

(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
2014年9月12日(12.09.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/136894 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 77/24 (2006.01) C07F 7/04 (2006.01)
C07C 31/38 (2006.01) C08G 77/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/055819
- (22) 国際出願日: 2014年3月6日(06.03.2014)
- (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 2013-044084 2013年3月6日(06.03.2013) JP
特願 2013-044085 2013年3月6日(06.03.2013) JP
特願 2013-044086 2013年3月6日(06.03.2013) JP
- (71) 出願人: ユニマテック株式会社 (UNIMATEC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1050012 東京都港区芝大門一丁目12-15 Tokyo (JP). 国立大学法人弘前大学 (HIROSAKI UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒0368560 青森県弘前市文京町1番地 Aomori (JP).
- (72) 発明者: 佐藤 勝之 (SATO Katsuyuki); 〒3191544 茨城県北茨城市磯原町上相田831-2 ユニマテック株式会社内 Ibaraki (JP). 澤田 英夫 (SAWADA Hideo); 〒0368560 青森県弘前市文京町1番地 国立大学法人弘前大学内 Aomori (JP).
- (74) 代理人: 吉田 俊夫, 外 (YOSHIDA Toshio et al.); 〒1410021 東京都品川区上大崎一丁目1-4 エスティメゾン白金台401 吉田特許事務所 Tokyo (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, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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))
— 補正された請求の範囲及び説明書 (条約第19条(1))

(54) Title: FLUORINE-CONTAINING NANOCOMPOSITE PARTICLES AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 含フッ素ナノコンポジット粒子およびその製造法

(57) Abstract: Fluorine-containing nanocomposite particles comprising a condensate of a fluorine-containing alcohol R_F-A-OH [I] (R_F is a perfluoroalkyl group or a polyfluoroalkyl group having a portion of the fluorine atoms thereof substituted with hydrogen atoms, and A is a C₁₋₆ alkylene group) and alkoxy silane; and fluorine-containing nanocomposite particles comprising a condensate of a fluorine-containing alcohol R_F'-A-OH [Ia] or HO-A-R_F'-A-OH [Ib] (R_F' is a linear or branched perfluoroalkyl group including an O, S, or N atom; R_F' is a linear or branched perfluoroalkylene group including an O, S, or N atom; and A is a C₁₋₆ alkylene group) and alkoxy silane.

(57) 要約: 含フッ素アルコール R_F-A-OH [I] (R_F はパーフルオロアルキル基またはそのフッ素原子の一部が水素原子によって置換されたポリフルオロアルキル基、A は炭素数 1~6 のアルキレン基) およびアルコキシシランの縮合体よりなる含フッ素ナノコンポジット粒子または含フッ素アルコール R_F'-A-OH [Ia] または HO-A-R_F'-A-OH [Ib] (R_F' は O、S または N 原子を含有する直鎖状または分岐状のパーフルオロアルキル基、R_F' は O、S または N 原子を含有する直鎖状または分岐状のパーフルオロアルキレン基、A は炭素数 1~6 のアルキレン基) およびアルコキシシランの縮合体よりなる含フッ素ナノコンポジット粒子。



WO 2014/136894 A1

明 細 書

発明の名称：含フッ素ナノコンポジット粒子およびその製造法 技術分野

[0001] 本発明は、含フッ素ナノコンポジット粒子およびその製造法に関する。さらに詳しくは、含フッ素アルコールを用いた含フッ素ナノコンポジット粒子およびその製造法に関する。

背景技術

[0002] 特許文献1には、多孔性および非多孔性基体の永久的な耐油および耐水表面処理のための、液状で、フッ素含有および単一成分の組成物であって、適切な安定化成分および親水性シラン成分と組み合わせて、保存安定性、疎水性、疎油性および耐塵性にすぐれた組成物が記載されている。

[0003] しかしながら、ここでは鉱物および非鉱物基体の表面処理剤の調製に際し、毒性の高いイソシアネート化合物を用いることでフッ素化合物にシリル基を導入しており、したがってその実施に際しては製造環境を整える必要がある。また、現在環境面から削減が求められているパーフルオロオクタン酸およびその前駆体である C_8 以上のパーフルオロアルキル基を有する含フッ素アルコールが用いられている。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特表2011-511113号公報
特許文献2：特許第4674604号公報
特許文献3：WO 2007/080949 A1
特許文献4：特開2008-38015号公報
特許文献5：米国特許第3,574,770号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の目的は、すぐれた撥水撥油機能を有し、さらにパーフルオロアル

キル基の炭素数が8未満のものにあつては、環境中に放出されてもパーフルオロオクタン酸等を生成させない含フッ素アルコールを用いた含フッ素ナノコンポジット粒子およびその製造法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明によって、一般式



(ここで、 R_F はパーフルオロアルキル基またはそのフッ素原子の一部が水素原子で置換されたポリフルオロアルキル基であり、Aは炭素数1~6のアルキレン基である)で表される含フッ素アルコールおよびアルコキシシランの縮合体よりなる含フッ素ナノコンポジット粒子が提供される。

[0007] かかる含フッ素ナノコンポジット粒子は、上記含フッ素アルコール [I] とアルコキシシランとを、アルカリ性または酸性触媒の存在下で縮合反応させる方法によって製造され、得られた含フッ素ナノコンポジット粒子は、撥水撥油剤等の表面処理剤の有効成分として用いられる。

[0008] また、本発明によって、一般式



または一般式



(ここで、 R_F' は0、SまたはN原子を含有する直鎖状または分岐状のパーフルオロアルキル基であり、 R_F'' は0、SまたはN原子を含有する直鎖状または分岐状のパーフルオロアルキレン基であり、Aは炭素数1~6のアルキレン基である)で表される含フッ素アルコールおよびアルコキシシランとの縮合体よりなる含フッ素ナノコンポジット粒子が提供される。

