

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2016 年 2 月 4 日(04.02.2016)



(10) 国際公開番号

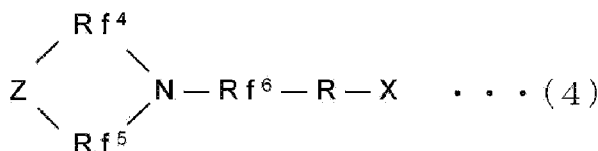
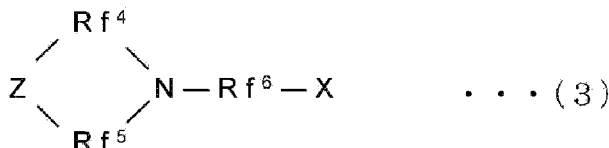
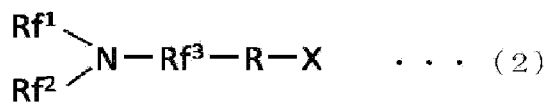
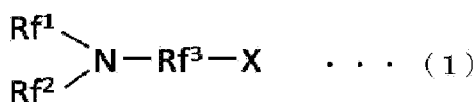
WO 2016/017771 A1

- (51) 国際特許分類:  
C09K 3/00 (2006.01) C02F 1/40 (2006.01)  
B01D 17/022 (2006.01) C02F 1/52 (2006.01)  
B05D 5/00 (2006.01) C09D 5/16 (2006.01)  
B05D 7/24 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)  
B32B 27/18 (2006.01) C09D 201/00 (2006.01)  
C02F 1/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/071684
- (22) 国際出願日: 2015 年 7 月 30 日(30.07.2015)
- (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 2014-155553 2014 年 7 月 30 日(30.07.2014) JP  
特願 2014-155554 2014 年 7 月 30 日(30.07.2014) JP  
特願 2015-103243 2015 年 5 月 20 日(20.05.2015) 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). 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). ▲高▼野 大輔(TAKANO Daisuke); 〒3110102 茨城県那珂市向山 1 0 0 2 番地 1 4 三菱マテリアル株式会社中央研究所内 Ibaraki (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,

[続葉有]

(54) Title: SURFACE-COVERING MATERIAL, COATING FILM, HYDROPHILIC OIL REPELLENT COMPLEX, METHOD FOR MANUFACTURING HYDROPHILIC OIL REPELLENT COMPLEX, AND OIL-WATER SEPARATION FILTER MATERIAL

(54) 発明の名称: 表面被覆材、塗布膜、親水撥油複合体、親水撥油複合体の製造方法及び油水分離濾材



(57) Abstract: A surface-covering material including: one or more types of nitrogen-fluorine compounds represented by formulae (1)-(4); a resin having a hydrophilic group; and a solvent.

(57) 要約: 下記式 (1) ~ (4) で示される、一種又は二種以上の含窒素フッ素系化合物と、親水性基を有する樹脂と、溶媒と、を含む、表面被覆材。





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.

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).

- (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,

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称：

表面被覆材、塗布膜、親水撥油複合体、親水撥油複合体の製造方法及び油水分離濾材

### 技術分野

[0001] 本発明は、表面被覆材、塗布膜、親水撥油複合体、親水撥油複合体の製造方法及び油水分離濾材に関する。

本願は、2014年7月30日に、日本に出願された、特願2014-155553号、特願2014-155554号、及び、2015年5月20日に、日本に出願された、特願2015-103243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] 一般的に防汚技術としては、汚れを付着しにくくするための撥油性と、付着した汚れを水洗で容易に落とせる親水性とを基材に付与することが望ましい。基材表面に親水性を付与する技術としては、酸化チタンなどの光触媒を基材表面に固定化して光触媒膜を形成し、光触媒の作用による超親水化によって付着した汚れを洗い落とす方法が知られている（特許文献1）。

[0003] しかしながら、光触媒膜を用いる場合、汚れが落ちやすいという機能は得られるが、汚れの付着を防ぐ特性が十分ではないという課題があった。特に、光触媒機能の発現に必要な光が十分に得られない環境では、十分な防汚性が得られない場合があった。

[0004] 一方、基材表面に撥油性を付与する技術としては、主にフッ素系の化合物を表面加工剤として用いる方法が知られている。フッ素系の化合物としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素樹脂や、ペルフルオロアルキル基を分子中に有する化合物が知られている。これらのフッ素系化合物を用いる場合、撥水性は高いが、一般的な疎水性のコーティング膜と同様に、表面に付着した油汚れの拭き取りや水洗浄による除去が困難であると

いう課題があった。特に、水がかかる環境で使用する場合には、逆に油汚れが付着しやすくなるという課題があった。

[0005] 表面にプラズマ表面処理や火炎処理、オゾン処理などを施して親水化したフッ素樹脂が提案されているが（特許文献2）、上述した特殊な処理が必要であり、得られる親水性も十分ではなかった。また、親水性を付与すると撥油性の機能が得られないという課題があった。さらに、フッ素樹脂は、基材表面への塗工や加工が難しいという課題があった。

[0006] 以上のことから、基板等の処理対象物に十分な防汚機能を付与するためには、優れた親水性と撥油性とを同時に発現する親水撥油剤が望まれていた。優れた親水撥油剤は、防汚機能の他にも、濡れ性の向上に伴う水の速乾性や、防曇性、油水分離性など、広範な用途において有用である。これらの中でも、特に油水分離性用途において有用である。

[0007] しかしながら、従来の化合物には、優れた親水性と撥油性とを同時に発現し、且つこれらの特性を持続する化合物は存在せず、十分な防汚機能や油水分離機能及び耐久性を付与することが困難であった。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0008] 特許文献1：特開平09-227160号公報

特許文献2：特開平05-177766号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、従来の上記問題を解決したものであり、優れた親水性及び撥油性を有するとともに、それらの効果の持続性にも優れた塗布膜を形成することができる表面被覆材を提供する。

#### 課題を解決するための手段

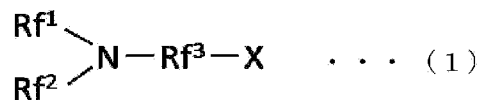
[0010] ところで、フッ素化合物を表面加工剤として用いた場合、処理された表面は撥水撥油性を示すのが通常であり、フッ素構造の炭素数が多くなるほど撥

水性は大きくなるのが一般的である。しかしながら、本願の発明者らが鋭意検討した結果、特定の含窒素ペルフルオロ化合物と親水性基を有する樹脂との複合体が、優れた親水性と撥油性とを同時に発現し、かつこれらの特性の持続性に優れることを見出し、本発明を完成させた。

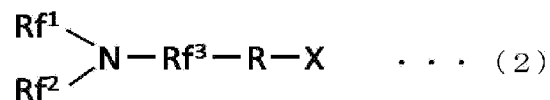
[0011] 本発明は、以下に示す構成によって上記課題を解決した表面被覆材、塗布膜、親水撥油複合体、親水撥油複合体の製造方法及び油水分離濾材に関する。

[0012] [1] 下記式(1)～(4)で示される、一種又は二種以上の含窒素フッ素系化合物と、親水性基を有する樹脂と、溶媒と、を含む、表面被覆材。

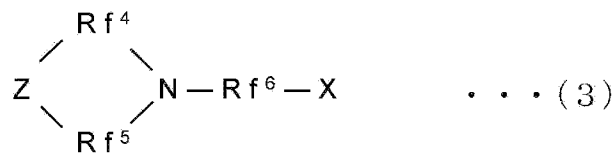
[0013] [化1]



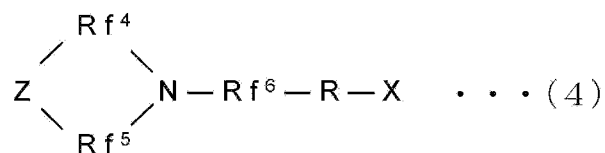
[0014] [化2]



[0015] [化3]



[0016] [化4]



[0017] 上記式(1)及び(2)中、 $Rf^1$ 、 $Rf^2$ 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岐状のペルフルオロアルキル基である。また、 $Rf^3$ は、炭素数1～6であって、直鎖状又は分岐状のペルフルオロアルキレン基である。

上記式(3)及び(4)中、 $Rf^4$ 、 $Rf^5$ 及び $Rf^6$ 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岐状のペルフルオロアルキレン基である。また、Zは、酸素原子、窒素原子、 $CF_2$ 基及びCF基のいずれかを含む。

また、上記式(2)及び(4)中、Rは、2価の有機基である連結基である。

また、上記式(1)～(4)中、Xは、アニオン型、カチオン型及び両性型からなる群から選択されるいずれか1の親水性賦与基である。

[0018] [2] 前記親水性基が、水酸基、スルホン基、カルボキシル基、硫酸エステル基、アミノ基である、上記[1]に記載の表面被覆材。

[3] 前記親水性基を有する樹脂が、親水性基を有する単重合体、前記親水性基を有する共重合体、化学的処理によって親水性基が導入された樹脂を含む、上記[1]又は[2]に記載の表面被覆材。

[4] 前記親水性基を有する樹脂が、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、セルロースを含む多糖類、アクリル樹脂及びそれらの誘導体を含む、上記[1]乃至[3]のいずれか一項に記載の表面被覆材。

[5] 当該表面被覆材の100質量部に対して、

前記含窒素フッ素系化合物の含有量が、0.1～49.9質量部の範囲であり、

前記親水性基を有する樹脂の含有量が、0.1～49.9質量部の範囲であり、

前記溶媒の含有量が、50.0～99.8質量部の範囲である、上記[1]乃至[4]のいずれか一項に記載の表面被覆材。

[0019] [6] 前記溶媒が、水、有機溶媒又は水と有機溶媒との混合溶媒である、上記[1]乃至[5]のいずれか一項に記載の表面被覆材。

[0020] [7] さらに、無機化合物を含む、上記[1]乃至[6]のいずれか一項に記載の表面被覆材。

[8] 前記無機化合物が、無機粒子、粘土鉱物又は凝集剤である、上記[7]に記載の表面被覆材。

[0021] [9] 上記式(1)～(4)で示される、一種又は二種以上の含窒素フッ素系化合物と、親水性基を有する樹脂と、を含み、

前記含窒素フッ素系化合物と前記親水性基を有する樹脂との質量組成比が、0.2～99.8対99.8～0.2の範囲である、塗布膜。

[0022] [10] 上記式(1)～(4)で示される、一種又は二種以上の含窒素フッ素系化合物と、親水性基を有する樹脂と、を含む、親水撥油複合体。

[11] 粒子状である、上記[10]に記載の親水撥油複合体。

[0023] [12] 上記式(1)～(4)で示される、一種又は二種以上の含窒素フッ素系化合物と、親水性基を有する樹脂とを、溶媒に溶解又は分散させた表面被覆材を調製し、前記表面被覆材から前記溶媒を除去して親水撥油複合体を得る、親水撥油複合体の製造方法。

[13] 前記表面被覆材から前記溶媒を除去する際、スプレードライヤーによって乾燥する、上記[12]に記載の親水撥油複合体の製造方法。

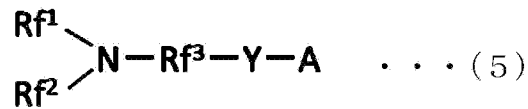
[0024] [14] 基材と、前記基材の表面の少なくとも一部に形成された上記[9]に記載の塗膜と、を備える油水分離濾材。

[15] 前記基材が、上記[10]又は[11]に記載の親水撥油複合体から構成される、油水分離濾材。

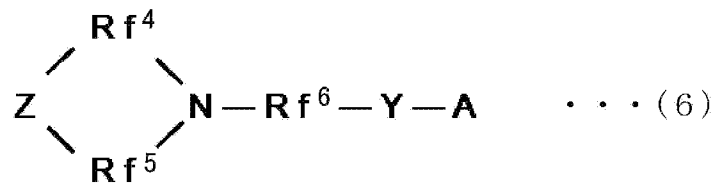
[0025] なお、上記式(1)～(4)で示される、一種又は二種以上の含窒素フッ素系化合物は、下記式(5)又は(6)で示される含窒素ペルフルオロアルキル基を有するカルボン酸ハロゲン化物又はスルホン酸ハロゲン化物を原料として製造することができる。

[0026]

[化5]



[0027] [化6]



[0028] 上記式(5)中、 $\text{Rf}^1$ 、 $\text{Rf}^2$ 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岐状のペルフルオロアルキル基である。また、 $\text{Rf}^3$ は、炭素数1～6であって、直鎖状又は分岐状のペルフルオロアルキレン基である。

上記式(6)中、 $\text{Rf}^4$ 、 $\text{Rf}^5$ 及び $\text{Rf}^6$ 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岐状のペルフルオロアルキレン基である。また、Zは、酸素原子、窒素原子、 $\text{CF}_2$ 基及びCF基のいずれかを含む。

また、上記式(5)及び(6)中、Yは、CO又は $\text{SO}_2$ である。

さらに、上記式(5)及び(6)中、A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。

## 発明の効果

[0029] 本発明の表面被覆材は、含窒素ペルフルオロアルキル基からなる撥油性賦与基と、アニオン型、カチオン型及び両性型のいずれかの親水性賦与基とを分子中に有する含窒素フッ素系化合物と、親水性基を有する樹脂と、溶媒と、を含むため、各種基材の表面に、優れた親水撥油性と効果の持続性とを兼



ね備えた塗布膜を形成することができる。得られた塗布膜は、親水撥油性及び耐久性に優れた材料であることから、多種多様な用途に適用可能であり、特に油水分離用途や防油コーティング剤に好適な材料である。

### 発明を実施するための形態

[0030] 以下、本発明を適用した一実施形態である表面被覆材について、塗布膜、親水撥油複合体、親水撥油複合体の製造方法及び油水分離濾材とともに詳細に説明する。

[0031] <表面被覆材>

先ず、本発明を適用した一実施形態である表面被覆材の構成について説明する。

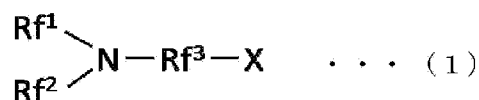
本実施形態の表面被覆材は、（Ａ）ペルフルオロアミン構造を有する含窒素フッ素系化合物（以下、単に、「含窒素フッ素系化合物」ということもある）と、（Ｂ）親水性基を有する樹脂（以下、単に、「樹脂」ということもある）と、（Ｃ）溶媒とを含む混合物である。

なお、表面被覆材とは、基材等の外表面を被覆する場合だけでなく、多孔質体等の内表面を被覆する場合も含むものである。

[0032] （Ａ）含窒素フッ素系化合物

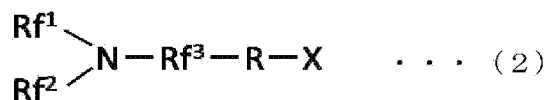
本実施形態の表面被覆材に適用可能な（Ａ）含窒素フッ素系化合物としては、分子中に撥油性付与基と親水性付与基とを含み、親水性及び撥油性を同時に発現する（すなわち、親水撥油特性を有する）化合物であれば、特に限定されるものではない。このような含窒素フッ素系化合物としては、具体的には、下記一般式（１）～（４）で表すことができる。

[0033] [化7]

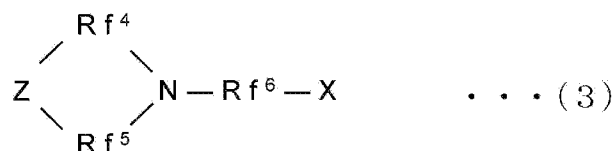


[0034]

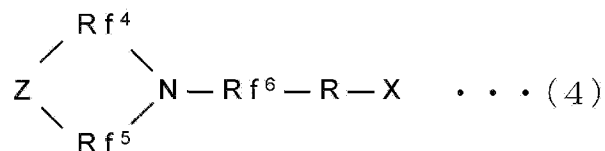
[化8]



[0035] [化9]



[0036] [化10]



[0037] ここで、上記式(1)及び(2)中、 $\text{Rf}^1$ 、 $\text{Rf}^2$ 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岐状のペルフルオロアルキル基である。また、 $\text{Rf}^3$ は、炭素数1～6であって、直鎖状又は分岐状のペルフルオロアルキレン基である。

$\text{Rf}^1$ 及び $\text{Rf}^2$ は、それぞれ同一または互いに異なる、炭素数1～4であって直鎖状又は分岐状のペルフルオロアルキル基であることが好ましい。また、 $\text{Rf}^3$ は、炭素数1～4であって、直鎖状又は分岐状のペルフルオロアルキレン基であることが好ましい。

[0038] また、上記式(3)及び(4)中、 $\text{Rf}^4$ 、 $\text{Rf}^5$ 及び $\text{Rf}^6$ 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岐状のペルフルオロアルキレン基である。また、Zは、酸素原子、窒素原子、 $\text{CF}_2$ 基及びCF基のいずれかを含む。また、Zが窒素原子又はCF基を含む場合、Zから分岐したペルフルオロアルキル基が当該Zに結合していてもよい。

R f<sup>4</sup>、R f<sup>5</sup>及びR f<sup>6</sup>は、それぞれ同一または互いに異なる、炭素数1～4であって直鎖状又は分岐状のペルフルオロアルキレン基であることが好ましい。

[0039] また、上記式(2)及び(4)中、Rは、2価の有機基である連結基である。ここで、前記Rは、直鎖状又は分岐状の有機基であってもよい。また、前記Rは、分子鎖中にエーテル結合、エステル結合、アミド結合及びウレタン結合から選択される1種以上の結合を含んでいてもよいし、含まなくてもよい。

[0040] また、上記式(1)～(4)中、Xは、アニオン型、カチオン型及び両性型からなる群から選択されるいずれか1の親水性付与基である。

[0041] また、本実施形態の表面被覆材は、上記式(1)～(4)で示される含窒素フッ素系化合物、もしくは上記式(1)～(4)で示される含窒素フッ素系化合物からなる群から選ばれる2種以上の含窒素フッ素系化合物を含む混合物を、(A)含窒素フッ素系化合物として用いてもよい。

以下、(A)含窒素フッ素系化合物について、詳細に説明する。

[0042] (直鎖状の含窒素フッ素系化合物)

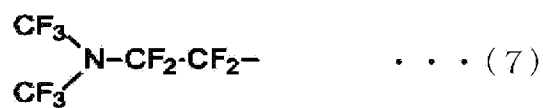
上記式(1)又は上記式(2)に示す、直鎖状(又は分岐状)の含窒素フッ素系化合物では、R f<sup>1</sup>とR f<sup>2</sup>からなる含窒素ペルフルオロアルキル基およびR f<sup>3</sup>からなる含窒素ペルフルオロアルキレン基が、撥油性付与基を構成する。

また、上記式(1)又は上記式(2)に示す含窒素フッ素系化合物では、上記撥油性付与基であるR f<sup>1</sup>～R f<sup>3</sup>中の、フッ素が結合した炭素数の合計が4～18個の範囲であることが好ましい。フッ素が結合した炭素数が4未満であると、撥油効果が不十分であるために好ましくない。

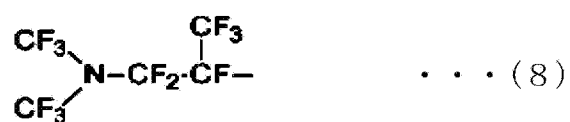
[0043] 上記式(1)又は上記式(2)中の上記撥油性付与基の構造の具体例としては、例えば、下記式(7)～(24)の構造が挙げられる。

[0044]

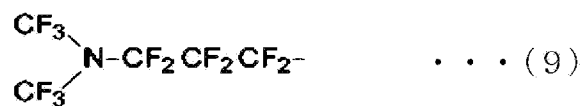
[化11]



[0045] [化12]



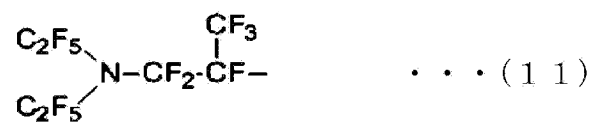
[0046] [化13]



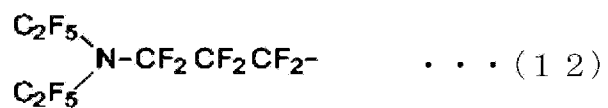
[0047] [化14]



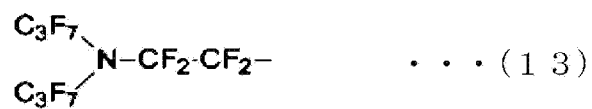
[0048] [化15]



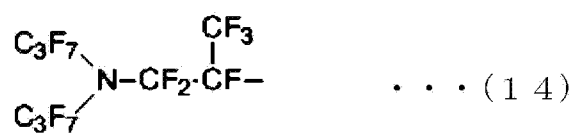
[0049] [化16]



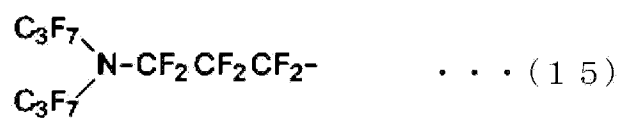
[0050] [化17]



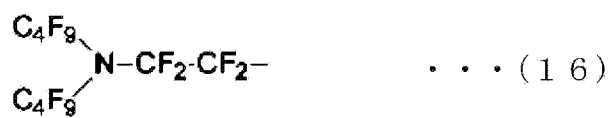
[0051] [化18]



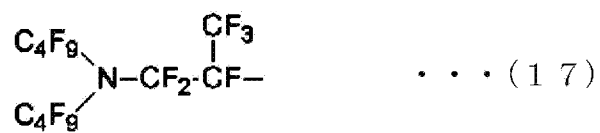
[0052] [化19]



[0053] [化20]

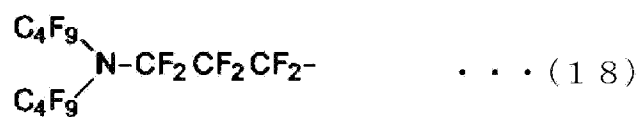


[0054] [化21]

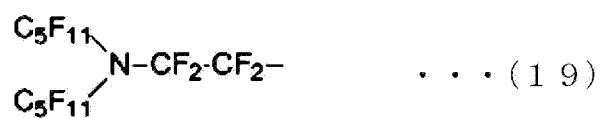


[0055]

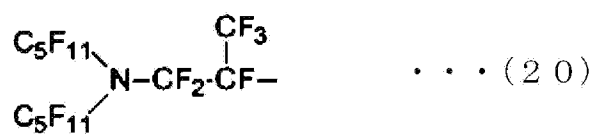
[化22]



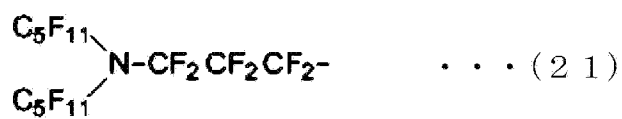
[0056] [化23]



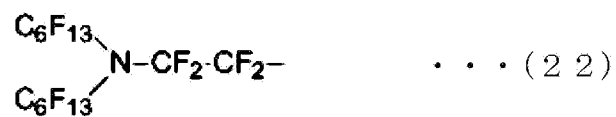
[0057] [化24]



[0058] [化25]

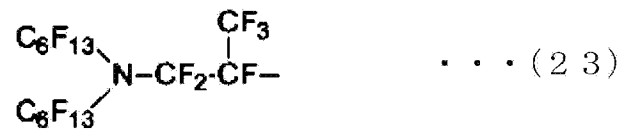


[0059] [化26]

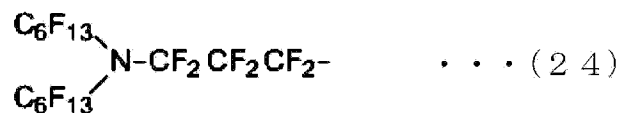


[0060]

[化27]



[0061] [化28]



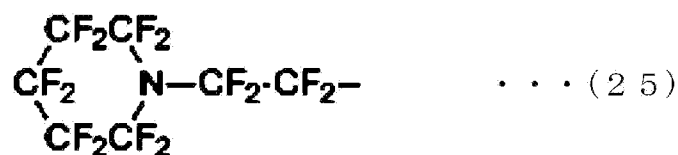
[0062] (環状の含窒素フッ素系化合物)

上記式(3)又は上記式(4)に示す、環状の含窒素フッ素系化合物では、 $\text{R}^{\text{f}4}$ 、 $\text{R}^{\text{f}5}$ および $\text{R}^{\text{f}6}$ からなる含窒素ペルフルオロアルキレン基、さらにはZが、撥油性付与基を構成する。

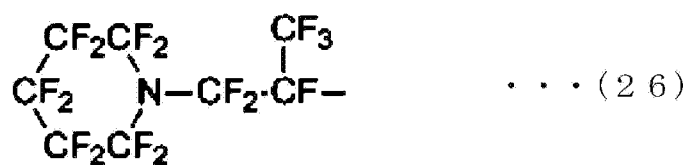
また、上記式(3)又は上記式(4)に示す含窒素フッ素系化合物では、上記撥油性付与基である $\text{R}^{\text{f}4} \sim \text{R}^{\text{f}6}$ 及びZ中の、フッ素が結合した炭素数の合計が4～18個の範囲であることが好ましく、5～12個の範囲にあることがより好ましい。フッ素が結合した炭素数が4未満であると、撥油効果が不十分であるために好ましくない。

[0063] 上記式(3)又は上記式(4)中の上記撥油性付与基の構造の具体例としては、例えば、下記式(25)～(49)の構造が挙げられる。

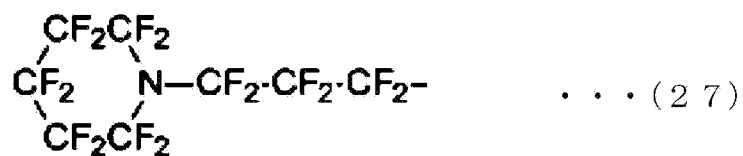
[0064] [化29]



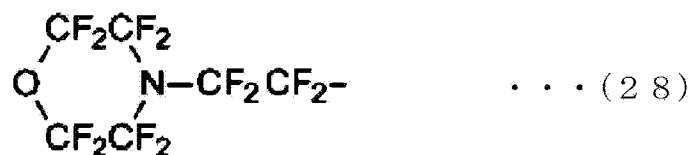
[0065] [化30]



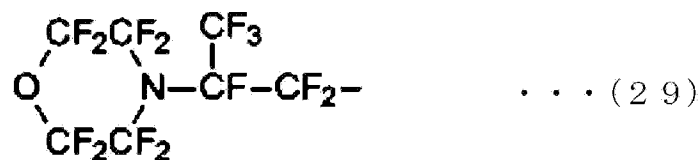
[0066] [化31]



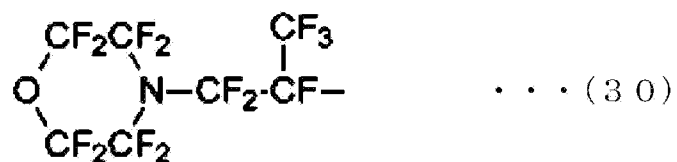
[0067] [化32]



[0068] [化33]

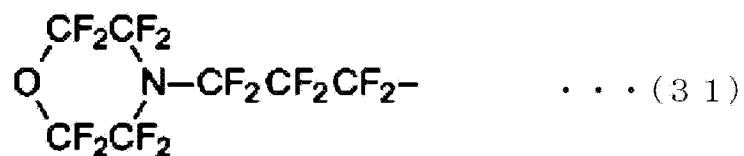


[0069] [化34]

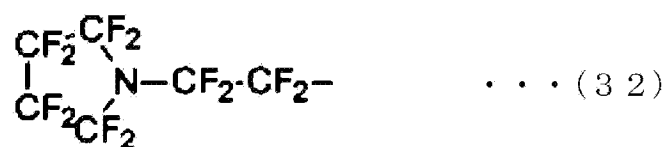




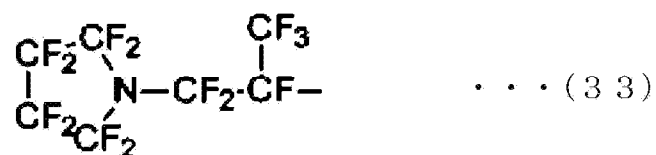
[0070] [化35]



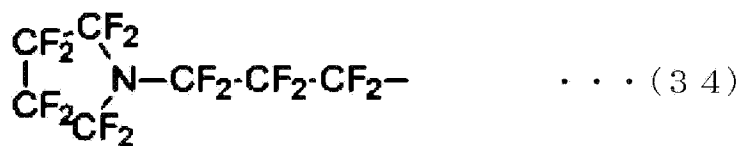
[0071] [化36]



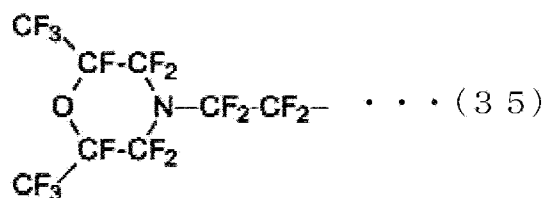
[0072] [化37]



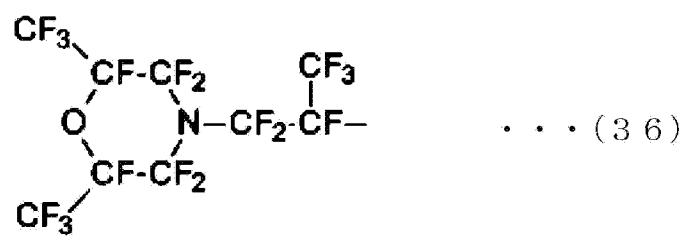
[0073] [化38]



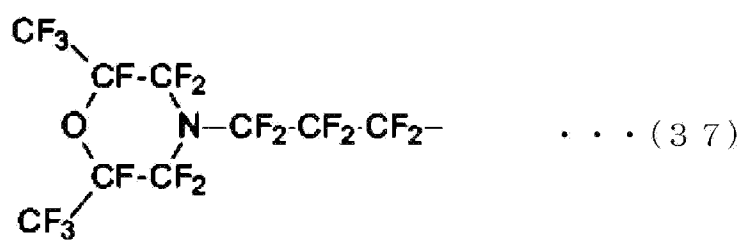
[0074] [化39]



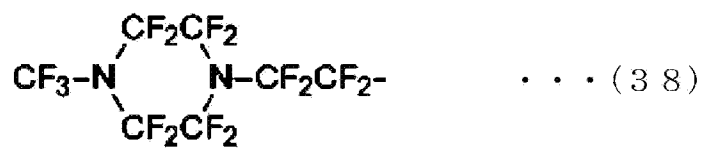
[0075] [化40]



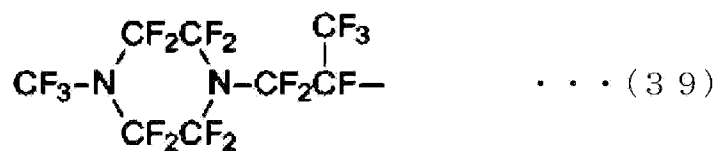
[0076] [化41]



[0077] [化42]

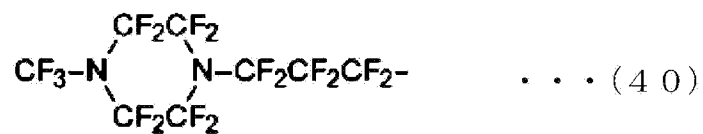


[0078] [化43]

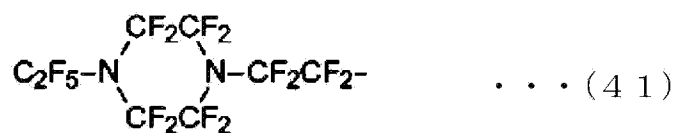


[0079]

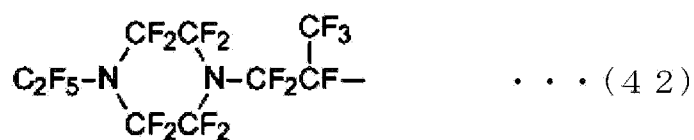
[化44]



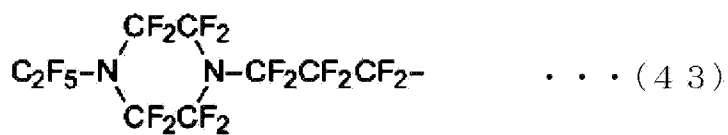
[0080] [化45]



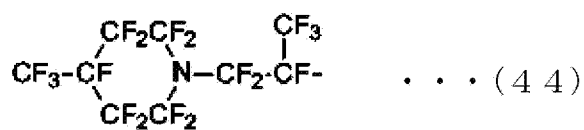
[0081] [化46]



[0082] [化47]

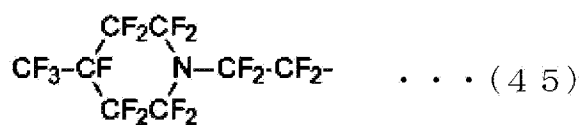


[0083] [化48]

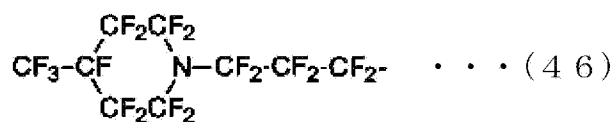


[0084]

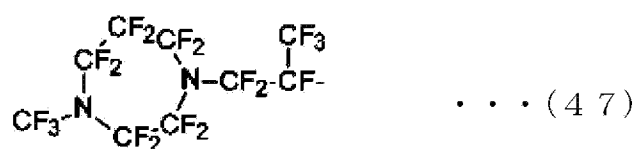
[化49]



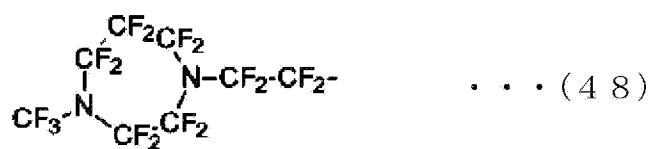
[0085] [化50]



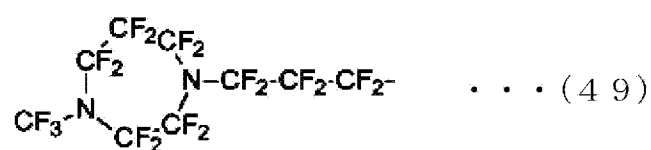
[0086] [化51]



[0087] [化52]



[0088] [化53]



[0089] ここで、上記式（２）及び上記式（４）中、Rは、分子鎖中において撥油性付与基と親水性付与基とを繋ぐ連結基である。連結基Rの構造は、２価の有機基であれば特に限定されるものではない。連結基Rとしては、具体的には、例えば、酸素原子  $[-O-]$ 、カルボニル基  $[-C(=O)-]$ 、イミノ基  $[-NH-]$ 、スルホニル基  $[-S(=O)_2-]$ 、 $-OP(=O)(O-)-O-$ 基、炭素数１～２０の炭化水素基及びこれらの組合せを挙げることができる。また、連結基Rは、ポリオキシアルキレン基及びエポキシ基から選択される１種以上を含んでいてもよい。炭化水素基は、飽和炭化水素基であってもよいし不飽和炭化水素基であってもよい。また、炭化水素基は鎖状炭化水素基であってもよいし、環状炭化水素基であってもよい。鎖状炭化水素基は、直鎖状であってもよいし分岐状であってもよい。炭化水素基の例としては、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を挙げることができる。イミノ基及び炭化水素基は置換基を有していてもよい。

