

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5141252号
(P5141252)

(45) 発行日 平成25年2月13日 (2013. 2. 13)

(24) 登録日 平成24年11月30日 (2012. 11. 30)

(51) Int. Cl.

F 1

C O 9 D 175/04 (2006. 01)

C O 9 K 3/18 (2006. 01)

C O 9 D 7/12 (2006. 01)

C O 9 D 183/04 (2006. 01)

C O 9 D 5/02 (2006. 01)

C O 9 D 175/04

C O 9 K 3/18 1 0 3

C O 9 D 7/12

C O 9 D 183/04

C O 9 D 5/02

請求項の数 8 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-533266 (P2007-533266)
 (86) (22) 出願日 平成18年8月29日 (2006. 8. 29)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2006/317012
 (87) 国際公開番号 W02007/026716
 (87) 国際公開日 平成19年3月8日 (2007. 3. 8)
 審査請求日 平成21年7月21日 (2009. 7. 21)
 (31) 優先権主張番号 特願2005-249452 (P2005-249452)
 (32) 優先日 平成17年8月30日 (2005. 8. 30)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000000044
 旭硝子株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
 (74) 代理人 100080159
 弁理士 渡辺 望穂
 (74) 代理人 100090217
 弁理士 三和 晴子
 (72) 発明者 浅田 重範
 滋賀県近江八幡市丸の内町2丁目17番地
 (72) 発明者 伊吹 均
 大阪府摂津市正雀3丁目13番地6号
 (72) 発明者 前川 隆茂
 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
 旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水系表面処理剤および表面処理された構造物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリフルオロアルキル基含有ポリウレタン (A 2) から選ばれる少なくとも1種の含フッ素ポリマー (A) と、
 (C) シリコンならびに (D) 加水分解性基を有するシラン化合物および / または加水分解性基を有するシラン化合物の部分加水分解縮合物からなる群より選ばれる少なくとも1種とを水系媒体中に含む建築・土木構造物用の水系表面処理剤。

【請求項 2】

前記 (A 2) が、ポリフルオロアルキル基を1個とイソシアネート基と反応し得る活性水素を含有する基を1個またはそれ以上有する化合物 (a 2 1) と、ポリイソシアネート化合物 (a 2 2) との反応生成物である請求項 1 に記載の水系表面処理剤。

【請求項 3】

前記 (A) の含有量が、1 ~ 40 質量%である請求項 1 または 2 に記載の水系表面処理剤。

【請求項 4】

前記ポリフルオロアルキル基 (R^f基) 中のフッ素原子の割合 ([R^f基中のフッ素原子の数 / R^f基と同一炭素原子数の対応するアルキル基の水素原子数] × 100) が、60%以上である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の水系表面処理剤。

【請求項 5】

(B) 界面活性剤をさらに含む請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の水系表面処理剤。

10

20

【請求項 6】

前記水系表面処理剤の 50 質量%以上が前記水系媒体である請求項 1～5 のいずれかに記載の水系表面処理剤。

【請求項 7】

請求項 1～6 のいずれかに記載の水系表面処理剤を、建築・土木構造物の表面に塗布し、皮膜を形成する表面処理方法。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の方法により処理された建築・土木構造物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、建築・建造物などの構造物に優れた撥水・撥油性、防汚性、耐候性を付与するための建築・土木構造物用水系表面処理剤および表面処理された建築・土木材料からなる構造物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、建築物、建造物などの石材、コンクリート等の建築・土木材料からなる構造物の水による汚れおよびカビの発生を抑制するための浸透性防止剤、吸水防止剤または防汚剤の有効成分としてアルキルアルコキシシラン（およびその縮合物）が使用されている。アルキルアルコキシシランは、構造物の表層部に厚い疎水層を形成して吸水防止性能が長期にわたって持続し、水分等の浸透による種々の劣化現象を抑制すると考えられている。アルキルアルコキシシランは、加水分解反応により縮合して高分子量体化しやすく水系組成物中に安定に存在しにくい。そのため、一般的に有機溶媒に希釈して溶剤型組成物として使用されるが、構造物の表面処理用途では、有機溶媒は、濡れたコンクリート表面には塗布できない、蒸発速度が速すぎると基材に浸透しにくく、遅いと塗工面が濡れ色になり基材の風合いが変化してしまうなどの問題がある。さらに引火性の問題に加え、近年環境意識の高まりにより、自然環境および作業環境の観点から水系の組成物が望まれている。

20

【0003】

水系のアルキルアルコキシシラン組成物として、アルキルアルコキシシランを、非イオン性乳化剤を用いて水性乳化させた水溶液または水性分散体が提案されている（特許文献 1）。しかし、該組成物は、溶剤型の組成物よりも塗布表面の撥水性が低く、また初期の撥水性能が屋外暴露により短期間で低下する問題がある。

30

【0004】

ところで最近、建築物、建造物などは、排気ガスによる歴史的建造物の汚染問題などから、撥水性に加え撥油性の付与が求められるようになってきている。

撥油性を含む防汚性能を付与しうる成分として、ポリフルオロアルキル基を有する共重合体が知られている。非水系溶媒では、たとえばフルオロアクリレートから誘導された構成単位および親水性基を有する含フッ素重合体の多孔質基材への使用が提案されている（特許文献 2 参照）。

【0005】

40

またフッ素系水性エマルジョン撥水剤を上記したような水系アルキルアルコキシシラン組成物に加えた建築・土木用水性浸透性吸水防止剤としての水性塗工剤も提案されている（特許文献 3）。ここでは、撥水剤はジルコニウム系水性エマルジョン撥水剤でもよく、フッ素系水性エマルジョン撥水剤としては市販品が例示される。しかしここに提案される各態様の水性塗工剤は、本質的に加熱が必要であり、塗工後に 100 以上の熱処理工程を行わないと実際には撥水性が発現せず、常温乾燥では撥水性が不十分である。また、ここに開示される水性塗工剤が撥油性を有するか否かは不明である。

【0006】

有機ケイ素化合物と、含フッ素含有樹脂水性分散体とを含む水性分散体の他の提案（特許文献 4）では、具体的に、フッ化ビニリデン（VdF）などのフルオロオレフィン系の

50

含フッ素樹脂をベースとする含フッ素含有樹脂の水性分散体が使用される。ここでは、含フッ素含有樹脂として、上記ベースの含フッ素樹脂と一般的なアクリル樹脂とのシード重合体も開示されている。また、含フッ素リン酸エステルを含むメーソソリー（Masonry）の水系処理剤の開示もある（特許文献５）。この処理剤は、必須成分としての表面調整剤（ヒドロキシル基含有化合物、シリコン化合物）とともに、任意成分としての有機ケイ素化合物、特許文献４と同じ含フッ素樹脂を含む態様も例示されている。しかしこのような水性分散体は、実際には、基材への浸透が極表層でしか起こらないため、効果の耐久性、耐候性が不充分である。

【０００７】

【特許文献１】特開昭６２－１９７３６９号公報

10

【特許文献２】特開２００４－１１５６９１号公報

【特許文献３】特開平０６－１７２６７７号公報

【特許文献４】国際公開第９８－２３６８０号パンフレット

【特許文献５】特開２００３－３０６３９１号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

本発明は、石材、コンクリート等の建築・土木材料、特に多孔質材料からなる構造物に対し、優れた撥水・撥油性（防水・防油性）、防汚性、耐候性およびこれらの耐久性を付与できる安定な水系表面処理剤を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【０００９】

上記目的は、以下の本発明により達成することができる。

本発明は、（Ａ）ポリフルオロアルキル基含有ポリ（メタ）アクリレート（Ａ１）およびポリフルオロアルキル基含有ポリウレタン（Ａ２）から選ばれる少なくとも１種の含フッ素ポリマーを水系媒体中に含む建築・土木構造物用の水系表面処理剤を提供する。

【００１０】

前記ポリフルオロアルキル基の炭素原子数は、４～２０であることが好ましい。

【００１１】

本発明の水系表面処理剤は、前記含フッ素ポリマー（Ａ）のエマルションの態様が好ましい。

30

本発明の水系表面処理剤は、通常、（Ｂ）界面活性剤をさらに含む。

【００１２】

本発明の好ましい態様において、前記（Ａ１）は、ポリフルオロアルキル基含有（メタ）アクリレートと非フッ素系重合性化合物との共重合体である。

【００１３】

前記（Ａ１）の好ましい態様例として、ポリフルオロアルキル基含有（メタ）アクリレートの単独もしくは共重合または非フッ素系重合性化合物との共重合単位からなる第１成分と、ポリフルオロアルキル基含有（メタ）アクリレート－非フッ素系重合性化合物共重合単位からなる第２成分とからなる２段共重合体（ただし、第１成分における非フッ素系重合性化合物の重合単位は、第２成分における非フッ素系重合性化合物の重合単位と異なる。）が挙げられる。

40

前記２段共重合体において、前記（Ａ１）が、前記第１成分の粒子の表面または内部に、前記第２成分が存在する形態のポリマー粒子である態様例が好ましい。

【００１４】

本発明の水系表面処理剤は、（Ｃ）シリコンをさらに含むことができる。

本発明の水系表面処理剤は、（Ｄ）加水分解性基を有するシラン化合物および／または加水分解性基を有するシラン化合物の部分加水分解縮合物をさらに含むことができる。

【００１５】

本発明の水系表面処理剤を、建築・土木構造物の表面に塗布し、皮膜を形成する表面処

50

理方法も提供される。

【 0 0 1 6 】

また、本発明では、上記方法により処理された建築・土木構造物も提供される。

前記建築・土木構造物が多孔質基材からなる態様が好ましい。

【発明の効果】

【 0 0 1 7 】

本発明の水系表面処理剤は、建築・土木構造物に対して優れた防水性、防汚性、耐候性およびこれらの耐久性を付与できる貯蔵安定性に優れた処理剤である。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 8 】

