

(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
2020年4月2日(02.04.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/067448 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 297/02 (2006.01) C09K 3/18 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/038215

(22) 国際出願日: 2019年9月27日(27.09.2019)

(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 2018-185450 2018年9月28日(28.09.2018) JP
特願 2019-030557 2019年2月22日(22.02.2019) JP

(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12号梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者: 塩谷 優子 (SHIOTANI, Yuko); 〒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 ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 吉田 知弘 (YOSHIDA, Tomohiro); 〒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 ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 川部 琢磨 (KAWABE, Takuma); 〒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 ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 山本 育

男(YAMAMOTO, Ikuo); 〒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 ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 山尾 憲人, 外 (YAMAO, Norihito 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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,

(54) Title: NON-FLUORINATED BLOCK COPOLYMER

(54) 発明の名称: 非フッ素ブロック共重合体

(57) Abstract: Provided is a non-fluorinated block copolymer comprising at least one block segment (A), wherein the block segment (A) comprises a repeating unit formed from one or more types of acrylic monomer having a long-chain hydrocarbon group containing 7-40 carbon atoms, and the block copolymer imparts superior liquid repellency to a base material such as fibers. The non-fluorinated block copolymer preferably contains a segment (B) constituted by at least one of: (B1) a block segment comprising a repeating unit, different from that of segment (A), that is formed from an acrylic monomer having a long-chain hydrocarbon group comprising 7-40 carbon atoms; (B2) a block segment comprising a repeating unit formed from an acrylic monomer not having a long-chain hydrocarbon group; and (B3) a random segment formed from at least two types of acrylic monomers.

(57) 要約: 少なくとも1つのブロックセグメント(A)を有する非フッ素ブロック共重合体であって、ブロックセグメント(A)は、炭素数7~40の長鎖炭化水素基を有する1種または2種以上のアクリル単量体から形成された繰り返し単位を有する非フッ素ブロック共重合体は、繊維などの基材に、優れた撥液性を与える。非フッ素ブロック共重合体は、(B1)セグメント(A)とは異なる炭素数7~40の長鎖炭化水素基を有するアクリル単量体から形成された繰り返し単位を有するブロックセグメント、(B2)長鎖炭化水素基を有しないアクリル単量体から形成された繰り返し単位を有するブロックセグメント、(B3)少なくとも2種のアクリル単量体から形成されたランダムセグメント、の少なくとも1つであるセグメント(B)を有することが好ましい。

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：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：非フッ素ブロック共重合体

技術分野

[0001] 本開示は、フッ素原子を含まない非フッ素ブロック共重合体に関する。

背景技術

[0002] 従来、フッ素化合物を含んでなる含フッ素撥水撥油剤が知られている。この撥水撥油剤は、繊維製品などの基材に処理すると、良好な撥水撥油性を示す。

さらに、含フッ素ブロック重合体が撥液性を向上させることが知られている。

一方、フッ素を含まないアクリル系ブロック共重合体が報告されている。しかし、親水性単量体のブロックを有するブロック共重合体についての報告がほとんどであり、ブロック共重合体が撥液性を向上させるという記述は見られない。

[0003] 特許文献1（特開2004-124088号公報）は、親水性ポリマー成分（例えば、ポリ（エチレンオキシド））および疎水性ポリマー成分（例えば、メソゲン側鎖または長鎖アルキル側鎖を有するポリ（メタクリレート））を有するブロック共重合体を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2004-124088号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本開示の目的は、優れた撥液性を与える、フッ素原子を含まないブロック共重合体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示は、

少なくとも1つのブロックセグメント（A）を有する非フッ素ブロック共重合体であって、

ブロックセグメント（A）は、炭素数7～40の長鎖炭化水素基を有するアクリル単量体から形成された繰り返し単位を有する非フッ素ブロック共重合体を提供する。

[0007] 加えて、本開示は、

長鎖炭化水素基を有するアクリル単量体または長鎖炭化水素基を有しないアクリル単量体の一方を重合させる第一段目の重合工程と、次に長鎖炭化水素基を有するアクリル単量体または長鎖炭化水素基を有しないアクリル単量体の他方を重合させる第二段目の重合工程によって非フッ素ブロック共重合体を製造する非フッ素ブロック共重合体の製造方法を提供する。

[0008] さらに、本開示は、

（1）前記の非フッ素ブロック共重合体、および

（2）液状媒体であって、有機溶媒であるか、あるいは水、有機溶媒または水と有機溶媒の混合物である液状媒体を含んでなる表面処理剤を提供する。

[0009] 本開示の好ましい態様は次のとおりである。

[1]

少なくとも1つのブロックセグメント（A）を有する非フッ素ブロック共重合体であって、

ブロックセグメント（A）は、炭素数7～40の長鎖炭化水素基を有する1種または2種以上のアクリル単量体から形成された繰り返し単位を有する非フッ素ブロック共重合体。

[2]

非フッ素ブロック共重合体は、ブロックセグメント（A）とは異なるセグメント（B）を有し、セグメント（B）は、

（B1）セグメント（A）とは異なる炭素数7～40の長鎖炭化水素基を有するアクリル単量体から形成された繰り返し単位を有するブロックセグメン

ト、

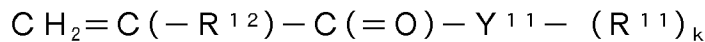
(B 2) 長鎖炭化水素基を有しないアクリル単量体から形成された繰り返し単位を有するブロックセグメント、

(B 3) 少なくとも2種のアクリル単量体から形成されたランダムセグメント、

の少なくとも1つを有する[1]に記載の非フッ素ブロック共重合体。

[0010] [3]

長鎖炭化水素基を有するアクリル単量体が、式：



[式中、 R^{11} は、炭素数7～40の炭化水素基であり、

R^{12} は、水素原子、一価の有機基、またはフッ素原子を除くハロゲン原子であり、

Y^{11} は、2～4価の炭素数1の炭化水素基、 $\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}$ 、 —O— 、 $\text{—C}(=\text{O})\text{—}$ 、 $\text{—S}(=\text{O})_2\text{—}$ または —NH— から選ばれる少なくとも1つ以上で構成される基（炭化水素基のみの場合を除く）であり、

k は1～3である。]

で示される単量体である[1]または[2]に記載の非フッ素ブロック共重合体。

[0011] [4]

長鎖炭化水素基を有するアクリル単量体において、

Y^{11} は、 $\text{—Y}'\text{—}$ 、 $\text{—Y}'\text{—Y}'\text{—}$ 、 $\text{—Y}'\text{—C}(=\text{O})\text{—}$ 、 $\text{—C}(=\text{O})\text{—Y}'\text{—}$ 、 $\text{—Y}'\text{—C}(=\text{O})\text{—Y}'\text{—}$ 、 $\text{—Y}'\text{—R}'\text{—}$ 、 $\text{—Y}'\text{—R}'\text{—Y}'\text{—}$ 、 $\text{—Y}'\text{—R}'\text{—Y}'\text{—C}(=\text{O})\text{—}$ 、 $\text{—Y}'\text{—R}'\text{—C}(=\text{O})\text{—Y}'\text{—}$ 、 $\text{—Y}'\text{—R}'\text{—Y}'\text{—C}(=\text{O})\text{—Y}'\text{—}$ 、または $\text{—Y}'\text{—R}'\text{—Y}'\text{—R}'\text{—}$

[式中、 Y' はそれぞれ独立して、直接結合、 —O— 、 —NH— または $\text{—S}(=\text{O})_2\text{—}$ であり、

R' はそれぞれ独立して、 $\text{—(CH}_2)_m\text{—}$ (m は1～5の整数である)、炭素

数 1 ～ 5 の不飽和結合を有する直鎖状の炭化水素基、炭素数 1 ～ 5 の枝分かれ構造を有する炭化水素基、または $-(CH_2)_l-C_6H_4-(CH_2)_l-$ (l はそれぞれ独立して 0 ～ 5 の整数であり、 $-C_6H_4-$ はフェニレン基である) である。]

である [3] に記載の非フッ素ブロック共重合体。

[5]

Y^{11} は、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-NH-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-C(=O)-O-$ 、 $-NH-C(=O)-NH-$ 、 $-O-C_6H_4-$ 、 $-NH-C_6H_4-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-O-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-C(=O)-$ 、 $-O-(CH_2)_m-C(=O)-O-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-O-C(=O)-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-C(=O)-O-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-C(=O)-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-O-$ 、 $-O-(CH_2)_m-C(=O)-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-C_6H_4-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-S(=O)_2-$ 、 $-O-(CH_2)_m-S(=O)_2-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-O-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-C(=O)-O-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-C(=O)-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-O-C_6H_4-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-C_6H_4-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-S(=O)_2-$ 、または $-NH-(CH_2)_m-S(=O)_2-NH-$

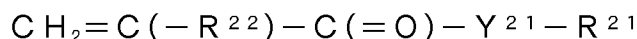
[式中、 m は 1 ～ 5 の整数である。]

である [3] に記載の非フッ素ブロック共重合体。

[0012] [6]

長鎖炭化水素基を有するアクリル単量体が、

(a1) 式：



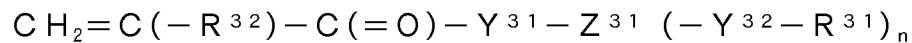
[式中、 R^{21} は、炭素数7～40の炭化水素基であり、

R^{22} は、水素原子、一価の有機基、またはフッ素原子を除くハロゲン原子であり、

Y^{21} は、 $-O-$ または $-NH-$ である。]

で示される化合物、および

(a2) 式：



[式中、 R^{31} は、炭素数7～40の炭化水素基であり、

R^{32} は、水素原子、一価の有機基、またはフッ素原子を除くハロゲン原子であり、

Y^{31} は、 $-O-$ または $-NH-$ であり、

Y^{32} は、それぞれ独立的に、直接結合、 $-C_6H_4-$ 、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ または $-NH-$ から選ばれる少なくとも1つ以上で構成される基であり、

Z^{31} は、2価または3価の炭素数1～5の炭化水素基であり、

n は、1または2である。]

で示される化合物

からなる群から選択された少なくとも1種の単量体である[1]～[5]のいずれかに記載の非フッ素ブロック共重合体。

[0013] [7]

アクリル単量体(a1)において、

R^{22} は、水素原子、メチル基または塩素原子であり、

アクリル単量体(a2)において、

R^{32} は、水素原子、メチル基または塩素原子であり、

Y^{32} は、直接結合、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-C(=O)-$ 、 $-NH-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-NH-$ 、 $-O-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-C(=O)-O-$ 、 $-NH-C(=O)-NH-$ 、 $-O-C_6H_4-$ 、 $-NH-C_6H_4-$ 、 $-O-(CH_2$

$\text{)}_m\text{--O--}$ 、 $\text{--NH--(CH}_2\text{)}_m\text{--NH--}$ 、 $\text{--O--(CH}_2\text{)}_m\text{--NH--}$ 、 $\text{--NH--(CH}_2\text{)}_m\text{--O--}$ 、 $\text{--O--(CH}_2\text{)}_m\text{--O--C(=O)--}$ 、 $\text{--O--(CH}_2\text{)}_m\text{--C(=O)--O--}$ 、 $\text{--NH--(CH}_2\text{)}_m\text{--O--C(=O)--}$ 、 $\text{--NH--(CH}_2\text{)}_m\text{--C(=O)--O--}$ 、 $\text{--O--(CH}_2\text{)}_m\text{--O--C(=O)--NH--}$ 、 $\text{--O--(CH}_2\text{)}_m\text{--NH--C(=O)--O--}$ 、 $\text{--O--(CH}_2\text{)}_m\text{--C(=O)--NH--}$ 、 $\text{--O--(CH}_2\text{)}_m\text{--NH--C(=O)--}$ 、 $\text{--O--(CH}_2\text{)}_m\text{--NH--C(=O)--NH--}$ 、 $\text{--O--(CH}_2\text{)}_m\text{--O--C}_6\text{H}_4\text{--}$ 、 $\text{--NH--(CH}_2\text{)}_m\text{--O--C(=O)--NH--}$ 、 $\text{--NH--(CH}_2\text{)}_m\text{--NH--C(=O)--O--}$ 、 $\text{--NH--(CH}_2\text{)}_m\text{--C(=O)--NH--}$ 、 $\text{--NH--(CH}_2\text{)}_m\text{--NH--C(=O)--}$ 、 $\text{--NH--(CH}_2\text{)}_m\text{--NH--C(=O)--NH--}$ 、 $\text{--NH--(CH}_2\text{)}_m\text{--O--C}_6\text{H}_4\text{--}$ または $\text{--(CH}_2\text{)}_m\text{--NH--C}_6\text{H}_4\text{--}$

[式中、 m は1～5の整数である。]

であり、

Z^{31} は、 $\text{--CH}_2\text{--}$ 、 $\text{--CH}_2\text{CH}_2\text{--}$ 、 $\text{--CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{--}$ 、 $\text{--CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{--}$ 、 $\text{--CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{--}$ 、枝分かれ構造を有する $\text{--CH}_2\text{CH=}$ 、枝分かれ構造を有する $\text{--CH}_2\text{(CH--)CH}_2\text{--}$ 、枝分かれ構造を有する $\text{--CH}_2\text{CH}_2\text{CH=}$ 、枝分かれ構造を有する $\text{--CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH=}$ 、枝分かれ構造を有する $\text{--CH}_2\text{CH}_2\text{(CH--)CH}_2\text{--}$ 、または枝分かれ構造を有する $\text{--CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH=}$ である [6] に記載の非フッ素ブロック共重合体。

[0014] [8]

長鎖炭化水素基を有するアクリル単量体において、長鎖炭化水素基が炭素数10～40の直鎖または分岐のアルキル基である [1]～[7] のいずれかに記載の非フッ素ブロック共重合体。

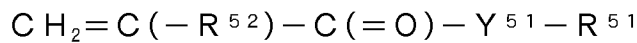
[9]

長鎖炭化水素基を有しないアクリル単量体が、炭素数1～6の短鎖炭化水素基を有するアクリル単量体、ジメチルシロキサン部位を側鎖に有するアクリル単量体、親水性基を有するアクリル単量体、環状炭化水素基を有するアクリル単量体、

リル単量体、架橋部位を有するアクリル単量体、またはハロゲン化オレフィンであり、親水性基が、OH基、NH₂基、COOH基、スルホン基またはリン酸基、カルボン酸のアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩基である [1] ~ [8] のいずれかに記載の非フッ素ブロック共重合体。

[0015] [10]

炭素数 1 ~ 6 の短鎖炭化水素基を有するアクリル単量体が、式：



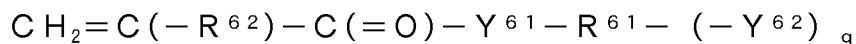
[式中、R⁵¹は、炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基であり（酸素原子を含んでもよい）、

R⁵²は、水素原子、一価の有機基、またはフッ素原子を除くハロゲン原子であり、

Y⁵¹は、-O-または-NH-である。]

で示される化合物であり、

親水性基を有するアクリル単量体が、式：



[式中、R⁶¹は、炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基、または単結合（直接結合）であり、

R⁶²は、水素原子、一価の有機基、またはフッ素原子を除くハロゲン原子であり、

Y⁶¹は、-O-または-NH-であり、

Y⁶²は、親水性基であり、

q は、1 ~ 3 の数である。]

で示される化合物である [9] に記載の非フッ素ブロック共重合体。

[0016] [11]

ブロックセグメント (A) のモル比（繰り返し単位のモル比）が共重合体の繰り返し単位に対して 30 モル%以上である [1] ~ [10] のいずれかに記載の非フッ素ブロック共重合体。

[12]

長鎖炭化水素基を有するアクリル単量体または長鎖炭化水素基を有しないアクリル単量体の一方を重合させる第一段目の重合工程と、次に長鎖炭化水素基を有するアクリル単量体または長鎖炭化水素基を有しないアクリル単量体の他方を重合させる第二段目の重合工程によって非フッ素ブロック共重合体を製造する〔１〕～〔１１〕のいずれかに記載の非フッ素ブロック共重合体の製造方法。

[0017] 〔１３〕

（１）〔１〕～〔１１〕のいずれかに記載の非フッ素ブロック共重合体、および

（２）液状媒体であって、有機溶媒であるか、あるいは水、有機溶媒または水と有機溶媒の混合物である液状媒体を含んでなる表面処理剤。

〔１４〕

表面処理剤が、撥水剤である〔１３〕に記載の表面処理剤。

〔１５〕

〔１３〕または〔１４〕に記載の表面処理剤における非フッ素ブロック共重合体が付着した基材。

〔１６〕

〔１３〕または〔１４〕に記載の表面処理剤を基材に適用することを含む、処理された基材の製造方法。

発明の効果

[0018] 本開示のブロック共重合体は、撥液性、すなわち、撥水性および撥油性、特に撥水性に優れる。ブロック共重合体は、結晶化度が高く、２５℃以上の融点を有する。ブロック共重合体は、良好な造膜性を有する。

ブロック共重合体は、同じ単量体から形成されるランダム共重合体よりも、良好な性能、例えば撥液性を示す。

発明を実施するための形態

[0019] （１）非フッ素ブロック共重合体

本開示のブロック共重合体は、ブロックセグメント（A）と他のセグメント（B）を有する。ブロック共重合体はフッ素原子を有しない非フッ素ブロック共重合体である。

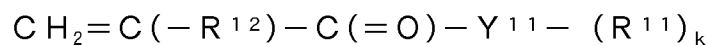
本明細書において、ブロックセグメント（A）を有する共重合体を「ブロック共重合体」と呼ぶ。本明細書において、「非フッ素」とは「フッ素原子を含まない」ことを意味する。

[0020] （A）ブロックセグメント

ブロックセグメント（A）は、炭素数 7～40 の長鎖炭化水素基を有するアクリル単量体（a）から形成された繰り返し単位を有する。ブロックセグメント（A）は、炭素数 7～40 の長鎖炭化水素基を有する 1 種類のアクリル単量体から形成された繰り返し単位からなることが好ましいが、ブロックセグメント（A）は、炭素数 7～40 の長鎖炭化水素基を有する 2 種類以上（例えば、2 種類または 3 種類）のアクリル単量体から形成された繰り返し単位を有してもよい。ブロックセグメント（A）は、1 種類の炭素数 7～40 の長鎖炭化水素基を有するアクリル単量体から形成されていることが好ましい。炭素数 7～40 の長鎖炭化水素基は、炭素数 7～40 の直鎖状または分岐状の炭化水素基であることが好ましい。長鎖炭化水素基の炭素数は、10～40、例えば、12～30、特に 16～26 であることが好ましい。長鎖炭化水素基はステアリル基、イコシル基またはベヘニル基であることが特に好ましい。