[0090] また、連結基Rは、分子鎖中にエーテル結合、エステル結合、アミド結合及びウレタン結合から選択される１種以上の結合を含んでいてもよいし、含まなくてもよい。アミド結合は、カルボン酸アミド結合及びスルホンアミド結合を含む。エステル結合は、カルボン酸エステル結合、スルホン酸エステル結合及びリン酸エステル結合を含む。

[0091] なお、連結基Rは、含窒素フッ素系化合物に付与したい特性に応じて、適宜選択して導入することが好ましい。具体的には、例えば、溶媒への溶解性を調整したい場合、基材との密着性を改善して耐久性を向上させたい場合、樹脂成分等との相溶性を向上させたい場合等が挙げられる。その方法としては、分子間相互作用に影響を及ぼす極性基の有無や種類を調整する、直鎖状又は分岐構造とした炭化水素基の鎖長を調整する、基材や樹脂成分に含まれる化学構造の一部と類似の構造を導入する、などがある。

[0092] また、上記式（１）～（４）中、Xは、アニオン型、カチオン型及び両性型からなる群から選択されるいずれか１の親水性付与基である。

以下、親水性付与基Xを場合分けして、（Ａ）含窒素フッ素系化合物の構

造を説明する。

[0093] (アニオン型)

親水性付与基Xがアニオン型である場合、上記Xは、末端に「 $\text{—CO}_2\text{M}^1$ 」、 $\text{「—SO}_3\text{M}^1\text{」}$ 、 $\text{「—OSO}_3\text{M}^1\text{」}$ 、 $\text{「—OP(OH)O}_2\text{M}^1\text{」}$ 、 $\text{「—OPO}_3\text{M}^1_2\text{」}$ 、 $\text{「=O}_2\text{PO}_2\text{M}^1\text{」}$ 又は $\text{「—PO(OH)}_y(\text{OM}^1)_{2-y}\text{」}$  ( $\text{M}^1$ は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$  ;  $\text{R}^1\sim\text{R}^4$ は水素原子またはそれぞれ独立した炭素数1～20まで、好ましくは炭素数1～10までの直鎖もしくは分岐状のアルキル基、 $y$ は0～2の整数)を有する。なお、上述した末端の構造例は、上記 $\text{M}^1$ が1価の場合を示したものである。また、上記 $\text{M}^1$ が2価の場合、上記 $\text{M}^1$ に同一のアニオンが2個結合していてもよいし、異なる2種のアニオンが結合していてもよい。

[0094] アルカリ金属としては、リチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、セシウム(Cs)が挙げられる。また、アルカリ土類金属としては、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)が挙げられる。

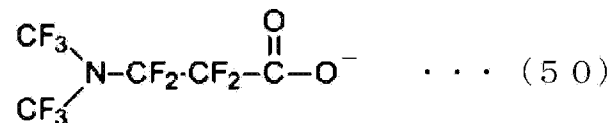
[0095] また、第4級アンモニウム塩( $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ )としては、 $\text{R}^1\sim\text{R}^4$ が水素原子またはそれぞれ独立した炭素数1～20まで、好ましくは炭素数1～10までの直鎖もしくは分岐状のアルキル基であれば、特に限定されるものではない。ここで、上記アルキル基の炭素数が20以下であれば、親水撥油性を損なうことがないために好ましい。より具体的には、 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$ が全て同じ化合物としては、例えば、 $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_{11})_4\text{N}^+$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{N}^+$ 、 $(\text{C}_7\text{H}_{15})_4\text{N}^+$ 、 $(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{N}^+$ 、 $(\text{C}_9\text{H}_{19})_4\text{N}^+$ 、 $(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_4\text{N}^+$ 等が挙げられる。また、 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3$ が全てメチル基の場合としては、例えば、 $\text{R}^4$ が $(\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{13})$ 、 $(\text{C}_8\text{H}_{17})$ 、 $(\text{C}_9\text{H}_{19})$ 、 $(\text{C}_{10}\text{H}_{21})$ 、 $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})$ 、 $(\text{C}_{14}\text{H}_{29})$ 、 $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})$ 、 $(\text{C}_{18}\text{H}_{37})$ 等の化合物が挙げられる。さらに、 $\text{R}^1\text{R}^2$ が全てメチル基の場合としては、例えば、 $\text{R}^3\text{R}^4$ が全て $(\text{C}_8\text{H}_{17})$ 、 $(\text{C}_{10}\text{H}_{21})$ 、 $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})$ 、 $(\text{C}_{14}\text{H}_{29})$ 、 $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})$ 等の化合物が挙げられる。

$\text{C}_6\text{H}_{13}$ ）、 $(\text{C}_{18}\text{H}_{37})$ 等の化合物が挙げられる。更にまた、 $\text{R}^1$ がメチル基の場合としては、例えば、 $\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$ が全て $(\text{C}_4\text{H}_9)$ 、 $(\text{C}_8\text{H}_{17})$ 等の化合物が挙げられる。

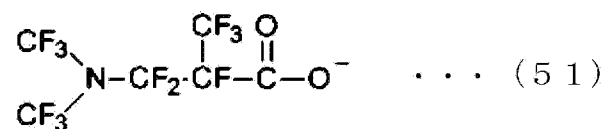
[0096] ところで、水と接触させて使用するような用途においては、水に対する耐久性や親水撥油効果の持続性を有することが望まれる。上記観点から、本実施形態の表面被覆材において、(A)含窒素フッ素系化合物は、水への溶解性が低い難溶性化合物であることが望ましい。すなわち、(A)含窒素フッ素系化合物は、親水性付与基Xがアニオン型である場合、対イオンである上記 $\text{M}^1$ が、アルカリ土類金属や $\text{Mg}$ 、 $\text{Al}$ であることが好ましく、特に $\text{Ca}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Mg}$ が親水撥油性に優れ、水への溶解度が低いことから好ましい。

[0097] ここで、親水性賦与基Xがアニオン型である場合、上記式(1)又は上記式(2)で示される直鎖状の含窒素フッ素系化合物の構造の具体例(但し、対イオンである $\text{M}^1$ の構造を除く)としては、例えば、下記式(50)～(117)の構造が挙げられる。

[0098] [化54]

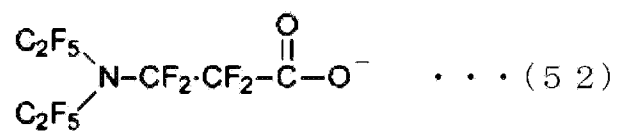


[0099] [化55]

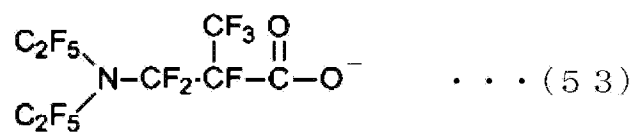


[0100]

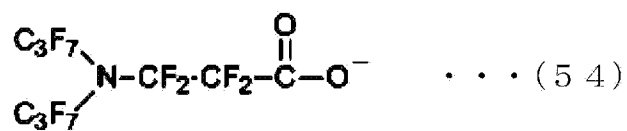
[化56]



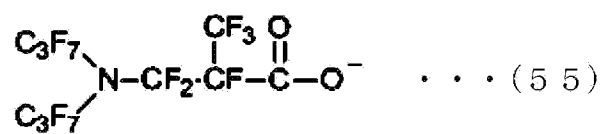
[0101] [化57]



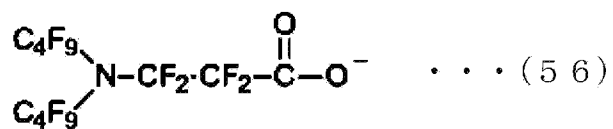
[0102] [化58]



[0103] [化59]



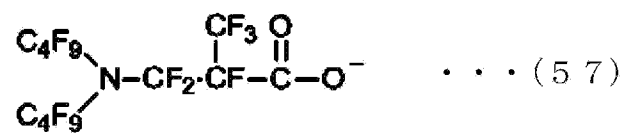
[0104] [化60]



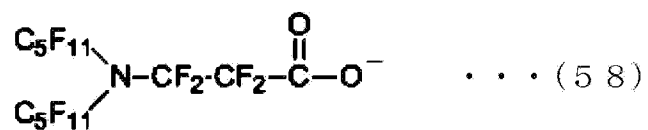
[0105]



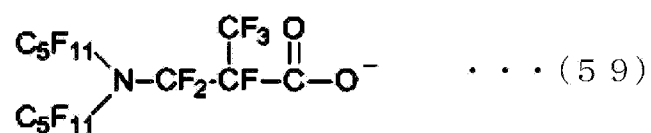
[化61]



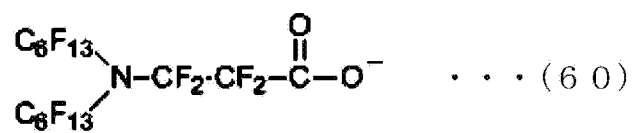
[0106] [化62]



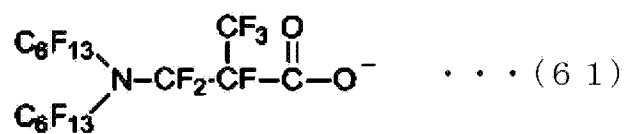
[0107] [化63]



[0108] [化64]

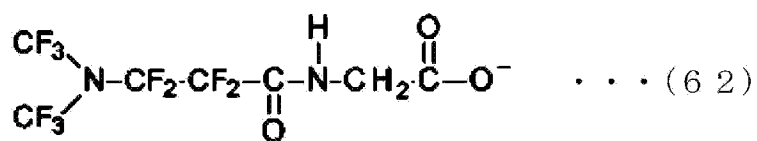


[0109] [化65]

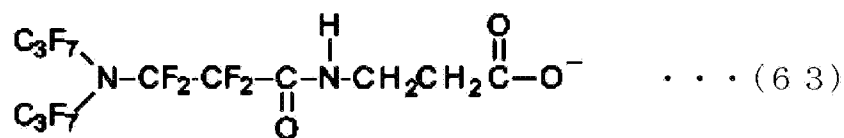


[0110]

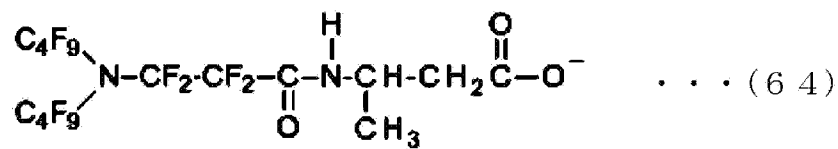
[化66]



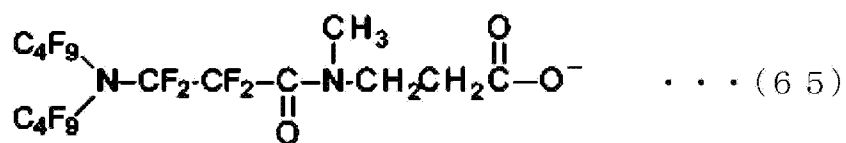
[0111] [化67]



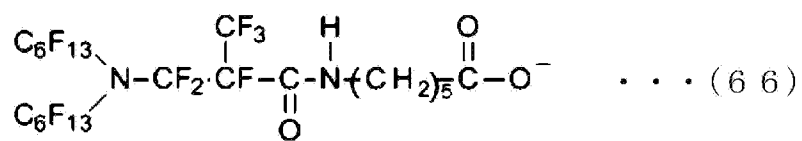
[0112] [化68]



[0113] [化69]

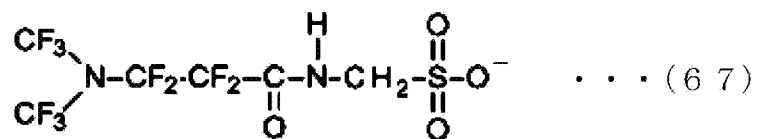


[0114] [化70]

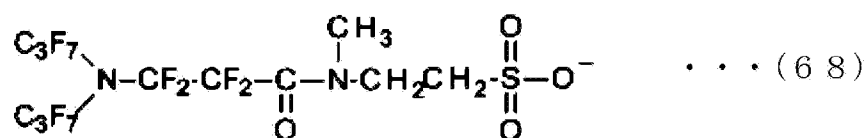


[0115]

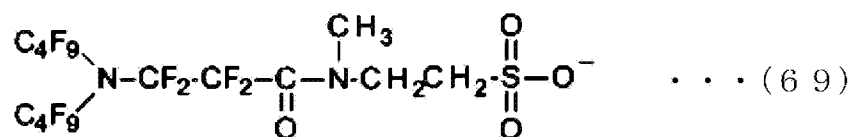
[化71]



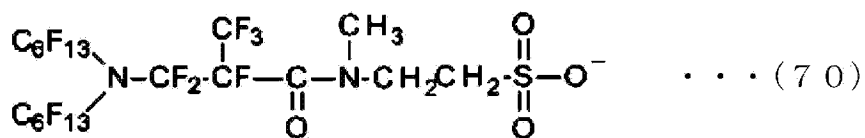
[0116] [化72]



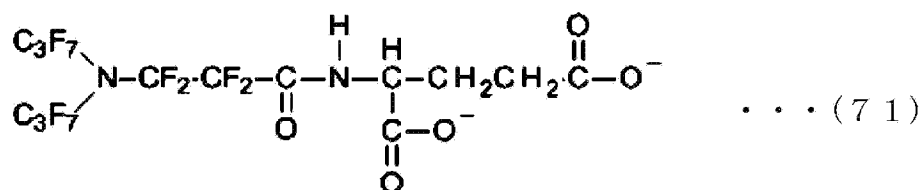
[0117] [化73]



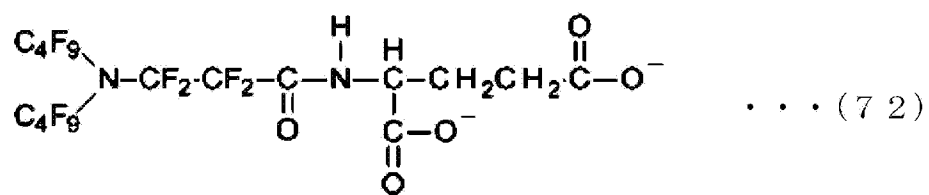
[0118] [化74]



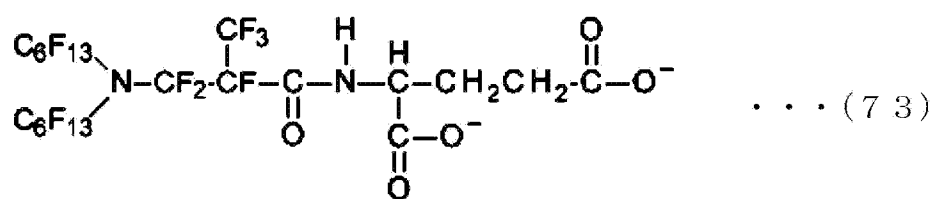
[0119] [化75]



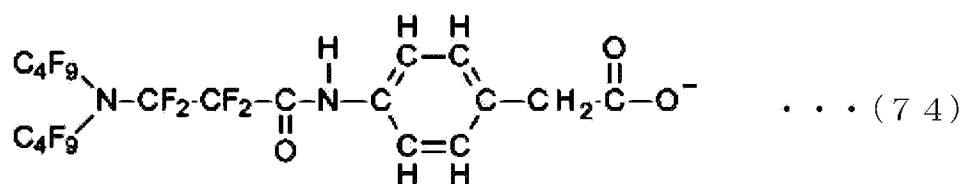
[0120] [化76]



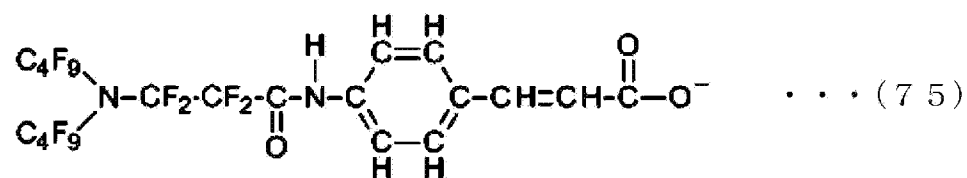
[0121] [化77]



[0122] [化78]

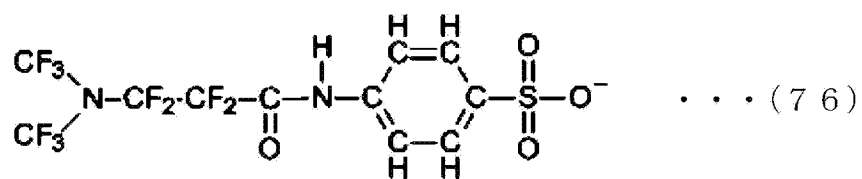


[0123] [化79]

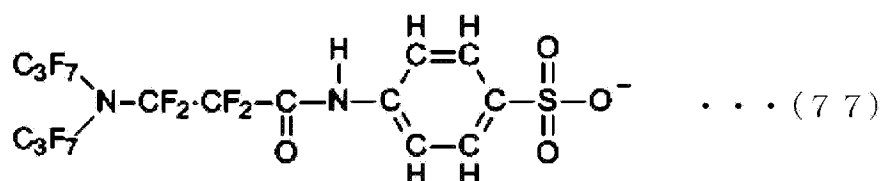


[0124]

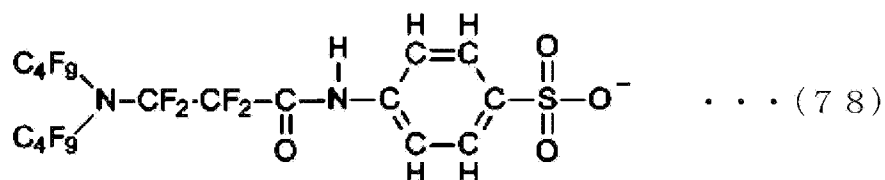
[化80]



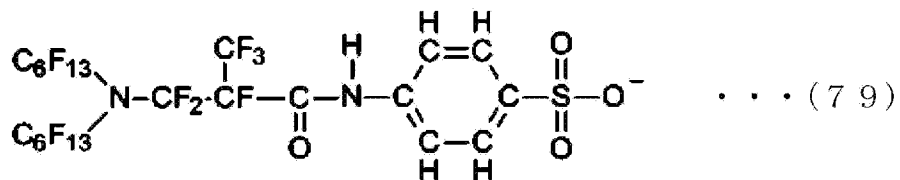
[0125] [化81]



[0126] [化82]

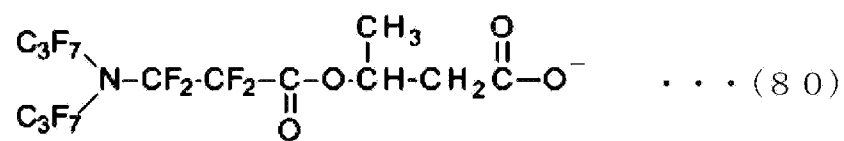


[0127] [化83]

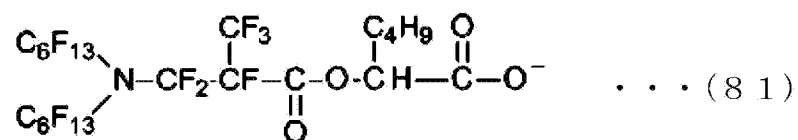


[0128]

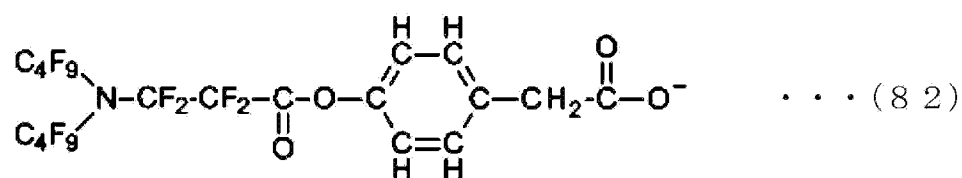
[化84]



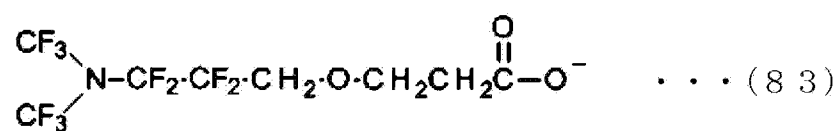
[0129] [化85]



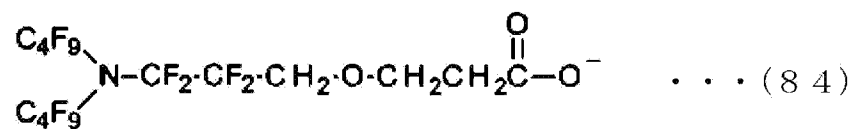
[0130] [化86]



[0131] [化87]

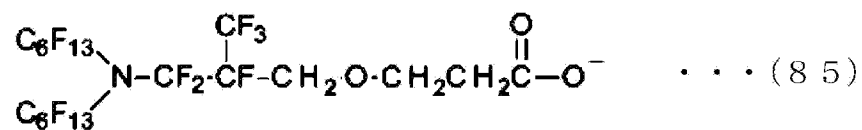


[0132] [化88]

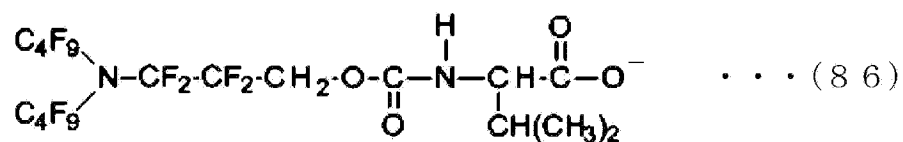


[0133]

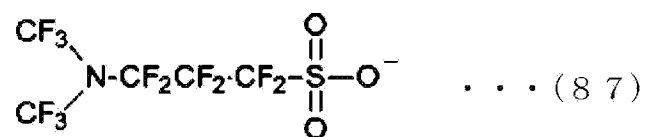
[化89]



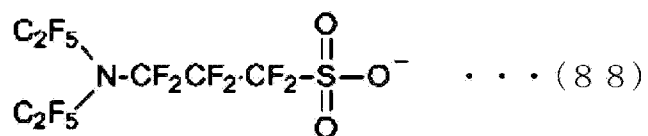
[0134] [化90]



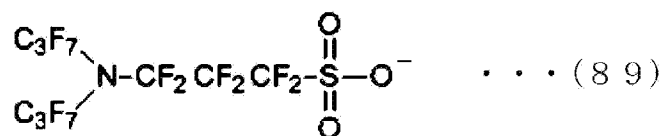
[0135] [化91]



[0136] [化92]

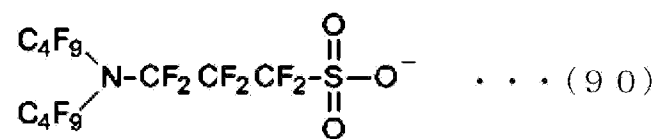


[0137] [化93]

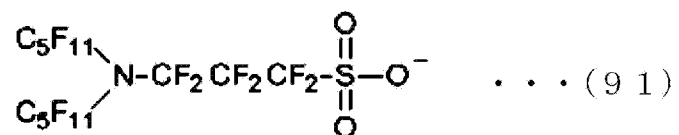


[0138]

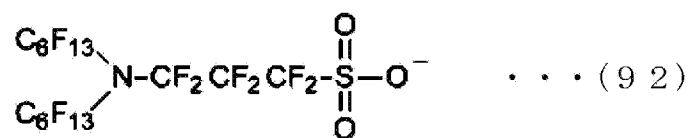
[化94]



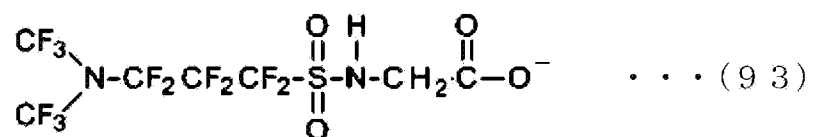
[0139] [化95]



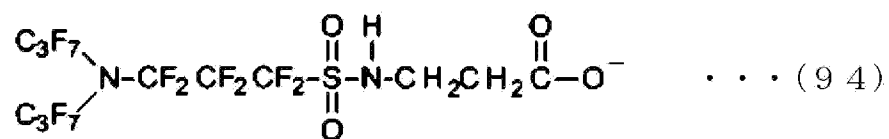
[0140] [化96]



[0141] [化97]



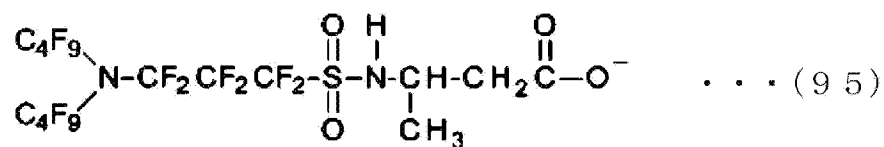
[0142] [化98]



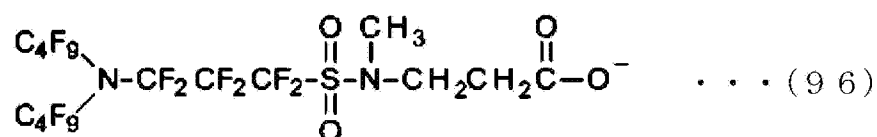
[0143]



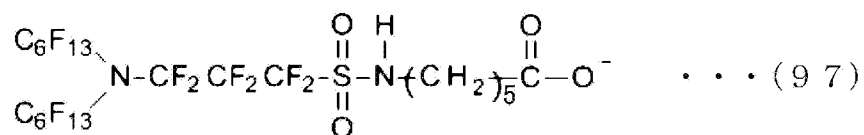
[化99]



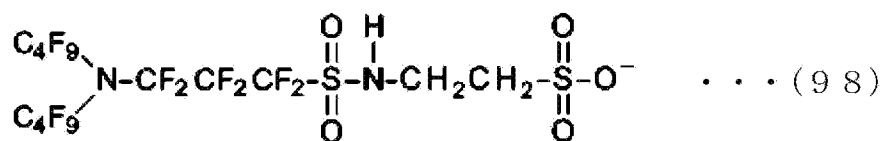
[0144] [化100]



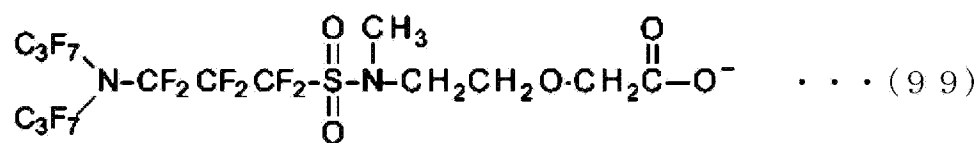
[0145] [化101]



[0146] [化102]

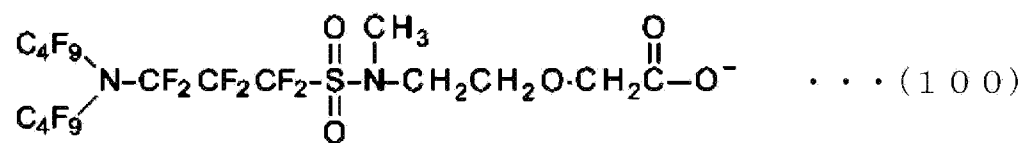


[0147] [化103]

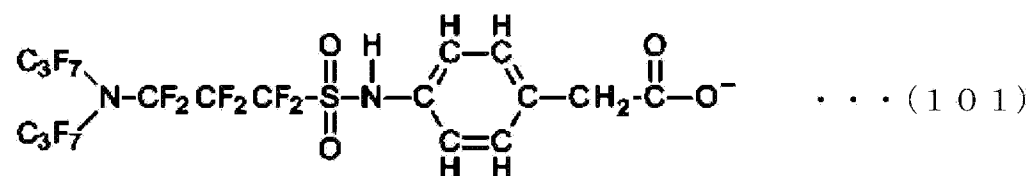


[0148]

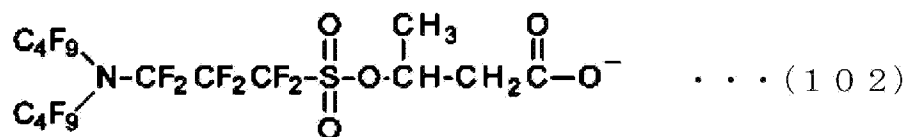
[化104]



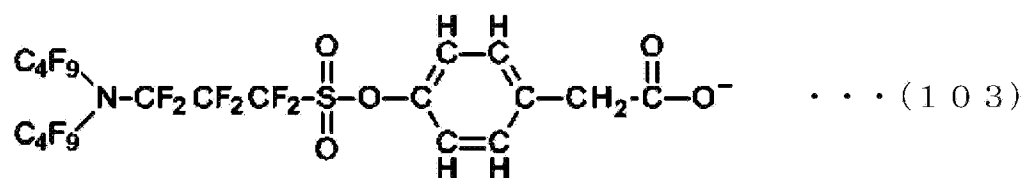
[0149] [化105]



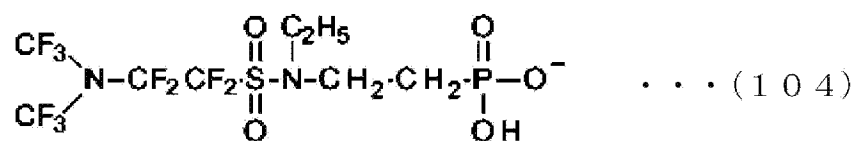
[0150] [化106]



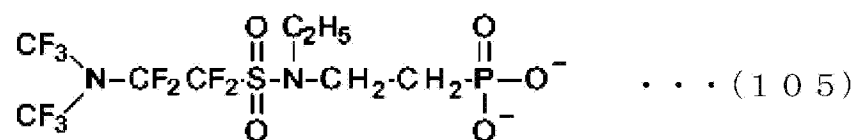
[0151] [化107]



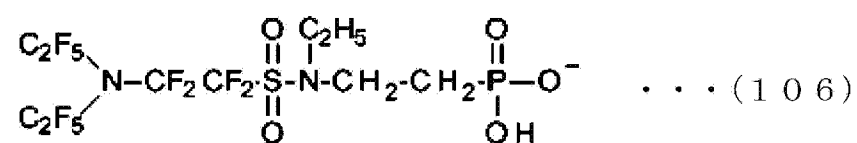
[0152] [化108]



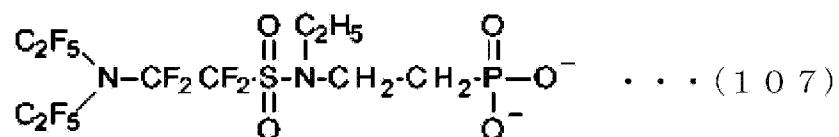
[0153] [化109]



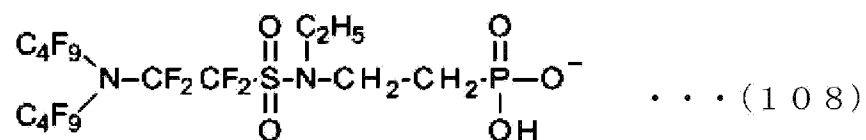
[0154] [化110]



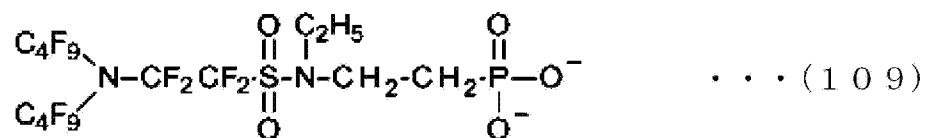
[0155] [化111]



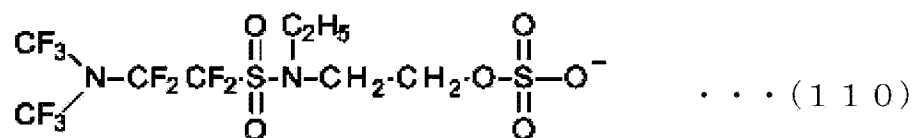
[0156] [化112]



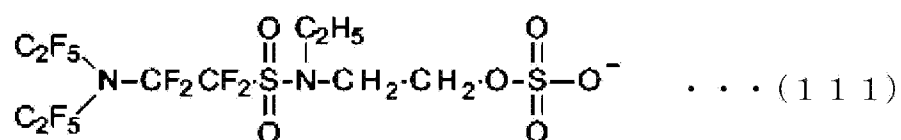
[0157] [化113]



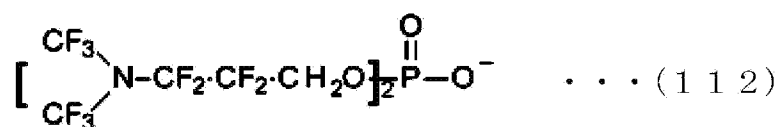
[0158] [化114]



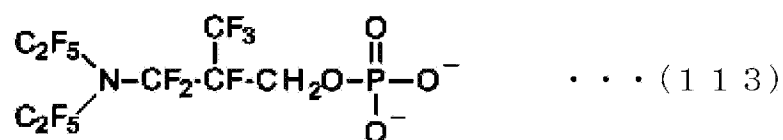
[0159] [化115]



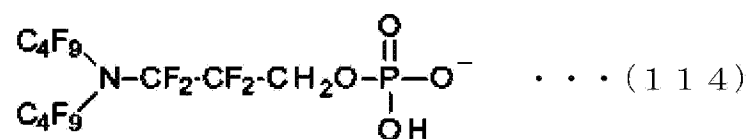
[0160] [化116]



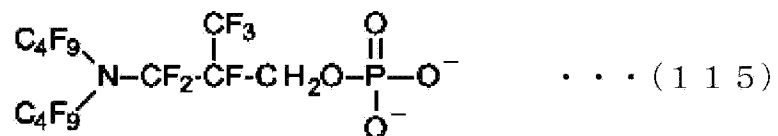
[0161] [化117]



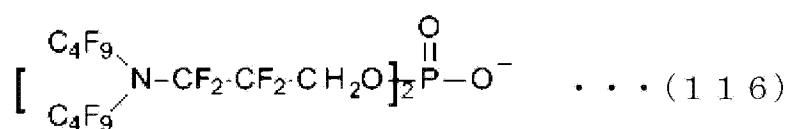
[0162] [化118]



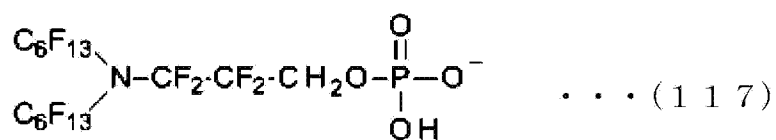
[0163] [化119]



[0164] [化120]

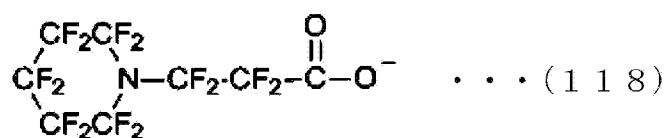


[0165] [化121]



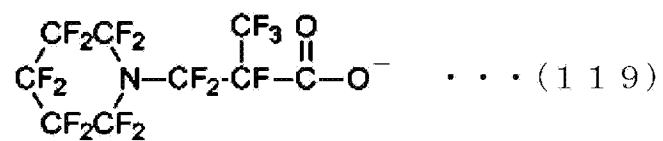
[0166] これに対して、上記式（３）又は上記式（４）で示される、環状の含窒素フッ素系化合物の構造の具体例（但し、対イオンである $\text{M}^+$ の構造を除く）としては、例えば、下記式（１１８）～（１１９）の構造が挙げられる。

[0167] [化122]

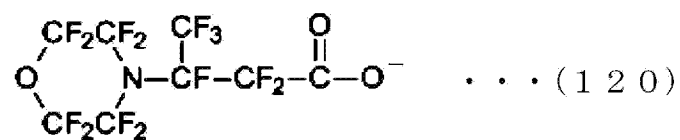


[0168]