本発明の水系表面処理剤は、ポリフルオロアルキル基含有ポリ(メタ)アクリレート(A1)およびポリフルオロアルキル基含有ポリウレタン(A2)から選ばれる少なくとも1種の含フッ素ポリマー(A)を水系媒体中に含む。水系表面処理剤は、好ましくは含フッ素ポリマー(A)のエマルションである。なお本発明において、ポリマーの語は、重合による繰り返し単位を有する化合物であればよく、オリゴマーも含む意味で使用される。

本発明において、上記含フッ素ポリマー(A)中に含まれるポリフルオロアルキル基(以下、R^f基とも表記)とは、アルキル基の水素原子の2個以上がフッ素原子に置換された基をいう。なお、本発明では、R^f基のアルキル基は、炭素-炭素結合間にエーテル結合を有するオキサアルキル基も含む意味で用いられる。

またR^f基は、フッ素原子以外の他のハロゲン原子を含んでいてもよい。他のハロゲン原子としては、塩素原子が好ましい。R^f基中のフッ素原子の割合は、 $[(R^f \text{基中のフッ素原子の数}) / (R^f \text{基と同一炭素原子数の対応するアルキル基の水素原子数})] \times 100 (\%)$ で表現した場合に、60%以上が好ましく、特に80%以上が好ましい。さらにR^f基は、アルキル基の水素原子の全てがフッ素原子に置換された基(すなわちパーフルオロアルキル基)が好ましい。

【 0 0 1 9 】

R^f基の炭素原子数は4~20が好ましく、6~16がより好ましい。また、R^f基は、直鎖構造であっても分岐構造であってもよく、直鎖構造が好ましい。分岐構造である場合には、分岐部分がR^f基の末端付近に存在し、かつ炭素原子数が1~4程度の短鎖であるのが好ましい。上記R^f基がエーテル結合を含むオキサアルキル基の場合には、エーテル性酸素原子を含む鎖が上記と炭素原子のみの鎖長および構造に相当するものとする。

【 0 0 2 0 】

R^f基としては以下の具体例が挙げられるがこれらに限定されない。なお、以下の例においては同一分子式を有する構造の異なる基である「構造異性の基」を含む。

C₄F₉-[F(CF₂)₄-、(CF₃)₂CF₂CF₂-、(CF₃)₃C-、]、C₅F₁₁-[F(CF₂)₅-、(CF₃)₃CCF₂-など]、C₆F₁₃-、C₇F₁₅-、C₈F₁₇-、C₉F₁₉-、C₁₀F₂₁-、C₁₁F₂₃-、C₁₂F₂₅-、C₁₃F₂₇-、C₁₄F₂₉-、C₁₅F₃₁-、C₁₆F₃₃-などのパーフルオロアルキル基；H C_tF_{2t}- (tは4~20の整数)、C₁(CF₂)₈-などのフルオロアルキル基；F(CF₂)₃OCF(CF₃)-、F(CF₂)₂[CF₂OCF(CF₃)]₂-、F(CF₂)₂[CF₂OCF(CF₃)]₃-、F(CF₂)₃OCF(CF₃)O(CF₂)₂-、F(CF₂)₂[CF₂OCF(CF₃)]₂O(CF₂)₂-、F(CF₂)₅OCF(CF₃)-、F[CF(CF₃)CF₂O]_xCF(CF₃)(CF₂)₂-、F[CF(CF₃)CF₂O]_yCF(CF₃)-、F[CF(CF₃)CF₂O]_u-、F(CF₂CF₂CF₂O)_v(CF₂)₂-、F(CF₂CF₂O)_w(CF₂)₂- (x、yはそれぞれ1~6の整数、uは1~6の整数、vは1~6の整数、wは1~9の整数。)などのオキサフルオロアルキル基が挙げられる。

【 0 0 2 1 】

本発明において、ポリフルオロアルキル基含有ポリ(メタ)アクリレート(A1)を形成するポリフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレート(以下、R^f(メタ)アクリレートと記す)とは、(メタ)アクリレートのエステル残基中にR^f基が存在する化合物を

いう。また、アクリレートとメタクリレートを総称して(メタ)アクリレートという。

R^f (メタ)アクリレートとしては、下式 1 で表される化合物が好ましい。



式中、 Q^1 : 2 価有機基。 R^3 : 水素原子またはメチル基。 R^f は、上記の R^f 基と同様の意味を示す。 Q^1 としては、具体的に $-(CH_2)_{n+p}-$ 、 $-(CH_2)_nCOONH(CH_2)_p-$ 、 $-(CH_2)_nCONH(CH_2)_p-$ 、 $-(CH_2)_nSO_2NH(CH_2)_p-$ 、 $-(CH_2)_nNHCONH(CH_2)_p-$ (ただし、 n および p は、それぞれ 0 または 1 以上の整数であり、かつ、 $n+p$ は 2 ~ 22 の整数を示す。) などが挙げられる。 Q^1 としては、 $-(CH_2)_{n+p}-$ 、 $-(CH_2)_nCONH(CH_2)_p-$ 、 $-(CH_2)_nSO_2NH(CH_2)_p-$ (ただし、 p は 2 以上の整数、 $n+p$ は 2 ~ 6 の整数を示す。) が好ましく、特に $-(CH_2)_{n+p}-$ 、 $n+p$ が 2 ~ 6 である場合の、すなわち、ジメチレン基 ~ ヘキサメチレン基が好ましい。

【0022】

上記式 1 で示される R^f (メタ)アクリレートの例としては、 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2OCOCH_2$ 、 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_3OCOCH_2$ 、 $CF_3(CF_2)_9(CH_2)_2OCOCH_2$ 、 $(CF_3)_2CF(CF_2)_6(CH_2)_2OCOCH_2$ 、 $F(CF_2)_m(CH_2)_2OCOCH_2$ ($m = 6 \sim 16$ の混合物)、 $CF_2Cl(CF_2)_9(CH_2)_3OCOCH_2$ 、 $HCF_2(CF_2)_9(CH_2)_2OCOCH_2$ 、 $CF_3(CF_2)_9(CH_2)_{11}OCOCH_2$ 、 $CF_3(CF_2)_9CONH(CH_2)_5OCOCH_2$ 、 $CF_3(CF_2)_7SO_2N(C_3H_7)C_2H_4OCOCH_2$ 、 $CF_3(CF_2)_9O(CH_2)_2(CH_2)_2OCOCH_2$ 、 $CF_3(CF_2)_9CH_2OCOCH_2$ 、 $CF_3(CF_2)_9(CH_2)_3OCOCH_2$ 、 $CF_3(CF_2)_7CH_2CF_2(CH_2)_2OCOCH_2$ 、 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_4OCOCH_2$ 、 $CF_3(CF_2)_{13}(CH_2)_6OCOCH_2$ 、 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2OCH_2-Ph-(CH_2)_2OCOCH_2$ (Ph はフェニル基) などが挙げられる。

【0023】

本発明における R^f 基含有ポリ(メタ)アクリレート(A1)中の上記 R^f (メタ)アクリレート単位の含有割合は、5 ~ 100 質量%程度が好ましく、20 ~ 100 質量%がより好ましく、とりわけ 40 ~ 100 質量%であるのが、優れた撥水性能を発現するため好ましい。具体的に、 R^f 基含有ポリ(メタ)アクリレート(A1)は、 R^f (メタ)アクリレートの単独重合体であってもよく、2 種以上の R^f (メタ)アクリレートの共重合体であってもよい。 R^f 基含有ポリ(メタ)アクリレート(A1)が、 R^f (メタ)アクリレート単位を 2 種以上含む場合には、 R^f 基の炭素原子数が互いに異なる R^f (メタ)アクリレートの単位を含む態様が好ましい。さらに、 R^f 基含有ポリ(メタ)アクリレート(A1)は、 R^f (メタ)アクリレートと他の重合性化合物との共重合体であってもよい。

これらのうちでも R^f 基含有ポリ(メタ)アクリレート(A1)は、他の重合性化合物としての非フッ素系重合性化合物から導かれる単位を含む共重合体が好ましい。この非フッ素系重合性化合物単位を、1 種のみまたは 2 種以上含んでもよい。ここで、非フッ素系重合性化合物とは、フッ素原子を含まない重合性化合物をいう。

非フッ素系重合性化合物としては、重合性基以外の反応性基を有しても有していなくてもよい。

【0024】

上記反応性基を有する非フッ素系重合性化合物としては、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリ(オキシエチレン/オキシプロピレン)グリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンモノ(メタ)アクリレートなどの水酸基含有(メタ)アクリレート；(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ジアセトン

(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジイソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミドなどのアミド； γ -トリメトキシシリルプロピル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、アジリジニル(メタ)アクリレート、ブロック化イソシアネート基含有(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0025】

上記例示のうち、ブロック化イソシアネート基含有(メタ)アクリレートとしては、水酸基含有(メタ)アクリレートとポリイソシアネートとを少なくとも1個のイソシアネート基が残る割合で反応させて得られた反応生成物のブロック化物、または、水酸基含有(メタ)アクリレートと、1個以上のブロック化イソシアネート基と1個以上の(ブロック化されていない)イソシアネート基とを有するポリイソシアネート誘導体との反応生成物が好ましい。

10

ここでの水酸基含有(メタ)アクリレートとしては、上記に例示のものが好ましい。また上記ポリイソシアネートとしては、後述のポリフルオロアルキル基含有ポリウレタン(A2)におけるポリイソシアネート化合物(a22)と同様の化合物を例示することができる。