[0009] かかる含フッ素ナノコンポジット粒子は、上記含フッ素アルコール [Ia] または [Ib] とアルコキシシランとを、アルカリ性または酸性触媒の存在下で縮合反応させる方法によって製造され、得られた含フッ素ナノコンポジット粒子は、撥水撥油剤等の表面処理剤の有効成分として用いられる。

発明の効果

[0010] 本発明に係る含フッ素ナノコンポジット粒子よりなる薄膜は、良好な撥水撥油性を示すばかりではなく、この含フッ素ナノコンポジット粒子は、水、アルコール、テトラヒドロフラン等の極性溶媒中に安定して分散可能であり、例えば800℃といった高温での耐熱性にすぐれ、具体的にはコンポジット粒子径の増加や重量減の値を低下させている。また、炭素数が8未満の末端パーフルオロアルキル基にあっては、環境中に放出されてもパーフルオロオクタン酸等を生成させないため、環境汚染につながらない。

発明を実施するための形態

[0011] 含フッ素アルコール〔I〕としては、例えば一般式



n : 1~10、好ましくは1~6

j : 1~6、好ましくは2

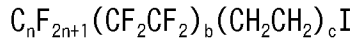
で表されるポリフルオロアルキルアルコール等が用いられる。

[0012] アルキレン基Aとしては、 $-CH_2-$ 基、 $-CH_2CH_2-$ 基等が挙げられ、かかるアルキレン基を有するパーフルオロアルキルアルコールとしては、2,2,2-トリフルオロエタノール(CF_3CH_2OH)、3,3,3-トリフルオロプロパノール($CF_3CH_2CH_2OH$)、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパノール($CF_3CF_2CH_2OH$)、3,3,4,4,4-ペンタフルオロブタノール($CF_3CF_2CH_2CH_2OH$)、2,2,3,3,4,4,5,5,5-ノナフルオロペンタノール($CF_3CF_2CF_2CF_2CH_2OH$)、3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロヘキサノール($CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CH_2OH$)、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリデカフルオロオクタノール($CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CH_2CH_2OH$)等が例示される。

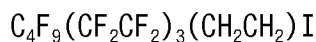
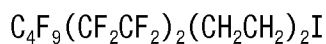
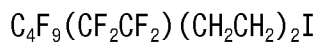
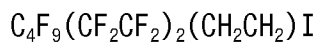
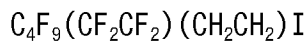
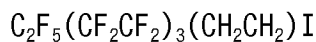
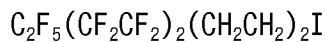
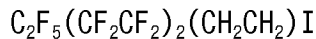
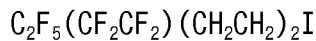
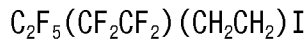
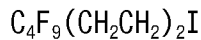
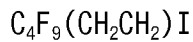
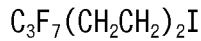
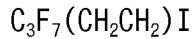
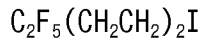
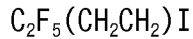
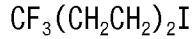
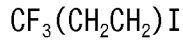
[0013] また、ポリフルオロアルキル基は、パーフルオロアルキル基の末端 $-CF_3$ 基が例えば $-CF_2H$ 基などに置き換わった基を指しており、例えば2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール($HCF_2CF_2CH_2OH$)、2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロブタノール($CF_3CHF_2CF_2CH_2OH$)、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンタノール($HCF_2CF_2CF_2CF_2CH_2OH$)等が挙げられる。

[0014] 一般式〔II〕で表されるポリフルオロアルキルアルコールは、例えば特許文献2に記載されており、次のような一連の工程を経て合成される。

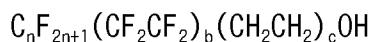
まず、一般式



で表されるポリフルオロアルキルアイオダイド、例えば



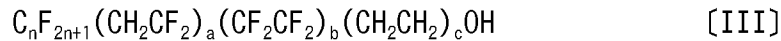
をN-メチルホルムアミド HCONH(CH₃)と反応させ、ポリフルオロアルキルアルコールとそのギ酸エステルとの混合物とした後、酸触媒の存在下でそれに加水分解反応させ、ポリフルオロアルキルアルコール



を形成させる。

[0015] 含フッ素アルコール [I] としてはまた、R_F基が炭素数3~20、好ましくは6~10のポリフルオロアルキル基で、Aが炭素数1~6、好ましくは2であるアル

キレン基である含フッ素アルコール、例えば一般式



n : 1~6、好ましくは2~4

a : 1~4、好ましくは1

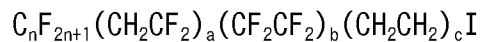
b : 0~3、好ましくは1~2

c : 1~3、好ましくは1

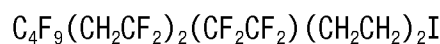
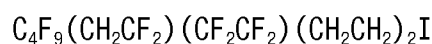
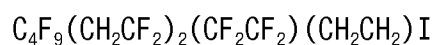
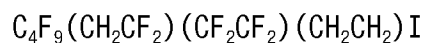
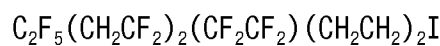
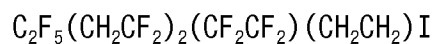
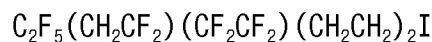
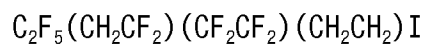
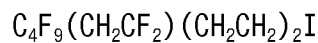
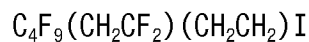
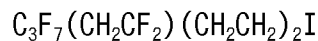
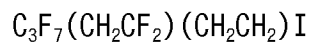
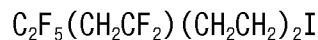
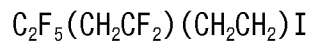
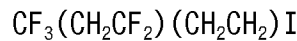
で表されるポリフルオロアルキルアルコール等が用いられる。

