

(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
2024年9月12日(12.09.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/185688 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 14/18 (2006.01) D21H 17/34 (2006.01)
C08F 20/00 (2006.01) D21H 17/37 (2006.01)
C09K 3/18 (2006.01) D21H 19/20 (2006.01)
D06M 15/277 (2006.01) D21H 21/16 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/007770

(22) 国際出願日: 2024年3月1日(01.03.2024)

(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 2023-033217 2023年3月3日(03.03.2023) JP

(71) 出願人: ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス Osaka (JP).

(72) 発明者: 柴田 俊 (SHIBATA, Shun); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 山本 育男 (YAMAMOTO, Ikuo); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 柏木 正人 (KASHIWAGI, Masato); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 松田 礼生 (MATSUDA, Michio); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 福森 正樹 (FUKUMORI, Masaki); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 石井 大貴 (ISHII, Daiki);

〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 山尾 憲人, 外 (YAMAOKI, Norihito et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町8番1号 大阪梅田ツインタワーズ・ノース青山特許事務所 Osaka (JP).

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

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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: FLUORINATED POLYMER

(54) 発明の名称: 含フッ素重合体

(57) Abstract: Provided is a fluorinated polymer having a repeating unit derived from a fluorinated monomer (f) having R^{f1} or R^{f2}. In the fluorinated polymer, R^{f1} represents -CF₃, -CF₂H, or -CFH₂, R^{f2} represents -CF₂- or -CFH-, and each of R^{f1} and R^{f2} is not a portion of -CH₂-CF₂-CH₂- or a fluoroalkyl group having 2 or more carbon atoms. Thus, a novel fluorinated polymer is provided.

(57) 要約: R^{f1}又はR^{f2}を有する含フッ素単量体(f)から誘導された繰り返し単位を有する、含フッ素重合体であって、R^{f1}は-CF₃、-CF₂H、又は-CFH₂であり、R^{f2}は-CF₂-又は-CFH-であり、R^{f1}及びR^{f2}は炭素数2以上のフルオロアルキル基及び-CH₂-CF₂-CH₂-の一部ではない、含フッ素重合体により、新たな含フッ素重合体を提供する。



WO 2024/185688 A1

明 細 書

発明の名称：含フッ素重合体

技術分野

[0001] 本開示は、含フッ素重合体に関する。

背景技術

[0002] ある種の非フッ素重合体は、基材の表面処理に用いると、耐油性を付与し得ることが知られている（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2020-054856号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本開示は、新たな含フッ素重合体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本開示は以下の態様を含む：

[項1]

R^{f1} 又は R^{f2} を有する含フッ素単量体（ f ）から誘導された繰り返し単位を有する、含フッ素重合体であって、

R^{f1} は $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 、又は $-CFH_2$ であり、

R^{f2} は $-CF_2-$ 又は $-CFH-$ であり、

R^{f1} 及び R^{f2} は炭素数2以上のフルオロアルキル基及び $-CH_2-CF_2-CH_2-$ の一部ではない、含フッ素重合体。

[項2]

前記 R^{f1} の隣接位は酸素原子又は窒素原子であり、

前記 R^{f2} の隣接位の少なくとも片方は酸素原子又は窒素原子である、項1に記載の含フッ素重合体。

[項3]

前記 R^{f1} は CF_3- であり、

前記 R^{f2} は $-CF_2-$ である、

項 1 又は 2 に記載の含フッ素重合体。

[項 4]

含フッ素単量体 (f) がアクリル単量体又はアリル単量体である、項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の含フッ素重合体。

[項 5]

含フッ素単量体 (f) が R^{f1} 、又は、 R^{f1} 又は R^{f2} を含む炭素数 2 以上 40 以下の炭化水素基を含む、項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の含フッ素重合体。

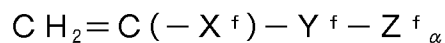
[項 6]

炭素数 2 以上のフルオロアルキル基を有しない、項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の含フッ素重合体。

[項 7]

前記含フッ素単量体 (f) は、

式：



[式中、各記号は各出現において独立して、

X^f は、水素原子、一価の有機基又はハロゲン原子であり、

Y^f は、 Y^{f1} 及び Y^{f2} からなる群から選択される一以上から構成される $1 + \alpha$ 価の基であり、

Y^{f1} は、直接結合、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=NR')$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-NR'-$ 、 $-C(OR')R'-$ 、及び $-C(OR')(-)_2$ 、 $-N(-)_2$ (R' は水素原子又は一価の有機基である。) からなる群から選択される一以上から構成される基であり、

Y^{f2} は、脂肪族基及び芳香族基からなる群から選択される一以上から構成される基であり、

Z^f は、 R^{f1} 、又は、 R^{f1} 又は R^{f2} を含む炭素数 2 以上 40 以下の炭化水素

基であり、

α は1～3である。]

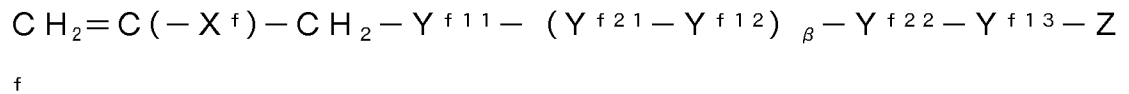
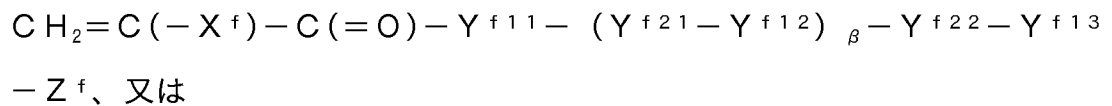
で表される化合物である、項1～6のいずれか一項に記載の含フッ素重合体。

[項8]

Z^f が R^{f1} である、項7に記載の含フッ素重合体

[項9]

前記含フッ素単量体(f)は、式：



[式中、各記号は各出現において独立して、

X^f は、水素原子、一価の有機基又はハロゲン原子であり、

Y^{f11} は、 $-O-$ 又は $-NH-$ であり、

Y^{f21} は、脂肪族基及び芳香族基からなる群から選択される一以上から構成される基であり、

Y^{f12} は、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=NR')$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-NR'-$ 、及び $-C(OR')R'-$ からなる群から選択される一以上から構成される基であり(R' は水素原子又は一価の有機基である。)

β は、0～3であり、

Y^{f22} は、脂肪族基及び芳香族基からなる群から選択される一以上から構成される基であり、

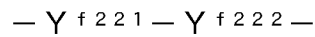
Y^{f13} は、 $-O-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-NR'-$ 、 $-NR'R'-$ 、 $-NR'-C(=O)-O-$ 、 $-NR'-C(=O)-NR'-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NR'-$ 、又は $-SO_2NR'-$ であり(R' は水素原子又は一価の有機基である。)

Z^f は、 R^{f1} 、又は、 R^{f1} 又は R^{f2} を含む炭素数2以上40以下の炭化水素基である。]

で表される化合物である、項1～8のいずれか一項に記載の含フッ素重合体。

[項10]

Y^{f22} は、式



[式中、

Y^{f221} は、直接結合又は炭素数2～40の炭化水素基であり、

Y^{f222} は、直接結合又はフェニレン基である。]

で表される基であり、

Y^{f13} は、 $-O-$ 又は $-NR'$ (R' は水素原子又は一価の有機基である。

)であり、

β は、0又は1であり、

Z^f は R^{f1} である、項9に記載の含フッ素重合体。

[項11]

炭素数6以上40以下の炭化水素基を有する単量体(a)から誘導された繰り返し単位、

親水性基含有単量体(b)から誘導された繰り返し単位、

イオン性基含有単量体(c)から誘導された繰り返し単位、

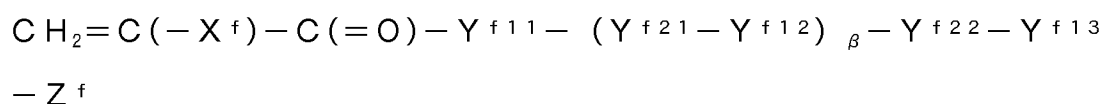
ハロゲン化オレフィン単量体(d)から誘導された繰り返し単位、及び

架橋性単量体(e)

の1以上を有する、項1～9のいずれか一項に記載の含フッ素重合体。

[項12]

前記含フッ素単量体(f)は、式：



[式中、各記号は各出現において独立して、

X^f は、水素原子、一価の有機基又はハロゲン原子であり、

Y^{f11} は、 $-O-$ 又は $-NH-$ であり、

Y^{f21} は、脂肪族基及び芳香族基からなる群から選択される一以上から構成される基であり、

Y^{f12} は、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=NR')$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-NR'-$ 、及び $-C(OR')R'-$ からなる群から選択される一以上から構成される基であり (R' は水素原子又は一価の有機基である。

)、

β は、0~3であり、

Y^{f22} は、脂肪族基及び芳香族基からなる群から選択される一以上から構成される基であり、

Y^{f13} は、 $-O-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-NR'-$ 、 $-NR'-$ 、 $-NR'-C(=O)-O-$ 、 $-NR'-C(=O)-NR'-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NR'-$ 、又は $-SO_2NR'-$ であり (R' は水素原子又は一価の有機基である。)

Z^f は、 $-CF_3$ である。]

で表される化合物であり、

前記含フッ素重合体が、炭素数6以上40以下の炭化水素基を有する単量体 (a) から誘導された繰り返し単位を有する、項1~11のいずれか一項に記載の含フッ素重合体。

[項13]

項1~12のいずれか一項に記載の含フッ素重合体及び液状媒体を含む、分散液。

[項14]

項1~12のいずれか一項に記載の含フッ素重合体を含む、撥水撥油剤。

[項15]

繊維製品又は紙製品用である、項14に記載の撥水撥油剤。

[項16]

項 1 4 又は 1 5 に記載の撥水撥油剤で基材を処理する、処理された基材の製造方法。

[項 1 7]

前記基材が繊維製品又は紙製品である、項 1 6 に記載の製造方法。

[項 1 8]

項 1 ~ 1 2 のいずれか一項に記載の含フッ素重合体が付着した製品。

発明の効果

[0006] 本開示によれば、新たな含フッ素重合体を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0007] <用語の定義>

本明細書において用いられる場合、「 n 価の基」とは、 n 個の結合手を有する基、すなわち n 個の結合を形成する基を意味する。また、「 n 価の有機基」とは、炭素を含有する n 価の基を意味する。かかる有機基としては、特に限定されないが、炭化水素基又はその誘導体であり得る。炭化水素基の誘導体とは、炭化水素基の末端又は分子鎖において、1 つ又はそれ以上の N、O、S、Si、アミド、スルホニル、シロキサン、カルボニル、カルボニルオキシ、ハロゲン等を有している基を意味する。

[0008] 本明細書において用いられる場合、「炭化水素基」とは、炭素及び水素を含む基であって、炭化水素から水素原子を脱離させた基を意味する。かかる炭化水素基としては、特に限定されるものではないが、 C_{1-40} 炭化水素基、例えば、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基等が挙げられる。上記「脂肪族炭化水素基」は、直鎖状、分枝鎖状又は環状のいずれであってもよく、飽和又は不飽和のいずれであってもよい。また、炭化水素基は、1 つ又はそれ以上の環構造を含んでいてもよい。炭化水素基は、明示的に記載した場合、1 つ又はそれ以上の置換基により置換されていてもよい。

[0009] 本明細書において、「各出現において独立して」、「互いにそれぞれ独立して」、「それぞれ独立して」又はこれと同様の表現が明示的に記載されているか否かに関わらず、例外である旨の記載がある場合を除き、化学構造中

に複数出現し得る用語（記号）が定義される場合、出現毎に独立して当該定義が適用される。

[0010] 本明細書において説明される化学構造は、当業者によって化学的に不可能または極めて不安定であると認識される化学構造を包含しないように理解されるべきである。

[0011] <含フッ素重合体>

本開示における含フッ素重合体は R^{f1} 又は R^{f2} を有する含フッ素単量体（ f ）から誘導された繰り返し単位を有する、含フッ素重合体である。

[0012] [含フッ素重合体の特性等]

本開示における含フッ素重合体は、基材に付着して、基材に撥液性（例えば、撥油性、撥水性、耐油性、耐水性）を付与し得るものである。

[0013] 含フッ素重合体のHD（ n -ヘキサデカン）接触角は 10° 以上、 15° 以上、 25° 以上、 35° 以上、 40° 以上、 45° 以上、 55° 以上、又は 65° 以上であってよく、好ましくは 30° 以上であり、また、 100° 以下、 90° 以下、又は 75° 以下であってよい。含フッ素重合体が上記の下限以上のHD接触角を有することにより、基材に良好に撥液性（特に撥油性）を付与し得る。HD接触角とは、含フッ素重合体のスピンコート膜に対する静的接触角であって、スピンコート膜上に、 $2\mu\text{L}$ のHDを滴下し、着滴1秒後の接触角を測定して得られるものをいう。