上記におけるイソシアネート基のブロック化剤としては、オキシム類、アルキルケトオキシム類、フェノール類、 β -ジケトン類、マロン酸エステル類、ラクタム類、アルカノール類等が好ましく挙げられる。具体的には、シクロヘキサノンオキシム、メチルエチルケトオキシム、フェノール、クレゾール、アセチルアセトン、マロン酸ジエチル、イソプロパノール、*t*-ブタノール、 ϵ -カプロラクタム、マレイン酸イミド、重亜硫酸ナトリウム等が挙げられ、シクロヘキサノンオキシム、メチルエチルケトオキシムが好ましい。

20

【0026】

また、反応性基を有さない非フッ素系重合性化合物としては、ベヘニル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ポリオキシアルキレン(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ポリシロキサン基を有する(メタ)アクリレート、シクロドデシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、トリル(メタ)アクリレート、3,3-ジメチルブチル(メタ)アクリレート、3,3-ジメチル-2-ブチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレート、塩化ビニルなどが好ましく挙げられる。

30

【0027】

R^f (メタ)アクリレートとの共重合単位として上記のような非フッ素系重合性化合物単位を含む共重合体は、ランダム共重合体であっても、多段共重合体であってもよい。好ましい共重合体の態様例として、 R^f (メタ)アクリレート重合単位を含む第1成分と、非フッ素系重合性化合物重合単位からなる第2成分との2段共重合体が挙げられる。

【0028】

40

第1成分は、 R^f (メタ)アクリレートの単独重合体であっても共重合体であってもよい。共重合体の一態様としては、2種以上の R^f (メタ)アクリレートの共重合体が挙げられ、この場合 R^f (メタ)アクリレートの R^f 基の炭素原子数が互いに異なる化合物同士の共重合体であるのが好ましい。また共重合体の他の態様としては、共重合単位として非フッ素系重合性化合物の重合単位を含む共重合体であってもよい。この共重合単位として、1種のみまたは2種以上の非フッ素系重合性化合物を含んでいてもよい。第1成分は、 R^f (メタ)アクリレート単位を、通常50~100質量%程度、好ましくは55~100質量%、とりわけ60~100質量%の割合で含有するのが、最終的に得られる R^f 基含有ポリ(メタ)アクリレート(A1)が優れた撥水性能を発現するため好ましい。

【0029】

50

第2成分は、 R^f (メタ) アクリレートと非フッ素系重合性化合物との共重合単位からなり、また独立に2種以上の R^f (メタ) アクリレートおよび/または非フッ素系重合性化合物の単位を含んでいてもよい。ここでの R^f (メタ) アクリレートは、上記例示のうち、第1成分を形成する R^f (メタ) アクリレートと同一種であっても異なってもよい。一方、第2成分を形成する非フッ素系重合性化合物は、上記例示のうち、第1成分を形成する非フッ素系重合性化合物とは別異なる化合物であることが好ましい。

第2成分中の R^f (メタ) アクリレートの含有量は、0.1 ~ 90質量%が好ましく、10 ~ 50質量%がより好ましい。

【0030】

本発明において、 R^f 基含有ポリ(メタ)アクリレート(A1)の分子量は1,000 ~ 100,000が好ましく、5,000 ~ 50,000がより好ましい。

R^f 基含有ポリ(メタ)アクリレート(A1)が上記のような2段共重合体の場合には、第1成分の分子量は1,000 ~ 100,000が好ましく、5,000 ~ 50,000がより好ましい。第1成分の分子量が該範囲であると、本発明の表面処理剤を常温乾燥した場合に、高い撥水性を発現する。第2成分の分子量は1,000 ~ 100,000が好ましく、特に5,000 ~ 100,000が好ましい。なお第2成分の分子量は、第2成分のみの重合により判断するか、2段重合終了後に測定されるポリマーの分子量から、1段目の重合後に測定されるポリマーの分子量を差し引き計算するなどして求めることができる。なお、ここで分子量とは、重量平均分子量のことであり、以下も同様である。

【0031】

本発明において、 R^f 基含有ポリ(メタ)アクリレート(A1)は、上記のような少なくとも R^f (メタ) アクリレートを含む重合性化合物の乳化重合または分散重合によりエマルジョンの形態で得ることが好ましい。具体的には、上記重合性化合物を、乳化剤および重合溶媒の存在下に、重合開始剤を加えて重合させる方法が挙げられる。乳化剤としては、乳化剤として公知または周知の非イオン性(ノニオン性)、カチオン性、アニオン性、両性の界面活性剤の1種以上が採用されうる。この乳化剤(界面活性剤)は、水系表面処理剤中の(B)成分として後述するうちから、適宜に選択することができる。ここでは、(ポリオキシアルキレン)アルキルアミン、(ポリオキシアルキレン)アルケニルアミン、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、N-置換ジアミン、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルなどが好ましい。とりわけ分散液安定性の点から、HLB値(Hydrophile Lipophile Balance値)が5 ~ 20であるのが好ましく、HLB値が8 ~ 18であるのがより好ましい。

乳化剤の量は、重合性化合物100質量部に対して0.5 ~ 20質量部が好ましく、撥水性能および分散安定性の点から1 ~ 10質量部がより好ましい。

【0032】

重合溶媒は、水系媒体が好ましい。水系媒体は、有機溶媒を含んでいてもよい。有機溶媒としては、水溶性の有機溶媒が好ましく、特にケトン系またはグリコール系等の有機溶媒が好ましい。ケトン系の有機溶媒としてはアセトン、グリコール系の有機溶媒としては、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、グリコール、およびこれらのモノメチルエーテルまたはジメチルエーテル、ジエチルエーテル等が好ましい。これらのうちでも、引火性の低いことからグリコール系の有機溶媒が好ましい。

水および有機溶媒は、合計で、重合性化合物100質量部に対し、好ましくは50質量部以下、特に好ましくは2 ~ 45質量部である。

【0033】

重合開始剤としては、特に限定されず、有機過酸化物などの過酸化物系、アゾ系、レドックス系、過硫酸塩等の汎用の開始剤が重合温度に応じて使用できる。また γ 線などの電離性放射線等により重合開始することもできる。これらのうちでも水溶性または油溶性の重合開始剤が好ましく、アゾ系化合物またはアゾ系化合物の塩が好ましい。重合温度は特に限定されず、20 ~ 80 が好ましい。

10

20

30

40

50

上記のような重合反応では、生成する重合体の分子量を制御する目的で、重合反応系に連鎖移動剤を存在させてもよい。連鎖移動剤としてはメルカプタン類が好ましい。

また上記重合を開始する前段階として、重合性化合物、水、および乳化剤からなる混合物を、ホモジナイザーまたは高圧乳化機等で処理し、あらかじめ前分散させてもよい。

【0034】

上記重合で合成されたポリマーは、重合溶媒中で微粒子として存在するのが好ましい。

微粒子の粒子径は、 R^f 基含有ポリ(メタ)アクリレート(A1)が一段の重合で得られる場合には、 $0.01 \sim 1 \mu m$ が好ましい。粒子径が $0.01 \mu m$ 以上の場合には、安定な分散液を得るための乳化剤の必要量が適量であり、また、撥水・撥油性能に優れる。一方、 $1 \mu m$ 以下であると、媒体中で重合体微粒子が沈降しにくい。特に好ましい粒子径の範囲は $0.05 \sim 0.5 \mu m$ である。該粒子径は、動的光散乱装置、電子顕微鏡等により測定できる。

【0035】

本発明では、 R^f 基含有ポリ(メタ)アクリレート(A1)は、2段共重合体の態様では、第1成分からなる粒子の表面または内部に、第2成分が存在する形態のポリマー粒子が好ましい。なかでも、核(コア)となる重合体のまわりを殻(シェル)となる他の重合体が覆ったコア/シェル型の粒子構造からなるのが好ましく、特に、コアとなる重合体が第1成分であり、シェルとなる重合体が第2成分である粒子構造からなるのが好ましい。

さらに、上記ポリマー粒子は、コアとなる重合体と、シェルになる重合体中のフッ素含量が異なるのが好ましく、コアとなる重合体のフッ素含量は、シェルとなる重合体のフッ素含量よりも多いのが好ましい。具体的には、コアとなる重合体中の R^f (メタ)アクリレートの含有量が、シェルとなる重合体中の R^f (メタ)アクリレートの含有量よりも20質量%以上多いのが好ましい。

【0036】

上記ポリマー粒子の製造方法としては、あらかじめ生成させた第1成分の存在下に、第2成分を形成する重合性化合物を重合させる方法が挙げられる。このような重合は、たとえば特開平7-278442号公報等に記載された方法に準じて行うことができる。なお該公報に記載された重合に係る説明を引用して本明細書に記載されているものとする。また、第1成分が微粒子として存在する乳濁液または分散液に、第2成分を形成するための重合性化合物を一括または数段階に分けて加えて重合させる方法(いわゆるシード乳化重合法)を採用して行うこともできる。

【0037】

上記において、第1成分は、先に R^f 基含有ポリ(メタ)アクリレート(A1)を単段で製造する態様として説明した重合方法に準じてあらかじめ生成させることができる。また、第2成分の形成、すなわち2段目の重合は、第1成分からなる粒子の存在下に行うこと以外は、上記単段で製造条件のうちから適宜の重合条件を選択して実施することができる。2段目の重合時には、重合系に、水および/または有機溶媒等を加えることができる。この有機溶媒としては、第1成分の重合時に用いた有機溶媒と同様のものを用いることができる。水および/または有機溶媒を加えることにより、最終的な固形分濃度を調製したり、第2成分の重合収率を高めうる。水と有機溶媒の比率は特に限定されない。また、最終的な収率を向上させるために、2段目の重合を開始する前に、第1成分と、2段目の重合原料との混合物をよく攪拌するのが好ましい。

