(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
2015 年 10 月 8 日(08.10.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/152273 A1

(51) 国際特許分類:
*C08F 20/34* (2006.01) *C07D 265/30* (2006.01)
*C07C 219/08* (2006.01) *C08F 20/36* (2006.01)
*C07C 229/20* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/060210

(22) 国際出願日: 2015 年 3 月 31 日(31.03.2015)

(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 2014-073516 2014 年 3 月 31 日(31.03.2014) JP

(71) 出願人: 三菱マテリアル株式会社(**MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区大手町一丁目３番２号 Tokyo (JP). 三菱マテリアル電子化成株式会社(**MITSUBISHI MATERIALS ELECTRONIC CHEMICALS CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒0108585 秋田県秋田市茨島三丁目１番６号 Akita (JP).

(72) 発明者: 藤田 将人(**FUJITA Masato**); 〒0108585 秋田県秋田市茨島三丁目１番６号 三菱マテリアル電子化成株式会社内 Akita (JP). ▲高▼野 大輔(**TAKANO Daisuke**); 〒0108585 秋田県秋田市茨島三丁目１番６号 三菱マテリアル電子化成株式会社内 Akita (JP). 魚谷 正和(**UOTANI Masakazu**); 〒0108585 秋田県秋田市茨島三丁目１番６号 三菱マテリアル電子化成株式会社内 Akita (JP). 神谷 武志(**KAMIYA Takeshi**); 〒0108585 秋田県秋田市茨島三丁目１番６号 三菱マテリアル電子化成株式会社内 Akita (JP). 本田 常俊(**HONDA Tsunetoshi**); 〒0108585 秋田県秋田市茨島三丁目１番６号 三菱マテリアル電子化成株式会社内 Akita (JP).

(74) 代理人: 志賀 正武, 外(**SHIGA Masatake** et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

**(54) Title**: FLUORINE-CONTAINING COMPOUND, POLYMER COMPOSITION, AND SURFACE TREATMENT AGENT

**(54)** 発明の名称 : 含フッ素化合物、重合体組成物及び表面処理剤

**(57) Abstract**: This fluorine-containing compound is a nitrogen atom-containing perfluoroalkyl (meth)acrylate in which a plurality of straight-chain perfluoroalkyl groups having a carbon number of 6 or less have been bonded via a nitrogen atom, wherein a homo-polymer or copolymer comprising said nitrogen atom-containing perfluoroalkyl (meth)acrylate is used as a surface treatment agent.

**(57)** 要約: この含フッ素化合物は、窒素原子を介して炭素数が６以下の直鎖状ペルフルオロアルキル基を複数結合させた窒素原子含有ペルフルオロアルキル（メタ）アクリレートであり、窒素原子含有ペルフルオロアルキル（メタ）アクリレートからなるホモポリマーまたはコポリマーを表面処理剤として用いる。

WO 2015/152273 A1

# 明　細　書

## 発明の名称 ： 含フッ素化合物、重合体組成物及び表面処理剤

## 技術分野

[0001]　本発明は、含フッ素化合物、重合体組成物及び表面処理剤に関する。

本願は、２０１４年３月３１日に、日本に出願された特願２０１４－０７３５１６号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

## 背景技術

[0002]　従来から、被表面処理材に撥水撥油性を付与する表面処理剤として、炭素数が８の直鎖状ペルフルオロアルキル基（$C_8F_{17}$）を側鎖に有する含フッ素（メタ）アクリルポリマー等のフッ素系表面処理剤が使用されている。

[0003]　しかしながら、近年、炭素数が８以上のペルフルオロアルキル基を有する化合物は分解することにより、毒性および環境・生体蓄積性が高いペルフルオロオクタンスルホン酸（ＰＦＯＳ）またはペルフルオロクタン酸（ＰＦＯＡ）を生成し得ることが明らかとなったため、その使用が制限されつつあるという課題があった。そのため、市場では、構造上、環境および生体への蓄積性が高いＰＦＯＳまたはＰＦＯＡを生成し得ない、炭素数６以下で可能な限り短鎖長のペルフルオロアルキル基の構造の材料が望まれている。

[0004]　そこで、近年、炭素数の少ない直鎖状ペルフルオロアルキル基を有するポリマーによりそれらを代替する検討が種々行われている（特許文献１，２及び非特許文献１を参照）。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：特表２００８－５２５６２０号公報

特許文献2：特許第４３２９５５９号公報

## 非特許文献

[0006] 非特許文献1：Ｉｎｄ．Ｅｎｇ．Ｃｈｅｍ．Ｒｅｓ．２００８，４７，５０２－５０８．

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、一般的に、撥水撥油性を付与するフッ素系表面処理剤は、構造中に有するペルフルオロアルキル基の炭素数が少なくなるにつれ、撥水撥油特性が低下することが知られている。そのため、単純に炭素数を少なくするだけでは、従来使用されてきた炭素数が８の直鎖状ペルフルオロアルキル基（$C_8F_{17}$）を側鎖に有する含フッ素（メタ）アクリルポリマー等のフッ素系表面処理剤と同等の特性を発現させることは困難であった。

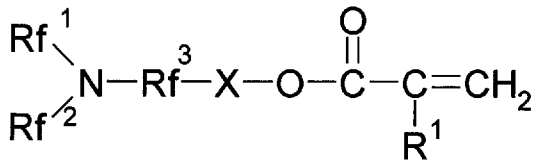
[0008] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、炭素数８以上のペルフルオロアルキル基を含有せず、生体蓄積性や環境適応性の点で問題となるＰＦＯＳまたはＰＦＯＡを生成する懸念がない化学構造でありながら、優れた撥水撥油特性を有する表面処理剤、及びその主成分となる重合体組成物、並びにそれらの原料成分となる新規な含フッ素化合物を提供することを課題とする。

## 課題を解決するための手段

[0009] 上記の課題を解決するために、本発明は以下の構成を採用した。

［１］ 下記一般式（１）で示される含フッ素化合物。

[化1]



・・・（１）

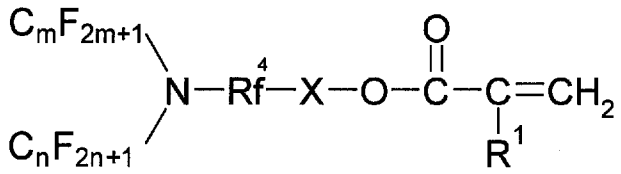
上記式（１）中、$Rf^1$及び$Rf^2$は、それぞれ同一または互いに異なる炭素数１～６であって、直鎖状又は分枝状のペルフルオロアルキル基又はペルフルオロアルキレン基である。$Rf^1$及び$Rf^2$がペルフルオロアルキレン基であるとき、$Rf^1$及び$Rf^2$の末端は酸素原子、窒素原子、又は$CF_2$基を介して結合し、複素環を形成する。$Rf^3$は、炭素数１～６であって、直鎖状又は分枝状のペルフルオロアルキレン基である。

上記式（１）中、Ｘは、２価の有機基である。

上記式（１）中、$R^1$は、Ｈまたは炭素数１～４のアルキル基である。

［２］　下記一般式（２）で示される直鎖状のペルフルオロアルキル基を有することを特徴とする前項［１］に記載の含フッ素化合物。

[化2]



・・・（２）

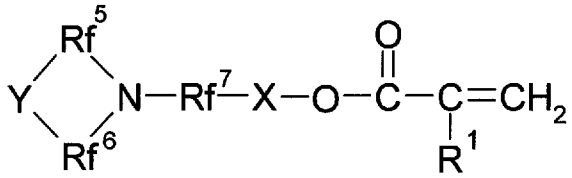
上記式（２）中、ｍ及びｎは、それぞれ同一又は互いに異なる１～６の整数である。$Rf^4$は、炭素数１～６であって、直鎖状又は分枝状のペルフルオロアルキレン基である。

上記式（２）中、Ｘは、２価の有機基である。

上記式（２）中、$R^1$は、Ｈまたは炭素数１～４のアルキル基である。

［３］　下記一般式（３）で示される窒素原子を含むペルフルオロ複素環を有することを特徴とする前項［１］に記載の含フッ素化合物。

[化3]



・・・（３）

上記式（３）中、$Rf^5$、$Rf^6$及び$Rf^7$は、それぞれ同一または互いに異なる炭素数１～６であって、直鎖状又は分枝状のペルフルオロアルキレン基である。

上記式（３）中、Ｘは２価の有機基、Ｙは、酸素原子、窒素原子又は$CF_2$基である。

上記式（３）中、$R^1$は、Ｈまたは炭素数１～４のアルキル基である。

［４］　前項［１］乃至［３］のいずれか一項に記載の含フッ素化合物からなる含フッ素単量体から得られる含フッ素重合体を含むことを特徴とする重

合体組成物。

［５］　前記含フッ素単量体以外のフッ素系または非フッ素系不飽和化合物から導かれる単位をさらに含有することを特徴とする前項［４］に記載の重合体組成物。

［６］　前項［４］又は［５］に記載の重合体組成物を含むことを特徴とする表面処理剤。

## 発明の効果

[0010]　本発明によれば、炭素数８以上のペルフルオロアルキル基を含有せず、生体蓄積性や環境適応性の点で問題となるＰＦＯＳまたはＰＦＯＡを生成する懸念がない化学構造でありながら、優れた撥水撥油特性を有する表面処理剤、及びその主成分となる重合体組成物、並びにそれらの原料成分となる新規な含フッ素化合物を提供することができる。また、本表面処理剤および含フッ素化合物は、撥水撥油剤のほか、界面活性剤、潤滑剤、離型剤、低屈折率剤、架橋剤、反射防止膜などのコーティング材料、光リソグラフィーなどのレジスト用モノマーとして有用である。

## 発明を実施するための形態

[0011]　以下、本発明を適用した一実施形態である表面処理剤について、その主成分となる重合体組成物、及びそれらの原料成分となる新規な含フッ素化合物とともに詳細に説明する。

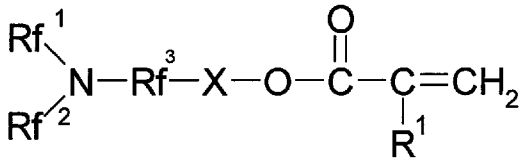
[0012] ＜含フッ素化合物＞

先ず、本実施形態の含フッ素化合物の構成について説明する。

本実施形態の含フッ素化合物は、下記一般式（１）で表される、窒素原子を介して炭素数が６以下の直鎖状または分枝状ペルフルオロアルキル基を複数結合させた、窒素原子含有ペルフルオロアルキル（メタ）アクリレートである。

[0013]

[化4]



・・・（1）

[0014] なお、上記式（１）中、Ｒｆ$^{1}$及びＲｆ$^{2}$は、それぞれ同一または互いに異なる炭素数１～６のペルフルオロアルキル基であって、直鎖状又は分枝状であってもよい。また、上記Ｒｆ$^{1}$及びＲｆ$^{2}$は、直接結合して環状を形成していても良いし、酸素原子または窒素原子を介して結合し、複素環を形成していてもよい。

また、さらに、Ｒｆ$^{3}$は、炭素数１～６のペルフルオロアルキレン基であって、直鎖状又は分枝状であってもよい。

即ち、上記式（１）中、Ｒｆ$^{1}$及びＲｆ$^{2}$は、それぞれ同一または互いに異なる炭素数１～６であって、直鎖状又は分枝状のペルフルオロアルキル基又はペルフルオロアルキレン基である。Ｒｆ$^{1}$及びＲｆ$^{2}$がペルフルオロアルキレン基であるとき、Ｒｆ$^{1}$及びＲｆ$^{2}$の末端は酸素原子、窒素原子、又はＣＦ$_{2}$基を介して結合し、複素環を形成する。Ｒｆ$^{3}$は、炭素数１～６であって、直鎖状又は分枝状のペルフルオロアルキレン基である。

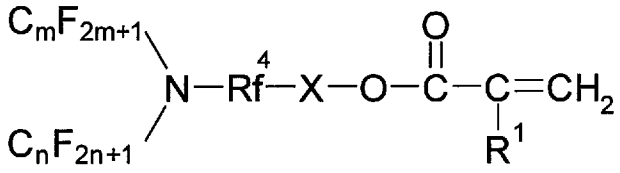
Ｒｆ$^{1}$及びＲｆ$^{2}$は、炭素数１～４であって、直鎖状又は分枝状のペルフルオロアルキル基又はペルフルオロアルキレン基であることが好ましい。Ｒｆ$^{3}$は、炭素数１～４であって、直鎖状又は分枝状のペルフルオロアルキレン基であることが好ましい。

[0015] また、上記式（１）中、Ｘは、２価の有機基である。さらに、上記式（１）中、Ｒ$^{1}$は、水素原子（Ｈ）または炭素数１～４のアルキル基である。

[0016] 上記式（１）で表される含フッ素化合物の例として、下記一般式（２）で表されるペルフルオロアミン構造を有するものと、下記式（３）で表されるペルフルオロ複素環を有するものと、が挙げられる。

[0017]

[化5]



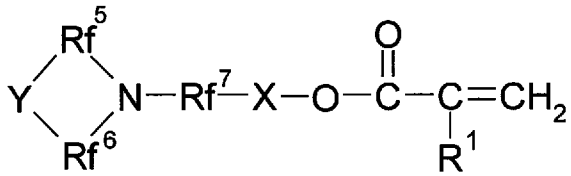
・・・（２）

[0018] 上記式（２）中、ｍ及びｎは、それぞれ同一又は互いに異なる１～６の整数である。Ｒｆ$^{4}$は、炭素数１～６であって、直鎖状又は分枝状のペルフルオロアルキレン基である。

上記式（２）中、Ｘは、２価の有機基である。上記式（２）中、Ｒ$^{1}$は、水素原子（Ｈ）または炭素数１～４のアルキル基である。

ｍ及びｎは１～４の整数であることが好ましい。Ｒｆ$^{4}$は、炭素数１～４であって、直鎖状又は分枝状のペルフルオロアルキレン基であることが好ましい。

[0019] [化6]



・・・（３）

[0020] 上記式（３）中、Ｒｆ$^{5}$、Ｒｆ$^{6}$及びＲｆ$^{7}$は、それぞれ同一または互いに異なる炭素数１～６であって、直鎖状又は分枝状のペルフルオロアルキレン基である。

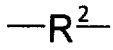
上記式（３）中、Ｘは２価の有機基、Ｙは、酸素原子、窒素原子又はＣＦ$_{2}$基である。上記式（３）中、Ｒ$^{1}$は、水素原子（Ｈ）または炭素数１～４のアルキル基である。

Ｒｆ$^{5}$、Ｒｆ$^{6}$及びＲｆ$^{7}$は、炭素数１～４であって、直鎖状又は分枝状のペルフルオロアルキレン基であることが好ましい。

[0021] ここで、上記式（１）～式（３）中に示すＸは、２価の有機基であり、具体的な構造としては、例えば、炭化水素基（下記式（４）を参照）、エーテル結合を有する構造（下記式（５）を参照）、エステル結合を有する構造（

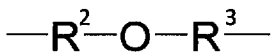
下記式（６）を参照）、スルホニル結合を有する構造（下記式（７）を参照）、アミド結合を有する構造（下記式（８）及び下記式（９）を参照）、ウレタン結合を有する構造（下記式（１０）を参照）、スルホンアミド結合を有する構造（下記式（１１）を参照）等が挙げられる。

[0022] [化7]



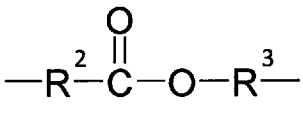
・・・（４）

[化8]



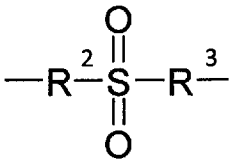
・・・（５）

[化9]



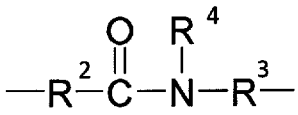
・・・（６）

[化10]



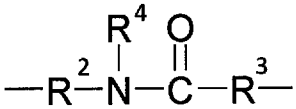
・・・（７）

[化11]



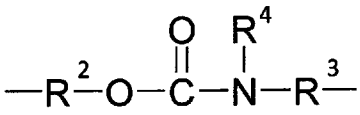
・・・（８）

[化12]



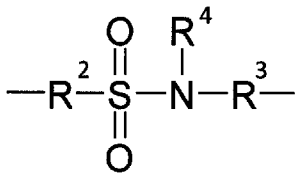
・・・（９）

[化13]



・・・（１０）

[化14]



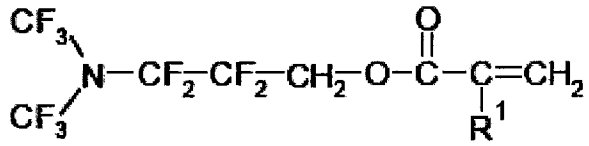
・・・（１１）

[0023] なお、上記式（４）～式（１１）中、$R^2$及び$R^3$は炭素数が０～１０の炭化水素基であり、$R^4$は水素原子又は炭素数１～６の炭化水素基である。

[0024] 上記式（２）で表される含フッ素化合物の具体例としては、例えば、下記式（１２）～式（９１）で表される構造が挙げられる。

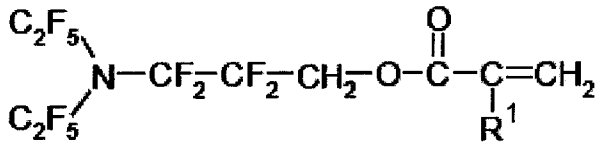
以下、式（１２）～式（９１）において、Ｒは上記$R_4$と同じであり、水素原子又は炭素数１～６の炭化水素基である。$R^1$は、Ｈまたは炭素数１～４のアルキル基である。

[0025] [化15]



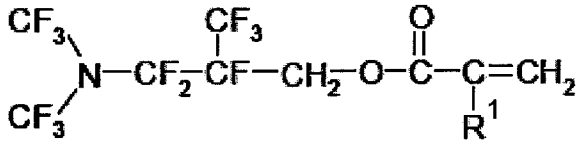
・・・（１２）

[化16]