[0014] 含フッ素重合体の水接触角は 35° 以上、 40° 以上、 45° 以上、 50° 以上、 55° 以上、 65° 以上、 75° 以上、 85° 以上、 90° 以上、又は 100° 以上であってよく、また、 160° 以下、 140° 以下、 130° 以下、 120° 以下、 110° 以下、 100° 以下、又は 90° 以下であってよい。含フッ素重合体が上記の下限以上の水接触角を有することにより、基材に良好に撥液性（特に撥水性）を付与し得る。水接触角とは、含フッ素重合体のスピンコート膜に対する静的接触角であって、スピンコート膜上に、 $2\mu\text{L}$ の水を滴下し、着滴1秒後の接触角を測定して得られるものをいう。

- [0015] 含フッ素重合体の重量平均分子量は、3000以上、5000以上、10000以上、30000以上、100000以上、300000以上、又は500000以上であってよく、また、5000000以下、3000000以下、1000000以下、750000以下、500000以下、300000以下、100000以下、75000以下、50000以下、30000以下、10000以下、又は5000以下であってよい。
- [0016] 含フッ素重合体の融点又はガラス転移点（例えば融点）は、0℃以上、20℃以上、30℃以上、35℃以上、40℃以上、45℃以上、50℃以上、又は55℃以上であってよく、また、200℃以下、150℃以下、100℃以下、80℃以下、又は70℃以下であってよい。融点は、通常30℃以上であり、好ましくは40℃以上であり、例えば75℃以上である。
- [0017] 含フッ素重合体は、バイオベース起源の炭素を有する化合物であることが好ましい。バイオベース度は、ASTM D6866に準拠して測定される。含フッ素重合体のバイオベース度は、20%以上であってよく、好ましくは30%以上、より好ましくは50%以上、さらに好ましくは60%以上、さらに好ましくは70%以上、最も好ましくは80%以上または90%以上、例えば100%である。バイオベース度が高いことは、石油等に代表される化石資源系材料の使用量が少ないことを意味しており、かかる観点において、含フッ素重合体のバイオベース度は高いほど好ましいといえる。
- [0018] 本開示における含フッ素重合体は上述したRf¹又はRf²を有する。一方で、本開示における含フッ素重合体は炭素数8以上のフルオロアルキル基、炭素数8以上のパーフルオロアルキル基、炭素数4以上のフルオロアルキル基、炭素数4以上のパーフルオロアルキル基、炭素数2以上のフルオロアルキル基、及び炭素数2以上のパーフルオロアルキル基からなる群から選択されるいずれかを有しなくてもよい。本開示における含フッ素重合体は、これらのフッ素含有基を含まなくても、基材に撥液性を付与し得る。なお、本明細書においてフルオロアルキル基とはアルキル基の各炭素原子における一以上の水素原子がフッ素原子に置換された基が意図されてよい。

[0019] [R^{f1}及びR^{f2}]

含フッ素重合体は、R^{f1}又はR^{f2}を有し、例えばR^{f1}を有する。ここで、R^{f1}及びR^{f2}は炭素数2以上のフルオロアルキル基の一部ではない。R^{f2}は-CH₂-CF₂-CH₂-の一部でなくてもよい。

[0020] R^{f1}は-CF₃、-CF₂H、又は-CFH₂であり、好ましくは-CF₃である。R^{f1}の隣接位は酸素原子又は窒素原子であってよい。

[0021] R^{f2}は-CF₂-又は-CFH-であり、好ましくは-CF₂-である。R^{f2}の隣接位の少なくとも片方は酸素原子又は窒素原子であってよい。

[0022] [(f) 含フッ素単量体]

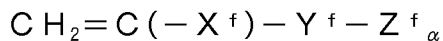
含フッ素重合体は、含フッ素単量体(f)から誘導された繰り返し単位を有する。

[0023] 含フッ素単量体(f)は、R^{f1}又はR^{f2}を有する。R^{f1}及びR^{f2}は上述で説明したとおりである。

[0024] [単量体(f)の構造]

前記含フッ素単量体(f)は、

式：



[式中、各記号は各出現において独立して、

X^fは、水素原子、一価の有機基又はハロゲン原子であり、

Y^fは、Y^{f1}及びY^{f2}からなる群から選択される一以上から構成される1+α価の基であり、

Y^{f1}は、直接結合、-O-、-C(=O)-、-C(=NR')-、-S-、-S(=O)₂-、-NR'-、-C(OR')R'-、及び-C(OR')(-)₂、-N(-)₂(R'は水素原子又は一価の有機基である。)からなる群から選択される一以上から構成される基であり、

Y^{f2}は、脂肪族基及び芳香族基からなる群から選択される一以上から構成される基であり、

Z^fは、R^{f1}、又は、R^{f1}又はR^{f2}を含む炭素数2以上40以下の炭化水素

基であり、

α は1～3である。]

で表される化合物であってよい。

[0025] R^{f1} は例えば、 Z^f に含まれてよい。 R^{f2} は、例えば、有機基、 Y^{f2} 、 Z^f 、 R^{f2} に含まれていてよい。

[0026] 含フッ素単量体 (f) は、エチレン性不飽和重合性基を有し、アクリル単量体又はアリル単量体であってよい。

[0027] (X^f)

X^f は、水素原子、一価の有機基又はハロゲン原子である。ここで、一価の有機基は、炭素数1～30（例えば炭素数1～20、1～10、又は1～4）の脂肪族基又は芳香族基（例えば、置換又は非置換のアルキル基（例えばメチル基）、置換又は非置換のベンジル基、置換又は非置換のフェニル基）であってよい。ハロゲン原子はフッ素原子を除くハロゲンであってよい。 X^f は水素原子、メチル基又は塩素原子であってよい。

[0028] (Y^f)

Y^f は、 Y^{f1} 及び Y^{f2} からなる群から選択される一以上から構成される1 + α 価の基であり、

Y^{f1} は、直接結合、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=NR')$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-NR'-$ 、 $-C(OR')R'-$ 、及び $-C(OR')(-)_2$ 、 $-N(-)_2$ (R' は水素原子又は一価の有機基である。) からなる群から選択される一以上から構成される基であり、

Y^{f2} は、脂肪族基及び芳香族基からなる群から選択される一以上から構成される基である。

[0029] Y^f の分子量は10以上、50以上、100以上、200以上、300以上、500以上、又は750以上であってよく、また、3000以下、2500以下、2000以下、1500以下、1000以下、750以下、500以下、300以下、200以下、100以下、又は50以下であってよい。

[0030] 以下にて、 Y^{f1} 及び Y^{f2} について説明する。

[0031] ○ Y^{f1}

Y^{f1} は、非炭化水素のリンカーである。

[0032] Y^{f1} は、直接結合若しくは二価以上の基である。 Y^{f1} の価数は2~4、2~3、又は2であってよい。 Y^{f1} は直接結合のみでないことが好ましい。

[0033] Y^{f1} の分子量は10以上、50以上、100以上、200以上、300以上、又は500以上であってよく、また、1000以下、750以下、500以下、300以下、200以下、100以下、又は50以下であってよい。

[0034] Y^{f1} は、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-NR'-$ 、 $-C(OR')R'-$ 、及び $-C(OR')(-)_2$ (式中、 R' は、各出現において独立して、水素原子又は一価の有機基である。) からなる群から選択される一以上から構成される。

[0035] R' は、水素原子、一価の有機基である。有機基は例えば、炭素数1~30 (例えば炭素数1~20、1~10、又は1~4) の脂肪族基又は芳香族基 (例えば、置換又は非置換のアルキル基、置換又は非置換のベンジル基、置換又は非置換のフェニル基) であってよい。本明細書中、その他の R' についても同様であってよい。

[0036] Y^{f1} の例としては、

直接結合、

$-O-$ 、

$-O-C(=O)-$ 、

$-O-C(=O)-O-$ 、

$-O-C(=O)-NR'-$ 、

$-NR'-$ 、

$-NR'-C(=O)-$ 、

$-NR'-C(=O)-O-$ 、

$-NR'-C(=O)-NR'-$ 、

$-C(=O)-$ 、

$-C(=O)-O-$ 、
 $-C(=O)-NR'-$ 、
 $-SO_2-$ 、
 $-SO_2NR'-$ 、
 $-C(OR')R'-$ 、
 $-C(OR')(-)_2$ 等

(式中、R' は、各出現において独立して、水素原子又は一価の有機基である。)

が挙げられる。

[0037] ○ Y^{f2}

Y^{f2} は、脂肪族基及び芳香族基からなる群から選択される一以上から構成される基であってよい。

[0038] Y^{f2} は、二価以上の基である。 Y^{f2} の価数は例えば、2~4、2~3、又は2であってよい。

[0039] Y^{f2} の炭素数は、1以上、2以上、3以上、4以上、6以上、8以上、10以上、12以上、14以上、16以上、又は18以上であってよく、また、40以下、35以下、30以下、25以下、20以下、15以下、10以下、又は5以下であってよい。

[0040] Y^{f2} の分子量は10以上、50以上、100以上、200以上、300以上、又は500以上であってよく、また、2000以下、1500以下、1000以下、750以下、500以下、300以下、200以下、100以下、又は50以下であってよい。

[0041] Y^{f2} は、脂肪族基及び芳香族基からなる群から選択される一以上から構成される基であり、 Y^{f2} は脂肪族基のみからなってもよいし、芳香族基のみからなってもよいし、脂肪族基と芳香族基との組合せであってよい。すなわち、 Y^{f2} 自体は脂肪族基又は芳香族基であってよい。 Y^{f2} は炭化水素基又は非炭化水素基(ヘテロ原子を含む)であってよい。 Y^{f2} は直鎖状、分岐鎖状、環状であってよい。

- [0042] Y^{f2} は、置換基を有してもよい炭化水素又は置換基を有してもよい炭化水素芳香環又は置換基を有してもよいヘテロ環のリンカー、又はこれらの組み合わせであってよい。例えば、 Y^{f2} は、置換基を有してもよい2～4価の炭素数1～20の脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい2～4価の炭化水素芳香環、及び置換基を有してもよい2～4価のヘテロ環からなる群から選択される一以上から構成されてよい。
- [0043] 2～4価の炭素数1～20の脂肪族炭化水素基は、環状、分岐鎖、又は直鎖の炭化水素基であってよい。2～4価の炭素数1～20の脂肪族炭化水素基は、飽和又は不飽和（例えば飽和）の脂肪族炭化水素基であってよい。炭素数1～20の脂肪族炭化水素基の炭素数は1以上、2以上、3以上、4以上、6以上、8以上、又は10以上であってよく、また、15以下、10以下、又は5以下であってよい。脂肪族炭化水素基の価数は2以上、3以上、又は4であってよく、4以下、3以下、又は2であってよい。
- [0044] 脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよい。置換基の例としては、 $-OR'$ 、 $-N(R')_2$ 、 $-COOR'$ 、及びハロゲン原子等（式中、 R' は、各出現において独立して、一価の有機基である）が挙げられる。置換基は活性水素を有してもよいし、有していなくてもよい。置換基の数は、6個以下、5個以下、4個以下、3個以下、2個以下、1個以下、又は0であってよい。置換基を有する脂肪族炭化水素基において、炭素原子及びヘテロ原子の量に対する炭素原子の量が70mol%以上、80mol%以上、90mol%以上、95mol%以上、又は99mol%以上であってよく、好ましくは75mol%以上であり、また、95mol%以下、90mol%以下、85mol%以下、又は80mol%以下であってよい。
- [0045] 2～4価の炭化水素芳香環の例としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、テトラセン（ナフタセン）、ペンタセン、ピレン、及びコロネン等の炭化水素芳香環から2～4個の水素を取り除いた基が挙げられる。炭化水素芳香環の環構成原子数は3～20、4～16、又は5～12であり、好ましくは5～12である。炭化水素芳香環の価数は2以上、

3以上、又は4であってよく、また、4以下、3以下、又は2であってよい。

[0046] 炭化水素芳香環は、置換基を有していてもよい。置換基の例としては、 $-R'$ 、 $-OR'$ 、 $-N(R')_2$ 、 $-COOR'$ 、及びハロゲン原子等（式中、 R' は、各出現において独立して、水素原子又は一価の有機基である）が挙げられる。置換基は活性水素を有してもよいし、有していなくてもよい。置換基の数は、6個以下、5個以下、4個以下、3個以下、2個以下、1個以下、又は0であってよい。置換基を有する炭化水素芳香環において、炭素原子及びヘテロ原子の量に対する炭素原子の量が70mol%以上、80mol%以上、90mol%以上、95mol%以上、又は99mol%以上であってよく、好ましくは75mol%以上であり、また、炭素原子及びヘテロ原子の量に対する炭素原子の量が95mol%以下、90mol%以下、85mol%以下、又は80mol%以下であってよい。

[0047] 2～4価のヘテロ環は、脂肪族基又は芳香族基であってよい。2～4価のヘテロ環の例としては、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、シンノリン、フタラジン、キノキサリン、ピロール、インドール、フラン、ベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、イミダゾリジン、チアゾリン等から2～4個の水素を取り除いた基が挙げられる。ヘテロ環の環構成原子数は3～20、4～16、又は5～12であり、好ましくは5～12である。ヘテロ環の価数は2以上、3以上、又は4であってよく、また、4以下、3以下、又は2であってよい。