第2成分の重合原料の量は、(第2成分の重合原料の質量)/(第1成分の質量)の比が $0.05 \sim 1.0$ となる量であるのが好ましい。

【0038】

本発明に係る含フッ素ポリマー(A)として使用されるポリフルオロアルキル基含有ポリウレタン(以下、 R^f 基含有ポリウレタンとも記す)(A2)は、具体的に、上記した R^f 基を1個とイソシアネート基と反応し得る活性水素を含有する基を1個またはそれ以上有する化合物(a21)と、ポリイソシアネート化合物(a22)との反応生成物である。

化合物 (a 2 1) における活性水素を有する基としては、イソシアネート基と反応し得ればいずれの基でもよく、特に水酸基、アミノ基、カルボキシ基、またはメルカプト基が好ましい。

【 0 0 3 9 】

化合物 (a 2 1) において、 R^f 基と活性水素を有する基は、直接あるいは結合基を介して結合した構造を有するが、結合基を有する構造が好ましい。特に、 R^f 基の1個が2価の結合基を介し1価の活性水素を有する基に結合している場合が好ましい。このような化合物 (a 2 1) を式 2 に示す。

$R^f - Q - E \quad \cdots$ 式 2

式中、 R^f は上記した R^f 基を、Qは2価の連結基を、Eは1価の活性水素を有する基を表す。 R^f のQと結合する炭素原子には1個以上のフッ素原子が結合していることが好ましい。

式 2 におけるQとしては下記のもの为例示できるが、これらに限定されない。

- (C = O) - 、 - C O N R⁴ - 、 - S O₂ N R⁴ - 、 - S O₂ N R⁴ (C H₂)_n - 、 - S O₂ - 、 - (C H₂)_n - 、 - C₆H₄ - 、 - C₆H₃C l - 、 - O C₂H₄ - (但し、 R^4 は水素原子または炭素原子数 1 ~ 6 の低級アルキル基を表す。nは 1 ~ 2 0 の整数を示す)。これらのうち特に - (C H₂)_n - または、 - S O₂ N R⁴ (C H₂)_n - が好ましく R^4 はメチル基またはエチル基が好ましい。

式 2 におけるEとしては、水酸基、アミノ基、カルボキシ基が好ましく、水酸基が特に好ましい。

【 0 0 4 0 】

式 2 で表される化合物の具体例を以下に挙げるがこれらに限定されない。なお、下式の R^f は、上記ポリフルオロアルキル基を示す。

R^f C H₂ C H₂ O H、

R^f S O₂ N (C H₃) C H₂ C H₂ O H、

R^f C O N (C H₃) C H₂ C H₂ O H、

R^f C H₂ C H₂ N H₂、

R^f S O₂ N (C H₃) C H₂ C H₂ N H₂、

R^f C H₂ C H₂ C O O H、

R^f S O₂ N (C H₃) C H₂ C H₂ C O O H。

【 0 0 4 1 】

ポリイソシアネート化合物 (a 2 2) としては、特に限定されず、イソシアネート基を2個以上有する公知ないしは周知のポリイソシアネートおよびその変性体が採用され得る。変性体としては、ヌレート変性体、トリメチロール変性体、またはビュレット変性体が好ましい。イソシアネート化合物としては、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネートなどが挙げられる。

【 0 0 4 2 】

ポリイソシアネート化合物 (a 2 2) の例を以下に挙げるが、これらに限定されない。ヘキサメチレンジイソシアネート、リシンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート；キシリレンジイソシアネート (X D I)、トリレンジイソシアネート (T D I)、フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート (M D I) 等の芳香族ポリイソシアネート；イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、水添 M D I (4 , 4 ' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、水添 X D I (ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサン) 等の脂環族ポリイソシアネート；これらのイソシアヌレート変性体、トリメチロール付加体、またはトリスビュレット体等。3官能アミン誘導体等。

これらのうち、処理後に色が変化しにくい等の理由から、脂肪族ポリイソシアネート、または脂環族ポリイソシアネートが好ましい。具体的には、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添 M D I、およびそれらのヌレート変性体、トリメチロール付加体、またはビュレット変性体が好ましい。

【 0 0 4 3 】

R^f基含有ポリウレタン (A 2) としては、上記のうちでも、R^f基および水酸基をそれぞれ 1 個ずつ有する化合物 (a 2 1) とポリイソシアネート化合物 (a 2 2) との反応生成物が好ましい。

また、該化合物 (a 2 1) およびポリイソシアネート化合物 (a 2 2) と、活性水素を含有する基を有する化合物 (a 2 1) とは別の他の化合物 (a 2 3) との反応生成物も好ましい。他の化合物 (a 2 3) としては、R^f基を含まない化合物が好ましい。

他の化合物 (a 2 3) の活性水素を含有する基としては、水酸基、アミノ基、またはカルボキシ基を有する化合物が好ましい。

【 0 0 4 4 】

化合物 (a 2 3) のうち、水酸基を有する化合物としては、一般式 R⁵OH で表される化合物 (ここで R⁵は、炭素原子数が 1 ~ 22 のアルキル基、グリシジル基、アジリジル基、または、ハロゲン化アルキル基を示す。)、エチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノエチルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル等のエーテル結合を有する 1 価アルコール、エチレングリコール、2, 3 - エポキシ - 1 - プロパノール等が好ましい。

化合物 (a 2 3) のうちカルボキシ基を有する化合物としては一般式 R⁶COOH で表される化合物 (ここで、R⁶は炭素原子数が 1 ~ 22 のアルキル基を示す)、コハク酸、クロレンジク酸、アジピン酸等が挙げられ、特に、ステアリン酸、コハク酸が好ましい。

また、化合物 (a 2 3) のうちアミノ基を有する化合物としては、アルキルアミン類が好ましく、特にブチルアミン、ジブチルアミン、ステアリルアミン、エチレンジアミン等が好ましい。また、ヒドロキシアルキルアミン等も含まれ、ヒドロキシエチルアミン等が例示され得る。

【 0 0 4 5 】

上記のような化合物 (a 2 3) を用いる場合には、化合物 (a 2 1) と化合物 (a 2 3) との合計 100 質量部に対し、化合物 (a 2 3) を 0.1 ~ 30 質量部の割合で用いることが好ましい。

【 0 0 4 6 】

R^f基含有ポリウレタン (A 2) の合成方法としては、通常の場合、化合物 (a 2 1) とポリイソシアネート化合物 (a 2 2) とを溶媒の存在下で加熱する方法が挙げられる。

また、反応生成物 (A 2) の反応原料として化合物 (a 2 3) を含む場合には、

(イ) 化合物 (a 2 3) に過剰量のポリイソシアネート化合物 (a 2 2) を反応させ、未反応のイソシアネート基に化合物 (a 2 1) を反応させる方法、

(ロ) 化合物 (a 2 1) に過剰量のポリイソシアネート化合物 (a 2 2) を反応させ、未反応のイソシアネート基に化合物 (a 2 3) を反応させる方法、

(ハ) 化合物 (a 2 1) および化合物 (a 2 3) の混合物に、ポリイソシアネート化合物 (a 2 2) を反応させる方法、

のいずれの方法を採用してもよい。いずれの方法においても、化合物 (a 2 1) は 1 種、または 2 種以上を反応させてよく、2 種以上を反応させる場合は、R^f基の炭素原子数の異なる 2 種以上の化合物の混合物であるのが好ましい。また、化合物 (a 2 3) においても、2 種以上を反応させてもよい。

【 0 0 4 7 】

上記の反応における化合物 (a 2 1) とポリイソシアネート化合物 (a 2 2) との量比は、通常の場合、ポリイソシアネート化合物 (a 2 2) の 100 当量に対して化合物 (a 2 1) の 30 ~ 90 当量が好ましく、50 ~ 80 当量がより好ましい。

また、反応系に化合物 (a 2 3) を含ませる場合には、ポリイソシアネート化合物 (a 2 2) のイソシアネート基が、化合物 (a 2 1) および化合物 (a 2 3) との反応によって、全て反応し得る量、または、それ以上の量の化合物 (a 2 3) を用いるのが好ましい。R^f基含有ポリウレタン (A 2) は、未反応のイソシアネート基を含まないのが好まし

10

20

30

40

50

い。

【0048】

上記反応における反応温度は、60～110 が好ましく、活性水素含有基として水酸基、またはアミノ基を有する化合物を用いる場合には60～90 が好ましく、活性水素含有基としてカルボキシ基を有する化合物を用いる場合には90～110 が好ましい。

また、溶媒としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、コハク酸ジエチル、または酢酸ブチル等が好ましい。反応においては、触媒を存在させてもよい。触媒としては錫または銅を含む触媒が好ましく、特に入手しやすさの点からジブチルチンジラウレートが好ましい。触媒の量としては、通常、イソシアネート基の1当量に対して、0.01～0.1当量が好ましい。反応時間は、4～8時間程度が好ましい。

これらの反応条件は、化合物(a23)が存在してもしなくても同様である。

R^f基含有ポリウレタン(A2)の分子量は、500～5000程度が好ましく、1000～3000程度がより好ましい。

【0049】

R^f基含有ポリウレタン(A2)は、乳化物として供されるのが、他成分との混和が容易であることから好ましい。乳化物の調製にあたっては、安定な乳化物が得られればいずれの方法も採ることができる。例えば、上記反応より得られた生成物中に本組成物に不要な、あるいは悪影響を及ぼす溶媒が含まれる場合は、含まれる溶媒を減圧により留去し、ついで水、乳化剤の存在下に乳化すればよい。または、生成物に水、乳化剤を加えて乳化後、溶媒を減圧留去することもできる。もちろん、乳化と溶媒の除去を同時並行的に実施することもできる。乳化方法としては、ホモジザイザーによる強制乳化が乳化物の安定性の点から好ましいが、この方法に限定されない。更に乳化物の安定性向上を目的として高圧乳化法を単独で用いたり、他の乳化方法に加えて利用することがより好ましい。