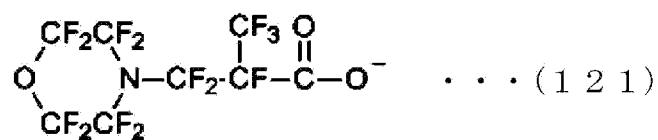
[化123]



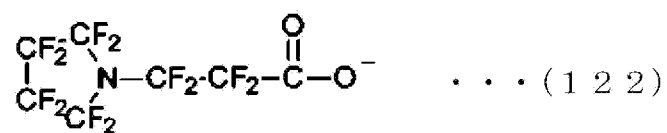
[0169] [化124]



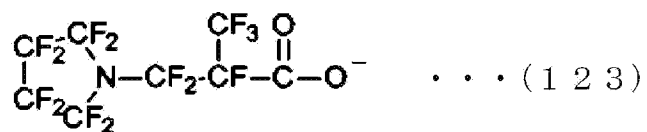
[0170] [化125]



[0171] [化126]

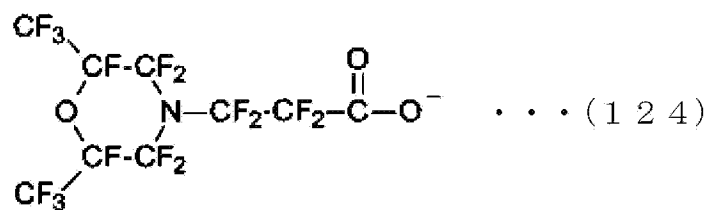


[0172] [化127]

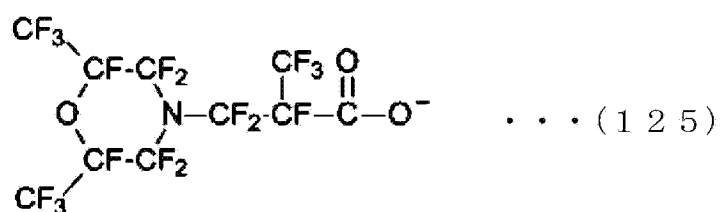


[0173]

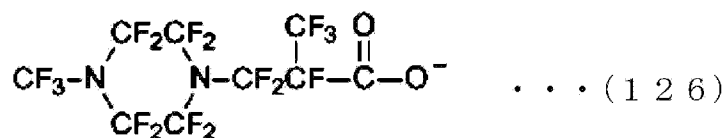
[化128]



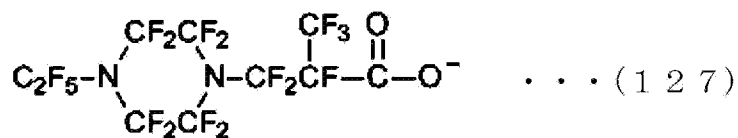
[0174] [化129]



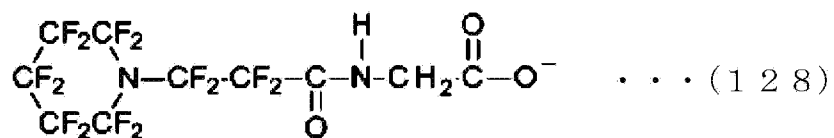
[0175] [化130]



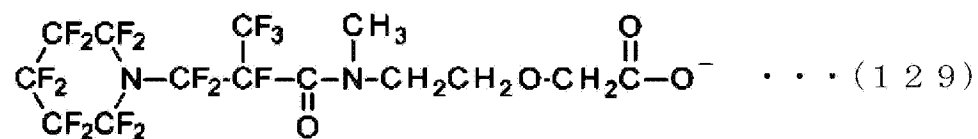
[0176] [化131]



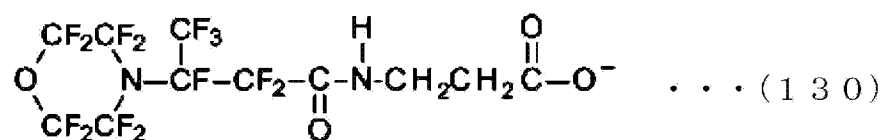
[0177] [化132]



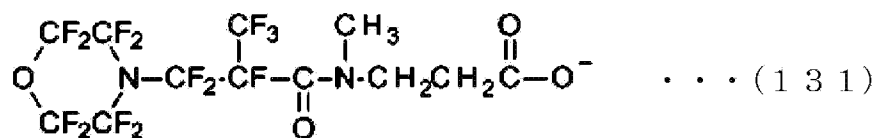
[0178] [化133]



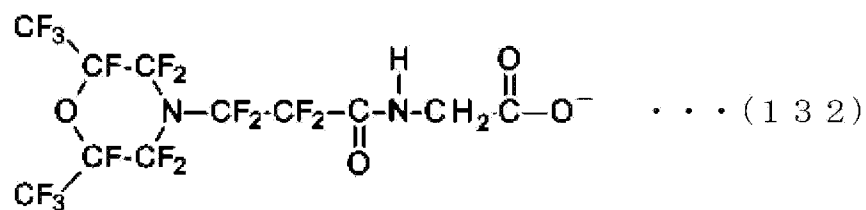
[0179] [化134]



[0180] [化135]



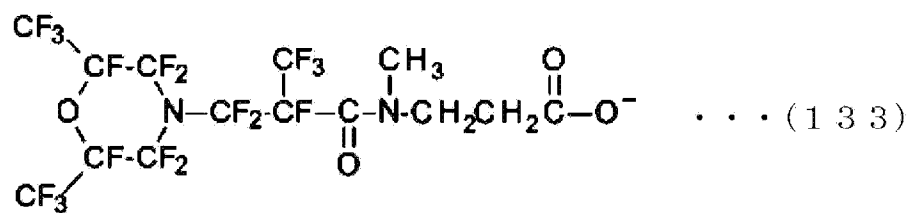
[0181] [化136]



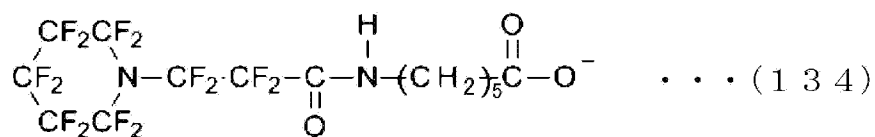
[0182]



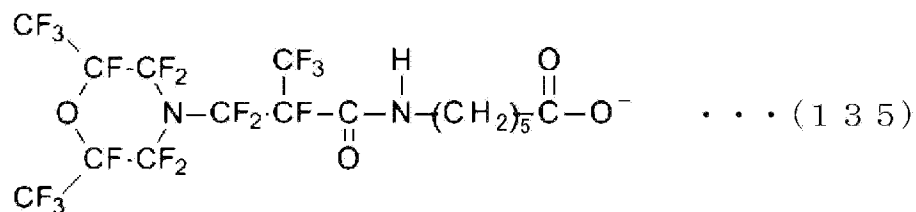
[化137]



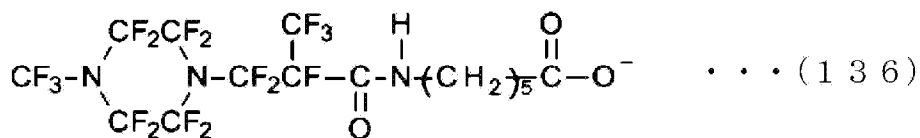
[0183] [化138]



[0184] [化139]

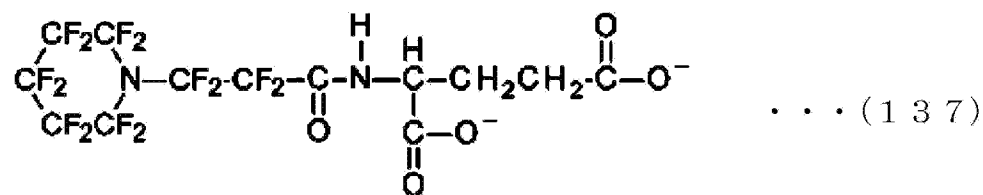


[0185] [化140]

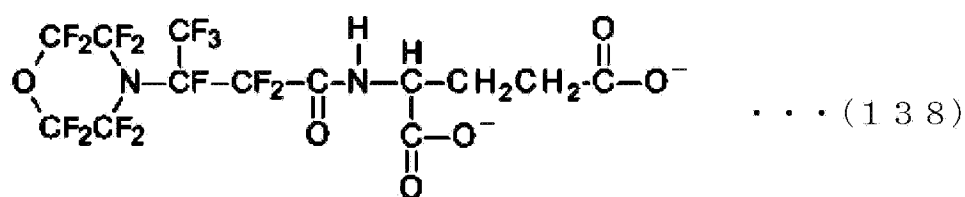


[0186]

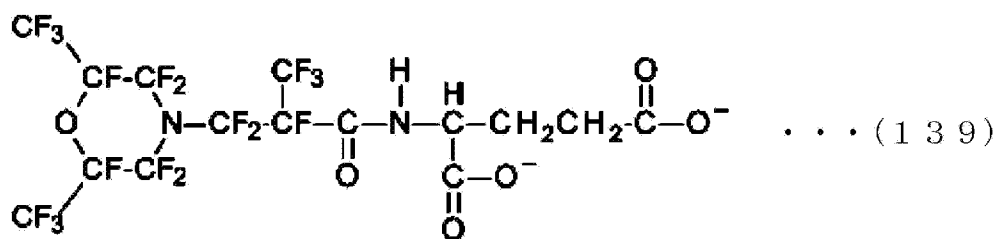
[化141]



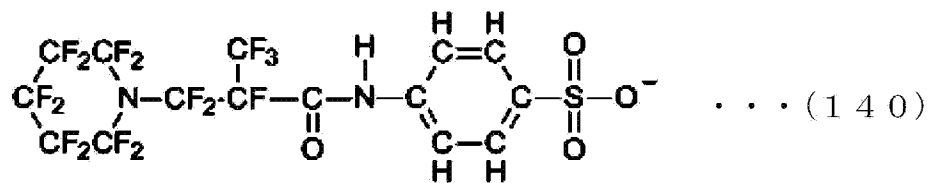
[0187] [化142]



[0188] [化143]

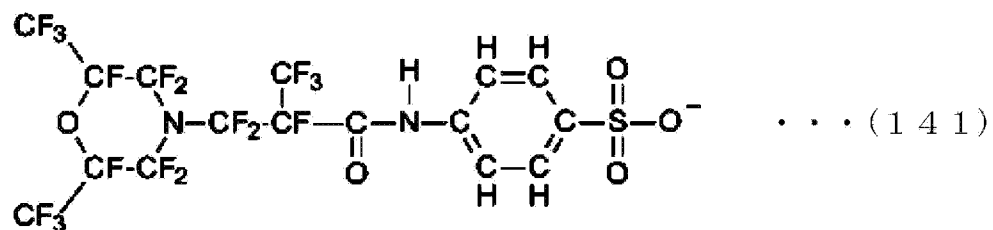


[0189] [化144]

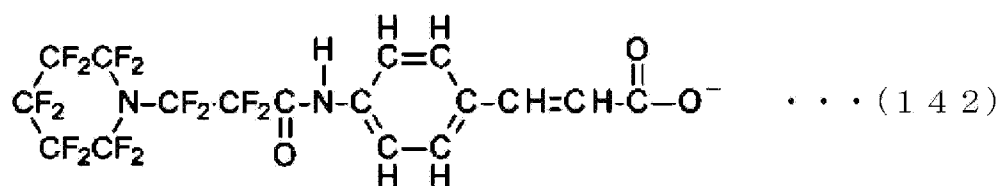


[0190]

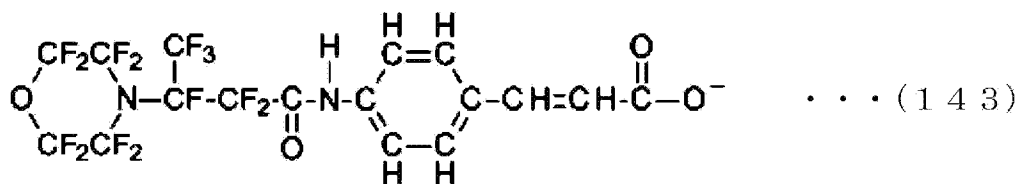
[化145]



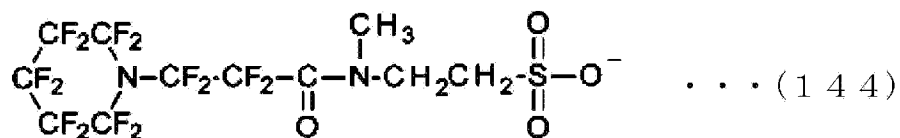
[0191] [化146]



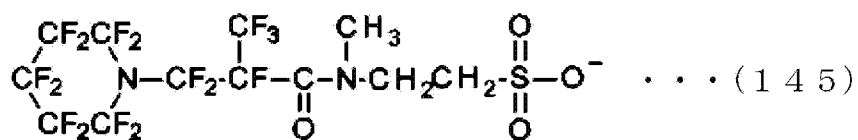
[0192] [化147]



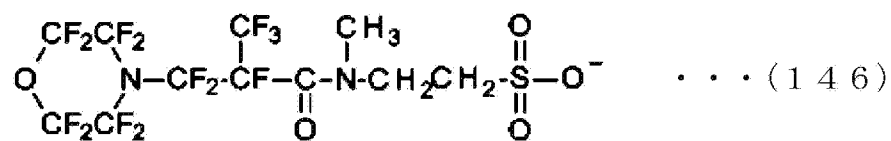
[0193] [化148]



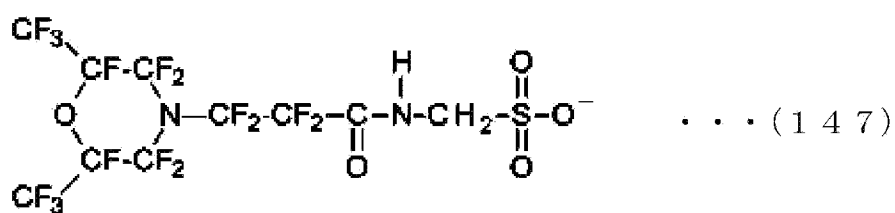
[0194] [化149]



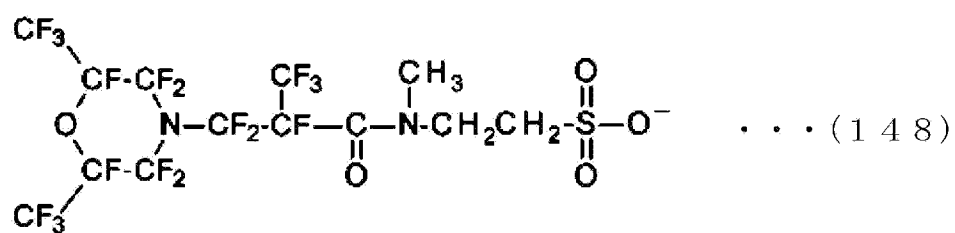
[0195] [化150]



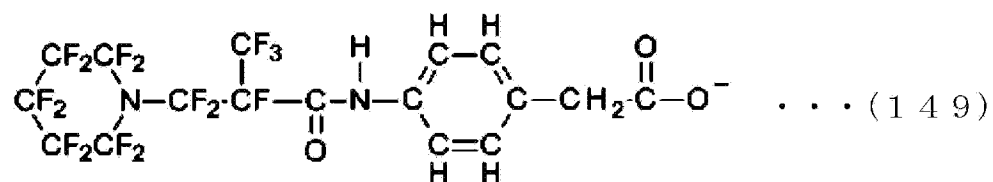
[0196] [化151]



[0197] [化152]

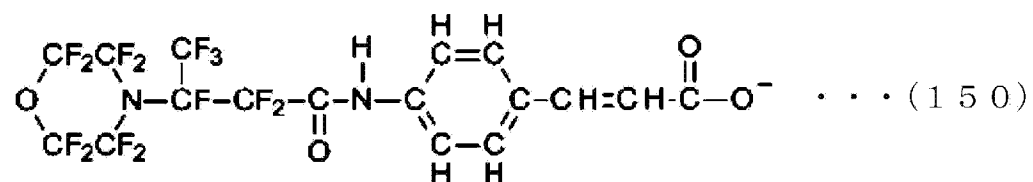


[0198] [化153]

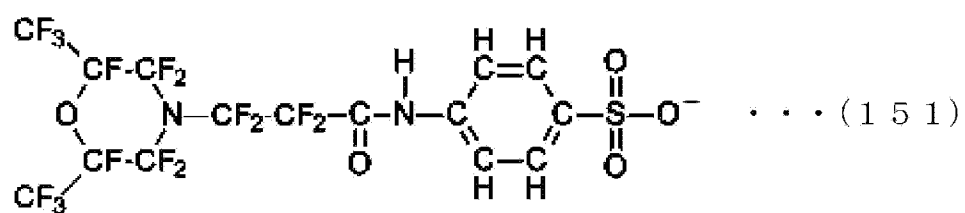


[0199]

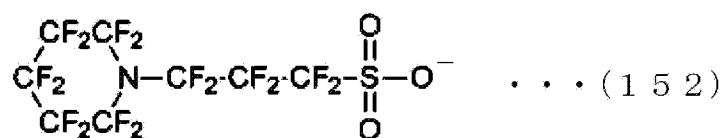
[化154]



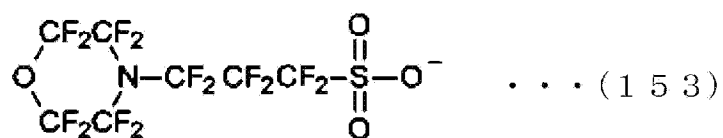
[0200] [化155]



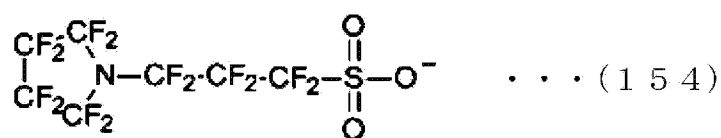
[0201] [化156]



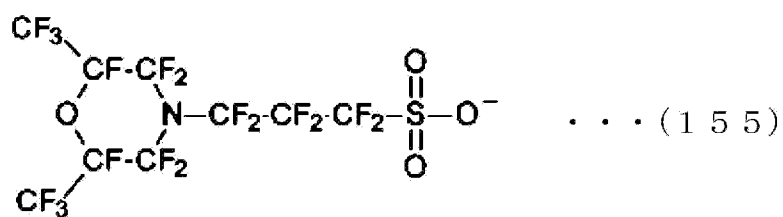
[0202] [化157]



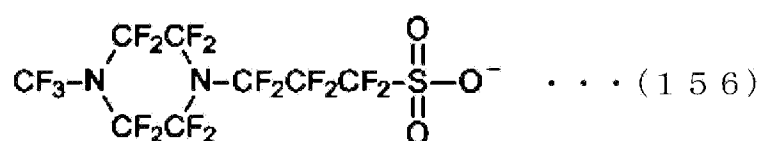
[0203] [化158]



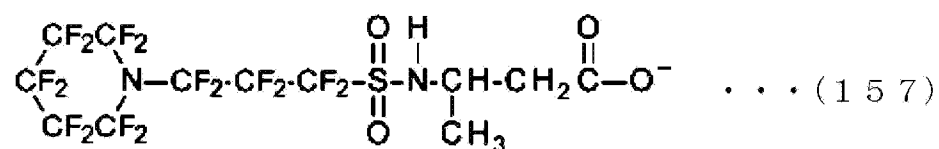
[0204] [化159]



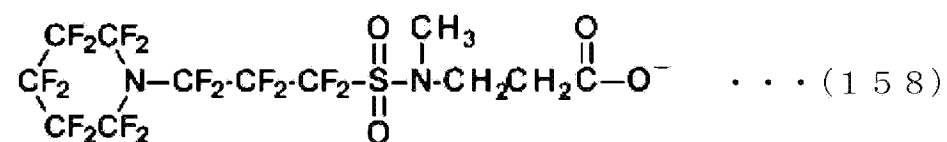
[0205] [化160]



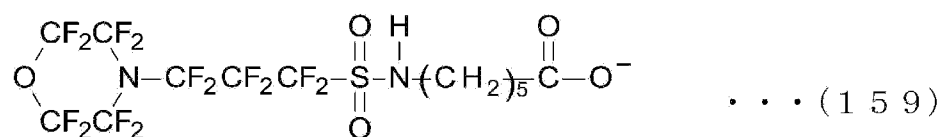
[0206] [化161]



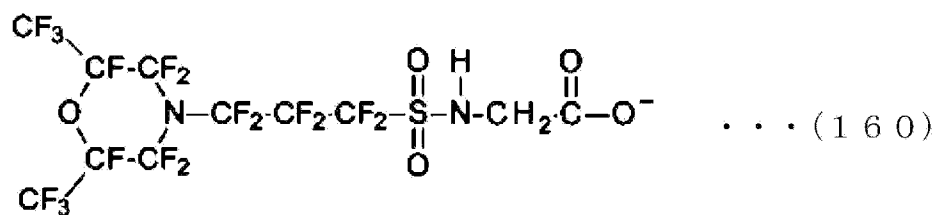
[0207] [化162]



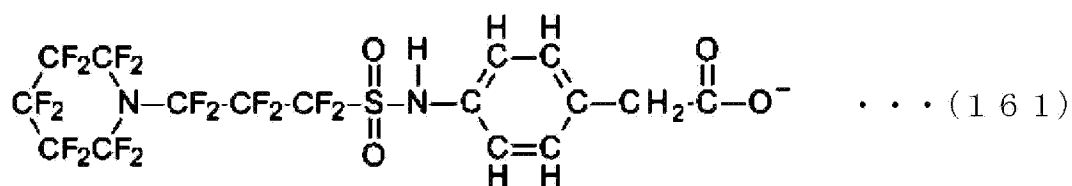
[0208] [化163]



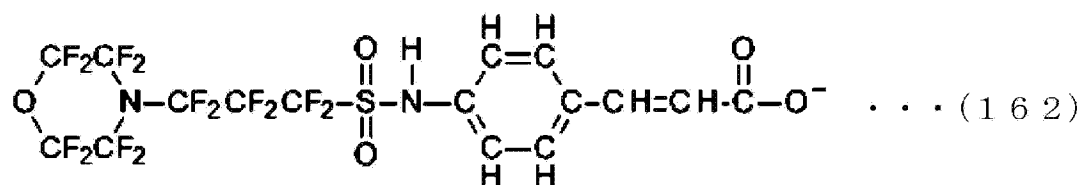
[0209] [化164]



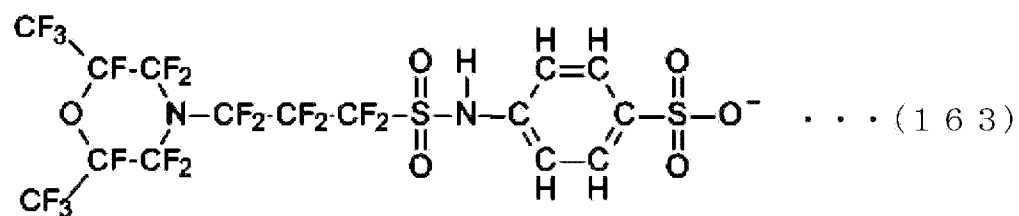
[0210] [化165]



[0211] [化166]

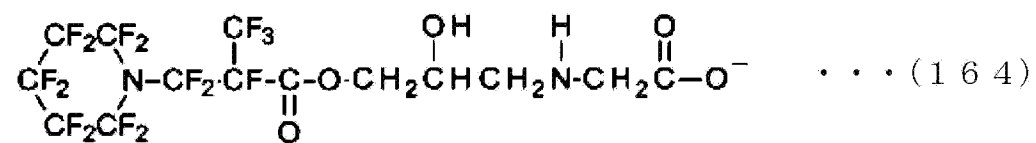


[0212] [化167]

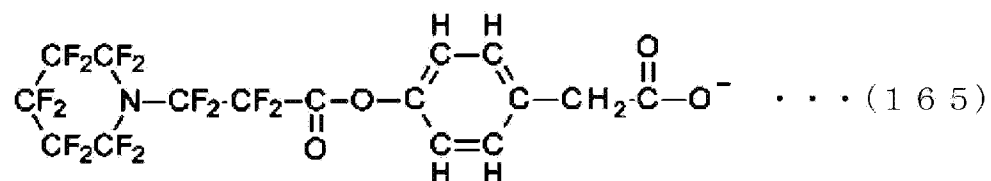


[0213]

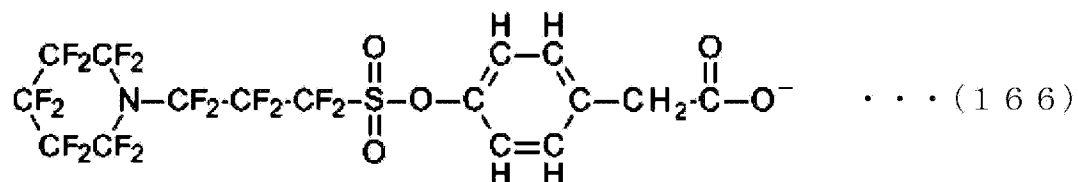
[化168]



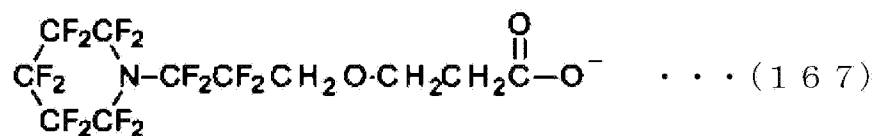
[0214] [化169]



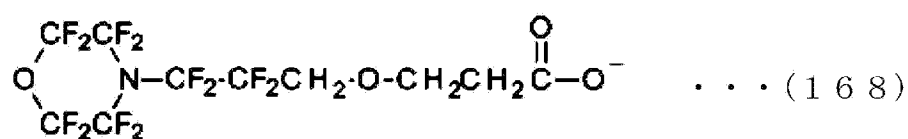
[0215] [化170]



[0216] [化171]



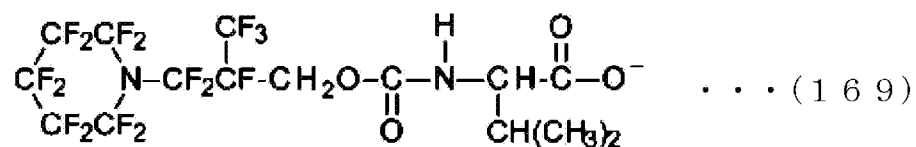
[0217] [化172]



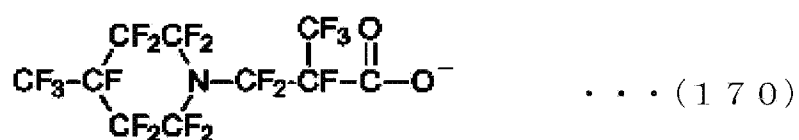
[0218]



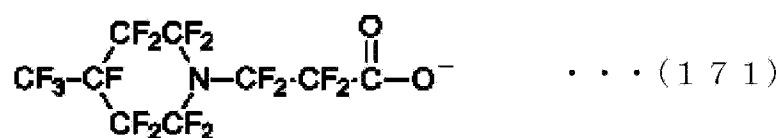
[化173]



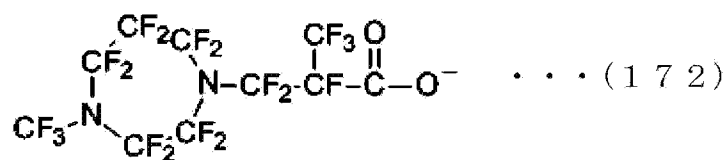
[0219] [化174]



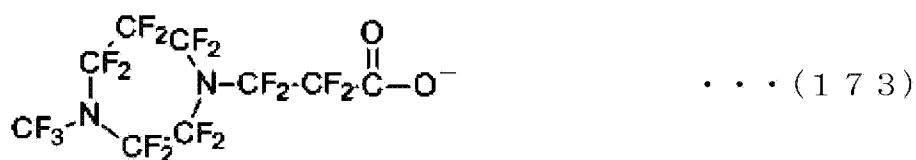
[0220] [化175]



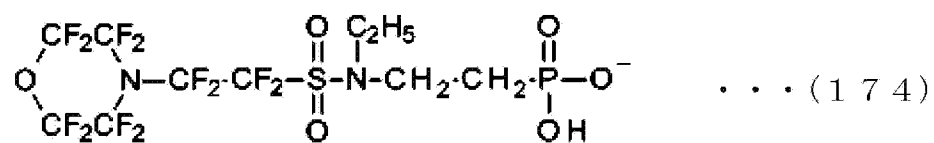
[0221] [化176]



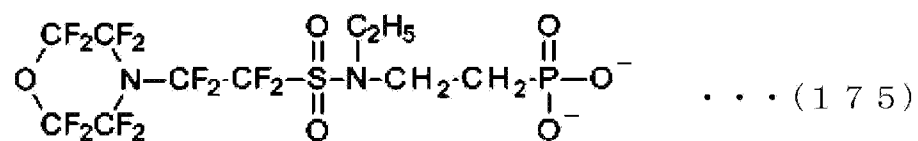
[0222] [化177]



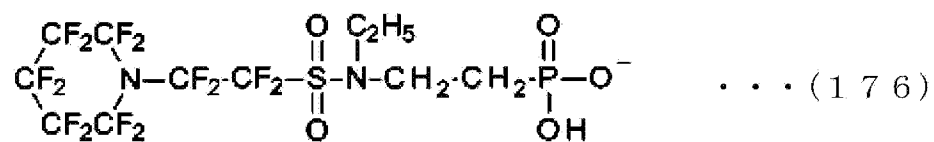
[0223] [化178]



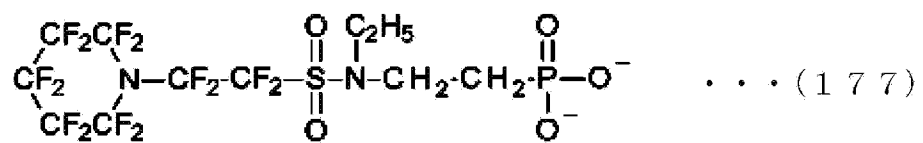
[0224] [化179]



[0225] [化180]

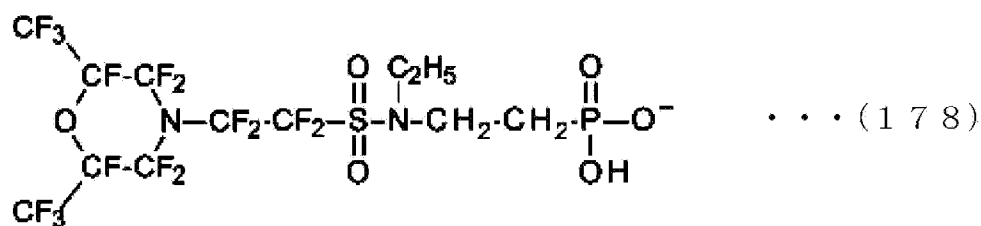


[0226] [化181]

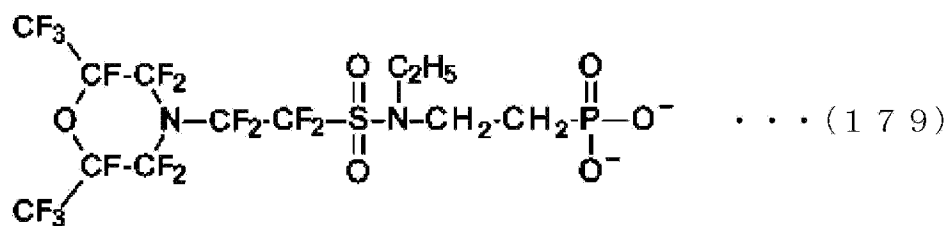


[0227]

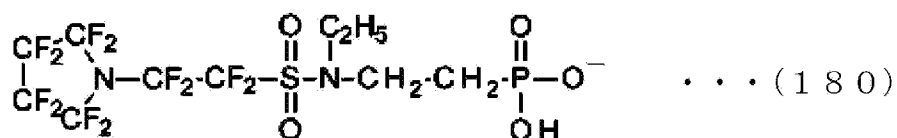
[化182]



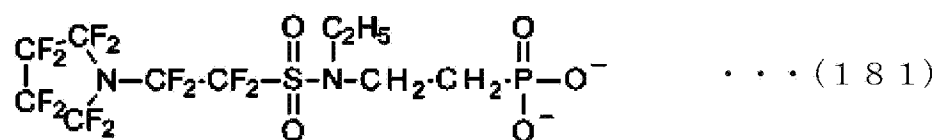
[0228] [化183]



[0229] [化184]

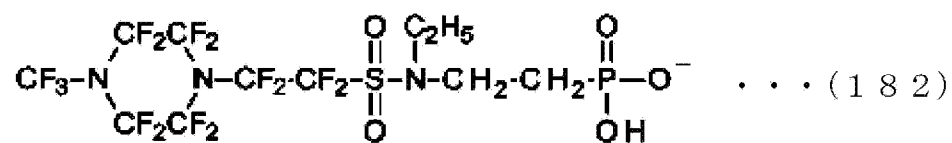


[0230] [化185]

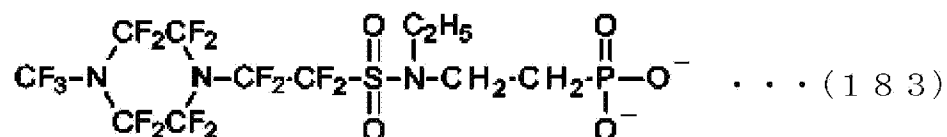


[0231]

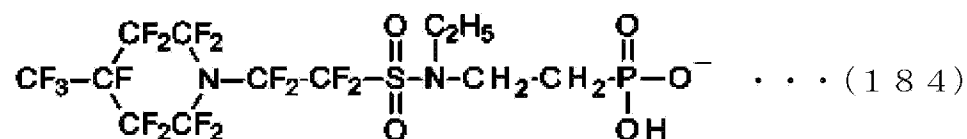
[化186]



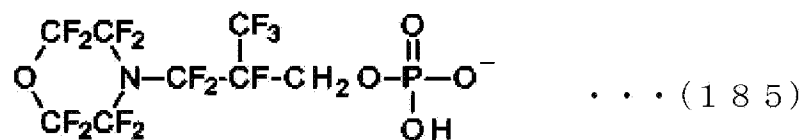
[0232] [化187]



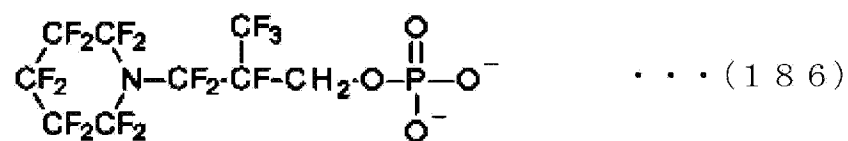
[0233] [化188]



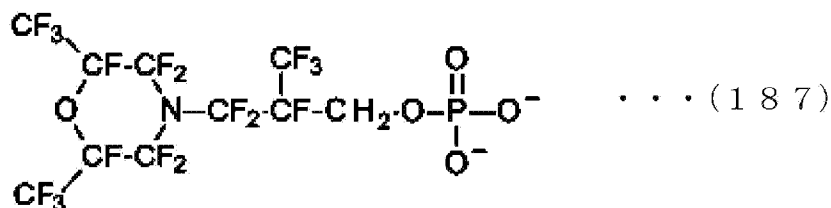
[0234] [化189]