[0048] ヘテロ環は、置換基を有していてもよい。置換基の例としては、 $-R'$ 、 $-OR'$ 、 $-N(R')_2$ 、 $-COOR'$ 、及びハロゲン原子等（式中、 R' は、各出現において独立して、水素原子又は一価の有機基である）が挙げら

れる。置換基は活性水素を有してもよいし、有していなくてもよい。置換基の数は、6個以下、5個以下、4個以下、3個以下、2個以下、1個以下、又は0であってよい。置換基を有するヘテロ環において、炭素原子及びヘテロ原子の量に対する炭素原子の量が60mol%以上、70mol%以上、80mol%以上、90mol%以上、95mol%以上、又は99mol%以上であってよく、例えば65mol%以上であり、また、95mol%以下、90mol%以下、85mol%以下、80mol%以下、又は70mol%以下であってよい。

[0049] Y^{f2}の例としては、

-A l i -

-C y -

-A l i (-)₂

-C y (-)₂

(-)₂A l i -

(-)₂C y -

(-)₂A l i (-)₂

(-)₂C y (-)₂

-A l i -C y -

-C y -A l i -

-C y -A l i -C y -

-A l i -C y -A l i -

[式中、A l i は炭素数1～20の脂肪族炭化水素基であり、C y は炭化水素芳香環またはヘテロ環である。]

等が挙げられる。

[0050] Y^{f2}の具体例としては、

-(CH₂)_p- (pは1～20、例えば1～10である)、

炭素数1～40、例えば1～10の不飽和結合を有する直鎖状の炭化水素基

、

炭素数 1～40、例えば 1～10 の枝分かれ構造を有する炭化水素基、
 $-(CH_2)_q-C_y-(CH_2)_r-$ (q 及び r はそれぞれ独立して 0～20、
 例えば 1～10 であり、C_y は炭化水素芳香環またはヘテロ環である)
 等が挙げられる。

[0051] ○ Y^f の例

Y^f の例を説明する。なお、下記において、R' は、各出現において独立して、水素原子又は一価の有機基である。Z^f_α に隣接する基は Y^{f1} であってよい。

[0052] Y^f の例としては、Y^f が二価の場合、 $-Y^{f1}-$ 、 $-Y^{f1}-Y^{f2}-$ 、 $-Y^{f1}-Y^{f2}-Y^{f1}-$ 、 $-Y^{f1}-Y^{f2}-Y^{f1}-Y^{f2}-$ 、 $-Y^{f2}-$ 、 $-Y^{f2}-Y^{f1}-$ 、 $-Y^{f2}-Y^{f1}-Y^{f2}-$ 、 $-Y^{f2}-Y^{f1}-Y^{f2}-Y^{f1}-$ 、等が挙げられる。

[0053] Y^f の例としては、Y^f が三価の場合、 $-Y^{f1}(-)_2$ 、 $-Y^{f1}-Y^{f2}(-)_2$ 、 $-Y^{f1}-(Y^{f2}-)_2$ 、 $-Y^{f1}-Y^{f2}-Y^{f1}(-)_2$ 、 $-Y^{f1}-Y^{f2}(-Y^{f1}-)_2$ 、 $-Y^{f1}-(Y^{f2}-Y^{f1}-)_2$ 、 $-Y^{f1}-Y^{f2}-Y^{f1}-Y^{f2}(-)_2$ 、 $-Y^{f1}-Y^{f2}-Y^{f1}-(Y^{f2}-)_2$ 、 $-Y^{f1}-Y^{f2}-(Y^{f1}-Y^{f2}-)_2$ 、 $-Y^{f1}-(Y^{f2}-Y^{f1}-Y^{f2}-)_2$ ；
 $(-)_2Y^{f1}-$ 、 $(-)_2Y^{f1}-Y^{f2}-$ 、 $(-Y^{f1})_2Y^{f2}-$ 、 $(-)_2Y^{f1}-Y^{f2}-Y^{f1}-$ 、 $(-Y^{f1})_2-Y^{f2}-Y^{f1}-$ 、 $(-Y^{f1}-Y^{f2})_2-Y^{f1}-$ 、 $(-)_2Y^{f1}-Y^{f2}-Y^{f1}-Y^{f2}-$ 、 $(-Y^{f1})_2-Y^{f2}-Y^{f1}-Y^{f2}-$ 、 $(-Y^{f1}-Y^{f2})_2-Y^{f1}-Y^{f2}-$ 、 $(-Y^{f1}-Y^{f2}-Y^{f1})_2-Y^{f2}-$ ；
 $-Y^{f2}(-)_2$ 、 $-Y^{f2}-Y^{f1}(-)_2$ 、 $-Y^{f2}-(Y^{f1}-)_2$ 、 $-Y^{f2}-Y^{f1}-Y^{f2}(-)_2$ 、 $-Y^{f2}-Y^{f1}(-Y^{f2}-)_2$ 、 $-Y^{f2}-(Y^{f1}-Y^{f2}-)_2$ 、 $-Y^{f2}-Y^{f1}-Y^{f2}-Y^{f1}(-)_2$ 、 $-Y^{f2}-Y^{f1}-Y^{f2}-(Y^{f1}-)_2$ 、 $-Y^{f2}-Y^{f1}-(Y^{f2}-Y^{f1}-)_2$ 、 $-Y^{f2}-(Y^{f1}-Y^{f2}-Y^{f1}-)_2$ ；
 $(-)_2Y^{f2}-$ 、 $(-)_2Y^{f2}-Y^{f1}-$ 、 $(-Y^{f2})_2Y^{f1}-$ 、 $(-)_2Y^{f2}$

$-Y^{f1}-Y^{f2}-$ 、 $(-Y^{f2})_2-Y^{f1}-Y^{f2}-$ 、 $(-Y^{f2}-Y^{f1})_2-Y^{f2}-$ 、 $(-)_2Y^{f2}-Y^{f1}-Y^{f2}-Y^{f1}-$ 、 $(-Y^{f2})_2-Y^{f1}-Y^{f2}-Y^{f1}-$ 、 $(-Y^{f2}-Y^{f1})_2-Y^{f2}-Y^{f1}-$ 、 $(-Y^{f2}-Y^{f1}-Y^{f2})_2-Y^{f1}-$ 等が挙げられる。

[0054] Y^f の例としては、 Y^f が4価の場合、 $-Y^{f1}(-)_3$ 、 $-Y^{f1}-Y^{f2}(-)_3$ 、 $-Y^{f1}-(Y^{f2}-)_3$ 、 $-Y^{f1}-Y^{f2}-Y^{f1}(-)_3$ 、 $-Y^{f1}-Y^{f2}(-Y^{f1}-)_3$ 、 $-Y^{f1}-(Y^{f2}-Y^{f1}-)_3$ 、 $-Y^{f1}-Y^{f2}-Y^{f1}-Y^{f2}(-)_3$ 、 $-Y^{f1}-Y^{f2}-Y^{f1}-(Y^{f2}-)_3$ 、 $-Y^{f1}-Y^{f2}-(Y^{f1}-Y^{f2}-)_3$ 、 $-Y^{f1}-(Y^{f2}-Y^{f1}-Y^{f2}-)_3$ ；
 $(-)_2Y^{f1}(-)_2$ 、 $(-)_2Y^{f1}-Y^{f2}(-)_2$ 、 $(-Y^{f1})_2Y^{f2}(-)_2$ 、 $(-)_2Y^{f1}-Y^{f2}-Y^{f1}(-)_2$ 、 $(-Y^{f1})_2-Y^{f2}-Y^{f1}(-)_2$ 、 $(-Y^{f1}-Y^{f2})_2-Y^{f1}(-)_2$ 、 $(-)_2Y^{f1}-Y^{f2}-Y^{f1}-Y^{f2}(-)_2$ 、 $(-Y^{f1})_2-Y^{f2}-Y^{f1}-Y^{f2}(-)_2$ 、 $(-Y^{f1}-Y^{f2})_2-Y^{f1}-Y^{f2}(-)_2$ 、 $(-Y^{f1}-Y^{f2}-Y^{f1})_2-Y^{f2}(-)_2$ ；
 $(-)_3Y^{f1}-$ 、 $(-)_3Y^{f1}-Y^{f2}-$ 、 $(-Y^{f1})_3Y^{f2}-$ 、 $(-)_3Y^{f1}-Y^{f2}-Y^{f1}-$ 、 $(-Y^{f1})_3-Y^{f2}-Y^{f1}-$ 、 $(-Y^{f1}-Y^{f2})_3-Y^{f1}-$ 、 $(-)_3Y^{f1}-Y^{f2}-Y^{f1}-Y^{f2}-$ 、 $(-Y^{f1})_3-Y^{f2}-Y^{f1}-Y^{f2}-$ 、 $(-Y^{f1}-Y^{f2})_3-Y^{f1}-Y^{f2}-$ 、 $(-Y^{f1}-Y^{f2}-Y^{f1})_3-Y^{f2}-$ ；
 $-Y^{f2}(-)_3$ 、 $-Y^{f2}-Y^{f1}(-)_3$ 、 $-Y^{f2}-(Y^{f1}-)_3$ 、 $-Y^{f2}-Y^{f1}-Y^{f2}(-)_3$ 、 $-Y^{f2}-Y^{f1}(-Y^{f2}-)_3$ 、 $-Y^{f2}-(Y^{f1}-Y^{f2}-)_3$ 、 $-Y^{f2}-Y^{f1}-Y^{f2}-Y^{f1}(-)_3$ 、 $-Y^{f2}-Y^{f1}-Y^{f2}-(Y^{f1}-)_3$ 、 $-Y^{f2}-Y^{f1}-(Y^{f2}-Y^{f1}-)_3$ 、 $-Y^{f2}-(Y^{f1}-Y^{f2}-Y^{f1}-)_3$ ；
 $(-)_2Y^{f2}(-)_2$ 、 $(-)_2Y^{f2}-Y^{f1}(-)_2$ 、 $(-Y^{f2})_2Y^{f1}(-)_2$ 、 $(-)_2Y^{f2}-Y^{f1}-Y^{f2}(-)_2$ 、 $(-Y^{f2})_2-Y^{f1}-Y^{f2}(-)_2$ 、 $(-Y^{f2}-Y^{f1})_2-Y^{f2}(-)_2$ 、 $(-)_2Y^{f2}-Y^{f1}-Y^{f2}-Y^{f1}(-)_2$ 、 $(-Y^{f2})_2-Y^{f1}-Y^{f2}-Y^{f1}(-)_2$ 、 $(-Y^{f2}-Y^{f1})_2-Y^{f2}-$

$Y^{f1}(-)_2$ 、 $(-Y^{f2}-Y^{f1}-Y^{f2})_2-Y^{f1}(-)_2$;
 $(-)_3Y^{f2}-$ 、 $(-)_3Y^{f2}-Y^{f1}-$ 、 $(-Y^{f2})_3Y^{f1}-$ 、 $(-)_3Y^{f2}-Y^{f1}-Y^{f2}-$ 、 $(-Y^{f2})_3-Y^{f1}-Y^{f2}-$ 、 $(-Y^{f2}-Y^{f1})_3-Y^{f2}-$ 、 $(-)_3Y^{f2}-Y^{f1}-Y^{f2}-Y^{f1}-$ 、 $(-Y^{f2})_3-Y^{f1}-Y^{f2}-Y^{f1}-$ 、 $(-Y^{f2}-Y^{f1})_3-Y^{f2}-Y^{f1}-$ 、 $(-Y^{f2}-Y^{f1}-Y^{f2})_3-Y^{f1}-$ 等が挙げられる。

[0055] Y^f の好ましい例としては

$-Y^{f1}-$ 、 $-Y^{f1}-Y^{f2}-$ 、 $-Y^{f1}-Y^{f2}-Y^{f1}-$ 、 $-Y^{f1}-Y^{f2}(-)_2$ 、 $-(Y^{f1})_2-Y^{f2}-$ (ここで、 Y^{f2} は3価である)、 $-(Y^{f1})_2Y^{f2}(-)_2$ (ここで、 Y^{f2} は4価である)、 $-Y^{f2}-$ 、 $-Y^{f2}-Y^{f1}-$ 、 $-Y^{f2}-Y^{f1}-Y^{f2}-$ 、 $-Y^{f2}-Y^{f1}(-)_2$ 、 $-(Y^{f2})_2-Y^{f1}-$ (ここで、 Y^{f1} は3価である)、 $-(Y^{f2})_2Y^{f1}(-)_2$ (ここで、 Y^{f1} は4価である)等が挙げられる。

[0056] (Z_f)