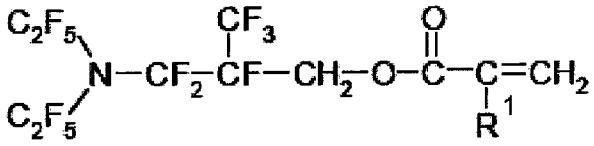
・・・（１３）

[化17]



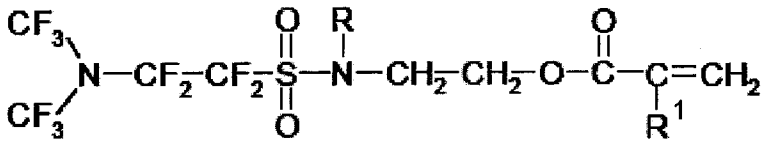
・・・（１４）

[化18]



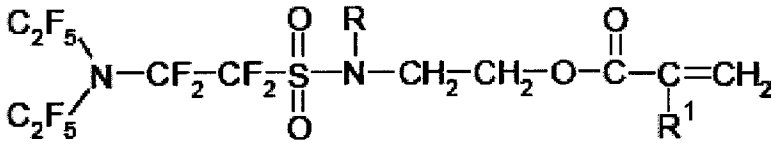
・・・（１５）

[化19]



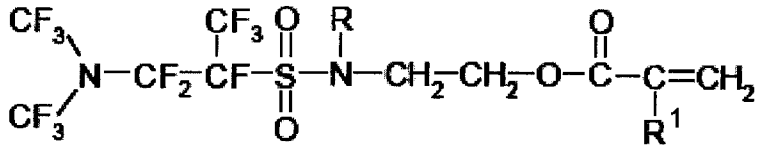
・・・（１６）

[化20]



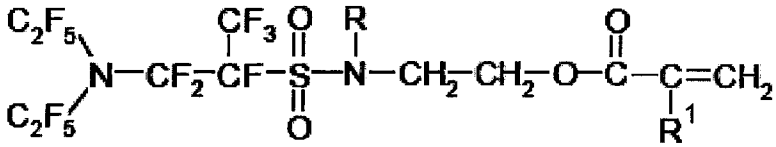
・・・（１７）

[化21]



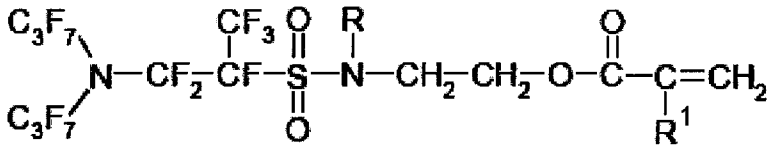
・・・（１８）

[化22]



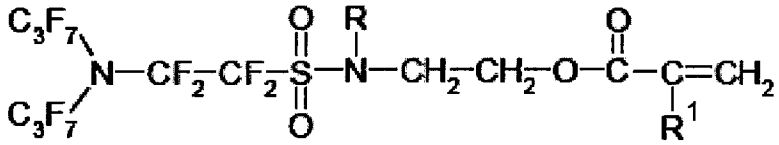
・・・（１９）

[化23]



・・・（２０）

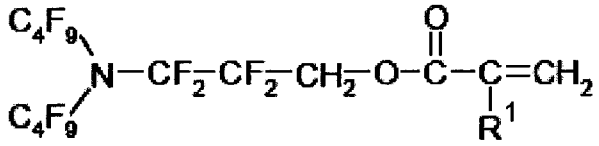
[化24]



・・・（２１）

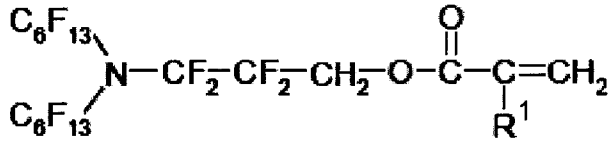
[0026]

[化25]



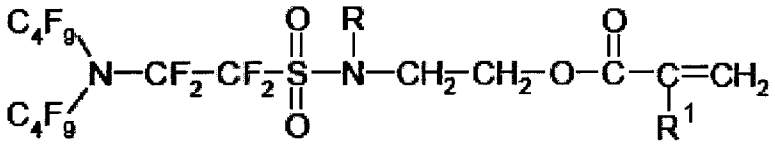
・・・（２２）

[化26]



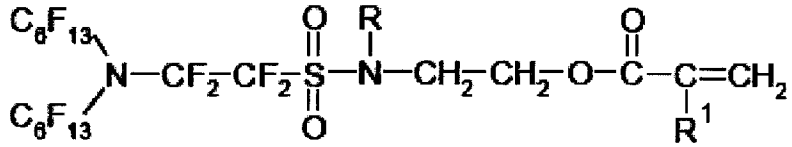
・・・（２３）

[化27]



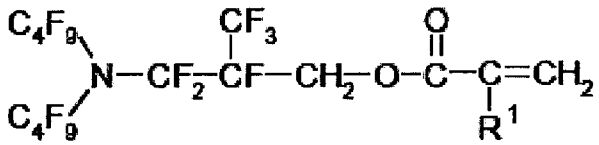
・・・（２４）

[化28]



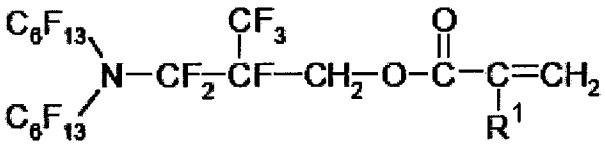
・・・（２５）

[化29]



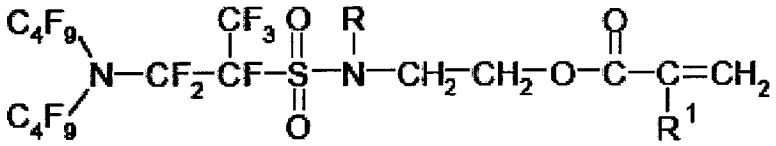
・・・（２６）

[化30]



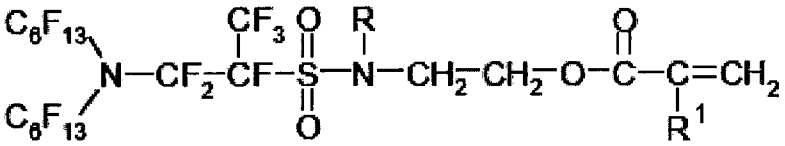
・・・（２７）

[化31]



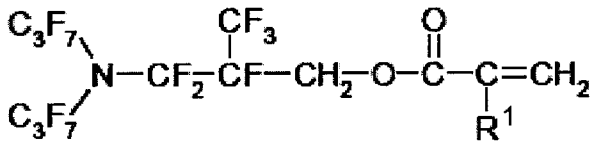
・・・（２８）

[化32]



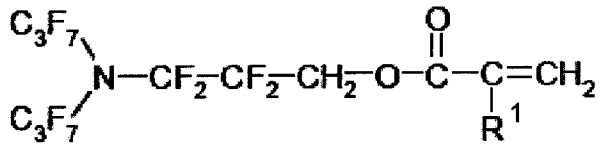
・・・（２９）

[化33]



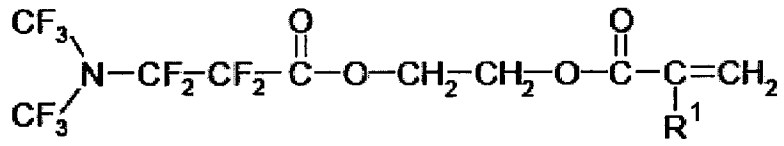
・・・（３０）

[化34]



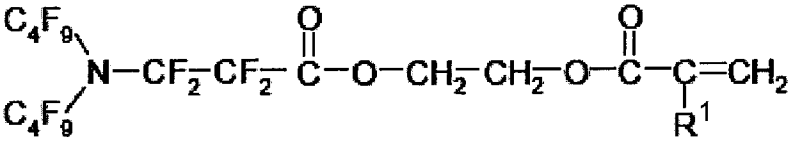
・・・（３１）

[0027] [化35]



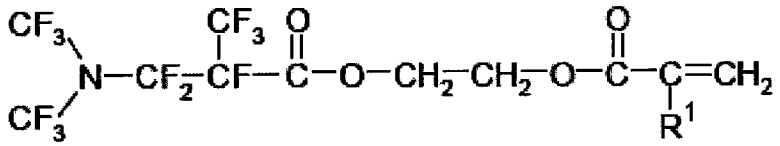
・・・（３２）

[化36]



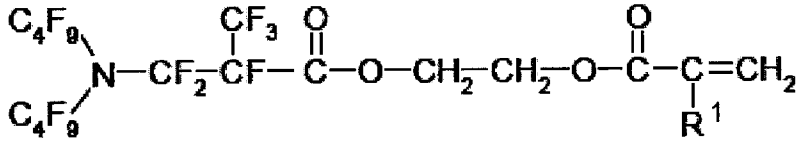
・・・（３３）

[化37]



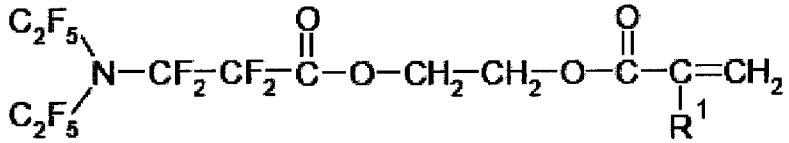
・・・（３４）

[化38]



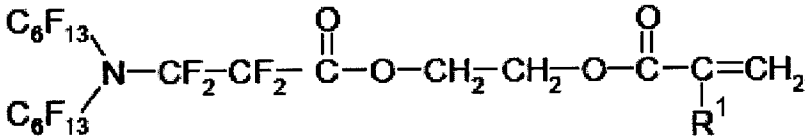
・・・（３５）

[化39]



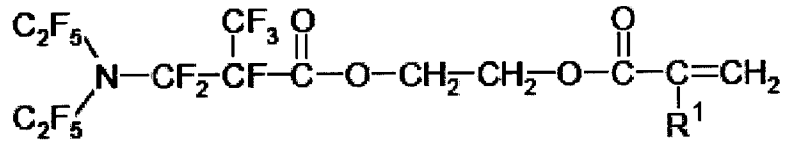
・・・（３６）

[化40]



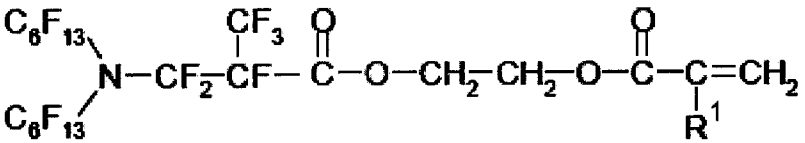
・・・（３７）

[化41]



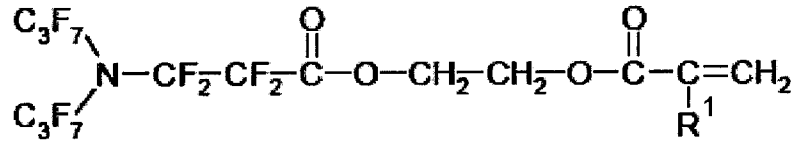
・・・（３８）

[化42]



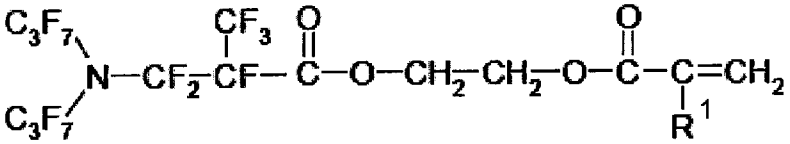
・・・（３９）

[化43]



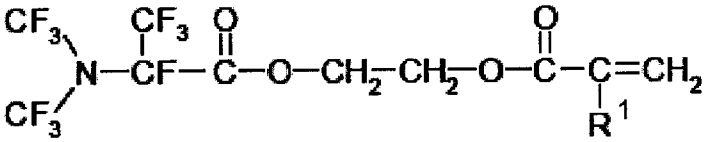
・・・（４０）

[化44]



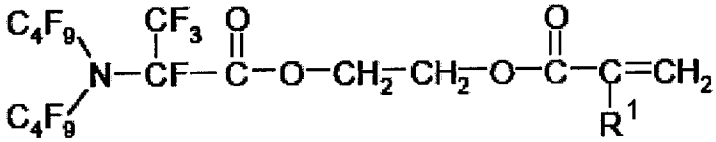
・・・（41）

[0028] [化45]



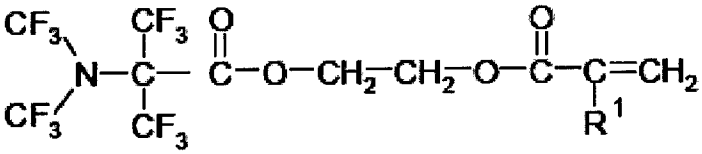
・・・（42）

[化46]



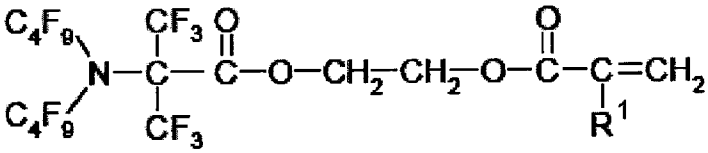
・・・（43）

[化47]



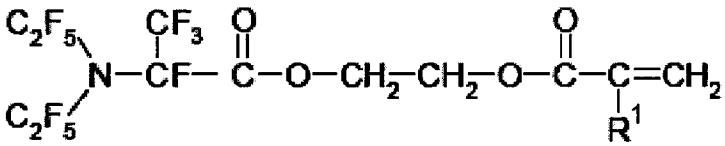
・・・（44）

[化48]



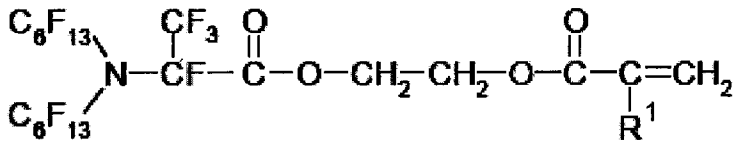
・・・（45）

[化49]



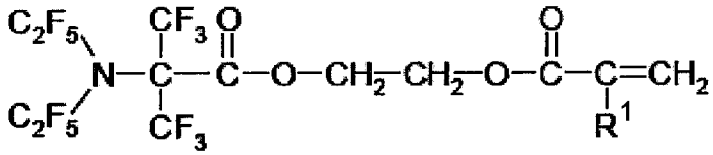
・・・（46）

[化50]



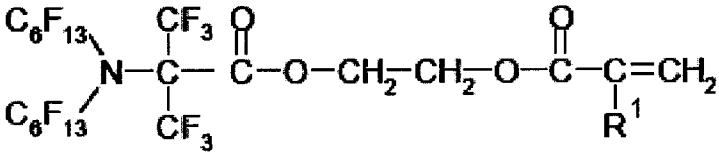
・・・（47）

[化51]



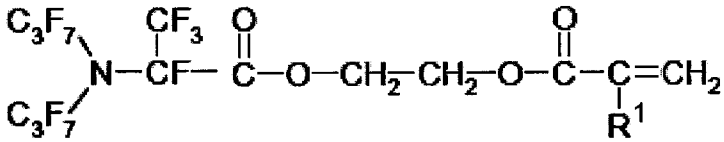
・・・（４８）

[化52]



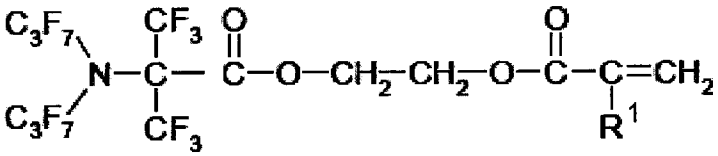
・・・（４９）

[化53]



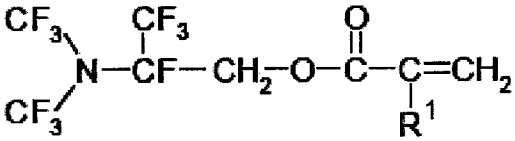
・・・（５０）

[化54]



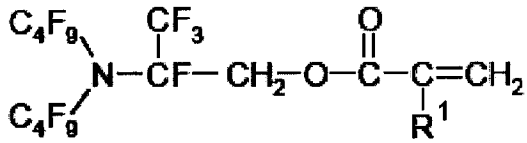
・・・（５１）

[0029] [化55]



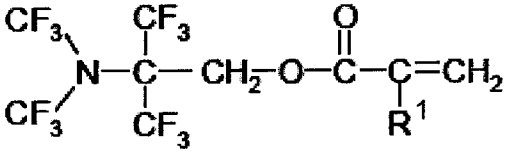
・・・（５２）

[化56]



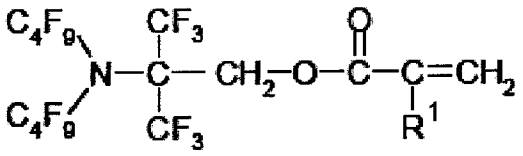
・・・（５３）

[化57]



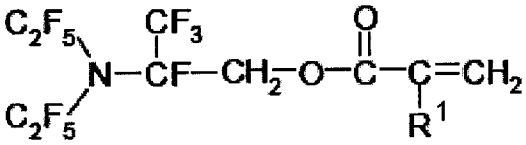
・・・（５４）

[化58]



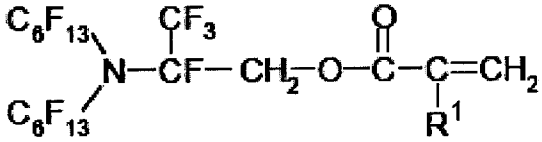
・・・（５５）

[化59]



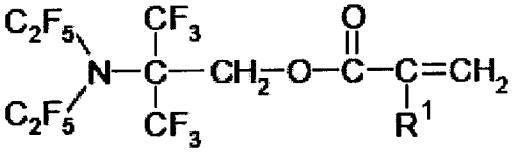
・・・（５６）

[化60]



