水により含フッ素重合体濃度が 30% 固形分となるように希釈した後、この 30% 希釈液の割合が 2% になるように水でさらに希釈して 2.00% の試験液 (100 g) を調製した。以降は実施例 1 と同様に処理し評価した。結果を表 A に示す。

[0106] 比較実施例 2

製造例 2 において製造した水性液体を純水により含フッ素重合体濃度が 30% 固形分となるように希釈した後、この 30% 希釈液の割合が 2% になるように水でさらに希釈して 2.00% の試験液 (100 g) を調製した。以降は実施例 1 と同様に処理し評価した。結果を表 A に示す。

[0107] 比較実施例 3

製造例 3 において製造した水性液体を純水により含フッ素重合体濃度が 30% 固形分となるように希釈した後、この 30% 希釈液の割合が 2% になるように水でさらに希釈して 2.00% の試験液 (100 g) を調製した。以降は実施例 1 と同様に処理し評価した。結果を表 A に示す。

[0108] 比較実施例 4

製造例 4 において製造した水性液体を純水により含フッ素重合体濃度が 30% 固形分となるように希釈した後、この 30% 希釈液の割合が 2% になるように水でさらに希釈して 2.00% の試験液 (100 g) を調製した。以降は実施例 1 と同様に処理し評価した。結果を表 A に示す。

[0109] 比較実施例 5

製造例 5 において製造した水性液体を純水により含フッ素重合体濃度が 30% 固形分となるように希釈した後、この 30% 希釈液の割合が 2% になるように水でさらに希釈して 2.00% の試験液 (100 g) を調製した。以降は実施例 1 と同様に処理し評価した。結果を表 A に示す。

[0110] 比較実施例 6

比較製造例 1 において製造した水性液体を純水により含フッ素重合体濃度が 30% 固形分となるように希釈した後、この 30% 希釈液の割合が 2% になるように水でさらに希釈して 2.00% の試験液 (100 g) を調製した。以降は実施例 1 と同様に処理し評価した。結果を表 A に示す。

[0111] 比較実施例 7

比較製造例 2 において製造した水性液体を純水により含フッ素重合体濃度が 30% 固形分となるように希釈した後、この 30% 希釈液の割合が 2% になるように水でさらに希釈して 2.00% の試験液 (100 g) を調製した。以降は実施例 1 と同様に処理し評価した。結果を表 A に示す。

[0112] 比較実施例 8

製造例 1 および比較製造例 3 において製造した水性液体を純水により濃度が 30% 固形分となるように希釈した後、75 : 25 で混合し十分に攪拌したのち、この 30% 希釈液の割合が 2% になるように水でさらに希釈して 2.00% の試験液 (100 g) を調製した。以降は実施例 1 と同様に処理し評価した。結果を表 A に示す。

[0113] 略号の意味は次のとおりである。

略号	化合物名・化学式
13FCIA	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{Cl})=\text{CH}_2$
13FMA	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$
LA	ラウリルアクリレート
StA	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OCOCH}=\text{CH}_2$
IBMA	イソボルニルメタクリレート
CHMA	シクロヘキシルメタクリレート
VCM	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$
NSFA	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$

[0114]

[表1]