Z^f は、 R^{f1} 、又は、 R^{f1} 又は R^{f2} を含む炭素数2以上40以下の炭化水素基であり、例えば R^{f1} である。 R^{f1} 又は R^{f2} を含む炭化水素基は、芳香族炭化水素基又は脂肪族炭化水素基であってよく、脂肪族炭化水素基、特に飽和の脂肪族炭化水素基(アルキル基)であることが好ましい。 R^{f1} 又は R^{f2} を含む炭化水素基は、分岐鎖状又は直鎖状であり、より好ましくは直鎖状である。 R^{f1} 又は R^{f2} を含む炭化水素基は、飽和又は不飽和であってよい。 R^{f1} 又は R^{f2} を含む炭化水素基は、飽和の脂肪族炭化水素基(アルキル基)であることが好ましい。 R^{f1} 又は R^{f2} を含む炭化水素基の炭素数は、2以上、4以上、6以上、8以上、10以上、12以上、14以上、16以上、18以上、20以上、又は22以上であってよく、好ましくは10以上、12以上、14以上、又は16以上であり、また、40以下、35以下、30以下、25以下、20以下、15以下、又は10以下であってよく、好ましくは30以下、25以下、又は20以下である。

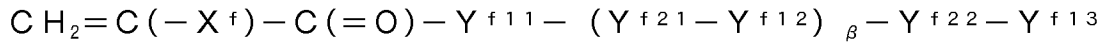
[0057] (α)

α は1～3（1、2、又は3）であり、例えば1又は2、例えば1である

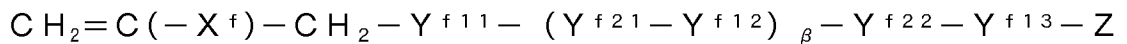
。

[0058] [単量体（f）の例]

含フッ素単量体（f）は、式：



-Z^f、又は



f

[式中、各記号は各出現において独立して、

X^fは、水素原子、一価の有機基又はハロゲン原子であり、

Y^{f11}は、-O-又は-NH-であり、

Y^{f21}は、脂肪族基及び芳香族基からなる群から選択される一以上から構成される基であり、

Y^{f12}は、-O-、-C(=O)-、-C(=NR')-、-S-、-S(=O)₂-、-NR'-、及び-C(OR')R'-からなる群から選択される一以上から構成される基であり（R'は水素原子又は一価の有機基である。

）、

β は、0～3であり、

Y^{f22}は、脂肪族基及び芳香族基からなる群から選択される一以上から構成される基であり、

Y^{f13}は、-O-、-O-C(=O)-O-、-O-C(=O)-NR'-、-NR'-、-NR'-C(=O)-O-、-NR'-C(=O)-NR'-、-C(=O)-O-、-C(=O)-NR'-、又は-SO₂NR'-であり（R'は水素原子又は一価の有機基である。）

Z^fは、R^{f1}、又は、R^{f1}又はR^{f2}を含む炭素数2以上40以下の炭化水素基である。]

で表される化合物であってよい。

[0059] X^f は、水素原子、一価の有機基又はハロゲン原子であってよく、上記において説明したとおりである。

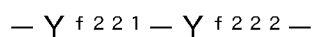
[0060] Y^{f11} は、 $-O-$ 又は $-NH-$ であってよい。

[0061] Y^{f21} は、脂肪族基及び芳香族基からなる群から選択される一以上から構成される基であってよく、上述の Y^{f2} と同様の説明を援用できる。ただし、 Y^{f21} は2価の基である。

[0062] Y^{f12} は、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=NR')$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-NR'-$ 、及び $-C(OR')R'-$ からなる群から選択される一以上から構成される基であってよく、上述の Y^{f1} と同様の説明を援用できる。ただし、 Y^{f12} は2価の基である。

[0063] β は0~3 (0、1、2、又は3) であってよく、例えば0~2、特に0~1である。

[0064] Y^{f22} は、脂肪族基及び芳香族基からなる群から選択される一以上から構成される基であってよく、上述の Y^2 と同様の説明を援用できる。ただし、 Y^{f22} は2価の基である。 Y^{f22} は、式



[式中、

Y^{f221} は、直接結合又は炭素数2~40の炭化水素基であり、

Y^{f222} は、直接結合又はフェニレン基である。]

で表される基であってよい。ここで、炭化水素基は、芳香族炭化水素基又は脂肪族炭化水素基であってよく、脂肪族炭化水素基、特に飽和の脂肪族炭化水素基（アルキル基）であってよい。炭化水素基は、分岐鎖状又は直鎖状であり、例えば直鎖状である。炭化水素基は、飽和又は不飽和であってよい。炭化水素基は、飽和の脂肪族炭化水素基（アルキル基）であってよい。炭化水素基の炭素数は、2以上、4以上、6以上、8以上、10以上、12以上、14以上、16以上、18以上、20以上、又は22以上であってよい。

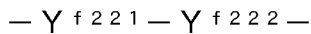
[0065] Y^{f13} は、 $-O-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-NR'-$ 、 $-NR'-$ 、 $-NR'-C(=O)-O-$ 、 $-NR'-C(=O)-NR'-$ 、 $-$

$C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NR'$ 、又は $-SO_2NR'$ であってよい
 (R' は水素原子又は一価の有機基である。)。 Y^{f13} は例えば $-O-$ 又は $-NR'$ である。

[0066] Z^f は、 R^{f1} 、又は、 R^{f1} 又は R^{f2} を含む炭素数2以上40以下の炭化水素基であり、上記において説明したとおりであり、特に R^{f1} である。

[0067] 一態様において、

Y^{f22} は、式



[式中、

Y^{f221} は、直接結合又は炭素数2~40の炭化水素基であり、

Y^{f222} は、直接結合又はフェニレン基である。]

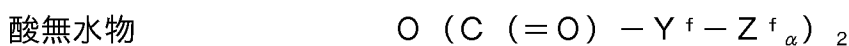
で表される基であってよい。

ここで、 Y^{f13} は、 $-O-$ 又は $-NR'$ (R' は水素原子又は一価の有機基である。)であり、かつ、

β は、0又は1であってよい。 Z^f は R^{f1} であってよい。

[0068] [単量体(f)の具体例]

単量体(f)の具体例はエチレン性不飽和重合性基を有する化合物(例えば、(メタ)アクリルクロライド、2-((メタ)アクリロイルオキシ)エチルイソシアナート、(メタ)アクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル、 α -エチルアクリル酸グリシジル、クロトニルグリシジルエーテル、(イソ)クロトン酸グリシジルエーテル、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸クロライド、(メタ)アクリルクロライド、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、アリルアミン、アリルアルコール等)と、下記反応性化合物とを反応させることにより得られた化合物



カルボン酸	$\text{HO}(\text{O}=\text{C})-\text{Y}^f-\text{Z}^{f_\alpha}$
イソシアネート	$\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{Y}^f-\text{Z}^{f_\alpha}$
チオイソシアネート	$\text{S}=\text{C}=\text{N}-\text{Y}^f-\text{Z}^{f_\alpha}$
エポキシ	$(\text{CH}_2\text{OCH})\text{CH}_2\text{O}-\text{Y}^f-\text{Z}^{f_\alpha}$
ハロゲン化物	$\text{G}-\text{Y}^f-\text{Z}^{f_\alpha}$
アミン	$\text{H}_2\text{N}-\text{Y}^f-\text{Z}^{f_\alpha}$
ヒドロキシ	$\text{HO}-\text{Y}^f-\text{Z}^{f_\alpha}$

[式中、 Y^f 、 Z^{f_α} は上述のとおりであり、Gはハロゲン原子（例えばF、Cl、Br、又はI）である。]

なお、上記式は、 $\text{Y}^f-\text{Z}^{f_\alpha}$ に隣接する末端の官能基（ $\text{G}(\text{O}=\text{C})$ 等）は、 $-\text{Y}^f-$ に含まれないものとして表現しているが、当該末端の官能基の構造の一部（例えば $(\text{O}=\text{C})$ ）を Y^f に組み込んだ記載として表現し直すことも可能である。

[0069] 上記反応性化合物の例としては、

トリフルオロメトキシアルキルカルボン酸、トリフルオロメトキシアルキルカルボン酸ハロゲン化物、

トリフルオロメトキシ安息香酸、トリフルオロメトキシ安息香酸ハロゲン化物、

トリフルオロメトキシフェニル酢酸、トリフルオロメトキシフェニル酢酸ハロゲン化物、

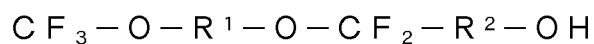
トリフルオロメトキシアルキルアミン、

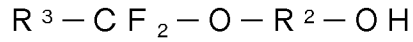
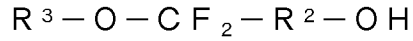
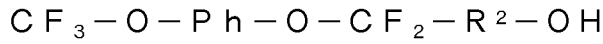
トリフルオロメトキシアニリン、

トリフルオロメトキシアルキルアルコール、

トリフルオロメトキシフェノール、

トリフルオロメトキシアルキルイソシアネート

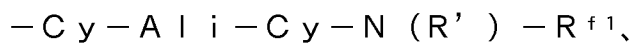
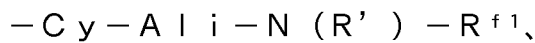
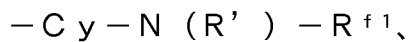
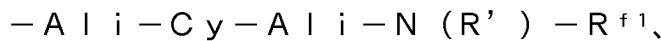
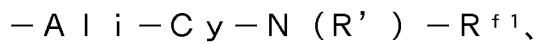
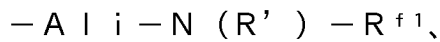
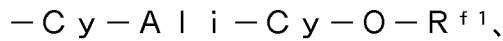
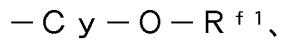
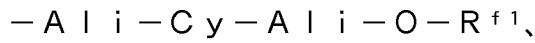
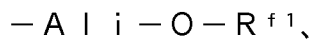




(ここで、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は独立して炭素数1～40の炭化水素基である。)

が挙げられる。

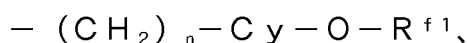
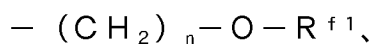
[0070] 単量体(f)のより具体的な例としては、(例えば上記具体例で挙げた式において) $-\text{Y}^f-\text{Z}^f_{\alpha}$ が

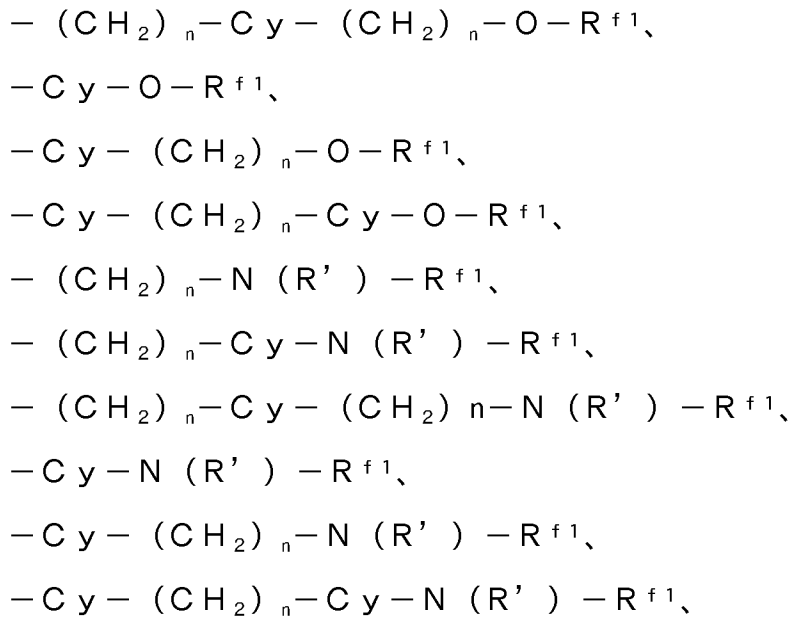


[式中、Al iは炭素数1～20の脂肪族炭化水素基であり、Cyは炭化水素芳香環またはヘテロ環である。R'は水素原子又は有機基である。R^{f1}は $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{H}$ 、又は $-\text{CFH}_2$ である。]

である化合物である。

[0071] 単量体(f)のより具体的な例としては、(例えば上記具体例で挙げた式において) $-\text{Y}^f-\text{Z}^f_{\alpha}$ が





[式中、 n は1～40の整数であり、 C_y は炭化水素芳香環またはヘテロ環であり、 R' は水素原子又は有機基であり、 R^{f1} は $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{H}$ 、又は $-\text{CFH}_2$ である。]

ある化合物等が挙げられる。

[0072] [単量体(f)の製造方法の例]

単量体(f)の製造方法は限定されず、公知の方法を使用することができる。

[0073] 水酸基とオレフィンを有する化合物(111)： $\text{HO}-\text{R}_{j33}-\text{CH}=\text{CH}_2$ を原料として用い、トリフルオロメトキシ基含有化合物を合成してもよい。ここで、 R_{j33} は、アルキレン基、例えば、C1-30アルキレン基である。