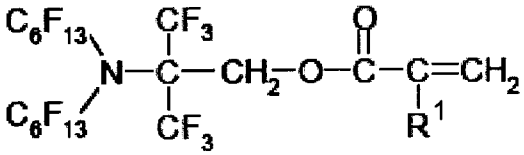
・・・（５７）

[化61]



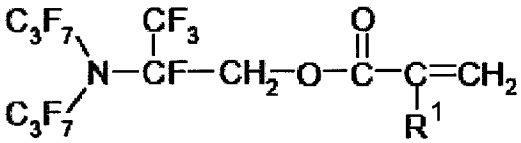
・・・（５８）

[化62]



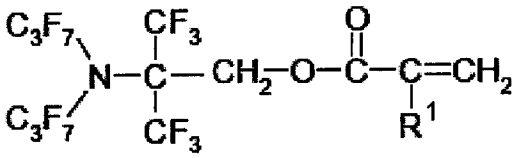
・・・（５９）

[化63]



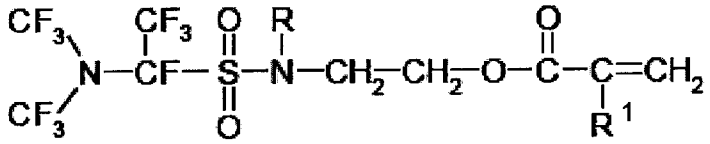
・・・（６０）

[化64]



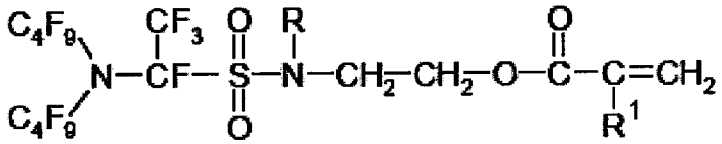
・・・（６１）

[0030] [化65]



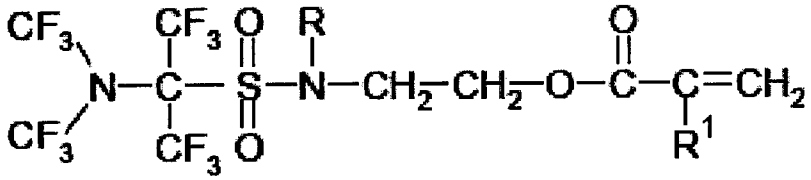
・・・（６２）

[化66]



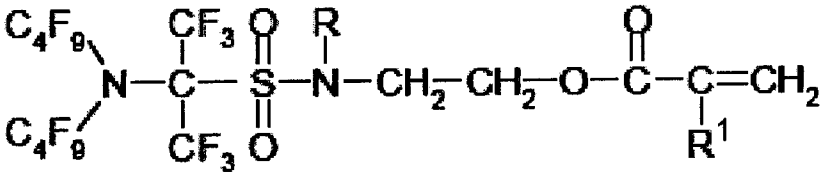
・・・（６３）

[化67]



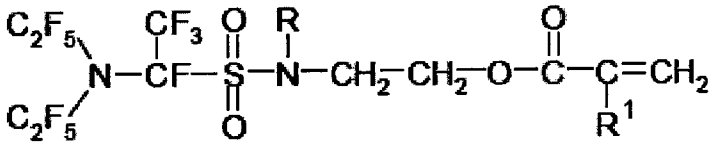
・・・（６４）

[化68]



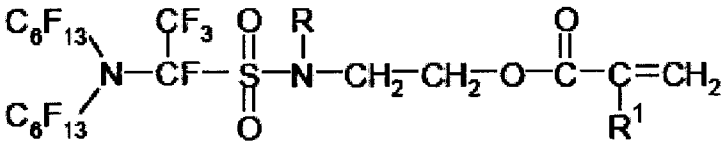
・・・（６５）

[化69]



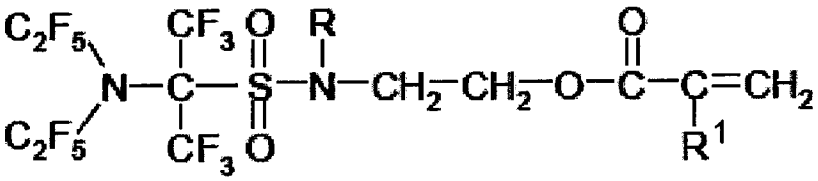
・・・（６６）

[化70]



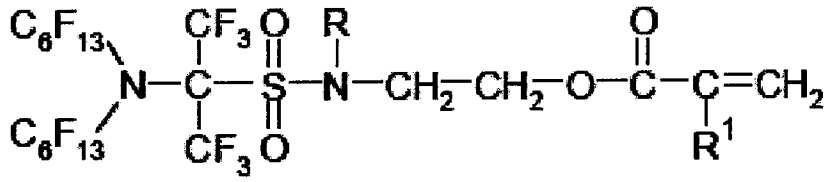
・・・（６７）

[化71]



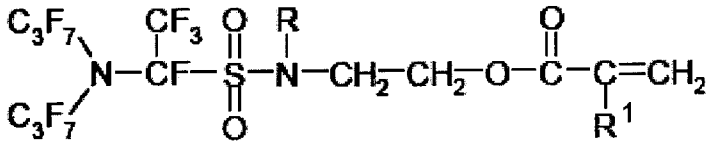
・・・（６８）

[化72]



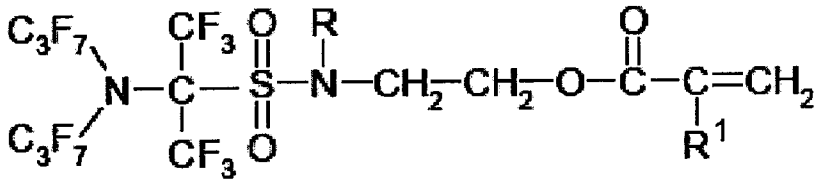
・・・（６９）

[化73]



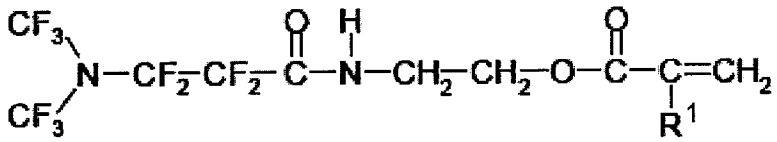
・・・（７０）

[化74]



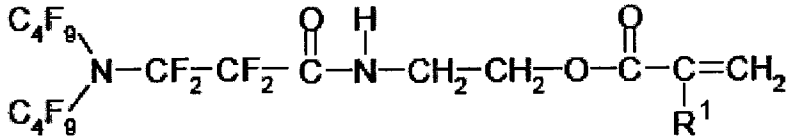
・・・（７１）

[0031] [化75]



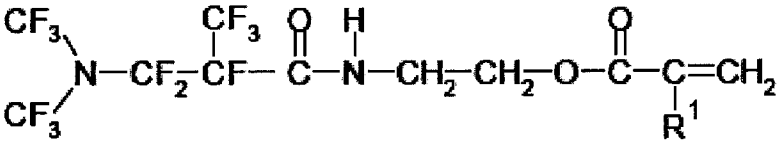
・・・（７２）

[化76]



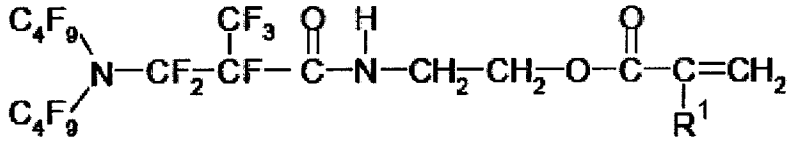
・・・（７３）

[化77]



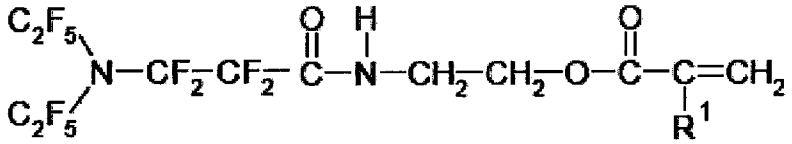
・・・（７４）

[化78]



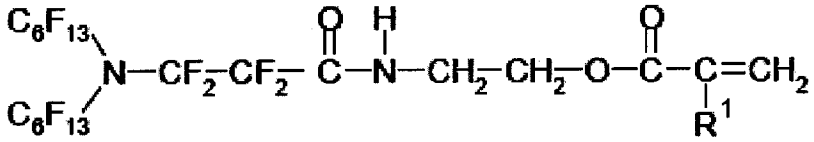
・・・（７５）

[化79]



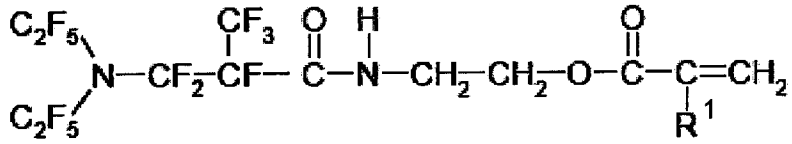
・・・（７６）

[化80]



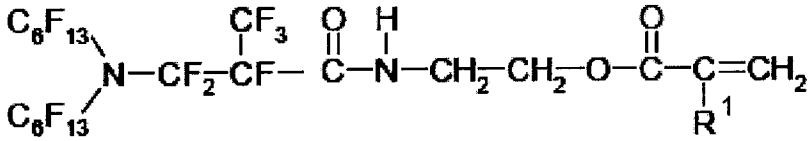
・・・（７７）

[化81]



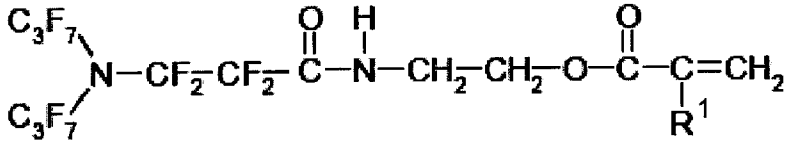
・・・（７８）

[化82]



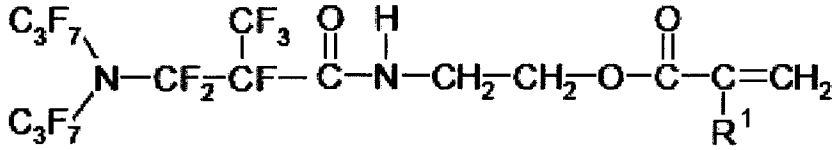
・・・（７９）

[化83]



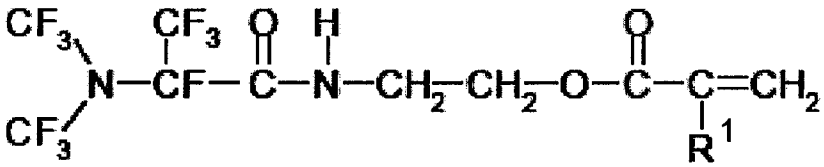
・・・（８０）

[化84]



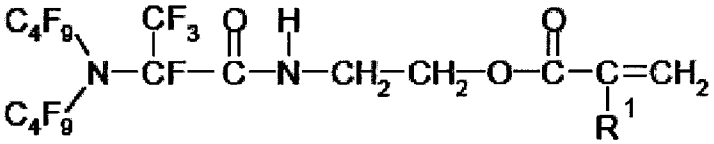
・・・（８１）

[0032] [化85]



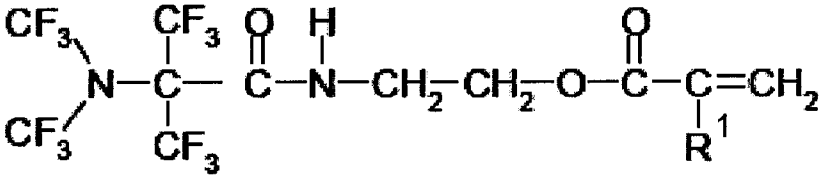
・・・（８２）

[化86]



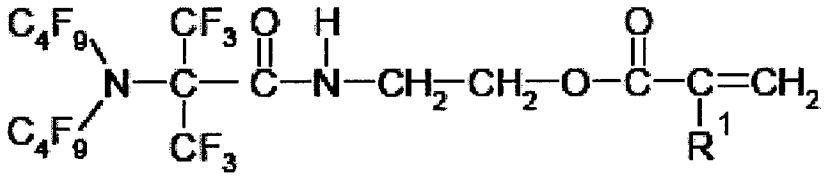
・・・（８３）

[化87]



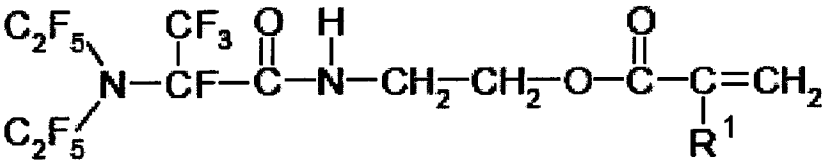
・・・（８４）

[化88]



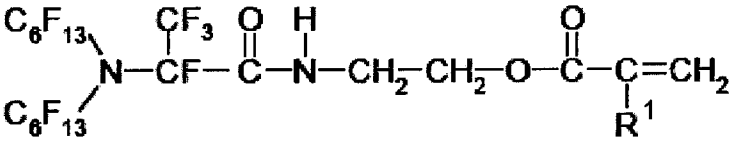
・・・（８５）

[化89]



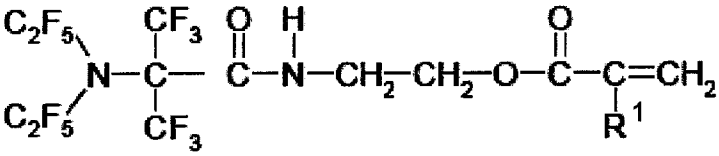
・・・（８６）

[化90]



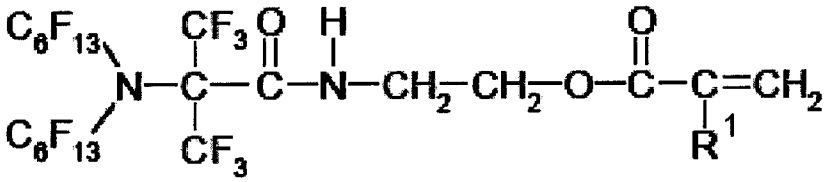
・・・（８７）

[化91]



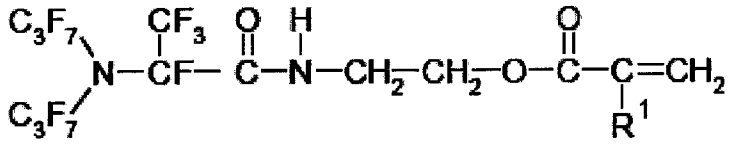
・・・（８８）

[化92]



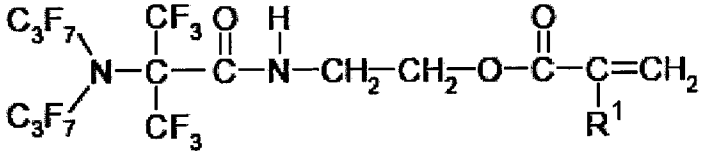
・・・（８９）

[化93]



・・・（９０）

[化94]



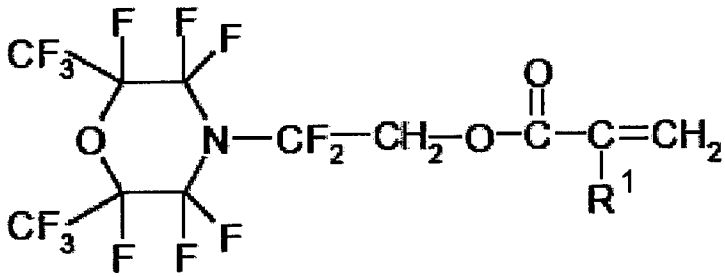
・・・（９１）

[0033]　また、上記式（３）で表される含フッ素化合物の具体例としては、ペルフルオロ複素環として、ペルフルオロピペリジン、ペルフルオロピロリジン、ペルフルオロピペラジン、ペルフルオロモルホリン、ペルフルオロヘキサメチレンイミンを有するものが例示できる。

より具体的には、例えば、下記式（９２）～式（１８８）で表される構造が挙げられる。

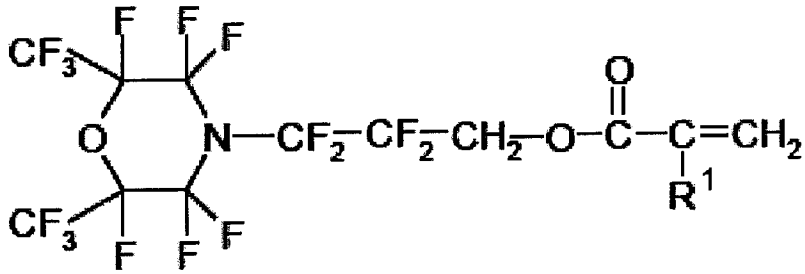
以下、式（９２）～式（１８８）において、Ｒは上記$R_4$と同じであり、水素原子又は炭素数１～６の炭化水素基である。$R^1$は、Ｈまたは炭素数１～４のアルキル基である。

[0034] [化95]



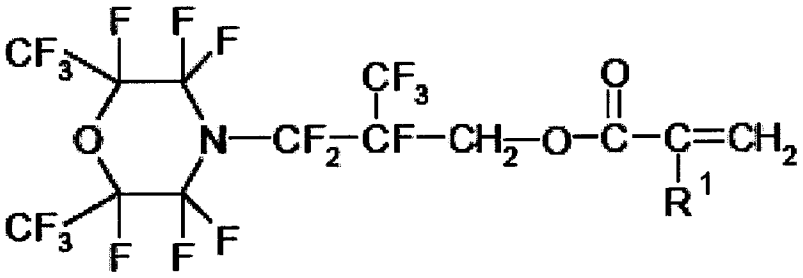
・・・（９２）

[化96]