[0016] 一般式 [III] で表されるポリフルオロアルキルアルコールは、特許文献2に記載されており、次のような一連の工程を経て合成される。

まず、一般式

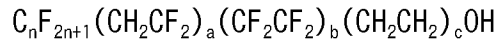


で表されるポリフルオロアルキルアイオダイド、例えば



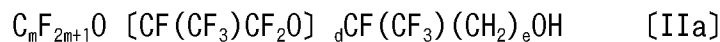
をN-メチルホルムアミド $HCONH(CH_3)$ と反応させ、ポリフルオロアルキルアル

コールとそのギ酸エステルとの混合物とした後、酸触媒の存在下でそれに加水分解反応させ、ポリフルオロアルキルアルコール



を形成させる。

- [0017] 含フッ素アルコール [Ia] としては、 R_F' 基が炭素数3~305、好ましくは8~35のパーフルオロアルキル基で、Aが炭素数1~3、好ましくは1であるアルキレン基である含フッ素アルコール、例えば一般式



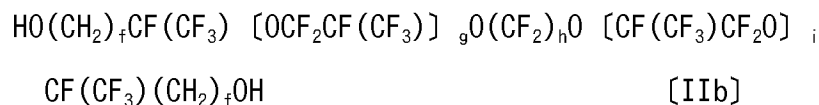
m : 1~3、好ましくは3

d : 0~100、好ましくは1~10

e : 1~3、好ましくは1

で表されるヘキサフルオロプロペンオキシドオリゴマーアルコール等が用いられる。

- [0018] また、含フッ素アルコール [Ib] としては、 R_F'' 基が炭素数5~160のパーフルオロアルキレン基であり、Aが炭素数1~3、好ましくは1のアルキレン基である含フッ素アルコール、例えば一般式



f : 1~3、好ましくは1

$g+i$: 0~50、好ましくは2~50

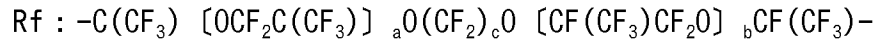
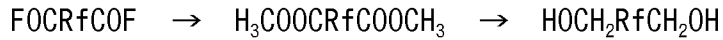
h : 1~6、好ましくは2

で表されるパーフルオロアルキレンエーテルジオール等が用いられる。

- [0019] 一般式 [IIa] で表されるヘキサフルオロプロペンオキシドオリゴマーアルコールにおいて、 $m=1$ 、 $e=1$ の化合物は特許文献3に記載されており、次のような工程を経て合成される。

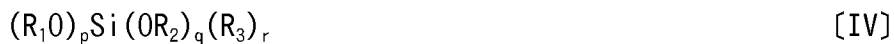
一般式 $CF_3O [CF(CF_3)CF_2O]_n CF(CF_3)COOR$ (R : アルキル基、 n : 0~12の整数) で表される含フッ素エーテルカルボン酸アルキルエステルを、水素化ホウ素ナトリウム等の還元剤を用いて還元反応させる。

[0020] さらに、一般式 [IIc] で表されるパーフルオロアルキレンエーテルジオールにおいて、 $f=1$ は特許文献4～5に記載されており、次のような一連の工程を経て合成される。



[0021] これらの含フッ素アルコールとアルコキシシランとは、アルカリ性または酸性の触媒の存在下で反応させることにより、含フッ素ナノコンポジット粒子を形成させる。

[0022] 前記アルコキシシランは、一般式



R_1, R_3 : H、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ のアルキル基またはアリール基

R_2 : $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ のアルキル基またはアリール基

ただし、 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ が共にアリール基であることはない

$p+q+r : 4$ ただし、 q は0ではない

で表され、例えばトリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリメトキシメチルシラン、トリエトキシメチルシラン、トリメトキシフェニルシラン、トリエトキシフェニルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等が用いられる。

[0023] これらの各成分は、含フッ素アルコール100重量部に対しアルコキシシランが約10～200重量部、好ましくは約50～150重量部の割合で用いられる。アルコキシシランの使用割合がこれよりも少ないと溶媒への分散性が悪くなり、一方これよりも多い割合で使用されると撥水撥油性が悪くなる。

[0024] これら各成分間の反応は、アルカリ性または酸性触媒、例えばアンモニア水あるいは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物の水溶液、または塩酸、硫酸等の存在下で、約0～100℃、好ましくは約10～30℃の温度で約0.5～48時間、好ましくは約1～10時間程度反応させることにより行われる。

[0025] 得られた含フッ素ナノコンポジット粒子中の含フッ素アルコール量は、約1

～50モル%、好ましくは約5～30モル%であり、コンポジット粒子径(動的光散乱法により測定)は約30～200nmである。

- [0026] このような含フッ素ナノコンポジットの製造の際、反応系にオルガノナノシリカ粒子を共存させて縮合反応を行うと、含フッ素アルコール-アルコキシシラン-ナノシリカ粒子の3成分からなる縮合体としての含フッ素ナノシリカコンポジット粒子を製造することができる。