[0074] オレフィン基含有化合物としては、例えば3-ヒドロキシプロペン、4-ヒドロキシ-1-ブテン、5-ヒドロキシ-1-ペンテン、6-ヒドロキシ-1-ヘキセン、7-ヒドロキシ-1-ヘプテン、8-ヒドロキシ-1-オクテン、9-ヒドロキシ-1-ノネン、10-ヒドロキシ-1-デケン、11-ヒドロキシ-1-ウンデケン、12-ヒドロキシ-1-ドデケン、13-ヒドロキシ-1-トリデケン、14-ヒドロキシ-1-テトラデケン、15-ヒドロキシ-1-ペンタデケン、16-ヒドロキシ-1-ヘキサデケン、17-ヒドロキシ-1-ヘプタデケン、18-ヒドロキシ-1-オクタデ

ケン、19-ヒドロキシ-1-ノナデケン、20-ヒドロキシ-1-イコセン、21-ヒドロキシ-1-ヘンイコセン、24-ヒドロキシ-1-テトラコセン、30-ヒドロキシ-1-トリアコンテンなどが挙げられる。

[0075] 化合物(111)の水酸基に、水素化ナトリウムなどの塩基存在下で二硫化炭素を作用させ、ヨードメタンを加えることで、キサントゲン酸エステル(112)： $\text{H}_3\text{CS}-\text{C}(=\text{S})-\text{O}-\text{R}_{j33}-\text{COOR}_{j32}$ が得られる。ここで、 R_{j32} は、低級アルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、tert-ブチル基であり、具体的にはメチル基、tert-ブチル基である。上記キサントゲン酸エステル(102)に対してフッ化水素ピリジンと1,3-ジブromo-5,5-ジメチルヒダントインを作用させることで目的とするトリフルオロメトキシ基含有化合物(113)： $\text{F}_3\text{CO}-\text{R}_{j33}-\text{CH}=\text{CH}_2$ を得る。

[0076] また、別法として、化合物(111)の水酸基に、フッ化セシウム、テトラブチルアンモニウムブロミドなどの存在下、NMP、DMF、HMPA(ヘキサメチルリン酸トリアミド)などの非プロトン極性溶媒中、アリアルスルホン酸トリフルオロメチルエステルを作用させることで、目的とするトリフルオロメトキシ基含有化合物(113)： $\text{F}_3\text{CO}-\text{R}_{j33}-\text{CH}=\text{CH}_2$ を得ることができる。

[0077] 得られた $\text{F}_3\text{CO}-\text{R}_{j33}-\text{CH}=\text{CH}_2$ は単量体(f)として用いることができる。

[0078] 得られた $\text{F}_3\text{CO}-\text{R}_{j33}-\text{CH}=\text{CH}_2$ は、定法により $\text{F}_3\text{CO}-\text{R}_{j33}\text{C}\text{H}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ とし、エチレン性不飽和重合性基を有する化合物と反応させてよい。例えば、(メタ)アクリル酸との反応により(メタ)アクリレート単量体を合成することができる。イソシアネート基を含有する(メタ)アクリレートと反応させることにより、ウレタン基を含有する(メタ)アクリレートモノマーを合成することができる。アルコールとアクリル酸メチルを塩基性触媒(たとえば水酸化カルシウム)存在下、反応を行い、含フッ素アクリレートを得てもよい。

[0079] ここで、 $F_3CO-R_{j33}CH_2CH_2-OH$ の他の製造方法としては、WO 2020/168011A1等に記載されるように、銀トリフラート、フッ化カリウム、1-(クロロメチル)-4-フルオロ-4-ジアゾニアビシクロ [2.2.2] オクタン、テトラフルオロボレートの塩、および、ベンジルオキシアルコール（例えば、ベンジルオキシエタノール）を反応させ、得られる生成物（例えば[2-(トリフルオロメトキシ)エトキシ]メチル]ベンゼン）を、パラジウム触媒下水素還元を行うことにより、合成する方法も可能である。 $F_3CO-R_{j33}CH_2CH_2-OH$ は、さらには（メタ）アクリル酸との反応により（メタ）アクリレート単量体を合成することができる。イソシアネート基を含有する（メタ）アクリレートと反応させることにより、ウレタン基を含有する（メタ）アクリレートモノマーを合成することができる。アルコールとアクリル酸メチルを塩基性触媒（たとえば水酸化カルシウム）存在下、反応を行い、含フッ素アクリレートを得てもよい。

[0080] 得られた $F_3CO-R_{j33}-CH=CH_2$ は定法により $F_3CO-R_{j33}CH_2C(=O)-OH$ とし、アミノエタノールでアミド化し、さらに（メタ）アクリル酸と反応すれば、アミド基を含有する（メタ）アクリレートモノマーを合成することができる。

[0081] [(a) 炭化水素基含有単量体]

含フッ素重合体は炭素数6以上40以下の炭化水素基を有する単量体（a）から誘導された繰り返し単位を有してよい。

[0082] 単量体（a）が有する炭化水素基は芳香族炭化水素基又は脂肪族炭化水素基であってよく、脂肪族炭化水素基、特に飽和の脂肪族炭化水素基（アルキル基）であることが好ましい。炭化水素基は、分岐鎖状又は直鎖状であり、より好ましくは直鎖状である。炭化水素基は、飽和又は不飽和であってよい。炭化水素基は、飽和の脂肪族炭化水素基（アルキル基）であることが好ましい。炭化水素基の炭素数は、6以上、8以上、10以上、12以上、14以上、16以上、18以上、20以上、又は22以上であってよく、好ましくは10以上、12以上、14以上、又は16以上であり、また、40以下

、35以下、30以下、25以下、20以下、15以下、又は10以下であってよく、好ましくは30以下、25以下、又は20以下である。

[0083] 単量体 (a) は、アミド基、ウレア基又はウレタン基を含有してもよい。炭化水素系単量体は、アミド基、ウレア基又はウレタン基を有する炭化水素系単量体とアミド基、ウレア基又はウレタン基を有しない炭化水素系単量体との組合せであってもよい。単量体 (a) が斯かる基を包含することにより、本開示の効果が良好に奏され得る。

[0084] 炭素数6以上40以下の炭化水素基を有する単量体 (a) は、

式：



[式中、 R^a は、それぞれ独立して、炭素数6～40の炭化水素基であり、

X^a は、水素原子、一価の有機基又はハロゲン原子であり、

Y^a は、2価～4価の炭素数1の炭化水素基（特に、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{}$ ）、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 又は $-\text{NH}-$ から選ばれる少なくとも1つ以上で構成される基（但し、炭化水素基を除く）であり、

k は1～3である。]

で表される単量体であることが好ましい。

[0085] X^a は、水素原子、メチル基、フッ素原子を除くハロゲン、置換又は非置換のベンジル基、置換又は非置換のフェニル基であってよい。 X^a の例は、水素原子、メチル基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基である。 X^a は、水素原子、メチル基、塩素原子であることが好ましい。 X^a は水素原子であることが特に好ましい。

[0086] Y^a は、2価～4価の基である。 Y^a は、2価の基であることが好ましい。

Y^a は、炭素数1の炭化水素基、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 又は $-\text{NH}-$ から選ばれる少なくとも1つ以上によって構成される基（但し、炭化水素基を除く）であることが好ましい。炭素数1の炭化水素基の例として、 $-\text{CH}_2-$ 、枝分かれ構造を有する $-\text{CH}=\text{}$ 又は枝分かれ

構造を有する-C≡が挙げられる。

[0087] Y^a は、 $-Y' -$ 、 $-Y' -Y' -$ 、 $-Y' -C(=O)-$ 、 $-C(=O)-Y'$
 $' -$ 、 $-Y' -C(=O)-Y' -$ 、 $-Y' -R' -$ 、 $-Y' -R' -Y' -$
 $-$ 、 $-Y' -R' -Y' -C(=O)-$ 、 $-Y' -R' -C(=O)-Y' -$
 $-$ 、 $-Y' -R' -Y' -C(=O)-Y' -$ 、又は $-Y' -R' -Y' -R'$
 $' -$

[式中、 Y' は、直接結合、 $-O-$ 、 $-NH-$ 又は $-S(=O)_2-$ であり、
 R' は $-(CH_2)_m-$ (m は1~5の整数である) 又は $-C_6H_4-$ (フェニレン基) である。]

であってよい。

[0088] Y^a の具体例は、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-NH-$
 $-$ 、 $-NH-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-C(=O)-O-$
 $-$ 、 $-NH-C(=O)-NH-$ 、 $-O-C_6H_4-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-$ 、
 $-NH-(CH_2)_m-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-$
 $-O-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-C(=O)-$ 、 $-O-(CH_2)_m-C(=O)-$
 $-O-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-O-C(=O)-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-C(=O)-$
 $-O-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-C(=O)-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-$
 $NH-C(=O)-O-$ 、 $-O-(CH_2)_m-C(=O)-NH-$ 、 $-O-(C$
 $H_2)_m-NH-C(=O)-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-NH-$
 $-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-C_6H_4-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-S(=O)_2-$ 、
 $-O-(CH_2)_m-S(=O)_2-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-O-C(=O)-$
 $-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-C(=O)-O-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-$
 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-C(=O)-$ 、 $-NH-(C$
 $H_2)_m-NH-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-O-C_6H_4-$ 、
 $-NH-(CH_2)_m-NH-C_6H_4-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-S(=O)_2-$
 $-$ 、又は $-NH-(CH_2)_m-S(=O)_2-NH-$ である [式中、 m は1~5、
特に2又は4である。]。

[0089] Y^a は、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-C(=O)-$ 、 $-O-($

$\text{CH}_2)_m - \text{NH} - \text{C} (= \text{O}) -$ 、 $- \text{O} - (\text{CH}_2)_m - \text{O} - \text{C} (= \text{O}) - \text{NH} -$
 $- \text{O} - (\text{CH}_2)_m - \text{NH} - \text{C} (= \text{O}) - \text{O} -$ 、 $- \text{O} - (\text{CH}_2)_m - \text{NH} - \text{C} (= \text{O}) - \text{NH} -$ 、 $- \text{O} - (\text{CH}_2)_m - \text{NH} - \text{S} (= \text{O})_2 -$ 、 $- \text{O} - (\text{CH}_2)_m -$
 $\text{S} (= \text{O})_2 - \text{NH} -$ 、 $- \text{NH} - (\text{CH}_2)_m - \text{NH} - \text{S} (= \text{O})_2 -$ 、又は $- \text{NH} -$
 $(\text{CH}_2)_m - \text{S} (= \text{O})_2 - \text{NH} -$

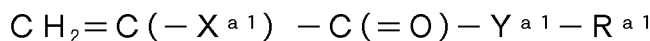
[式中、 m は1～5の整数、特に2又は4である。]

であることが好ましい。 Y^a は、 $- \text{O} -$ 又は $- \text{O} - (\text{CH}_2)_m - \text{NH} - \text{C} (= \text{O}) -$ 、特に $- \text{O} - (\text{CH}_2)_m - \text{NH} - \text{C} (= \text{O}) -$ であることがより好ましい。

[0090] R^a は、直鎖状又は分岐状の炭化水素基であることが好ましい。炭化水素基は、特に直鎖状の炭化水素基であってよい。炭化水素基は、脂肪族炭化水素基、特に飽和の脂肪族炭化水素基、特別にアルキル基であることが好ましい。炭化水素基の炭素数は、12～30、例えば16～26又は15～26、特に18～22又は17～22であることが好ましい。

[0091] 単量体 (a) の例は、

(a1) 式：



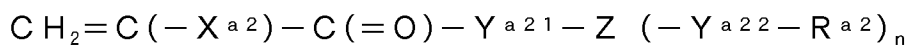
[式中、 R^{a1} は、炭素数6～40の炭化水素基であり、

X^{a1} は、水素原子、一価の有機基又はハロゲン原子であり、

Y^{a1} は、 $- \text{O} -$ 又は $- \text{NH} -$ である。]

で表される単量体、及び

(a2) 式：



[式中、 R^{a2} は、それぞれ独立して、炭素数6～40の炭化水素基であり、

X^{a2} は、水素原子、一価の有機基又はハロゲン原子であり、

Y^{a21} は、 $- \text{O} -$ 又は $- \text{NH} -$ であり、

Y^{a22} は、それぞれ独立して、直接結合、あるいは $- \text{O} -$ 、 $- \text{C} (= \text{O}) -$ 、 $- \text{S} (= \text{O})_2 -$ 、 $- \text{NH} -$ 又は $- \text{CH}_2 -$ から選ばれる少なくとも1つ以

上で構成される基であり、

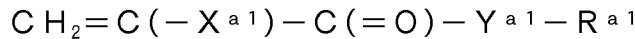
Zは、直接結合、あるいは2価又は3価の炭素数1～5の炭化水素基であり、

nは、1又は2である。]

で表される単量体である。

[0092] ((a1) 単量体)

単量体(a1)は、式：



[式中、R^{a1}は、炭素数6～40の炭化水素基であり、

X^{a1}は、水素原子、一価の有機基又はハロゲン原子であり、

Y^{a1}は、-O-又は-NH-である。]

で表される化合物である。

[0093] 単量体(a1)は、Y^{a1}が-O-である長鎖アクリレートエステル単量体、又はY^{a1}が-NH-である長鎖アクリルアミド単量体である。

R^{a1}は、脂肪族炭化水素基、特に飽和の脂肪族炭化水素基、特別にアルキル基であることが好ましい。R^{a1}において、炭化水素基の炭素数は、12～30、例えば16～26、特に18～22であることが好ましい。