表A

	F mono mer	塩化 ビニル	実施例						
			1	2	3	4	5	6	7
製造例1	13FCIA	有	50	30				50	50
製造例2	13FCIA	無	50	70	50	70		17.5	25
製造例3	13FCIA	有			50	30			
製造例4	13FMA	無					50		
製造例5	13FMA	有					50		
製造例6	無	無						32.5	
製造例7	無	有							25
比製例1	NSFA	無							
比製例2	NSFA	有							
比製例3	パラフィン								
長繊維 PET 450T	1枚目		100	100	100	100	100	100	100
	2枚目		100	100	100	100	100	100	100
	3枚目		100	100	100	100	100	100	100
	4枚目		100	100	100	100	100	100	100
	5枚目		100	100	100	100	100	100	100
	6枚目		85	85	85	85	85	85	85
	7枚目		70	70	70	70	50	70	70
	8枚目		70	50	70	50	50	50	70
	9枚目		0	0	0	0	0	0	0
	10枚目		0	0	0	0	0	0	0
長繊維 PET 300T	1枚目		100	100	100	100	100	100	100
	2枚目		100	100	100	100	100	100	100
	3枚目		100	100	100	100	100	100	100
	4枚目		100	100	100	100	100	100	100
	5枚目		90	90	90	90	90	90	90
	6枚目		70	70	80	80	70	70	70
	7枚目		70	50	70	50	50	70	70
	8枚目		50	50	50	50	50	50	50
	9枚目		0	0	0	0	0	0	0
	10枚目		0	0	0	0	0	0	0
長繊維 PET 300T	1.00%		70	70	80	70	70	70	70
	1.20%		90	90	100	90	80	90	90
	1.40%		100	100	100	100	100	100	100
長繊維 PET 380T	1.00%		80	80	80	80	70	80	80
	1.20%		90	90	90	90	90	90	90
	1.40%		100	100	100	100	100	100	100
長繊維 PET 190T	1.00%		80	80	80	80	70	80	80
	1.20%		90	90	90	90	80	90	90
	1.40%		100	100	100	100	100	100	100

[0115] [表2]

表A(つづき)

	F mono mer	塩化 ビニル	比較実施例							
			1	2	3	4	5	6	7	8
製造例1	I3FCIA	有	100							75
製造例2	I3FCIA	無		100						
製造例3	I3FCIA	有			100					
製造例4	I3FMA	無				100				
製造例5	I3FMA	有					100			
製造例6	無	無								
製造例7	無	有								
比製例1	NSFA	無						100		
比製例2	NSFA	有							100	
比製例3	パラフィン									25
長繊維 PET 450T	1枚目		100	100	100	100	100	100	100	100
	2枚目		100	100	100	100	100	100	100	100
	3枚目		100	100	100	90	90	95	100	80
	4枚目		90	95	90	90	90	90	90	70
	5枚目		80	80	80	80	80	75	80	50
	6枚目		70	70	70	50	70	70	70	50
	7枚目		50	50	50	0	0	50	70	50
	8枚目		50	0	50	0	0	0	50	0
	9枚目		0	0	0	0	0	0	0	0
	10枚目		0	0	0	0	0	0	0	0
長繊維 PET 300T	1枚目		100	100	100	100	100	100	100	100
	2枚目		100	85	100	85	85	85	100	100
	3枚目		100	90	100	90	90	90	100	90
	4枚目		85	85	85	80	80	85	85	80
	5枚目		80	70	80	70	70	70	80	70
	6枚目		70	60	70	60	50	60	70	50
	7枚目		60	0	60	0	0	0	60	0
	8枚目		0	0	0	0	0	0	0	0
	9枚目		0	0	0	0	0	0	0	0
	10枚目		0	0	0	0	0	0	0	0
長繊維P ET300T	1.00%		70	70	50	50	50	70	50	50
	1.20%		90	90	80	70	80	90	80	70
	1.40%		100	100	100	90	100	100	100	90
長繊維P ET380T	1.00%		70	70	80	50	70	80	70	70
	1.20%		80	90	90	70	80	90	90	80
	1.40%		90	100	100	90	100	100	100	90
長繊維P ET190T	1.00%		80	80	70	50	70	80	70	70
	1.20%		90	90	80	70	90	90	90	80
	1.40%		100	100	90	90	100	100	100	100

産業上の利用可能性

[0116] 本発明の表面処理剤組成物は、例えば、撥水撥油剤、防汚剤および汚れ脱離剤として使用できる。

請求の範囲

[請求項1]

(I) 含フッ素単量体 (a) から誘導された繰り返し単位およびハロゲン化オレフィン (b) から誘導された繰り返し単位を有する第1含フッ素重合体、

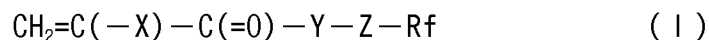
(II) 含フッ素単量体 (a) から誘導された繰り返し単位を有しており、ハロゲン化オレフィンから誘導された繰り返し単位を有しない第2含フッ素重合体、ならびに

(III) 液状媒体

を含んでなる表面処理剤組成物。

[請求項2]