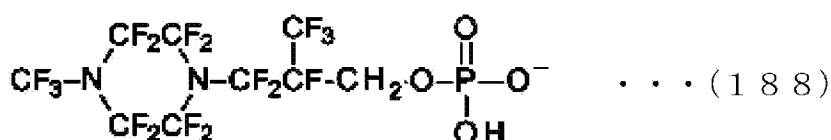
[0235] [化190]



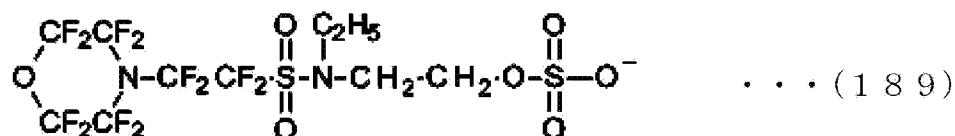
[0236] [化191]



[0237] [化192]



[0238] [化193]

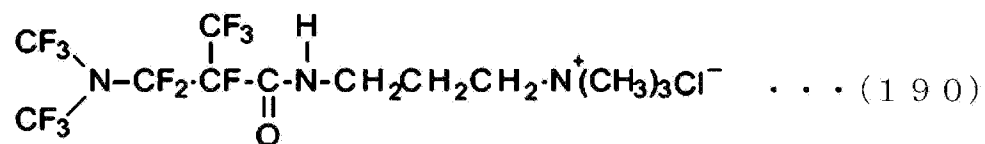


[0239] (カチオン型)

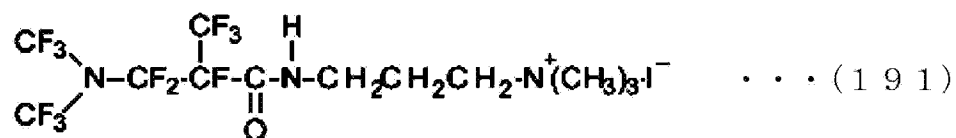
親水性賦与基Xがカチオン型である場合、上記Xは、末端に「 $-\text{N}^+\text{R}^5\text{R}^6\text{R}^7 \cdot \text{Cl}^-$ 」、「 $-\text{N}^+\text{R}^5\text{R}^6\text{R}^7 \cdot \text{Br}^-$ 」、「 $-\text{N}^+\text{R}^5\text{R}^6\text{R}^7 \cdot \text{I}^-$ 」、「 $-\text{N}^+\text{R}^5\text{R}^6\text{R}^7 \cdot \text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 」、「 $-\text{N}^+\text{R}^5\text{R}^6\text{R}^7 \cdot \text{R}^7\text{SO}_4^-$ 」、「 $-\text{N}^+\text{R}^5\text{R}^6\text{R}^7 \cdot \text{NO}_3^-$ 」、「 $(-\text{N}^+\text{R}^5\text{R}^6\text{R}^7)_2\text{CO}_3^{2-}$ 」又は「 $(-\text{N}^+\text{R}^5\text{R}^6\text{R}^7)_2\text{SO}_4^{2-}$ 」( $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ は水素原子またはそれぞれ独立した炭素数1～20まで、好ましくは炭素数1～10までの直鎖もしくは分岐状のアルキル基)を有する。ここで、炭素数が20以下であれば、親水撥油性を損なうことがないために好ましい。

[0240] ここで、親水性賦与基Xがカチオン型である場合、上記式（１）又は上記式（２）で示される、直鎖状の含窒素フッ素系化合物の構造の具体例としては、例えば、下記式（１９０）～（２２３）の構造が挙げられる。

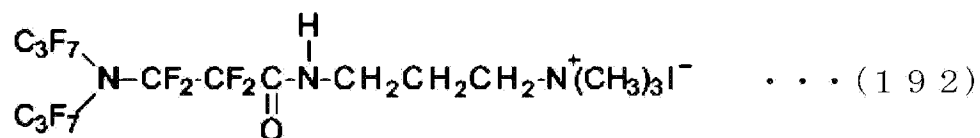
[0241] [化194]



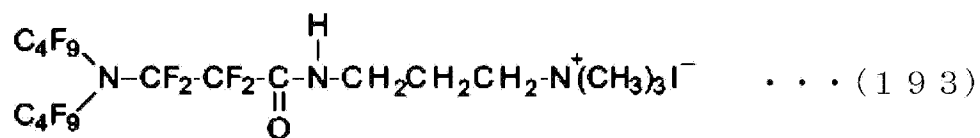
[0242] [化195]



[0243] [化196]

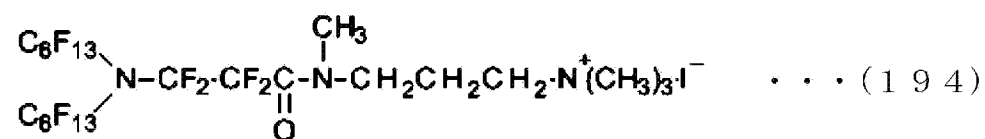


[0244] [化197]

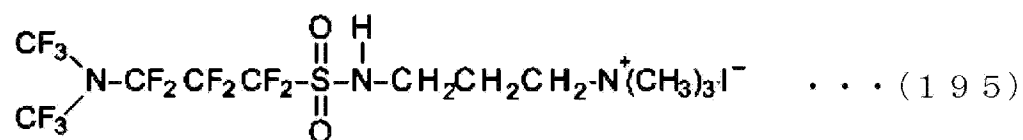


[0245]

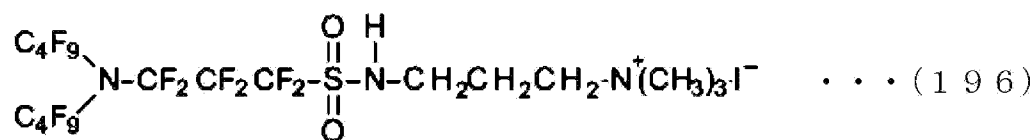
[化198]



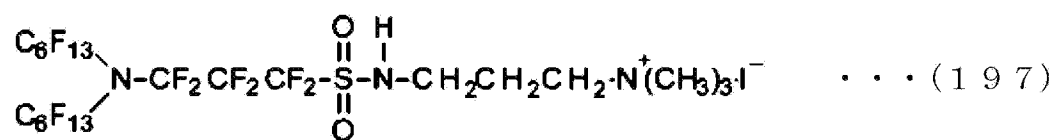
[0246] [化199]



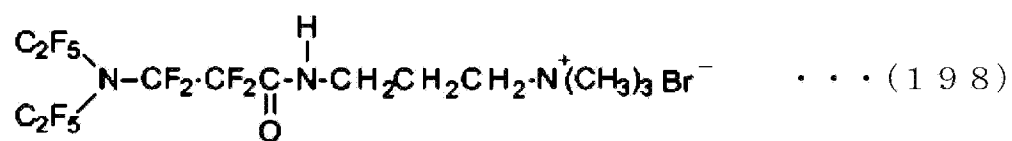
[0247] [化200]



[0248] [化201]

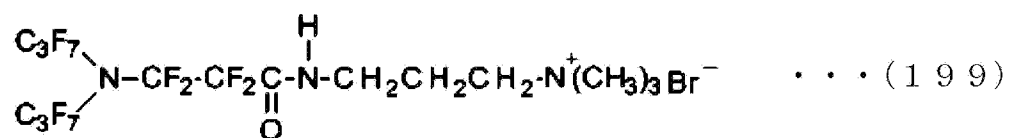


[0249] [化202]

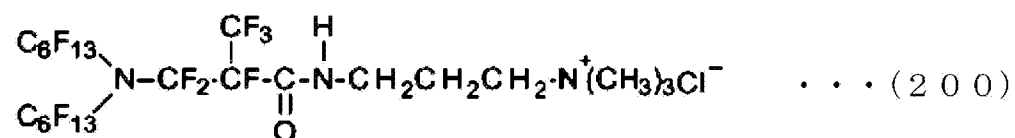


[0250]

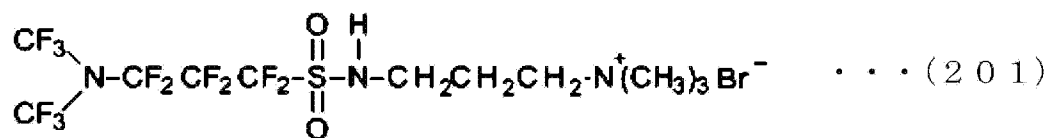
[化203]



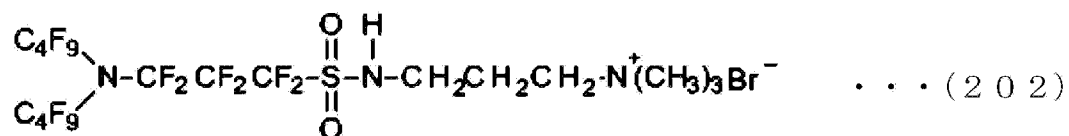
[0251] [化204]



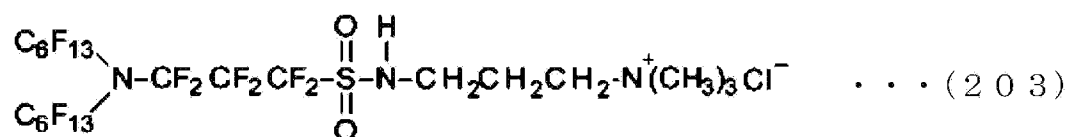
[0252] [化205]



[0253] [化206]



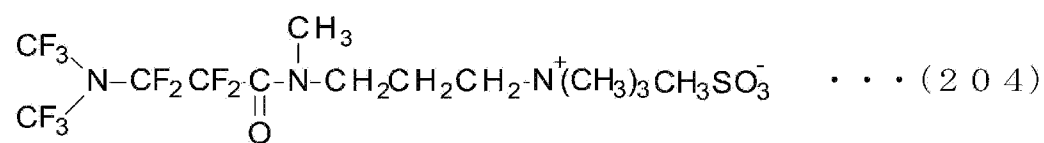
[0254] [化207]



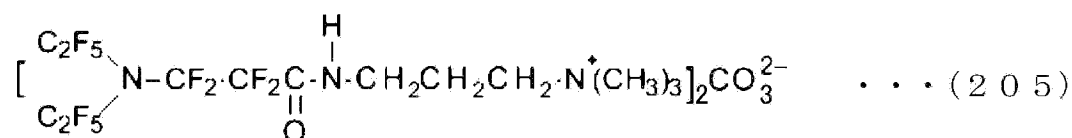
[0255]



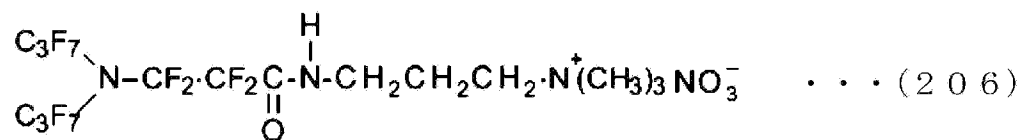
[化208]



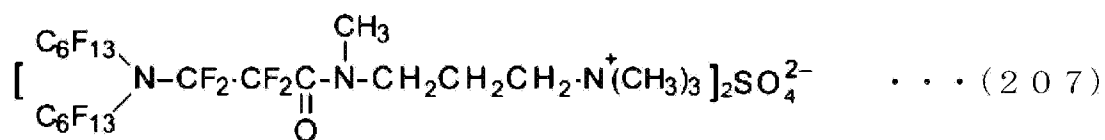
[0256] [化209]



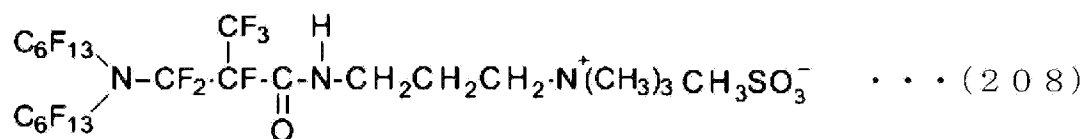
[0257] [化210]



[0258] [化211]

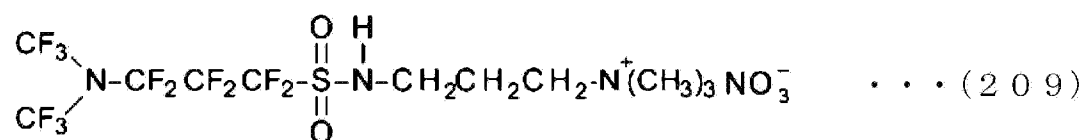


[0259] [化212]

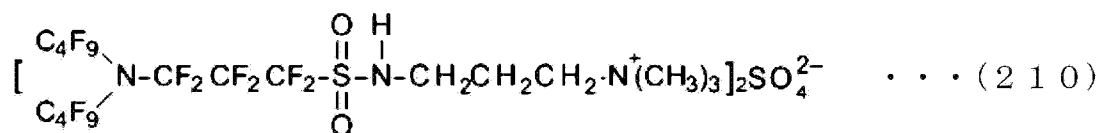


[0260]

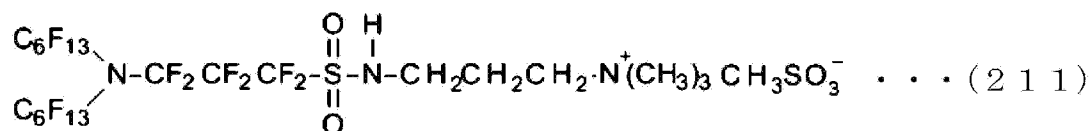
[化213]



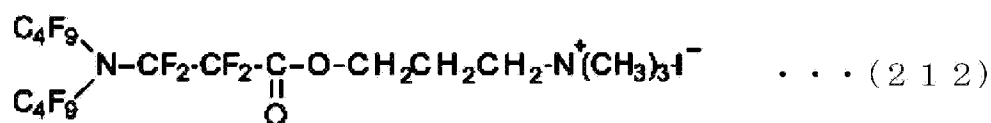
[0261] [化214]



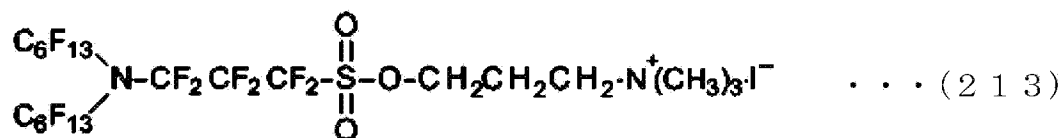
[0262] [化215]



[0263] [化216]

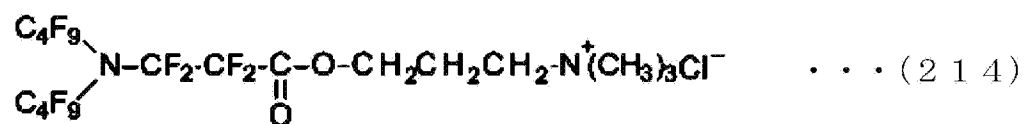


[0264] [化217]

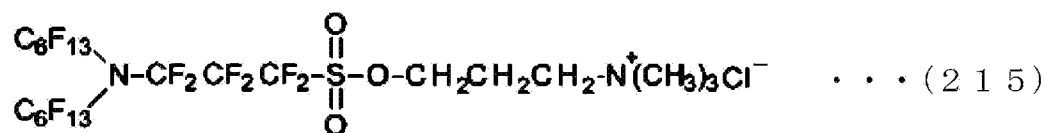


[0265]

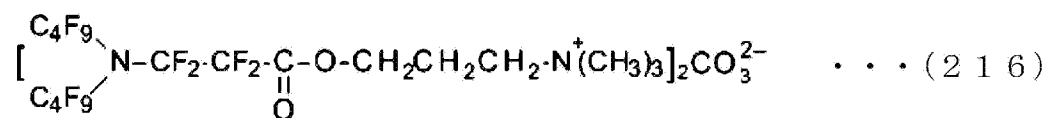
[化218]



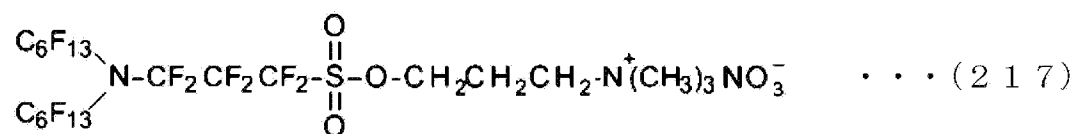
[0266] [化219]



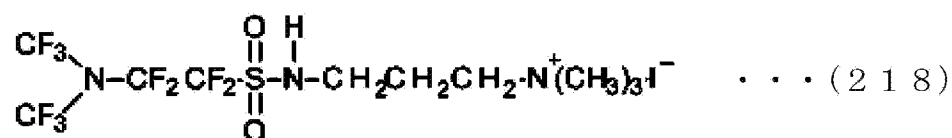
[0267] [化220]



[0268] [化221]

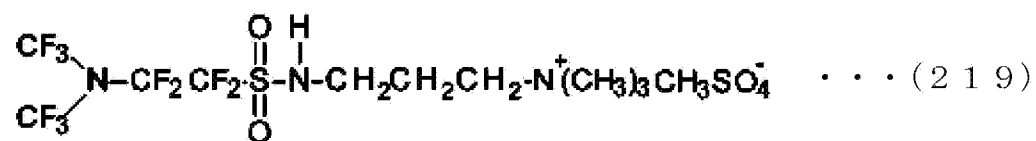


[0269] [化222]

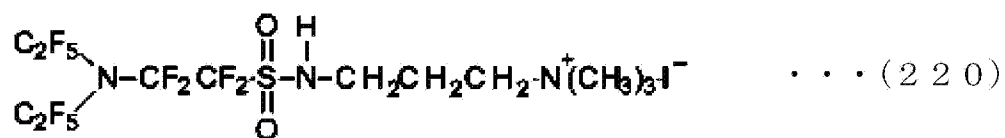


[0270]

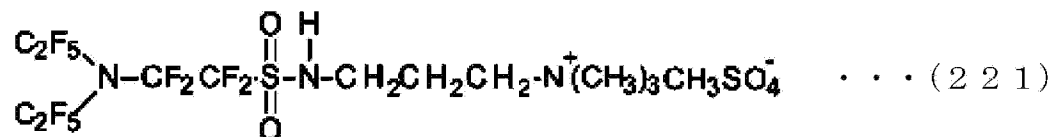
[化223]



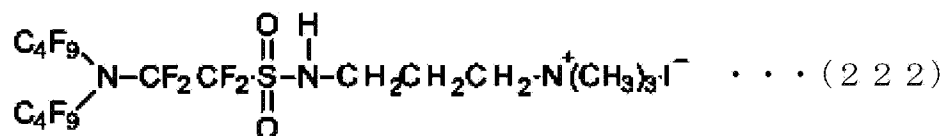
[0271] [化224]



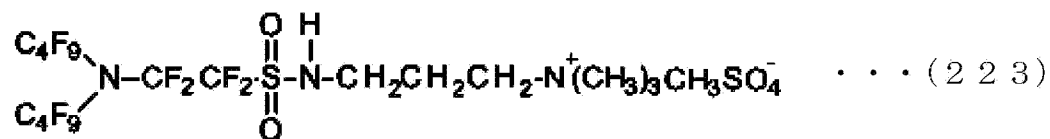
[0272] [化225]



[0273] [化226]

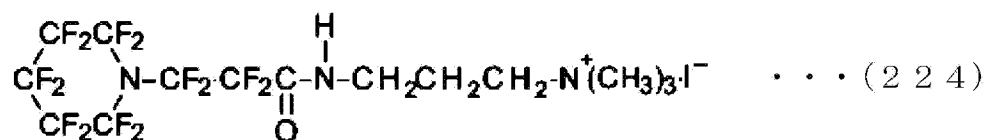


[0274] [化227]

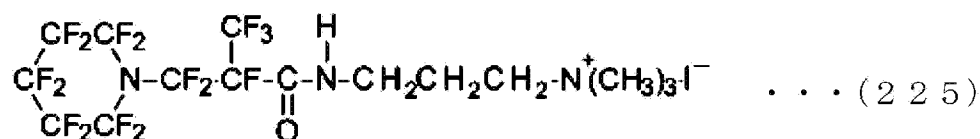


[0275] これに対して、上記式（３）又は上記式（４）で示される、環状の含窒素フッ素系化合物の構造の具体例としては、例えば、下記式（２２４）～（２５８）の構造が挙げられる。

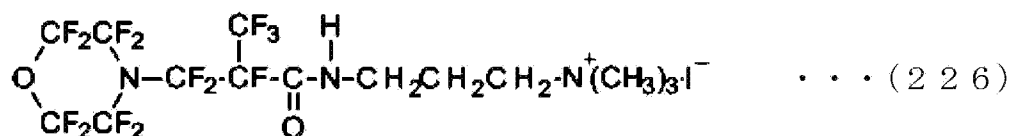
[0276] [化228]



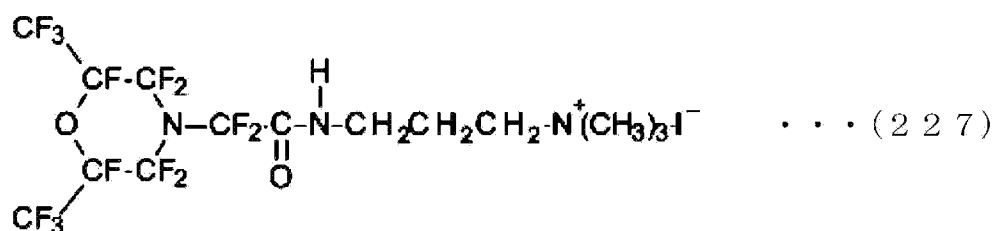
[0277] [化229]



[0278] [化230]

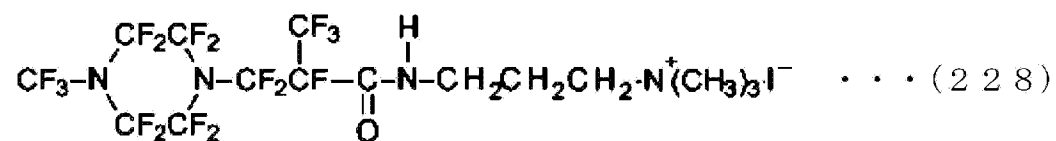


[0279] [化231]

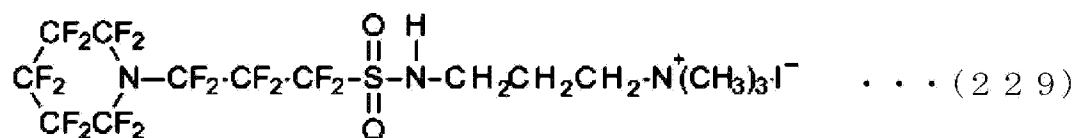


[0280]

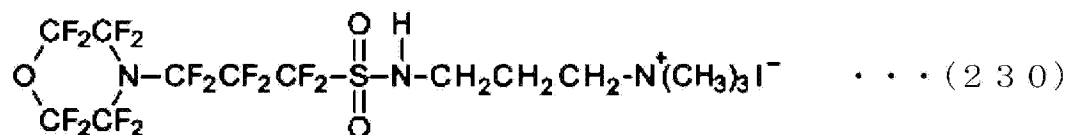
[化232]



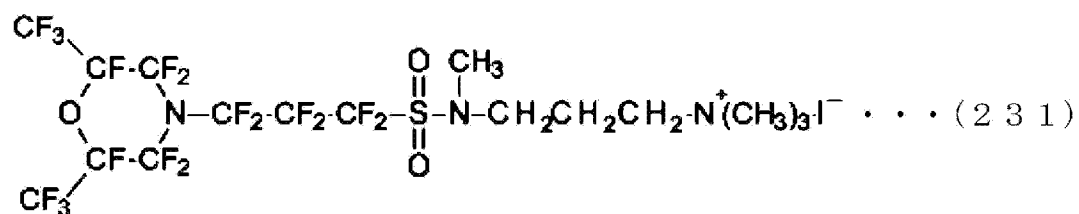
[0281] [化233]



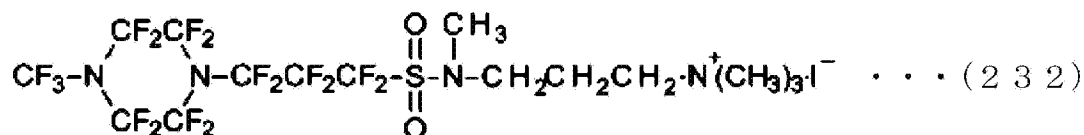
[0282] [化234]



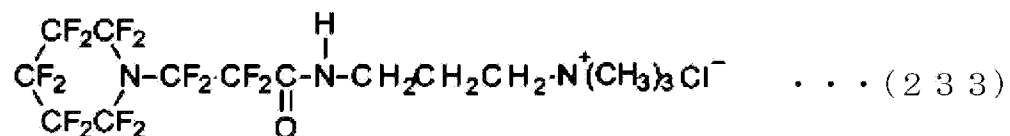
[0283] [化235]



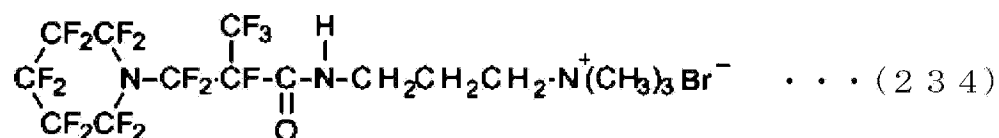
[0284] [化236]



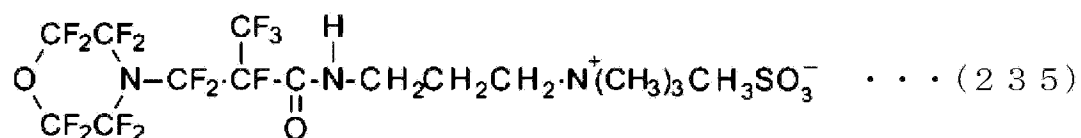
[0285] [化237]



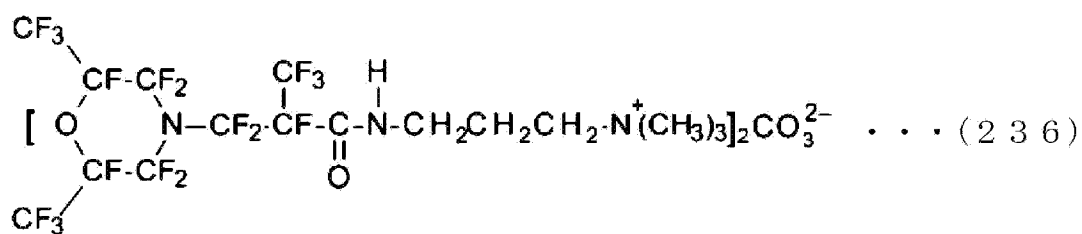
[0286] [化238]



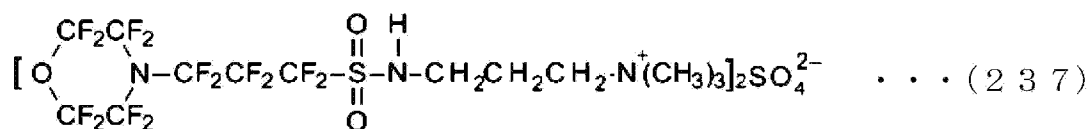
[0287] [化239]



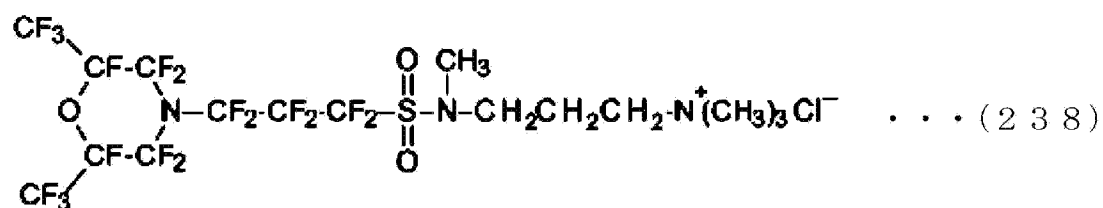
[0288] [化240]



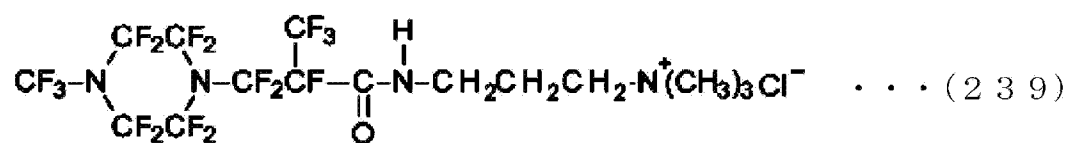
[0289] [化241]



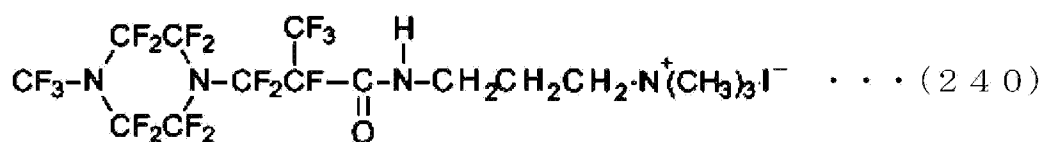
[0290] [化242]



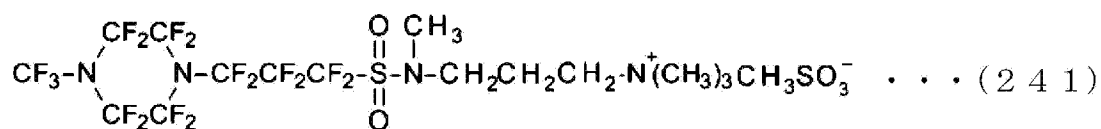
[0291] [化243]



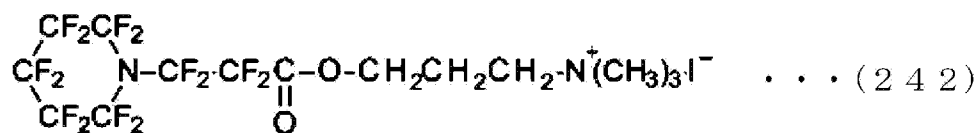
[0292] [化244]



[0293] [化245]

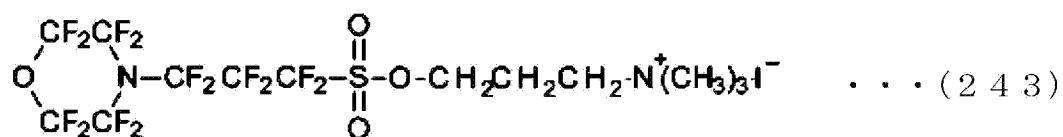


[0294] [化246]

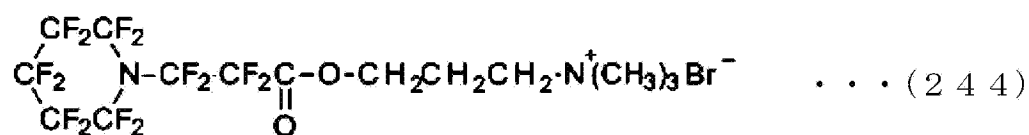




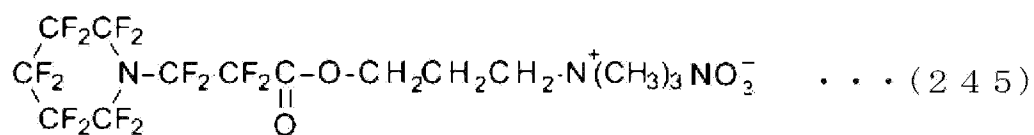
[0295] [化247]



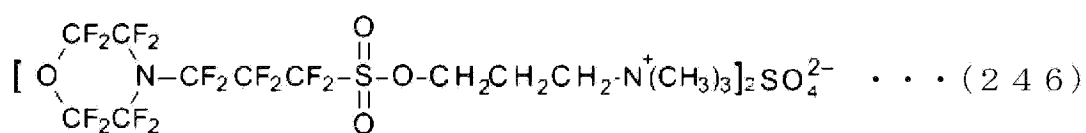
[0296] [化248]



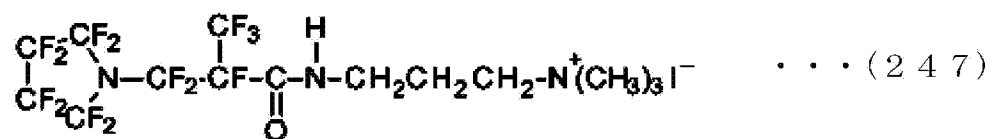
[0297] [化249]



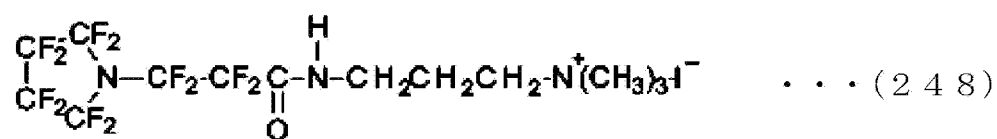
[0298] [化250]



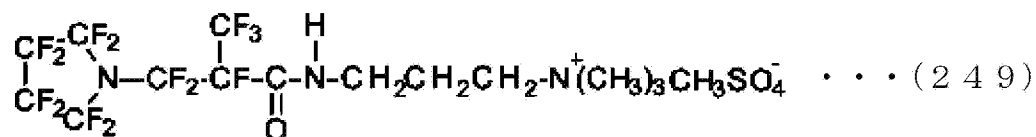
[0299] [化251]



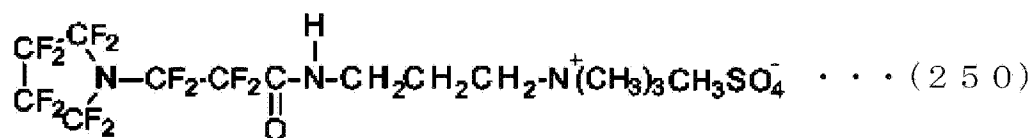
[0300] [化252]



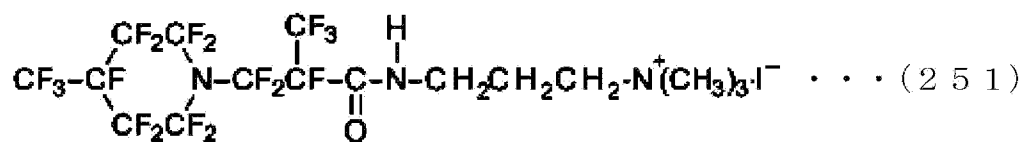
[0301] [化253]



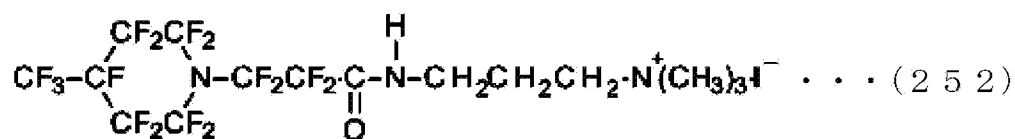
[0302] [化254]



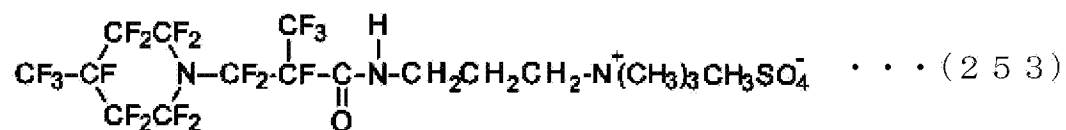
[0303] [化255]