X^{a1}は、水素原子、メチル基、フッ素原子を除くハロゲン、置換又は非置換のベンジル基、置換又は非置換のフェニル基であってよい。水素原子、メチル基又は塩素原子であることが好ましい。

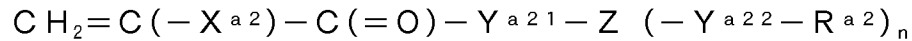
[0094] 長鎖アクリレートエステル単量体の好ましい具体例は、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イコシル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレート、ステアリル α クロロアクリレート、イコシル α クロロアクリレート、ベヘニル α クロロアクリレートである。

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

[0095] ((a2) 単量体)

単量体 (a 2) は、単量体 (a 1) とは異なる単量体である。単量体 (a 2) は、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-NH-$ 又は $-CH_2-$ から選ばれる少なくとも1つ以上で構成される基を有する(メタ)アクリレート又は(メタ)アクリルアミドである。

単量体 (a 2) は、式：



[式中、 R^{a2} は、それぞれ独立して、炭素数6~40の炭化水素基であり、

X^{a2} は、水素原子、一価の有機基又はハロゲン原子であり、

Y^{a21} は、 $-O-$ 又は $-NH-$ であり、

Y^{a22} は、それぞれ独立して、直接結合、あるいは $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-NH-$ 又は $-CH_2-$ から選ばれる少なくとも1つ以上で構成される基であり、

Z は、直接結合、あるいは2価又は3価の炭素数1~5の炭化水素基であり、

n は、1又は2である。]

で表される化合物であってよい。 Y^{a22} 及び/又は Z は直接結合ではなくてよい。 Y^{a22} 及び Z は同時に直接結合でなくてもよい。

[0096] R^{a2} は、脂肪族炭化水素基、特に飽和の脂肪族炭化水素基、特別にアルキル基であることが好ましい。 R^{a2} において、炭化水素基の炭素数は、12~30、例えば16~26又は15~26、特に18~22又は17~22であることが好ましい。

[0097] X^{a2} は、水素原子、メチル基、フッ素原子を除くハロゲン、置換又は非置換のベンジル基、置換又は非置換のフェニル基であってよい。水素原子、メチル基又は塩素原子であることが好ましい。

[0098] Y^{a22} は、 $-Y'-$ 、 $-Y'-Y'-$ 、 $-Y'-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-Y'-$ 、 $-Y'-C(=O)-Y'-$ 、 $-Y'-R'-$ 、 $-Y'-R'-Y'-$ 、 $-Y'-R'-Y'-C(=O)-$ 、 $-Y'-R'-C(=O)-Y'-$ 、 $-Y'-R'-Y'-C(=O)-Y'-$ 、又は $-Y'-R'-Y'-$

R' -

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

R' は-(CH₂)_m- (mは1~5の整数である)、炭素数1~5の不飽和結合を有する直鎖状の炭化水素基、炭素数1~5の枝分かれ構造を有する炭化水素基、又は-(CH₂)_l-C₆H₄-(CH₂)_l- (lはそれぞれ独立して0~5の整数であり-C₆H₄-はフェニレン基である) である。]

であってよい。

[0099] Y^{a22}の具体例は、直接結合、-O-、-NH-、-O-C(=O)-、-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-NH-C(=O)-、-NH-S(=O)₂-、-S(=O)₂-NH-、-O-C(=O)-NH-、-NH-C(=O)-O-、-NH-C(=O)-NH-、-O-C₆H₄-、-NH-C₆H₄-、-O-(CH₂)_m-O-、-NH-(CH₂)_m-NH-、-O-(CH₂)_m-NH-、-NH-(CH₂)_m-O-、-O-(CH₂)_m-O-C(=O)-、-O-(CH₂)_m-C(=O)-O-、-NH-(CH₂)_m-O-C(=O)-、-NH-(CH₂)_m-C(=O)-O-、-O-(CH₂)_m-O-C(=O)-NH-、-O-(CH₂)_m-NH-C(=O)-O-、-O-(CH₂)_m-C(=O)-NH-、-O-(CH₂)_m-NH-C(=O)-、-O-(CH₂)_m-NH-C(=O)-NH-、-O-(CH₂)_m-O-C₆H₄-、-NH-(CH₂)_m-O-C(=O)-NH-、-NH-(CH₂)_m-NH-C(=O)-O-、-NH-(CH₂)_m-C(=O)-NH-、-NH-(CH₂)_m-NH-C(=O)-、-NH-(CH₂)_m-O-C₆H₄-、-NH-(CH₂)_m-NH-C₆H₄-

[式中、mは1~5の整数である。]

である。

[0100] Y^{a22}は、-O-、-NH-、-O-C(=O)-、-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-NH-C(=O)-、-NH-S(=O)₂-、-S(=O)₂-NH-、-O-C(=O)-NH-、-NH-C(=O)-O-、-NH-C(

=O)–NH–、–O–C₆H₄–であることが好ましい。Y^{a22}は、–NH–C(=O)–、–C(=O)–NH–、–O–C(=O)–NH–、–NH–C(=O)–O–又は–NH–C(=O)–NH–であることがさらに好ましい。Y^{a22}は直接結合でなくてもよい。

[0101] Zは、直接結合、あるいは2価又は3価の炭素数1～5の炭化水素基であり、直鎖構造を有しても、枝分かれ構造を有していてもよい。Zの炭素数は、2～4、特に2であることが好ましい。Zの具体例は、直接結合、–CH₂–、–CH₂CH₂–、–CH₂CH₂CH₂–、–CH₂CH₂CH₂CH₂–、–CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂–、枝分かれ構造を有する–CH₂CH=、枝分かれ構造を有する–CH₂(CH–)CH₂–、枝分かれ構造を有する–CH₂CH₂CH=、枝分かれ構造を有する–CH₂CH₂CH₂CH₂CH=、枝分かれ構造を有する–CH₂CH₂(CH–)CH₂–、枝分かれ構造を有する–CH₂CH₂CH₂CH=である。Zは直接結合でなくてもよい。

[0102] 単量体(a2)は、CH₂=C(–X^{a2})–C(=O)–O–(CH₂)_m–NH–C(=O)–R^{a2}、CH₂=C(–X^{a2})–C(=O)–O–(CH₂)_m–O–C(=O)–NH–R^{a2}、CH₂=C(–X^{a2})–C(=O)–O–(CH₂)_m–NH–C(=O)–O–R^{a2}、CH₂=C(–X^{a2})–C(=O)–O–(CH₂)_m–NH–C(=O)–NH–R^{a2}であることが好ましい[ここで、R^{a2}及びX^{a2}は上記と同意義である。]。

単量体(a2)は、CH₂=C(–X^{a2})–C(=O)–O–(CH₂)_m–NH–C(=O)–R^{a2}であることが特に好ましい。

[0103] 単量体(a2)は、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート又はヒドロキシアルキル(メタ)アクリルアミドと長鎖アルキルイソシアネートを反応させることによって製造できる。長鎖アルキルイソシアネートとしては例えば、ラウリルイソシアネート、ミリスチルイソシアネート、セチルイソシアネート、ステアリルイソシアネート、オレイルイソシアネート、ベヘニルイソシアネートなどがある。

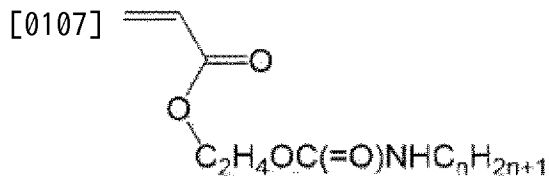
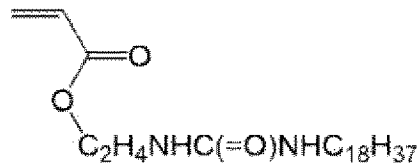
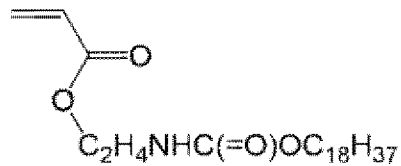
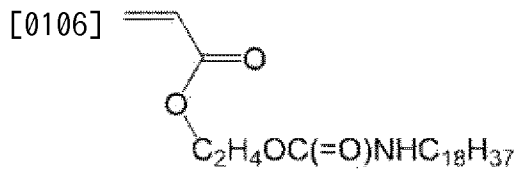
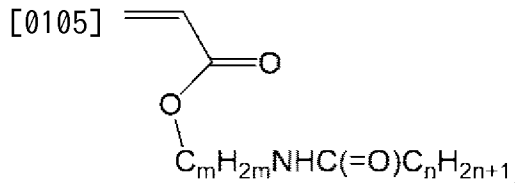
あるいは、単量体(a2)は、側鎖にイソシアネート基を有する(メタ)

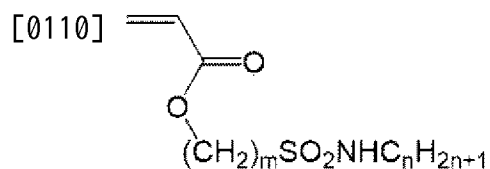
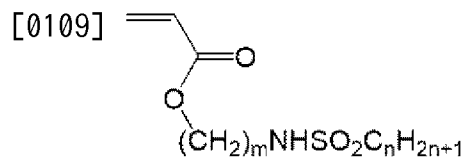
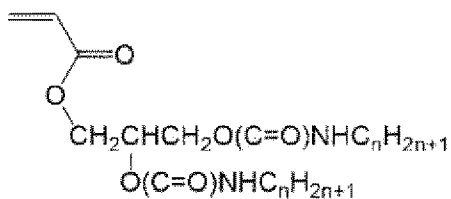
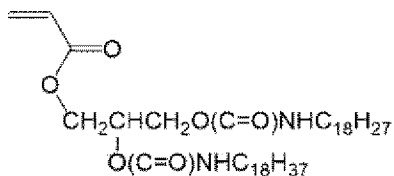
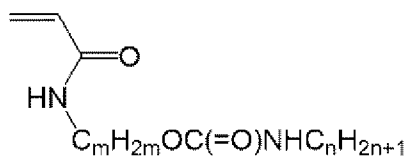
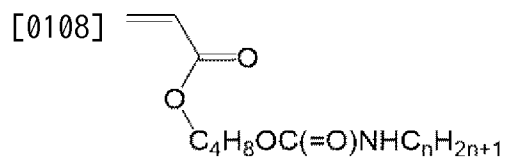
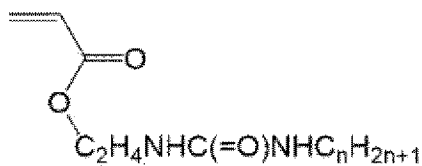
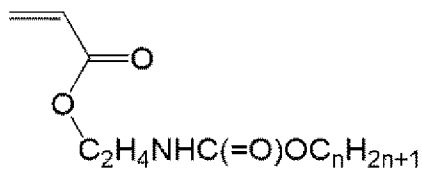
アクリレート、例えば、2-メタクリロイルオキシエチルメタクリレートと長鎖アルキルアミン又は長鎖アルキルアルコールを反応させることでも製造できる。長鎖アルキルアミンとしては例えば、ラウリルアミン、ミリスチルアミン、セチルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン、ベヘニルアミンなどがある。長鎖アルキルアルコールとしては例えば、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ベヘニルアルコールなどがある。

[0104] 単量体 (a) の好ましい例は、次のとおりである。

ステアリル (メタ) アクリレート、ベヘニル (メタ) アクリレート、ステアリル α クロロアクリレート、ベヘニル α クロロアクリレート；

ステアリル (メタ) アクリルアミド、ベヘニル (メタ) アクリルアミド；





[上記式中、nは6～40の数であり、mは1～5の数である。]

上記の化学式の化合物は、 α 位が水素原子であるアクリル化合物であるが、具体例は、 α 位がメチル基であるメタクル化合物及び α 位が塩素原子である α クロロアクリル化合物であってよい。

[0111] 単量体 (a 2) は、式：



[式中、 R^{a21} は、エチレン性不飽和重合性基を有する有機残基、

R^{a22} は、炭素数6～40の炭化水素基、

R^{a23} は、炭素数1～5の炭化水素基である。]

で表されるアミド基含有単量体であることが好ましい。

[0112] R^{a21} は、エチレン性不飽和重合性基を有する有機残基であり、炭素同士の二重結合があれば特に限定されない。具体的には $-C(=O)CR^{a211}=CH_2$ 、 $-CHR^{a211}=CH_2$ 、 $-CH_2CHR^{a211}=CH_2$ 等のエチレン性不飽和重合性基を有する有機残基が挙げられ、 R^{a211} は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基が挙げられる。また R^{a21} はエチレン性不飽和重合性基以外に種々の有機性基を有してよく、例えば鎖式炭化水素、環式炭化水素、ポリオキシアルキレン基、ポリシロキサン基等の有機性基が挙げられ、これら有機性基は種々の置換基で置換されていても良い。 R^{a21} は $-C(=O)CR^{a211}=CH_2$ であることが好ましい。