[0021] （a）アクリル単量体

好ましくは、長鎖炭化水素基を有するアクリル単量体は、式：



[式中、 R^{11} は、それぞれ独立的に、炭素数 7～40 の炭化水素基であり、

R^{12} は、水素原子、一価の有機基、またはフッ素原子を除くハロゲン原子であり、

Y^{11} は、2～4 価の炭素数 1 の炭化水素基（特に、 $\text{—CH}_2\text{—}$ 、 —CH= および $\text{—C}\equiv$ ）、 $\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}$ 、 —O— 、 $\text{—C}(=\text{O})\text{—}$ 、 $\text{—S}(=\text{O})_2\text{—}$ また

は—NH—から選ばれる少なくとも1つ以上で構成される基（但し、2価の炭化水素基のみの場合を除く）であり、

kは1～3である。]

で示される単量体である。

[0022] kは1、2または3である。但し、Y¹¹が4価の炭素数1の炭化水素基を有する場合などにおいて、k=3である。Y¹¹が3価の炭素数1の炭化水素基を有する場合などにおいて、k=2である。Y¹¹が3価および4価の炭素数1の炭化水素基を有しない場合（例えば、Y¹¹が2価の炭素数1の炭化水素基（—CH₂—）を（例えば1～6個）有する場合）に、k=1である。

[0023] R¹²は、水素原子、メチル基、フッ素原子を除くハロゲン原子、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ってよい。R¹²の例は、水素原子、メチル基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基である。得られる重合体の主鎖が剛直でないほど、側鎖の結晶性を阻害しないため、R¹²は、水素原子、メチル基、塩素原子であることが好ましく、水素原子、メチル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

[0024] Y¹¹は、2価の基であることが好ましい。2～4価の炭素数1の炭化水素基の例は、—CH₂—、枝分かれ構造を有する—CH=および枝分かれ構造を有する—C≡である。

[0025] Y¹¹は、—Y'—、—Y'—Y'—、—Y'—C(=O)—、—C(=O)—Y'—、—Y'—C(=O)—Y'—、—Y'—R'—、—Y'—R'—Y'—、—Y'—R'—Y'—C(=O)—、—Y'—R'—C(=O)—Y'—、—Y'—R'—Y'—C(=O)—Y'—、または—Y'—R'—Y'—R'—

[式中、Y'はそれぞれ独立して、直接結合、—O—、—NH—または—S(=O)₂—であり、

R'は—(CH₂)_m—（mは1～5の整数である）、炭素数1～5の不飽和結合を有する直鎖状の炭化水素基、炭素数1～5の枝分かれ構造を有する炭化水素基、または—(CH₂)_l—C₆H₄—(CH₂)_l—（lはそれぞれ独立して

0～5の整数であり、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ はフェニレン基である)である。]

であってよい。

[0026] Y^{11} の具体例は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{S}(=\text{O})_2-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、または $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{S}(=\text{O})_2-\text{NH}-$ である [式中、 m は1～5の整数、特に2または4である。]。

[0027] Y^{11} は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{S}(=\text{O})_2-$ または $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{S}(=\text{O})_2-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{S}(=\text{O})_2-\text{NH}-$

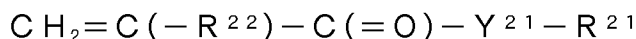
[式中、 m は1～5の整数、特に2または4である。]

であることが好ましい。 Y^{11} は、 $-O-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-C(=O)-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-O-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-S(=O)_2-$ または $-O-(CH_2)_m-S(=O)_2-NH-$ 、特に $-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-$ であることがより好ましい。

[0028] R^{11} は、直鎖状または分岐状の炭化水素基であることが好ましい。炭化水素基は、特に直鎖状の炭化水素基であってよい。炭化水素基は、脂肪族炭化水素基、特に飽和の脂肪族炭化水素基、特別にアルキル基であることが好ましい。炭化水素基は、短いと側鎖同士の結晶性が低下し更には撥水性能も低くなる。また長すぎると該当する炭化水素基を有する単量体の融点が高くなることから、重合の際に、単量体の溶解度の低下や、乳化の不安定性などの問題が生じる可能性がある。これらのことから、炭化水素基の炭素数は、12～30、例えば16～26、特に18～22であることが好ましい。

[0029] 長鎖炭化水素基を有するアクリル単量体の例は、

(a1) 式：



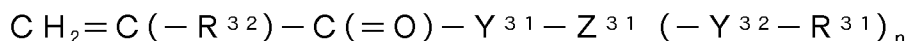
[式中、 R^{21} は、炭素数7～40の炭化水素基であり、

R^{22} は、水素原子、一価の有機基、またはフッ素原子を除くハロゲン原子であり、

Y^{21} は、 $-O-$ または $-NH-$ である。]

で示されるアクリル単量体、および

(a2) 式：



[式中、 R^{31} は、それぞれ独立的に、炭素数7～40の炭化水素基であり、

R^{32} は、水素原子、一価の有機基、またはフッ素原子を除くハロゲン原子であり、

Y^{31} は、 $-O-$ または $-NH-$ であり、

Y^{32} は、それぞれ独立的に、直接結合、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ または $-NH-$ から選ばれる少なくとも1つ以上で構成される基であり、

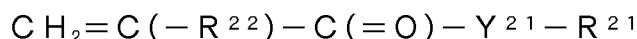
Z^{31} は、直接結合、あるいは2価または3価の炭素数1～5の炭化水素基であり、

n は、1または2である。]

で示されるアクリル単量体である。

[0030] (a 1) アクリル単量体

アクリル単量体 (a 1) は、式：



[式中、 R^{21} は、炭素数7～40の炭化水素基であり、

R^{22} は、水素原子、一価の有機基、またはフッ素原子を除くハロゲン原子であり、

Y^{21} は、 $-O-$ または $-NH-$ である。]

で示される化合物である。

アクリル単量体 (a 1) は、 Y^{21} が $-O-$ である長鎖アクリレートエステル単量体、または Y^{21} が $-NH-$ である長鎖アクリルアミド単量体である。

[0031] R^{21} は、直鎖状または分岐状の炭化水素基であることが好ましい。炭化水素基は、特に直鎖状の炭化水素基であってよい。炭化水素基は、脂肪族炭化水素基、特に飽和の脂肪族炭化水素基、特別にアルキル基であることが好ましい。炭化水素基は、短いと側鎖同士の結晶性が低下し更には撥水性能も低くなる。また長すぎると該当する炭化水素基を有する単量体の融点が高くなることから、重合の際に、単量体の溶解度の低下や、乳化の不安定性などの問題が生じる可能性がある。これらのことから、炭素数12～30、16～26、特に18～22であることが好ましい。

[0032] R^{22} は、水素原子、メチル基、フッ素原子を除くハロゲン原子、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ってよい。 R^{22} の例は、水素、メチル基、 Cl 、 Br 、 I 、 CN である。得られる重合体の

主鎖が剛直でないほど、側鎖の結晶性を阻害しないため、 R^{22} は、水素、メチル基、 Cl が好ましく、水素、メチル基が好ましく、水素がより好ましい。

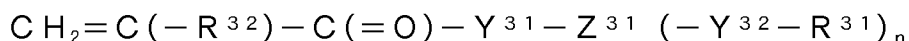
[0033] 長鎖アクリレートエステル単量体の好ましい具体例は、ステアリル（メタ）アクリレート、イコシル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレート、ステアリル α クロロアクリレート、イコシル α クロロアクリレート、ベヘニル α クロロアクリレートである。

長鎖アクリルアミド単量体の好ましい具体例は、ステアリル（メタ）アクリルアミド、イコシル（メタ）アクリルアミド、ベヘニル（メタ）アクリルアミドである。

[0034] (a2) アクリル単量体

アクリル単量体（a2）は、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、または $-NH-$ から選ばれる少なくとも1つ以上で構成される基を有する（メタ）アクリレートまたは（メタ）アクリルアミドである。

アクリル単量体（a2）は、式：



[式中、 R^{31} は、それぞれ独立的に、炭素数7～40の炭化水素基であり、

R^{32} は、水素原子、一価の有機基、またはフッ素原子を除くハロゲン原子であり、

Y^{31} は、 $-O-$ または $-NH-$ であり、

Y^{32} は、それぞれ独立的に、直接結合、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ または $-NH-$ から選ばれる少なくとも1つ以上で構成される基であり、

Z^{31} は、直接結合、あるいは2価または3価の炭素数1～5の炭化水素基であり、

n は、1または2である。]

で示される化合物であってよい。

[0035] R^{31} は、直鎖状または分岐状の炭化水素基であることが好ましい。炭化水

素基は、特に直鎖状の炭化水素基であってよい。炭化水素基は、脂肪族炭化水素基、特に飽和の脂肪族炭化水素基、特別にアルキル基であることが好ましい。炭化水素基は、短いと側鎖同士の結晶性が低下し更には撥水性能も低くなる。また長すぎると該当する炭化水素基を有する単量体の融点が高くなることから、重合の際に、単量体の溶解度の低下や、乳化の不安定性などの問題が生じる可能性がある。これらのことから、炭素数 12～30、16～26、特に 18～22 であることが好ましい。

[0036] R^{32} は、水素原子、メチル基、フッ素原子を除くハロゲン原子、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ってよい。 R^{32} の例は、水素、メチル基、Cl、Br、I、CN である。得られる重合体の主鎖が剛直でないほど、側鎖の結晶性を阻害しないため、 R^{32} は、水素、メチル基、Cl が好ましく、水素、メチル基が好ましく、水素がより好ましい。

[0037] Y^{32} は、 $-Y'-$ 、 $-Y'-Y'-$ 、 $-Y'-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-Y'-$ 、 $-Y'-C(=O)-Y'-$ 、 $-Y'-R'-$ 、 $-Y'-R'-Y'-$ 、 $-Y'-R'-Y'-C(=O)-$ 、 $-Y'-R'-C(=O)-Y'-$ 、 $-Y'-R'-Y'-C(=O)-Y'-$ 、または $-Y'-R'-Y'-R'-$

[式中、 Y' はそれぞれ独立して、直接結合、 $-O-$ 、 $-NH-$ または $-S(=O)_2-$ であり、

R' は $-(CH_2)_m-$ (m は 1～5 の整数である)、炭素数 1～5 の不飽和結合を有する直鎖状の炭化水素基、炭素数 1～5 の枝分かれ構造を有する炭化水素基、または $-(CH_2)_l-C_6H_4-(CH_2)_l-$ (l はそれぞれ独立して 0～5 の整数であり $-C_6H_4-$ はフェニレン基である) である。]

であってよい。

[0038] Y^{32} の具体例は、直接結合、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-C(=O)-$ 、 $-NH-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-NH-$ 、 $-O-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-C(=O)-$

$\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、

[式中、 m は1～5の整数である。]

である。

[0039] Y^{32} は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NH}-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$ であることが好ましい。

[0040] Z^{31} は、直接結合、あるいは2価または3価の炭素数1～5の炭化水素基であり、直鎖構造を有しても、枝分かれ構造を有していてもよい。 Z^{31} の炭素数は、2～4、特に2であることが好ましい。 Z^{31} の具体例は、直接結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、枝分かれ構造を有する $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、枝分かれ構造を有する $-\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2-$ 、枝分かれ構造を有する $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、枝分かれ構造を有する $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、枝分かれ構造を有する $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2-$ 、枝分かれ構造を有する $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ である。

Z^{31} は直接結合でないことが好ましく、 Y^{32} および Z^{31} は同時に直接結合

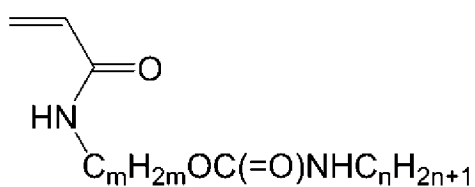
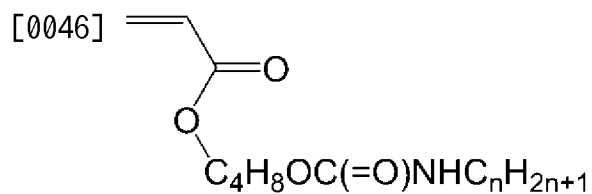
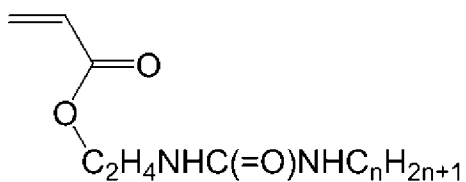
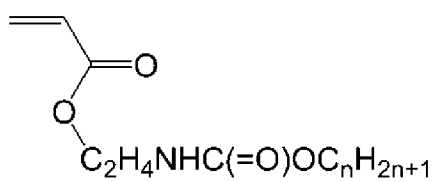
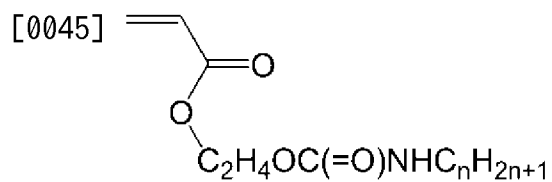
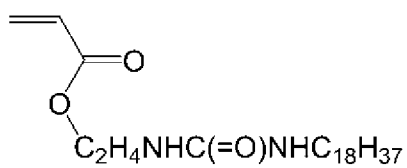
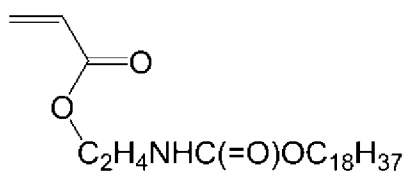
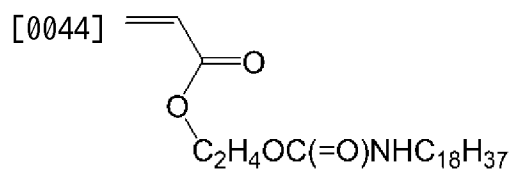
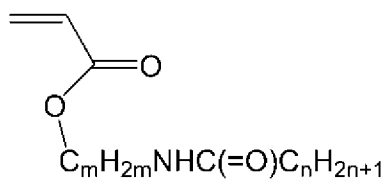
であることはない。

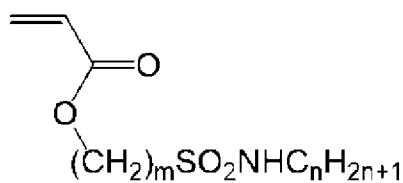
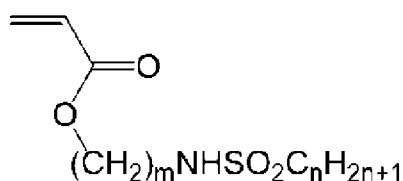
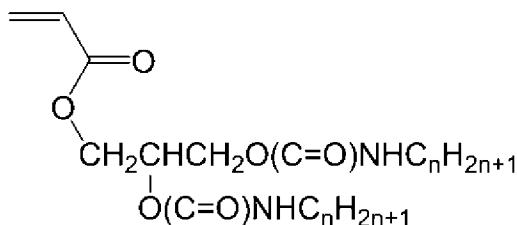
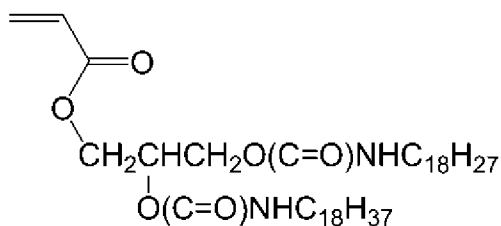
[0041] アクリル単量体 (a 2) は、 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{R}^{32})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^{31}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{R}^{32})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{R}^{31}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{R}^{32})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^{31}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{R}^{32})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{R}^{31}$ であることが好ましい [ここで、 R^{31} 、および R^{32} は上記と同意義である。]。アクリル単量体 (a 2) は、 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{R}^{32})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^{31}$ であることが特に好ましい。

[0042] アクリル単量体 (a 2) は、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートまたはヒドロキシアルキル (メタ) アクリルアミドと長鎖アルキルイソシアネートを反応させることによって製造できる。長鎖アルキルイソシアネートとしては例えば、ラウリルイソシアネート、ミリスチルイソシアネート、セチルイソシアネート、ステアリルイソシアネート、オレイルイソシアネート、ベヘニルイソシアネートなどがある。

あるいは、アクリル単量体 (a 2) は、側鎖にイソシアネート基を有する (メタ) アクリレート、例えば、2-メタクリロイルオキシエチルメタクリレートと長鎖アルキルアミンまたは長鎖アルキルアルコールを反応させることでも製造できる。長鎖アルキルアミンとしては例えば、ラウリルアミン、ミリスチルアミン、セチルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン、ベヘニルアミンなどがある。長鎖アルキルアルコールとしては例えば、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ベヘニルアルコールなどがある。

[0043] アクリル単量体 (a 2) の具体例は、次のとおりである。下記の化学式の化合物は、 α 位が水素原子であるアクリル化合物であるが、具体例は、 α 位がメチル基であるメタクル化合物および α 位が塩素原子である α クロロアクリル化合物であってよい。





[上記式中、mは1～5の整数であり、nは7～40の整数である。]

[0047] アクリル単量体 (a) は、 R^{31} が単独であるもの（例えば、 R^{31} が炭素数17である化合物のみ）、または R^{31} が複数の組み合わせであるもの（例えば、 R^{31} の炭素数が17である化合物と、 R^{31} の炭素数が15である化合物との混合物）であってもよい。

[0048] アクリル単量体 (a2) のうち、アミド基含有単量体の例は、カルボン酸アミドアルキル (メタ) アクリレートである。

アミド基含有単量体の具体例としては、パルミチン酸アミドエチル (メタ) アクリレート、ステアリン酸アミドエチル (メタ) アクリレート、ベヘニン酸アミドエチル (メタ) アクリレート、ミリスチン酸アミドエチル (メタ) アクリレート、ラウリン酸アミドエチル (メタ) アクリレート、イソステアリン酸エチルアミド (メタ) アクリレート、オレイン酸エチルアミド (メタ) アクリレート、ターシャリーブチルシクロヘキシルカプロン酸アミドエチル (メタ) アクリレート、アダマンタンカルボン酸エチルアミド (メタ)