【0050】

乳化剤については特に限定されず、乳化剤として公知または周知の非イオン性、カチオン性、アニオン性、両性の界面活性剤のいずれも採用され得る。具体的には、水系表面活性剤の(B)成分として後述される界面活性剤が挙げられる。乳化剤は、これらのうち特定のものを1種または2種以上を組み合わせ使用できる。ここでは、(ポリオキシアルキレン)アルキルアミン、(ポリオキシアルキレン)アルケニルアミン、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、N-置換ジアミン、またはポリオキシエチレンアルキルエーテルなどが好ましい。とりわけ分散液安定性の点から、HLB値が5～20であるのが好ましく、HLB値が8～18であるのがより好ましい。

乳化剤の使用量は、R^f基含有ポリウレタン(A2)の質量に対し乳化剤を0.1～30質量%用いることが好ましく、1～20質量%用いることがより好ましい。

【0051】

R^f基含有ポリウレタン(A2)は、水溶性有機溶媒を含有していてもよい。水溶性有機溶媒はR^f基含有ポリウレタン(A2)の安定性のみならず、本発明における水系表面処理剤の安定性向上にも寄与する。有機溶媒としては、R^f基含有ポリ(メタ)アクリレート(A1)の重合溶媒と同様に、特にケトン系またはエーテル系等の有機溶媒が好ましい。ケトン系の有機溶媒としてはアセトン、グリコール系の有機溶媒としては、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、グリコール、もしくはこれらのモノメチルエーテルまたはジメチルエーテル、ジエチルエーテル等が好ましい。

とりわけ引火性の低いことからエーテル系の有機溶媒が好ましい。

【0052】

水と有機溶媒の比率は特に限定されない。有機溶媒の添加はR^f基含有ポリウレタン(A2)を得るいずれの段階においても実施することができ、作業性と安定性向上の効果から、乳化時に乳化剤と共に添加することが好ましい。

【0053】

本発明に係る水系表面処理剤は、上記のようなR^f基含有ポリ(メタ)アクリレート(

10

20

30

40

50

A 1) および R^f 基含有ポリウレタン (A 2) から選ばれる少なくとも 1 種の含フッ素ポリマー (A) を水系媒体中に含む。この水系表面処理剤を形成する水系媒体としては、水、または水溶性有機溶媒を含む水が好ましい。水溶性有機溶媒としては、ケトン類、エステル類、グリコール類、グリコールエーテル類が好ましく挙げられる。水系媒体が水と水溶性有機溶媒からなる場合には、水系媒体中の水の割合を 50 質量%以上とするのが好ましく、60 質量%以上がより好ましい。また、水の 100 質量部に対して、水溶性有機溶媒を 5 ~ 50 質量部にするのが好ましく、5 ~ 20 質量部がより好ましい。

水溶性有機溶媒は、乾燥性の点から沸点が 40 ~ 200 であるものが好ましく、また、20 における水への溶解度が 1 質量%以上であるものが好ましい。

水系媒体は、揮発成分であるが、最終的な水系表面処理剤中に 50 ~ 99 質量%であることが好ましい。50 質量%以上であると基材への他の成分の浸透量が充分となり性能が発揮でき、99 質量%以下であると経済的であり、施工作業に支障がない。

【0054】

また、水系表面処理剤中の含フッ素ポリマー (A) 濃度は、好ましくは 1 ~ 40 質量%、特に好ましくは 2 ~ 20 質量%に調製される。

本発明の水系表面処理剤は、本質的に水系媒体中に含フッ素ポリマー (A) を溶解または分散した組成物であり、好ましい形態は、エマルジョンである。該エマルジョンは、通常、界面活性剤 (B) を含む。界面活性剤 (B) としては、非イオン性、アニオン性、カチオン性および両性の界面活性剤を 1 種または 2 種以上用いるのが好ましい。

非イオン性界面活性剤としては、たとえば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アルキルエーテルなどのポリオキシアルキレンアルキルエーテル等が挙げられる。

ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルとしては、以下の例が挙げられる。ただし、以下において Ph は 1, 4 - フェニレン基を示す。

ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル: $C_9H_{19} - Ph - O(CH_2CH_2O)_nH$ (n は 1 以上の整数)、 $C_8H_{17} - Ph - O(CH_2CH_2O)_nH$ (n は 1 以上の整数)。

ポリオキシエチレンアルキルエーテルとしては、以下の具体例が挙げられる。

ポリオキシエチレンラウリルエーテル: $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_mH$ (m は 1 以上の整数)、 $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_m[CH_2CH(CH_3)CH_2O]_nH$ (m および n はそれぞれ 1 以上の整数)。

またエマルゲン 106、108、120、210、306P、408、420、430、909、910、920、930 (花王社製)、ノイゲン XL50、60、70、80、100、TDS80、100、120 (第一製薬工業社製) などの市販品として入手できる非イオン性界面活性剤を使用することもできる。

【0055】

カチオン性界面活性剤としては、アルキルトリメチルアンモニウムクロライドなどの 4 級アンモニウム塩、アルキルアミンなどが挙げられる。またファーミン (第一製薬工業社製) などの市販品として入手できるカチオン性界面活性剤を使用することもできる。

【0056】

アニオン性界面活性剤としては、たとえば (ポリオキシアルキレン) アルキルアミン、(ポリオキシアルキレン) アルケニルアミン、N - 置換ジアミンなどが挙げられる。

また、アルキルオレイルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸およびその塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキル硫酸エーテル塩なども挙げられる。

(ポリオキシアルキレン) アルキルアミンまたは (ポリオキシアルキレン) アルケニルアミンとしては、以下の例が挙げられる。

N, N - ビス (ポリオキシエチレン) オクタデシルアミン、N, N - ビス (ポリオキシエチレン) オレイルアミン、N, N - ビス (ポリオキシエチレン) ヘキサデシルアミン、N, N - ビス (ポリオキシエチレン) デシルアミン、N, N - ビス (ポリオキシエチレン) ドデシルアミン、N, N - ビス (ポリオキシエチレン) トリデシルアミン、N, N - ビス (ポリオキシエチレン) テトラデシルアミン、N, N - ビス (ポリオキシエチレンポリ

10

20

30

40

50

オキシプロピレン) オクタデシルアミン。

N - 置換ジアミンとしては、N, N, N' - トリス (ポリオキシエチレン) - N' - オクタデシル - トリメチレンジアミンが例示できる。

【0057】

両性界面活性剤としては、ベタイン型両性界面活性剤が例示できる。

【0058】

上記のうちでも、とりわけ (ポリオキシアルキレン) アルキルアミン、(ポリオキシアルキレン) アルケニルアミン、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルまたは N - 置換ジアミンが好ましい。

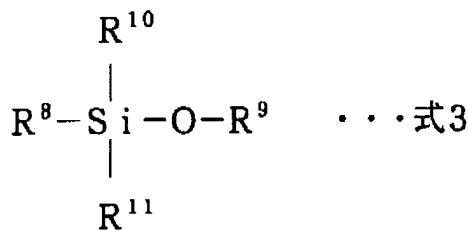
また上記のような界面活性剤は、分散液安定性の点から、HLB 値が 5 ~ 20 であるのが好ましく、HLB 値が 8 ~ 18 であるのがより好ましい。

水系表面処理剤における界面活性剤 (B) の割合は 0.01 ~ 5 質量% が好ましく、0.05 ~ 2 質量% がより好ましい。この量には、含フッ素ポリマー (A) 製造時に使用された界面活性剤も含む。

【0059】

本発明の水系表面処理剤は、上記含フッ素ポリマー (A) および界面活性剤 (B) に加え、必要に応じて他の成分を含有することが好ましい。他の成分として、たとえば、一般式 3 で示されるケイ素系化合物から導かれる単位を含む重合体であるシリコン (C) を含むことが好ましい。

【化 1】



ここに R^9 は炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基であり、その効果、浸透性の点から炭素原子数は 1 ~ 12 の範囲が好ましい。 R^8 、 R^{10} 、 R^{11} は同一でも異なってもよく、炭素原子数 1 ~ 5 のアルコキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基またはハロゲン原子であり、アルコキシ基が好ましく、反応の速度と反応生成物の点から、炭素原子数は 2 ~ 3 がより好ましい。

シリコン (C) は、式 3 による単独重合でも式 3 の範囲にある異なる 2 成分がそれ以上の成分を用いて共重合されたものであってよい。シリコン (C) の重合度は特に限定されない。シリコン (C) は、式 3 以外の成分を加えて重合することで得てもよい。

【0060】

また本発明では、加水分解性基を有するシラン化合物および / または加水分解性基を有するシラン化合物の部分加水分解縮合物 (以下、これらを「シラン化合物」と総称する) (D) を含むことが好ましい。シラン化合物 (D) としては、下式 4 で表される化合物が好ましい。



ただし、式中の記号は、以下の意味を示す。 R^6 : 1 価炭化水素基。 R^7 : 1 価加水分解性基。 k : 1 ~ 3 の整数。

1 価炭化水素基 R^6 としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アリール置換されたアルキル基が好ましい。アルキル基は直鎖構造であっても分岐構造であってもよい。アルキル基の炭素原子数は 1 ~ 18 が好ましく、特にメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、2 - エチルヘキシル基、デシル基、またはテトラデシル基が好ましい。シクロアルキル基としてはシクロヘキシル基が好ましい。アリール基としてはフェニル基が好ましい。アリール置換されたアルキル基としてはフェニル