実施例

- [0027] 次に、実施例について本発明を説明する。

- [0028] 参考例 1

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ [FA-4] 0.25gを30mlのメタノール中に加えて溶解させ、その溶液中にシリカゾル(日産化学製品メタノールシリカゾル; 30重量%ナノシリカ含有、平均粒子径11nm)1.67g(ナノシリカとして0.50g)およびテトラエトキシシラン(東京化成製品; 密度0.93g/ml)0.25mlを加え、マグネチックスターラで攪拌しながら、25重量%アンモニア水0.25mlを加え、5時間反応を行った。

- [0029] 反応終了後、エバポレータを用いて減圧下でメタノールおよびアンモニア水を除去し、得られた粉末を約20mlのメタノール中で一夜再分散させた。翌日遠沈管を用いて遠心分離し、上澄みを捨て、新たなメタノールを加え、リンス作業を行った。このリンス作業を3回行った後、遠沈管の口をアルミニウムホイルで覆い、70℃のオーブン中に一夜入れた。その翌日50℃の真空乾燥機に一夜入れて乾燥し、0.582g(収率71%)の白色粉末を得た。

- [0030] 得られた白色粉末の含フッ素ナノシリカコンポジットの粒子径およびそのバラツキを、25℃で固形分濃度1g/Lメタノール分散液について、動的光散乱(DLS)測定法によって測定した。また、熱重量分析(TGA)を、800℃の焼成前後について行った。その際、昇温速度は10℃/分とした。さらに、初期重量に対する焼成による減少重量の百分率も算出した。

- [0031] さらに、固形分濃度1重量%で分散させたコンポジット粒子の水 [H_2O]、メ

タノール [MeOH]、エタノール [EtOH]、1,2-ジクロロエタン [DCE] およびテトラヒドロフラン [THF] に対する分散性を目視で観察し、次の評価基準にしたがって評価した。

○：均一に分散して、分散液は透明

△：やや分散して、分散液は白濁

×：分散せず、分散媒中に沈殿

[0032] 参考例 2～5

参考例 1 において、25重量%アンモニア水が種々に変更された。

[0033] 参考例 6～10

参考例 1～5 において、含フッ素アルコールとして $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ [FA-6] ; $\text{C}_2\text{F}_5(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{OH}$ が同量(0.25g)用いられた。

[0034] 参考例 11～15

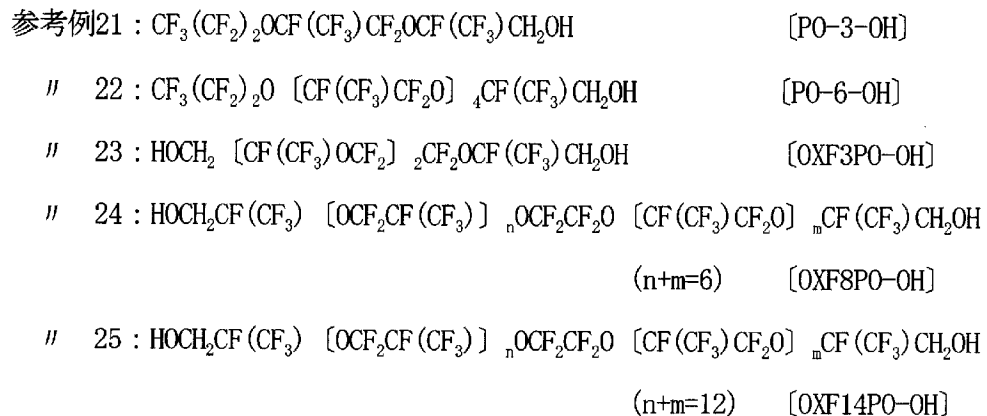
参考例 1～5 において、含フッ素アルコールとして $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ [FA-8] ; $\text{C}_2\text{F}_5(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{OH}$ が同量(0.25g)用いられた。

[0035] 参考例 16～20

参考例 1～5 において、含フッ素アルコールとして $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ [DTFA] ; $\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2\text{CF}_2)(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{OH}$ が同量(0.25g)用いられた。

[0036] 参考例 21～25

参考例 2 において、含フッ素アルコールとして次のような化合物が同量(0.25g)用いられた。



[0037] 以上の各参考例におけるアンモニア水量、回収量、収率および各種測定結

果は、次の表 1 に示される。また、その分散性評価は、表 2 に示される。

なお、収率は、テトラアルコキシシランが自己縮合反応し、3次元のシロキサン結合Si-Oを形成させ、その内の -O-Si-O- [SiO₂] 骨格を生成するものとして、下記計算式より求めた。なお、シリカが用いられない場合には、C=0として計算される。

$$\text{収率(\%)} = A / [B + C + (D \times E \times F / G)] \times 100$$

A : 生成コンポジット重量(g)

B : 含フッ素アルコール重量(g)

C : シリカ重量(g)

D : テトラアルコキシシラン容量(ml)

E : テトラアルコキシシラン密度(g/ml)

F : テトラアルコキシシラン由来のSiO₂モル重量
(g/モル)

G : テトラアルコキシシランモル重量(g/モル)