アクリレート、ナフタレンカルボン酸アミドエチル（メタ）アクリレート、アントラセンカルボン酸アミドエチル（メタ）アクリレート、パルミチン酸アミドプロピル（メタ）アクリレート、ステアリン酸アミドプロピル（メタ）アクリレート、パルミチン酸アミドエチルビニルエーテル、ステアリン酸アミドエチルビニルエーテル、パルミチン酸アミドエチルアリルエーテル、ステアリン酸アミドエチルアリルエーテル、またはこれらの混合物が挙げられる。

[0049] アミド基含有単量体は、ステアリン酸アミドエチル（メタ）アクリレートであることが好ましい。アミド基含有単量体は、ステアリン酸アミドエチル（メタ）アクリレートを含む混合物であってよい。ステアリン酸アミドエチル（メタ）アクリレートを含む混合物において、ステアリン酸アミドエチル（メタ）アクリレートの量は、アミド基含有単量体全体の重量に対して、55～99重量%が好ましい。残りの単量体は、例えば、パルミチン酸アミドエチル（メタ）アクリレートであってよい。

[0050] (B) 他のセグメント

ブロック共重合体は、ブロックセグメント（A）に加えて、他のセグメント（B）を有する。

[0051] ブロック共重合体は、1つのブロックセグメント（A）と1つの他のセグメント（B）を有するA-Bブロック重合体、2つのブロックセグメント（A）と1つの他のセグメント（B）を有するA-B-Aブロック重合体、または1つのブロックセグメント（A）と2つの他のセグメント（B）を有するB-A-Bブロック重合体であってよい。ブロック共重合体は、ブロックセグメント（A）と他のセグメント（B）以外の追加のセグメント（C）を有してよい。ブロック共重合体は、例えば、A-B-Cブロック共重合体またはB-A-Cブロック重合体であってよい。

[0052] 他のセグメント（B）の例は、

（B1）セグメント（A）とは異なる炭素数7～40の長鎖炭化水素基を有するアクリル単量体から形成された繰り返し単位を有するブロックセグメン

ト、

(B 2) 長鎖炭化水素基を有しないアクリル単量体から形成された繰り返し単位を有するブロックセグメント、

(B 3) 少なくとも2種のアクリル単量体から形成されたランダムセグメント、

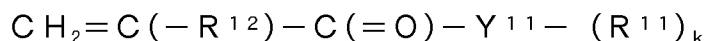
の少なくとも1つのセグメントである。

[0053] (B 1) ブロックセグメント

ブロックセグメント (B 1) は、セグメント (A) を形成する炭素数 7 ~ 40 の長鎖炭化水素基を有するアクリル単量体と異なる炭素数 7 ~ 40 の長鎖炭化水素基を有するアクリル単量体から形成された繰り返し単位を有する。すなわち、ブロックセグメント (B 1) を形成する炭素数 7 ~ 40 の長鎖炭化水素基を有するアクリル単量体は、ブロックセグメント (A) を形成する炭素数 7 ~ 40 の長鎖炭化水素基を有するアクリル単量体と異なる。

[0054] ブロックセグメント (B 1) を形成する炭素数 7 ~ 40 の長鎖炭化水素基を有するアクリル単量体の好ましい態様は、ブロックセグメント (A) を形成する炭素数 7 ~ 40 の長鎖炭化水素基を有するアクリル単量体と同様である。

[0055] ブロックセグメント (A) を形成する炭素数 7 ~ 40 の長鎖炭化水素基を有するアクリル単量体、およびブロックセグメント (B 1) を形成する炭素数 7 ~ 40 の長鎖炭化水素基を有するアクリル単量体の好ましい組み合わせの例は、



において、(A) は、Y¹¹が---NH---、---O---(CH₂)_m---O---C(=O)---NH---、---O---(CH₂)_m---NH---C(=O)---O---、または---O---(CH₂)_m---NH---C(=O)---である単量体であり、(B 1) は、Y¹¹が---O---である単量体 (例えば、ステアリルアクリレート) である。

[0056] (B 2) ブロックセグメント

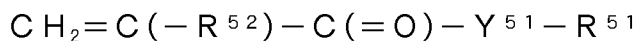
ブロックセグメント (B 2) は、長鎖炭化水素基を有しないアクリル単量

体から形成された繰り返し単位を有する。

長鎖炭化水素基を有しないアクリル単量体の例は、炭素数 1 ～ 6 の短鎖炭化水素基を有するアクリル単量体、親水性基を有するアクリル単量体、環状炭化水素基を有するアクリル単量体、およびハロゲン化オレフィンである。長鎖炭化水素基を有しないアクリル単量体の他の例は、ジメチルシロキサン部位を側鎖に有するアクリル単量体、および 2 つのアクリル基を有する化合物に代表されるジビニル化合物である。

アクリル単量体は、アクリレートエステル単量体またはアクリルアミド単量体である。

[0057] 炭素数 1 ～ 6 の短鎖炭化水素基を有するアクリル単量体の好ましい例は、式：



[式中、 R^{51} は、炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基であり（酸素原子を含んでもよい）、

R^{52} は、水素原子、一価の有機基、またはフッ素原子を除くハロゲン原子であり、

Y^{51} は、 $-\text{O}-$ または $-\text{NH}-$ である。]

で示される化合物である。

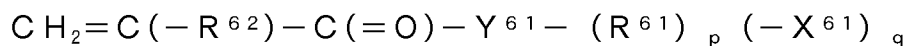
[0058] R^{51} は、直鎖状または分岐状の炭化水素基である。直鎖状または分岐状の炭化水素基は、炭素数が 1 ～ 6 である。直鎖状または分岐状の炭化水素基は、炭素数 1 ～ 4 が好ましく、一般に脂肪族炭化水素基、特に飽和の脂肪族炭化水素基、特別にアルキル基であることが好ましい。また、酸素原子を含んでいてもよい。酸素原子を含む炭化水素基の例は、グリシジル基である。

[0059] R^{52} は、水素原子、メチル基、フッ素原子を除くハロゲン原子、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ってよい。 R^{52} の例は、水素、メチル基、 Cl 、 Br 、 I 、 CN である。得られる重合体の主鎖が剛直でないほど、ブロックセグメント (A) の側鎖の結晶性を阻害しないため、 R^{52} は、水素、メチル基、 Cl が好ましく、水素、メチル基がよ

り好ましく、水素がより好ましい。

[0060] 短鎖アクリル単量体の特に好ましい具体例は、メチル（メタ）アクリレート、メチル α クロロアクリレート、エチル（メタ）アクリレート、エチル α クロロアクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル α クロロアクリレート、*t*-ブチル α クロロアクリレート、メチル（メタ）アクリルアミド、*n*-ブチル（メタ）アクリルアミド、*t*-ブチル（メタ）アクリルアミド、グリシジル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリルアミドである。

[0061] 親水性基を有するアクリル単量体の好ましい例は、式：



[式中、 R^{61} は、炭素数1～10の炭化水素基であり、

R^{62} は、水素原子、一価の有機基、またはフッ素原子を除くハロゲン原子であり、

Y^{61} は、 $-\text{O}-$ または $-\text{NH}-$ であり、

X^{61} は、親水性基であり、

p は、0または1であり、

q は、1～4の数である。]

で示される化合物である。

[0062] 親水性基（ X^{61} ）の例は、 OH 基、 NH_2 基、 COOH 基、スルホン基またはリン酸基、カルボン酸のアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩基である。親水性基などの極性基が入ることで、相分離構造を形成しやすくなり得られる共重合体の撥液性が向上する。また、布やガラス等の基盤への密着性が向上し撥水性能、撥水性能の耐久性が向上する。

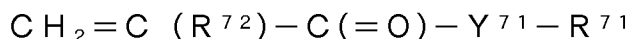
R^{61} は、直鎖、分岐または環状の炭化水素基である。 R^{61} の炭素数は、1～6であってよい。

[0063] R^{62} は、水素原子、メチル基、フッ素原子を除くハロゲン原子、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ってよい。 R^{62} の例は、水素、メチル基、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 、である。 R^{62} は、主鎖が

剛直でないほど、ブロックセグメント（A）の側鎖の結晶性を阻害しないため、水素、メチル基、C I が好ましく、水素、メチル基がより好ましく、水素がより好ましい。

[0064] 親水性基を有するアクリル単量体の好ましい具体例は、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリル酸、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリルアミド、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリルアミド、カルボキシエチル（メタ）アクリレート、カルボキシエチル（メタ）アクリルアミド、カルボキシプロピル（メタ）アクリレート、カルボキシプロピル（メタ）アクリルアミド、カルボキシブチル（メタ）アクリレート、カルボキシブチル（メタ）アクリルアミドである。

[0065] 環状炭化水素基含有アクリレートエステル単量体の好ましい例は、式：



[式中、 R^{71} は、炭素数4～30の環状炭化水素含有基の炭化水素基であり、

R^{72} は、水素原子、一価の有機基、またはフッ素原子を除くハロゲン原子であり、

Y^{71} は、 $-\text{O}-$ または $-\text{NH}-$ である。]

で示される化合物である。

環状炭化水素基含有アクリル単量体は、そのホモポリマーのガラス転移点がブロックセグメント（A）の結晶性を阻害しない程度（例えば25℃以下）の単量体であることが好ましい。

[0066] 環状炭化水素基含有アクリル単量体は、フルオロアルキル基を有しない。

[0067] R^{71} は、鎖状基（例えば、直鎖状または分岐鎖状の炭化水素基）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、炭素数4～30、好ましくは4～20である。環状炭化水素基の例は、炭素数4～30、好ましくは4～20、特に5～12の環状脂肪族基、炭素数6～30、好ましくは6～20の芳香族炭化水素基、炭素数7～30、好ましくは7～20の芳香脂肪族炭化水素基である。

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、15以下、例えば10以下であることが特に好ましい。

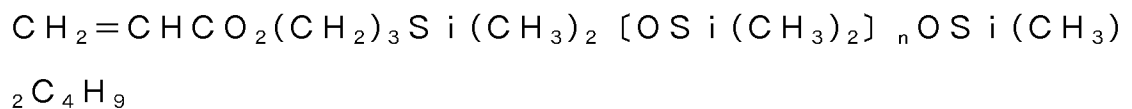
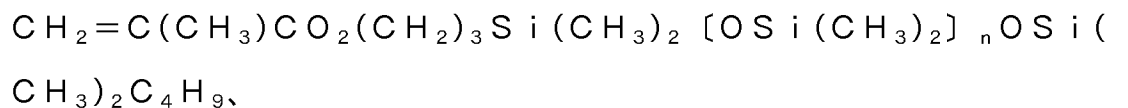
[0068] R^{72} は、水素原子、メチル基、フッ素原子を除くハロゲン原子、置換または非置換のベンジル基、置換または非置換のフェニル基であってよい。 R^{72} の例は、水素、メチル基、Cl、Br、I、CNである。得られる重合体の主鎖が剛直でないほど、側鎖の結晶性を阻害しないため、 R^{72} は、水素、メチル基、Clが好ましく、水素、メチル基が好ましく、水素がより好ましい。

[0069] 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。アクリレート基は、アクリレート基またはメタアクリレート基であることが好ましいが、アクリレート基が特に好ましい。環状炭化水素基を有する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。

[0070] 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のハロゲン化オレフィンであってよい。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。ハロゲン化オレフィンはフッ素原子を有しない。

[0071] ブロックセグメント（B2）は、ケイ素含有単量体（ケイ素含有化合物）からなるものであってもよい。ケイ素含有単量体の例としては、ジメチルシロキサン基を有する単量体が挙げられる。ジメチルシロキサン基を有する単量体は、ジメチルシロキサン基およびオレフィン性炭素-炭素二重結合（特に、（メタ）アクリル基またはビニル基）を有する化合物であることが好ましい。

[0072] ジメチルシロキサン基を有する単量体の具体例は、次のとおりである。



ジメチルシロキサン基の長さ（n）は長いほど、生成する共重合体のガラス転移温度は低下し、共重合体からなる塗膜は柔軟性、風合い、水の転落性が向上する。一方で、nが長すぎるとジメチルシロキサン基を有する単量体の重合反応性は低下する。ジメチルシロキサン基の長さ（n）は、1～50が好ましく、3～30がより好ましく、3～20がより好ましい。

[0073] 2つのアクリル基を有するアクリル単量体およびジビニル化合物の具体例は、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジビニルベンゼン、テトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ヘキサメチレングリコールジ（メタ）アクリレート（1、6-ビスアクリロイルヘキサン）、ノ

ナメチレングリコールジ（メタ）アクリラート、デカメチレングリコールジ（メタ）アクリラート、グリセロールジメタクリラート、1－（アクリロイルオキシ）－3－（メタクリロイルオキシ）－2－プロパノール、エチレングリコールジ（メタ）クリラート、1，4－ビス〔4－（3－アクリロイルオキシプロポキシ）ベンゾイルオキシ〕－2－メチルベンゼンである。トリビニル化合物、テトラビニル化合物も含有してもよく、例としては、ペンタエリトリールテトラアクリラートなどである。ジビニル化合物（またはテトラビニル、トリビニル化合物）を含有する場合、一般的にスターと呼ばれる枝分かれ部位を多く含む構造となる。本明細書において、ブロックセグメント（A）を有する「ブロック共重合体」とは、スター構造を有するものも含む。

[0074] （B3）ランダムセグメント

ランダムセグメント（B3）は、少なくとも2種のアクリル単量体から形成される。アクリル単量体は、上記の炭素数7～40の長鎖炭化水素基を有するアクリル単量体、上記の炭素数1～6の短鎖炭化水素基を有するアクリル単量体、上記の親水性基を有するアクリル単量体、上記の環状炭化水素基を有するアクリル単量体、上記のハロゲン化オレフィン、上記のジメチルシロキサン基を有する単量体のいずれであってもよい。アクリル単量体の他の例は、ジビニル化合物、ケイ素含有化合物である。ジビニル化合物の例としては、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジビニルベンゼン、テトラメチレングリコールジ（メタ）アクリラート、ヘキサメチレングリコールジ（メタ）アクリラート、ノナメチレングリコールジ（メタ）アクリラート、デカメチレングリコールジ（メタ）アクリラート、グリセロールジメタクリラート、1－（アクリロイルオキシ）－3－（メタクリロイルオキシ）－2－プロパノール、エチレングリコールジメタクリラート、1，4－ビス〔4－（3－アクリロイルオキシプロポキシ）ベンゾイルオキシ〕－2－メチルベンゼンである。トリビニル化合物、テトラビニル化合物も含有してもよく、例としては、ペ

ンタエリトリールテトラアクリラートである。

ジビニル化合物（またはテトラビニル、トリビニル化合物）を含有する場合、一般的にスターと呼ばれる枝分かれ部位を多く含む構造となる。本明細書において、ブロックセグメント（A）を有する「ブロック共重合体」とは、スター構造を有するものも含む。

[0075] 2種のアクリル単量体の組み合わせの具体例は、

ステアリル（メタ）アクリレート／ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート
、

t-ブチル（メタ）アクリレート／ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート
、

ステアリル（メタ）アクリレート／ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート
、

t-ブチル（メタ）アクリレート／ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート
、

ステアリル（メタ）アクリレート／t-ブチル（メタ）アクリレート
ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート／ヒドロキシブチルメタクリレート
グリシジルエーテル、

ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート／ヒドロキシブチルメタクリレート
グリシジルエーテル、

ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート／グリシジル（メタ）アクリレート
、

ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート／グリシジル（メタ）アクリレート
、

ステアリル（メタ）アクリレート／ジビニル化合物（またはテトラビニル、
トリビニル化合物）、

ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート／ジビニル化合物（またはテトラビ
ニル、トリビニル化合物）、

ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート／ジビニル化合物（またはテトラビ

ニル、トリビニル化合物)、

ｔ-ブチル(メタ)アクリレート/ジビニル化合物(またはテトラビニル、トリビニル化合物)

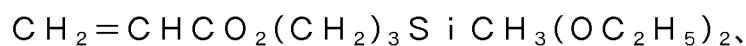
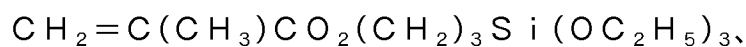
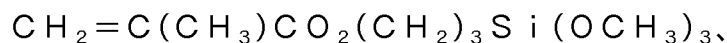
である。

[0076] ケイ素含有化合物を単量体または連鎖移動剤として用いることができる。ケイ素含有単量体およびケイ素含有連鎖移動剤の一方または両方を使用してよい。

ケイ素含有単量体の例としては、シラン基を有する単量体が挙げられる。シラン基を有する単量体は、シラン基(特に、末端シラン基)およびオレフィン性炭素-炭素二重結合(特に、(メタ)アクリル基またはビニル基)を有する化合物であることが好ましい。シラン基を有する単量体は、末端シランカップリング基、または側鎖にシランカップリング基を有する単量体であってよい。

[0077] ケイ素含有単量体は、1つの(メタ)アクリル基またはビニル基および1つのシラン基を有する単量体であってよい。1つの(メタ)アクリル基またはビニル基は1つのシラン基と、直接結合、炭素数1~10アルキレン基、またはシロキサン基などの(2価の)結合基によって結合されていることが好ましい。(メタ)アクリル基の場合において、結合基は、炭素数1~10アルキレン基、またはシロキサン基であることが好ましい。ビニル基の場合において、結合基は、直接結合であることが好ましい。

[0078] シラン基を有する単量体の具体例は、次のとおりである。



$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SiC}_2\text{H}_5(\text{OCH}_3)_2$ 、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)$ 、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3[\text{ON}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_2$ 、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SiC}_6\text{H}_5[\text{ON}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_2$ 、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_n\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_9$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_n\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_9$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHSiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHSiCH}_3[\text{ON}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_2$
 ビニルトリクロロシラン、
 ビニルトリス（２－メトキシエトキシ）シラン。