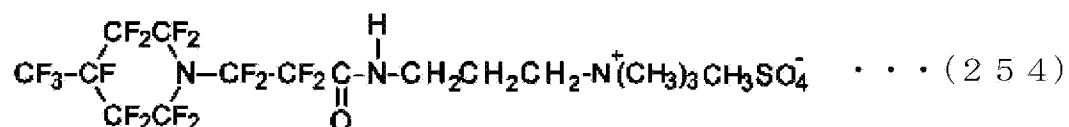
[0304] [化256]



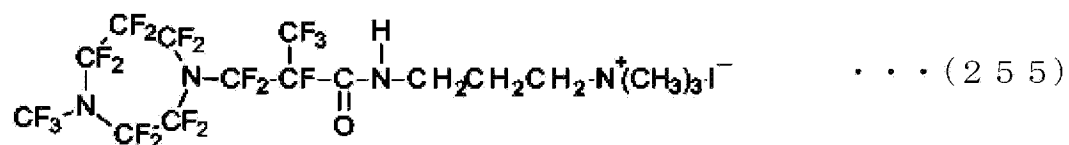
[0305] [化257]



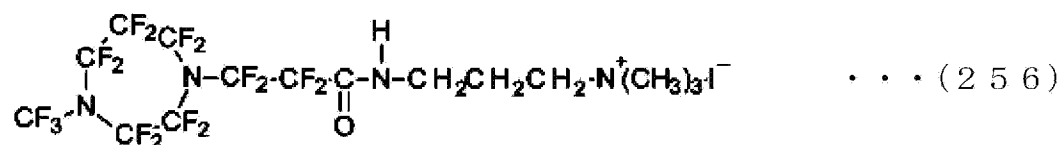
[0306] [化258]



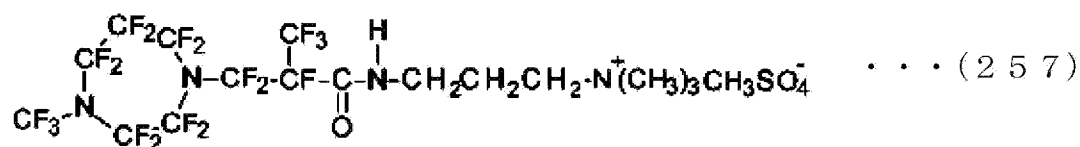
[0307] [化259]



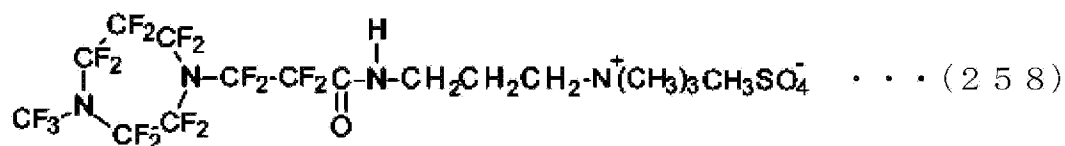
[0308] [化260]



[0309] [化261]



[0310] [化262]

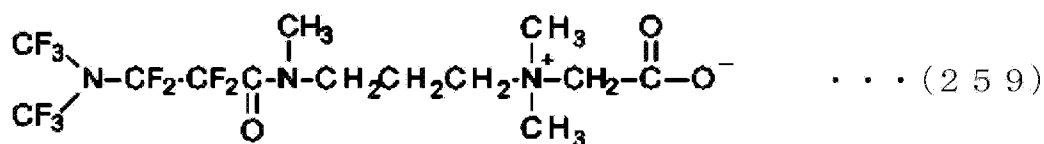


[0311] (両性型)

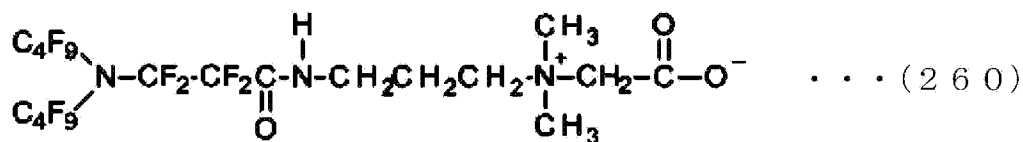
親水性付与基Xが両性型である場合、上記Xは、末端に、カルボキシベタイン型の「 $-\text{N}^+\text{R}^8\text{R}^9(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2^-$ 」、スルホベタイン型の「 $-\text{N}^+\text{R}^8\text{R}^9(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3^-$ 」、アミノオキシド型の「 $-\text{N}^+\text{R}^8\text{R}^9\text{O}^-$ 」又はホスホベタイン型の「 $-\text{OPO}_3^-(\text{CH}_2)_n\text{N}^+\text{R}^8\text{R}^9\text{R}^{10}$ 」(nは1～5の整数、 $\text{R}^8$ 及び $\text{R}^9$ は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、 $\text{R}^{10}$ は水素原子または炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のアルキレン基)を有する。ここで、炭素数が10以下であれば、親水撥油性を損なうことがないために好ましい。

[0312] ここで、親水性賦与基Xが両性型である場合、上記式(1)又は上記式(2)で示される、直鎖状の含窒素フッ素系化合物の構造の具体例としては、例えば、下記式(259)～(309)の構造が挙げられる。

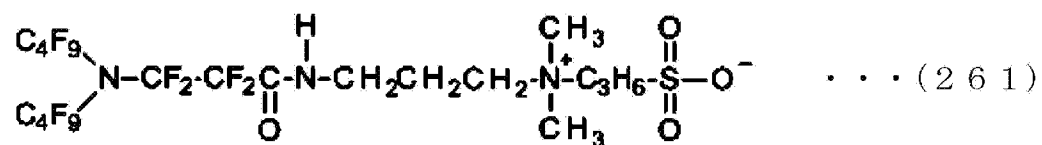
[0313] [化263]



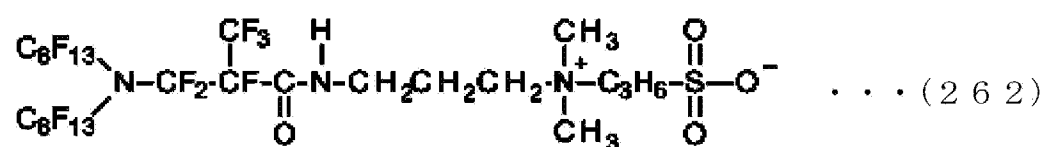
[0314] [化264]



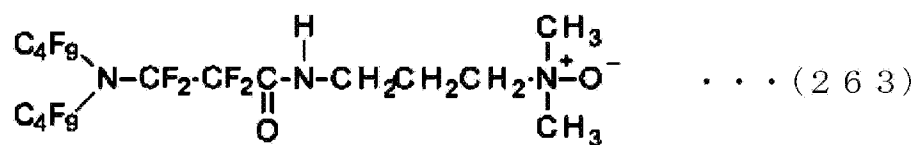
[0315] [化265]



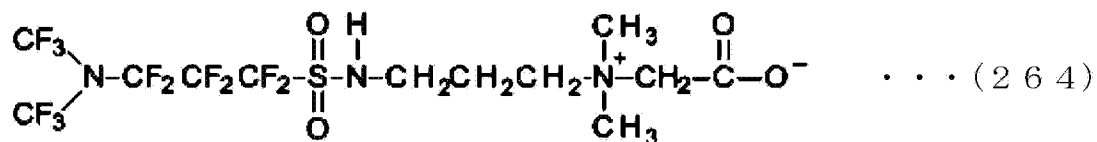
[0316] [化266]



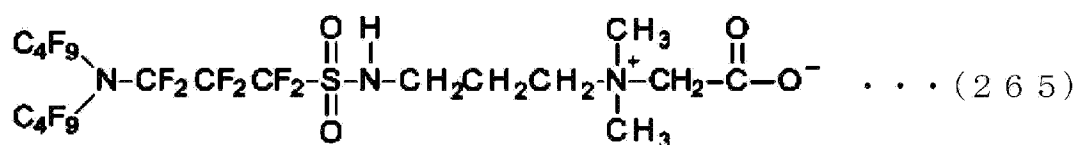
[0317] [化267]



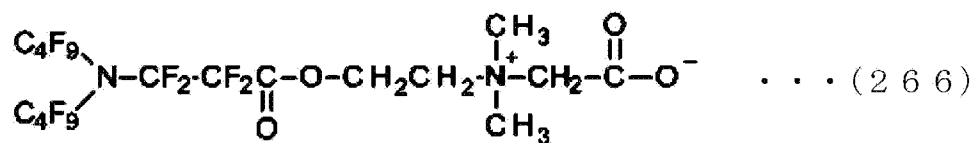
[0318] [化268]



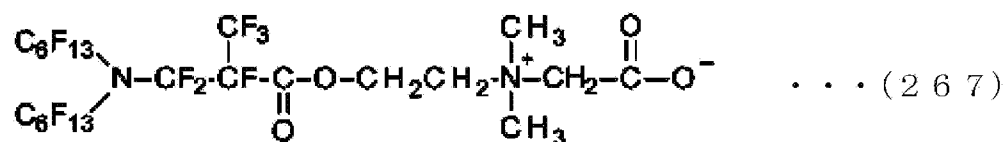
[0319] [化269]



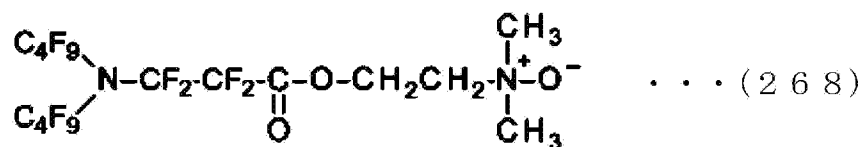
[0320] [化270]



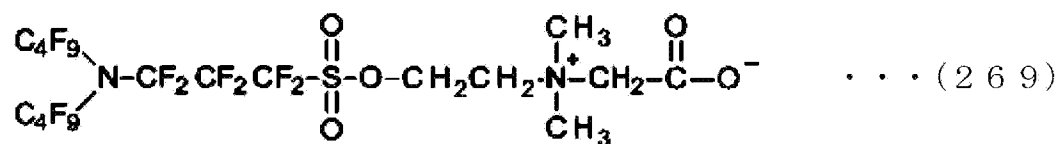
[0321] [化271]



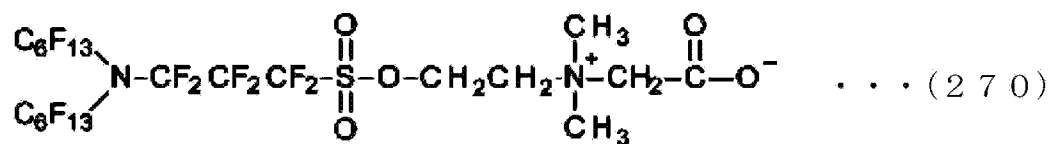
[0322] [化272]



[0323] [化273]

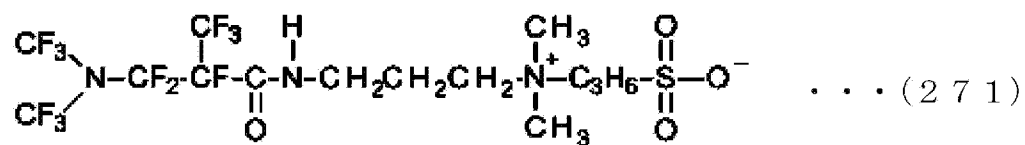


[0324] [化274]

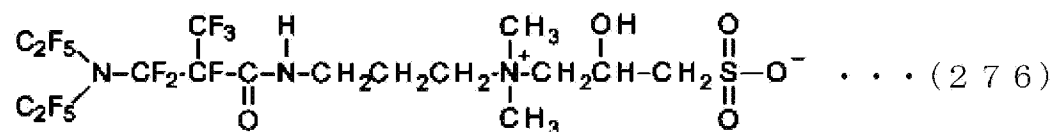


[0325]

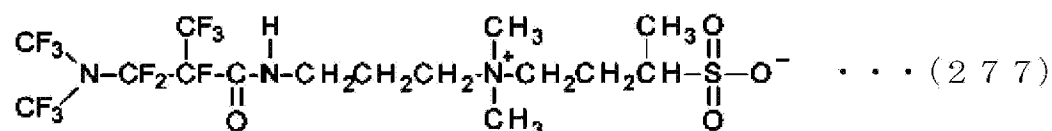
[化275]



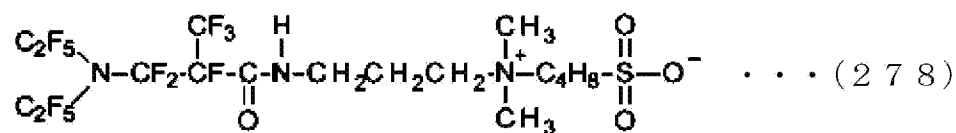
[化280]



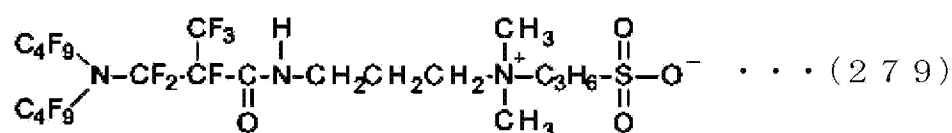
[0331] [化281]



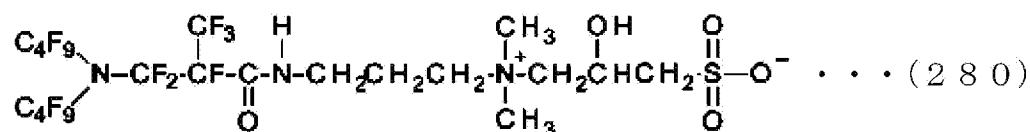
[0332] [化282]



[0333] [化283]



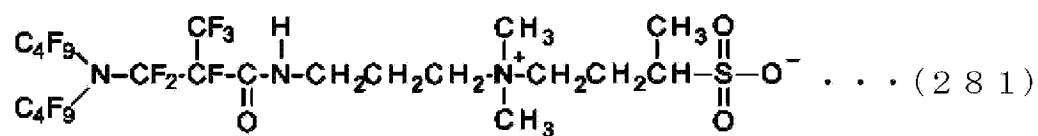
[0334] [化284]



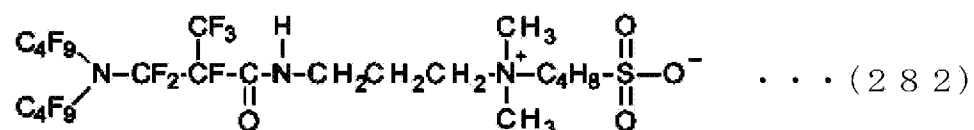
[0335]



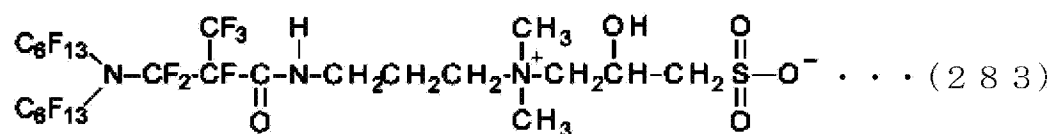
[化285]



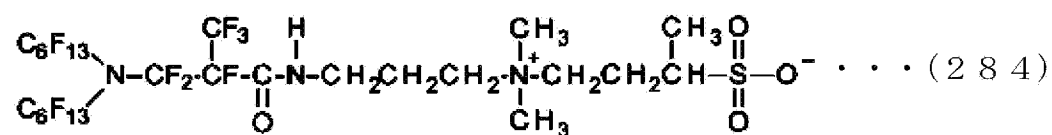
[0336] [化286]



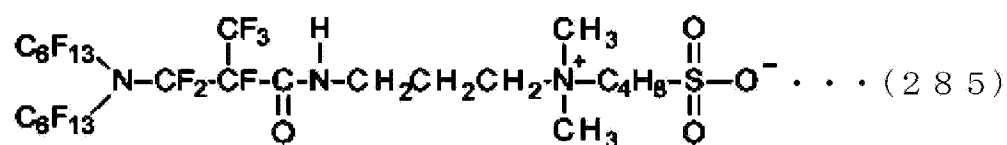
[0337] [化287]



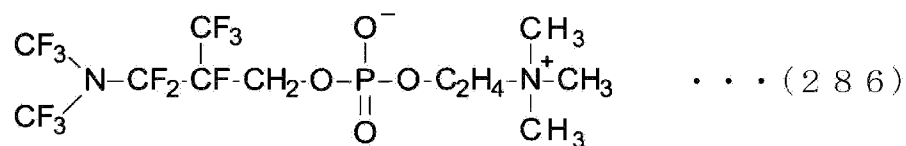
[0338] [化288]



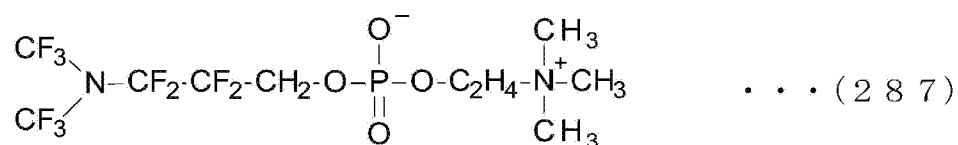
[0339] [化289]



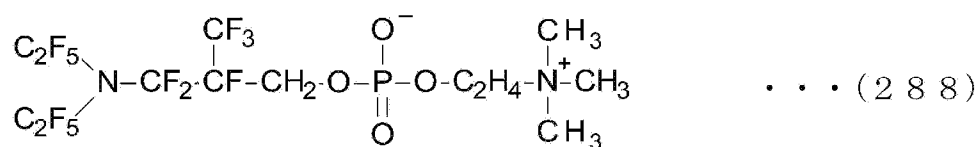
[0340] [化290]



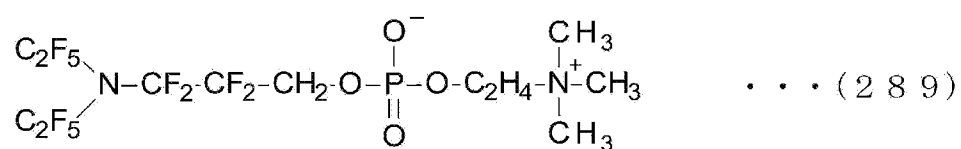
[0341] [化291]



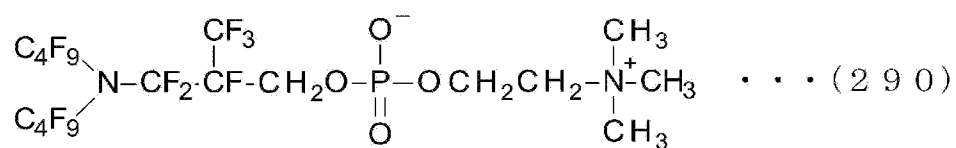
[0342] [化292]



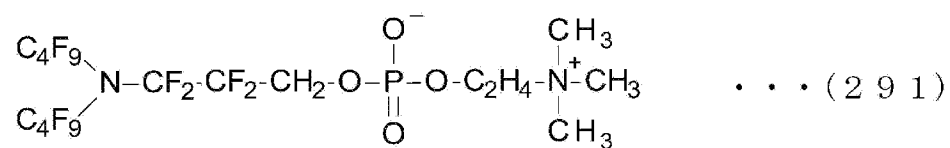
[0343] [化293]



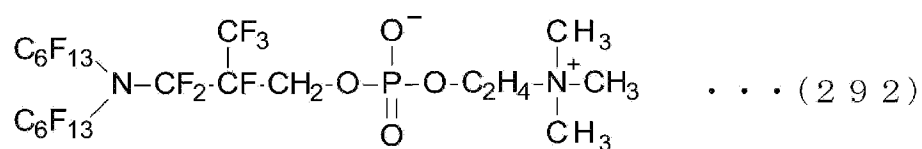
[0344] [化294]



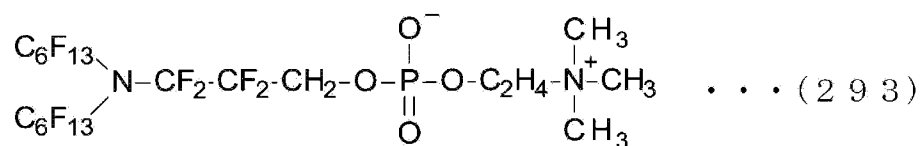
[0345] [化295]



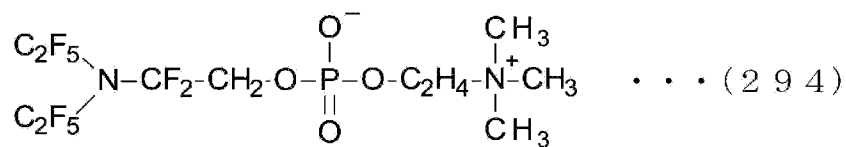
[0346] [化296]



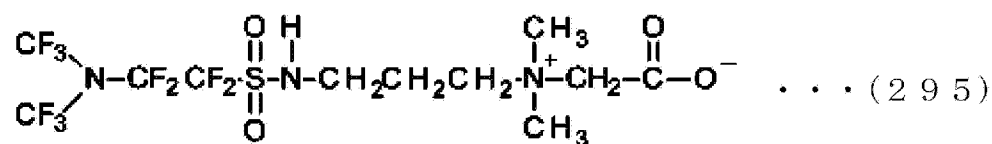
[0347] [化297]



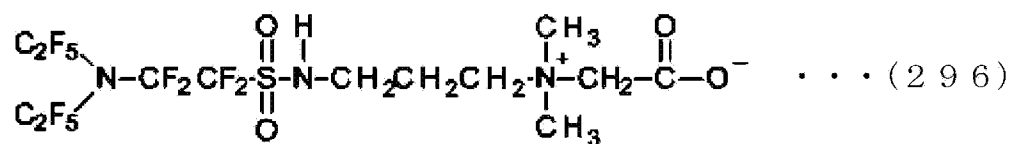
[0348] [化298]



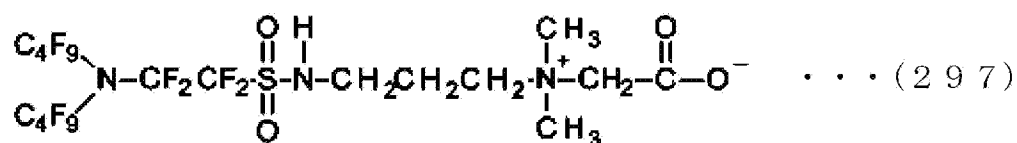
[0349] [化299]



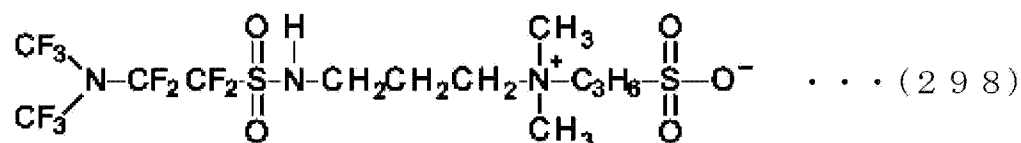
[0350] [化300]



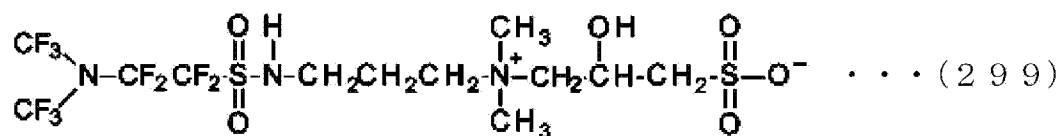
[0351] [化301]



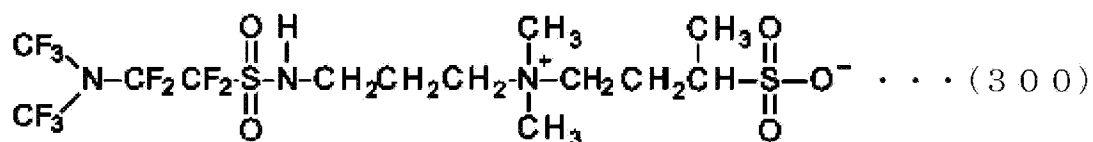
[0352] [化302]



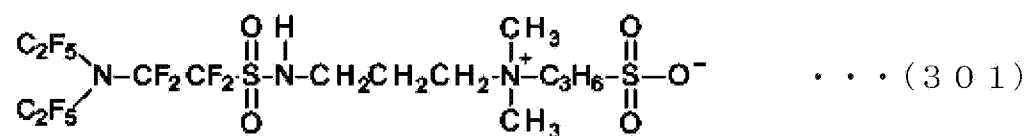
[0353] [化303]



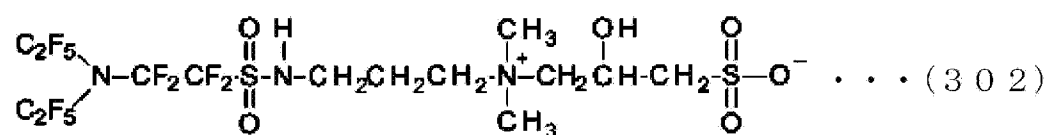
[0354] [化304]



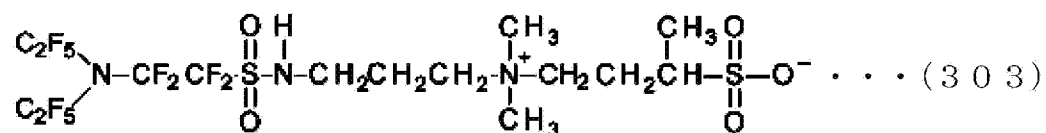
[0355] [化305]



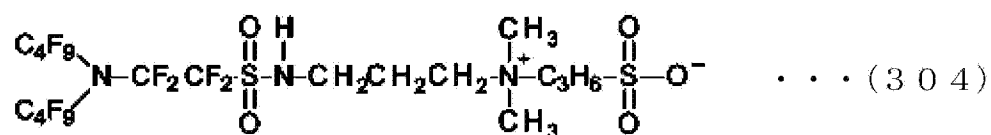
[0356] [化306]



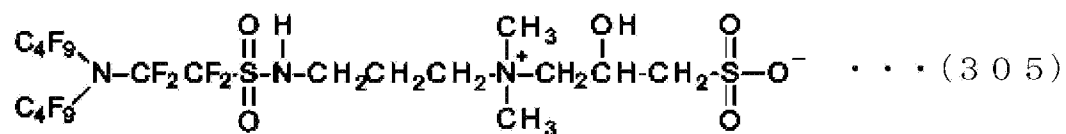
[0357] [化307]



[0358] [化308]

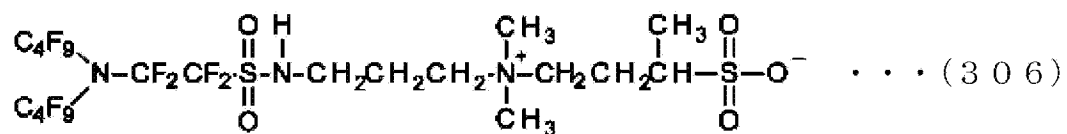


[0359] [化309]

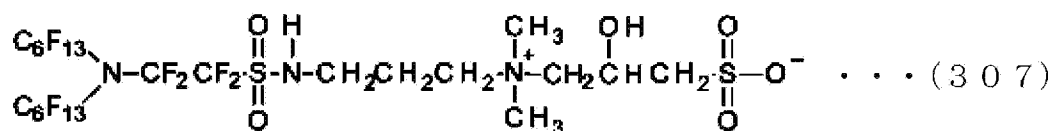


[0360]

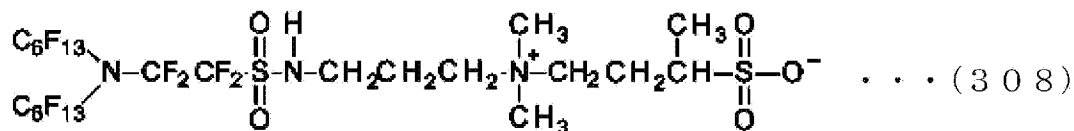
[化310]



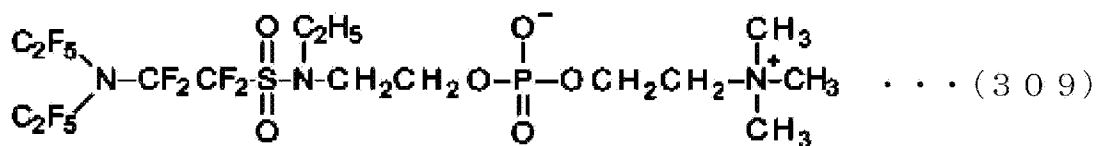
[0361] [化311]



[0362] [化312]



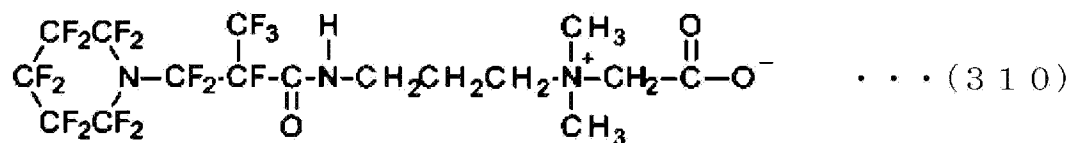
[0363] [化313]



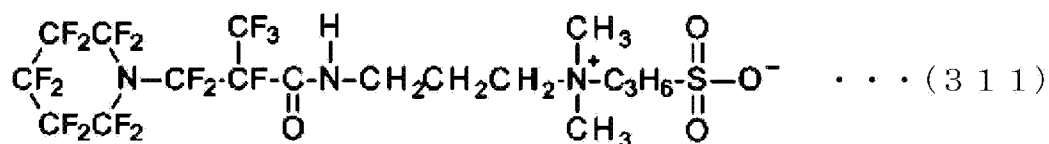
[0364] これに対して、上記式(3)又は上記式(4)で示される、環状の含窒素フッ素系化合物の構造の具体例としては、例えば、下記式(310)～(375)の構造が挙げられる。

[0365]

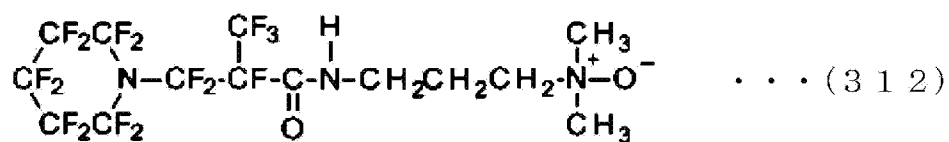
[化314]



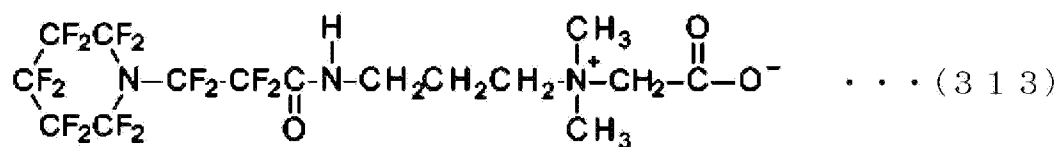
[0366] [化315]



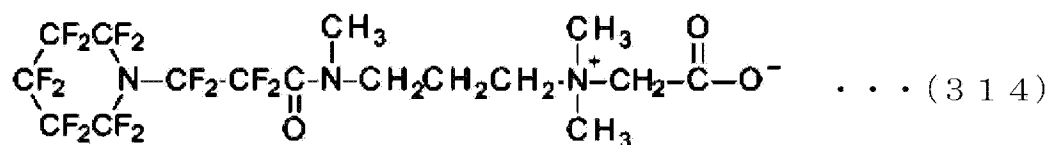
[0367] [化316]



[0368] [化317]

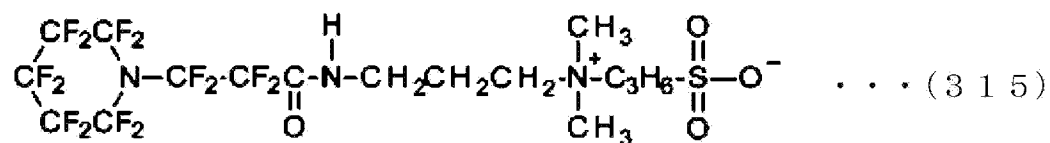


[0369] [化318]

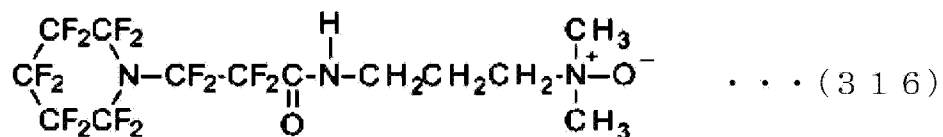


[0370]

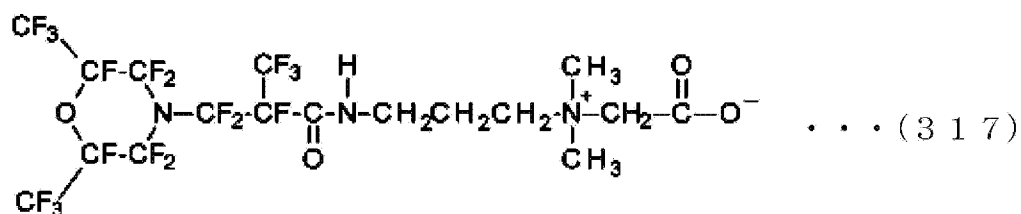
[化319]



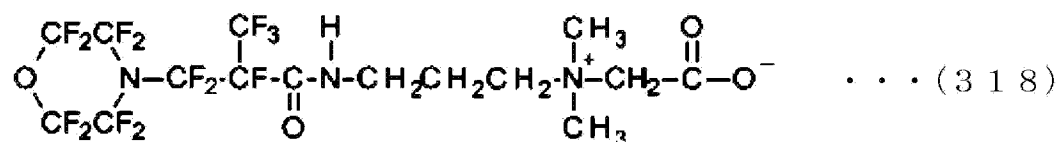
[0371] [化320]



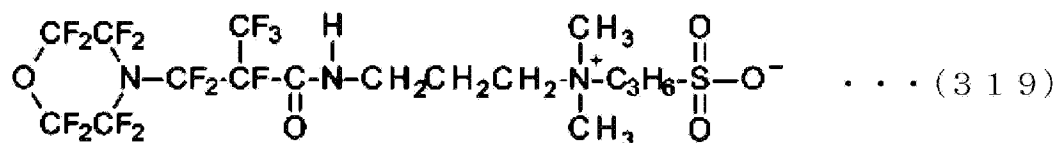
[0372] [化321]



[0373] [化322]

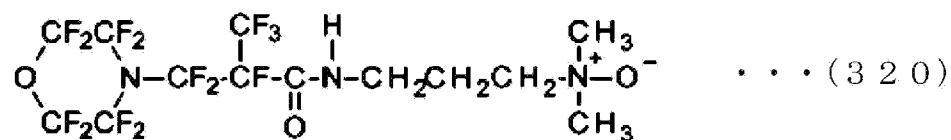


[0374] [化323]

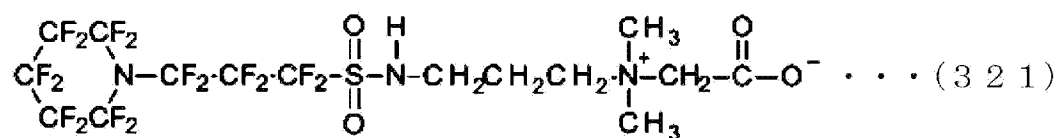




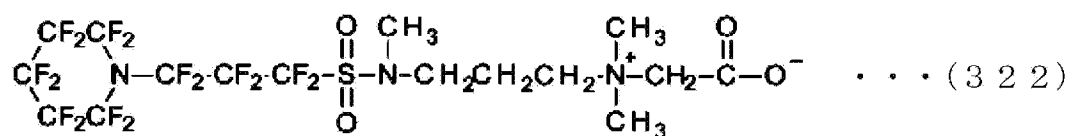
[0375] [化324]