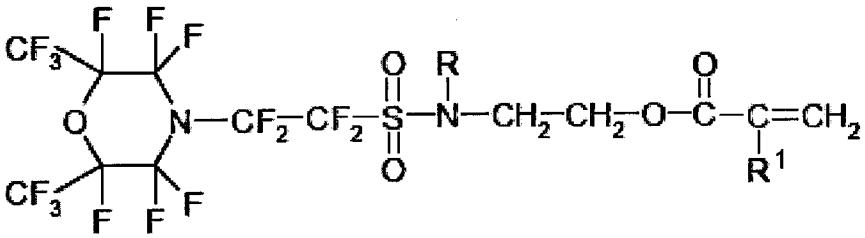
・・・（９３）

[化97]



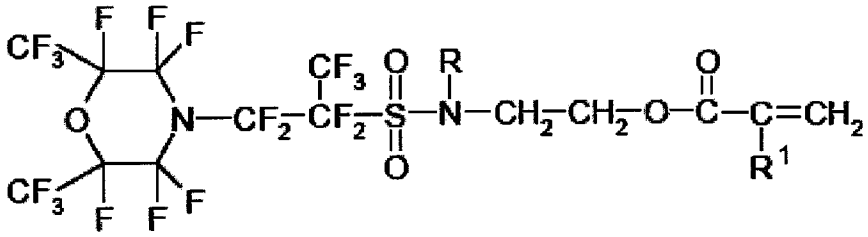
・・・（９４）

[化98]



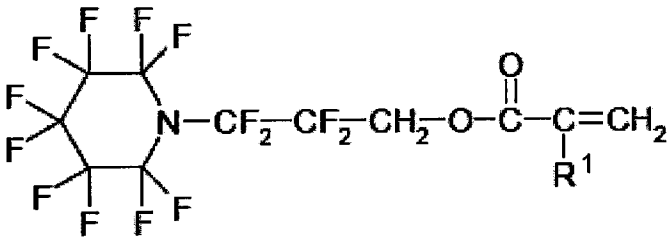
・・・（９５）

[化99]



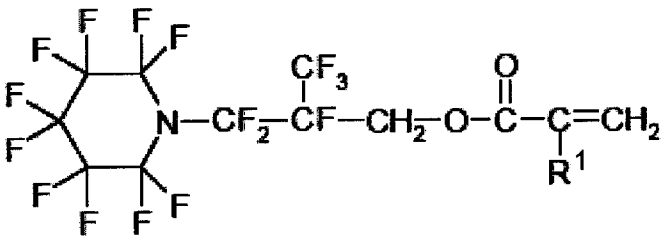
・・・（９６）

[化100]



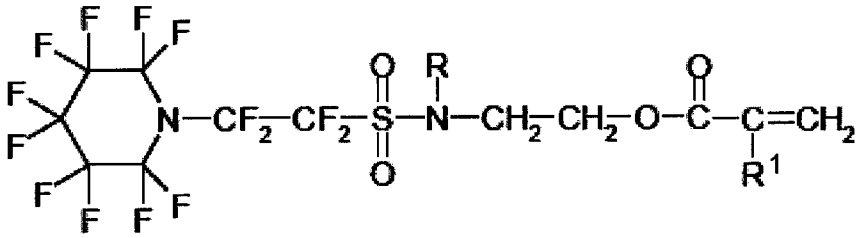
・・・（９７）

[化101]



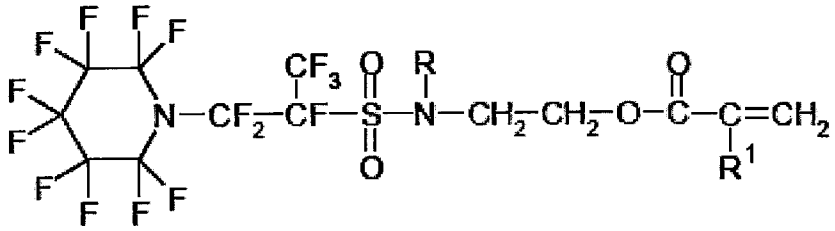
・・・（９８）

[化102]



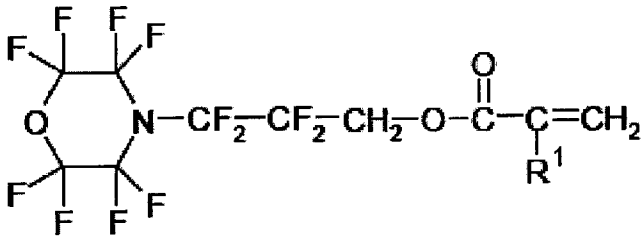
・・・（９９）

[化103]



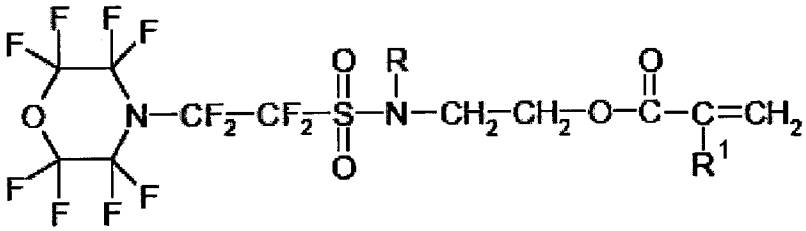
・・・（１００）

[化104]



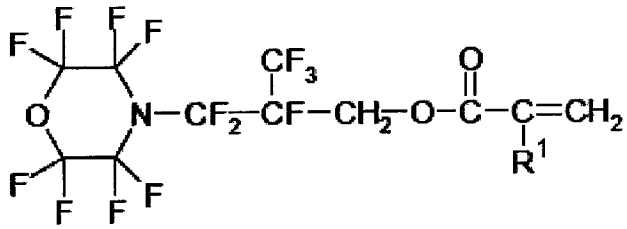
・・・（１０１）

[0035] [化105]



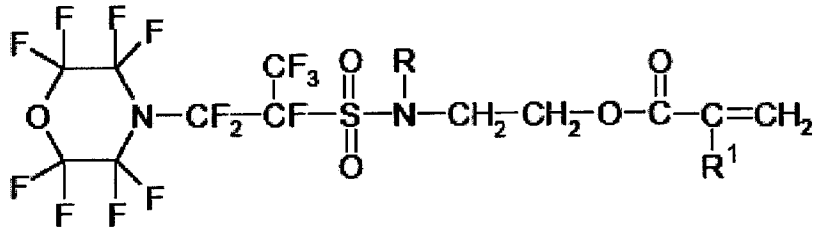
・・・（１０２）

[化106]



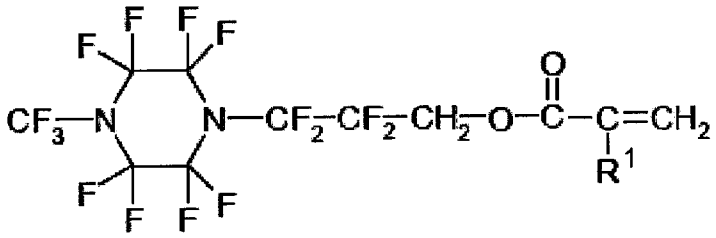
・・・（１０３）

[化107]



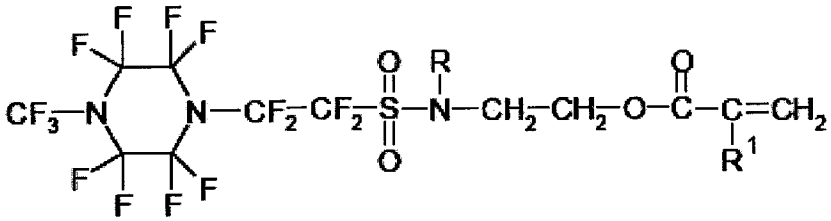
・・・（１０４）

[化108]



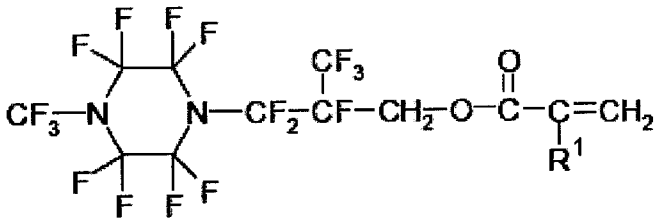
・・・（１０５）

[化109]



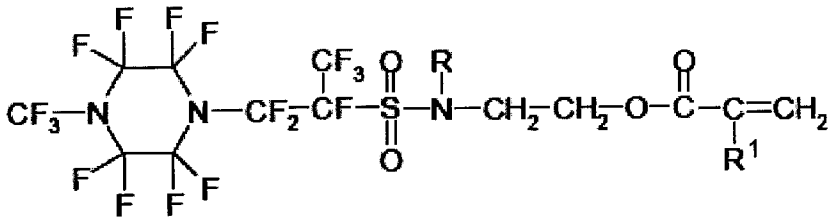
・・・（１０６）

[化110]



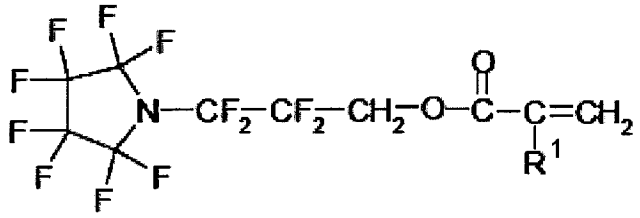
・・・（１０７）

[化111]



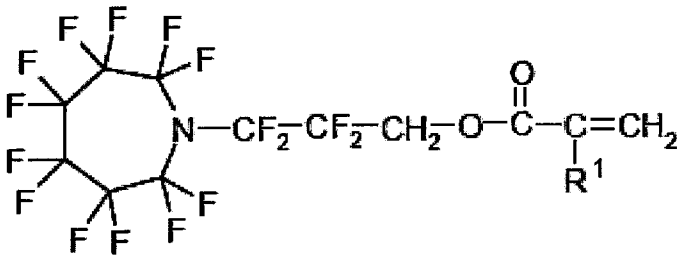
・・・（１０８）

[化112]



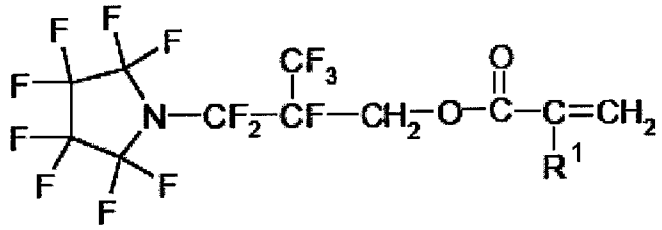
・・・（１０９）

[化113]



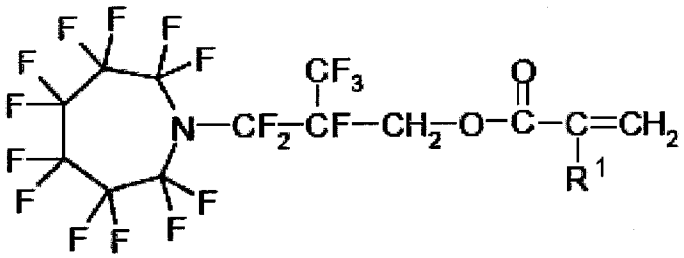
・・・（１１０）

[化114]



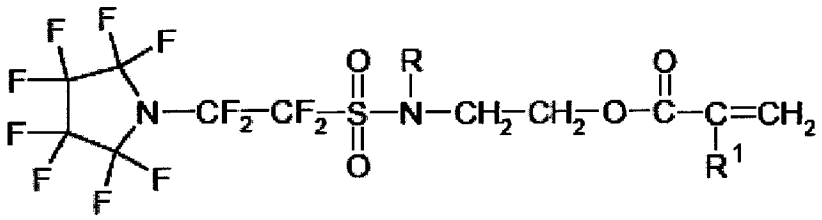
・・・（１１１）

[0036] [化115]



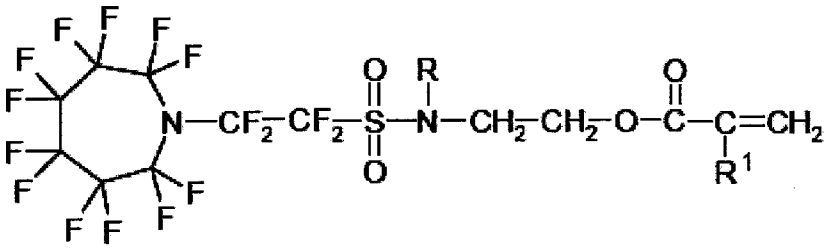
・・・（１１２）

[化116]



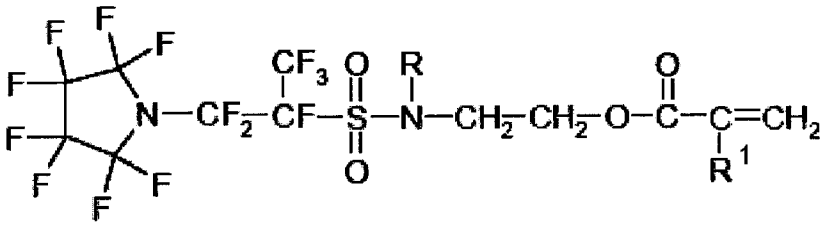
・・・（１１３）

[化117]



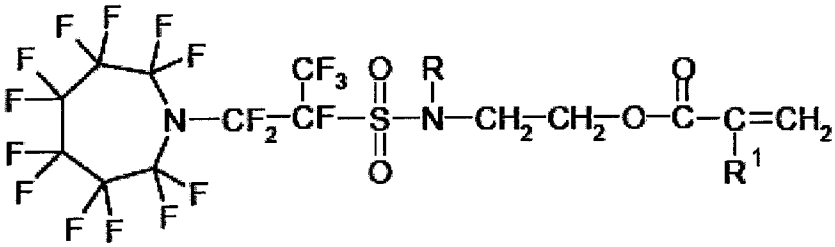
・・・（１１４）

[化118]



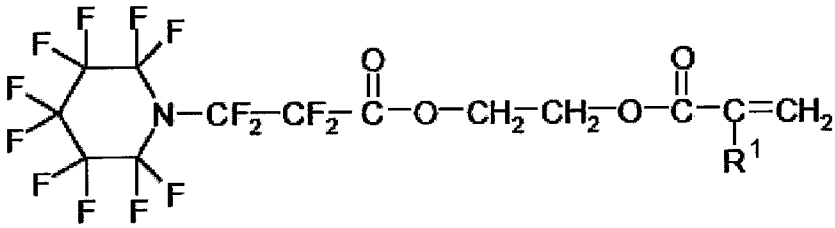
・・・（１１５）

[化119]



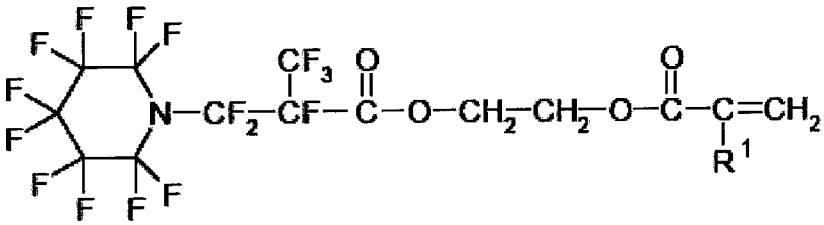
・・・（１１６）

[化120]



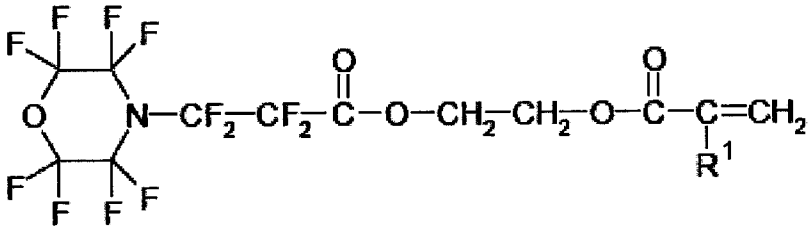
・・・（１１７）

[化121]



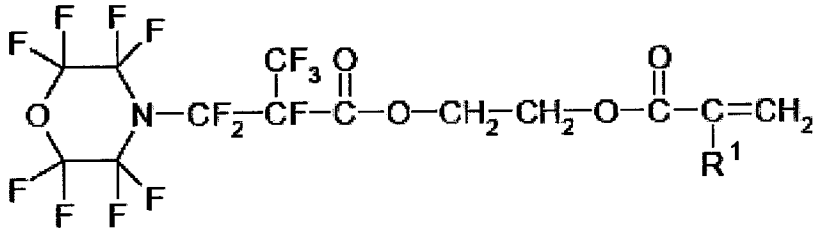
・・・（１１８）

[化122]



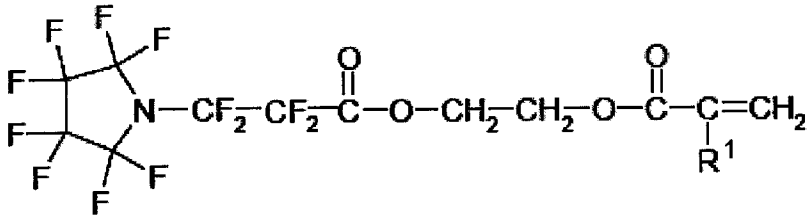
・・・（１１９）

[化123]



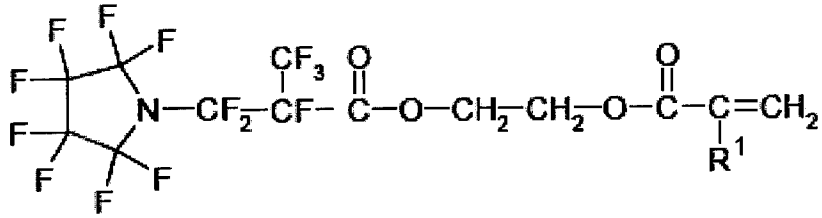
・・・（１２０）

[化124]



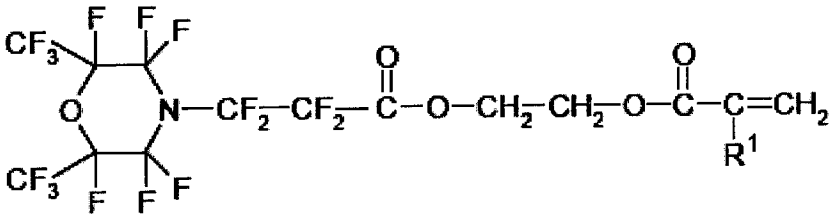
・・・（１２１）

[0037] [化125]