[0079] ケイ素含有化合物を連鎖移動剤として使用できる。ケイ素含有連鎖移動剤は、メルカプト官能性オルガノポリシロキサンであってよい。単量体をケイ素含有連鎖移動剤の存在下で重合することにより、シロキサン基を有するブロック共重合体を得られる。１つの実施形態において、メルカプト官能性オルガノポリシロキサンは、下記の平均式を有するシロキシ単位を有する：



[式中、 a は、 $0 \sim 4000$ 、あるいは、 $0 \sim 1000$ 、あるいは、 $0 \sim 400$ であり、

b は、 $1 \sim 1000$ 、あるいは、 $1 \sim 100$ 、あるいは、 $1 \sim 50$ であり、

cは、1～1000、あるいは、1～100、あるいは、1～50であり；

Rは独立して、一価の有機基であり、
 あるいは、Rは、炭素数1～30の炭化水素であり、
 あるいは、Rは、炭素数1～12の一価アルキル基であり、
 あるいは、Rはメチル基であり；

R^Nは、一価のアミノ官能性の有機基であり、

R^Sは、一価のメルカプト官能性の有機基である。]

[0080] 有機官能性基であるアミノ官能性の有機基R^Nは、式： $-R^1NHR^2$ 、式： $-R^1NR_2^2$ または式： $-R^1NHR^1NHR^2$ （式中、それぞれのR¹は独立して、炭素数2以上の二価の炭化水素基であり、R²は水素または炭素数1～20のアルキル基である。）を有する基によって例示される。それぞれのR¹は典型的には、炭素数2～20のアルキレン基である。

[0081] 好適なアミノ官能性炭化水素基のいくつかの例には、

$-CH_2CH_2NH_2$ 、 $-CH_2CH_2CH_2NH_2$ 、
 $-CH_2CHCH_3NH_2$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$ 、
 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$ 、
 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$ 、
 $-CH_2CH_2NHCH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_2NHCH_3$ 、
 $-CH_2(CH_3)CHCH_2NHCH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2NHCH_3$ 、
 、
 $-CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$ 、
 $-CH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2NH_2$ 、
 $-CH_2CH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$ 、
 $-CH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_3$ 、
 $-CH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2NHCH_3$ 、
 $-CH_2CH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2CH_2NHCH_3$ 、および
 $-CH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2CH_3$ がある。典型的には

、アミノ官能性基は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ である。

- [0082] R^S は、式： $-\text{R}^1\text{SR}^2$ （式中、それぞれの R^1 は独立して、炭素数2以上の二価の炭化水素基であり、 R^2 は水素または炭素数1～20のアルキル基である。式中、それぞれの R^1 および R^2 は上記のとおりである。）で示される基によって例示される。それぞれの R^1 は典型的には、炭素数2～20のアルキレン基である。メルカプト官能性基の例は次式のとおりである；
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHCH}_3\text{SH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$ である。典型的には、メルカプト官能性基は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ である。

- [0083] 本明細書において、アクリル単量体は、一般に、（メタ）アクリレートまたは（メタ）アクリルアミドである。

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。

- [0084] 炭素数7～40の長鎖炭化水素基を有するアクリル単量体（a）の量は、ブロック共重合体の繰り返し単位に対して、30モル%以上、好ましくは35モル%以上であってよい。単量体（a）の量は、ブロック共重合体の繰り返し単位に対して、99モル%以下であってよい。

ブロックセグメント（A）と他のセグメント（B）における繰り返し単位のモル比は、例えば30：70～99：1、好ましくは35：65～90：10、特に40：60～90：10であってよい。ブロックセグメント（C）が存在する場合に、ブロックセグメント（C）における繰り返し単位の量は、ブロック共重合体全体の繰り返し単位に対して、0.1～30モル%、例えば1～20モル%であってよい。

- [0085] ブロック共重合体の数平均分子量（ M_n ）は、一般に、1000～1000000、例えば5000～500000、好ましくは8000～200000、より好ましくは8000～100000であってよい。ブロック共重

合体の数平均分子量 (M_n) は、一般に、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) により測定する。また、ATRPやRAFT法などのリビング重合法で合成した共重合体は、単峰性のピークを示し、その分子量分布 (重量平均分子量 (M_w) / 数平均分子量 (M_n)) は狭く、一般に 3.0 以下、このましくは 2.0 以下である。

[0086] 本開示のブロック共重合体の融点、ガラス転移温度、結晶化温度、融解エネルギーなどの熱物性は示差走査熱量測定 (DSC) で測定することができる。一般的にブロック共重合体では、その構成単位である単量体のみからなるホモ重合体と同等の融点やガラス転移温度を示すことが知られている。本開示のブロック共重合体においても、ブロックセグメント (A) の構成単位の単量体のホモ重合体と同じ融点を示し、一方ブロックセグメント (A) を有さず、ランダム構造のみの共重合体の場合、構成単位の単量体のホモ重合体よりも低い融点を示す。長鎖炭化水素基を有するアクリル単量体からなる重合体の場合、融点はその長鎖炭化水素基由来である。長鎖炭化水素基由来の融点が高い方が、その重合体からなる塗膜の撥液性が向上するため好ましい。よって、長鎖炭化水素基を有するアクリル単量体のみからなるホモ重合体と同じ融点を示す本開示のブロック共重合体は、ランダム共重合体よりも好ましい。

[0087] ホモ重合体の示す融点と比較し、ブロック共重合体の融点は、マイナス 15℃以内 (例えば、0～15℃低いこと) が好ましく、マイナス 10℃以内がより好ましく、マイナス 5℃以内が特に好ましい。

[0088] 例えば、ステアリルアクリレートを実アクリル単量体としたホモ重合体の融点 (T_m) は、50.3℃であるので、ステアリルアクリレートをブロックセグメント (A) のアクリル単量体として有する場合、そのブロック共重合体の融点は、35.3℃以上が好ましく、40.3℃以上がより好ましく、45.3℃以上が特に好ましい (ブロック共重合体の融点の上限はそのブロック共重合体を構成する単量体のそれぞれのホモ重合体の融点の一番高い値である)。同様に、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$

$C_{18}H_{37}$ をアクリル単量体としたホモ重合体の融点 (T_m) は、 $72.3^{\circ}C$ であるので、 $CH_2=CHCO_2-CH_2CH_2-O-C(=O)-NH-C_{18}H_{37}$ をブロックセグメント (A) のアクリル単量体として有する場合、そのブロック共重合体の融点は、 $57.3^{\circ}C$ 以上が好ましく、 $62.3^{\circ}C$ 以上がより好ましく、 $67.3^{\circ}C$ 以上が特に好ましい。同様に、 $CH_2=CHCO_2-C_2H_4-NH-C(=O)-C_{17}H_{35}$ をアクリル単量体としたホモ重合体の融点 (T_m) は、 $93.6^{\circ}C$ であるので、 $CH_2=CHCO_2-CH_2CH_2-NH-C(=O)-C_{17}H_{35}$ をブロックセグメント (A) のアクリル単量体として有する場合、そのブロック共重合体の融点は、 $78.6^{\circ}C$ 以上が好ましく、 $83.6^{\circ}C$ 以上がより好ましく、 $88.6^{\circ}C$ 以上が特に好ましい。2 種以上のアクリル単量体をブロックセグメントに有する場合、それぞれのホモ重合体のうち、一番低い融点を基準に、その一番低い融点マイナス $15^{\circ}C$ 以内 ($0 \sim 15^{\circ}C$ 低いこと) が好ましく、マイナス $10^{\circ}C$ 以内がより好ましく、マイナス $5^{\circ}C$ 以内が特に好ましい (共重合体の融点の上限はそのブロック共重合体を構成する単量体のそれぞれのホモ重合体の融点の一番高い値である)。

[0089] 撥液性の観点では、融点は高いほどの好ましいが、その該当する単量体の融点が高いと、重合の際に、単量体の溶解度の低下や、乳化の不安定性などの問題が生じる可能性がある。これらのことから、ブロック共重合体の融点は、 $40^{\circ}C \sim 200^{\circ}C$ が好ましく、 $45^{\circ}C \sim 180^{\circ}C$ がより好ましく、 $50^{\circ}C \sim 170^{\circ}C$ が好ましい。共重合体の撥液性の性能は、ホモ重合体との融点の差と、融点そのものの値とで評価できる。但し、融点が上記温度範囲を満たしていても、ブロック重合体からなる塗膜が良好な撥水性能を発現するには、後述する水の動的および静的接触角の好ましい条件も合わせて満たすことが好ましい。同様に、ブロック重合体からなる塗膜が良好な撥油性能を発現するには、後述するヘキサデカンの動的および静的接触角の好ましい条件も合わせて満たすことが好ましい。

[0090] ブロック重合体を溶媒に溶解させ、基板にスピンコート法などを用いて塗

布することで平滑な塗膜を作成し、その塗膜の静的および動的接触角を測定することで、その重合体の撥液性を評価することが出来る。水の静的接触角の場合、 107° 以上が好ましく、 108° 以上がよりこのましく、 110° 以上が特に好ましい。水の動的接触角の場合、転落角が 20° 以下が好ましく、 18° 以下がより好ましく、 15° 以下が特に好ましい。重合体が撥水性を示すには、水の静的および動的接触角が上記の範囲を共に満たすことが好ましい。但し、水の転落角が 8° 以下と非常に高い転落性を示す場合は、静的接触角が 103° 以上あれば、良好な撥水性能を有すると判断できる。ヘキサデカンの静的接触角の場合、 40° 以上が好ましく、ヘキサデカンの動的接触角の場合、転落角が 9° 以下が好ましく、 7° 以下がより好ましく、 5° 以下が特に好ましい。重合体が撥油性を示すには、ヘキサデカンの静的および動的接触角が上記を共に満たすことが好ましい。

[0091] 本開示のブロック共重合体を塗布した布の撥水性はシャワー撥水性試験（JIS-L-1092（AATCC-22）：後述）で評価することができる。撥水性が不良から優れた順で、0、50、70、80、90および100点であり、70点以上が好ましい。

[0092] 本開示のブロック共重合体を塗布した布の強撥水性はJIS-L-1092（AATCC-22）のスプレー法で試験する際、布へ接触した水の撥ねやすさと布から流れ落ちる速度から目視で評価することもできる。強撥水性が不良から優れた順で、1、2、3、4および5点であり、2点以上が好ましい。

[0093] 上記したシャワー撥水性試験、および強撥水性試験における好ましい形態が、布の撥水性の指標であり、本開示の好ましい形態である。

[0094] 本開示において、単量体を共重合させ、共重合体が媒体に分散または溶解した組成物を得る。

[0095] (2) 液状媒体

液状媒体は、水および有機溶媒から選択された少なくとも1種である。液状媒体は、有機溶媒単独であってよい。あるいは、液状媒体は、水性媒体で

あってよい。水性媒体は、すなわち、水の単独、あるいは水と（水混和性）有機溶媒との混合物であってよい。水混和性有機溶媒の量は、液状媒体に対して、30重量%以下、例えば10重量%以下であってよい。

液状媒体の量は、表面処理剤に対して、30～99.5重量%、特に50～99.3重量%であってよい。

[0096] (3) 他の成分

表面処理剤は、他の成分を含有してもよい。

表面処理剤は、水系エマルションである場合に、乳化剤を含有することが好ましい。乳化剤は、ノニオン性乳化剤、カチオン性乳化剤、アニオン乳化剤および両性乳化剤の中から選択された少なくとも1種であってよい。

[0097] ノニオン性界面活性剤

ノニオン性界面活性剤の例としては、エーテル、エステル、エステルエーテル、アルカノールアミド、多価アルコールおよびアミノオキシドが挙げられる。

エーテルの例は、オキシアルキレン基（好ましくは、ポリオキシエチレン基）を有する化合物である。

エステルの例は、アルコールと脂肪酸のエステルである。アルコールの例は、1～6価（特に2～5価）の炭素数1～50（特に炭素数3～30）のアルコール（例えば、脂肪族アルコール）である。脂肪酸の例は、炭素数2～50、特に炭素数5～30の飽和または不飽和の脂肪酸である。

エステルエーテルの例は、アルコールと脂肪酸のエステルに、アルキレンオキシド（特にエチレンオキシド）を付加した化合物である。アルコールの例は、1～6価（特に2～5価）の炭素数1～50（特に炭素数3～30）のアルコール（例えば、脂肪族アルコール）である。脂肪酸の例は、炭素数2～50、特に炭素数5～30の飽和または不飽和の脂肪酸である。

アルカノールアミドの例は、脂肪酸とアルカノールアミンから形成されている。アルカノールアミドは、モノアルカノールアミドまたはジアルカノールアミノであってよい。脂肪酸の例は、炭素数2～50、特に炭素数5～3

0の飽和または不飽和の脂肪酸である。アルカノールアミンは、1～3のアミノ基および1～5ヒドロキシル基を有する炭素数2～50、特に5～30のアルカノールであってよい。

多価アルコールは、2～5価の炭素数10～30のアルコールであってよい。

アミノオキシドは、アミン（二級アミンまたは好ましくは三級アミン）の酸化物（例えば炭素数5～50）であってよい。

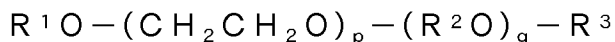
[0098] ノニオン性界面活性剤は、オキシアルキレン基（好ましくはポリオキシエチレン基）を有するノニオン性界面活性剤であることが好ましい。オキシアルキレン基におけるアルキレン基の炭素数は、2～10であることが好ましい。ノニオン性界面活性剤の分子におけるオキシアルキレン基の数は、一般に、2～100であることが好ましい。

ノニオン性界面活性剤は、エーテル、エステル、エステルエーテル、アルカノールアミド、多価アルコールおよびアミノオキシドからなる群から選択されており、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。

[0099] 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であり、

R^2 のそれぞれは、独立的に同一または異なって、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のアルケニル基であり、

p は2以上の数であり、

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。

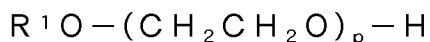
R^1 は、炭素数8～20、特に10～18であることが好ましい。 R^1 の好ましい具体例としては、ラウリル基、トリデシル基、オレイル基が挙げられる。

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、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。

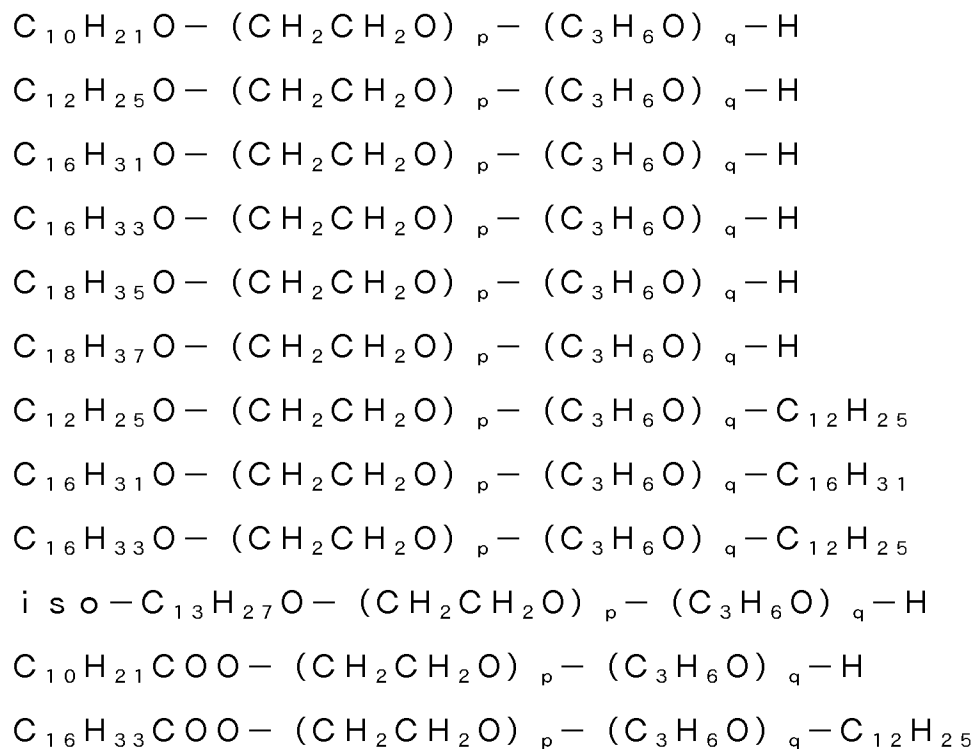
好ましいノニオン性界面活性剤は、式：



[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。

[0100] 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。

[0101] 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(C₁₂〜C₁₆)チオール、ソルビタンモノ脂肪酸(C₇〜C₁₉)またはアルキル(C₁₂〜C₁₈)アミンなどとの縮合生成物が包含される。

[0102] 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、R¹基(および/またはR³基)が分岐のアルキル基(例えば、イソトリデシル基)であるR¹O-(CH₂CH₂O)_p-(R²O)_q-R³[特に、R¹O-(C

$\text{H}_2\text{CCH}_2\text{O})_p-\text{H}]$ 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 $\text{R}^1\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p-(\text{R}^2\text{O})_q-\text{R}^3$ [特に、 $\text{R}^1\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p-\text{H}]$ で示される化合物であってよい。

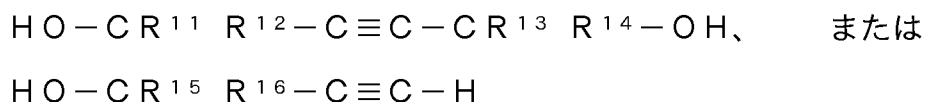
[0103] ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、脂肪酸アルキロールアミド、アルキルアルカノールアミド、アセチレングリコール、アセチレングリコールのオキシエチレン付加物、ポリエチレ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。

[0104] 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。

[0105] 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。

[0106] 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} のそれぞれは、独立的に同一または異なって、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。

[0107] アセチレンアルコール化合物の具体例としては、アセチレンジオール、プロパルギルアルコール、2，5-ジメチル-3-ヘキシノール、2，5-ジオール、3，6-ジメチル-4-オクチノール、3，6-ジオール、2，4，7，9-テトラメチル-5-デシノール、4，7-ジオール、3，5-ジメチル-1-ヘキシノール、3-オール、3-メチル-1-ブチノール、3-オール、3-メチル-1-ペンチノール、3-オール、3-ヘキシノール、2，5-ジオール、2-ブチノール、1，4-ジオール等が挙げられる。これら具体例化合物のポリエトキシレートおよび酸化エチレン付加物も挙げられる。