[0113] R^{a22} は、炭素数6以上40以下の炭化水素基、好ましくはアルキル基であり、鎖式炭化水素基、環式の炭化水素基等が挙げられる。そのなかで、鎖式炭化水素基であることが好ましく、直鎖状の飽和炭化水素基であることが特に好ましい。 R^{a22} の炭素数は、6以上40以下であるが、好ましくは11～27、特に好ましくは15～23である。

[0114] R^{a23} は、炭素数1～5の炭化水素基、好ましくはアルキル基である。炭素数1～5の炭化水素基は直鎖状又は分岐鎖状のいずれでも良く、不飽和結合を有していても良いが、好ましくは直鎖状が良い。 R^{a23} の炭素数は、2～4が好ましく、特に2であることが好ましい。 R^{a23} は、アルキレン基であることが好ましい。

[0115] アミド基含有単量体は、 R^{a22} が1種類であるもの（例えば、 R^{a22} が炭素数17である化合物のみ）、又は R^{a22} が複数の組み合わせであるもの（例えば、 R^{a22} の炭素数が17である化合物と、 R^{a22} の炭素数が15である化合

物との混合物)であってよい。

[0116] アミド基含有単量体の例は、カルボン酸アミドアルキル(メタ)アクリレートである。

アミド基含有単量体の具体例としては、パルミチン酸アミドエチル(メタ)アクリレート、ステアリン酸アミドエチル(メタ)アクリレート、ベヘニン酸アミドエチル(メタ)アクリレート、ミリスチン酸アミドエチル(メタ)アクリレート、ラウリン酸アミドエチル(メタ)アクリレート、イソステアリン酸エチルアミド(メタ)アクリレート、オレイン酸エチルアミド(メタ)アクリレート、ターシャリーブチルシクロヘキシルカプロン酸アミドエチル(メタ)アクリレート、アダマンタンカルボン酸エチルアミド(メタ)アクリレート、ナフタレンカルボン酸アミドエチル(メタ)アクリレート、アントラセンカルボン酸アミドエチル(メタ)アクリレート、パルミチン酸アミドプロピル(メタ)アクリレート、ステアリン酸アミドプロピル(メタ)アクリレート、パルミチン酸アミドエチルビニルエーテル、ステアリン酸アミドエチルビニルエーテル、パルミチン酸アミドエチルアリルエーテル、ステアリン酸アミドエチルアリルエーテル、又はこれらの混合物が挙げられる。

[0117] アミド基含有単量体は、ステアリン酸アミドエチル(メタ)アクリレートであることが好ましい。アミド基含有単量体は、ステアリン酸アミドエチル(メタ)アクリレートを含む混合物であってよい。ステアリン酸アミドエチル(メタ)アクリレートを含む混合物において、ステアリン酸アミドエチル(メタ)アクリレートの量は、アミド基含有単量体全体の重量に対して、例えば40重量%以上、50重量%以上、60重量%以上、又は70重量%以上であってよく、また、90重量%以下、80重量%以下、又は70重量%以下であってよい。残りの単量体は、例えば、パルミチン酸アミドエチル(メタ)アクリレートであってよい。

[0118] 単量体(a)のうち、単量体(a2)の量は、10重量%以上、20重量%以上、30重量%以上、40重量%以上、50重量%以上、60重量%以

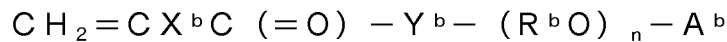
上、70重量%以上、又は80重量%以上であってよく、好ましくは30重量%以上である。

[0119] [(b) 親水性基含有単量体]

含フッ素重合体は、親水性基含有単量体 (b) を含んでもよい。単量体 (b) は、単量体 (a) 以外の単量体であって、親水性基を有する単量体である。親水性基は、オキシアルキレン基 (アルキレン基の炭素数は2~6である。)、特に、オキシエチレン基であることが好ましい。特に、単量体 (b) は、オキシアルキレン (メタ) アクリレート、例えば、ポリアルキレン (又はモノアルキレン) グリコールモノ (メタ) アクリレート及び/又はポリアルキレン (又はモノアルキレン) グリコールジ (メタ) アクリレート、ポリアルキレン (又はモノアルキレン) グリコールモノ (メタ) アクリルアミドであることが好ましい。

[0120] 単量体 (b) は、

式：



[式中、

X^bは、水素原子又はメチル基であり、

Y^bは、-O-又は-NH-であり、

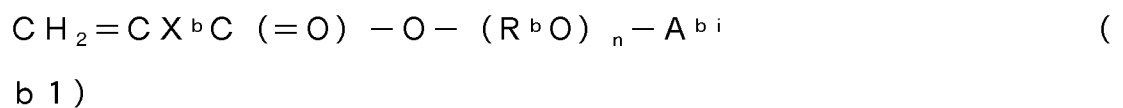
R^bは、それぞれ独立して炭素数2~6のアルキレン基であり、

A^bは、水素原子、炭素数1~22の不飽和又は飽和の炭化水素基、又はCH₂=CX^bC(=O)-あり、

nは、1~90の整数である。]

で表されるオキシアルキレン (メタ) アクリレートであることが好ましい。

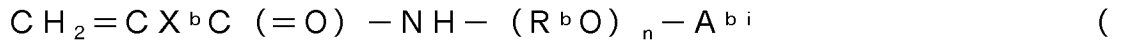
[0121] 単量体 (b) の例は、式：



及び



2) 、



b 3)

[式中、

X^bは、それぞれ独立して水素原子又はメチル基であり、

A^{b i}は、それぞれ独立して水素原子又は炭素数 1～22 の不飽和又は飽和の炭化水素基であり、

R^bは、それぞれ独立して炭素数 2～6 のアルキレン基であり、

n は、1～90 の整数

である。]

で表されるものであることが好ましい。

[0122] n は、例えば 1～50、特に 1～30、特別に 1～15 あるいは 2～15 であってよい。あるいは、n は、例えば 1 であってよい。

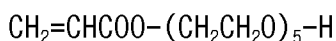
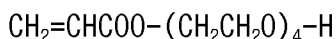
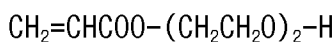
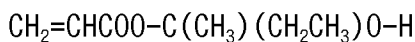
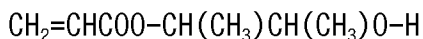
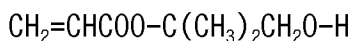
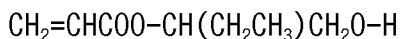
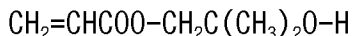
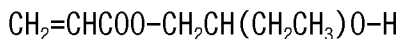
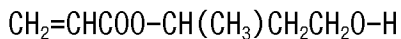
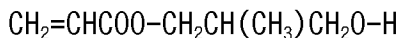
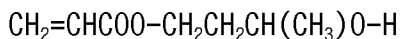
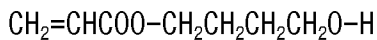
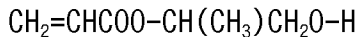
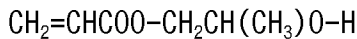
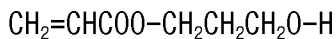
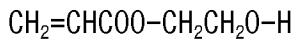
R^bは、直鎖又は分岐のアルキレン基であってよく、例えば、式 - (CH₂)_x - 又は - (CH₂)_{x1} - (CH (CH₃))_{x2} - [式中、x1 及び x2 は 0～6、例えば 2～5 であり、x1 及び x2 の合計は 1～6 である。- (CH₂)_{x1} - と - (CH (CH₃))_{x2} - の順序は、記載の式に限定されず、ランダムであってもよい。] で表される基であってよい。

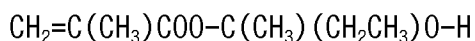
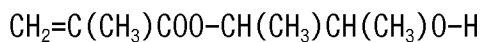
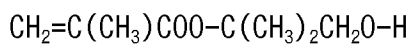
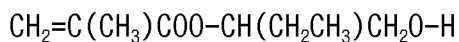
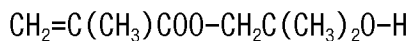
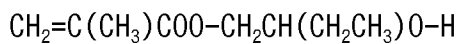
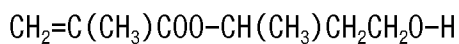
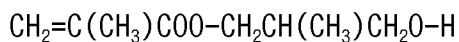
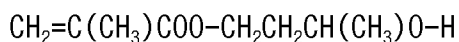
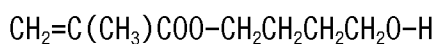
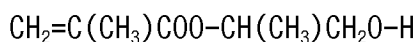
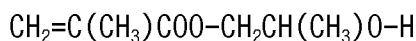
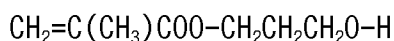
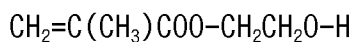
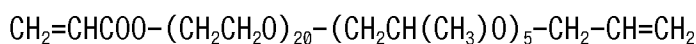
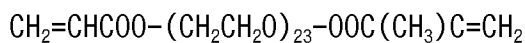
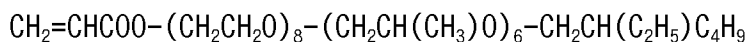
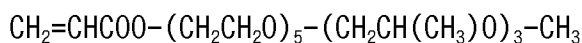
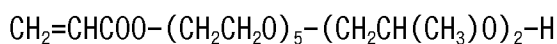
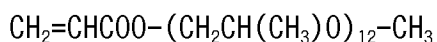
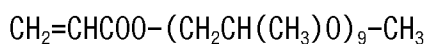
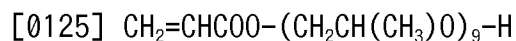
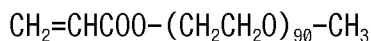
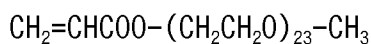
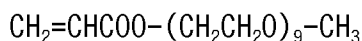
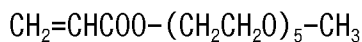
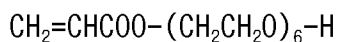
- (R^bO)_n - において、R は 2 種類以上 (例えば、2～4 種類、特に 2 種類) であってよく、- (R^bO)_n - は、例えば、- (R¹O)_{n1} - と - (R²O)_{n2} - [式中、R¹と R²は、相互に異なって、炭素数 2～6 のアルキレン基であり、n1 及び n2 は、1 以上の数であり、n1 と n2 の合計は 2～90 である。] の組み合わせであってよい。

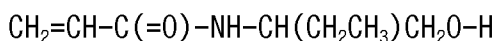
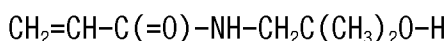
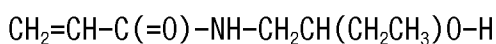
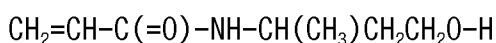
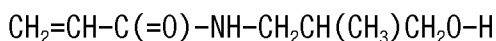
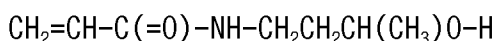
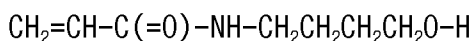
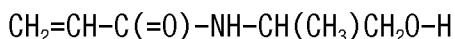
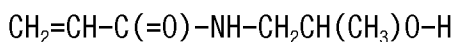
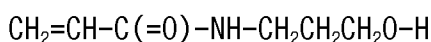
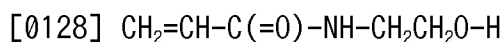
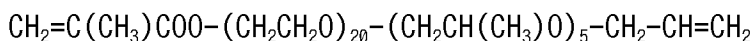
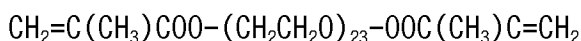
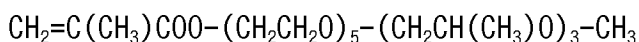
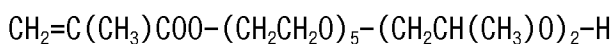
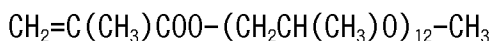
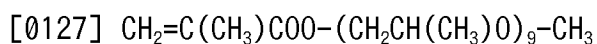
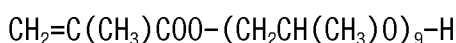
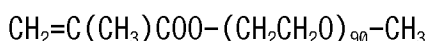
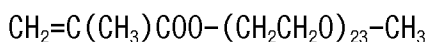
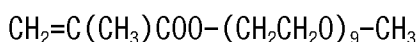
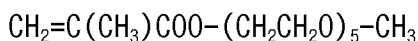
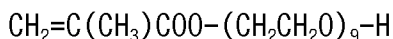
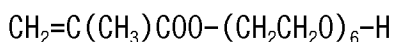
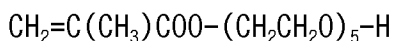
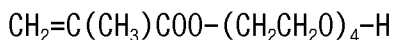
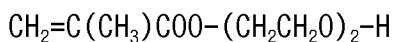
[0123] 式 (b1)、(b2) 及び (b3) 中の R^b は特にエチレン基、プロピレン基又はブチレン基、特にブチレン基であることが好ましい。式 (b1)、(b2) 及び (b3) 中の R^b は 2 種類以上のアルキレン基の組み合わせであっても良い。その場合、少なくとも R のひとつはエチレン基、プロピレン基又はブチレン基であることが好ましい。R^b の組合せとしては、エチレン基/プ