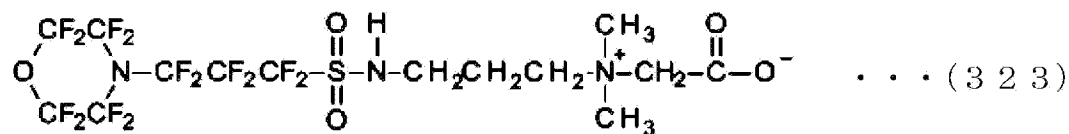
[0376] [化325]



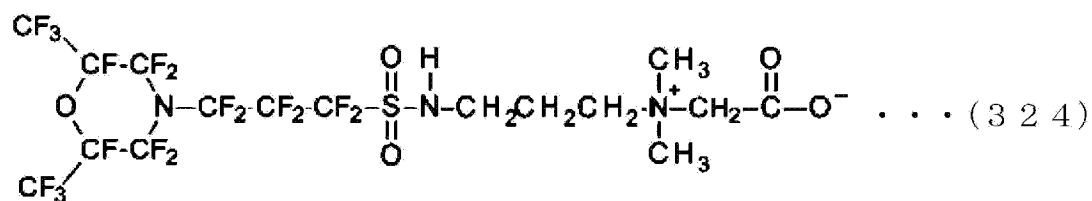
[0377] [化326]



[0378] [化327]

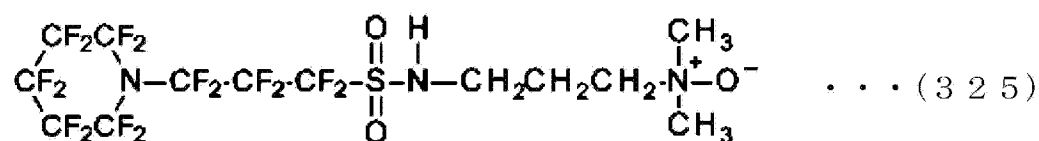


[0379] [化328]

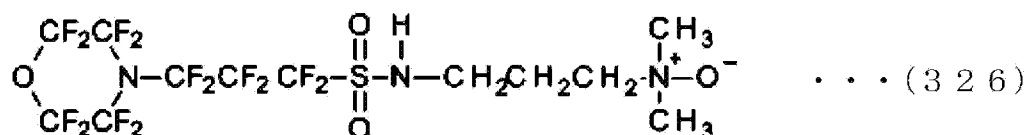


[0380]

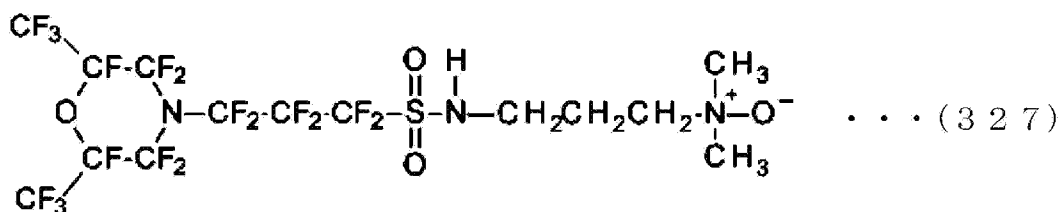
[化329]



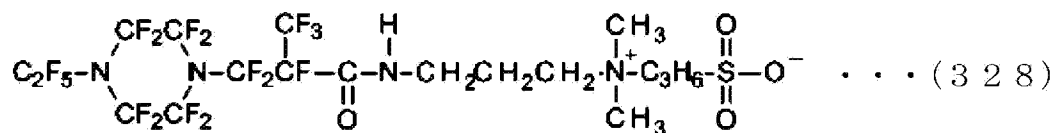
[0381] [化330]



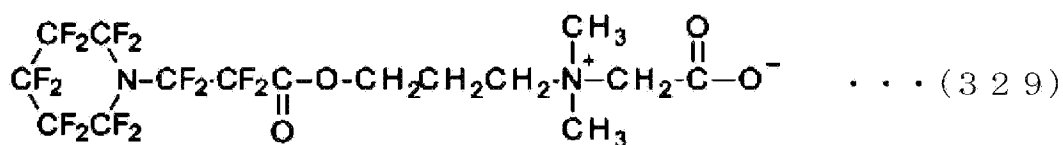
[0382] [化331]



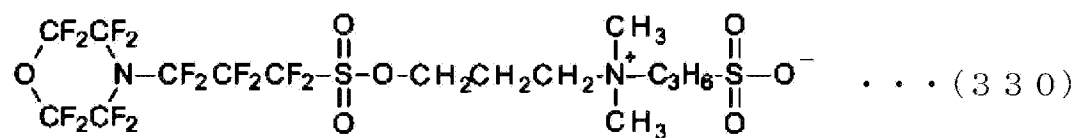
[0383] [化332]



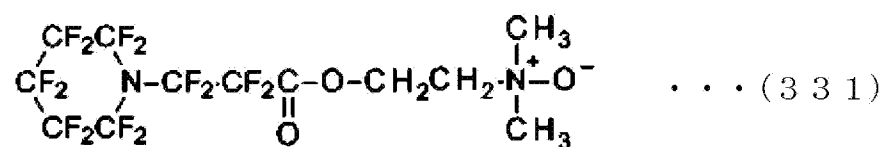
[0384] [化333]



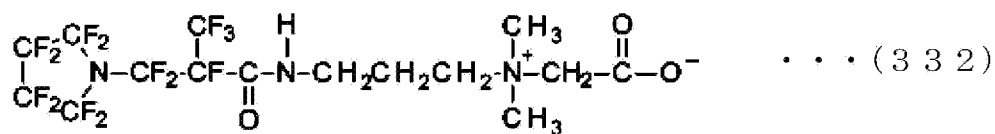
[0385] [化334]



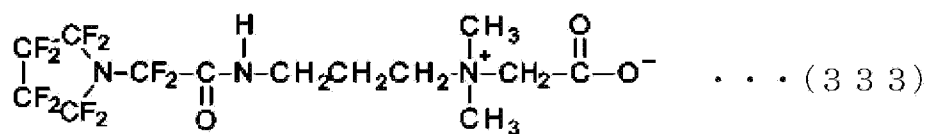
[0386] [化335]



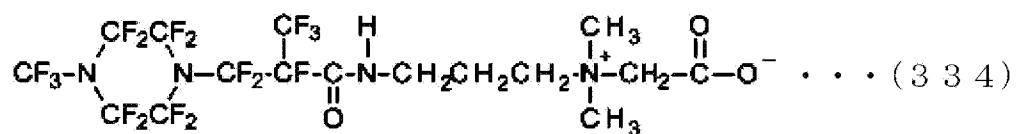
[0387] [化336]



[0388] [化337]

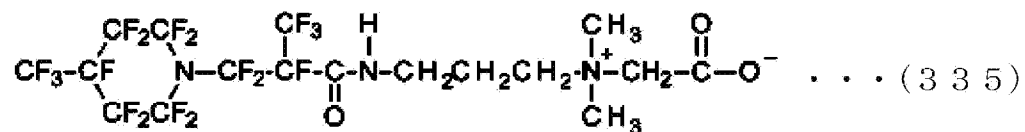


[0389] [化338]

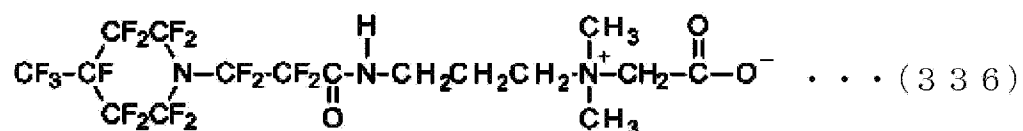


[0390]

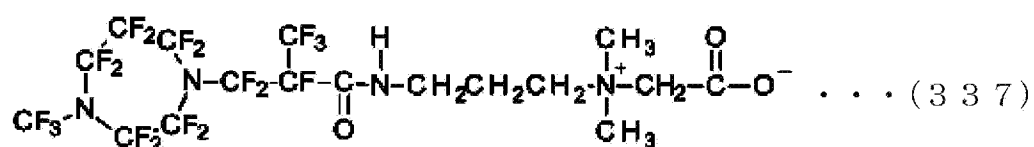
[化339]



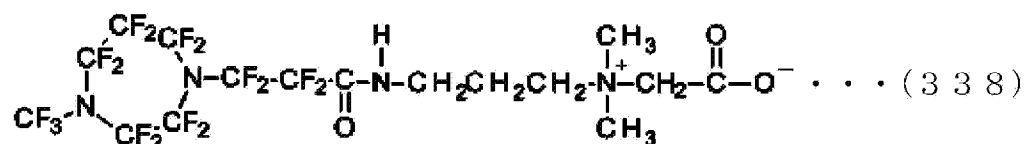
[0391] [化340]



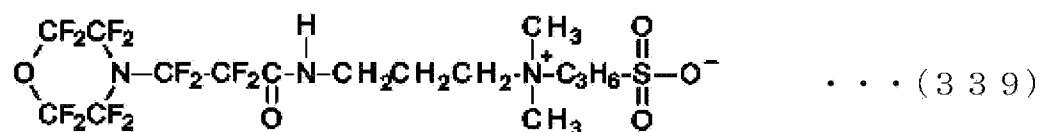
[0392] [化341]



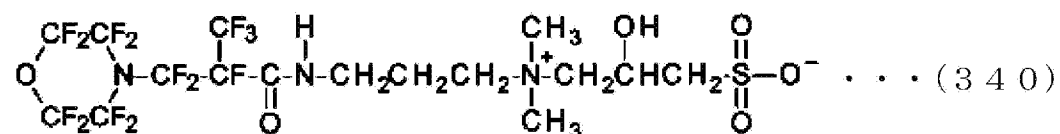
[0393] [化342]



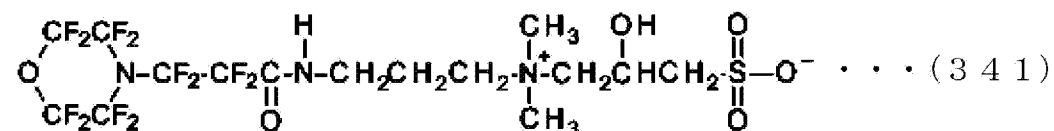
[0394] [化343]



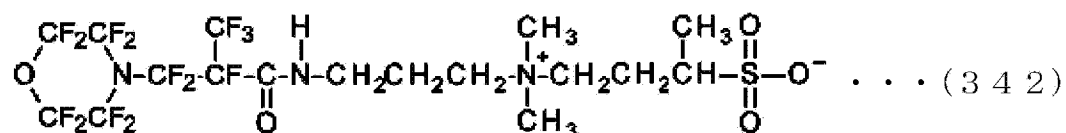
[0395] [化344]



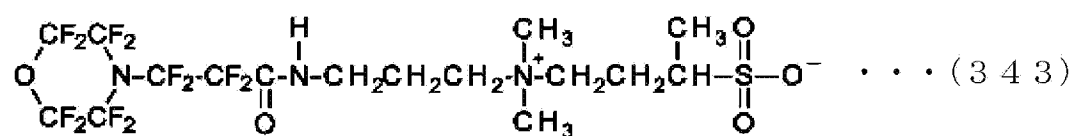
[0396] [化345]



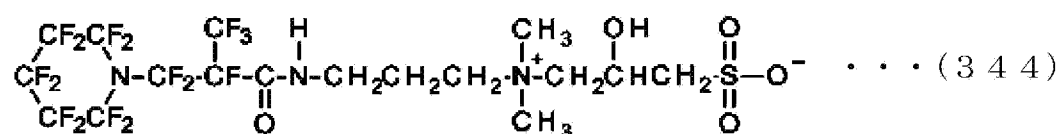
[0397] [化346]



[0398] [化347]

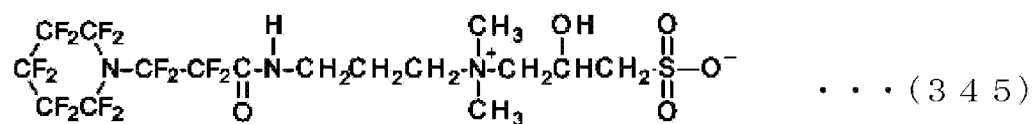


[0399] [化348]

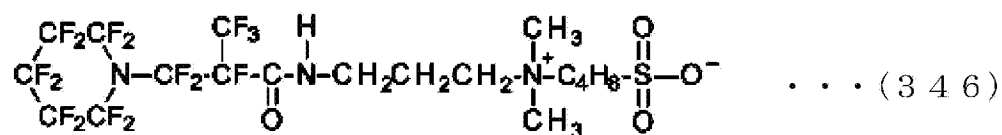


[0400]

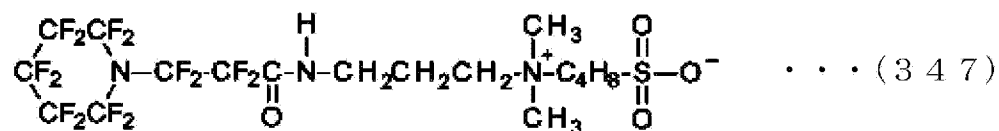
[化349]



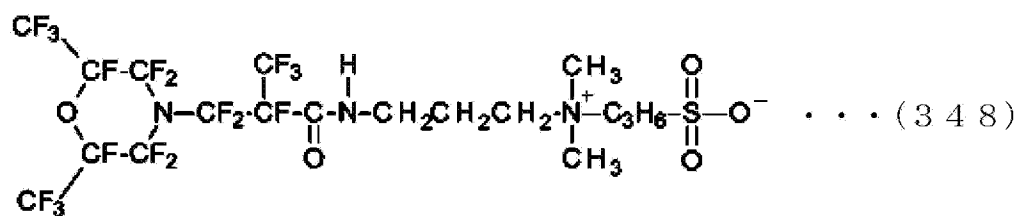
[0401] [化350]



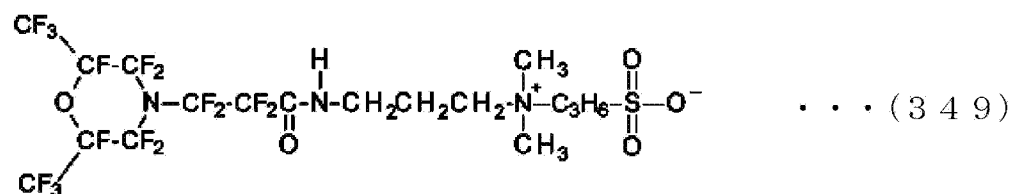
[0402] [化351]



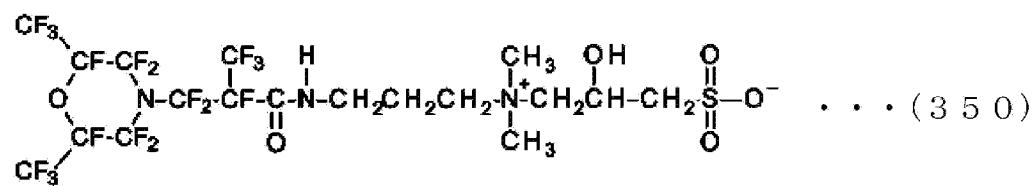
[0403] [化352]



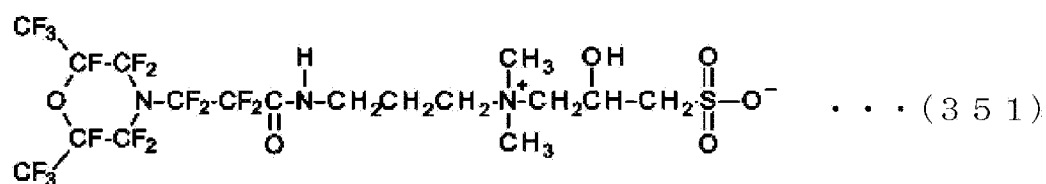
[0404] [化353]



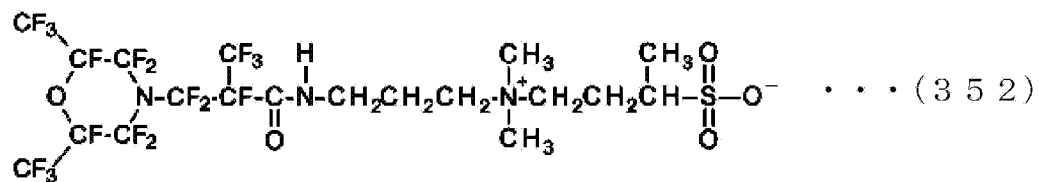
[0405] [化354]



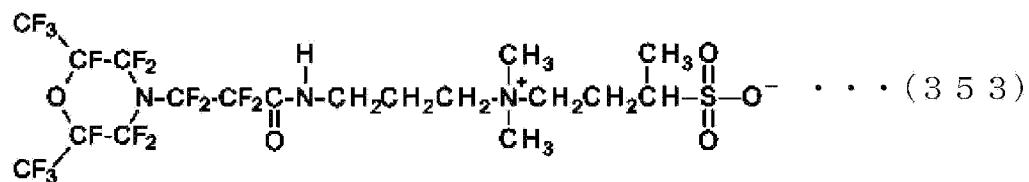
[0406] [化355]



[0407] [化356]

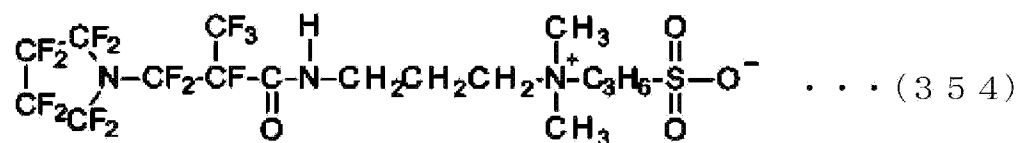


[0408] [化357]

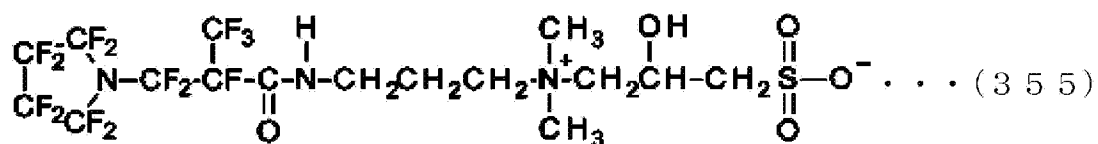


[0409]

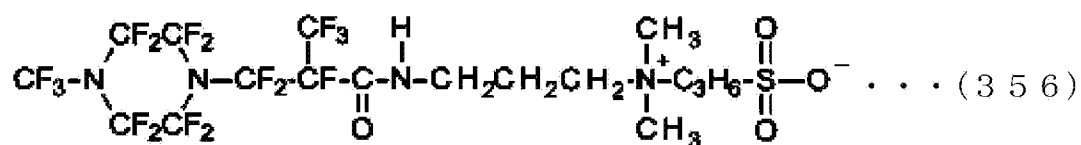
[化358]



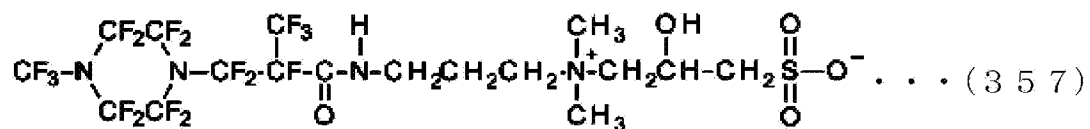
[0410] [化359]



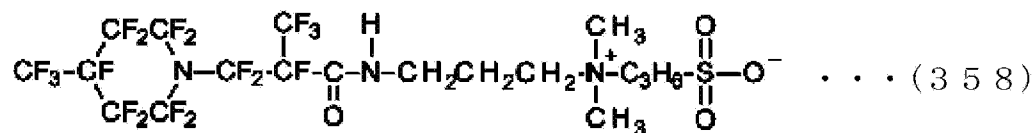
[0411] [化360]



[0412] [化361]

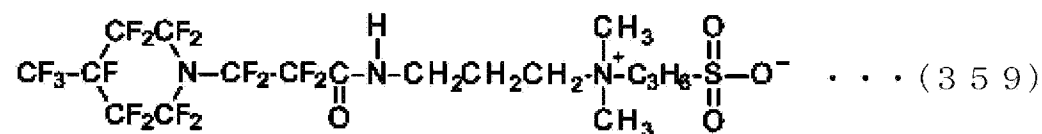


[0413] [化362]

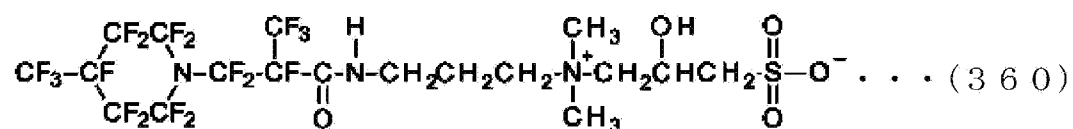




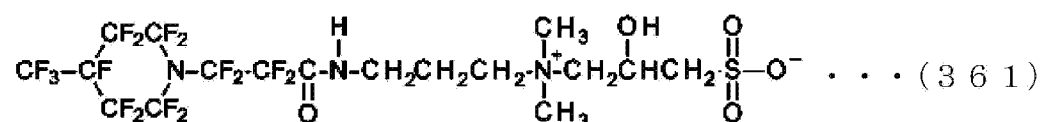
[0414] [化363]



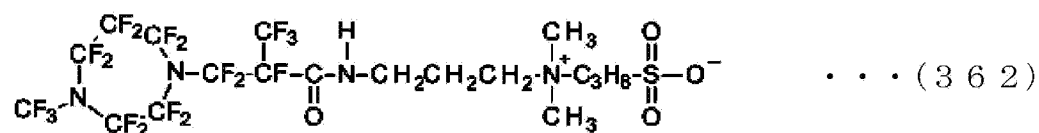
[0415] [化364]



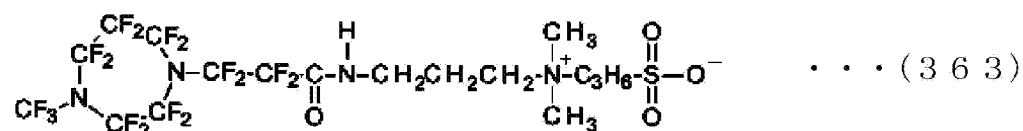
[0416] [化365]



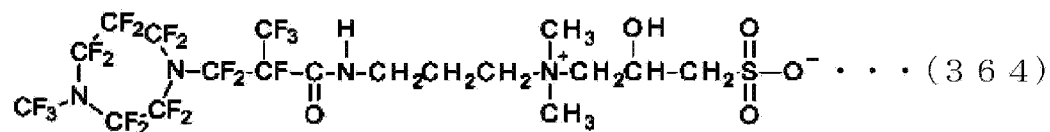
[0417] [化366]



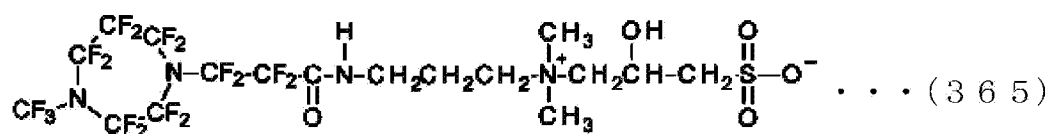
[0418] [化367]



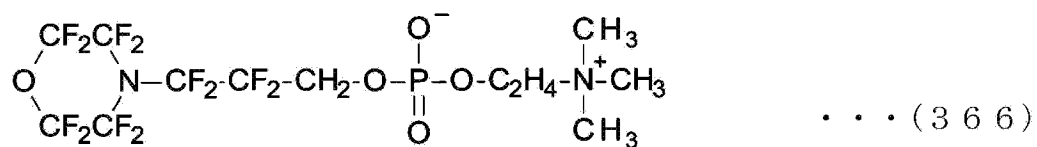
[0419] [化368]



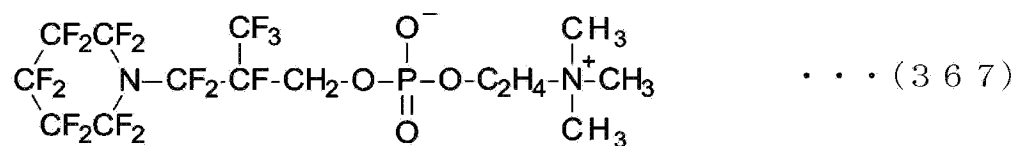
[0420] [化369]



[0421] [化370]

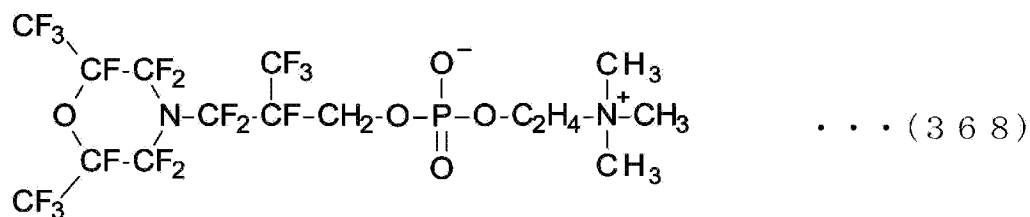


[0422] [化371]

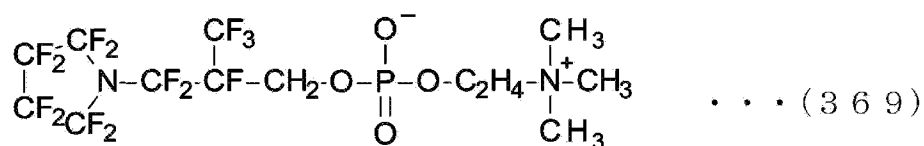


[0423]

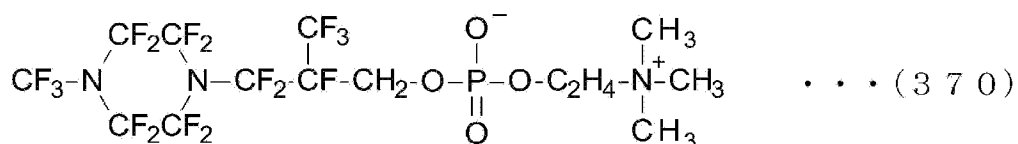
[化372]



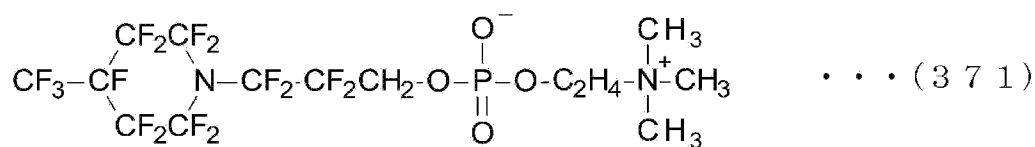
[0424] [化373]



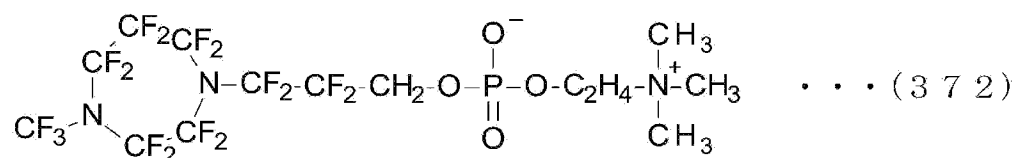
[0425] [化374]



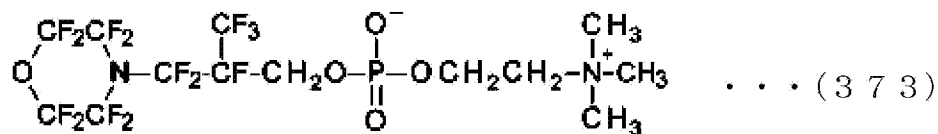
[0426] [化375]



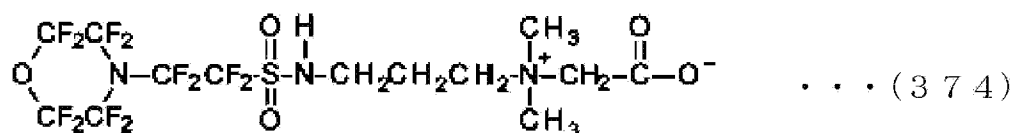
[0427] [化376]



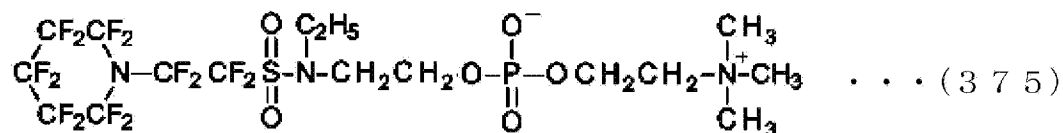
[0428] [化377]



[0429] [化378]



[0430] [化379]



[0431] なお、上述した本実施形態の表面被覆材に適用可能な（A）含窒素フッ素系化合物の構造の具体例は一例であって、本発明の技術範囲は上記具体例に限定されるものではない。すなわち、本実施形態に適用可能な（A）含窒素フッ素系化合物は、含窒素ペルフルオロアルキル基からなる撥油性賦与基と、アニオン型、カチオン型及び両性型のいずれかの親水性賦与基と、を分子中に少なくともそれぞれ1以上有していればよい。

[0432] また、上述した（A）含窒素フッ素系化合物は、夫々単独で親水撥油性を充分発揮するが、実用環境は、酸、アルカリ、油等を含み千差万別であり、実用的な耐久性を加味した場合、含窒素フッ素系化合物を適宜組み合わせて、実際環境に対する耐久性を高めることが、望ましい。

[0433] なお、本発明の表面被覆材は、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。例えば、上述した本実施形態に適用可能な（A）含窒素フッ素系化合物の構造の具体例においては、含窒素ペルフルオロアルキル基からなる撥油性賦与基として、式（1）及び式（2）中に示す $Rf^1$ 及び $Rf^2$ が対称である場合について説明したが、これに限定されるものではなく、非対称であってもよい。

[0434] また、上記（A）含窒素フッ素系化合物は、分子中に同一又は異なる撥油性賦与基を2以上有していてもよい。さらに、分子中に撥油性賦与基を2以上有する場合、分子の両末端に設けられていてもよいし、分子鎖中に設けられていてもよい。

[0435] また、上記（A）含窒素フッ素系化合物は、分子中に同一又は異なる親水性賦与基を2以上有していてもよい。

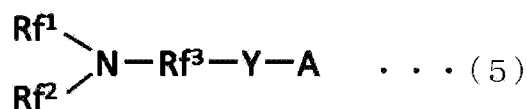
[0436] また、上記（A）含窒素フッ素系化合物は、連結基中に同一又は異なる結合を2以上有していてもよい。さらに、連結基がポリマー型である場合、ユニットの繰り返し数や結合順序は特に限定されない。

[0437] 次に、本実施形態の表面被覆材に適用可能な（A）含窒素フッ素系化合物の製造方法について説明する。

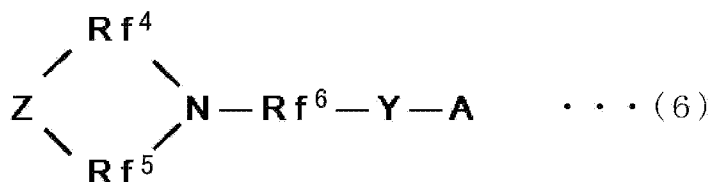
本実施形態に適用可能な（A）含窒素フッ素系化合物の製造方法は、下記式（5）又は（6）で示される含窒素ペルフルオロアルキル基を有するカルボン酸ハロゲン化物又はスルホン酸ハロゲン化物を原料として、上記式（1）～（4）に示す含窒素フッ素系化合物を製造する。より具体的には、下記式（5）で示される含窒素ペルフルオロアルキル基を有するカルボン酸ハロゲン化物又はスルホン酸ハロゲン化物を原料として、上記式（1）又は上記式（2）に示す含窒素フッ素系化合物を製造する。また、下記式（6）で示される含窒素ペルフルオロアルキル基を有するカルボン酸ハロゲン化物又はスルホン酸ハロゲン化物を原料として、上記式（3）又は上記式（4）に示す含窒素フッ素系化合物を製造する。

[0438]

[化380]



[0439] [化381]



[0440] ここで、上記式(5)中、 $\text{Rf}^1$ 、 $\text{Rf}^2$ 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岐状のペルフルオロアルキル基である。また、 $\text{Rf}^3$ は、炭素数1～6であって、直鎖状又は分岐状のペルフルオロアルキレン基である。

$\text{Rf}^1$ 及び $\text{Rf}^2$ は、それぞれ同一または互いに異なる、炭素数1～4であって直鎖状又は分岐状のペルフルオロアルキル基であることが好ましい。また、 $\text{Rf}^3$ は、炭素数1～4であって、直鎖状又は分岐状のペルフルオロアルキレン基であることが好ましい。

[0441] また、上記式(6)中、 $\text{Rf}^4$ 、 $\text{Rf}^5$ 及び $\text{Rf}^6$ 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岐状のペルフルオロアルキレン基である。

$\text{Rf}^4$ 、 $\text{Rf}^5$ 及び $\text{Rf}^6$ は、それぞれ同一または互いに異なる、炭素数1～4であって直鎖状又は分岐状のペルフルオロアルキレン基であることが好ましい。

また、Zは、酸素原子、窒素原子、 $\text{CF}_2$ 基及びCF基のいずれかを含む。また、Zが窒素原子又はCF基を含む場合、Zから分岐したペルフルオロア

ルキル基が当該Zに結合していてもよい。

[0442] また、上記式(5)及び(6)中、Yは、CO又はSO<sub>2</sub>である。

さらに、上記式(5)及び(6)中、A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。

[0443] なお、本実施形態に適用可能な(A)含窒素フッ素系化合物の製造方法は、上記式(1)～(4)中に示すXの種類により異なる製造方法となる。以下に、場合分けして説明する。

[0444] (アニオン型の場合)

まず、上記式(1)又は上記式(3)に示す含窒素フッ素系化合物を製造する場合について説明する。

上記式(5)又は上記式(6)に示す原料のうち、YがCOの場合(カルボン酸系の場合)は水溶液化したM(OH)<sub>m</sub>(MはLi, Na, K, Ca, Mg, Al等、mは、Li, Na, K等1価カチオンの場合は1、Ca, Mg等2価カチオンの場合は2、Al等3価カチオンの場合は3)へ、YがSO<sub>2</sub>の場合(スルホン酸系の場合)は水溶液化したM(OH)<sub>m</sub>(MはLi, Na, K, R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>N<sup>+</sup>, Ca, Mg, Al等、mは、Li, Na, K等1価カチオンの場合は1、Ca, Mg等2価カチオンの場合は2、Al等3価カチオンの場合は3、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は水素原子またはそれぞれ独立した炭素数1～20までの直鎖もしくは分岐状のアルキル基)へ、それぞれ滴下して中和反応させた後に乾固し、目的物が可溶かつ副生するM(A)、M(A)<sub>2</sub>またはM(A)<sub>3</sub>が不溶の溶媒を用いて乾固して得た個体から目的物を抽出し、さらにこの抽出溶媒を乾固することにより、目的物を得ることができる。必要に応じて、この塩を硫酸等の酸を用いてカルボン酸またはスルホン酸に変換し、蒸留した後に再度M(OH)<sub>m</sub>で所望の塩にすることで、高純度化することも可能である。