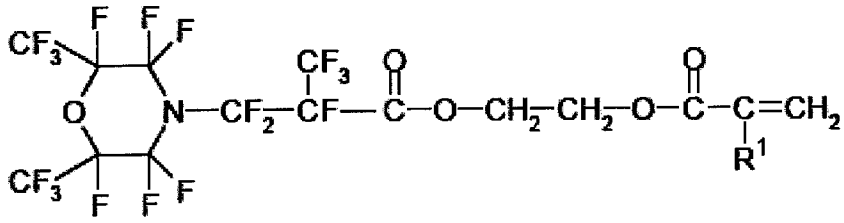
・・・（１２２）

[化126]



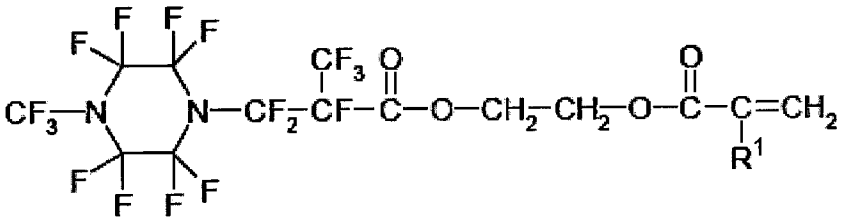
・・・（１２３）

[化127]



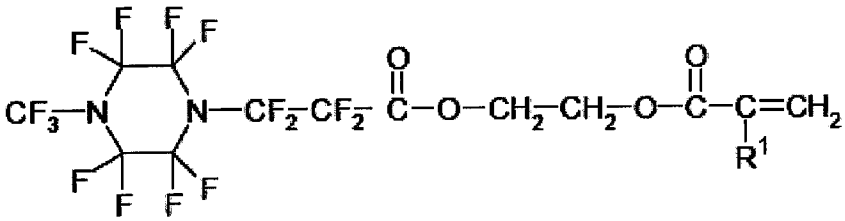
・・・（１２４）

[化128]



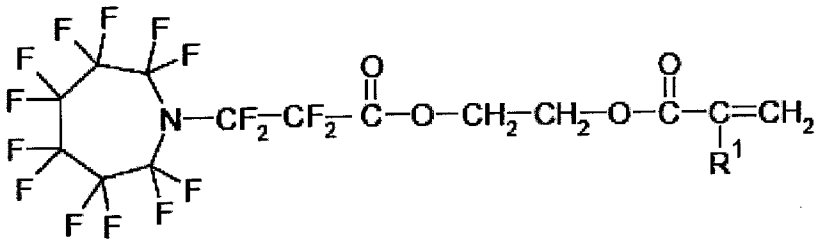
・・・（１２５）

[化129]



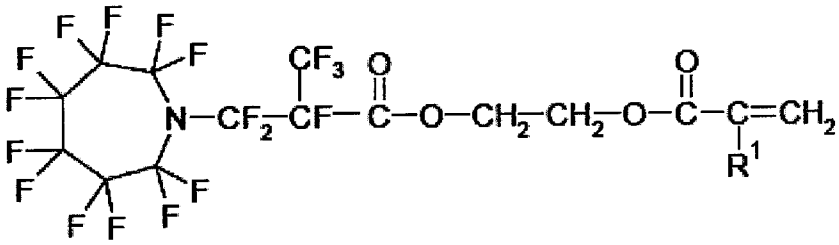
・・・（１２６）

[化130]



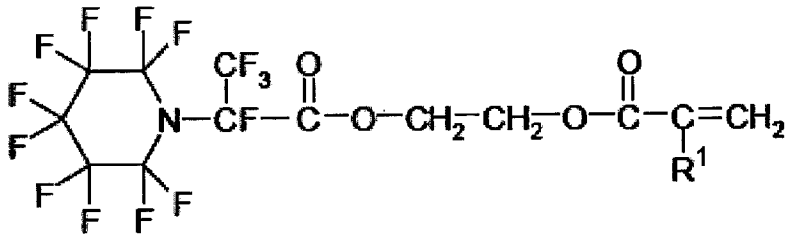
・・・（１２７）

[化131]



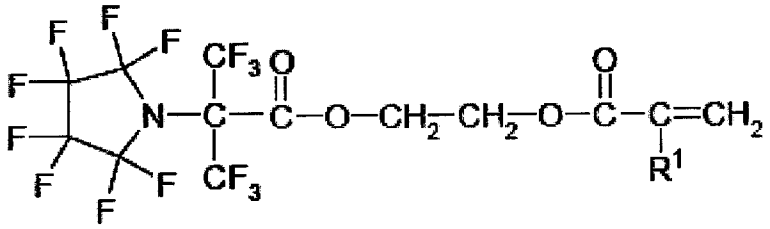
・・・（１２８）

[化132]



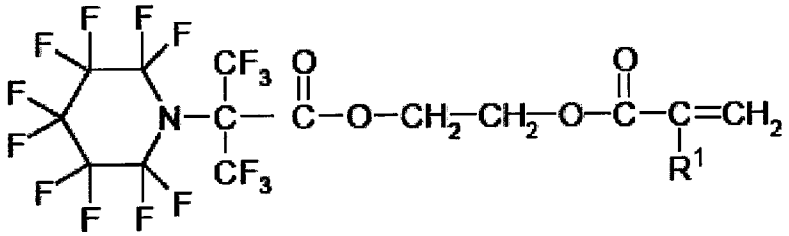
・・・（１２９）

[化133]



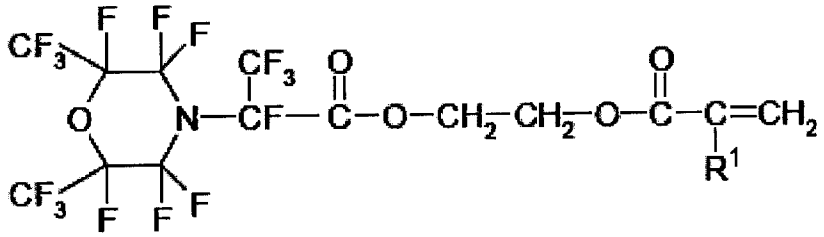
・・・（１３０）

[化134]



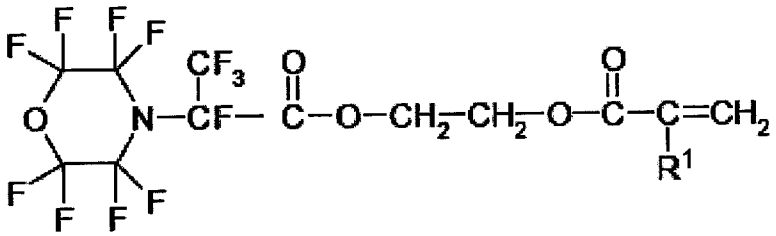
・・・（１３１）

[0038] [化135]



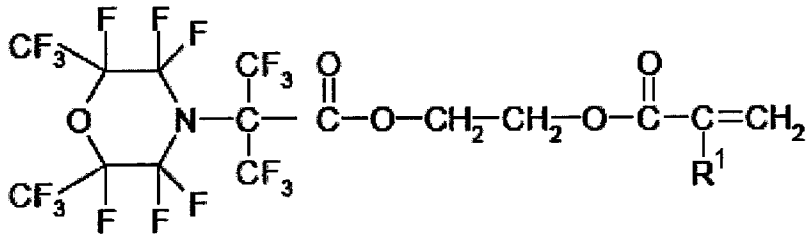
・・・（１３２）

[化136]



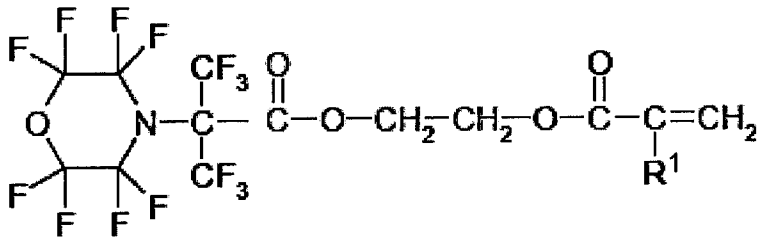
・・・（１３３）

[化137]



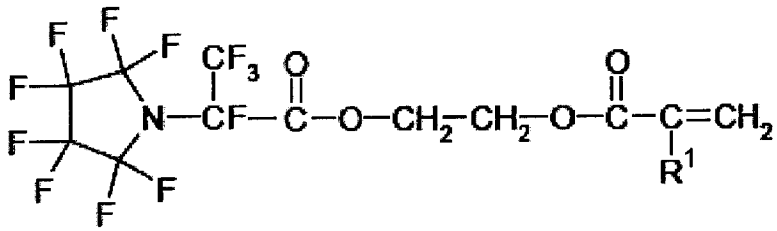
・・・（１３４）

[化138]



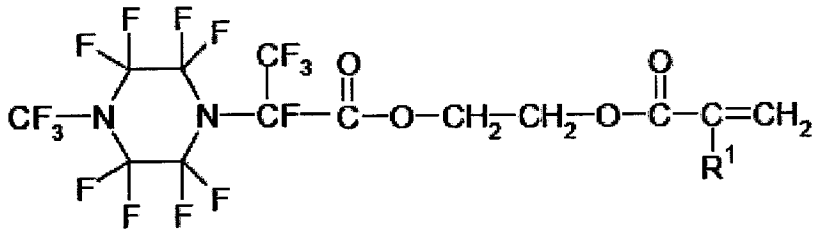
・・・（１３５）

[化139]



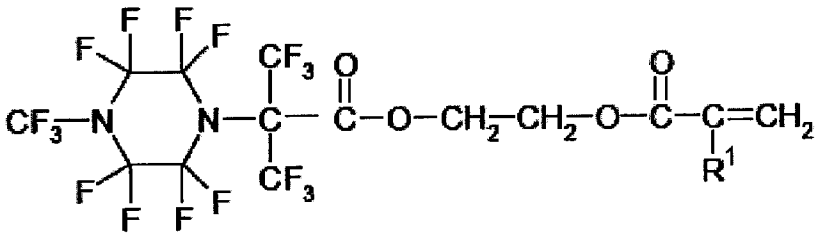
・・・（１３６）

[化140]



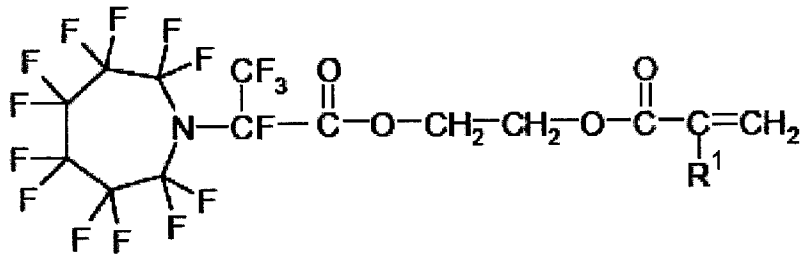
・・・（１３７）

[化141]



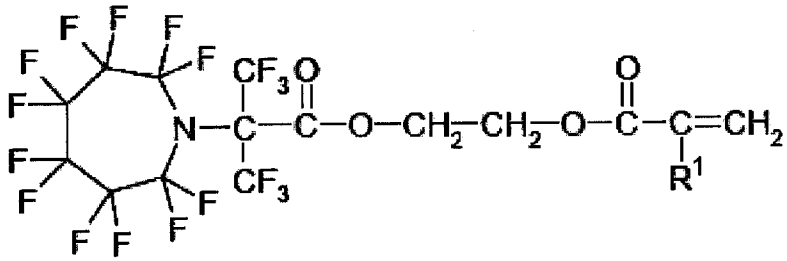
・・・（１３８）

[化142]



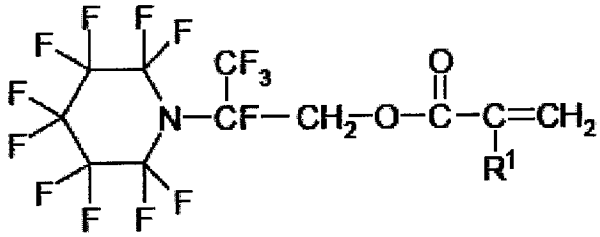
・・・（１３９）

[化143]



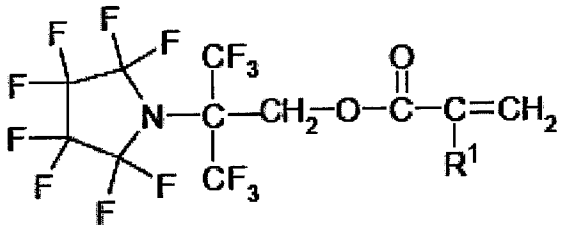
・・・（１４０）

[化144]



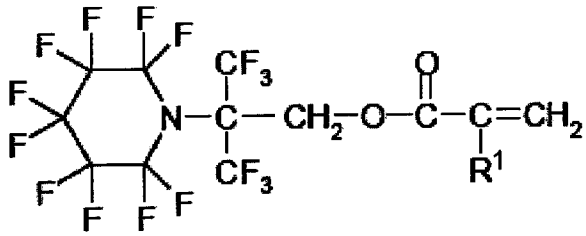
・・・（１４１）

[0039] [化145]



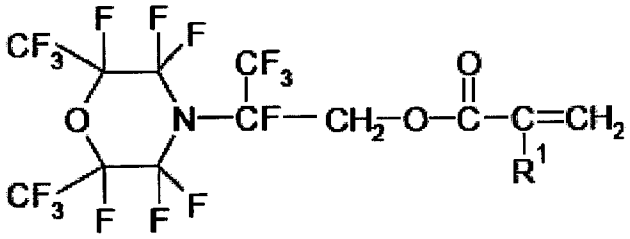
・・・（１４２）

[化146]



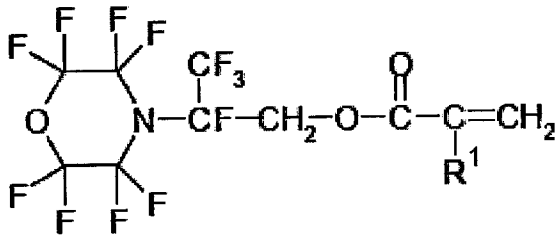
・・・（１４３）

[化147]



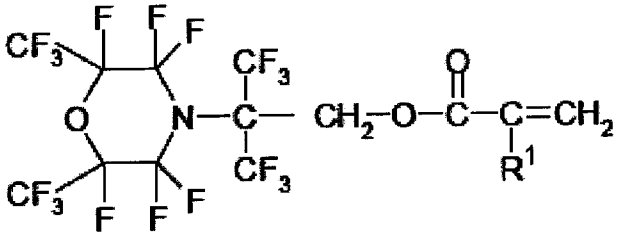
・・・（１４４）

[化148]



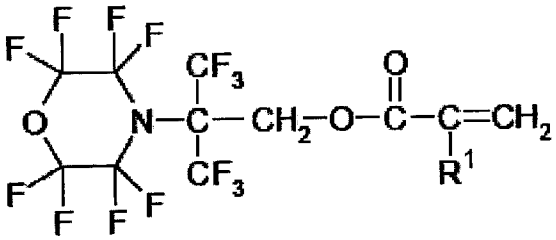
・・・（１４５）

[化149]



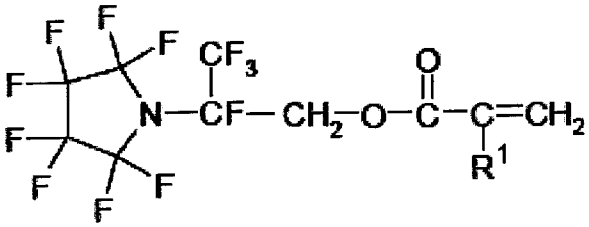
・・・（１４６）

[化150]



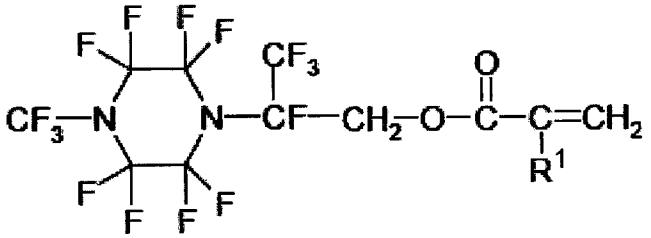
・・・（１４７）

[化151]



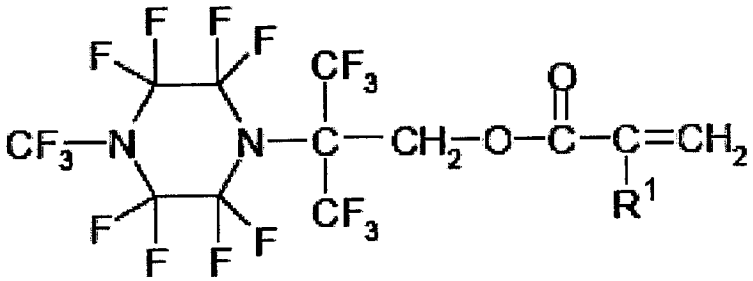
・・・（１４８）

[化152]



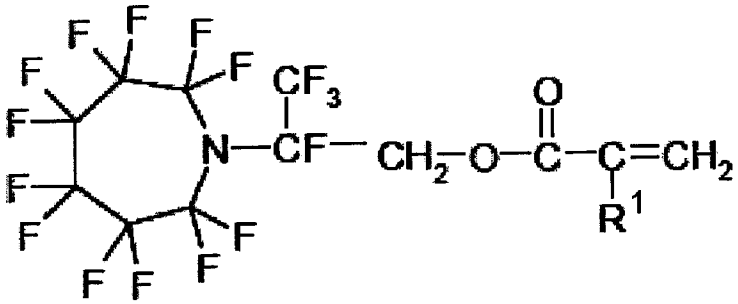
・・・（１４９）

[化153]