[0108] ノニオン性界面活性剤は、三重結合を有しなくてもよいし、あるいは三重

結合を有していてもよい。ノニオン性界面活性剤は、三重結合を有しないノニオン界面活性剤または三重結合を有するノニオン界面活性剤の一方のみであってよいが、三重結合を有しないノニオン界面活性剤および三重結合を有するノニオン界面活性剤の組み合わせであってよい。三重結合を有しないノニオン界面活性剤および三重結合を有するノニオン界面活性剤の組み合わせにおいて、三重結合を有しないノニオン界面活性剤（例えば、オキシアルキレン基を有するノニオン性界面活性剤）と三重結合を有するノニオン界面活性剤（例えば、アセチレンアルコール化合物）の重量比は、10 : 90 ~ 90 : 10、例えば20 : 80 ~ 80 : 20であってよい。

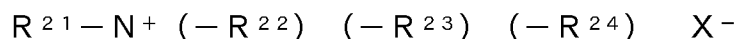
[0109] カチオン性界面活性剤

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。

[0110] カチオン性界面活性剤の例として、アミン、アミン塩、4級アンモニウム塩、イミダゾリンおよびイミダゾリニウム塩が挙げられる。

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ることが好ましい。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。

[0111] カチオン性界面活性剤の例は、



[式中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} および R^{24} のそれぞれは、独立的に同一または異なって、水素原子または炭素数1~50の炭化水素基、
Xはアニオン性基である。]

の化合物である。炭化水素基は、酸素原子を有していてもよく、例えば、ポ

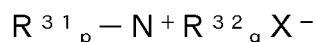
リオキシアルキレン基などのオキシアルキレン（アルキレンの炭素数は例えば2～5である。）であってよい。 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} および R^{24} は炭素数1～30の炭化水素基（例えば、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素または芳香脂肪族炭化水素）であることが好ましい。

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）、アリール基（例えば、フェニル基）、アラルキル基（例えば、ベンジル基（フェニルメチル基）、フェネチル基（フェニルエチル基））である。

Xの具体例は、ハロゲン（例えば、塩素）、酸（例えば、塩酸などの無機酸、酢酸などの有機酸（特に、脂肪酸））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。

[0112] カチオン性界面活性剤は、アンモニウム塩、特に4級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^{31} のそれぞれは、独立的に同一または異なって、 C_{12} 以上（例えば $C_{12} \sim C_{50}$ ）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）基であり、

R^{32} のそれぞれは、独立的に同一または異なって、Hまたは $C_1 \sim 4$ 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）（ CH_3 、 C_2H_5 が特に好ましい）であり、

Xはハロゲン原子（例えば、塩素および臭素）、 $C_1 \sim C_4$ の脂肪酸塩基であり、

pは1または2であり、qは2または3であり、 $p + q = 4$ である。]

で示されるアンモニウム塩であってよい。 R^{31} の炭素数は、 $12 \sim 50$ 、例えば $12 \sim 30$ であってよい。

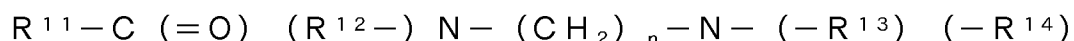
[0113] カチオン性界面活性剤の具体例には、ドデシルトリメチルアンモニウムア

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が包含される。

[0114] 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。

[0115] 界面活性剤は、アミド基とアミノ基を有する化合物であるアミドアミン界面活性剤であってよい。

アミドアミン界面活性剤は、式：



[式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} のそれぞれは、独立的に同一または異なって、水素原子または炭素数1～30の炭化水素基、 n は0～10である。]

で示される化合物であることが好ましい。

R^{11} はアルキル基またはアルケニル基であることが好ましい。 R^{11} の炭素数は、8～30、例えば、12～24であってよい。 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} は、水素原子またはアルキル基であることが好ましい。 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} の炭素数は、1～6、特に1～4であることが好ましい。 n は、0～10、例えば1～10、特に2～5である。

[0116] アミドアミン界面活性剤の具体例としては、イソステアリン酸ジエチルアミノエチルアミド、オレイン酸ジメチルアミノエチルアミド、オレイン酸ジメチルアミノプロピルアミド、オレイン酸ジエチルアミノエチルアミド、オレイン酸ジエチルアミノプロピルアミド、ステアリン酸ジエチルアミノエチルアミド、

ルアミド、ステアリン酸ジエチルアミノプロピルアミド、ステアリン酸ジブチルアミノエチルアミド、ステアリン酸ジブチルアミノプロピルアミド、ステアリン酸ジプロピルアミノプロピルアミド、ステアリン酸ジプロピルアミノエチルアミド、ステアリン酸ジメチルアミノエチルアミド、ステアリン酸ジメチルアミノプロピルアミド、パルミチン酸ジエチルアミノエチルアミド、パルミチン酸ジエチルアミノプロピルアミド、パルミチン酸ジメチルアミノエチルアミド、パルミチン酸ジメチルアミノプロピルアミド、ベヘニン酸ジエチルアミノエチルアミド、ベヘニン酸ジエチルアミノプロピルアミド、ベヘニン酸ジメチルアミノプロピルアミド等が挙げられる。

アミドアミン界面活性剤は、非イオン性またはイオン性（カチオン性）であってよいが、非イオン性であることが好ましい。非イオン性の場合には酸などのイオン性化合物を添加してイオン化して使用することが好ましい。

[0117] 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。

界面活性剤の量は、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。

[0118] 表面処理剤は、他の成分として、添加剤を含有してもよい。

添加剤の例は、含ケイ素化合物、ワックス、アクリルエマルションなどである。添加剤の他の例は、含フッ素重合体、乾燥速度調整剤、架橋剤、造膜助剤、相溶化剤、界面活性剤、凍結防止剤、粘度調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、pH調整剤、消泡剤、風合い調整剤、すべり性調整剤、帯電防止剤、親水化剤、抗菌剤、防腐剤、防虫剤、芳香剤、難燃剤等である。

他の成分の量は、表面処理剤に対して、0.1～70重量%、例えば0.5～50重量%であってよい。

[0119] [ブロック共重合体の製造方法]

ブロック共重合体は、リビング重合法、例えば、リビングラジカル重合法、リビングアニオン重合法、リビングカチオン重合法を用いることによって製造することが好ましい。リビングラジカル重合法が特に好ましい。

- [0120] リビングラジカル重合法とは、熱、光、金属触媒等を作用させ、成長反応における少量の成長ラジカル（フリーラジカル）種と多量の休止（ドーマント）種の素早い平衡を確立させる事に基づいている。休止（ドーマント）鎖により種々の形式のリビングラジカル重合が提案されている。
- [0121] 例えば、ドーマントとしてハロゲン化アルキルを用いるA T R P法（原子移動ラジカル重合法）、チオエステルを用いるR A F T法（r e v e r s i b l e a d d i t i o n f r a g m e n t a t i o n c h a i n t r a n s f e r）、アルコキシアミンを用いるNMP法（n i t r o x i d e m e d i a t e d p o l y m e r i z a t i o n）等が提案されている。
- [0122] A T R P法（原子移動ラジカル重合法）は、反応性の高い炭素－ハロゲン結合を有する重合開始剤と重合触媒となる遷移金属錯体とを用いてビニル系モノマーを重合させる方法である（特表2000-514479号公報のほか、澤本光男ら、Macromolecules 1995, 28, 1721）。
- [0123] R A F T法は、通常のラジカル重合の系にR A F T剤と呼ばれる高い連鎖移動定数を有する連鎖移動剤を添加してビニル系モノマーを重合させる方法である（M. G. Moadら、Macromolecules 1998, 31, 5559）。R A F T剤としては、チオエステルを使用することができる。
- [0124] NMP法はアルコキシアミンを熱開裂させて安定なニトロキサイドおよびポリマーラジカルを生成させ、ポリマーラジカルにビニル系モノマーを重合させる方法である（M. K. Georgesら、Macromolecules 1993, 26, 2987）。開裂下ニトロキサイドは重合を開始せずに炭素中心フリーラジカルとのみ反応する。ニトロキサイドとモノマーと反応したポリマーラジカルとは再び結合してドーマントとして安定に存在することができる。以上のようなプロセスにてリビングラジカル重合が進行する。
- [0125] A T R P法（原子移動ラジカル重合法）について以下に詳細に説明する。

- [0126] ATRP法において、反応性の高い炭素－ハロゲン結合を有する重合開始剤と重合触媒となる遷移金属錯体とを用いてビニル系モノマーを重合させる。
- [0127] 重合開始剤の例は、ベンジルハライド、ハロゲン化アルカン、ハロエステル、ハロケトン、ハロニトリルおよびスルホニルハライドである。ベンジルハライドの例としては1-フェニルエチルクロライドあるいは1-ブロモエチルベンゼン等が挙げられる。ハロゲン化アルカンとしてはクロロホルムあるいは四塩化炭素等が挙げられる。ハロエステルの例としては、エチル2-ブロモイソブチレートあるいはエチル2-ブロモプロピオネート等が挙げられる。ハロケトンとしては、ブロモアセトンあるいはブロモアセトフェノン等が挙げられる。ハロニトリルとしては、2-ブロモプロピオニトリルが挙げられる。スルホニルハライドとしては、p-トルエンスルホニルクロリド等が挙げられる。
- [0128] 重合開始剤の使用量は、特に限定されないが、反応系中の濃度として、通常0.001～10モル／リットルから、好ましくは0.010～5モル／リットルである。
- [0129] 遷移金属錯体としては、特に制限されないが、周期表7族～11族から選ばれる遷移金属(M)を中心金属とする金属錯体である。
- [0130] 遷移金属(M)の具体例としては、例えば、Cu⁰、Cu⁺、Ni⁰、Ni⁺、Ni²⁺、Pd⁰、Pd⁺、Pt⁰、Pt⁺、Pt²⁺、Rh⁺、Rh²⁺、Rh³⁺、Co⁺、Co²⁺、Ir⁰、Ir⁺、Ir²⁺、Ir³⁺、Fe²⁺、Ru²⁺、Ru³⁺、Ru⁴⁺、Ru⁵⁺、Os²⁺、Os³⁺、Re²⁺、Re³⁺、Re⁴⁺、Re⁶⁺、Mn²⁺、Mn³⁺が挙げられる。これらの中では、触媒活性度の点からCu⁺、Ni²⁺、Fe²⁺、Ru²⁺が好ましい。
- [0131] 遷移金属錯体に使われる金属化合物を例示する。1価の銅金属を有する銅化合物としては、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅等、2価のニッケルを有するニッケル化合物としては、二塩化ニッケル、二臭化ニッケル、二ヨウ化ニッケル等、二価の鉄を有する鉄化合物としては、

二塩化鉄、二臭化鉄、二ヨウ化鉄等、2価のルテニウムを有するルテニウム化合物としては、二塩化ルテニウム、二臭化ルテニウム、二ヨウ化ルテニウム等が挙げられる。

[0132] 重合溶媒への可溶化およびレドックス共役錯体の可逆的な変化を可能にして触媒活性を高める点で、上記遷移金属（M）に対して有機配位子を配位させる方が好ましい。金属への配位原子としては、窒素原子、酸素原子、リン原子、硫黄原子等が挙げられるが、好ましくは窒素原子またはリン原子である。前記有機配位子の具体例としては、2，2'-ビピリジルおよびその誘導体、1，10-フェナントロリンおよびその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、トリス（ジメチルアミノエチル）アミン、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン等が挙げられる。有機配位子の使用量は、特に限定されないが、遷移金属（M）に対して、通常0.1～100倍量であり、好ましくは1～10倍量である。

[0133] 遷移金属（M）の使用量は、特に限定されないが、重合開始剤の重合開始末端1モルに対し、通常0.01～100モル、好ましくは0.1～50モル、更に好ましくは0.1～10モルである。

[0134] 原子移動ラジカル重合は、遷移金属に対する還元剤を共存させてもよい。還元剤を共存させることで、触媒の失活を低減したり、脱酸素を厳密に制御せずに重合を進行させることが出来る。また、用いる遷移金属の量を削減することが可能となり、生成物から遷移金属の除去が容易となり、またコスト面でも優位となる。還元剤の例としては、0価の銅、アスコルビン酸、アスコルビン酸ナトリウム、二価のスズ、糖が挙げられる。還元剤の量は遷移金属触媒に対して、10モル当量程度加えるのが一般的である。また、アゾ化合物などのラジカル重合開始剤を還元剤として加えてもよい。

[0135] 原子移動ラジカル重合は溶媒不存在下で行うことができるが、溶媒の存在下でも行うことができる。必要に応じて使用する溶媒としては、例えば、水；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテル類；N，N-ジメチルホルムアミド、

N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；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、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のエステル化合物またはカーボネート化合物；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、イソアミルアルコール等のアルコール類；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類；クロロベンゼン、塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン、ベンゾトリフルオライド等のハロゲン化炭化水素類が挙げられる。

[0136] 溶媒の使用量は、特に限定されないが、モノマー仕込み量100重量部に対し、通常30～5000重量部、好ましくは50～2000重量部、更に好ましくは50～1000重量部である。

[0137] 原子移動ラジカル重合は、通常-50～200℃、好ましくは0～150℃、更に好ましくは20～130℃の温度で行われる。各物質の仕込み手順等に特に制限はなく、どのように仕込んでもよいが、重合開始剤以外の物質を先に溶解させ均一溶液を作製しておいて、重合温度に昇温する直前に開始剤を投入して重合することが好ましい。

[0138] 重合終了後、重合反応液をそのまま次の工程（例えば、第2ブロック鎖の形成工程）に供するのが工業的には一般的である。しかしながら、必要に応じて、重合反応液から第1ブロック鎖を分離しても良い。例えば、周知の方法に従って、残存モノマーや溶媒の留去、適当な溶媒中での再沈殿、沈殿したポリマーの濾過または遠心分離、ポリマーの洗浄および乾燥を行うことができる。

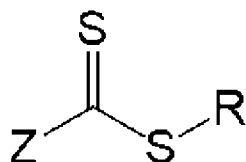
[0139] また、生成ポリマーの良溶媒、例えば、テトラヒドロフラン（THF）、トルエン等で重合溶液を希釈し、アルミナ、シリカまたはクレーのカラムもしくはパッドに通すことにより、触媒として使用した遷移金属錯体および有機配位子を反応溶液から除去することができる。その他、反応溶液に含まれる遷移金属および有機配位子を分液等の抽出操作により処理する方法、ある

いは、反応溶液に金属吸着剤を分散させて処理する方法も採用し得る。

[0140] R A F T（可逆的付加開裂型連鎖移動重合）法について以下に詳細に説明する。

[0141] R A F T法では、ジチオカルバメート誘導体（R A F T剤）、ビニルモノマーとラジカル重合開始剤を共存させることで重合を進行させる。生成するラジカルがチオエステル化合物、あるいは生成したポリマー末端のC=S結合へ付加し、もとのラジカル種は同様なチオエステル型へと変換される。このように、チオエステルへのラジカル付加と開裂を可逆的に繰り返す交換連鎖移動を介して重合が進行する。

[0142] R A F T剤は当業者に公知の任意のタイプを用いることができる。下記の式Aに代表的なR A F T剤の構造を示す。重合させるモノマーの種類により、最適な官能基ZおよびRが決まる。



式A

[0143] Rは $-\text{CH}_2\text{R}^1$ 、 $-\text{CHR}^1\text{R}'^1$ および $-\text{CR}^1\text{R}'^1\text{R}''^1$ から選択され、 R^1 、 R'^1 および R''^1 は互いに独立して置換されていてもよいアルキル、飽和または不飽和または芳香族の炭素環式または複素環式の環、置換されていてもよいアルキルチオ、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいジアルキルアミノ、有機金属基、アシル、アシロキシ、カルボキシ（およびそのエステルおよび／または塩）、スルホネート（およびその塩および／またはスルホナート）、アルコキシまたはアリーロキシカルボニル、任意の重合機構で作られたポリマー鎖の中から選択され、互いに同一でも異なってもよく、

Zは水素、ハロゲン（塩素、臭素、沃素）、置換されていてもよいアルキル、置換されていてもよいアリール、置換されていてもよいヘテロ環、 $-\text{SR}^2$ 、置換されていてもよいアルコキシカルボニル、置換されていてもよいアリ

ールオキシカルボニル ($-\text{COOR}^2$)、カルボキシ ($-\text{COOH}$)、置換されていてもよいアシロキシ ($-\text{OCOR}^2$)、置換されていてもよいカルバモイル、 $-\text{CONHR}^2$ 、 $-\text{CONR}^2\text{R}^3$ 、シアノ ($-\text{CN}$)、ジアルキルまたはジアリールホスホナート [$-\text{P}(=\text{O})\text{OR}^2_2$]、ジアルキルまたはジアリールホスフィニート [$-\text{P}(=\text{O})\text{R}^2_2$]、任意重合機構で製造されたポリマー鎖、 $-\text{OR}^2$ 基および $-\text{NR}^2\text{R}^3$ 基の中から選択され、 R^2 および R^3 は $\text{C}_1\sim\text{C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_2\sim\text{C}_{18}$ アルケニル、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{18}$ アリール、ヘテロ環、アラルキル、アルカアリールから成る群の中から選択され、互いに同一でも異なってもよく、これらの各基は必要に応じて置換されていてもよく、その置換基はエポキシ、ヒドロキシル、アルコキシ、アシル、アシロキシ、カルボキシル（およびそのエステルおよび／または塩）、スルホネート（およびその塩および／またはスルホナート）、アルコキシまたはアリールオキシカルボニル、イソシアネート、シアノ、シリル、ハローおよびジアルキルアミノの中から選択される。

[0144] R A F T剤の量は、目的とする重合体の分子量によって決まる。各モノマーの末端にR A F T剤が結合するため、100量体の重合体を目的物とする場合、モノマー100モル%に対して、1モル%前後（0.5～3モル%）使用する。左右対称の構造式のトリチオカーボネート型のR A F T剤ではA—B—A型のトリブロックが生成し、R A F T剤由来のトリチオカーボネート基は末端ではなく中心にも位置する。トリブロック型のR A F T剤の量は、上述のR A F T剤と同様で決まる。