基で置換されたアルキル基が好ましく、特にベンジル基が好ましい。R⁶は疎水性に優れる点で、アルキル基が好ましい。

【0061】

加水分解性基 R⁷としては、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アシルオキシ基、またはイソシアネート基等が挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、またはプロポキシ基が好ましく、ハロゲン原子としては塩素原子が好ましく、アシルオキシ基としては、アセトキシ基が好ましい。R⁷としては、特に、シラン化合物の貯蔵安定性および取扱いの点からアルコキシ基が好ましく、とりわけメトキシ基またはエトキシ基が好ましい。式4中にR⁶またはR⁷が、2個以上存在する場合には、それらはそれぞれ、同一であっても異なってもよい。

10

【0062】

式4で表される化合物としては、次の化合物が挙げられる。メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、エチルトリ(n-プロポキシ)シラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、ベンジルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、オクチルトリイソプロポキシシラン、(2-エチルヘキシル)トリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、ジドデシルジメトキシシラン、ジドデシルジエトキシシラン、セシルトリメトキシシラン、セシルトリエトキシシラン、ステアリルトリメトキシシラン、ステアリルトリエトキシシラン等。

20

【0063】

また、シラン化合物の部分加水分解縮合物は、上記例示のシラン化合物のn分子が加水分解性基において部分加水分解縮合したn量体であり、2量体、3量体、またはnが3以上である場合のオリゴマー体が挙げられ、1.5~3量体であるのが好ましい。

【0064】

水系表面処理剤中のシラン化合物(D)は、溶解、分散、または乳化しているのが好ましく、特に分散しているのが好ましい。シラン化合物(D)は、前述の界面活性剤を乳化剤として分散または乳化させることができる。水系表面処理剤中に供するに先立って、シラン化合物(D)をあらかじめ乳化しておくこともできる。

30

D成分の分散または乳化方法に関しては、安定的な乳化物を得られる方法であればいずれの方法も採りえるが、特にホモジナイザーによる強制乳化方法が好ましい。

【0065】

上記シラン化合物(D)は、先のシリコーン(C)との併用が好ましい。とりわけ水系表面処理剤中に、これら(C)および(D)を含ませる場合には、あらかじめこれらの混合液を調製した後、含フッ素ポリマー(A)の水系溶液または分散液と混合するのが好ましい。シリコーン(C)、シラン化合物(D)は組成物にするに先立ち乳化物としておくことが好ましい。乳化剤としては、最終組成物において、安定なエマルションを得ることができれば特にその種類は限定されない。具体的には非イオン界面活性剤、カチオン界面活性剤が使用できる。

40

【0066】

乳化方法は、パイプラインミキサー、ホモミキサー、コロイドミル、ホモジナイザー、超音波乳化による方法が挙げられる。なかでもホモジナイザーによる方法が好ましい。乳化剤の使用量はシリコーン(C)またはシラン化合物(D)に対して、0.5~30質量%が好ましい。本発明に係る水系表面処理剤において、成分(C)および(D)は、得られる性能が満足できる範囲で任意の値を採ることができる。

【0067】

本発明の水系表面処理剤は、必要に応じてさらに他の成分を含むことができる。他の成分としては、目的に応じた各種の添加剤が挙げられる。たとえば、防かび剤、殺菌剤、艶

50

消し剤、レベリング剤、消泡剤、潤滑剤、付香剤、増粘剤、顔料分散剤、タレ防止剤、沈降防止剤等が挙げられる。

【0068】

上記のような本発明に係る水系表面処理剤は、各種建築・土木構造物の表面処理剤として有用に用いられる。構造物の基材としては、石材、セメント系材料、石膏系材料、木工系材料または陶磁器材料が挙げられる。具体的には、天然石、合成石、硬化コンクリート、打放しコンクリート、セメントモルタル、セメントブロック、セメント二次製品、石膏ボード、木材、木質系材料、煉瓦、素焼きタイル等の多孔質基材用の表面処理剤として特に有用である。本発明の水系表面処理剤で処理された構造物の基材表面には、組成物が硬化した被膜が形成され、すぐれた耐水性、水の浸透防止性、撥水性および撥油性が付与できる。

10

【0069】

水系表面処理剤の処理方法としては、基材表面に水系表面処理剤を付着させ得るいずれの方法もとることができる。具体的には、通常の塗装方法が採用され、スプレー塗装、ローラー塗装、刷毛塗り塗装等が好ましく、特に環境への配慮から周囲への飛散のないローラー塗装、刷毛塗り塗装等が好ましい。コンクリート表面へ塗装する場合の塗装量は、含フッ素ポリマー(A)量が基材表面積 1 m^2 あたり $2\sim 200\text{ g}$ となるような量とするのが好ましい。

【0070】

本発明の水系表面処理剤で処理された基材表面は、乾燥させるのが好ましい。乾燥条件は特に限定されず、現場施工の場合は一般的に自然乾燥である。乾燥条件は季節や天候によっても変化しうるが、通常は $0\sim 40$ 、湿度 $10\sim 90\%$ 、時間 $1\sim 24$ 時間とするのが好ましい。気温が氷点下になる場合には水系表面処理剤が凍結するおそれがあり好ましくない。工場施工においても基本的には同様の作業で施工が可能であり、処理皮膜をより一層均一かつ強靱にするため熱処理を実施してもよい。

20

水系表面処理剤を塗布し乾燥させた後の基材表面および内部には、本発明の水系表面処理剤を乾燥させてなる被膜が形成される。

【0071】

基材表面に形成された被膜は、すぐれた撥水性、水の浸透防止性を有することから、基材の劣化を防止できる。同時に本被膜は、撥油性も有し基材の防汚性を高める。また、本発明の表面処理剤から形成される被膜は透明となりうることから、基材そのものの外観を保持させうる。

30

本発明の水系表面処理剤が処理された基材は、そのまま構造物としてもよく、また、構造物の一部としてもよい。構造物としては、たとえば、床、柱、壁、屋根またはこれらの組み合わせからなる建築建造物、船等が挙げられる。

【実施例】

【0072】

次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

以下の合成例において、分散液中の重合体の平均粒径は動的光散乱法により測定した。

40

[合成例1] シード重合によるポリフルオロアルキル基含有ポリ(メタ)アクリレートA1(以下、フッ素ポリマーA1と記す)の合成

(第1成分)

パーフルオロアルキルエチルアクリレート $[F(CF_2)_m(CH_2)_2OCCCH=CH_2]$ 、 $m=6, 8, 10, 12, 14, 16$ の混合物で、平均は9(以下、FAと記す)の 3013 g 、ドデシルメルカプタンの 55.8 g 、ポリオキシエチレン2級アルキルエーテルの 155 g 、アルキルジメチルアミン酢酸塩の 15.5 g 、水の 5032 g を、ホモジナイザーに投入し前分散した後、高圧ホモジナイザー(マントンゴウリン社製乳化機)を用いて、 400 kg/cm^2 で処理して乳化液を得た。

この乳化液の 7000 g を 10 リットルのステンレス製オートクレーブに挿入し、アゾ

50

ビスイソブチロニトリルの39.8gを加えた後、窒素置換した。60に昇温後、8時間重合させることにより、平均粒子径0.13 μ mのFAのホモポリマーの分散液(固形分濃度38.8質量%)を得た(重合収率97.0%)。この分散液を蒸発乾固してGPC測定した結果、第1成分(FAのホモポリマー)の分子量は17000であった。

【0073】

(第2成分)

10リットルのステンレス製オートクレーブに、上記第1成分の分散液(固形分濃度38.8質量%)の5000g、FAの349g(60質量部)、シクロヘキシルメタクリレートの175g(30質量部)、グリシジルメタクリレートの58.2g(10質量部)を仕込んだ。さらにジブロピレングリコールモノメチルエーテルの252gを加え、水で総固形分量を40質量%に調製した。

混合物を撹拌した後、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩の25.0gを加え、窒素置換の後、60で15時間重合させた。冷却後、フッ素ポリマーA1の分散液(固形分濃度39.2質量%)を取り出した。

この分散液をイオン交換水により固形分濃度20質量%に希釈し、フッ素ポリマーA1処理剤を調製した。透過型電子顕微鏡による観察から平均粒径は0.16 μ mであった。フッ素ポリマーA1はコア-シェル型の微粒子として分散液中に存在し、他に一部水相中で重合したものも認められた。

【0074】

[合成例2] フッ素ポリマーA1の合成

撹拌装置のついた1リットルのオートクレーブに、FAの60g、2-エチルヘキシルアクリレートの30g、ヒドロキシエチルアクリレートの8g、ヒドロキシエチルメタクリレート/TDI/メチルエチルケトオキシム付加体の2g、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(HLB値18)の4g、水の300g、アゾ系開始剤(和光純薬社製、商品名:VA-044)の1gを加えて、窒素置換した。その後撹拌しながら70に昇温し5時間保持して、平均粒径0.15 μ mの共重合体の固形分25質量%が分散した乳白色の液を得た。ついで固形分濃度20質量%になるようにイオン交換水で希釈した。

【0075】

[合成例3] フッ素ポリマーA1の合成

撹拌装置のついた1リットルのオートクレーブに、FAの60g、ジオクチルマレートの8g、N-メチロールアクリルアミドの2g、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(HLB値=18)の4g、アセトンの100g、水の200g、アゾ系開始剤(和光純薬社製、商品名:V-50)の1gを加えて、窒素置換した。その後塩化ビニルの30gを注入し、撹拌しながら60に昇温し5時間保持して、平均粒径0.1 μ mの共重合体の固形分24.8質量%が分散した乳白色の液を得た。ついで固形分濃度が20質量%になるようにイオン交換水で希釈した。分散液の透過型電子顕微鏡による観察および組成分析の結果から、この重合体はFA含有量の多い部分と少ない部分がある共重合体であることが認められた。