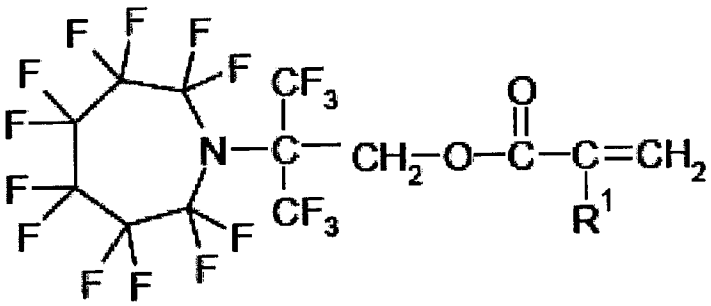
・・・（１５０）

[化154]



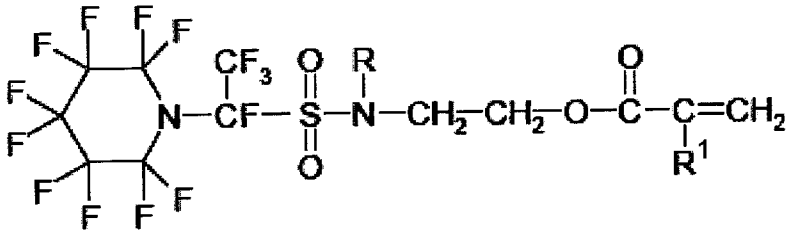
・・・（１５１）

[0040] [化155]



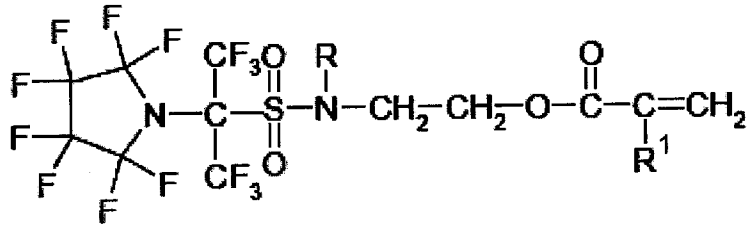
・・・（１５２）

[化156]



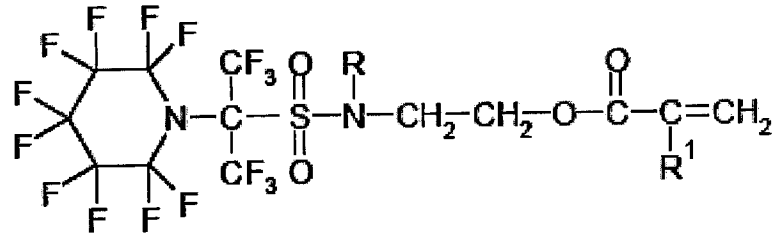
・・・（１５３）

[化157]



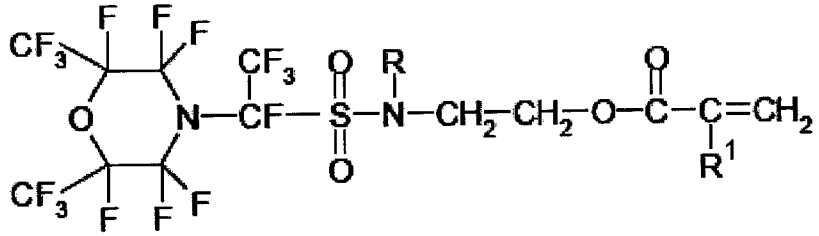
・・・（１５４）

[化158]



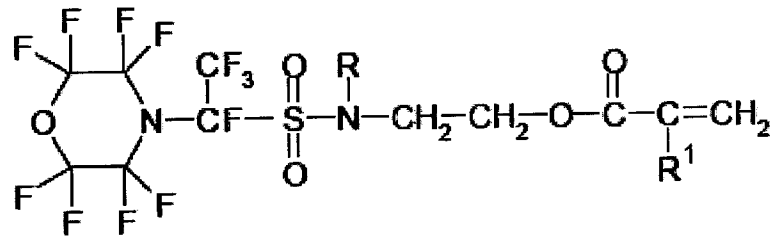
・・・（１５５）

[化159]



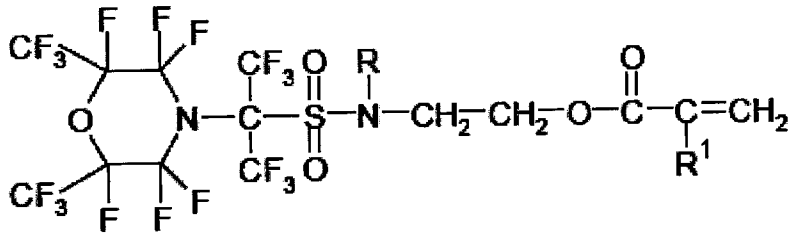
・・・（１５６）

[化160]



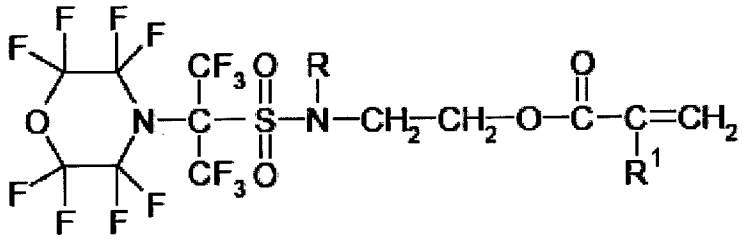
・・・（１５７）

[化161]



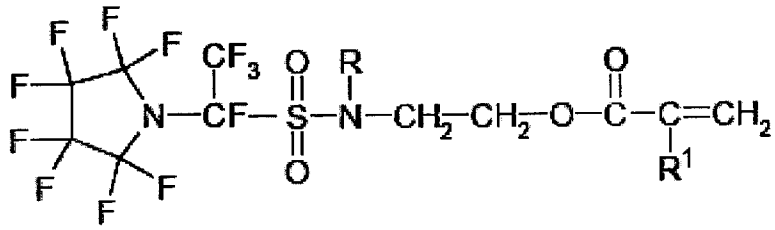
・・・（１５８）

[化162]



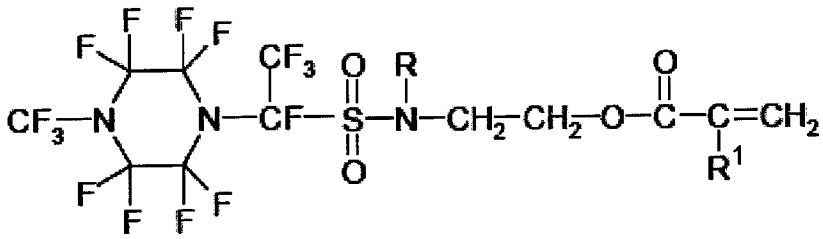
・・・（１５９）

[化163]



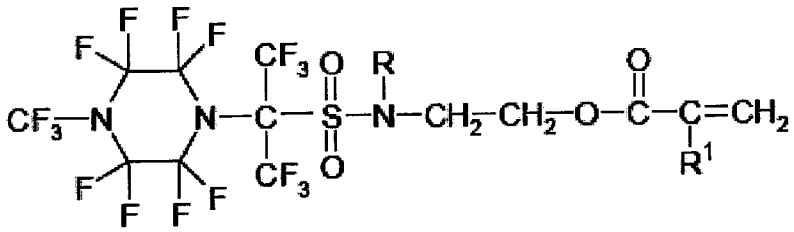
・・・（１６０）

[化164]



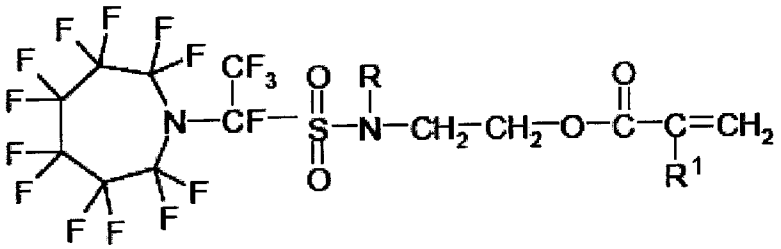
・・・（１６１）

[0041] [化165]



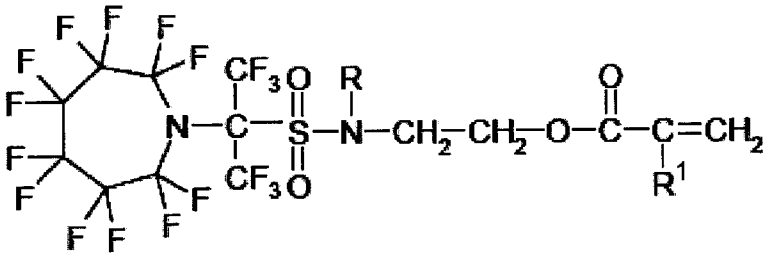
・・・（１６２）

[化166]



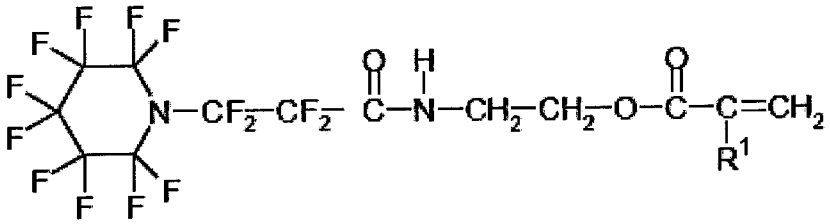
・・・（１６３）

[化167]



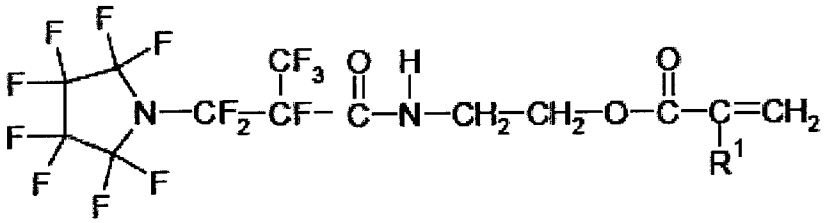
・・・（１６４）

[化168]



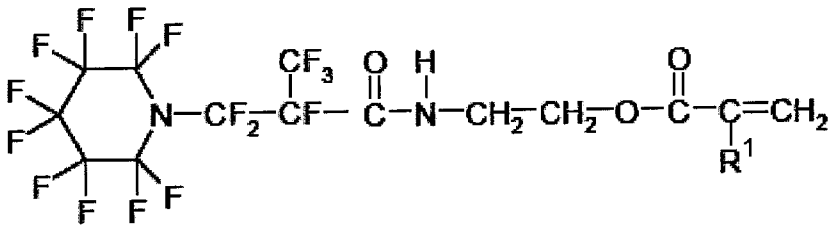
・・・（１６５）

[化169]



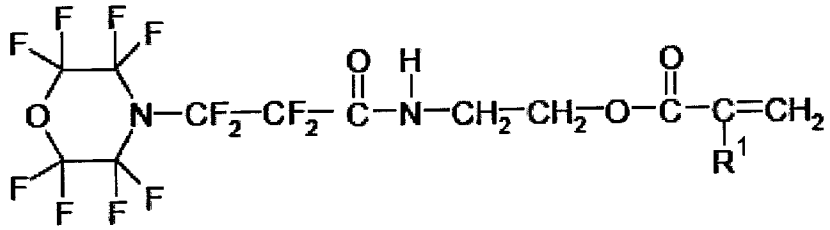
・・・（１６６）

[化170]



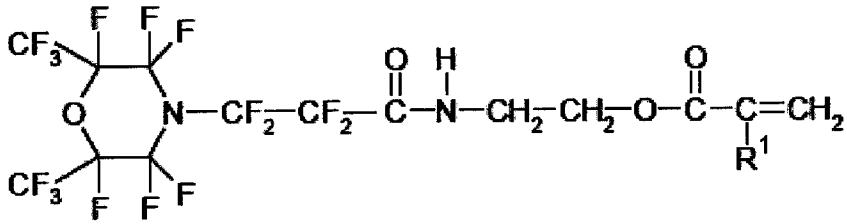
・・・（１６７）

[化171]



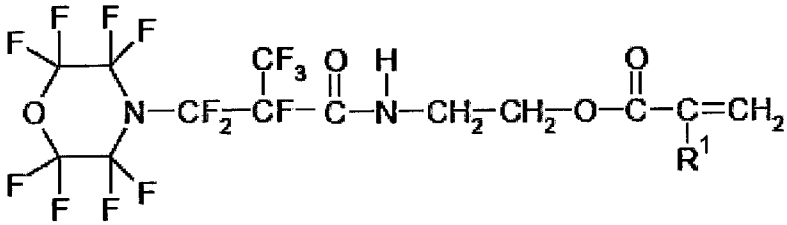
・・・（１６８）

[化172]



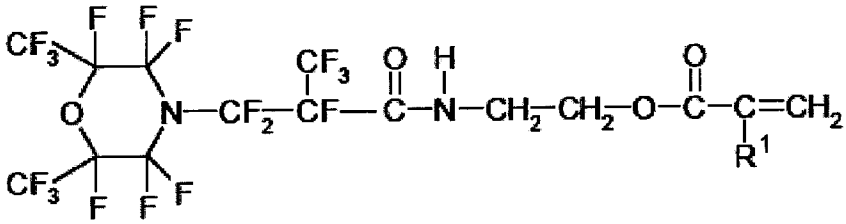
・・・（１６９）

[化173]



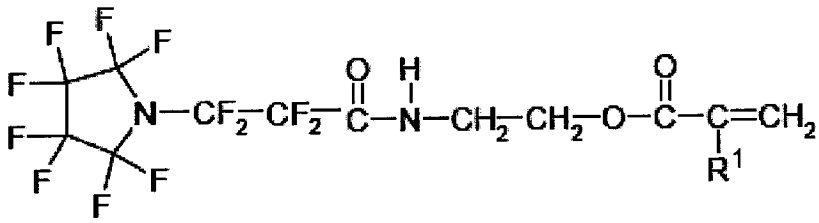
・・・（１７０）

[化174]



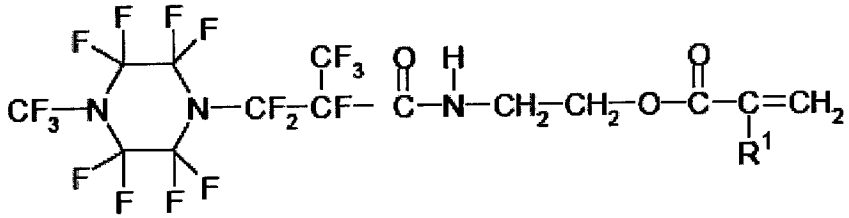
・・・（１７１）

[0042] [化175]



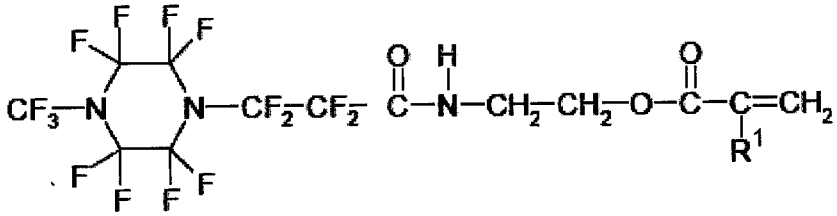
・・・（１７２）

[化176]



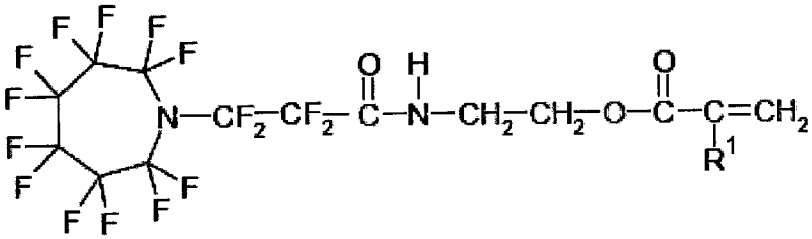
・・・（１７３）

[化177]



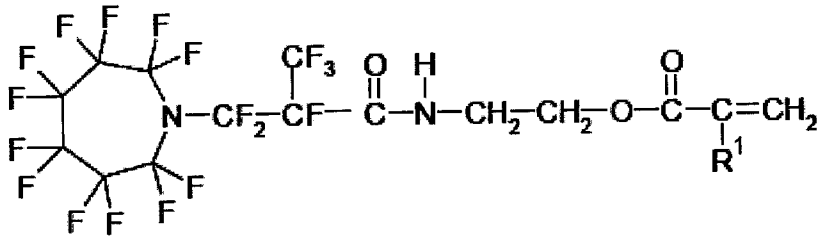
・・・（１７４）

[化178]



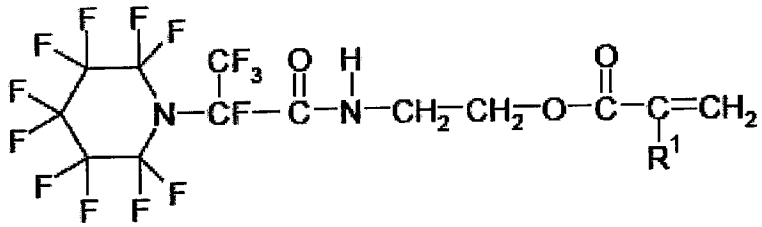
・・・（１７５）

[化179]



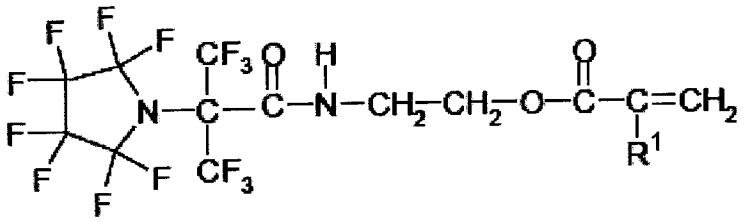
・・・（１７６）

[化180]