表1

参考例	aq、NH ₃ (ml)	回収量 (g)	収率 (%)	含フッ素ナノシリカ		重量減 (%)
				コンポジット粒子径(nm)		
				焼成前	800°C焼成後	
1	0.25	0.582	71	36.8± 9.9	39.0± 3.1	7
2	0.50	0.559	68	30.1± 7.3	39.5± 9.9	7
3	1.0	0.352	43	69.1±13.9	45.3±10.9	7
4	2.0	0.419	51	41.5±10.2	42.6± 9.2	7
5	4.0	0.571	70	34.0± 7.6	139.8±25.5	7
6	0.25	0.500	61	35.3± 8.3	53.3±11.4	8
7	0.50	0.580	71	40.5±11.3	40.5±12.0	6
8	1.0	0.590	72	40.5±13.0	62.3±18.5	6
9	2.0	0.488	60	105.3±19.0	97.5±30.2	7
10	4.0	0.426	52	45.4±13.2	60.9±17.1	6
11	0.25	0.521	64	41.7±13.7	81.7±21.6	7
12	0.50	0.481	59	28.2± 6.0	32.2± 9.8	6
13	1.0	0.475	58	56.6±11.5	53.7±10.2	6
14	2.0	0.516	63	53.6±11.4	55.1±14.5	6
15	4.0	0.565	69	39.7± 9.2	35.4±12.8	7
16	0.25	0.580	71	54.5±19.3	71.9±15.3	7
17	0.50	0.604	74	44.3±13.8	46.2±10.4	7
18	1.0	0.523	64	55.6±12.3	53.1±14.7	8
19	2.0	0.504	62	53.6±10.3	54.0±12.9	6
20	4.0	0.578	71	63.6±14.1	72.0±15.5	6
21	0.5	0.556	68	42.2± 4.2	35.2± 8.4	5
22	0.5	0.580	71	130.5±27.5	29.8± 5.8	7
23	0.5	0.466	57	55.5± 7.9	23.7± 7.1	5
24	0.5	0.359	44	96.9±10.9	30.0± 6.9	11
25	0.5	0.507	62	90.8±14.8	47.2± 9.7	20

表 2

例	H ₂ O	MeOH	EtOH	DCE	THF
参考例 1	△	○	○	○	○
〃 2	○	○	○	○	○
〃 3	○	○	○	○	○
〃 4	○	○	○	○	○
〃 5	○	○	○	○	○
〃 6	○	○	○	○	○
〃 7	○	○	○	○	○
〃 8	△	○	○	○	○
〃 9	○	○	○	○	○
〃 10	○	○	○	○	○
〃 11	○	○	○	○	○
〃 12	○	○	○	○	○
〃 13	○	○	○	○	○
〃 14	○	○	○	○	○
〃 15	○	○	○	○	○
〃 16	○	○	○	○	○
〃 17	○	○	○	○	○
〃 18	○	○	○	○	○
〃 19	○	○	○	○	○
〃 20	○	○	○	○	○
〃 21	○	○	○	○	○
〃 22	○	○	○	○	○
〃 23	○	○	○	○	○
〃 24	○	○	○	○	○
〃 25	○	○	○	○	○

[0038] 実施例 1 ~ 3

参考例 13～15において、メタノールシリカゾルが用いられなかった。

[0039] 実施例 4～6

参考例 18～20において、メタノールシリカゾルが用いられなかった。

[0040] 実施例 7～9

参考例 21において、メタノールシリカゾルが用いられず、25%アンモニア水量が種々変更して用いられた。

[0041] 実施例 10～12

参考例 22において、メタノールシリカゾルが用いられず、25%アンモニア水量が種々変更して用いられた。

[0042] 実施例 13

参考例 23において、メタノールシリカゾルが用いられず、25%アンモニア水量が4.0mlに変更して用いられた。

[0043] 実施例 14

参考例 24において、メタノールシリカゾルが用いられず、25%アンモニア水量が4.0mlに変更して用いられた。

[0044] 実施例 15

参考例 25において、メタノールシリカゾルが用いられず、25%アンモニア水量が4.0mlに変更して用いられた。

[0045] 以上の各実施例におけるアンモニア水量、生成含フッ素ナノコンポジット粒子、回収量、収率および各種測定結果は、次の表3に示される。また、その分散性評価は表4に示される。

表3

実施例	aq、NH ₃ (ml)	回収量 (g)	収率 (%)	含フッ素ナノ		重量減 (%)
				コンポジット粒子径 (nm)		
				焼成前	800°C焼成後	
1	1.0	0.065	20	54.5±12.0	16.6± 3.8	18
2	2.0	0.059	19	21.1± 6.0	26.4± 6.0	17
3	4.0	0.065	20	37.3± 8.1	49.6±11.2	17
4	1.0	0.072	23	41.0± 8.7	16.3± 3.9	17
5	2.0	0.044	14	47.5±10.1	24.4± 5.7	20
6	4.0	0.069	22	81.5±14.5	24.2± 5.6	25
7	1.0	0.073	23	48.3± 4.8	34.2± 4.4	16
8	2.0	0.073	23	53.1± 5.1	38.0± 9.2	12
9	4.0	0.067	21	45.1± 6.5	51.1±16.8	12
10	1.0	0.070	22	141.5±31.8	26.6± 6.3	16
11	2.0	0.048	15	80.2±31.2	80.5±21.2	13
12	4.0	0.063	20	69.2±10.1	69.4±12.5	12
13	4.0	0.051	16	60.5±12.4	55.1±12.1	12
14	4.0	0.063	20	55.7± 8.9	65.4±12.1	13
15	4.0	0.171	54	63.2± 6.7	53.5± 7.8	—

表4

実施例	H ₂ O	MeOH	EtOH	DCE	THF
1	○	○	○	○	○
2	○	○	○	○	○
3	△	○	○	○	○
4	○	○	○	○	○
5	○	○	○	○	○
6	○	○	○	○	○
7	○	○	○	○	○

8	○	○	○	○	○
9	○	○	○	○	○
10	○	○	○	○	○
11	△	○	○	○	○
12	○	○	○	○	○
13	○	○	○	○	○
14	△	○	○	○	○
15	○	○	○	○	○