[0445] 次に、上記式(2)又は上記式(4)に示す含窒素フッ素系化合物を製造する場合について説明する。

具体的には、例えば、撥油性付与基(含窒素ペルフルオロアルキル基)と

アニオン型の親水性付与基との間に、アミド結合を有する連結基Rを導入する場合、先ず、含窒素ペルフルオロアルキルカルボニルフルオリド又はスルホニルフルオリドと、アミノアルキルカルボン酸やアミノフェニルスルホン酸とを反応させて、次に、水酸化アルカリと反応させることにより、アミド結合を有するカルボン酸又はスルホン酸のアルカリ金属塩が得られる。

[0446] また、例えば、撥油性付与基（含窒素ペルフルオロアルキル基）とアニオン型の親水性付与基との間に、エステル結合を有する連結基Rを導入する場合、先ず、含窒素ペルフルオロアルキルカルボニルフルオリド又はスルホニルフルオリドと、ヒドロキシフェニル有機酸とを反応させて、次に、水酸化アルカリと反応させることにより、エステル結合を有するカルボン酸又はスルホン酸のアルカリ金属塩が得られる。

[0447] また、例えば、撥油性付与基（含窒素ペルフルオロアルキル基）とアニオン型の親水性付与基との間に、エーテル結合を有する連結基Rを導入する場合、先ず、含窒素ペルフルオロアルキルカルボニルフルオリドを水素化アルミニウムリチウム（ $\text{LiAlH}_4$ ）や水素化ホウ素ナトリウム（ $\text{NaBH}_4$ ）で還元して、含窒素ペルフルオロアルキル基を持つアルコールを生成する。次いで、 $t$ -ブトキシカリウム等でカリウムアルコラートにしてから、ハロゲン化有機酸の金属塩と反応させることにより、エーテル結合を持つカルボン酸のアルカリ金属塩が得られる。

[0448] （カチオン型の場合）

具体的には、例えば、上記式（5）又は上記式（6）に示す原料のうち、含窒素ペルフルオロアルキルカルボニルフルオリド又はスルホニルフルオリドと、 $N,N$ -ジアルキルアミノアルキレンアミンとをアミド結合させて末端第3級アミンにした後、ヨウ化メチル（ $\text{CH}_3\text{I}$ ）や臭化メチル（ $\text{CH}_3\text{Br}$ ）、ジメチル硫酸（ $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ ）等のアルキル化剤によって第4級化することにより、カチオン型の親水性付与基を有する含窒素フッ素系化合物が得られる。

[0449] また、例えば、上記式（5）又は上記式（6）に示す原料のうち、含窒素



ペルフルオロアルキルカルボニルフルオリド又はスルホニルフルオリドと、  
N, N-ジアルキルアミノアルキレンアルコールとをエーテル結合させて末端第3級アミンにした後、ヨウ化メチル ( $\text{CH}_3\text{I}$ ) や臭化メチル ( $\text{CH}_3\text{Br}$ )、ジメチル硫酸 ( $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ ) 等のアルキル化剤によって第4級化することにより、カチオン型の親水性付与基を有する含窒素フッ素系化合物が得られる。

[0450] (両性型の場合)

具体的には、例えば、カルボキシベタイン型の場合、先ず、上記式 (5) 又は上記式 (6) に示す原料のうち、含窒素ペルフルオロアルキルカルボニルフルオリド又はスルホニルフルオリドと、N, N-ジアルキルアミノアルキレンアミンとをアミド結合させて、または、N, N-ジアルキルアミノアルキレンアルコールとエーテル結合させて、末端第3級アミンにした後、モノクロル酢酸ナトリウムと反応させることにより、両性型の親水性付与基を有する含窒素フッ素系化合物が得られる。

[0451] また、例えば、スルホベタイン型の場合、上述したように末端第3級アミンにした後、1, 3-プロパンスルホン等に代表される環状スルホン酸エステル化合物と反応させることにより、両性型の親水性付与基を有する含窒素フッ素系化合物が得られる。

[0452] また、例えば、アミノオキシド型の場合、上述したように末端第3級アミンにした後、過酸化水素と反応させることにより、両性型の親水性付与基を有する含窒素フッ素系化合物が得られる。

[0453] また、例えば、ホスホベタイン型の場合、含窒素ペルフルオロカルボニルフルオリドを還元してアルコール体にしたもの、又は、含窒素ペルフルオロアルキルスルホニルフルオリドをアミノアルコールでスルホンアミド化して末端に水酸基を導入したものを、例えばトリメチルアミン等の塩基の存在下でオキシ塩化リンと反応させて、含窒素ペルフルオロアルキル基を有するジクロロリン酸エステルを得る。次に、得られた含窒素ペルフルオロアルキル基を有するジクロロリン酸エステルをブロモエタノールと反応させ、次いで

炭酸銀触媒下でトリメチルアミンを反応させて四級アンモニウム塩とし、最後に加水分解することにより、両性型の親水性付与基を有する含窒素フッ素系化合物が得られる。

[0454] (B) 親水性基を有する樹脂

本実施形態の表面被覆材に適用可能な(B)親水性基を有する樹脂としては、親水性基を有するものであれば、特に限定されるものではない。

[0455] ここで、親水性基とは、例えば、水酸基( $-OH$ )、スルホン基( $-SO_3H$ )、カルボキシル基( $-COOH$ )、硫酸エステル基( $-OSO_3H$ )、アミノ基( $-NH_2$ )、第四級アンモニウム塩( $-NR_3$ ;  $R$ =アルキル基)等が挙げられる。

[0456] また、樹脂としては、限定されるものでないが、親水性基を有する単重合体、親水性基を有する共重合体、酸やアルカリ、フッ素ガス等による化学的処理やプラズマ処理等によって親水性基が導入された樹脂等が挙げられる。

[0457] 具体的には、熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー、熱硬化性樹脂、UV硬化性樹脂等があり、例えば、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、シリコン系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、アクリルポリオール系樹脂、ポリエステルポリオール系樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂、熱可塑性アクリル樹脂等の熱可塑性樹脂や、エポキシ樹脂、フェノール樹脂や熱硬化性アクリル樹脂等の熱硬化性樹脂等が挙げられる。

[0458] これらの中でも基材への密着性や表面被覆材と水素結合をもたらす水酸基を有する樹脂が好ましく、具体的には、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、セルロース等の多糖類、及びそれらの誘導体等が挙げられる。

[0459] なお、親水性基を有する樹脂としては、これらのうちいずれか一種を単独で用いてもよいし、二種以上を混合したものをを用いてもよい。

[0460] また、親水性基を有する樹脂は、架橋剤により架橋してもよい。架橋剤に

よって樹脂を架橋することにより、例えば、表面被覆材を塗膜用途で用いた際の耐久性が向上する等の効果が得られる。

[0461] 架橋剤としては、特に限定されるものではなく、目的に応じて適宜選択することができる。具体的には、例えば、エポキシ化合物、イソシアネート化合物、アルデヒド化合物、アルデヒド化合物、紫外線架橋型化合物、脱離基含有化合物、カルボン酸化合物、ウレア化合物などが挙げられる。

[0462] 本実施形態の表面被覆材において、(A) 含窒素フッ素系化合物と (B) 親水性基を有する樹脂との組合せは、特に限定されるものではないが、(A) 含窒素フッ素系化合物と (B) 親水性基を有する樹脂の有する電荷又はイオン性基に応じて適宜選択することが好ましい。

[0463] また、本実施形態の表面被覆材において、(A) 含窒素フッ素系化合物と (B) 親水性基を有する樹脂との質量組成比は、特に限定されるものではなく、親水撥油性の特性値や、上記特性の持続性に応じて適宜選択することができる。具体的には、(A) 含窒素フッ素系化合物と (B) 親水性基を有する樹脂との質量組成比は、0.2～99.8対99.8～0.2の範囲が好ましい。より望ましくは1.0～98.0対99.0～2.0が好ましく、さらに望ましくは10～50対90～50の範囲が好ましい。ここで、含窒素フッ素系化合物の質量組成比が0.2以上であると、親水撥油性が充分得られるために好ましい。

[0464] (C) 溶媒

本実施形態の表面被覆材は、溶媒を含む。溶媒としては (A) 含窒素フッ素系化合物及び (B) 親水性基を有する樹脂のいずれか一方又は両方を溶解可能なものが好ましい。このような溶媒としては、水、有機溶媒又は水と有機溶媒との混合溶媒が挙げられる。また、有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、IPA、テトラヒドロフラン、ヘキサン、クロロホルム、トルエン、酢酸エチル、DMSO、DMF、アセトン、フッ素系溶剤などが挙げられる。特に、乾燥が容易で使用しやすく、また環境影響等の観点から、水やメタノール、エタノール、IPAなどのアルコール類、又は水と

アルコールとの混合物が好ましい。また、これら溶媒と相溶性のある溶媒を混合することも可能である。例えばテトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤、ヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶剤、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶剤、トルエン等の芳香族炭化水素系溶剤、酢酸エチル等のエステル系溶剤、アセトン等のケトン系溶剤、ヘキサフルオロキシレン等のフッ素系溶剤などが挙げられる。

[0465] ここで、表面被覆材において、(A) 含窒素フッ素系化合物と、(C) 溶媒との質量組成比は、0.2～50.0対99.8～50.0の範囲が好ましく、1.0～30.0対99.0～70.0の範囲がより好ましい。表面被覆材中の(A) 含窒素フッ素系化合物の質量組成比が0.2以上であると、処理した際に基材全体を充分親水撥油化できるために好ましい。一方、表面被覆材中の(A) 含窒素フッ素系化合物の質量組成比が50.0以下であると、表面被覆材の溶液分散安定性に優れるために好ましい。塗布性や親水撥油性、あるいは生成物の耐久性を加味すると、表面被覆材中の(A) 含窒素フッ素系化合物と(C) 溶媒との質量組成比は、1.0～30.0対99.0～70.0の範囲が好ましい。

[0466] 本実施形態の表面被覆材は、(A) 含窒素フッ素系化合物と、(B) 親水性基を有する樹脂と、(C) 溶媒に加えて、任意の他の成分を含んでもよい。他の成分としては、(D) 無機化合物を含むことが好ましい。

[0467] (D) 無機化合物

本実施形態の表面被覆材に適用可能な(D) 無機化合物としては、特に限定されるものではなく、具体的には、例えば、無機粒子や粘土鉱物、凝集剤が挙げられる。これらの無機化合物の中でも、電荷又はイオン性基を有する無機化合物がより好ましい。

[0468] 無機粒子としては、特に限定されるものではなく、具体的には、例えば、ヒュームドシリカ、コロイダルシリカ、ムライト、アルミナ、ゼオライト等が挙げられる。また、無機粒子としては、これらのうちいずれか一種を単独で用いてもよいし、二種以上の混合物を用いてもよい。

なお、無機粒子は、一次粒子の凝集体であってもよい。

[0469] 粘土鉱物としては、特に限定されるものではなく、具体的には、例えば、ベントナイト、有機ベントナイト、スメクタイト、カオリナイト等が挙げられる。また、粘土鉱物としては、これらのうちいずれか一種を単独で用いてもよいし、二種以上の混合物を用いてもよい。

[0470] 凝集剤としては、特に限定されるものではなく、具体的には、例えば、ポリ塩化アルミニウム、ポリ硫酸第二鉄等が挙げられる。また、凝集剤としては、これらのうちいずれか一種を単独で用いてもよいし、二種以上の混合物を用いてもよい。さらに、これらの凝集剤を水に溶解させて液状化させたものを用いてもよい。

[0471] さらに、本実施形態の表面被覆材は、（A）含窒素フッ素系化合物と、（B）親水性基を有する樹脂と、（C）溶媒とを含むため、ろ紙や不織布、カートリッジフィルター等の基材の表面に固着処理することによって、より優れた油水分離性能を得ることができる。なお、基材への固着は、表面被覆材に含まれる溶媒を蒸発させることにより可能である。また、後述する樹脂やガラス質を用いることで、基材への密着性を高めることができる。

[0472] 本実施形態の表面被覆材によって形成した塗布膜の親水性及び撥油性は、接触角測定（液滴法）によって評価することができる。

[0473] 接触角測定は、本実施形態の表面被覆材をバーコーターNo. 3を用いてPETフィルムに塗布し、乾燥により溶媒を除去して塗布膜を形成する。

[0474] 次いで、この塗布膜の上に、水及びn-ヘキサデカンを滴下し、塗布膜と液滴との接触角をそれぞれ測定する。なお、接触角は、市販の測定装置（例えば、協和界面科学社製、「Drop Master DM-701」）を用いて測定することができる。具体的には、シリンジにイオン交換水を準備し、静止状態で水が膜表面に触れた後の1000msec後の接触角（単位： $^{\circ}$ （度）、 $1^{\circ} = (\pi / 180) \text{ rad}$ ）を $\theta / 2$ 法により解析した値を水の接触角とすることができる。また、シリンジにn-ヘキサデカンを準備し、接触角を測定し、同様に解析した値を油の接触角とすることができる。

[0475] 接触角測定の結果、塗布膜に対する水の接触角が $40^{\circ}$ 以下かつn-ヘキサデカンの接触角が $40^{\circ}$ 以上である場合に、本実施形態の表面被覆材によって形成した塗布膜が親水撥油性を有することができる。

[0476] なお、接触角測定（液滴法）において、水及びn-ヘキサデカンの滴下方法としては、下記の条件を用いて行う。

[0477] （接触角測定）

滴下容量： $2\mu\text{L}$ ／滴（水）

滴下容量： $2\mu\text{L}$ ／滴（n-ヘキサデカン）

測定温度：室温（ $22\pm 1^{\circ}\text{C}$ ）

[0478] 本実施形態の表面被覆材は、（A）含窒素フッ素系化合物と、（B）親水性基を有する樹脂と、（C）溶媒と、を主成分として含む構成である。親水撥油特性を示す含窒素フッ素系化合物は水に対して難溶性となっているが、実用環境を想定した場合に耐久性が充分でないことも考えられる。このため、（A）含窒素フッ素系化合物を樹脂中に分散、あるいは溶解し、固定化することにより、（A）含窒素フッ素系化合物の水に対する溶出を大幅に低減することができる。したがって、本実施形態の表面被覆材によれば、親水撥油性に起因する防汚性能や油水分離性能等の効果を持続させることができる（すなわち、耐久性に優れる）。

[0479] 表面被覆材には、含窒素フッ素系化合物と上記樹脂とが複合化された親水撥油複合体（後述する）を用いてもよいし、上記親水撥油複合体を形成する際の、溶媒に含窒素フッ素系化合物及び上記樹脂（あるいはそのモノマー成分）をそれぞれ溶解又は分散させた溶液状態のものを用いてもよい。溶液状態のものを用いた場合では、溶媒成分が蒸発する過程で含窒素フッ素系化合物と上記樹脂との複合体が形成される。

[0480] 本実施形態の表面被覆材においては、含窒素フッ素系化合物と親水性基を有する樹脂および溶媒との質量組成比が $0.1\sim 49.9$ 対 $0.1\sim 49.9$ 対 $50.0\sim 99.8$ の範囲であることが好ましい。

[0481] また、表面被覆材には、基材への密着性を高める他に、特性の持続性およ

び耐久性を向上させるために、さらに任意成分として他の結合剤を添加することが好ましい。

[0482] 結合剤としては、具体的には、例えば、無機ガラスが挙げられる。無機ガラスとしては、具体的には、例えば、化学式  $[R^{14}Si(OR^{15})_3]$  で示されるトリアルコキシシラン、化学式  $[Si(OR^{16})_4]$  ( $R^{14} \sim R^{16}$  はそれぞれ独立した炭素数 1 ～ 6 までのアルキル基) で示されるテトラアルコキシシラン等のシラン化合物や、水ガラス等が挙げられる。これらの中でも、水ガラスは、耐久性の向上効果が高いために好ましい。

[0483] 表面被覆材を形成するための混合方法としては、ボールミル、ロールミル、サンドミル、ペイントシェーカー、ホモジナイザー、インペラー式攪拌機、超音波分散機、マグネチックスターラーなど、表面被覆材の構成成分が水または有機溶媒中に分散又は溶解できる方法であれば特に限定されるものではない。

[0484] また、表面被覆材には、特性の持続性および耐久性を向上させるために、さらに任意成分として無機粒子を添加することが好ましい。無機粒子としては、上述したものをを用いることができる。

[0485] なお、表面被覆材は、含窒素フッ素系化合物と溶媒、結合剤の他に、顔料や導電付与剤、レベリング剤、流動性改善剤、界面活性剤、難燃剤、導電付与剤、防カビ剤等の親水撥油以外の機能を付与するために、添加剤を任意成分としてさらに含んでもよい。

[0486] <塗布膜>

上述した表面被覆材を用いることにより、基材の表面の少なくとも一部を塗布膜によって被覆することができる。この塗布膜において、親水撥油複合体を構成する (A) 含窒素フッ素系化合物と (B) 親水性基を有する樹脂との質量組成比は、0.2 ～ 99.9 対 99.8 ～ 0.1 の範囲であることが好ましい。ここで、含窒素フッ素系化合物の質量組成比が 0.2 以上であると、十分な親水撥油性が得られるために好ましい。基材との密着性や塗布膜の耐久性を加味すると、2 ～ 98 対 98 ～ 2 の範囲がより好ましく、10 ～

90対90～10の範囲が特に好ましい。

[0487] 塗布膜の形成方法としては、具体的には、例えば、基材の表面の少なくとも一部に上述した表面被覆材を塗布し、溶剤を除去するために乾燥処理することにより、基材の表面の少なくとも一部に塗布膜を形成することができる。

[0488] 基材としては、特に限定されないが、ガラス、プラスチック、金属、セラミックス、ステンレス、アルミニウム、木、石、セメント、コンクリート、繊維、布帛、紙、皮革、それらの組合せ、それらの構造体、積層体等を用いることができる。

[0489] 塗布工程において、基材の表面への塗布方法としては、特に限定されるものではない。具体的には、例えば、表面被覆材中に基材を浸漬する浸漬法、スプレー、刷毛、ローラなど塗布手段を使用する、あるいは印刷手法を用いる方法などが挙げられる。

[0490] 形成工程において、塗膜の乾燥処理の条件としては、表面被覆材に含まれる溶媒の種類や含有量などによっても異なるが、例えば、常温で1～24時間の乾燥や、基材に影響を与えない程度での加熱による乾燥が挙げられる。

[0491] 上述した塗布膜の用途としては、水等の速乾性が期待される部材、防汚効果が期待される部材、防曇効果、油除去性が期待される部材等への応用が挙げられる。

[0492] 水等の速乾性が期待される、より具体的な用途としては、建材、外壁や屋根のような建物外装、建物内装、窓枠、窓ガラス、自動車、鉄道車両、航空機、船舶、自転車、オートバイのような乗物の外装及び塗装、機械装置や物品の外装、防塵カバー及び塗装、看板、交通標識、各種表示装置、広告塔、道路用防音壁、鉄道用防音壁、橋梁、ガードレールの外装及び塗装、トンネル内装及び塗装、碍子、太陽電池カバー、太陽熱温水器集熱カバー、熱交換器用放熱フィン、ビニールハウス、車両用照明灯のカバー、住宅設備、便器、浴槽、洗面台、照明器具、照明カバー、台所用品、食器、食器洗浄器、食器乾燥器、流し、調理レンジ、キッチンフード、換気扇、及び上記物品表面



に貼付させるためのフィルム等が挙げられる。

[0493] 防汚効果が期待される、より具体的な用途としては、建材では、外壁や屋根のような建物外装、建物内装、窓枠、窓ガラス、看板、交通標識、防音壁、自動車、鉄道車両、航空機、船舶、自転車、オートバイのような乗物の外装及び塗装、機械装置や物品の外装、防塵カバー及び塗装、各種表示装置、広告塔、道路用防音壁、鉄道用防音壁、橋梁、ガードレールの外装及び塗装、トンネル内装及び塗装、碍子、太陽電池カバー、太陽熱温水器集熱カバー、ビニールハウス、車両用照明灯のカバー、住宅設備、便器、浴槽、洗面台、照明器具、照明カバー、台所用品、食器、食器洗浄器、食器乾燥器、流し、調理レンジ、キッチンフード、換気扇等が挙げられる。また、光学部材では、タッチパネルのカバーガラスやカバーシート、アイコンシートや画面保護フィルム、光ディスク等が挙げられる。特に食堂や台所用品等の油汚染に対する除去性については、秀逸な特性を有する。さらに、これらの物品の表面に貼付させるためのフィルム等が挙げられる。雪国用屋根材、アンテナ、送電線等への適用も可能であり、その際は、着雪防止性にも優れた特性が得られる。

[0494] 防曇効果が期待される、より具体的な用途としては、自動車用及び建材用のガラス、車両用バックミラー、浴室用鏡、洗面所用鏡、道路鏡のような鏡、メガネレンズ、光学レンズ、写真機レンズ及びこれらの物品の表面に貼付させるためのフィルム等が挙げられる。

[0495] <親水撥油複合体>

次に、本実施形態の親水撥油複合体について説明する。

本実施形態の親水撥油複合体とは、（A）含窒素フッ素系化合物と、（B）親水性基を有する樹脂とが、水素結合やイオン結合により複合化したものである。

[0496] 本実施形態の親水撥油複合体の製造方法は、先ず、溶媒に、含窒素フッ素系化合物及び親水性基を有する樹脂（又はそのモノマー）を溶解又は分散させて複合液（すなわち、上述した「表面被覆材」）を得る。次いで、得られ

た複合液（表面被覆材）を乾燥させて塗工液の溶媒成分を除去する（必要がある場合には、さらに硬化させる）。上記乾燥（あるいは硬化）の過程で、含窒素フッ素系化合物と親水性基を有する樹脂との複合体を得ることができる。

この親水撥油複合体において、親水撥油複合体を構成する（A）含窒素フッ素系化合物と（B）親水性基を有する樹脂との質量組成比は、0.2～99.8対99.8～0.2の範囲であることが好ましい。ここで、含窒素フッ素系化合物の質量組成比が0.2以上であれば、十分な親水撥油性が得られるために好ましい。

[0497] なお、複合体の形成の際に用いる有機溶媒としては、特に限定されるものではないが、（A）含窒素フッ素系化合物及び（B）親水性基を有する樹脂のいずれか一方又は両方を溶解可能なものが好ましい。このような有機溶媒としては、（乾燥が容易で使用しやすく、また環境影響等の観点から、水やメタノール、エタノール、IPAなどのアルコール類、又は水とアルコールとの混合物が好ましい。また、これら溶媒と相溶性のある溶媒を混合することも可能である。例えばテトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤、ヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶剤、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶剤、トルエン等の芳香族炭化水素系溶剤、酢酸エチル等のエステル系溶剤、アセトン等のケトン系溶剤、ヘキサフルオロキシレン等のフッ素系溶剤）等が挙げられる。

[0498] また、含窒素フッ素系化合物と親水性基を有する樹脂を押し出し法やロール法による練り込み等により混合する方法がある。また、複合液（表面被覆材）をスプレードライヤーでスプレー乾燥することにより、溶媒が除去され、粒子として親水撥油複合体を得ることもできる。

[0499] ここで、親水撥油複合体が粒子状である場合、粒子の最頻径が1～100  $\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。粒子の最頻径が1  $\mu\text{m}$ 未満であると、水の透過に時間が必要となる場合があるために好ましくない。一方、粒子の最頻径が100  $\mu\text{m}$ を超えると、油が粒子間隙を通過し始めるために好ましく

ない。これに対して、粒子の最頻径が上記範囲内であると、油の透過が起こらず、実用上適した範囲の通水速度となるために好ましい。

[0500] 親水撥油複合体は、さらに成形された樹脂成型品に加工できる。具体的には、例えば、フィルム、シート、糸、筐体などの射出成形品等が挙げられる。

[0501] 上述した親水撥油複合体の形成方法において、含窒素フッ素系化合物と逆のイオン性基を有する樹脂（又はそのモノマー）を添加することに留意する。ただし、含窒素フッ素系化合物が両性のイオンを有する場合にはどちらであっても良い。

[0502] ここで、上述した含窒素フッ素系化合物は水に難溶性であるが、水に分散させることが可能である。そして、含窒素フッ素系化合物を分散させた水に上記樹脂を加えた場合、含窒素フッ素系化合物の電荷と樹脂の電荷とが水素結合やイオン結合を形成して、含窒素フッ素系化合物と樹脂との複合化が起こる。その後、乾燥することにより、含窒素フッ素系化合物と上記樹脂との複合体を得ることができる。

[0503] 一方、含窒素フッ素系化合物が有機溶媒に溶解している場合、溶媒成分を蒸発させて、含窒素フッ素系化合物と上記樹脂との親水撥油複合体を得ることができる。この親水撥油複合体においては、実際の使用環境において、大気中の水分の影響等により、（A）含窒素フッ素系化合物および（B）上記樹脂ともに一部に電荷を帯びることで、より結合が強固になる。

[0504] 本実施形態の親水撥油複合体の製造方法によれば、（A）含窒素フッ素系化合物と、（B）イオン性基を有する樹脂とを簡便な方法によって確実に複合化させることにより、親水撥油複合体を得ることができる。

[0505] <油水分離濾材>

上述した表面被覆材で処理した、ろ紙や不織布、カートリッジフィルター、無機物や有機物の多孔質体や多孔質膜等に、水と油との混合液を流した場合、水はフィルター等を通過するのに対して油は通過できないために、重力のみで油と水とが分離可能な親水撥油性の分離膜やフィルター等（これらを

、「分離濾材」と総称する）として用いることができる。この分離膜及びフィルターは、例えば、石油採掘や流出油の回収の際に、水と油とを分離する油水分離膜や油水分離フィルター（すなわち、「油水分離濾材」）として使用することが可能である。

[0506] また、上述した油水分離濾材は、親水撥油性が付与されているため、油で汚染された有機分子や土泥類が付着し難く、優れた耐ファウリング性が得られる。また、逆圧洗浄等の物理処理によって付着した汚れが除去され易く、易洗浄性にも優れる。

[0507] 以上説明したように、本実施形態の表面被覆材によれば、分子中に含窒素ペルフルオロアルキル基からなる撥油性賦与基と、アニオン型、カチオン型及び両性型のいずれかの親水性賦与基とを有する化合物（含窒素フッ素系化合物）を含み、優れた親水撥油性を有する材料であるため、多種多様な用途に適用可能性を有する。

[0508] また、本実施形態の表面被覆材は、連続して結合している炭素数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。

[0509] また、本実施形態の表面被覆材は、含窒素フッ素系化合物と、親水性基を有する樹脂と溶媒とを主成分として含む構成となっている。このため、本実施形態の表面被覆材を各種用途に用い、水分のある実環境において使用した場合であっても、親水性及び撥油性を発現させる成分である含窒素フッ素系化合物が樹脂によって保持されるため、水への流出を抑制することができる。したがって、本実施形態の表面被覆材によれば、親水撥油性に起因する防汚性能や油水分離性能等の効果を持続させることができる。

[0510] また、本実施形態を含む塗布膜、油水分離濾材、親水撥油複合体は、含窒素フッ素系化合物と、親水性基を有する樹脂とが複合化された複合体を主成分として含むため、水分のある実環境において使用した場合であっても、親水性及び撥油性を発現させる成分である含窒素フッ素系化合物の水への流出を抑制することができる。したがって、親水撥油性に起因する防汚性能や油

水分離性能等の各種効果を持続させることができる。すなわち、優れた耐久性を有する。

[0511] 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

[0512] 以下、本発明の実施例を比較例と共に示す。なお、本発明はこれらの実施例に限定されない。

[0513] <含窒素フッ素系化合物の合成>

(合成例 1)

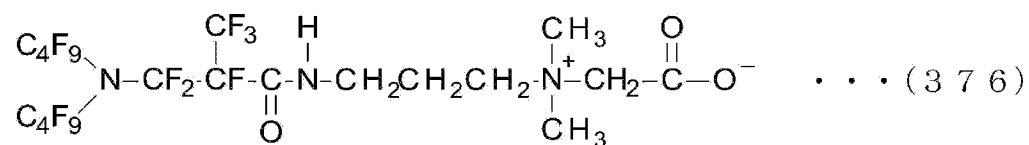
「2-[3-[ [ペルフルオロ(2-メチル-3-ジブチルアミノプロパノイル)] アミノ] プロピル-ジメチル-アンモニウム] アセテートの合成」

2-メチル-3-ジブチルアミノプロピオン酸メチルの電解フッ素化により得られたペルフルオロ(2-メチル-3-ジブチルアミノプロピオン酸)フルオリド 120 g を、ジメチルアミノプロピルアミン 39 g を IPE 溶媒 500 ml に溶解した溶液に、氷浴下滴下した。室温で 2 時間攪拌した後、ろ過を行い、ろ液の IPE 層を NaHCO<sub>3</sub> 水溶液と、NaCl 水溶液とで洗浄処理し、分液した後に水洗を行った。その後、IPE を留去し、さらに蒸留して、粗生成物として、 $(C_4F_9)_2NCF_2CF(CF_3)CONHC_3H_6N(CH_3)_2$  を 64 g 得た (収率 47%)。

次いで、得られた  $(C_4F_9)_2NCF_2CF(CF_3)CONHC_3H_6N(CH_3)_2$  を 8 g、エタノール中での攪拌下、モノクロル酢酸ナトリウムと一晚還流させ、ろ過、濃縮後、下記式 (376) に示すジメチルベタイン体を 9 g 得た (収率 99%)。

[0514]

[化382]



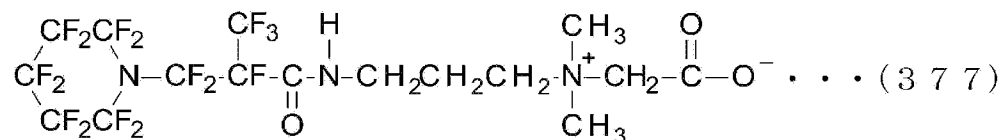
[0515] (合成例2)

「2- [3- [ [ペルフルオロ (2-メチル-3-ピペリジノプロパノイル) ] アミノ] プロピル-ジメチル-アンモニウム] アセテートの合成」

電解フッ素化により得られたペルフルオロ (2-メチル-3-ピペリジノプロピオン酸) フルオリド 20 g を、ジメチルアミノプロピルアミン 9 g を IPE 溶媒 110 ml に溶解させた溶液に、氷浴下で滴下した。室温で2時間攪拌した後にろ過を行い、ろ液の IPE 層を NaHCO<sub>3</sub> 水溶液と、NaCl 水溶液で洗浄処理し、分液した後に水洗を行った後、IPE を留去したところ、粗生成物として、CF<sub>2</sub> (CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub> NCF<sub>2</sub>CF (CF<sub>3</sub>) CONHC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を 18 g 得た (粗収率 76%)。

次いで、得られた粗生成物 CF<sub>2</sub> (CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub> NCF<sub>2</sub>CF (CF<sub>3</sub>) CONHC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 10 g を、エタノール中での攪拌下、モノクロル酢酸ナトリウム 3 g と一晩還流させて、下記式 (377) に示すジメチルベタイン体を 11 g 得た (収率 99%)。

[0516] [化383]



[0517] (合成例3)

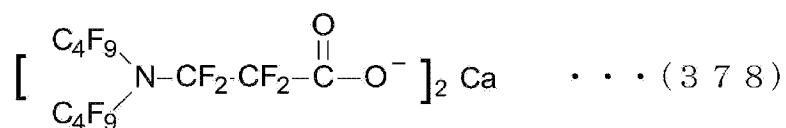
「ペルフルオロ (3-ジブチルアミノプロピオン酸) カルシウムの合成」

2 L ガラスフラスコに、12.5%（質量パーセント濃度、以下同様）水酸化ナトリウム水溶液352 g を仕込み、3-ジブチルアミノプロピオン酸メチルの電解フッ素化により得られたペルフルオロ（3-ジブチルアミノプロピオン酸）フルオリド837 g を滴下して反応を行った。滴下後、酢酸エチル500 mL を加え、ペルフルオロ（3-ジブチルアミノプロピオン酸）ナトリウムを抽出した。酢酸エチル層と水とを分離した後、ロータリーエバポレーターにて酢酸エチルを留去して、淡黄色固体のペルフルオロ（3-ジブチルアミノプロピオン酸）ナトリウム488 g を得た。

[0518] 次いで、1 L のガラスフラスコにペルフルオロ（3-ジブチルアミノプロピオン酸）ナトリウム488 g と95%硫酸280 g とを仕込んで混合し、減圧蒸留を行い、常温で固体のペルフルオロ（3-ジブチルアミノプロピオン酸）436 g を得た（なお、ナトリウム塩からの収率は93%）。

[0519] ペルフルオロ（3-ジブチルアミノプロピオン酸）23.5 g を、メタノール／水混合液中で水酸化カルシウム1.5 g によって中和した。析出した結晶をろ過にて分離し、100℃で乾燥して、下記式（378）に示すペルフルオロ（3-ジブチルアミノプロピオン酸）カルシウム23.5 g を得た（収率97%）。なお、本化合物の水に対する室温（25℃）での溶解度は、2 [g / 100 g - H<sub>2</sub>O] であった。

[0520] [化384]



[0521] （合成例4）

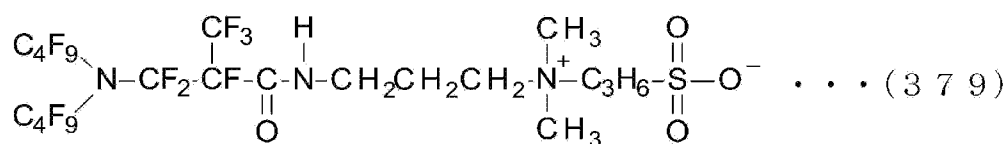
「3- [3- [ [ペルフルオロ（2-メチル-3-ジブチルアミノプロパノイル）] アミノ] プロピル-ジメチル-アンモニウム] プロパンスルホネートの合成」

2-メチル-3-ジブチルアミノプロピオン酸メチルの電解フッ素化によ

り得られたペルフルオロ（２－メチルー３－ジブチルアミノプロピオン酸）フルオリド１２０ｇを、ジメチルアミノプロピルアミン３９ｇをＩＰＥ溶媒５００ｍｌに溶解した溶液に、氷浴下滴下した。室温で２時間攪拌した後にろ過を行い、ろ液のＩＰＥ層をＮａＨＣＯ<sub>3</sub>水溶液と、ＮａＣｌ水溶液とで洗浄処理し、分液した後に水洗を行った。その後、ＩＰＥを留去し、さらに蒸留して、粗生成物として、（Ｃ<sub>4</sub>Ｆ<sub>9</sub>）<sub>2</sub>ＮＣＦ<sub>2</sub>ＣＦ（ＣＦ<sub>3</sub>）ＣＯＮＨＣ<sub>3</sub>Ｈ<sub>6</sub>Ｎ（ＣＨ<sub>3</sub>）<sub>2</sub>を６４ｇ得た（収率４７％）。

次いで、得られた（Ｃ<sub>4</sub>Ｆ<sub>9</sub>）<sub>2</sub>ＮＣＦ<sub>2</sub>ＣＦ（ＣＦ<sub>3</sub>）ＣＯＮＨＣ<sub>3</sub>Ｈ<sub>6</sub>Ｎ（ＣＨ<sub>3</sub>）<sub>2</sub>を１．５ｇ、アセトニトリル中での攪拌下、１，３－プロパンスルホンと２３時間還流させた後、フッ素系溶剤（旭硝子製：ＡＫ２２５）とＩＰＥ混合溶剤中で再沈殿を行って、下記式（３７９）に示すスルホベタイン体を１．３ｇ得た（収率７５％）。