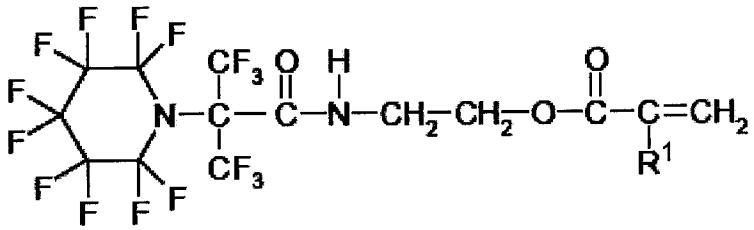
・・・（１７７）

[化181]



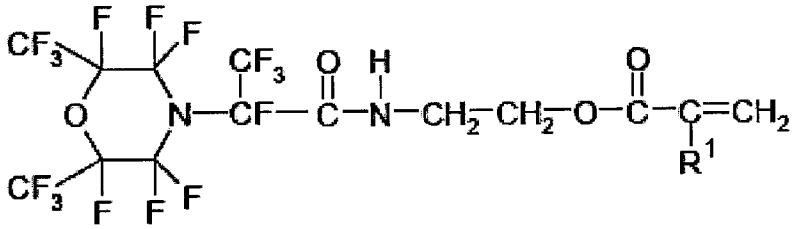
・・・（１７８）

[化182]



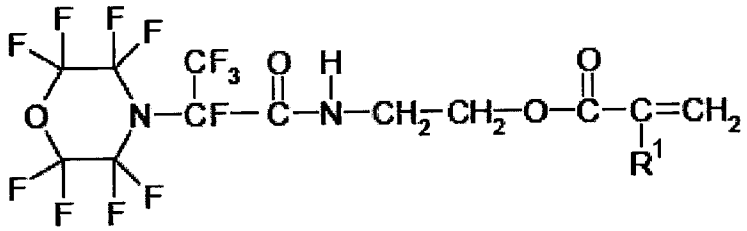
・・・（１７９）

[化183]



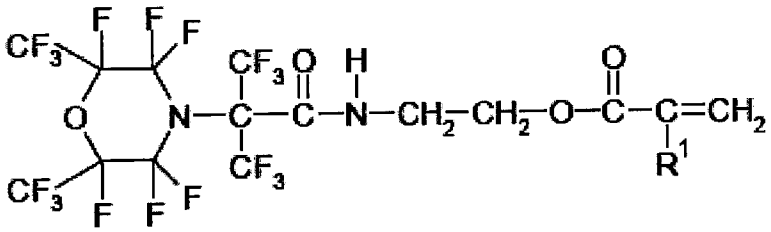
・・・（１８０）

[化184]



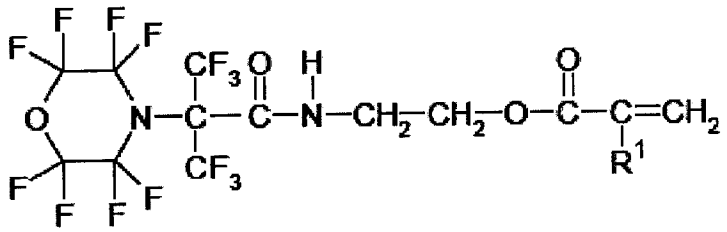
・・・（１８１）

[0043] [化185]



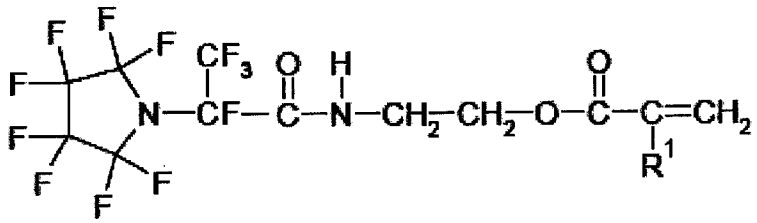
・・・（１８２）

[化186]



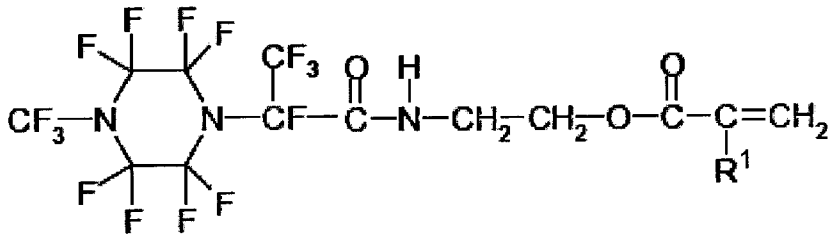
・・・（１８３）

[化187]



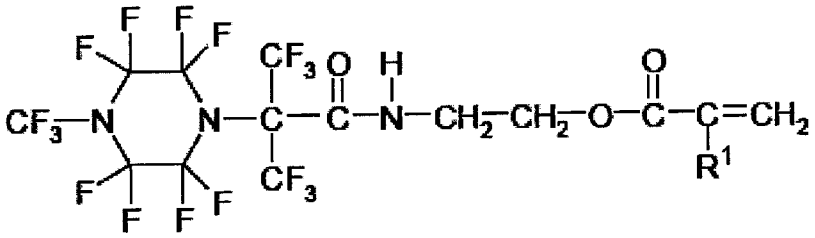
・・・（１８４）

[化188]



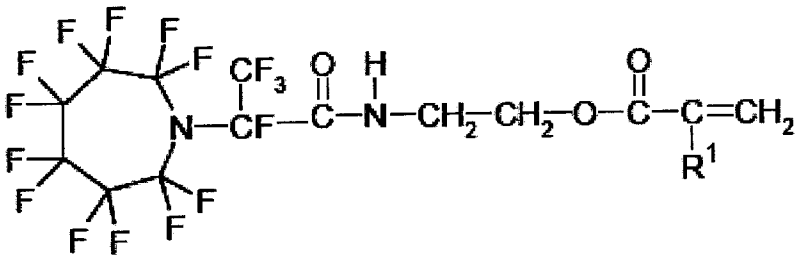
・・・（１８５）

[化189]



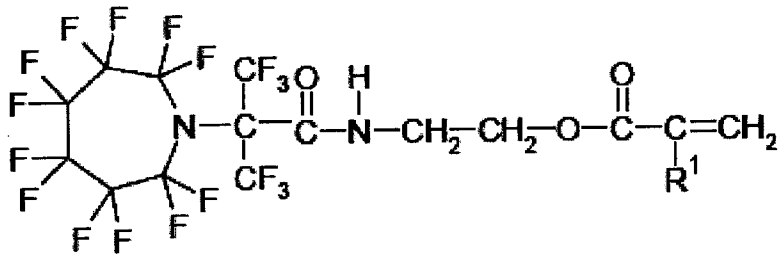
・・・（１８６）

[化190]



・・・（１８７）

[化191]



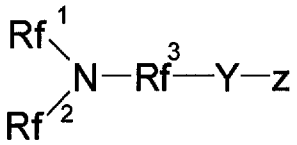
・・・（１８８）

[0044] ＜含フッ素化合物の製造方法＞

次に、本実施形態の含フッ素化合物の製造方法について説明する。

本実施形態の含フッ素化合物、すなわち、（メタ）アクリルモノマーの製造方法は、下記一般式（１８９）で示される含窒素ペルフルオロアルキル基を有する、カルボン酸ハロゲン化物又はスルホン酸ハロゲン化物を原料とする。

[0045] [化192]



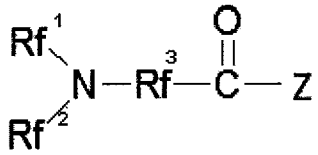
・・・（１８９）

[0046] 上記式（１８９）中、Ｒｆ$^{1}$及びＲｆ$^{2}$は、それぞれ同一または互いに異なる炭素数１～６であって、直鎖状又は分枝状のペルフルオロアルキル基又はペルフルオロアルキレン基である。Ｒｆ$^{1}$及びＲｆ$^{2}$がペルフルオロアルキレン基であるとき、Ｒｆ$^{1}$及びＲｆ$^{2}$の末端は酸素原子、窒素原子、又はＣＦ$_{2}$基を介して結合し、複素環を形成する。Ｒｆ$^{3}$は、炭素数１～６であって、直鎖状又は分枝状のペルフルオロアルキレン基である。

また、Ｙは、ＣＯ又はＳＯ$_{2}$である。さらに、Ｚは、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素からなる群から選択されるいずれか１のハロゲン原子である。

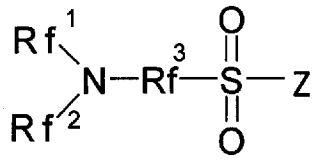
[0047] 以下、上記式（１８９）中に示すＹが、「ＣＯ」の場合（すなわち、下記式（１９０）に示すカルボン酸ハロゲン化物の場合）又は「ＳＯ$_{2}$」の場合（すなわち、下記式（１９１）に示すスルホン酸ハロゲン化物の場合）のそれぞれについて説明する。

[0048] [化193]



・・・（１９０）

[0049] [化194]



・・・（１９１）

[0050] 「Ｙ＝ＣＯの場合のモノマーへの誘導方法」

上記式（１９０）中に示されるＺがフッ素原子である、窒素原子含有ペルフルオロアルキルカルボン酸フルオリドは、例えば、対応するカルボン酸エステル又はハロゲン化物を、フッ化水素中で電解フッ素化することにより得ることができる。

[0051] 一方、上記Ｚがフッ素原子以外のハロゲン原子である窒素原子含有ペルフルオロアルキルカルボン酸ハロゲン化物を用いる場合には、例えば、前記電解フッ素化により得られたペルフルオロアルキル基を有するカルボン酸フルオリドを加水分解処理して、対応するカルボン酸を生成させた後、適当なハロゲン化剤（例えば、塩化チオニル、塩化オキサリル、塩化ホスホリル、塩化スルフリル、三塩化リン、五塩化リン、三臭化リン、五臭化リン、臭化水素、ヨウ化水素等）を反応させて、対応するカルボン酸ハロゲン化物に誘導することにより得ることができる。

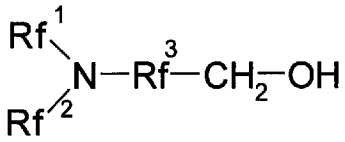
[0052] また、モノマーへの誘導方法としては、以下の２つの方法を例示することができる。

１つ目の方法は、上記式（１９０）に示すカルボン酸ハロゲン化物を、例えば水素化アルミニウムリチウム（$LiAlH_4$）や水素化ホウ素ナトリウム（$NaBH_4$）等に代表される還元剤を溶解または分散させた有機溶媒中に滴下し、還元反応により下記式（１９２）に示すアルコールを得る。次いで、得られた下記式（１９２）に示すアルコールと（メタ）アクリル酸又は（メ

タ）アクリロイルクロリドとを反応させることで、上記式（１）に示す（メタ）アクリルモノマーが得られる。

ここで用いる有機溶媒としては、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン等のエーテル類が挙げられる。

[0053] [化195]



・・・（１９２）

[0054] また、２つ目の方法は、上記式（１９０）に示すカルボン酸ハロゲン化物を、フッ化カリウム（ＫＦ）やトリエチルアミン（$Et_3N$）などの塩基存在下、有機溶媒中でヒドロキシエチル（メタ）アクリレートと反応させることによっても、上記式（１）に示す（メタ）アクリルモノマーが得られる。

ここで用いる有機溶媒としては、アセトニトリル、ジクロロメタンやクロロホルム等のハロゲン化炭化水素類、アセトンやメチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチルや酢酸ブチル等のエステル類、トルエンやベンゼン等の芳香族化合物類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジイソプロピルエーテル、１，４－ジオキサン等のエーテル類等が挙げられる。

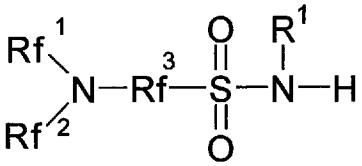
[0055] 「Ｙ＝$SO_2$の場合のモノマーへの誘導方法」

上記式（１９１）で表される、窒素原子含有ペルフルオロアルキルスルホン酸ハロゲン化物は、上記式（１９０）で表される窒素原子含有ペルフルオロアルキルカルボン酸ハロゲン化物の場合と同様に、対応するスルホン酸エステル又はハロゲン化物を電解フッ素化することにより得ることができる。

[0056] また、モノマーへの誘導方法は、上記式（１９１）に示すスルホン酸ハロゲン化物とアルキルアミンとを反応させて、下記式（１９３）に示すアミド化合物を得る。次いで、得られた下記式（１９３）に示すアミド化合物とエチレンカーボネートとを反応させて、下記式（１９４）に示すアルコールを合成する。さらに、得られた下記式（１９４）に示すアルコールと（メタ）

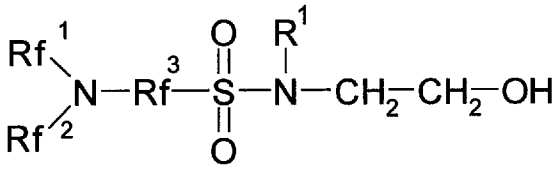
アクリル酸とを反応させることで、上記式（１）に示す（メタ）アクリルモノマーが得られる。

[0057] [化196]



・・・（１９３）

[0058] [化197]



・・・（１９４）

[0059] ＜重合体組成物＞

次に、本実施形態の重合体組成物について説明する。

本実施形態の重合体組成物は、上記式（１）に示す含フッ素化合物からなる含フッ素単量体から得られる含フッ素重合体を含む。また、本実施形態の重合体組成物は、上記式（１）に示す含フッ素単量体以外のフッ素系または非フッ素系不飽和化合物から導かれる単位をさらに含有していてもよい。

[0060] より具体的には、本実施形態の重合体組成物は、上記式（１）に示す（メタ）アクリルモノマー（含フッ素モノマー）の単独重合体であってもよいし、フッ素系または非フッ素系不飽和化合物との共重合体であってもよい。非フッ素系不飽和化合物と共重合させることにより、得られた重合体組成物を表面処理剤の主成分として用いた際に、撥水撥油性や防汚性およびこれらの性能の耐クリーニング性、耐洗濯性、溶剤への溶解性、硬さ、感触などの種々の性質を必要に応じて改善することができる。

[0061] ここで、重合体組成物が、非フッ素系不飽和化合物との共重合体である場合、重合体組成物において、含フッ素モノマー１００質量部に対して、非フッ素系不飽和化合物の量が０～１００００質量部の範囲とすることが好ましく、０～１０００質量部の範囲とすることがより好ましい。

[0062] 非フッ素系不飽和化合物としては、具体的には、例えば、エチレン、酢酸ビニル、ハロゲン化ビニリデン、アクリロニトリル、スチレン、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ビニルアルキルエーテル、イソプレン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0063] 重合体組成物の分子量は、例えば、１０００～１０００００００の範囲とすることが好ましく、５０００～５０００００の範囲とすることがより好ましい。ここで、分子量が１０００未満であると所望の特性が発現しないため好ましくない。一方、１０００００００を超えると溶剤への溶解性が低下するため好ましくない。

[0064] ＜重合体組成物の製造方法＞

次に、本実施形態の重合体組成物の製造方法について説明する。

本実施形態の重合体組成物の製造方法、すなわち、上記式（１）に示す（メタ）アクリルモノマー（含フッ素モノマー）の重合方法としては、溶液重合と乳化重合の２種類が挙げられる。

[0065] 「溶液重合」

溶液重合では、重合開始剤の存在下、単量体である上記式（１）に示す（メタ）アクリルモノマー（含フッ素モノマー）を有機溶剤に溶解させ、窒素置換後、３０～１２０℃の範囲で３～２４時間加熱攪拌する方法が採用される。

[0066] 重合開始剤としては、具体的には、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ジ－ｔ－ブチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ｔ－ブチルパーオキシピバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートなどが挙げられる。

重合開始剤は、単量体１００質量部に対して、０．０１～２０質量部の範囲で用いることが好ましく、０．０１～１０質量部の範囲がより好ましい。

[0067] 有機溶剤としては、単量体に不活性でこれらを溶解するものであれば、特

に限定されるものではない。このような有機溶剤としては、具体的には、例えば、アセトン、クロロホルム、ＨＣＨＣ－２２５、イソプロピルアルコール、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、石油エーテル、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、１，１，２，２－テトラクロロエタン、１，１，１－トリクロロエタン、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、テトラクロロジフルオロエタン、トリクロロトリフルオロエタンなどが挙げられる。

有機溶剤は、単量体の合計１００質量部に対して、５０～２０００質量部の範囲で用いることが好ましく、５０～１０００質量部の範囲で用いることがより好ましい。

[0068] 「乳化重合」

乳化重合では、重合開始剤および乳化剤の存在下で、単量体である上記式（１）に示す（メタ）アクリルモノマー（含フッ素モノマー）を水中に乳化させ、窒素置換後、５０～８０℃の範囲で１～２４時間、撹拌して共重合させる方法が採用される。

[0069] 重合開始剤は、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、ｔ－ブチルパーベンゾエート、１－ヒドロキシシクロヘキシルヒドロ過酸化物、３－カルボキシプロピオニル過酸化物、過酸化アセチル、アゾビスイソブチルアミジン－二塩酸塩、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの水溶性のものやアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ジ－ｔ－ブチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ｔ－ブチルパーオキシピバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートなどの油溶性のものが用いられる。

重合開始剤は、単量体１００質量部に対して、０．０１～１０質量部の範囲で用いられる。

[0070] ＜表面処理剤＞

次に、本実施形態の表面処理剤の構成について説明する。

本実施形態の表面処理剤は、上述した含フッ素共重合体である重合体組成物を主成分として含むことを特徴とする。また、本実施形態の表面処理剤は、他の成分として媒体（例えば、有機溶媒および水などの液状媒体）を含むことにより、溶液、エマルションまたはエアゾールの形態であることが好ましい。表面処理剤中の重合体組成物の濃度は、例えば、０．０１～５０重量％であってもよい。

[0071] 本実施形態の表面処理剤に適用可能な有機溶媒は、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶媒、α，α，α－トリフルオロトルエン、１，３－ビストリフルオロメチルベンゼン、１，４－ビストリフルオロメチルベンゼン、ペルフルオロオクタン、ペルフルオロヘキサンなどのフッ素系溶媒等を用いることができる。