含フッ素単量体 (a) が、式：



[式中、Xは、水素原子、炭素数1～21の直鎖状または分岐状のアルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、 CFX^1 X^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り；

Yは、 $-\text{O}-$ または $-\text{NH}-$ であり；

Zは、直接結合、

炭素数1～20の直鎖状または分岐状脂肪族基、

炭素数6～30の芳香族基または環状脂肪族基、

式 $-\text{R}^2(\text{R}^1)\text{N}-\text{SO}_2-$ または式 $-\text{R}^2(\text{R}^1)\text{N}-\text{CO}-$ で示される基（式中、 R^1 は、炭素数1～10のアルキル基であり、 R^2 は、炭素数1～10の直鎖アルキレン基または分岐状アルキレン基である。）、

式 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^3)\text{CH}_2-(\text{Ar}-\text{O})_p-$ （式中、 R^3 は、水素原子、または、炭素数1～10のアシル基、Arは、置換基を必要により有するアリーレン基、pは0または1を表す。）で示される基

、

式 $\text{CH}_2 - \text{Ar} - (\text{O})_q -$ (式中、Ar は、置換基を必要により有するアリーレン基、q は 0 または 1 である。) で示される基、あるいは

$-(\text{CH}_2)_m - \text{SO}_2 - (\text{CH}_2)_n -$ 基 または $-(\text{CH}_2)_m - \text{S} - (\text{CH}_2)_n -$ 基 (但し、m は 1 ~ 10、n は 0 ~ 10 である。) であり；

Rf は、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基である。]

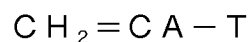
で示される化合物である請求項 1 に記載の表面処理剤組成物。

[請求項3] 含フッ素単量体 (a) が、 α 位が塩素原子で置換されているアクリレートである請求項 1 または 2 に記載の表面処理剤組成物。

[請求項4] 含フッ素単量体 (a) において、Rf の炭素数が 1 ~ 6 である請求項 2 に記載の表面処理剤組成物。

[請求項5] ハロゲン化オレフィン単量体 (b) が、塩化ビニルである請求項 1 に記載の表面処理剤組成物。

[請求項6] 第 1 含フッ素重合体および第 2 含フッ素重合体の少なくとも一方は、他の単量体 (c) から誘導された繰り返し単位を有しており、他の単量体 (c) が非フッ素非架橋性単量体 (c1) であり、非フッ素非架橋性単量体 (c1) が、式：



[式中、A は、水素原子、メチル基、または、フッ素原子以外のハロゲン原子であり、

T は、水素原子、炭素数 1 ~ 30 の鎖状または環状の炭化水素基、またはエステル結合を有する鎖状または環状の炭素数 1 ~ 31 の有機基である。]

で示される化合物である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の表面処理剤組成物。

[請求項7] 第 1 含フッ素重合体において、含フッ素単量体 (a) 100 重量部

に対して、ハロゲン化オレフィン単量体（b）の量が5～300重量部であり、必要により存在する他の単量体（c）の量が0～800重量部であり、

第2含フッ素重合体において、含フッ素単量体（a）100重量部に対して、必要により存在する他の単量体（c）の量が0～800重量部である請求項1～6のいずれかに記載の表面処理剤組成物。

[請求項8] 第1含フッ素重合体と第2含フッ素重合体の重量比が5：95～95：5である請求項1～7のいずれかに記載の表面処理剤組成物。

[請求項9] 液状媒体（III）が、水、または水と水溶性有機溶剤の混合物である請求項1～8のいずれかに記載の表面処理剤組成物。

[請求項10] ノニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤を含む水性分散液である請求項1～9のいずれかに記載の表面処理剤組成物。

[請求項11] フッ素原子を含まない撥水性化合物を含有する請求項1～10のいずれかに記載の表面処理剤組成物。

[請求項12] 表面処理剤組成物が、撥水撥油剤組成物、防汚剤組成物または汚れ脱離剤組成物である請求項1～11のいずれかに記載の表面処理剤組成物。

[請求項13] 請求項1～12のいずれかに記載の表面処理剤組成物によって処理された基材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/068625