[0522] [化385]



[0523] (合成例５)

「４－〔３－〔〔ペルフルオロ（２－メチルー３－ジブチルアミノプロパノイル）〕アミノ〕プロピル－ジメチルーアンモニウムブタンスルホネートの合成」

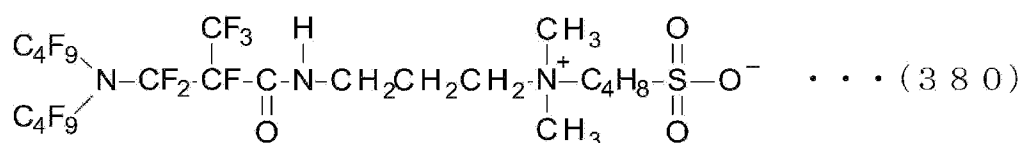
２－メチルー３－ジブチルアミノプロピオン酸メチルの電解フッ素化により得られたペルフルオロ（２－メチルー３－ジブチルアミノプロピオン酸）フルオリド１２０ｇを、ジメチルアミノプロピルアミン３９ｇをＩＰＥ溶媒５００ｍｌに溶解した溶液に、氷浴下滴下した。室温で２時間攪拌した後にろ過を行い、ろ液のＩＰＥ層をＮａＨＣＯ<sub>3</sub>水溶液と、ＮａＣｌ水溶液とで洗浄処理し、分液した後に水洗を行った。その後、ＩＰＥを留去し、さらに蒸



留して、粗生成物として  $(C_4F_9)_2NCF_2CF(CF_3)CONHC_3H_6N(CH_3)_2$  を 64 g 得た (収率 47%)。

次いで、得られた  $(C_4F_9)_2NCF_2CF(CF_3)CONHC_3H_6N(CH_3)_2$  を 15 g、アセトニトリル中での攪拌下、1,4-ブタンスルトン 4.2 g と 18 時間還流させた後、フッ素系溶剤 (旭硝子製: AK225) と IPE 混合溶剤中で再沈殿を行い、下記式 (380) に示すスルホベタイン体を 13.3 g 得た (収率 75%)。

[0524] [化386]



[0525] (合成例 6)

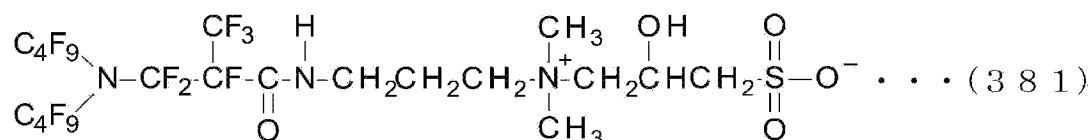
「3-[[3-[[ペルフルオロ(2-メチル-3-ジブチルアミノプロパノイル)]]アミノ]プロピル-ジメチルアンモニウム]2-ヒドロキシプロパン-1-スルホネートの合成」

2-メチル-3-ジブチルアミノプロピオン酸メチルの電解フッ素化により得られたペルフルオロ(2-メチル-3-ジブチルアミノプロピオン酸)フルオリド 120 g を、ジメチルアミノプロピルアミン 39 g を IPE 溶媒 500 ml に溶解した溶液に、氷浴下滴下した。室温で 2 時間攪拌した後にろ過を行い、ろ液の IPE 層を NaHCO<sub>3</sub> 水溶液と、NaCl 水溶液とで洗浄処理し、分液した後に水洗を行った。その後、IPE を留去し、さらに蒸留して、粗生成物として  $(C_4F_9)_2NCF_2CF(CF_3)CONHC_3H_6N(CH_3)_2$  を 64 g 得た (収率 47%)。

次いで、得られた  $(C_4F_9)_2NCF_2CF(CF_3)CONHC_3H_6N(CH_3)_2$  を 5.0 g、3-クロロ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸ナトリウム 2.0 g、エタノール 10 ml、水 2.1 g を混合し、20 時間還流

させた。その後、炭酸ナトリウム 0.7 g を添加し、さらに 4 時間還流させた。反応終了後、反応液を水に投入し、析出した固体をフッ素系溶剤（旭硝子製：AK225）と IPE 混合溶剤中で再沈殿を行い、下記式（381）に示すスルホベタイン体を 3.5 g 得た（収率 59%）。

[0526] [化387]



[0527] <表面被覆材の作製>

（実施例 1）

含窒素フッ素系化合物として、合成例 1 で得られた「2-〔3-〔〔ペルフルオロ（2-メチル-3-ジブチルアミノプロパノイル）〕アミノ〕プロピル-ジメチルアンモニウム〕アセテートを 4 質量部、親水性基として水酸基を有するポリビニルアルコール（日本合成化学社製、「ゴーセネックス Z-410」）の 7% 水溶液を 95.6 質量部、架橋剤（日本合成化学社製、「SafLink SPM-01」）を 0.4 質量部の割合で配合して表面被覆材を作製した。

[0528] （実施例 2）

含窒素フッ素系化合物として、合成例 1 で得られた「2-〔3-〔〔ペルフルオロ（2-メチル-3-ジブチルアミノプロパノイル）〕アミノ〕プロピル-ジメチルアンモニウム〕アセテート 6 質量部、親水性基としてアニオン性親水基を有するポリエステル系水性ウレタン樹脂（第一工業製薬社製、「スーパーフレックス 210」、固形分 35%、水 65%）を 94 質量部の割合で配合して表面被覆材を作製した。

[0529] （実施例 3）

含窒素フッ素系化合物として、合成例 1 で得られた「2-〔3-〔〔ペル

フルオロ（２－メチルー３－ジブチルアミノプロパノイル）］アミノ］プロピルージメチルーアンモニウム］アセテートを５質量部、親水性基として水酸基を有するフッ素樹脂（ＡＧＣ社製、「ルミフロンＬＦ－２００」、固形分６０％、キシレン４０％）を２３．５質量部、硬化剤（東ソー社製、「コロネートＨＸ」）を３質量部、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．１％キシレン溶液を０．１質量部、溶媒としてエタノールを４５質量部、キシレン２３．５質量部の割合で配合して表面被覆材を作製した。

[0530]（実施例４）

含窒素フッ素系化合物として、合成例１で得られた「２－〔３－〔〔ペフルオロ（２－メチルー３－ジブチルアミノプロパノイル）］アミノ］プロピルージメチルーアンモニウム］アセテートを０．５質量部、親水性基として水酸基を有するキシレン樹脂（フドー社製、「ニカノールＬＬ」）を１質量部、溶媒としてトルエンを８９質量部、エタノールを９．５質量部の割合で配合して表面被覆材を作製した。

[0531]（実施例５）

含窒素フッ素系化合物として、合成例１で得られた「２－〔３－〔〔ペフルオロ（２－メチルー３－ジブチルアミノプロパノイル）］アミノ］プロピルージメチルーアンモニウム］アセテートを０．４質量部、親水性基としてカルボキシル基を有するとしてアクリル樹脂（東亜合成社製、「アルフォン　ＵＣ－３０００」）を０．８質量部、溶媒としてトルエンを７６質量部、エタノールを２２．８質量部の割合で配合して表面被覆材を作製した。

[0532]（実施例６）

含窒素フッ素系化合物として、合成例１で得られた「２－〔３－〔〔ペフルオロ（２－メチルー３－ジブチルアミノプロパノイル）］アミノ］プロピルージメチルーアンモニウム］アセテートを４８質量部、無機化合物としてヒュームドシリカ（日本アエロジル株式会社製、「ＡＥＲＯＳＩＬ５０」）を１質量部、親水性基として水酸基を有するポリビニルブチラール（積水化学製、「エスレックＢＬ－１」）を１質量部、溶媒としてエタノールを５

0質量部の割合で配合して十分に分散させた表面被覆材を作製した。

[0533] (実施例7)

含窒素フッ素系化合物として、合成例1で得られた「2-[3-[〔ペルフルオロ(2-メチル-3-ジブチルアミノプロパノイル)]アミノ]プロピル-ジメチルアンモニウム]アセテートを0.2質量部、無機化合物としてゼオライト(ユニオン昭和社製、「モレキュラーシーブ13Xパウダー」)を4質量部、親水性基として水酸基を有するポリビニルブチラール(積水化学製、「エスレックBLE-1」)を19質量部、溶媒のエタノールを76.8質量部の割合で配合して十分に分散させた表面被覆材を作製した。

[0534] (実施例8)

含窒素フッ素系化合物として、合成例2で得られた2-[3-[〔ペルフルオロ(2-メチル-3-ピペリジノプロパノイル)]アミノ]プロピル-ジメチルアンモニウム]アセテート2質量部、親水性基として水酸基を有するポリビニルブチラール(積水化学社製、「エスレックBLE-1」)2質量部、無機化合物としてシリカゾル(日産化学社製、「オルガノシリカゾルIPA-ST」、シリカ30%、IPA70%)を7質量部、溶媒として2-プロパノール89質量部に十分に分散させた表面被覆材を作製した。

[0535] (実施例9)

含窒素フッ素系化合物として、合成例3で得られたペルフルオロ(3-ジブチルアミノプロピオン酸)カルシウムを2質量部、親水性基として水酸基を有するポリビニルブチラール(積水化学社製、「エスレックBLE-1」)4質量部、無機化合物として有機ベントナイト(ホーゲン社製、「エスベンW」)を4質量部、溶媒としてエタノールを90質量部の割合で配合して十分に分散させた表面被覆材を作製した。

[0536] (実施例10)

含窒素フッ素系化合物として合成例4にて得られた3-[3-[〔ペルフルオロ(2-メチル-3-ジブチルアミノプロパノイル)]アミノ]プロピル

ルージメチルーアンモニウム] プロパンスルホネートを0.2質量部、親水性基として水酸基を有するポリカーボネート（大成ファインケミカル社製アクリットWAN-1000U）7質量部と、親水性基として水酸基を有するポリエステル（大成ファインケミカル社製アクリットWAN-6000）3質量部、溶媒として質量比が85対15の水とエタノール混合液を89.8質量部の割合で配合し、十分に分散させた表面被覆材を作製した。

[0537]（実施例11）

含窒素フッ素系化合物として合成例5にて得られた4-[3-[ [ペルフルオロ（2-メチルー3-ジブチルアミノプロパノイル）] アミノ] プロピルルージメチルーアンモニウム] ブタンスルホネートを5質量部、親水性基としてアニオン性親水基を有するウレタンアクリル樹脂（ジャパンコーティングレジン社製SU-100）20質量部、溶媒として質量比が90対10の水とエタノール混合液を75質量部の割合で配合し、十分に分散させた表面被覆材を作製した。

[0538]（実施例12）

含窒素フッ素系化合物として合成例6にて得られた3-[3-[ [ペルフルオロ（2-メチルー3-ジブチルアミノプロパノイル）] アミノ] プロピルルージメチルーアンモニウム] 2-ヒドロキシプロパン-1-スルホネートを0.2質量部、親水性基として水酸基を有するポリエステル（高松油脂工業社製ペスレジンA-125S）10質量部、溶媒として質量比が85対15の水とエタノール混合液を89.8質量部の割合で配合し、十分に分散させた表面被覆材を作製した。

[0539]（比較例1）

含窒素フッ素系化合物として、合成例1で得られた「2-[3-[ [ペルフルオロ（2-メチルー3-ジブチルアミノプロパノイル）] アミノ] プロピルルージメチルーアンモニウム] アセテート」を4質量部、溶媒としてエタノールを96質量部の割合で配合して表面被覆材を作製した。

[0540]（比較例2）

含窒素フッ素系化合物として、合成例 1 で得られた「2-〔3-〔〔ペルフルオロ（2-メチル-3-ジブチルアミノプロパノイル）〕アミノ〕プロピル-ジメチル-アンモニウム〕アセテートを 0.3 質量部、親水性基を有しないジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（新中村化学工業社製 NK エステル A-DPH）25 質量部、重合開始剤（7 BASF 社イルガキュア 651）を 1 質量部、溶媒のエタノールを 73.7 質量部の割合で配合して表面被覆材を作製した。

[0541]（比較例 3）

ベントナイト（「ベンゲル」、ホーゲン社製）を 1.5 質量部、親水性基として水酸基を有するエスレック B（BL-1）を 8 質量部、溶媒としてエタノールを 90.5 質量部の割合で配合して十分に分散させた混合液を作製した。

[0542] ＜接触角測定による評価＞

実施例及び比較例の表面被覆材によって得られる塗布膜について、接触角測定（液滴法）を行った。

具体的には、幅 240 mm×長さ 297 mm×厚さ 100  $\mu$ m の PET フィルム（TORAY、「ルミラー 100T60」）に、実施例 1～12 及び比較例 1～3 の表面被覆材をオートマチックフィルムアプリーケーター（安田精機製作所、「No. 542-AB」）と No. 6 バーコーター（「R. D. S. Webster」, N. Y. 社製）を用いて塗布した後、実施例 1～9 については 60～70℃で 5～10 分間、実施例 10 については常温で 1 時間、実施例 11 と 12 については 110℃で 1 時間乾燥することにより、塗布膜を得た。比較例 2 については同様に PET フィルムに塗布した後、70℃で 1 分乾燥後に 400 mJ/cm<sup>2</sup> にて UV を照射し、樹脂を硬化させた。

[0543] 得られた塗布膜の上に、水及び n-ヘキサデカン（以下、油という）をそれぞれ滴下し、PET フィルム上の塗布膜と液滴との接触部位で形成される角度（単位：度）を、自動接触角計（協和界面科学社製、「Drop Ma

ster 701」)により測定した。

なお、水及びn-ヘキサデカンの滴下方法としては、下記の条件を用いた。

滴下容量：2  $\mu$ L／滴（水）

滴下容量：2  $\mu$ L／滴（n-ヘキサデカン）

測定温度：室温（22  $\pm$  1  $^{\circ}$ C）

[0544] ここで、水の接触角値が低いほど親水性に優れ、油の接触角値が高いほど、油を弾きやすい、すなわち優れた撥油性を有するということができる。

したがって、親水撥油性の評価では、接触角測定の結果、塗布膜（コーティング膜）に対する水の接触角が40 $^{\circ}$ 以下、かつn-ヘキサデカンの接触角が40 $^{\circ}$ 以上である場合に、含窒素フッ素系化合物が親水撥油性を有する（すなわち、含窒素フッ素系化合物と親水性基を有する樹脂との複合体が、親水撥油複合体である）というものとする。結果を下記表1に示す。

[0545] さらに、塗布膜に流水を直接かけ流し、1時間経過した後の水および油の接触角を測定して、親水撥油性の持続性（耐久性）を評価した。結果を下記表1に示す。

[0546]

[表1]

|           | 処理化合物    | 質量部  | 樹脂<br>(質量部)                                                    | 溶媒<br>(質量部)                   | 無機<br>化合物<br>(質量部) | 基材          | 厚み<br>( $\mu\text{m}$ ) | 膜厚<br>( $\mu\text{m}$ ) | 接触角測定結果[°] |          |                |          |
|-----------|----------|------|----------------------------------------------------------------|-------------------------------|--------------------|-------------|-------------------------|-------------------------|------------|----------|----------------|----------|
|           |          |      |                                                                |                               |                    |             |                         |                         | 初期性能       |          | 流水かけ流し<br>1時間後 |          |
|           |          |      |                                                                |                               |                    |             |                         |                         | 水          | n-ヘキサデカン | 水              | n-ヘキサデカン |
| 実施例<br>1  | 合成例<br>1 | 4.0  | ポリビニルアルコール<br>7.0<br>SPM-01<br>(架橋剤)<br>0.4                    | 水<br>88.6                     | -                  | PET<br>フィルム | 100                     | 5~10                    | 17         | 65       | 20             | 62       |
|           |          |      |                                                                |                               |                    |             |                         |                         | 親水         | 撥油       | 親水             | 撥油       |
| 実施例<br>2  |          | 6.0  | ポリウレタン<br>33.0                                                 | 水<br>61.0                     | -                  | PET<br>フィルム | 100                     | 15~25                   | 24         | 78       | 30             | 70       |
|           |          |      |                                                                |                               |                    |             |                         |                         | 親水         | 撥油       | 親水             | 撥油       |
| 実施例<br>3  |          | 5.0  | フッ素樹脂<br>23.5<br>硬化剤<br>3.0                                    | エタノール<br>45.0<br>キシレン<br>23.5 | -                  | PET<br>フィルム | 100                     | 55~65                   | 12         | 69       | 18             | 71       |
|           |          |      |                                                                |                               |                    |             |                         |                         | 親水         | 撥油       | 親水             | 撥油       |
| 実施例<br>4  |          | 0.5  | キシレン樹脂<br>1.0                                                  | トルエン<br>89.0<br>エタノール<br>9.5  | -                  | PET<br>フィルム | 100                     | 5~10                    | 21         | 75       | 35             | 66       |
|           |          |      |                                                                |                               |                    |             |                         |                         | 親水         | 撥油       | 親水             | 撥油       |
| 実施例<br>5  | 合成例<br>1 | 0.4  | アクリル樹脂<br>0.8                                                  | トルエン<br>76.0<br>エタノール<br>22.8 | -                  | PET<br>フィルム | 100                     | 5~10                    | 9          | 73       | 32             | 67       |
|           |          |      |                                                                |                               |                    |             |                         |                         | 親水         | 撥油       | 親水             | 撥油       |
| 実施例<br>6  |          | 48.0 | ポリビニルブチラール<br>1.0                                              | エタノール<br>50.0                 | ヒュームドシリカ<br>1.0    | PET<br>フィルム | 100                     | 60~70                   | 4          | 74       | 4              | 75       |
|           |          |      |                                                                |                               |                    |             |                         |                         | 親水         | 撥油       | 親水             | 撥油       |
| 実施例<br>7  |          | 0.2  | ポリビニルブチラール<br>19.0                                             | エタノール<br>76.8                 | ゼオライト<br>4.0       | PET<br>フィルム | 100                     | 30~40                   | 11         | 73       | 32             | 64       |
|           |          |      |                                                                |                               |                    |             |                         |                         | 親水         | 撥油       | 親水             | 撥油       |
| 実施例<br>8  |          | 2.0  | ポリビニルブチラール<br>2.0                                              | 2-プロパノール<br>94.0              | シリカゾル<br>2.0       | PET<br>フィルム | 100                     | 80~100                  | 9          | 71       | 18             | 75       |
|           |          |      |                                                                |                               |                    |             |                         |                         | 親水         | 撥油       | 親水             | 撥油       |
| 実施例<br>9  | 合成例<br>3 | 2.0  | ポリビニルブチラール<br>4.0                                              | エタノール<br>90.0                 | イスペンW<br>4.0       | PET<br>フィルム | 100                     | 35~45                   | 14         | 65       | 18             | 61       |
|           |          |      |                                                                |                               |                    |             |                         |                         | 親水         | 撥油       | 親水             | 撥油       |
| 実施例<br>10 | 合成例<br>4 | 0.2  | ポリカーボネート<br>7.0<br>ポリエステル<br>3.0                               | 水<br>76.3<br>エタノール<br>13.5    | -                  | PET<br>フィルム | 100                     | 0.5~2.0                 | 14         | 65       | 36             | 61       |
|           |          |      |                                                                |                               |                    |             |                         |                         | 親水         | 撥油       | 親水             | 撥油       |
| 実施例<br>11 | 合成例<br>5 | 5.0  | ウレタンアクリル<br>20.0                                               | 水<br>67.5<br>エタノール<br>7.5     | -                  | PET<br>フィルム | 100                     | 1.0~2.0                 | 14         | 65       | 22             | 64       |
|           |          |      |                                                                |                               |                    |             |                         |                         | 親水         | 撥油       | 親水             | 撥油       |
| 実施例<br>12 | 合成例<br>6 | 0.2  | ポリエステル<br>10.0                                                 | 水<br>76.3<br>エタノール<br>13.5    | -                  | PET<br>フィルム | 100                     | 0.5~2.0                 | 14         | 65       | 35             | 61       |
|           |          |      |                                                                |                               |                    |             |                         |                         | 親水         | 撥油       | 親水             | 撥油       |
| 比較例<br>1  | 合成例<br>1 | 4.0  | -                                                              | エタノール<br>96.0                 | -                  | PET<br>フィルム | 100                     | -                       | 8          | 67       | 56             | 23       |
|           |          |      |                                                                |                               |                    |             |                         |                         | 親水         | 撥油       | 撥水             | 親油       |
| 比較例<br>2  |          | 0.3  | ペンタエリスリトール<br>ヘキサアクリレート<br>25.0<br>イルガキュア651<br>(重合開始剤)<br>1.0 | エタノール<br>73.7                 | -                  | PET<br>フィルム | 100                     | 70~80                   | 10         | 80       | 61             | 15       |
|           |          |      |                                                                |                               |                    |             |                         |                         | 親水         | 撥油       | 撥水             | 親油       |
| 比較例<br>3  | -        | -    | ポリビニルブチラール<br>8.0                                              | エタノール<br>90.5                 | ペントナイト<br>1.5      | PET<br>フィルム | 100                     | 15~25                   | 53<br>撥水   | 64<br>撥油 | -              | -        |

[0547] 表1に示すように、実施例1～12における接触角測定の結果、いずれの



塗布膜（コーティング膜）についても、水の接触角が $40^{\circ}$ 以下、かつn-ヘキサデカンの接触角が $40^{\circ}$ 以上であった。

[0548] これに対して、比較例1は、樹脂を含んでいない場合であり、比較例2は親水性基を有しない樹脂を使用した場合である。どちらの場合も、初期は水の接触角が $40^{\circ}$ 以下、かつn-ヘキサデカンの接触角が $40^{\circ}$ 以上の性能を示したものの、含窒素フッ素系化合物が樹脂と複合化されていないため、流水かけ流し1時間後は撥水親油性になることが確認された。尚、基材であるPETフィルム自体は、水の接触角が $80^{\circ}$ 、n-ヘキサデカンの接触角が $11^{\circ}$ であり、撥水親油性である。

[0549] また、比較例2について、流水かけ流し1時間後のPETフィルムを目視観察したところ、PETフィルム表面にアクリル樹脂が残留していることを確認できた。

[0550] 比較例3は、親水撥油性を発現させる含窒素フッ素系化合物をを含んでいないため、初期性能の段階から親水撥油性が得られなかった。

[0551] <粒子状親水撥油複合体の実施例>

含窒素フッ素系化合物として、合成例3で得られたペルフルオロ（3-ジブチルアミノプロピオン酸）カルシウム16質量部、親水性基として水酸基を有するポリビニルブチラール（積水化学社製、「エスレックB BL-1」）4質量部をメタノール180質量部に溶解させ、表面被覆材を作製した。表面被覆材をスプレードライヤー（ヤマト科学製 ADL311S-A）にてスプレー乾燥し、最粒径 $4\mu\text{m}$ の粒子を得た。得られた粒子をフィルター上に敷き詰め、水とヘキサデカンを滴下したところ、水は瞬時に浸透したが、ヘキサデカンは浸透しなかった。

[0552] <油水分離試験による評価>

合成例1で得られた2-[3-[ [ペルフルオロ（2-メチル-3-ジブチルアミノプロパノイル）] アミノ] プロピル-ジメチル-アンモニウム] アセテート2.1gと、親水性基として水酸基を有するポリビニルブチラール（積水化学製、「エスレックB BL-1」）2.0gとを、ヘキサフルオロ

エチレン 240 g、エタノール 160 g、*n*-ブタノール 20 g の混合溶媒に溶解した溶解液を得た。次いで、得られた溶解液にシリカゾル（日産化学製、「IPA-ST」：固形分 30%）7.1 g を添加し、均一に分散させて表面被覆材を調製した。次に、調整した表面被覆材に、直径 47 mm の円形状のポリプロピレン製不織布（目付：20 g/m<sup>2</sup>、厚さ：0.21 mm）を浸漬処理し、60℃で乾燥した後、常圧濾過装置に設置して油水分離試験を行った。なお、試験液には、水 30 mL と *n*-ヘキサデカン 5 mL との混合液を使用した。

- [0553] 常圧濾過装置に試験液をよく振って供給した結果、水は勢いよく不織布を通過したが、*n*-ヘキサデカンは不織布を通過することができず、約 60 秒で油水が完全に分離された。

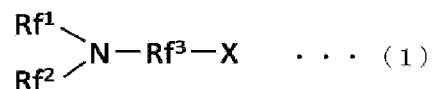
#### 産業上の利用可能性

- [0554] 本発明の表面被覆材は、親水撥油性を賦与することができる。このため、防汚機能を有する塗膜や油水分離濾材などへの適用が可能であり、産業上の利用可能性を有する。

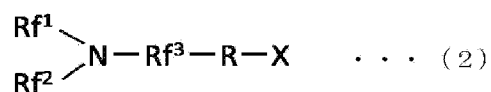
## 請求の範囲

〔請求項1〕 下記式（1）～（4）で示される、一種又は二種以上の含窒素フッ素系化合物と、親水性基を有する樹脂と、溶媒と、を含む、表面被覆材。

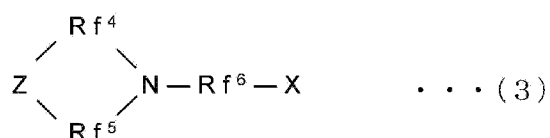
〔化1〕



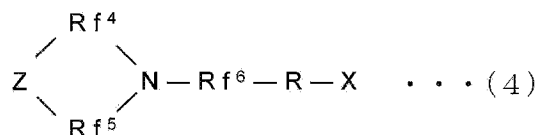
〔化2〕



〔化3〕



〔化4〕



上記式（1）及び（2）中、 $\text{Rf}^1$ 、 $\text{Rf}^2$ 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岐状のペルフルオロアルキル基である。また、 $\text{Rf}^3$ は、炭素数1～6であって、直鎖状又は分岐状のペルフルオロアルキレン基である。

上記式（3）及び（4）中、 $\text{Rf}^4$ 、 $\text{Rf}^5$ 及び $\text{Rf}^6$ 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岐状のペルフルオロアルキレン基である。また、Z は、酸素原子、窒素原子、 $\text{CF}_2$  基及び  $\text{CF}$  基のいずれかを含む。

また、上記式 (2) 及び (4) 中、R は、2 価の有機基である連結基である。

また、上記式 (1) ～ (4) 中、X は、アニオン型、カチオン型及び両性型からなる群から選択されるいずれか 1 の親水性賦与基である。

[請求項2] 前記親水性基が、水酸基、スルホン基、カルボキシル基、硫酸エステル基、アミノ基である、請求項 1 に記載の表面被覆材。

[請求項3] 前記親水性基を有する樹脂が、前記親水性基を有する単重合体、前記親水性基を有する共重合体、化学的処理によって親水性基が導入された樹脂を含む、請求項 1 又は 2 に記載の表面被覆材。

[請求項4] 前記親水性基を有する樹脂が、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、セルロースを含む多糖類、アクリル樹脂及びそれらの誘導体を含む、請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の表面被覆材。

[請求項5] 当該表面被覆材の 100 質量部に対して、  
前記含窒素フッ素系化合物の含有量が、0.1 ～ 49.9 質量部の範囲であり、

前記親水性基を有する樹脂の含有量が、0.1 ～ 49.9 質量部の範囲であり、

前記溶媒の含有量が、50.0 ～ 99.8 質量部の範囲である、請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の表面被覆材。

[請求項6] 前記溶媒が、水、有機溶媒又は水と有機溶媒との混合溶媒である、請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の表面被覆材。

[請求項7] さらに、無機化合物を含む、請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の表面被覆材。

[請求項8] 前記無機化合物が、無機粒子、粘土鉱物又は凝集剤である、請求項

7に記載の表面被覆材。

[請求項9] 上記式(1)～(4)で示される、一種又は二種以上の含窒素フッ素系化合物と、親水性基を有する樹脂と、を含み、

前記含窒素フッ素系化合物と前記親水性基を有する樹脂との質量組成比が、0.2～99.8対99.8～0.2の範囲である、塗布膜。

[請求項10] 上記式(1)～(4)で示される、一種又は二種以上の含窒素フッ素系化合物と、親水性基を有する樹脂と、を含む、親水撥油複合体。

[請求項11] 粒子状である、請求項10に記載の親水撥油複合体。

[請求項12] 上記式(1)～(4)で示される、一種又は二種以上の含窒素フッ素系化合物と、親水性基を有する樹脂とを、溶媒に溶解又は分散させた表面被覆材を調製し、前記表面被覆材から前記溶媒を除去して親水撥油複合体を得る、親水撥油複合体の製造方法。

[請求項13] 前記表面被覆材から前記溶媒を除去する際、スプレードライヤーによって乾燥する、請求項12に記載の親水撥油複合体の製造方法。

[請求項14] 基材と、前記基材の表面の少なくとも一部に形成された請求項9に記載の塗膜と、を備える油水分離濾材。

[請求項15] 前記基材が、請求項10又は11に記載の親水撥油複合体から構成される、油水分離濾材。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/071684

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K3/00(2006.01)i, B01D17/022(2006.01)i, B05D5/00(2006.01)i,  
B05D7/24(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, C02F1/28(2006.01)i,  
C02F1/40(2006.01)i, C02F1/52(2006.01)i, C09D5/16(2006.01)i,  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D1/00-C09D201/10, C09K3/00-C09K3/32, C08L1/00-C08L101/16, C08K3/00-  
C08K13/08, B05D1/00-B05D7/26, B32B1/00-B32B43/00, C07C1/00-C07C409/44,  
C09K8/00-C09K8/94, E21B1/00-E21B49/10, B01D15/00-B01D17/12,

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 (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                     | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2001-220374 A (Director General of National Institute of Advanced Industrial Science and Technology),<br>14 August 2001 (14.08.2001),<br>examples<br>(Family: none) | 1-15                  |
| A         | JP 2004-298711 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology),<br>28 October 2004 (28.10.2004),<br>examples<br>(Family: none)                    | 1-15                  |

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

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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  
19 October 2015 (19.10.15)

Date of mailing of the international search report  
27 October 2015 (27.10.15)

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/JP2015/071684

## 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 2007-326836 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology),<br>20 December 2007 (20.12.2007),<br>examples<br>(Family: none)                | 1-15                  |
| A         | JP 2007-326821 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology),<br>20 December 2007 (20.12.2007),<br>examples<br>(Family: none)                | 1-15                  |
| A         | JP 5-58970 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology),<br>09 March 1993 (09.03.1993),<br>examples<br>(Family: none)                          | 1-15                  |
| A         | JP 45-6006 B1 (Minnesota Mining & Mfg. Co.),<br>28 February 1970 (28.02.1970),<br>examples<br>& US 3471484 A                      & GB 1152983 A<br>& DE 1595998 B2 | 1-15                  |
| A         | JP 2005-330354 A (Ohara Paragium Chemical Co., Ltd.),<br>02 December 2005 (02.12.2005),<br>claims<br>(Family: none)                                                 | 1-15                  |
| A         | JP 5-331455 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.),<br>14 December 1993 (14.12.1993),<br>claims<br>(Family: none)                                                         | 1-15                  |
| A         | JP 10-7742 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha),<br>13 January 1998 (13.01.1998),<br>claims<br>(Family: none)                                                           | 1-15                  |
| A         | JP 53-111569 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.),<br>29 September 1978 (29.09.1978),<br>claims<br>(Family: none)                                                  | 1-15                  |
| A         | JP 53-109266 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.),<br>22 September 1978 (22.09.1978),<br>claims<br>(Family: none)                                                  | 1-15                  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2015/071684

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                           | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| P, A      | JP 2014-148670 A (Mitsubishi Materials Corp.),<br>21 August 2014 (21.08.2014),<br>examples<br>(Family: none) | 1-15                  |
| P, A      | JP 2014-148504 A (Mitsubishi Materials Corp.),<br>21 August 2014 (21.08.2014),<br>examples<br>(Family: none) | 1-15                  |



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2015/071684

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

C09D7/12(2006.01)i, C09D201/00(2006.01)i

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

Continuation of B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (International Patent Classification (IPC))

C02F1/00-C02F9/14, B01F17/00-B01F17/56

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09K3/00(2006.01)i, B01D17/022(2006.01)i, B05D5/00(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i,  
B32B27/18(2006.01)i, C02F1/28(2006.01)i, C02F1/40(2006.01)i, C02F1/52(2006.01)i,  
C09D5/16(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D201/00(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09D1/00~C09D201/10, C09K3/00~C09K3/32, C08L1/00~C08L101/16, C08K3/00~C08K13/08,  
B05D1/00~B05D7/26, B32B1/00~B32B43/00, C07C1/00~C07C409/44, C09K8/00~C09K8/94,  
E21B1/00~E21B49/10, B01D15/00~B01D17/12, C02F1/00~C02F9/14, B01F17/00~B01F17/56

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |                     |
|-------------|---------------------|
| 日本国実用新案公報   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 5 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 5 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 5 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 (STN), REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| A               | J P 2 0 0 1 - 2 2 0 3 7 4 A<br>(経済産業省産業技術総合研究所長)<br>2 0 0 1 . 0 8 . 1 4 ,<br>実施例,<br>(ファミリーなし) | 1 ~ 1 5        |

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 9 . 1 0 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 7 . 1 0 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)  
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5  
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安 藤 達 也

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 0

4 Z

9 2 8 5

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                       |                |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| A                     | J P 2004-298711 A<br>(独立行政法人産業技術総合研究所)<br>2004. 10. 28,<br>実施例,<br>(ファミリーなし)                                                          | 1 ~ 15         |
| A                     | J P 2007-326836 A<br>(独立行政法人産業技術総合研究所)<br>2007. 12. 20,<br>実施例,<br>(ファミリーなし)                                                          | 1 ~ 15         |
| A                     | J P 2007-326821 A<br>(独立行政法人産業技術総合研究所)<br>2007. 12. 20,<br>実施例,<br>(ファミリーなし)                                                          | 1 ~ 15         |
| A                     | J P 5-58970 A<br>(工業技術院長)<br>1993. 03. 09,<br>実施例,<br>(ファミリーなし)                                                                       | 1 ~ 15         |
| A                     | J P 45-6006 B1<br>(ミネソタ・マイニング・アンド・マニュファクチュアリング・コンパニー)<br>1970. 02. 28,<br>実施例,<br>& US 3471484 A<br>& GB 1152983 A<br>& DE 1595998 B2 | 1 ~ 15         |
| A                     | J P 2005-330354 A<br>(大原パラジウム化学株式会社)<br>2005. 12. 02,<br>特許請求の範囲,<br>(ファミリーなし)                                                        | 1 ~ 15         |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                               |                |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| A                     | J P 5-331455 A<br>(信越化学工業株式会社)<br>1993. 12. 14,<br>特許請求の範囲,<br>(ファミリーなし)      | 1~15           |
| A                     | J P 10-7742 A<br>(昭和電工株式会社)<br>1998. 01. 13,<br>特許請求の範囲,<br>(ファミリーなし)         | 1~15           |
| A                     | J P 53-111569 A<br>(大日本インキ化学工業株式会社)<br>1978. 09. 29,<br>特許請求の範囲,<br>(ファミリーなし) | 1~15           |
| A                     | J P 53-109266 A<br>(大日本インキ化学工業株式会社)<br>1978. 09. 22,<br>特許請求の範囲,<br>(ファミリーなし) | 1~15           |
| P, A                  | J P 2014-148670 A<br>(三菱マテリアル株式会社)<br>2014. 08. 21,<br>実施例,<br>(ファミリーなし)      | 1~15           |
| P, A                  | J P 2014-148504 A<br>(三菱マテリアル株式会社)<br>2014. 08. 21,<br>実施例,<br>(ファミリーなし)      | 1~15           |