[0072] なお、後述する表面処理方法において、表面処理剤を浸漬塗布する場合、浸漬液における重合体組成物の濃度は、０．０５～１０重量％であることが好ましい。また、表面処理剤をスプレー塗布する場合、処理液における重合体組成物の濃度は、０．１～５重量％であることが好ましい。

[0073] さらに、本実施形態の表面処理剤は、上述した重合体組成物以外に、他の表面処理剤（例えば、撥水剤や撥油剤）あるいは、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もよい。

[0074] ＜表面処理方法＞

次に、本実施形態の表面処理剤の使用方法、すなわち、被処理物（基材）への表面処理方法について説明する。

[0075] （基材）

本実施形態の表面処理剤で処理される被処理物としては、繊維、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。

[0076] 繊維としては、種々の例を挙げることができる。具体的には、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。また、繊維製品は、特にカーペットであってもよい。

[0077] （表面処理方法）

本実施形態の表面処理剤は、従来既知の方法により被処理物に塗布することができる。

通常、有機溶剤または水に分散して希釈された表面処理剤を、浸漬塗布、スプレー塗布、泡塗布などのような既知の方法により、被処理物の表面に付着させ、乾燥する方法が採られる。また、必要ならば、適当な架橋剤と共に適用し、キュアリングを行ってもよい。

[0078] 以上説明したように、本実施形態の表面処理剤、及びその主成分となる重合体組成物、並びにそれらの原料成分となる新規な含フッ素化合物によれば、炭素数８以上のペルフルオロアルキル基を含有せず、生体蓄積性や環境適応性の点で問題となるＰＦＯＳまたはＰＦＯＡを生成する懸念がない化学構造でありながら、優れた撥水撥油特性を有する。

[0079] 本実施形態の表面処理剤は、上記式（１）～（３）式で表される窒素原子含有ペルフルオロアルキル（メタ）アクリレートから誘導される重合体組成物を主成分とする。すなわち、本実施形態の表面処理剤は、上記式（１）～（３）式で表される窒素原子を介して炭素数が６以下の直鎖状ペルフルオロアルキル基を複数結合させた窒素原子含有ペルフルオロアルキル（メタ）アクリレートからなるホモポリマーまたはコポリマーを主成分として用いるため、炭素数が８の直鎖状ペルフルオロアルキル基を有しないにもかかわらず、それと同等の撥水撥油性を被表面処理材に付与することができる。

[0080] なお、本発明の技術範囲は上記実施の形態に限定されるものではなく、本

発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更を加えることが可能である。

## 実施例

[0081] 以下、実施例によって本発明の効果をさらに詳細に説明する。なお、本発明は実施例によって、なんら限定されるものではない。

[0082] ＜実施例１＞

（モノマーの製造方法）

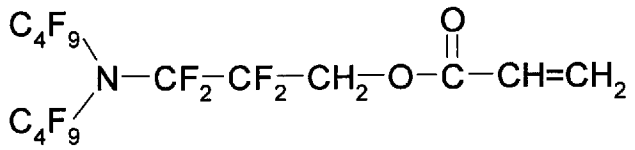
滴下ロートを備えた三口フラスコに、水素化ホウ素ナトリウム（１４．１ｇ）（東京化成株式会社製）とテトラヒドロフラン（３１０ｍｌ）とを投入した。滴下ロートに、$(CH_3CH_2CH_2CH_2)_2NCH_2CH_2CO_2CH_3$の電解フッ素化によって得られる、$(CF_3CF_2CF_2CF_2)_2NCF_2CF_2COF$（３７１．０ｇ、純度７０％）を入れ、室温で徐々に滴下した。

[0083] 滴下終了後、室温で１時間攪拌した後、水、塩酸水溶液で反応液をクエンチし、クロロホルムを加えて分液した。得られたクロロホルム層を塩酸水溶液および水による洗浄を行い、硫酸マグネシウムで乾燥した後、得られた溶液をロータリーエバポレーターにより濃縮した。さらに、得られた溶液を減圧蒸留することでアルコール体（１７１．０ｇ、収率６８％）を得た。

[0084] 次に、滴下ロートを備えた三口フラスコに得られたアルコール（１０．０ｇ）、テトラヒドロフラン（２１ｍｌ）、トリエチルアミン（２．１ｇ）（和光純薬株式会社製）を投入した。滴下ロートにアクリロイルクロリド（１．８ｇ）（和光純薬株式会社製）を準備し、室温で滴下した。滴下終了後、５０度で１時間攪拌した後、析出したトリエチルアミン塩酸塩を濾別した。得られた濾液にクロロホルムを投入して、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で１回、水で２回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、得られた溶液をロータリーエバポレーターにより濃縮した。得られた溶液を減圧蒸留することで下記の一般式（１９５）に示される窒素原子含有ペルフルオロアルキル（メタ）アクリレート４．２ｇ（収率３８％）を得た。

[0085]

[化198]



・・・（１９５）

[0086]（重合体の製造方法）

上記で得られたモノマー（２．５ｇ）、アゾビスイソブチロニトリル（０．０５ｇ）（和光純薬株式会社製）及びＡＫ２２５（１０．０ｇ）（旭硝子株式会社製）を混合し、６０度で２４時間反応させた。得られた反応液をメタノールで再沈殿することにより重合体を定量的に得た。

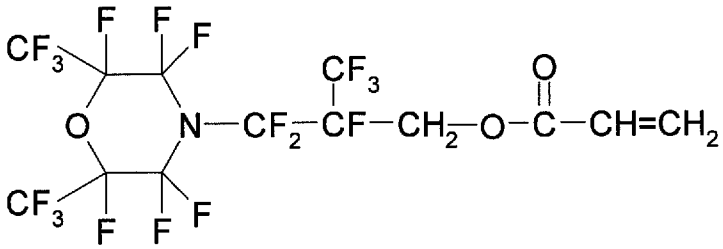
[0087]（表面処理剤の製造方法）

上記で得られた重合体を濃度１ｗｔ％になるようにＡＫ２２５に溶解させて、表面処理剤を調整した。

[0088]＜実施例２＞

上記実施例１で用いた「$(CF_3CF_2CF_2CF_2)_2NCF_2CF_2COF$」に代えて、「$O(CH(CH_3)CH_2)_2NCH_2CH(CH_3)CO_2CH_3$」の電解フッ素化により得られる「$O(CF(CF_3)CF_2)_2NCF_2CF(CF_3)COF$」を用いた以外は実施例１と同様にして、下記の一般式（１９６）に示される窒素原子含有ペルフルオロアルキル（メタ）アクリレートを合成して、重合体および表面処理剤を得た。

[0089][化199]



・・・（１９６）

[0090]＜実施例３＞

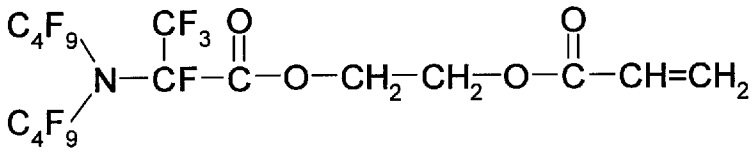
滴下ロートを備えた三口フラスコに、ヒドロキシエチルアクリレート（３０．５ｇ）（東京化成株式会社製）とアセトニトリル（２００ｍｌ）とを投

入した。滴下ロートに、（$CH_3CH_2CH_2CH_2$）$_2$NCH（$CH_3$）$CO_2CH_3$の電解フッ素化によって得られる、（$CF_3CF_2CF_2CF_2$）$_2$NCF（$CF_3$）COF（１５７．４ｇ、純度７０％）を入れ、室温で徐々に滴下した。

滴下終了後、室温で１時間攪拌した後、水、１Ｍ水酸化ナトリウム水溶液で反応液を洗浄し、クロロホルムを加えて分液した。得られたクロロホルム層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、得られた溶液をロータリーエバポレーターにより濃縮した。さらに、得られた溶液を減圧蒸留することで下記の一般式（１９７）に示される窒素原子含有ペルフルオロアルキルアクリレート（５７．５ｇ、収率４５％）を得た。

上記製造方法により得られたモノマーを用いて、実施例１と同様にして、重合体および表面処理剤を得た。

[0091] [化200]

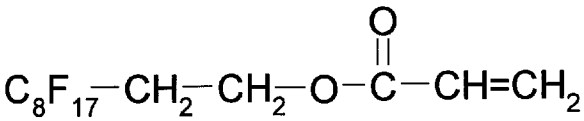


・・・（１９７）

[0092] ＜比較例１＞

上記実施例１で用いた一般式（１９５）に示されるモノマーに代えて、下記一般式（１９８）で表される化合物（東京化成工業株式会社製）を用いた以外は実施例１と同様にして、表面処理剤を得た。

[0093] [化201]



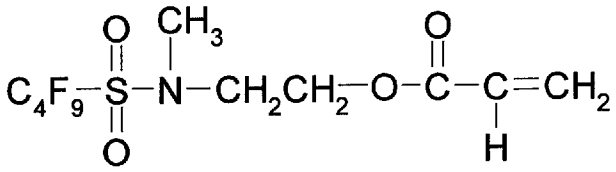
・・・（１９８）

[0094] ＜比較例２＞

上記実施例１で用いた一般式（１９５）に示されるモノマーに代えて、下記一般式（１９９）で表される化合物（米国特許第２８０３６１５号公報に記載された方法により合成）を用いた以外は実施例１と同様にして、表面処

理剤を得た。

[0095] [化202]



・・・ （１９９）

[0096] ＜検証試験＞

「表面処理剤の撥水撥油特性評価」

上記実施例１～２及び比較例１～２にて合成した表面処理剤の撥水撥油特性評価を行うため、水及びヘキサデカンを付着させた際の接触角測定を行った。なお、被処理物にはスライドガラスを用い、上記表面処理剤を浸漬塗布し、８０度で１時間乾燥させることにより、評価部材を得た。また、接触角測定は、協和界面科学社製、ＣＡ－Ａ型接触角計を用い、水およびヘキサデカンの液滴量は２０μｌとし、表面処理部材上の任意の５点で接触角を測定し、その平均値を算出した。評価結果を下記表１に示す。

[0097] [表1]

| | 水の接触角（°） | ヘキサデカンの接触角（°） |
|---|---|---|
| 実施例１ | １２２ | ７６ |
| 実施例２ | １２０ | ７５ |
| 実施例３ | １２３ | ７６ |
| 比較例１ | １２０ | ８０ |
| 比較例２ | １１１ | ６５ |

[0098] 表１に示すように、実施例１～３の表面処理剤は、従来の表面処理剤であり環境および生体への蓄積性が問題となっているＰＦＯＳ誘導体である比較例１と比較して、同等の撥水撥油特性を有していることがわかった。一方、比較例２の表面処理剤は、構造中に有するペルフルオロアルキル基の炭素数が少なく、撥水撥油特性が低下することがわかった。

## 産業上の利用可能性

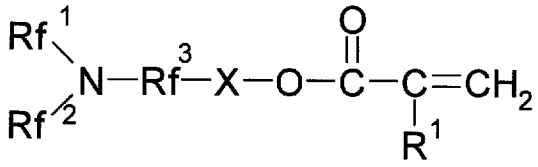
[0099] 本発明の表面処理剤は、撥水撥油特性に優れ、かつ、生体蓄積性が低く、

環境適応性にも優れているため、撥水撥油剤、防汚剤等の広範な用途において有用である。

# 請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で示される含フッ素化合物。

[化1]



・・・（１）

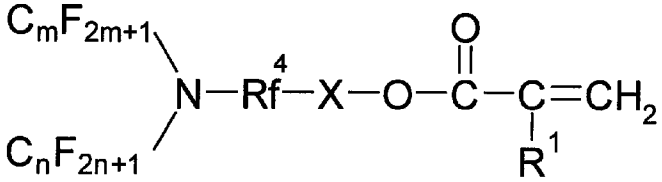
上記式（１）中、Ｒｆ$^{1}$及びＲｆ$^{2}$は、それぞれ同一または互いに異なる炭素数１～６であって、直鎖状又は分枝状のペルフルオロアルキル基又はペルフルオロアルキレン基である。Ｒｆ$^{1}$及びＲｆ$^{2}$がペルフルオロアルキレン基であるとき、Ｒｆ$^{1}$及びＲｆ$^{2}$の末端は酸素原子、窒素原子、又はＣＦ$_{2}$基を介して結合し、複素環を形成する。Ｒｆ$^{3}$は、炭素数１～６であって、直鎖状又は分枝状のペルフルオロアルキレン基である。

上記式（１）中、Ｘは、２価の有機基である。

上記式（１）中、Ｒ$^{1}$は、Ｈまたは炭素数１～４のアルキル基である。

[請求項2] 下記一般式（２）で示される直鎖状のペルフルオロアルキル基を有することを特徴とする請求項１に記載の含フッ素化合物。

[化2]



・・・（２）

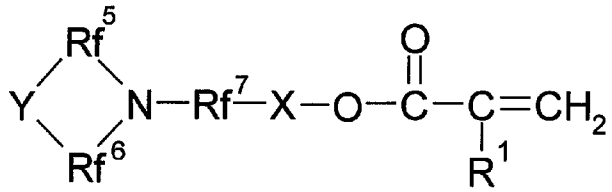
上記式（２）中、ｍ及びｎは、それぞれ同一又は互いに異なる１～６の整数である。Ｒｆ$^{4}$は、炭素数１～６であって、直鎖状又は分枝状のペルフルオロアルキレン基である。

上記式（２）中、Ｘは、２価の有機基である。

上記式（２）中、Ｒ$^{1}$は、Ｈまたは炭素数１～４のアルキル基である。

[請求項3] 下記一般式（３）で示される窒素原子を含むペルフルオロ複素環を有することを特徴とする請求項１に記載の含フッ素化合物。

[化3]



・・・（３）

上記式（３）中、Ｒｆ$^{5}$、Ｒｆ$^{6}$及びＲｆ$^{7}$は、それぞれ同一または互いに異なる炭素数１～６であって、直鎖状又は分枝状のペルフルオロアルキレン基である。

上記式（３）中、Ｘは、２価の有機基、Ｙは、酸素原子、窒素原子又はＣＦ$_{2}$基である。

上記式（３）中、Ｒ$^{1}$は、Ｈまたは炭素数１～４のアルキル基である。

[請求項4] 請求項１乃至３のいずれか一項に記載の含フッ素化合物からなる含フッ素単量体から得られる含フッ素重合体を含むことを特徴とする重合体組成物。

[請求項5] 前記含フッ素単量体以外のフッ素系または非フッ素系不飽和化合物から導かれる単位をさらに含有することを特徴とする請求項４に記載の重合体組成物。

[請求項6] 請求項４又は５に記載の重合体組成物を含むことを特徴とする表面処理剤。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2015/060210

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*C08F20/34*(2006.01)i, *C07C219/08*(2006.01)i, *C07C229/20*(2006.01)i, *C07D265/30*(2006.01)i, *C08F20/36*(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)
C08C19/00-19/44, C08F6/00-246/00, C08F301/00, C07B31/00-61/00, C07B63/00-63/04, C07C1/00-409/44, C07D261/00-273/08

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

| | | | |
|---|---|---|---|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2015 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2015 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2015 |

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 | Yoshio HAYAKAWA, Naohiro TERASAWA, Eiji HAYASHI, Takashi ABE, "Synthesis and Properties of Novel Fluorinated Polymethacrylates", Journal of the Japan Society of Colour Material, 1998, vol.71, no.6, pages 362 to 366 | 1-6 |
| X<br>A | Yoshio Hayakawa, Naohiro Terasawa, Eiji Hayashi and Takashi Abe, Synthesis of novel polymethacrylates bearing cyclic perfluoroalkyl groups, Polymer, 1998, Vol. 39, NO. 17, pp. 4151-4154 | 1,3-6<br>2 |
| P,X | JP 2014-148504 A (Mitsubishi Materials Corp.), 21 August 2014 (21.08.2014), claims; paragraphs [0001] to [0055] (Family: none) | 1-6 |

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 June 2015 (26.06.15)

Date of mailing of the international search report
07 July 2015 (07.07.15)

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/JP2015/060210

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | JP 2003-268046 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 25 September 2003 (25.09.2003), claims (Family: none) | 1-6 |
| A | JP 2009-242362 A (Kuraray Co., Ltd.), 22 October 2009 (22.10.2009), claims (Family: none) | 1-6 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０６０２１０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F20/34(2006.01)i, C07C219/08(2006.01)i, C07C229/20(2006.01)i, C07D265/30(2006.01)i, C08F20/36(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.　C08C19/00-19/44, C08F6/00-246/00, C08F301/00, C07B31/00-61/00, C07B63/00-63/04, C07C1/00-409/44, C07D261/00-273/08

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 | １９７１－２０１５年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０１５年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０１５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 | 早川由夫，寺沢直弘，林永二，阿部隆，新規な含フッ素ポリメタクリル酸エステルの合成と性質，色材協会誌，1998，Vol. 71，No. 6，pp. 362-366 | 1-6 |
| X<br>A | Yoshio Hayakawa, Naohiro Terasawa, Eiji Hayashi and Takashi Abe, Synthesis of novel polymethacrylates bearing cyclic perfluoroalkyl groups, Polymer, 1998, Vol. 39, N0. 17, pp. 4151-4154 | 1，3-6<br>2 |

☑　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 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| ２６．０６．２０１５ | ０７．０７．２０１５ |

| 国際調査機関の名称及びあて先 | 特許庁審査官（権限のある職員） | ４Ｊ | ４８７１ |
|---|---|---|---|
| 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）<br>郵便番号１００－８９１５<br>東京都千代田区霞が関三丁目４番３号 | 大木　みのり<br>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 |
|---|---|---|
| P, X | JP 2014-148504 A（三菱マテリアル株式会社）2014.08.21, 特許請求の範囲,【０００１】－【００５５】（ファミリーなし） | 1-6 |
| A | JP 2003-268046 A（三菱レイヨン株式会社）2003.09.25, 特許請求の範囲（ファミリーなし） | 1-6 |
| A | JP 2009-242362 A（株式会社クラレ）2009.10.22, 特許請求の範囲（ファミリーなし） | 1-6 |