[0046] 参考例 3 1 ~ 5 5

前記参考例 1 ~ 2 5 で得られた焼成前の含フッ素ナノシリカコンポジット粒子のメタノール分散液(粒子濃度5g/L)を、ガラスプレパレートにディッピングし、室温下で乾燥させ、得られた薄層表面に室温条件下で4 μ lの液滴を静かに接触させ、n-ドデカンまたは水に付着した液滴の接触角(単位:°)を、 $\theta/2$ 法により接触角計(協和界面化学製DropMaster 300)で測定した。なお、水については経時的な測定が行われた。得られた結果は、次の表5に示される。

表 5

例	コンポジット	ドデカン	水 (経過時間 : 分)						
			0	5	10	15	20	25	30
参考例31	参考例 1	35	21	10	0	0	0	0	0
" 32	" 2	7	22	17	15	13	11	10	7
" 33	" 3	4	7	0	0	0	0	0	0
" 34	" 4	0	7	0	0	0	0	0	0
" 35	" 5	0	0	0	0	0	0	0	0
" 36	" 6	49	28	0	0	0	0	0	0
" 37	" 7	46	48	27	26	24	20	20	17
" 38	" 8	16	19	19	16	14	13	10	8
" 39	" 9	14	11	0	0	0	0	0	0
" 40	" 10	19	16	7	0	0	0	0	0
" 41	" 11	114	37	34	33	31	30	30	28
" 42	" 12	108	61	58	52	49	46	45	41
" 43	" 13	123	59	17	0	0	0	0	0
" 44	" 14	125	23	13	10	8	0	0	0
" 45	" 15	127	91	18	4	0	0	0	0
" 46	" 16	82	30	21	20	14	9	0	—
" 47	" 17	71	64	61	58	56	55	52	52
" 48	" 18	55	79	77	75	68	61	58	52
" 49	" 19	80	95	75	63	57	50	47	42
" 50	" 20	47	113	82	72	64	57	53	49
" 51	" 21	72	23	0	0	0	0	0	0
" 52	" 22	62	0	0	0	0	0	0	0
" 53	" 23	49	18	0	0	0	0	0	0
" 54	" 24	51	24	11	0	0	0	0	0
" 55	" 25	66	17	0	0	0	0	0	0

[0047] 実施例 2 1 ~ 3 5

前記実施例 1 ～ 15 で得られた焼成前の含フッ素ナノコンポジット粒子について、参考例 31 ～ 55 と同様にして、接触角の測定が行われた。得られた結果は、次の表 6 に示される。

表 6

例	コンポジット	ドデカン	水 (経過時間 : 分)						
			0	5	10	15	20	25	30
実施例 21	実施例 1	50	52	48	45	38	34	29	25
” 22	” 2	45	62	54	47	44	37	33	25
” 23	” 3	43	35	29	26	22	18	14	9
” 24	” 4	98	81	69	61	57	53	50	44
” 25	” 5	73	86	69	51	45	36	28	22
” 26	” 6	43	61	51	48	44	36	29	24
” 27	” 7	42	27	17	17	17	15	15	14
” 28	” 8	51	30	25	23	23	22	20	19
” 29	” 9	34	23	0	0	0	0	0	0
” 30	” 10	59	43	18	15	13	13	12	11
” 31	” 11	64	51	37	35	35	34	31	31
” 32	” 12	61	34	28	27	24	24	23	23
” 33	” 13	54	33	12	11	10	10	9	8
” 34	” 14	63	90	42	40	40	38	37	37
” 35	” 15	64	91	47	45	44	42	42	42

請求の範囲

[請求項1]

一般式



(ここで、 R_F はパーフルオロアルキル基またはそのフッ素原子の一部が水素原子によって置換されたポリフルオロアルキル基であり、 A は炭素数1~6のアルキレン基である)で表される含フッ素アルコールおよびアルコキシシランの縮合体よりなる含フッ素ナノコンポジット粒子。

[請求項2]

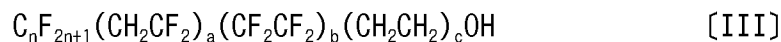
一般式 [I] で表される含フッ素アルコールとして、一般式



(ここで、 n は1~10、 j は1~6の整数である)で表されるポリフルオロアルキルアルコールが用いられた請求項1記載の含フッ素ナノコンポジット粒子。

[請求項3]

一般式 [I] で表される含フッ素アルコールとして、一般式



(ここで、 n は1~6、 a は1~4、 b は0~3、 c は1~3の整数である)で表されるポリフルオロアルキルアルコールが用いられた請求項1記載の含フッ素ナノコンポジット粒子。

[請求項4]

アルコキシシランが、一般式



(ここで、 R_1 、 R_3 はそれぞれ水素原子、炭素数1~6のアルキル基またはアリール基であり、 R_2 は炭素数1~6のアルキル基またはアリール基であり、ただし R_1 、 R_2 、 R_3 は共にアリール基であることはなく、 $p+q+r$ は4であり、ただし q は0ではない)で表わされるシラン誘導体である請求項1記載の含フッ素ナノコンポジット粒子。

[請求項5]

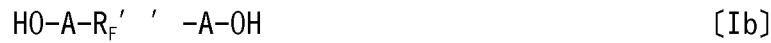
請求項1記載の含フッ素アルコール [I] とアルコキシシランとを、アルカリ性または酸性触媒の存在下で縮合反応させることを特徴とする含フッ素ナノコンポジット粒子の製造法。

[請求項6]

一般式



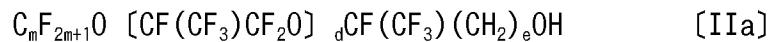
または一般式



(ここで、 R_F' は0、SまたはN原子を含有する直鎖状または分岐状のパーフルオロアルキル基であり、 R_F'' は0、SまたはN原子を含有する直鎖状または分岐状のパーフルオロアルキレン基であり、Aは炭素数1~6のアルキレン基である)で表される含フッ素アルコールおよびアルコキシシランの縮合体よりなる含フッ素ナノコンポジット粒子。