【0076】

[合成例4] フッ素ポリマーA1の合成

撹拌装置のついた1リットルのオートクレーブに、FAの70g、オクタデシルアクリレートの28g、N-メチロールアクリルアミドの2g、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(HLB値=18)の4g、N,N-ポリオキシエチレンステアリルアミン(HLB値=15)の1g、アセトンの100g、水の200g、アゾ系開始剤(和光純薬社製商品名:V-50)の1gを加えて、窒素置換した。その後撹拌しながら60に昇温し5時間保持して、平均粒径0.15 μ mの共重合体の固形分25質量%が分散した乳白色の液を得た。ついで固形分濃度20質量%になるようにイオン交換水で希釈して分散液を得た。分散液の透過型電子顕微鏡による観察の結果、この重合体は均一組成の共重合体であることが認められた。

[調製例1] フッ素ポリマーA1-1の調製例

フルオロアクリレートコポリマーの水性エマルジョンであるアサヒガードEシリーズAG-E060(旭硝子社製、有効成分濃度20質量%)をそのまま使用した。

〔調製例2〕フッ素ポリマーA1-2の調製例

フルオロアクリレートコポリマーの水性エマルジョンであるアサヒガードEシリーズAG-E061(旭硝子社製、有効成分濃度20質量%)をそのまま使用した。

【0077】

〔合成例5〕ポリフルオロアルキル基含有ポリウレタンA2(以下、フッ素ポリマーA2と記す)の合成

温度計、滴下ロート、攪拌機、ジムロート冷却器の付いた2リットルのガラス反応容器に、コハク酸ジエチルの320g、ヘキサメチレンジイソシアネートトリスビュレット(NCO%=23%)の400gを入れ、窒素置換した。その後70℃に昇温し、触媒としてジブチルチンジラウレートの0.1gを加え、滴下ロートから順にステアリルアルコールの74gを2時間、2,3-エポキシ-1-プロパノールの31gを1時間、F(CF₂)_m(CH₂)₂OH(m=6、8、10、12、14、16の混合物で、平均は9である。)の765gを3時間かけて滴下した。さらに30分間攪拌を続け、反応粗液を、赤外分光法により分析し、イソシアネートの吸収が消失していることを確認した。上記で得た化合物の100gにコハク酸ジエチルの20g、水の190g、非イオン性乳化剤(花王社製、エマルゲン920)の8g、カチオン性乳化剤(花王社製、ファーマインDMCの酢酸塩)の2.4gを加え85℃に加温した。混合物をホモミキサーで3000rpmで5分間攪拌後、高圧ホモジナイザーにより乳化し平均粒子径0.3μmのエマルジョンを得た。ついでイオン交換水により固形分濃度を20質量%に希釈し、フッ素ポリマーA2を調製した。

【0078】

〔合成例6〕フッ素ポリマーA2の合成

温度計、滴下ロート、攪拌機、ジムロート冷却器の付いた2リットルのガラス反応容器にメチルイソブチルケトン(以下、MIBKと記す。)の320g、イソホロンジイソシアネートトリマー(NCO%=19%)の400gを入れ、窒素置換した。その後70℃に昇温し、ジブチルチンジラウレートの0.1gを加え、ついで滴下ロートから順にメタノールの16gを2時間、合成例5と同様にF(CF₂)_m(CH₂)₂OHの692gを3時間かけて滴下した。さらに30分間攪拌を続けた後、赤外分光法により分析し、イソシアネートの吸収が消失していることを確認した。上記で得た化合物を用いて、合成例5と同様にして乳化し、乳化後65℃でMIBKを減圧留去し溶剤を含まない平均粒子径0.2μmの安定なエマルジョンを得た。

【0079】

〔合成例7〕シリコン乳化物S3の調製

ビーカーにポリオキシアルキレン分岐デシル型界面活性剤(HLB値=13.8)の0.25部、蒸留水の79.75部を計量しホモミキサーで高速攪拌しながら、メチルアルコキシシロキサン(20部)を徐々に加えた。全量を添加した後、さらに60分間高速で攪拌したところpH6.7の白色乳化物S3を得た。得られたS3について以下に示す方法で経時安定性を測定した。

【0080】

〔合成例8〕シラン化合物乳化物S1の調製

ビーカーにポリオキシアルキレン分岐デシル型界面活性剤(HLB値=13.8)の0.25部、蒸留水の79.75部を計量しホモミキサーで高速攪拌しながらデシルトリメトキシシランの20部を徐々に加えた。デシルトリメトキシシランの全量を添加した後、さらに60分間高速で攪拌したところpH6.7の白色乳化物S1を得た。得られたS1について以下に示す方法で経時安定性を測定した。

【0081】

〔合成例9〕シラン化合物-シリコン乳化物S2の調製

ビーカーにポリオキシアルキレン分岐デシル型界面活性剤(HLB値=13.8)の0

10

20

30

40

50

． 2 5 部、蒸留水の 7 9 . 7 5 部を計量しホモキサーで高速攪拌しながらデシルトリメトキシシランの 1 6 部およびメチルアルコキシシロキサン 4 部を徐々に加えた。全量を添加した後、さらに 6 0 分間高速で攪拌したところ p H 6 . 7 の白色乳化物を得た。得られた S 2 について以下に示す方法で経時安定性を測定した。

[経時安定性の評価]

合成例 7 ~ 9 で得られた乳化物 S 3、S 1、S 2 を透明なガラス容器に入れ、室温において静置して、経時観察した。判定は、変化の無いものを ○、一部に分離または不溶物の浮遊沈降などが認められるものを △、完全に分離しているものあるいは甚だしく不溶物が浮遊または沈降しているものを × とした。

また、分離傾向の認められる物についてはヤマトラボスター L R - 4 1 に錨型攪拌羽根をセットし、攪拌目盛 3 (約 2 5 0 回 / 分) で 3 分間攪拌し、再び全体が均一となるかどうかを確認した。これを再分散可否の判定とし、攪拌によって全体が均一となったものを ○、均一にならなかったものを × とした。結果を表 1 に記す。

【表 1】

【表1】			
	S1	S2	S3
乳化剤	0.25	0.25	0.25
シラン成分	20.0	16.0	
シリコーン成分		4.0	20.0
水	79.8	79.8	79.8
合計	100.0	100.0	100.0
外観	白色液	白色液	白色液
pH	6.69	6.74	6.70
経時安定性			
24時間後	△	△ ⁺	△ ⁺
再分散可否	○	○	○

【 0 0 8 2 】

[実施例 1 ~ 1 6] 水系表面処理剤の調製

合成例または調製例で得られたフッ素ポリマーを用いて表 2 に示す組成の水系表面処理剤を調製した。ただし、以下の実施例のうち、実施例 1 ~ 5 および実施例 9 ~ 1 6 は本発明の比較例である。なお、表 2 中各成分の数値は質量部数である。

実施例 1 ~ 4 では、合成例 1 で得られたフッ素ポリマー A 1 を使用した。

実施例 5 ~ 8 では、合成例 5 で得られたフッ素ポリマー A 2 を使用した。

実施例 9 ~ 1 2 では、調製例 1 で得られた A G - E 0 6 0 を使用した。

実施例 1 3 ~ 1 6 では、調製例 2 で得られた A G - E 0 6 1 を使用した。

調製にあたっては、各成分をビーカーに仕込み錨型攪拌羽根をセットして、2 5 0 r p m で 3 0 分間攪拌することにより水系表面処理剤を得た。

【 0 0 8 3 】

[比較例 1 ~ 2] 水系表面処理剤の調製

フッ素ポリマーを含まない以外は、実施例 1 と同様にして、表 2 に示す水系表面処理剤を調製した。

【 0 0 8 4 】

[水系表面処理剤の安定性]

上記で得られた水系表面処理剤を透明なガラス容器に入れ、室温下で 1 ヶ月静置し、安定性を観察した。結果を表 2 に示す。

実施例 1 ~ 1 6 は、いずれも浮遊物、沈降物は発生せず、安定な水系表面処理剤であることが確認できた。

【 0 0 8 5 】

【表 2】

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	比較例1	比較例2
フッ素ポリマーA1	50.0	50.0	50.0	50.0														
フッ素ポリマーA2					50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0		
AG-E060										15.0								
AG-E061																		
S1		15.0	15.0				15.0				15.0				15.0		15.0	
S2								15.0				15.0						
S3		35.0	35.0	15.0		35.0	35.0	35.0	50.0	35.0	35.0	35.0	50.0	35.0	35.0	15.0	85.0	15.0
水	50.0	100.0	100.0	100.0	50.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
外観	微黄白色	微黄白色	微黄白色	微黄白色	淡黄白色	淡黄白色	淡黄白色	淡黄白色	黄色透明	黄白半透明	黄白半透明	黄白半透明	淡黄白色	淡黄白色	淡黄白色	淡黄白色	白色	白色
pH	6.1	6.4	6.4	6.5	5.8	5.0	5.1	5.2	4.1	4.1	4.3	4.5	5.0	5.0	5.1	5.3	6.4	6.4
製品安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
24時間後	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
30日後	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

〔多孔質建材（スレート）への塗布試験〕

・塗布方法

表 2 に示す各水系表面処理剤を J I S 標準スレート板に刷毛塗りし、室温で自然乾燥した後、さらに室温下で 5 日間養生し、以下の 3 評価を行った。同時に、水系表面処理剤を塗布しないスレート板（未処理）についても比較評価を行った。結果を表 3 に示す。