[0145] ラジカル重合開始剤は当業者に公知であり、特にアゾ化合物、パーオキサイドまたはレドックス型の開始剤の中から選択される任意タイプのラジカル重合開始剤にすることができる。従来のフリーラジカルを作ることができる化学種をラジカル重合開始剤という。

[0146] アゾ化合物の例としては2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、2,2'-アゾビス2,4-ジメチルバレロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ニ塩酸塩、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)が挙

げられる。パーオキサイド化合物の例としては *t e r t*-ブチルペルオキシアセタート、*t e r t*-ブチルペルオキシベンゾエート (T B P O)、ジクミルパーオキサイドまたは過酸化ジベンゾイルが挙げられる。レドックス化合物の例としてはペルオキソ硫酸塩、例えば過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムおよび過硫酸アンモニウムが挙げられ、必要に応じてメタ重亜硫酸塩、例えば異性重亜硫酸ナトリウムと一緒に使用できる。

[0147] 重合開始剤は一般に R A F T 剤の重量に対して 1 ~ 5 0 モル%、好ましくは 2 ~ 3 5 モル%用いられる。

[0148] R A F T 法の反応は、用いるラジカル重合開始剤によって決まるが、一般的に 4 0 °C ~ 1 5 0 °C で行われることが多い。大気圧下での重合が多いが、加圧下でも重合は可能である。

[0149] R A F T 法は、溶媒不存在下で行うことができるが、溶媒の存在下でも行うことができる。必要に応じて使用する溶媒としては、上述した A T R P 法と同様である。また、水中でも反応を行うことは可能であり、乳化重合でも反応は進行する。その際に使用する乳化剤は、一般的な乳化重合に使用可能なノニオン性乳化剤、カチオン性乳化剤、アニオン性乳化剤が使用できる。

[0150] 得られるブロック共重合体の融点や撥水性などの物性は、その合成方法に依存しない。得られる共重合体の末端は、その合成方法由来の構造を有するが（例えば R A F T であれば、チオエステル基など）、特異的な官能基（親水性基）を有しない限り、得られる共重合体の融点や撥水性などの物性は、同一である。

[0151] 得られたブロック共重合体は、必要により水や有機溶媒等に希釈または分散された後、乳濁液、有機溶媒溶液、エアゾール等の任意の形態に調製できる。

[0152] 本開示の表面処理剤は、溶液、エマルション（特に、水性分散液）またはエアゾールの形態であってよい。表面処理剤は、ブロック共重合体（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、表面処理剤に対して、5 ~

99.9重量%、特に10～80重量%であってよい。

表面処理剤において、共重合体の濃度は、0.01～70重量%、例えば0.1～50重量%であってよい。

[0153] 表面処理剤は、撥水撥油剤、防汚剤、汚れ脱離剤、剥離剤または離型剤として使用できる。表面処理剤は、撥水剤として特に適している。

[0154] 表面処理剤は、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、該表面処理剤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（例えば、ブロックダイソシアネート）と共に適用し、キュアリングを行ってもよい。さらに、本開示の表面処理剤に、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共重合体の濃度は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。

[0155] 本開示の表面処理剤（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。

[0156] 繊維製品は、繊維、布等の形態のいずれであってもよい。

本開示の撥水剤組成物は、防汚剤、剥離剤、離型剤（例えば、内部離型剤あるいは外部離型剤）としても使用できる。例えば、基材の表面を、他の表面（該基材における他の表面、あるいは他の基材における表面）から容易に

剥離することができる。

[0157] ブロック共重合体は、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、撥液性（撥水性およびまたは撥油性）を発現させるために、乾燥され、好ましくは、例えば、80℃～200℃で加熱される。

[0158] あるいは、ブロック共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。

[0159] 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。また、本開示の方法は一般に、繊維製品を疎水性および撥水性にする。

[0160] 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。

[0161] 「処理」とは、表面処理剤を、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、表面処理剤の有効成分である共重合体

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

[0162] 以下、実施例を挙げて本開示を詳しく説明するが、本開示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。

[0163] 〔数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w)、分子量分布 (M_w/M_n)〕

数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w)、分子量分布 (M_w/M_n) は、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) により求めた。GPCは、テトラヒドロフランを展開液として用い、Shodex社製のKF-606M、KF-601、KF-800Dをカラムとして用い、ポリスチレン換算にて分子量等を算出した。

[0164] 〔NMR (核磁気共鳴法) による共重合体の組成〕

$^1\text{H-NMR}$ (核磁気共鳴法) 測定は、溶媒は重クロロホルムを用いた。

[0165] 〔示差走査熱量測定 (DSC) による熱物性測定〕

共重合体の融点は、示差走査熱量測定 (DSC) により算出した。DSC測定は窒素雰囲気下、 -30°C に冷却した後、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で 170°C まで昇温後、再度 -30°C に冷却し、その後の $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で 170°C まで昇温過程に観測される融点を測定した。複数融解ピークが現れる重合体においては、長鎖アルキルの融解に由来する最も融解熱量の大きいピークを融点とした。

[0166] 〔静的接触角、動的接触角 (転落角) 測定〕

得られた共重合体の固形分濃度1.0%のクロロホルム溶液をシリコンウエハ基板上にスピコートして、風乾のみのサンプルおよび各温度 (40°C 、 45°C 、 80°C 、 120°C) で15分アニールした後に動的および静的接触角をそれぞれ測定した。静的接触角は、塗膜上に、 $2\mu\text{L}$ の水ないしヘキサデカンを滴下し、着滴1秒後の接触角を測定した。動的接触角 (転落角) は

、塗膜上に、 $20\ \mu\text{L}$ の水、又は $5\ \mu\text{L}$ のn-ヘキサデカンを滴下し、基板を毎秒 2° の速度で傾斜させて液滴が転落し始める角度を転落角として測定した。「 >85 」は基板を 85° 傾けても液滴が転落しないことを示す。表1のアニール温度「なし」は、風乾のみのサンプルの測定値であることを示す。

[0167] 〔撥水性試験〕

固形分濃度1.5%の処理液をクロロホルムを溶媒として調製し、布をこの試験溶液に浸してからマングルに通し、熱処理した試験布で撥水性を評価した。JIS-L-1092 (AATCC-22) のスプレー法に準じて処理布の撥水性を評価した。下記に記載する表に示されるように撥水性No.によって表す。点数が大きいほど撥水性が良好なことを示す。数字に付した「+」は、その数字よりも良好であること、「-」は、その数字よりも不良であることを意味する。ポリエステル布 (PET) および、ナイロン布 (Ny) を用いて評価を行った。

[0168] 撥水性No.	状態
100	表面に湿潤や水滴の付着がないもの
90	表面に湿潤しないが、小さな水滴の付着を示すもの
80	表面に小さな個々の水滴上の湿潤を示すもの
70	表面の半分に湿潤を示し、小さな個々の湿潤が布を浸透する状態を示すもの
50	表面全体に湿潤を示すもの
0	表面および裏面が全体に湿潤を示すもの

[0169] 〔強撥水性試験〕

JIS-L-1092 (AATCC-22) のスプレー法で試験する際、布へ接触した水の撥ねやすさと布から流れ落ちる速度を目視で評価した。点数が大きいほど強撥水性が良好なことを示す。

[0170]

強撥水性No.	状態
5	布に接触した水は布から遠く離れるように撥ね、布上に水滴はほとんど出来ず、すぐに流れ落ちるもの
4	布に接触した水は布から離れるように撥ね、布から水が流れ落ちる速度は『5』より遅いもの
3	布に接触した水は布からやや浮いて跳ね、布上に水滴ができるが、布の上にはとどまらずにコロコロ転がって落ちていくもの
2	布に接触した水は布からほぼ離れず、布上にできた水滴は転がって落ちていくが『3』と比較して布上にとどまる水滴が多いもの
1	布に接触した水が、布上を伝うように転がり、布上にとどまる水滴も多いもの

[0171] <実施例1> ATRP法による合成 StA/HEA

窒素置換した反応容器内にトルエン3.0ml、Cu(0)14mg、CuBr(I)60mg、2,2'-ビピリジル179mg、第一モノマーとしてステアリルアクリレート(StA)4.3g、2-ブロモイソ酪酸エチル28 μ lを加え、110℃で加熱攪拌し反応を行った。¹H NMR測定により、第一モノマーの消費を確認した後、第二モノマーとしてヒドロキシエチルアクリレート(HEA)を添加した。¹H NMR測定により、未反応のモノマーが消費されたことを確認した後、重合溶液をアンモニアで分液し、Cu触媒を取り除いた後、アセトンに再沈殿することでブロック共重合体(1)を得た。反応は定量的に進行した。

[0172] <実施例2> StA/HEA

開始剤の2-ブロモイソ酪酸エチル1mol当量に対して、Cu(0)1mol当量、CuBr(I)2mol当量、2,2'-ビピリジル6mol当量、第一モノマーとしてStA50mol当量、第二モノマーとしてHEA50mol当量使用したことを除いては、実施例1と同様に反応を行い、ブロック共重合体(2)を得た。

[0173] <実施例3> StA/AA

開始剤の2-ブロモイソ酪酸エチル1mol当量に対して、第一モノマーとしてStA50mol当量、第二モノマーとしてt-ブチルアクリレート(tBuA)50mol当量使用したことを除いては、実施例2と同様に反応

を行い、ブロック共重合体（3'）を得た。その後、tBuA 1 ユニットに対して、5 当量のトリフルオロ酢酸と反応させることで脱保護反応を行い、アセトンに再沈殿することでブロック共重合体（3）を得た。

[0174] <実施例 4> StA/DMS

開始剤の 2-ブロモイソ酪酸エチル 1 mol 当量に対して、第一モノマーとして StA 50 mol 当量、第二モノマーとして $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_n\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_9$ (DMS) 4 mol 当量使用したことを除いては、実施例 2 と同様に反応を行い、ブロック共重合体（4）を得た。

[0175] <実施例 5> StA/HEMA

開始剤の 2-ブロモイソ酪酸エチル 1 mol 当量に対して、第一モノマーとして StA 50 mol 当量、第二モノマーとしてヒドロキシルメタアクリレート (HEMA) 50 mol 当量使用したことを除いては、実施例 2 と同様に反応を行い、ブロック共重合体（5）を得た。

[0176] <比較例 1> StA/HEA

開始剤の 2-ブロモイソ酪酸エチル 1 mol 当量に対して、第一モノマーとして StA 60 mol 当量、第二モノマーとして HEA 40 mol 当量使用し、第一モノマーと第二モノマーを同時に反応容器に添加したことを除いては、実施例 2 と同様に反応を行い、ランダム共重合体（1）を得た。

[0177] <比較例 2> StA/AA

開始剤の 2-ブロモイソ酪酸エチル 1 mol 当量に対して、第一モノマーとして StA 50 mol 当量、第二モノマーとして tBuA 50 mol 当量使用し、第一モノマーと第二モノマーを同時に反応容器に添加したことを除いては、実施例 2 と同様に反応を行い、ランダム共重合体（2'）を得た。その後、tBuA 1 ユニットに対して、5 当量のトリフルオロ酢酸と反応させることで脱保護反応を行い、アセトンに再沈殿することでランダム共重合体（2）を得た。

[0178] <実施例 6> C18URA/HEA

開始剤の2-ブロモイソ酪酸エチル1mol当量に対して、第一モノマーとして $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ (C18URA) 50mol当量、第二モノマーとしてHEA 50mol当量使用したことを除いては、実施例2と同様に反応を行い、ブロック共重合体(6)を得た。

[0179] <実施例7> C18URA/HEA

開始剤の2-ブロモイソ酪酸エチル1mol当量に対して、第一モノマーとして $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ (C18URA) 50mol当量、第二モノマーとしてHEA 50mol当量使用したことを除いては、実施例2と同様に反応を行い、ブロック共重合体(7)を得た。

[0180] <実施例8> C18URA/tBuA

開始剤の2-ブロモイソ酪酸エチル1mol当量に対して、第一モノマーとしてC18URA 50mol当量、第二モノマーとしてtBuA 50mol当量使用したことを除いては、実施例2と同様に反応を行い、ブロック共重合体(8)を得た。

[0181] <実施例9> C18URA/AA

ブロック共重合体(8)のtBuA 1ユニットに対して、5当量のトリフルオロ酢酸と反応させることで脱保護反応を行い、アセトンに再沈殿することでブロック共重合体(9)を得た。

[0182] <実施例10> C18URA/DMA

開始剤の2-ブロモイソ酪酸エチル1mol当量に対して、第一モノマーとしてC18URA 40mol当量、第二モノマーとして $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_n\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_9$ (DMS) 4mol当量使用したことを除いては、実施例2と同様に反応を行い、ブロック共重合体(10)を得た。

[0183] <実施例11> RAFT法による合成 C18URA/StA

窒素置換した反応容器内にRAFT開始剤シアノメチルドデシルトリチオカ

ーボネート 35 mg、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) および第一モノマーとして C18URA を、RAFT 開始剤に対してそれぞれ 0.1 mol 当量、65 mol 当量、トルエン 3.0 ml を加え、70℃で加熱攪拌し反応を行った。¹H NMR 測定により、第一モノマーの消費を確認した後、第二モノマーとして StA 35 mol 当量 (RAFT 開始剤に対して) を添加した。¹H NMR 測定により、未反応のモノマーが消費されたことを確認した後、アセトンに再沈殿することでブロック共重合体 (11) を得た。反応は定量的に進行した。

[0184] <実施例 12> C18URA / StA

RAFT 開始剤シアノメチルドデシルトリチオカーボネート 1 mol 当量に対して、第一モノマーとして C18URA 50 mol 当量、第二モノマーとして StA 50 mol 当量使用したことを除いては、実施例 11 と同様に反応を行い、ブロック共重合体 (12) を得た。

[0185] <比較例 3> C18URA / HEA

RAFT 開始剤シアノメチルドデシルトリチオカーボネート 1 mol 当量に対して、第一モノマーとして C18URA 50 mol 当量、第二モノマーとして HEA 50 mol 当量使用し、第一モノマーと第二モノマーを同時に反応容器に添加したことを除いては、実施例 11 と同様に反応を行い、ランダム共重合体 (3) を得た。

[0186] <比較例 4> C18URA / tBuA

RAFT 開始剤シアノメチルドデシルトリチオカーボネート 1 mol 当量に対して、第一モノマーとして C18URA 50 mol 当量、第二モノマーとして tBuA 50 mol 当量使用し、第一モノマーと第二モノマーを同時に反応容器に添加したことを除いては、実施例 11 と同様に反応を行い、ランダム共重合体 (4) を得た。

[0187] <比較例 5> C18URA / AA

ランダム共重合体 (4) の tBuA 1 ユニットに対して、5 当量のトリフルオロ酢酸と反応させることで脱保護反応を行い、アセトンに再沈殿すること

でランダム共重合体（５）を得た。

[0188] <比較例 6> C 1 8 U R A / S t A

R A F T 開始剤シアノメチルドデシルトリチオカーボネート 1 m o l 当量に対して、第一モノマーとして C 1 8 U R A 5 0 m o l 当量、第二モノマーとして S t A 5 0 m o l 当量使用し、第一モノマーと第二モノマーを同時に反応容器に添加したことを除いては、実施例 1 1 と同様に反応を行い、ランダム共重合体（６）を得た。

[0189] <実施例 1 3> C 1 8 U R A / H E A / S t A

窒素置換した反応容器内に R A F T 開始剤シアノメチルドデシルトリチオカーボネート 3 5 m g、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル (A I B N) および第一モノマーとして C 1 8 U R A を R A F T 開始剤に対してそれぞれ 0. 1 m o l 当量、3 0 m o l 当量、トルエン 3. 0 m l を加え、7 0 °C で加熱攪拌し反応を行った。1 H N M R 測定により、第一モノマーの消費を確認した後、第二モノマーとして H E A 4 0 m o l 当量 (R A F T 開始剤に対して) を添加した。1 H N M R 測定により、未反応のモノマーが消費されたことを確認した後、第三モノマーとして S t A 3 0 m o l 当量 (R A F T 開始剤に対して) を添加した。1 H N M R 測定により、未反応のモノマーが消費されたことを確認した後、アセトンに再沈殿することでブロック共重合体 (1 3) を得た。反応は定量的に進行した。

[0190] <実施例 1 4> S t A / d i A

R A F T 開始剤シアノメチルドデシルトリチオカーボネート 1 m o l 当量に対して、第一モノマーとして S t A 1 0 0 m o l 当量、第二モノマーとして 1, 6-ビスアクリロイルヘキサン (d i A) 1 m o l 当量使用したことを除いては、実施例 1 1 と同様に反応を行い、ブロック共重合体 (1 4) を得た。

[0191] <実施例 1 5> C 1 8 U R A / d i A

R A F T 開始剤シアノメチルドデシルトリチオカーボネート 1 m o l 当量に対して、第一モノマーとして C 1 8 U R A 1 0 0 m o l 当量、第二モノマー

として1、6-ビスアクリロイルヘキサン (diA) 1 mol 当量使用したことを除いては、実施例11と同様に反応を行い、ブロック共重合体(15)を得た。

[0192] <実施例16> 乳化重合 StA / tBuA

窒素置換した反応容器内にRAFT開始剤2-[(ドデシルスルファニルチオカルボニル)スルファニル]プロパン酸27mg、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)および第一モノマーとしてStAをRAFT開始剤に対してそれぞれ0.1mol当量、32mol当量、ポリエチレングリコールモノオレイルエーテルをStAに対して2.5重量%、純水3.0mlを加え、超音波をかけることにより乳化溶液を作成した後、70℃で加熱攪拌し反応を行った。1H NMR測定により、第一モノマーの消費を確認した後、第二モノマーとしてtBuA18mol当量(RAFT開始剤に対して)を添加した。1H NMR測定により、未反応のモノマーが消費されたことを確認した後、アセトンに再沈殿することでブロック共重合体(16)を得た。反応は定量的に進行した。ブロック共重合体(16)の重量平均分子量(Mw)は14300、分子量分布(Mw/Mn)は1.15であった。