[請求項7]

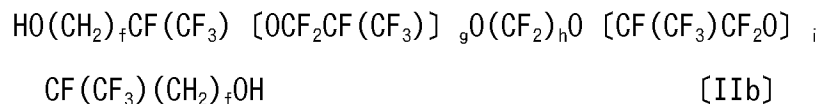
一般式 [Ia] で表される含フッ素アルコールとして、一般式



(ここで、mは1~3、dは0~100、eは1~3の整数である)で表されるヘキサフルオロプロペンオキシドオリゴマーアルコールが用いられた請求項6記載の含フッ素ナノコンポジット粒子。

[請求項8]

一般式 [Ib] で表される含フッ素アルコールとして、一般式



(ここで、fは1~3、g+iは0~50、hは1~6の整数である)で表されるパーフルオロアルキレンエーテルジオールが用いられた請求項6記載の含フッ素ナノコンポジット粒子。

[請求項9]

アルコキシシランが、一般式



(ここで、 R_1 、 R_3 はそれぞれ水素原子、炭素数1~6のアルキル基またはアリール基であり、 R_2 は炭素数1~6のアルキル基またはアリール基であり、ただし R_1 、 R_2 、 R_3 は共にアリール基であることはなく、 $p+q+r$ は4であり、ただしqは0ではない)で表わされるシラン誘導体である請求項6記載の含フッ素ナノコンポジット粒子。

[請求項10]

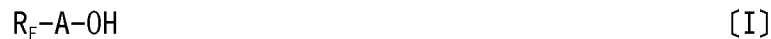
請求項6記載の含フッ素アルコール [Ia] または [Ib] とアルコキ

シシランとを、アルカリ性または酸性触媒の存在下で縮合反応させることを特徴とする含フッ素ナノコンポジット粒子の製造法。

[請求項11] 請求項6記載の含フッ素ナノコンポジット粒子を有効成分とする表面処理剤。

補正された請求の範囲
[2014年6月26日(26.06.2014)国際事務局受理]

[請求項1] (補正後) 一般式



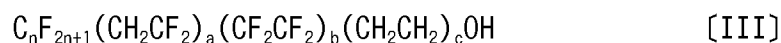
(ここで、 R_F はパーフルオロアルキル基またはそのフッ素原子の一部が水素原子によって置換されたポリフルオロアルキル基であり、 A は炭素数1~6のアルキレン基である)で表される含フッ素アルコールおよびアルコキシシランを、アンモニア水触媒の存在下で縮合反応させることを特徴とする含フッ素ナノコンポジット粒子の製造法。

[請求項2] (補正後) 一般式 [I] で表される含フッ素アルコールとして、一般式



(ここで、 n は1~10、 j は1~6の整数である)で表されるポリフルオロアルキルアルコールが用いられる請求項1記載の含フッ素ナノコンポジット粒子の製造法。

[請求項3] (補正後) 一般式 [I] で表される含フッ素アルコールとして、一般式



(ここで、 n は1~6、 a は1~4、 b は0~3、 c は1~3の整数である)で表されるポリフルオロアルキルアルコールが用いられる請求項1記載の含フッ素ナノコンポジット粒子の製造法。

[請求項4] (補正後) アルコキシシランが、一般式

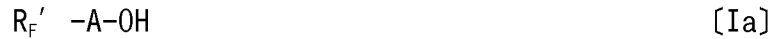


(ここで、 R_1 、 R_3 はそれぞれ水素原子、炭素数1~6のアルキル基またはアリール基であり、 R_2 は炭素数1~6のアルキル基またはアリール基であり、ただし R_1 、 R_2 、 R_3 は共にアリール基であることはなく、 $p+q+r$ は4であり、ただし q は0ではない)で表わされるシラン誘導体である請求項1記載の含フッ素ナノコンポジット粒子の製造法。

[請求項5] (補正後) 含フッ素アルコール [I] とアルコキシシランとを、10

～30℃の反応温度で縮合反応させる請求項1記載の含フッ素ナノコンポジット粒子の製造法。

[請求項6] (補正後) 一般式

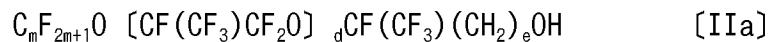


または一般式



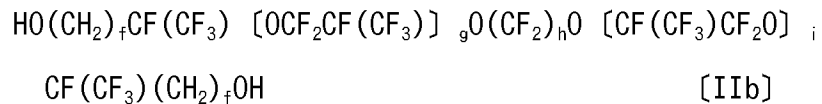
(ここで、 R_F' は0、SまたはN原子を含有する直鎖状または分岐状のパーフルオロアルキル基であり、 R_F'' は0、SまたはN原子を含有する直鎖状または分岐状のパーフルオロアルキレン基であり、Aは炭素数1～6のアルキレン基である)で表される含フッ素アルコールおよびアルコキシシランを、アンモニア水触媒の存在下で縮合反応させることを特徴とする含フッ素ナノコンポジット粒子の製造法。

[請求項7] (補正後) 一般式 [Ia] で表される含フッ素アルコールとして、一般式



(ここで、mは1～3、dは0～100、eは1～3の整数である)で表されるヘキサフルオロプロペンオキシドオリゴマーアルコールが用いられる請求項6記載の含フッ素ナノコンポジット粒子の製造法。

[請求項8] (補正後) 一般式 [Ib] で表される含フッ素アルコールとして、一般式



(ここで、fは1～3、g+iは0～50、hは1～6の整数である)で表されるパーフルオロアルキレンエーテルジオールが用いられる請求項6記載の含フッ素ナノコンポジット粒子の製造法。