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K3/18(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D127/02(2006.01)i, C09D133/16(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K3/18, C09D5/02, C09D127/02, C09D133/16

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2009/041648 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 02 April 2009 (02.04.2009), claims; paragraphs [0014] to [0139]; examples; table 8; examples 23, 43, 47 & EP 2204429 A1 claims; paragraphs [0018] to [0184]; examples; table 8; examples 23, 43, 47 & JP 5353701 B2 & US 2010/0179287 A1 & CN 101809112 A & KR 10-2010-0064362 A & TW 200932882 A	1-13
X	WO 2009/041650 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 02 April 2009 (02.04.2009), claims; paragraphs [0013] to [0124]; examples; table 4; examples 17 to 19 & TW 200932883 A	1-13



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

16 August 2016 (16.08.16)

Date of mailing of the international search report

23 August 2016 (23.08.16)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/068625

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-215370 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 24 September 2009 (24.09.2009), claims; paragraphs [0014] to [0138]; examples; tables 4 to 8 (Family: none)	1-13
X Y	JP 10-292265 A (Daikin Industries, Ltd.), 04 November 1998 (04.11.1998), claims; paragraphs [0006] to [0031]; examples & US 6048941 A claims; columns 1 to 7; examples	1,5-9,11-13 3
Y	JP 2015-108131 A (Daikin Industries, Ltd.), 11 June 2015 (11.06.2015), claims; paragraphs [0008] to [0037]; examples & WO 2015/060353 A1 & TW 201522388 A & KR 10-2016-0055875 A	3
Y	JP 2014-29052 A (Daikin Industries, Ltd.), 13 February 2014 (13.02.2014), claims; paragraphs [0016] to [0041]; examples & WO 2014/007343 A1 & CN 104379831 A & KR 10-2015-0021552 A & TW 201414899 A	3
A	WO 2009/104728 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 27 August 2009 (27.08.2009), entire text & JP 5577704 B2 & KR 10-2010-0115811 A & CN 101952386 A & CN 104195828 A	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09K3/18(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D127/02(2006.01)i, C09D133/16(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（I P C））

Int.Cl. C09K3/18, C09D5/02, C09D127/02, C09D133/16

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 年

国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2009/041648 A1（旭硝子株式会社）2009.04.02, 特許請求の範囲、【0 0 1 4】－【0 1 3 9】段落、実施例、表8、 例23, 43, 47 & EP 2204429 A1 特許請求の範囲、【0 0 1 8】－【0 1 8 4】段落、実施例、表8、 例23, 43, 47 & JP 5353701 B2 & US 2010/0179287 A1 & CN 101809112 A & KR 10-2010-0064362 A & TW 200932882 A	1-13

☒ 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

1 6 . 0 8 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

2 3 . 0 8 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

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）

岡山 太一郎

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

4 Z

3 8 4 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2009/041650 A1 (旭硝子株式会社) 2009.04.02, 特許請求の範囲、【0013】－【0124】段落、実施例、表4、 例17－19 & TW 200932883 A	1-13
X	JP 2009-215370 A (旭硝子株式会社) 2009.09.24, 特許請求の範囲、【0014】－【0138】段落、実施例、 表4－8 (ファミリーなし)	1-13
X Y	JP 10-292265 A (ダイキン工業株式会社) 1998.11.04, 特許請求の範囲、【0006】－【0031】、実施例 & US 6048941 A 特許請求の範囲、Column 1－7、実施例	1, 5-9, 11-13 3
Y	JP 2015-108131 A (ダイキン工業株式会社) 2015.06.11, 特許請求の範囲、【0008】－【0037】段落、実施例 & WO 2015/060353 A1 & TW 201522388 A & KR 10-2016-0055875 A	3
Y	JP 2014-29052 A (ダイキン工業株式会社) 2014.02.13, 特許請求の範囲、【0016】－【0041】、実施例 & WO 2014/007343 A1 & CN 104379831 A & KR 10-2015-0021552 A & TW 201414899 A	3
A	WO 2009/104728 A1 (ダイキン工業株式会社) 2009.08.27, 全文 & JP 5577704 B2 & KR 10-2010-0115811 A & CN 101952386 A & CN 104195828 A	1-13