[0193] <実施例17> 乳化重合 StA / HEA

RAFT開始剤2-[(ドデシルスルファニルチオカルボニル)スルファニル]プロパン酸1mol当量に対して、第一モノマーとしてStA50mol当量、第二モノマーとしてHEA5mol当量使用したことを除いては、実施例16と同様に反応を行い、ブロック共重合体(17)を得た。ブロック共重合体(17)の重量平均分子量(Mw)は14800、分子量分布(Mw/Mn)は1.17であった。

[0194] 実施例1～15および比較例1～6の数平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)、分子量分布(Mw/Mn)、共重合体組成、融点、静的および動的接触角、撥水性試験、強撥水性試験の結果を表1に示す。

[0195]

[表1]

	第一モノマ —	第二モノマ —	共重合体組成と分子量			ヘキサデカン接線角			融点 T _m	水接触角			撥水性試験		強撥水性試験	
			mol%	Mw	Mw/Mn	静的 [°]	動的 [°]	アニール温度 [°C]		静的 [°]	動的 [°]	アニール温度 [°C]	PET	Ny	PET	Ny
実施例 1	StA	HEA	74:26	20000	1.73	40.9	5	なし	48.4	107.9	15	80°C	80	-	-	-
実施例 2	StA	HEA	57:43	10800	1.41	41.1	5	なし	47.6	109.3	15	80°C	-	-	-	-
実施例 3	StA	AA	50:50	19700	1.57	41.8	9	なし	47.8	108.9	16	40°C	90-	95	-	2
実施例 4	StA	DMS	96:4	24300	1.89	-	-	-	49.5	106.4	4	なし	-	-	-	-
実施例 5	StA	HEMA	94:6	22700	1.78	41.8	5	45°C	50.6	108.5	13	45°C	-	-	-	-
比較例 1	StA	HEA	62:38	28800	1.59	39.5	5	なし	48.9	102	44	80°C	70-	90-	1	2
比較例 2	StA	AA	50:50	39900	2.29	38.4	4	なし	45.5	105.7	28	80°C	-	-	-	-
実施例 6	C18URA	HEA	50:50	16600	2.45	43.1	4	なし	70.7	108.1	14	120°C	90	-	2~3	2~3
実施例 7	C18UA	HEA	53:47	29000	2.04	42.3	5	なし	70.3	107.1	14	120°C	-	-	-	-
実施例 8	C18URA	tBuA	50:50	32600	1.83	44.2	4	120°C	69.4	109.6	5	120°C	-	-	-	-
実施例 9	C18URA	AA	50:50	25700	1.72	43.2	5	80°C	70.0	108.8	7	80°C	80+	80+	-	-
実施例 10	C18URA	DMS	98:2	16500	1.39	-	-	-	70.5	105.5	7	80°C	100	95	3	2~3
実施例 11	C18URA	StA	64:36	18200	1.18	-	-	-	72.3	109.4	7	80°C	100-	95	3	2
実施例 12	C18URA	StA	50:50	24500	1.30	-	-	-	70.2	109.6	7	80°C	100-	90+	3	2
比較例 3	C18URA	HEA	50:50	33100	1.6	37.8	13	なし	54.2	103.2	85	120°C	50	70+	1	1
比較例 4	C18URA	tBuA	50:50	36900	1.86	41.3	10	80°C	46.9	107.4	25	120°C	-	-	-	-
比較例 5	C18URA	AA	50:50	36300	1.88	39.9	5	80°C	53.9	106.9	16	80°C	80+	90-	-	-
比較例 6	C18URA	StA	50:50	24000	1.23	-	-	-	59.8	95.2	>85	120°C	95	90-	2	1
実施例 13	C18URA/HEA/StA	33:45:22	21100	1.41	-	-	-	-	73.7	111.7	10	80°C	90-	90-	-	-
実施例 14	StA	diA	100:1	31000	1.40	42.9	-	なし	51.9	111.3	13.3	なし	80	80-	-	-
実施例 15	C18URA	diA	100:1	26000	1.40	42.6	7	なし	73.1	110	13.7	なし	95	90-	-	-

[0196] <実施例 18> StA / HEA

RAFT開始剤シアノメチルドデシルトリチオカーボネート1mol当量に対して、第一モノマーとしてStA80mol当量、第二モノマーとしてHEA20mol当量使用したことを除いては、実施例11と同様に反応を行い、ブロック共重合体(18)を得た。

[0197] <実施例19> StA / (HBA / HBAGE)

RAFT開始剤シアノメチルドデシルトリチオカーボネート1mol当量に対して、第一モノマーとしてStA80mol当量、第二モノマーとしてヒドロキシブチルアクリレート(HBA)10mol当量およびヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル(HBAGE)10mol当量の2種のモノマーを同時に添加したことを除いては、実施例11と同様に反応を行い、ブロック共重合体(19)を得た。ブロック共重合体(19)の撥水性試験において、塗布後に20回洗濯したあとの布においても95点(PET)、95点(Ny)であり、洗濯後も撥水性能を維持していた。

[0198] <比較例7> StA / HEA

RAFT開始剤シアノメチルドデシルトリチオカーボネート1mol当量に対して、第一モノマーとしてStA80mol当量、第二モノマーとしてHEA20mol当量使用し、第一モノマーと第二モノマーを同時に反応容器に添加したことを除いては、実施例11と同様に反応を行い、ランダム共重合体(7)を得た。

[0199] <比較例8> StA / GMA / HEA

窒素置換した反応容器内にトルエン4.0ml、AIBNを18.3mg、モノマーとしてStA2.2g、HEA0.39g、グリシジルメタクリレート(GMA)0.16gを加え、65℃で加熱攪拌し反応を行った。¹H NMR測定により、未反応のモノマーが消費されたことを確認した後、アセトンに再沈殿することでランダム共重合体(8)を得た。反応は定量的に進行了。

[0200] <実施例20> C18AmEA / HEA

RAFT開始剤シアノメチルドデシルトリチオカーボネート1mol当量に

対して、第一モノマーとして $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ (C18AmEA) 40mol当量、第二モノマーとしてHEA 60mol当量使用したことを除いては、実施例11と同様に反応を行い、ブロック共重合体(20)を得た。

[0201] <実施例21> C18AmEA/HEA

RAFT開始剤シアノメチルドデシルトリチオカーボネート1mol当量に対して、第一モノマーとしてC18AmEA 50mol当量、第二モノマーとしてHEA 50mol当量使用したことを除いては、実施例11と同様に反応を行い、ブロック共重合体(21)を得た。

[0202] <実施例22> C18AmEA/HEA

RAFT開始剤シアノメチルドデシルトリチオカーボネート1mol当量に対して、第一モノマーとしてC18AmEA 100mol当量、第二モノマーとしてHEA 100mol当量使用したことを除いては、実施例11と同様に反応を行い、ブロック共重合体(22)を得た。

[0203] <実施例23> C18AmEA/HEA

開始剤の2-ブロモイソ酪酸エチル1mol当量に対して、第一モノマーとしてC18AmEA 69mol当量、第二モノマーとしてHEA 31mol当量使用したことを除いては、実施例2と同様に反応を行い、ブロック共重合体(23)を得た。

[0204] <実施例24> C18AmEA/(StA/HEA)

RAFT開始剤シアノメチルドデシルトリチオカーボネート1mol当量に対して、第一モノマーとしてC18AmEA 30mol当量、第二モノマーとしてStA 40mol当量およびHEA 30mol当量の2種のモノマーを同時に添加したことを除いては、実施例11と同様に反応を行い、ブロック共重合体(24)を得た。

[0205] <実施例25> C18AmEA/(GMA/HEA)

RAFT開始剤シアノメチルドデシルトリチオカーボネート1mol当量に対して、第一モノマーとしてC18AmEA 70mol当量、第二モノマー

としてGMA 6 m o l 当量およびHEA 2 4 m o l 当量の2種のモノマーを同時に添加したことを除いては、実施例11と同様に反応を行い、ブロック共重合体(25)を得た。

[0206] <実施例26> C 1 8 A m E A / t B u A

開始剤の2-ブロモイソ酪酸エチル 1 m o l 当量に対して、第一モノマーとしてC 1 8 A m E A 6 0 m o l 当量、第二モノマーとしてt B u A 4 0 m o l 当量使用したことを除いては、実施例2と同様に反応を行い、ブロック共重合体(26)を得た。

[0207] <実施例27> C 1 8 A m E A / t B u A

開始剤の2-ブロモイソ酪酸エチル 1 m o l 当量に対して、第一モノマーとしてC 1 8 A m E A 4 7 m o l 当量、第二モノマーとしてt B u A 5 3 m o l 当量使用したことを除いては、実施例2と同様に反応を行い、ブロック共重合体(27)を得た。

[0208] <実施例28> C 1 8 A m E A / A A

ブロック共重合体(26)のt B u A 1 ユニットに対して、5当量のトリフルオロ酢酸と反応させることで脱保護反応を行い、アセトンに再沈殿することでブロック共重合体(28)を得た。

[0209] <実施例29> C 1 8 A m E A / S t A

RAFT開始剤シアノメチルドデシルトリチオカーボネート 1 m o l 当量に対して、第一モノマーとしてC 1 8 A m E A 3 0 m o l 当量、第二モノマーとしてS t A 7 0 m o l 当量を使用したことを除いては、実施例11と同様に反応を行い、ブロック共重合体(29)を得た。

[0210] <実施例30> C 1 8 A m E A / S t A

RAFT開始剤シアノメチルドデシルトリチオカーボネート 1 m o l 当量に対して、第一モノマーとしてC 1 8 A m E A 5 0 m o l 当量、第二モノマーとしてS t A 5 0 m o l 当量を使用したことを除いては、実施例11と同様に反応を行い、ブロック共重合体(30)を得た。

[0211] <比較例9> C 1 8 A m E A / H E A

RAFT開始剤シアノメチルドデシルトリチオカーボネート1mol当量に対して、第一モノマーとしてC18AmEA10mol当量、第二モノマーとしてHEA90mol当量使用したことを除いては、実施例11と同様に反応を行い、ブロック共重合体(9)を得た。

[0212] <比較例10> C18AmEA/HEA

RAFT開始剤シアノメチルドデシルトリチオカーボネート1mol当量に対して、第一モノマーとしてC18AmEA20mol当量、第二モノマーとしてHEA80mol当量使用したことを除いては、実施例11と同様に反応を行い、ブロック共重合体(10)を得た。

[0213] <比較例11> C18AmEA/HEA

開始剤の2-ブロモイソ酪酸エチル1mol当量に対して、第一モノマーとしてC18AmEA46mol当量、第二モノマーとしてHEA54mol当量使用し、第一モノマーと第二モノマーを同時に反応容器に添加したことを除いては、実施例2と同様に反応を行い、ランダム共重合体(11)を得た。

[0214] <比較例12> C18AmEA/HEA

開始剤のAIBNを1mol当量に対して、モノマーとしてC18AmEA50mol当量、HEA50mol当量を使用したことを除いては、比較例(8)と同様に反応を行い、ランダム共重合体(12)を得た。得られたポリマーのクロロホルムやトルエンへの溶解性が低く、接触角や布評価用の均一塗膜の作成は困難であった。

[0215] <比較例13> C18AmEA/HEA

開始剤のAIBNを1mol当量に対して、モノマーとしてC18AmEA70mol当量、HEA30mol当量を使用したことを除いては、比較例(8)と同様に反応を行い、ランダム共重合体(13)を得た。得られたポリマーのクロロホルムやトルエンへの溶解性が低く、接触角や布評価用の均一塗膜の作成は困難であった。

[0216] <比較例14> C18AmEA/HEA

開始剤のAIBNを1mol当量に対して、モノマーとしてC18AmEA 80mol当量、HEA 20mol当量を使用したことを除いては、比較例(8)と同様に反応を行い、ランダム共重合体(14)を得た。得られたポリマーのクロロホルムやトルエンへの溶解性が低く、接触角や布評価用の均一塗膜の作成は困難であった。

[0217] <比較例15> StA/GMA/HEA

開始剤のAIBNを1mol当量に対して、モノマーとしてStA 60mol当量、GMA 10mol当量、HEA 30mol当量を使用したことを除いては、比較例(8)と同様に反応を行い、ランダム共重合体(15)を得た。

[0218] <比較例16> C18AmEA/GMA/HEA

RAFT開始剤シアノメチルドデシルトリチオカーボネート1mol当量に対して、第一モノマーとしてC18AmEA 60mol当量、第二モノマーとしてGMA 10当量、第三モノマーとしてHEA 30mol当量使用し、第一モノマー、第二モノマーおよび第三モノマーを同時に反応容器に添加したことを除いては、実施例1と同様に反応を行い、ランダム共重合体(16)を得た。

[0219] <比較例17> C18AmEA/tBuA

開始剤の2-ブロモイソ酪酸エチル1mol当量に対して、第一モノマーとしてC18AmEA 53mol当量、第二モノマーとしてtBuA 47mol当量使用し、第一モノマーと第二モノマーを同時に反応容器に添加したことを除いては、実施例2と同様に反応を行い、ランダム共重合体(17)を得た。

[0220] <比較例18> C18AmEA/AA

ランダム共重合体(17)のtBuA 1ユニットに対して、5当量のトリフルオロ酢酸と反応させることで脱保護反応を行い、アセトンに再沈殿することでランダム共重合体(18)を得た。

[0221] <比較例19> C18AmEA/StA

RAFT開始剤シアノメチルドデシルトリチオカーボネート1mol当量に対して、第一モノマーとしてC18AmEA30mol当量、第二モノマーとしてHEA70mol当量使用し、第一モノマーと第二モノマーを同時に反応容器に添加したことを除いては実施例11と同様に反応を行い、ランダム共重合体(19)を得た。

[0222] <実施例31> C18AmEA/H EA/diA

RAFT開始剤シアノメチルドデシルトリチオカーボネート1mol当量に対して、第一モノマーとしてC18AmEA100mol当量、第二モノマーとしてHEA1mol当量、第三モノマーとして $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (diA) 1mol当量を使用し、第二モノマーの消費を確認した後に第三モノマーを添加したことを除いては、実施例11と同様に反応を行い、ブロック共重合体(31)を得た。

[0223] <実施例32> C18AmEA/tBuA/diA

RAFT開始剤シアノメチルドデシルトリチオカーボネート1mol当量に対して、第一モノマーとしてC18AmEA100mol当量、第二モノマーとしてtBuA1mol当量、第三モノマーとしてdiA1mol当量を使用し、第二モノマーの消費を確認した後に第三モノマーを添加したことを除いては、実施例11と同様に反応を行い、ブロック共重合体(32)を得た。

[0224] <実施例33> C18AmEA/AA/diA

ブロック共重合体(32)のtBuA1ユニットに対して、5当量のトリフルオロ酢酸と反応させることで脱保護反応を行い、アセトンに再沈殿することでブロック共重合体(33)を得た。

[0225] <実施例34> C18AmEA/H EA/diA

RAFT開始剤シアノメチルドデシルトリチオカーボネート1mol当量に対して、第一モノマーとしてC18AmEA38mol当量、第二モノマーとしてHEA51mol当量、第三モノマーとしてStA11mol当量を使用し、第二モノマーの消費を確認した後に第三モノマーを添加したことを

除いては、実施例 11 と同様に反応を行い、ブロック共重合体 (34) を得た。

[0226] <実施例 35> C18AmEA/diA

RAFT 開始剤シアノメチルドデシルトリチオカーボネート 1 mol 当量に対して、第一モノマーとして C18AmEA 100 mol 当量、第二モノマーとして diA 1 mol 当量を使用したことを除いては、実施例 11 と同様に反応を行い、ブロック共重合体 (35) を得た。

[0227] <実施例 36> C18AmEA/HEA

RAFT 開始剤 2-[(ドデシルスルファニルチオカルボニル)スルファニル]プロパン酸 1 mol 当量に対して、第一モノマーとして C18AmEA 50 mol 当量、第二モノマーとして HEA 5 mol 当量を使用したことを除いては、実施例 16 と同様に反応を行い、ブロック共重合体 (36) を得た。

[0228] <実施例 37> (C18AmEA/StA)/HEA

RAFT 開始剤シアノメチルドデシルトリチオカーボネート 1 mol 当量に対して、第一モノマーとして C18AmEA 40 mol 当量と StA 4040 mol 当量、第二モノマーとして HEA 20 mol 当量を使用したことを除いては、実施例 11 と同様に反応を行い、ブロック共重合体 (37) を得た。ブロック共重合体 (37) の撥水性試験において、塗布後に 20 回洗濯したあとの布においても 95 点 (PET)、95+ 点 (Ny) であり、洗濯後も撥水性能を維持していた。

[0229] 実施例 16～37 および比較例 7～19 の数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w)、分子量分布 (M_w/M_n)、共重合体組成、融点、静的および動的接触角、撥水性試験、強撥水性試験の結果を表 2 に示す。

[0230]

[表2]