[請求項9] (補正後) アルコキシシランが、一般式



(ここで、 R_1 、 R_3 はそれぞれ水素原子、炭素数1～6のアルキル基または

アリール基であり、 R_2 は炭素数1~6のアルキル基またはアリール基であり、ただし R_1 、 R_2 、 R_3 は共にアリール基であることはなく、 $p+q+r$ は4であり、ただし q は0ではない)で表わされるシラン誘導体である請求項6記載の含フッ素ナノコンポジット粒子の製造法。

[請求項10] (補正後) 含フッ素アルコール〔Ia〕または〔Ib〕とアルコキシシランとを、10~30°Cの反応温度で縮合反応させる含フッ素ナノコンポジット粒子の製造法。

[請求項11] (補正後) 請求項6記載の方法で製造された含フッ素ナノコンポジット粒子を有効成分とする撥水撥油剤。

条約第19条(1)に基づく説明書

引用された文献1～2には、含フッ素アルコールおよびアルコキシシランを縮合反応させるに際し、アンモニア水触媒を用いることについては何らの教示も示唆もない。本願発明においては、アンモニア水触媒を用いることにより、10～30℃という低温での反応を可能とする。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/055819

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G77/24(2006.01)i, C07C31/38(2006.01)i, C07F7/04(2006.01)i, C08G77/18(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)
C08G77/24, C07C31/38, C07F7/04, C08G77/18, B82Y30/00, B82Y40/00, C09D1/00-201/00

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-285111 A (Arakawa Chemical Industries, Ltd.), 14 October 2004 (14.10.2004), claim 1; paragraphs [0011], [0013], [0019], [0038]; examples (Family: none)	1-11
X A	JP 5-186719 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 27 July 1993 (27.07.1993), claim 1; paragraphs [0007], [0008]; examples (Family: none)	1, 2, 4, 5 3, 6-11
A	JP 2004-244428 A (Arakawa Chemical Industries, Ltd.), 02 September 2004 (02.09.2004), entire text (Family: none)	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 13 May, 2014 (13.05.14)	Date of mailing of the international search report 20 May, 2014 (20.05.14)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/055819

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/105633 A1 (Unimatec Co., Ltd.), 20 September 2007 (20.09.2007), entire text & JP 4674604 B & US 2009/0036706 A1 & EP 1995228 A1 & DE 602007014332 D & CA 2643067 A & CN 101400633 A	1-11
A	JP 2002-514260 A (Ameron International Corp.), 14 May 2002 (14.05.2002), entire text & US 6013752 A & EP 1716827 A2	1-11
A	JP 2008-514744 A (Evonik Degussa GmbH), 08 May 2008 (08.05.2008), entire text & EP 1812498 A2 & WO 2006/032512 A2 & DE 102004046385 A & KR 10-2007-0059172 A & CN 101052667 A	1-11
A	JP 61-103930 A (Dow Corning Corp.), 22 May 1986 (22.05.1986), entire text & US 4554296 A & EP 179598 A2 & DE 3578631 D & CA 1246286 A	1-11
A	JP 2006-143731 A (Clariant Produkte (Deutschland) GmbH), 08 June 2006 (08.06.2006), entire text & US 2006/0111581 A1 & EP 1659126 A1	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C08G77/24(2006.01)i, C07C31/38(2006.01)i, C07F7/04(2006.01)i, C08G77/18(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C08G77/24, C07C31/38, C07F7/04, C08G77/18, B82Y30/00, B82Y40/00, C09D1/00-201/00

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 1971-2014年
 日本国実用新案登録公報 1996-2014年
 日本国登録実用新案公報 1994-2014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）
 JSTPlus(JDreamIII)、JST7580(JDreamIII)

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	JP 2004-285111 A（荒川化学工業株式会社）2004. 10. 14, 【請求項1】、【0011】、【0013】、【0019】、【0038】、実施例（ファミリーなし）	1-11
X A	JP 5-186719 A（日立化成工業株式会社）1993. 07. 27, 【請求項1】、【0007】、【0008】、実施例（ファミリーなし）	1, 2, 4, 5 3, 6-11
A	JP 2004-244428 A（荒川化学工業株式会社）2004. 09. 02, 全文（ファミリーなし）	1-11

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	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 13. 05. 2014	国際調査報告の発送日 20. 05. 2014
----------------------------	----------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/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） 繁田 えい子 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J	5 2 8 2
--	--	-----	---------

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 請求項の番号
A	WO 2007/105633 A1 (ユニマテック株式会社) 2007. 09. 20, 全文 & JP 4674604 B & US 2009/0036706 A1 & EP 1995228 A1 & DE 602007014332 D & CA 2643067 A & CN 101400633 A	1-11
A	JP 2002-514260 A (アメロン インターナショナル コーポレイション) 2002. 05. 14, 全文 & US 6013752 A & EP 1716827 A2	1-11
A	JP 2008-514744 A (エボニック デグサ ゲーエムベーハー) 2008. 05. 08, 全文 & EP 1812498 A2 & WO 2006/032512 A2 & DE 102004046385 A & KR 10-2007-0059172 A & CN 101052667 A	1-11
A	JP 61-103930 A (ダウ コーニング コーポレーション) 1986. 05. 22, 全文 & US 4554296 A & EP 179598 A2 & DE 3578631 D & CA 1246286 A	1-11
A	JP 2006-143731 A (クラリアント・プロドゥクテ・(ドイチュラント)・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュレンクテル・ハフツング) 2006. 06. 08, 全文 & US 2006/0111581 A1 & EP 1659126 A1	1-11