【 0 0 8 7 】

・評価方法

- 1 . 蒸留水の 0 . 0 5 m L を滴下し、その表面接触角を測定した。
- 2 . サラダ油（日清オイリオ社製）の 0 . 0 5 m L を滴下し、その表面接触角を測定した。

10

【 0 0 8 8 】

3 . サラダ油（日清オイリオ社製）、使用済みのエンジンオイル（D M O ）、ウスターソース（ブルドック社製）の各 0 . 0 5 m L を試料の上に静かに滴下し、滴下直後、2 時間後、4 時間後の水滴、油滴の形状を観察した。さらに残留物を吸引して表面を拭き取り、その痕跡の有無を観察した（拭取り後評価）。すなわち表面に残留した水滴、油滴を吸引し、乾いた濾紙で表面を押さえて表面に残った汚れ物質を拭き取った後、その汚れの程度で判定した。この際、ウスターソースに関しては、基材に水分のみが奪われ、表面に固形物のみが残るため、拭取り後の汚れ付着は、固形物を取り除いた後の汚れの程度を判定した。

【 0 0 8 9 】

20

【表 3】

【表3】 スレート

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	比較例1	比較例2	未加工	
1 表面接触角 蒸留水	113.0	118.9	120.4	121.6	104.8	107.5	116.8	117.2	108.3	119.5	120.0	121.4	115.6	118.3	119.0	126.0	109.7	115.2	0.0	
2 表面接触角 サラダ油	52.8	93.8	84.4	88.1	84.6	98.6	98.2	96.1	89.7	87.6	87.3	85.3	95.0	102.1	100.2	108.4	28.2	34.0	0.0	
3 汚れ試験 サラダ油 直後 2時間後 4時間後 拭取り後	△ △ △ △ △	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻
DMO 直後 2時間後 4時間後 拭取り後	△ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻
ウスターソース 直後 2時間後 4時間後 拭取り後	△ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻	△ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻ △ ⁻

水(油)滴表示

○: 接触角90° 以上
△: 接触角30° ~90°
×: 接触角30° 未満
××: 浸透、拡散する

拭取り後

○: 汚れなしまたは軽微
△: 汚れ少ない
×: 汚れ浸透
××: 汚れ浸透・拡散

水滴、油滴がある程度の接触角でその形状を保っているにも関わらず試験基材に浸透拡散し 滲み出ている場合は * 印をつけて区分した。

なお、同等の判定結果で相互の程度に差異のある場合は、より良好な方に(+)印を、

10

20

30

40

50

劣る方には(-)印をつけて区分した。

【 0 0 9 0 】

[自然石建材への塗布試験]

・塗布方法

表 2 に示す水系表面処理剤を中国産御影石プレート(平滑仕上げ研磨なし)に刷毛塗りし、室温で自然乾燥した後、さらに室温下で 5 日間養生し、[多孔質建材(スレート)への塗布試験]と同様の評価を行った。結果を表 4 に示す。

高密度の天然石においても、シラン・シリコン型(比較例)に比べ、汚れの付着に対する抑制効果が認められた。

【 0 0 9 1 】

【表 4】

【表4】 御影石プレート

試料	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	比較例1	比較例2	未加工	
1 表面接触角 蒸留水	115.4	117.3	118.6	117.8	118.7	113.5	122.8	116.5	117.5	108.2	110.8	106.4	122.4	115.6	118.1	117.8	120.6	119.0	91.1	
2 表面接触角 サラダ油	87.6	85.3	84.4	88.1	85.6	90.9	95.5	98.2	97.0	84.6	94.1	89.7	94.9	81.6	90.3	96.4	28.7	33.4	22.2	
3 汚れ試験 サラダ油 直後 2時間後 4時間後 拭取り後	○ △* △* x	○ ○ ○ △~x	○ △* △* x	○ △ △* x	○ ○ ○ ○	○ ⁺ ○ ○ ○	○ ⁺ ○ ○ ○	○ ⁺ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○	○ ○ ○* ○~△	○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○	○ ○ ○* ○~△	○ ○ ○ x	○ ○ ○* ○~△	○ ○ ○ x	○ ○ ○ x	△~x x x x	△* x x x	△ x x x
DMO 直後 2時間後 4時間後 拭取り後	○ ○ ○~△ ○ x	○* △* △* △* x	○* △* △* △* x	○ △* △* △* x	○ ○ ○ ○ △	○ ○ ○ ○ ○~△	○ ○ ○ ○ ○~△	○ ○ ○ ○ ○~△	○~△ △ △ △ ○	○~△ △ △ △ △	○ ⁻ △ △ △ △	○ △ △ △ △~x	○ △ △ △* △~x	○ △ △ △ △	○ ○ ○ △ △	○ △ △ △ x	x x x x x	x x x x x	△~x x x x x	△~x x x x x
ウスターソース 直後 2時間後 4時間後 拭取り後	○ △ △ △ x	○ ○ ○ ○ △~x	○ ○ ○ ○ x	○ ○ ○ ○ △~x	○ ○~△ ○~△ ○~△ △~x	○ ○ ○ ○ △~x	○ ○ ○ ○ △~x	○ ○ ○ ○ △~x	○ △ △ △ △	○ △ △ △ △	○ △ △ △ △	○ △ △ △ △	○ △ △ △ △	○ △ △ △ △	○ ○ ○ ○ ○~△	○ ○~△ ○~△ ○~△ △~x	○ ⁻ △ △ △ △	○ ○~△ ○~△ △ x	○ △ △ △ x	○ △ △ △ x

水(油)滴表示

○*: 接触角90° 以上
△: 接触角30° ~90°
x: 接触角30° 未満
x x: 浸透、拡散する

拭取り後
○: 汚れなしまたは軽微
△: 汚れ少ない
x: 汚れ浸透
x x: 汚れ浸透・拡散

水滴、油滴がある程度の接触角でその形状を保っているにも関わらず 試料基材に浸透拡散し 滲み出ている場合は *印をつけて区分した。

なお、水滴、油滴がある程度の接触角でその形状を保っているにも関わらず 試料基材に

10

20

30

40

50

浸透拡散し滲み出ている場合は*印をつけて区分した。また同等の判定結果で相互の程度に差異のある場合は、より良好な方に(+)印を、劣る方には(-)印をつけて区分した。

【0092】

[サンシャイン・ウェザー・オ・メーター(SWOM)による耐候性評価]

表2に示す水系表面処理剤のうち実施例1、4、5、8および比較例2の水系表面処理剤をJIS標準スレート板に刷毛塗りし、室温で自然乾燥した後、さらに室温下で5日間養生した。試料の塗布量は見掛け100g/m²であった。

【0093】

・SWOMによる紫外線照射

養生の終えた試料をSWOMにより300時間または600時間の2段階において紫外線照射を行った。照射条件は、放射照度255W/m²(300-700nm)、波長範囲280nm以上、温度63℃、相対湿度50%RH(連続)、シャワー:12分間/60分間で実施した。

【0094】

・評価方法

SWOMによる紫外線照射後、使用済みエンジンオイルを試料の上に滴下し、2時間後に形状を観察し、汚れ物質を拭取った後の痕跡の有無も観察した。結果を表5に示す。

【表5】

[表5]

	実施例1	実施例4	実施例5	実施例8	比較例2	未処理
水接触角						
初期	123.3	131.8	110.3	109.8	127.6	0.0
300時間照射	125.0	126.2	112.1	114.7	119.8	0.0
600時間照射	129.4	125.3	105.9	106.7	0.0	0.0
サラダ油接触角						
初期	89.4	93.2	93.6	98.8	66.8	0.0
300時間照射	110.2	99.6	90.4	90.5	65.8	0.0
600時間照射	104.9	92.7	68.4	80.8	31.5	0.0
汚れ試験(2時間)						
DMO汚れ 静置						
初期	△*	○	○	○	×	×
300時間照射	△*	○	○	○	×	×
600時間照射	△*	○*	○	○	×	×
DMO汚れ 拭取り						
初期	○*	○	○	○	×	×
300時間照射	○*	○	○	○	×	×
600時間照射	△	○	○	○	×	×

【0095】

なお、水滴、油滴がある程度の接触角でその形状を保っているにも関わらず試料基材に浸透拡散し滲み出ている場合は*印をつけて区分した。

SWOMは耐候性の評価に代わるものと考えられるが、実施例1、4、5、8においては、紫外線照射後も表面の撥水性、撥油性に優れており、耐候性も有することが確認できた。

【産業上の利用可能性】

【0096】

本発明の水系表面処理剤は、石材、コンクリート等の建築・土木材料、特に多孔質材料からなる構造物に対する処理剤として極めて有効である。

なお、2005年8月30日に出願された日本特許出願2005-249452号の明

細書、特許請求の範囲、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 K 3/00 (2006.01) C 0 9 K 3/18 1 0 4
C 0 9 D 133/16 (2006.01) C 0 9 K 3/00 1 1 2 D
C 0 9 D 133/16

(72)発明者 杉山 和典
東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号 旭硝子株式会社内

審査官 藤原 浩子

(56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 0 4 9 1 6 6 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 1 1 5 6 9 1 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 2 0 6 9 1 9 (J P , A)
特開平 0 7 - 1 1 8 6 0 0 (J P , A)
特開平 0 4 - 2 4 8 8 2 1 (J P , A)
特開平 0 8 - 0 5 3 6 4 8 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 3 3 8 9 8 0 (J P , A)
特開平 0 8 - 2 8 3 6 6 3 (J P , A)
特開平 1 0 - 1 1 0 0 9 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C09D 1/00-201/10

C04B41/45- 41/72

C09K 3/18