	第一モノマー	第二モノマー	共重合体組成と分子量			ヘキサゲカン接触角			融点 T _m	水接触角			撥水性試験		強撥水性試験	
			mol%	Mw	Mw/Mn	静的 [°]	動的 [°]	アール 温度 [°C]		静的 [°]	動的 [°]	アール 温度 [°C]	PET	Ny	PET	Ny
実施例 1 6	StA	tBuA	64:36	14300	1.15	-	-	-	46.1	110.4	8	120°C	-	-	-	-
実施例 1 7	StA	HEA	91:9	14800	1.17	-	-	-	49.6	-	11	120°C	-	-	-	-
実施例 1 8	StA	HEA	80:20	20600	1.24	-	-	-	49.7	109.2	10	120°C	80+	90+	2	2
実施例 1 9	StA	HBA/HBAGE	80:10:10	29300	1.44	-	-	-	49.2	110.4	7	120°C	90+	90	2~3	2~3
比較例 7	StA	HEA	80:20	23200	1.23	-	-	-	48.8	-	-	-	90	90+	2	2
比較例 8	StA/GMA/HEA		60:10:30	183200	4.30	-	-	-	48.3	109.3	23	なし	-	-	-	-
実施例 2 0	C18AmEA	HEA	40:60	17400	1.23	-	-	-	90.1	-	-	-	80	90+	-	-
実施例 2 1	C18AmEA	HEA	50:50	16100	1.20	-	-	-	90.0	108.5	13	120°C	90+	90	2	2
実施例 2 2	C18AmEA	HEA	50:50	22700	1.29	-	-	-	91.1	-	-	-	80+	90+	-	-
実施例 2 3	C18AmEA	HEA	69:31	11500	1.23	43.5	4	120°C	91.5	110.6	10	120°C	90+~100+	100+	3	3
実施例 2 4	C18AmEA	StA/HEA	30:40:30	28000	1.30	-	-	-	86.2	108.3	19	120°C	95	95	2	2
実施例 2 5	C18AmEA	GMA/HEA	70:6:24	141700	2.87	-	-	-	90.3	109.5	15	120°C	95	95	2~3	2~3
実施例 2 6	C18AmEA	tBuA	60:40	10900	1.33	43.4	7	120°C	91.4	110.7	11	120°C	-	-	-	-
実施例 2 7	C18AmEA	tBuA	47:53	9633	1.22	-	-	-	92.6	-	-	-	-	-	-	-
実施例 2 8	C18AmEA	AA	60:40	13600	1.26	-	-	-	82.7	110.2	10	120°C	95	100+	2	2~3
実施例 2 9	C18AmEA	StA	30:70	23700	1.29	-	-	-	85.2	110.5	12	80°C	95	100+	2	2~3
実施例 3 0	C18AmEA	StA	50:50	22300	1.25	-	-	-	90.1	110.4	11	80°C	95	95	2	2~3
比較例 9	C18AmEA	HEA	10:90	14800	1.21	-	-	-	90.8	109.2	>85	120°C	0	0	1	1
比較例 1 0	C18AmEA	HEA	20:80	19100	1.30	-	-	-	92.7	111.2	>85	120°C	50+	50+	1	1
比較例 1 1	C18AmEA	HEA	46:54	19700	1.43	38.6	9	なし	57.4	105.4	39	80°C	50+	50+	1	1
比較例 1 2	C18AmEA	HEA	50:50	71100*	2.54	-	-	-	61.3	均一に塗布できず測定不可	均一に塗布できず測定不可	均一に塗布できず測定不可	*布に均一に塗布できず測定不可			
比較例 1 3	C18AmEA	HEA	70:30	78500*	2.14	-	-	-	73.0	均一に塗布できず測定不可	均一に塗布できず測定不可	均一に塗布できず測定不可	*布に均一に塗布できず測定不可			
比較例 1 4	C18AmEA	HEA	80:20	35200*	1.74	-	-	-	82.6	均一に塗布できず測定不可	均一に塗布できず測定不可	均一に塗布できず測定不可	*布に均一に塗布できず測定不可			
比較例 1 5	StA/GMA/HEA		60:10:30	Mn78800	26.7	-	-	-	56.2	108.3	50	120°C	-	-	-	-
比較例 1 6	C18AmEA/GMA/HEA		60:10:30	78500	3.34	-	-	-	71.3	106.4	-	なし	-	-	-	-
比較例 1 7	C18AmEA	tBuA	53:47	16400	1.31	36.8	7	なし	62.5	104.6	>85	なし	-	-	-	-
比較例 1 8	C18AmEA	AA	53:47	17200	1.24	-	-	-	60.7	102.0	56	120°C	-	-	1	1
比較例 1 9	C18AmEA	StA	30:70	22300	1.28	-	-	-	65.3	-	-	-	-	-	2~3	1
実施例 3 1	C18AmEA/HEA/dIA		100:1:1	13200	1.38	-	-	-	93.6	110.6	11	120°C	100+	70+	2~3	-
実施例 3 2	C18AmEA/tBuA/dIA		100:1:1	12600	1.33	-	-	-	93.7	110.5	11	120°C	100+	80+	2~3	-
実施例 3 3	C18AmEA/AA/dIA		100:1:1	20500	1.31	-	-	-	91.2	110.2	7	120°C	90+	-	-	-
実施例 3 4	C18AmEA/HEA/StA		38:51:11	19100	1.32	-	-	-	90.3	-	-	-	90+	90+	-	-
実施例 3 5	C18AmEA	dIA	100:1	11000	1.77	42.9	5.3	なし	97.1	110.2	7	120°C	90	-	-	-
実施例 3 6	C18AmEA	HEA	77:23	10800	1.15	-	-	-	91.4	109.1	10	120°C	-	-	-	-
実施例 3 7	C18AmEA/StA	HEA	40:40:20	38000	1.54	-	-	-	70.9	110.3	11	120°C	100+	95	3	2~3

産業上の利用可能性

[0231] 本開示の表面処理剤は、撥水撥油剤または防汚剤として使用できる。表面処理剤は、繊維製品およびメーソンリーなどの基材に対して好適に使用でき、基材に優れた撥水撥油性を付与する。

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも1つのブロックセグメント（A）を有する非フッ素ブロック共重合体であって、
 ブロックセグメント（A）は、炭素数7～40の長鎖炭化水素基を有する1種または2種以上のアクリル単量体から形成された繰り返し単位を有する非フッ素ブロック共重合体。
- [請求項2] 非フッ素ブロック共重合体は、ブロックセグメント（A）とは異なるセグメント（B）を有し、セグメント（B）は、
 （B1）セグメント（A）とは異なる炭素数7～40の長鎖炭化水素基を有するアクリル単量体から形成された繰り返し単位を有するブロックセグメント、
 （B2）長鎖炭化水素基を有しないアクリル単量体から形成された繰り返し単位を有するブロックセグメント、
 （B3）少なくとも2種のアクリル単量体から形成されたランダムセグメント、
 の少なくとも1つを有する請求項1に記載の非フッ素ブロック共重合体。
- [請求項3] 長鎖炭化水素基を有するアクリル単量体が、式：

$$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^{12})-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}^{11}-(\text{R}^{11})_k$$

 [式中、 R^{11} は、炭素数7～40の炭化水素基であり、
 R^{12} は、水素原子、一価の有機基、またはフッ素原子を除くハロゲン原子であり、
 Y^{11} は、2～4価の炭素数1の炭化水素基、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ または $-\text{NH}-$ から選ばれる少なくとも1つ以上で構成される基（炭化水素基のみの場合を除く）であり、
 k は1～3である。]
 で示される単量体である請求項1または2に記載の非フッ素ブロック

共重合体。

[請求項4]

長鎖炭化水素基を有するアクリル単量体において、

Y^{11} が、 $-Y'-$ 、 $-Y'-Y'-$ 、 $-Y'-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-Y'-$ 、 $-Y'-C(=O)-Y'-$ 、 $-Y'-R'-$ 、 $-Y'-R'-Y'-$ 、 $-Y'-R'-Y'-C(=O)-$ 、 $-Y'-R'-C(=O)-Y'-$ 、 $-Y'-R'-Y'-C(=O)-Y'-$ 、または $-Y'-R'-Y'-R'-$

[式中、 Y' はそれぞれ独立して、直接結合、 $-O-$ 、 $-NH-$ または $-S(=O)_2-$ であり、

R' はそれぞれ独立して、 $-(CH_2)_m-$ (m は1～5の整数である)、炭素数1～5の不飽和結合を有する直鎖状の炭化水素基、炭素数1～5の枝分かれ構造を有する炭化水素基、または $-(CH_2)_l-C_6H_4-(CH_2)_l-$ (l はそれぞれ独立して0～5の整数であり $-C_6H_4-$ はフェニレン基である)である。]

である請求項3に記載の非フッ素ブロック共重合体。

[請求項5]

長鎖炭化水素基を有するアクリル単量体において、

Y^{11} が、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-NH-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-C(=O)-O-$ 、 $-NH-C(=O)-NH-$ 、 $-O-C_6H_4-$ 、 $-NH-C_6H_4-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-O-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-C(=O)-$ 、 $-O-(CH_2)_m-C(=O)-O-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-O-C(=O)-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-C(=O)-O-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-C(=O)-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-O-$ 、 $-O-(CH_2)_m-C(=O)-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-C_6H_4-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-S(=O)_2-$ 、 $-O-(CH_2)_m-S(=O)_2-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-O-$

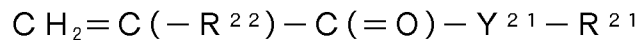
$-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-C(=O)-O-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-C(=O)-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-O-C_6H_4-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-C_6H_4-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-S(=O)_2-$ 、または $-NH-(CH_2)_m-S(=O)_2-NH-$

[式中、 m は1～5の整数である。]

である請求項3に記載の非フッ素ブロック共重合体。

[請求項6] 長鎖炭化水素基を有するアクリル単量体が、

(a1) 式：



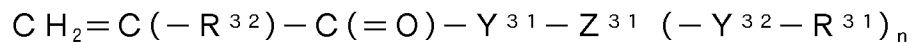
[式中、 R^{21} は、炭素数7～40の炭化水素基であり、

R^{22} は、水素原子、一価の有機基、またはフッ素原子を除くハロゲン原子であり、

Y^{21} は、 $-O-$ または $-NH-$ である。]

で示される化合物、および

(a2) 式：



[式中、 R^{31} は、炭素数7～40の炭化水素基であり、

R^{32} は、水素原子、一価の有機基、またはフッ素原子を除くハロゲン原子であり、

Y^{31} は、 $-O-$ または $-NH-$ であり、

Y^{32} は、 $-C_6H_4-$ 、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ または $-NH-$ から選ばれる少なくとも1つ以上で構成される基であり、

Z^{31} は、2価または3価の炭素数1～5の炭化水素基であり、

n は、1または2である。]

で示される化合物

からなる群から選択された少なくとも1種の単量体である請求項1～5のいずれかに記載の非フッ素ブロック共重合体。

[請求項7]

アクリル単量体 (a 1) において、

R^{22} は、水素原子、メチル基または塩素原子であり、

アクリル単量体 (a 2) において、

R^{32} は、水素原子、メチル基または塩素原子であり、

Y^{32} は、

直接結合、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-C(=O)-$ 、 $-NH-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-NH-$ 、 $-O-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-C(=O)-O-$ 、 $-NH-C(=O)-NH-$ 、 $-O-C_6H_4-$ 、 $-NH-C_6H_4-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-O-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-C(=O)-$ 、 $-O-(CH_2)_m-C(=O)-O-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-O-C(=O)-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-C(=O)-O-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-C(=O)-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-O-$ 、 $-O-(CH_2)_m-C(=O)-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-C_6H_4-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-O-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-C(=O)-O-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-C(=O)-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-O-C_6H_4-$ 、または $-NH-(CH_2)_m-NH-C_6H_4-$

[式中、 m は1～5の整数である。]

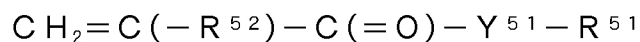
であり、

Z^{31} は、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、枝分か

れ構造を有する $-CH_2CH=$ 、枝分かれ構造を有する $-CH_2(CH-)$ CH_2- 、枝分かれ構造を有する $-CH_2CH_2CH=$ 、枝分かれ構造を有する $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH=$ 、枝分かれ構造を有する $-CH_2CH_2(CH-)$ CH_2- 、または枝分かれ構造を有する $-CH_2CH_2CH_2CH=$ である請求項6に記載の非フッ素ブロック共重合体。

[請求項8] 長鎖炭化水素基を有するアクリル単量体において、長鎖炭化水素基が炭素数10～40の直鎖または分岐のアルキル基であり、長鎖炭化水素基を有しないアクリル単量体が、炭素数1～6の短鎖炭化水素基を有するアクリル単量体、ジメチルシロキサン部位を側鎖に有するアクリル単量体、親水性基を有するアクリル単量体、環状炭化水素基を有するアクリル単量体、架橋部位を有するアクリル単量体、またはハロゲン化オレフィンであり、親水性基が、OH基、NH₂基、COOH基、スルホン基またはリン酸基、カルボン酸のアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩基である請求項1～7のいずれかに記載の非フッ素ブロック共重合体。

【請求項9】 炭素数1～6の短鎖炭化水素基を有するアクリル単量体が、式：



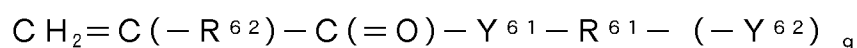
[式中、R⁵¹は、炭素数1～6の炭化水素基であり（酸素原子を含んでもよい）、

R⁵²は、水素原子、一価の有機基、またはフッ素原子を除くハロゲン原子であり、

Y⁵¹は、 $-O-$ または $-NH-$ である。]

で示される化合物であり、

親水性基を有するアクリル単量体が、式：



[式中、R⁶¹は、炭素数1～6の炭化水素基、または単結合であり、

R^{62} は、水素原子、一価の有機基、またはフッ素原子を除くハロゲン原子であり、

Y^{61} は、 $-O-$ または $-NH-$ であり、

Y^{62} は、親水性基であり、

q は、 $1 \sim 3$ の数である。]

で示される化合物である請求項8に記載の非フッ素ブロック共重合体。

[請求項10] ブロックセグメント (A) のモル比 (繰返し単位のモル比) が共重合体の繰返し単位に対して30モル%以上である請求項1～9のいずれかに記載の非フッ素ブロック共重合体。

[請求項11] 長鎖炭化水素基を有するアクリル単量体または長鎖炭化水素基を有しないアクリル単量体の一方を重合させる第一段目の重合工程と、次に長鎖炭化水素基を有するアクリル単量体または長鎖炭化水素基を有しないアクリル単量体の他方を重合させる第二段目の重合工程によって非フッ素ブロック共重合体を製造する請求項1～10のいずれかに記載の非フッ素ブロック共重合体の製造方法。

[請求項12] (1) 請求項1～10のいずれかに記載の非フッ素ブロック共重合体、および

(2) 液状媒体であって、有機溶媒であるか、あるいは水、有機溶媒または水と有機溶媒の混合物である液状媒体を含んでなる表面処理剤。

[請求項13] 表面処理剤が、撥水剤である請求項12に記載の表面処理剤。

[請求項14] 請求項12または13に記載の表面処理剤における非フッ素ブロック共重合体が付着した基材。

[請求項15] 請求項12または13に記載の表面処理剤を基材に適用することを含む、処理された基材の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/038215

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08F297/02 (2006.01) i, C09K3/18 (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)

Int.Cl. C08F293/00-297/08, C09K3/18, D06M13/00-15/715

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-54118 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 03 March 2005, claims, paragraph [0027], examples (Family: none)	1-15

☒ 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

"I" 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
13 December 2019 (13.12.2019)

Date of mailing of the international search report
24 December 2019 (24.12.2019)

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/JP2019/038215

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 2014-525903 A (SYNGENTA LIMITED) 02 October 2014, claims, paragraphs [0001], [0061]-[0080], [0116]-[0117], examples & US 2014/0206534 A1, claims, paragraphs [0001], [0067]-[0090], [0126]-[0127], examples & WO 2013/004704 A1 & UY 34186 A & TW 201315780 A & AU 2012280318 A & CA 2837790 A & CN 103649214 A & KR 10-2014-0037187 A & AR 87061 A & EA 201400092 A & ZA 201309221 B & IL 229871 A & CL 2013003823 A	1-15
X	JP 2017-201014 A (FUKUOKA UNIVERSITY) 09 November 2017, claims, paragraph [0012], examples (Family: none)	1-15
X	JP 2003-212925 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 30 July 2003, claims, paragraph [0042], examples (Family: none)	1-15
X A	JP 2015-174997 A (FUJIKURA KASEI CO., LTD.) 05 October 2015, claims, paragraph [0033], examples (Family: none)	1-9, 11-12, 14-15 10, 13
X A	US 4906713 A (E. I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY) 06 March 1990, claims, examples (Family: none)	1-8, 10-12, 14-15 9, 13
X A	FRECKMANN, Dominique M. M. et al., "Tuning the mechanical properties of side chain crystallizable block copolymers", Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry), 2010, vol. 51, no. 1, pp. 628-629	1-8, 10-11 9, 12-15
X A	JP 7-502289 A (LANDEC CORPORATION) 09 March 1995, claims, page 7, lower left column, lines 13-15, examples & US 5665822 A, claims, column 14, lines 30-32, examples & US 5783302 A & JP 9-500662 A & WO 1993/007194 A1 & WO 1994/024219 A2 & CA 2159476 A	1-11 12-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08F297/02(2006.01)i, C09K3/18(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. C08F293/00-297/08, C09K3/18, D06M13/00-15/715

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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 2005-54118 A（ダイキン工業株式会社） 2005.03.03, 特許請求の範囲、段落 [0027]、実施例 （ファミリーなし）	1-15

☒ 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

13.12.2019

国際調査報告の発送日

24.12.2019

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）

中根 知大

4 J

4047

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
X	JP 2014-525903 A (シンジェンタ リミテッド) 2014. 10. 02, 特許請求の範囲、段落 [0001]、[0061] – [0080]、[0116] – [0117]、実施例 & US 2014/0206534 A1, 請求の範囲、段落 [0001]、[0067] – [0090]、[0126] – [0127]、例 & WO 2013/004704 A1 & UY 34186 A & TW 201315780 A & AU 2012280318 A & CA 2837790 A & CN 103649214 A & KR 10-2014-0037187 A & AR 87061 A & EA 201400092 A & ZA 201309221 B & IL 229871 A & CL 2013003823 A	1-15
X	JP 2017-201014 A (学校法人福岡大学) 2017. 11. 09, 特許請求の範囲、段落 [0012]、実施例 (ファミリーなし)	1-15
X	JP 2003-212925 A (三菱化学株式会社) 2003. 07. 30, 特許請求の範囲、段落 [0042]、実施例 (ファミリーなし)	1-15
X A	JP 2015-174997 A (藤倉化成株式会社) 2015. 10. 05, 特許請求の範囲、段落 [0033]、実施例 (ファミリーなし)	1-9, 11-12, 14-15 10, 13
X A	US 4906713 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 1990. 03. 06, 請求の範囲、例 (ファミリーなし)	1-8, 10-12, 14-15 9, 13
X A	FRECKMANN, Dominique M. M. et al., Tuning the mechanical properties of side chain crystallizable block copolymers, Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry), 2010, Vol.51, No.1, p.628-629	1-8, 10-11 9, 12-15
X A	JP 7-502289 A (ランデック コーポレイション) 1995. 03. 09, 特許請求の範囲、第7頁左下欄第13 – 15行、実施例 & US 5665822 A, 請求の範囲、第14欄第30 – 32行、例 & US 5783302 A & JP 9-500662 A & WO 1993/007194 A1 & WO 1994/024219 A2 & CA 2159476 A	1-11 12-15