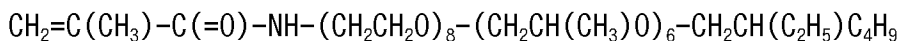
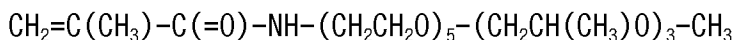
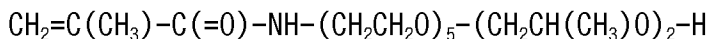
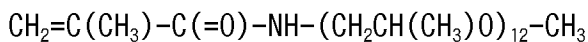
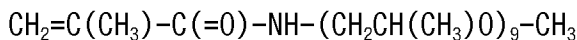
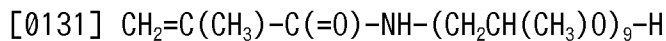
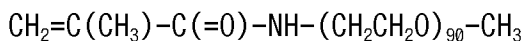
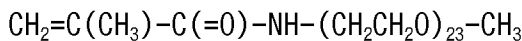
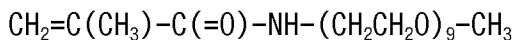
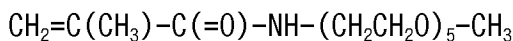
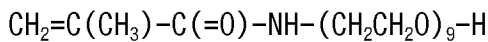
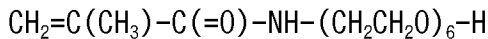
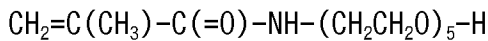
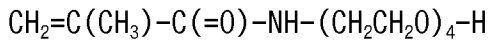
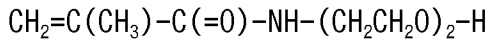
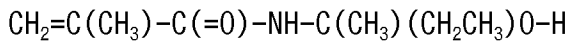
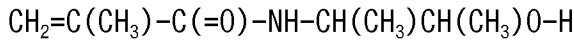
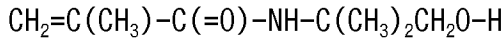
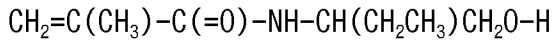
ロピレン基の組合せ、エチレン基／ブチレン基の組合せ、プロピレン基／ブチレン基の組合せが挙げられる。単量体（b）は2種類以上の混合物であっても良い。その場合は少なくとも単量体（b）のひとつは式（b1）、（b2）又は（b3）中のR^bがエチレン基、プロピレン基又はブチレン基であることが好ましい。また、式（b2）で表されるポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレートを使用する場合、単独で単量体（b）として使用することは好ましくなく、単量体（b1）と併用することが好ましい。その場合も、式（b2）で表される化合物は使用される単量体（b）の中で30重量%未満にとどめることが好ましい。

[0124] 単量体（b）の具体例は、例えば以下のものを例示できるが、これらに限定されるものではない。









[0132] 単量体 (b) としては、X²が水素原子である、アクリレート又はアクリルアミドであることが好ましい。単量体 (b) は、特に、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、又はヒドロキシエチルアクリルアミドであることが好ましい。

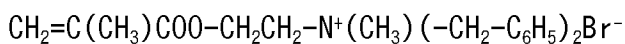
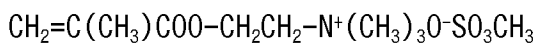
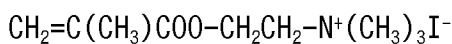
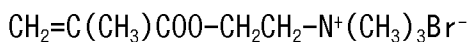
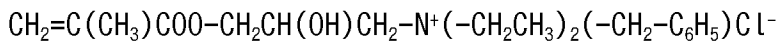
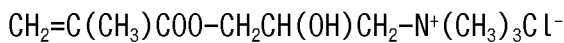
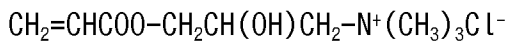
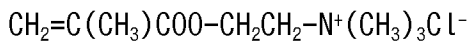
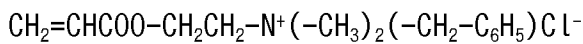
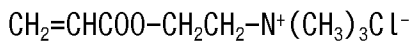
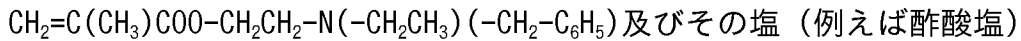
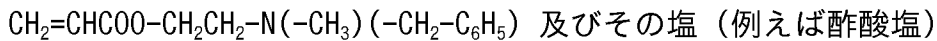
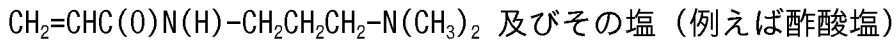
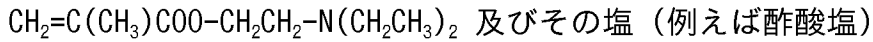
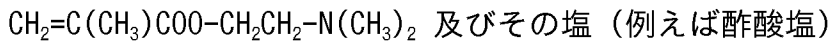
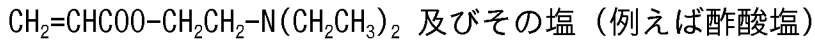
[0133] [(c) イオン性基含有単量体]

含フッ素重合体は、イオン性基含有単量体 (c) を含んでもよい。単量体 (c) は、単量体 (a) 及び単量体 (b) 以外の単量体である。単量体 (c) は、オレフィン性炭素一炭素二重結合及びイオン性基を含有する単量体 (特に、アクリル単量体) であることが好ましい。イオン性基は、アニオン性

基及び／又はカチオン性基である。

- [0134] アニオン性基を有する単量体としては、カルボキシル基、スルホン酸基又はリン酸基を有する単量体が挙げられる。アニオン性基を有する単量体の具体例は、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、ビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、リン酸(メタ)アクリレート、ビニルベンゼンスルホン酸、アクリルアミドターシャリーブチルスルホン酸など、又はそれらの塩である。
- [0135] アニオン性基の塩としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、又はアンモニウム塩、例えばメチルアンモニウム塩、エタノールアンモニウム塩、トリエタノールアンモニウム塩などが挙げられる。
- [0136] カチオン性基を有する単量体において、カチオン性基の例は、アミノ基、好ましくは、三級アミノ基及び四級アミノ基である。三級アミノ基において、窒素原子に結合する2つの基は、同じか又は異なって、炭素数1~5の脂肪族基(特にアルキル基)、炭素数6~20の芳香族基(アリール基)又は炭素数7~25の芳香脂肪族基(特にアラルキル基、例えばベンジル基($C_6H_5-CH_2-$))であることが好ましい。四級アミノ基において、窒素原子に結合する3つの基は、同じか又は異なって、炭素数1~5の脂肪族基(特にアルキル基)、炭素数6~20の芳香族基(アリール基)又は炭素数7以上25以下の芳香脂肪族基(特にアラルキル基、例えばベンジル基($C_6H_5-CH_2-$))であることが好ましい。三級アミノ基及び四級アミノ基において、窒素原子に結合する残りの1つの基が、炭素-炭素二重結合を有してよい。カチオン性基は塩の形でもよい。
- [0137] 塩であるカチオン性基は、酸(有機酸又は無機酸)との塩である。有機酸、例えば炭素数1~20のカルボン酸(特に、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ステアリン酸などのモノカルボン酸)が好ましい。ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート及びジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート及びそれらの塩が好ましい。

[0138] カチオン性基を有する単量体の具体例は、次のとおりである。



[0139] イオン性基含有単量体 (c) としては、メタアクリル酸、アクリル酸、又はジメチルアミノエチルメタクリレートが好ましく、メタアクリル酸、又はジメチルアミノエチルメタクリレートであることがより好ましい。

[0140] [(d) ハロゲン化オレフィン単量体]

含フッ素重合体は、ハロゲン化オレフィン単量体 (d) から誘導された繰り返し単位を有してよい。ハロゲン化オレフィン単量体は、フッ素原子を有しなくてもよい。ハロゲン化オレフィン単量体は、1~10の塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子で置換されている炭素数2~20のオレフィンであることが好ましい。ハロゲン化オレフィン単量体は、炭素数2~20の塩素化オレフィン、特に1~5の塩素原子を有する炭素数2~5のオレフィンであ

ることが好ましい。ハロゲン化オレフィン単量体の好ましい具体例は、ハロゲン化ビニル、例えば塩化ビニル、臭化ビニル、ヨウ化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、例えば塩化ビニリデン、臭化ビニリデン、ヨウ化ビニリデンである。撥水性（特に撥水性の耐久性）が高くなるので、塩化ビニル又は塩化ビニリデンが好ましい。ハロゲン化オレフィン単量体から誘導された繰り返し単位が存在することにより、含フッ素重合体が与える洗濯耐久性が高くなる。

[0141] [(e) 架橋性単量体]

含フッ素重合体は、架橋性単量体は、少なくとも2つの反応性基及び／又はエチレン性不飽和二重結合（好ましくは、（メタ）アクリレート基）を有し、架橋性単量体（e）は、フッ素原子を含まない単量体であってよい。フッ素原子を含有しない化合物であってよい。架橋性単量体（e）は、少なくとも2つのエチレン性不飽和二重結合（好ましくは、（メタ）アクリレート基）を有する化合物、あるいは少なくとも1つのエチレン性不飽和二重結合及び少なくとも1つの反応性基を有する化合物であってよい。反応性基の例は、ヒドロキシル基、エポキシ基、クロロメチル基、ブロックイソシアネート基、アミノ基、カルボキシル基、などである。

[0142] 架橋性単量体は、反応性基を有するモノ（メタ）アクリレート、ジ（メタ）アクリレート又はジ（メタ）アクリルアミドであってよい。

[0143] 架橋性単量体の1つの例は、反応性基を有するビニル単量体である。なお、ビニル単量体とは重合性の炭素-炭素二重結合(>C=C<)を有する化合物であればよく、ビニル基、ビニレン基、ビニリデン基、アクリロイル基、メタアクリロイル基、又はこれらの誘導体基を含む単量体であってよい。

[0144] 架橋性単量体としては、例えば、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-アセトアセトキシエチル（メタ）アクリレート、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、モノクロロ酢酸ビニル、メタクリル酸ビニル、グリシジル（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオ

ールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレートなどが例示されるが、これらに限定されるものでない。

[0145] [(g) 環状炭化水素基含有単量体]

含フッ素重合体は環状炭化水素基含有単量体を有してもよい。環状炭化水素基含有単量体は、環状炭化水素基を有する単量体であり、一のエチレン性不飽和二重結合と、環状炭化水素基とを有する単量体であってよい。

[0146] 環状炭化水素基含有単量体は、エチレン性不飽和二重結合として(メタ)アクリル基を有することが好ましく、例えば、エチレン性不飽和二重結合として(メタ)アクリレート基又は(メタ)アクリルアミド基を有してもよい。

[0147] 環状炭化水素基は、脂環族又は芳香族であってよく、脂環族であることが好ましい。環状炭化水素基は、飽和又は不飽和であってよく、飽和であることが好ましい。環状炭化水素基は、単環基、多環基、橋かけ環基であってよく、橋架け環基が好ましい。環状炭化水素基は鎖状基(例えば、直鎖状又は分岐鎖状の炭化水素基)を有してよい。

[0148] 環状炭化水素基の炭素数は4以上、6以上、又は8以上であってよく、また、30以下、26以下、22以下、18以下、又は14以下であってよい。

[0149] 環状炭化水素基の具体例としては、シクロヘキシル基、t-ブチルシクロヘキシル基、アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基、ボルニル基、イソボルニル基、ノルボルニル基、ジシクロペンタニル基、ジシクロペンテニル基、ベンジル基、フェニル基、ナフチル基、2-t-ブチルフェニル基、これらの基から1以上の水素原子を除いた残基(例えば、シクロヘキシレン基、アダマンチレン基、フェニレン基、ナフチレン基等)及びこれらの置換体である基等が挙げられる。

[0150] 環状炭化水素基含有単量体の具体例としては、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、t-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メ

タ) アクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、イソボルニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル (メタ) アクリレート、トリシクロペンタニル (メタ) アクリレート、アダマンチル (メタ) アクリレート、2-メチル-2-アダマンチル (メタ) アクリレート、2-エチル-2-アダマンチル (メタ) アクリレート、これらのアクリレートをアクリルアミドに置換した化合物等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、又は二以上を併用して用いてもよい。

[0151] [(h) 他の単量体]

その他の単量体はこれらの例に限定されず、アクリロニトリル、オルガノシロキサン含有 (メタ) アクリレート、短鎖アルキル (メタ) アクリレート、酢酸ビニル、ビニルアルキルエーテル等が含まれる。その他の単量体 (d) は単独で用いてもよいし、又は二以上を併用して用いてもよい。

[0152] [重合体の組成]

含フッ素重合体の繰り返し単位を構成する単量体 (a) ~ (h) の組み合わせは特に限定されないが、例えば、次のとおりである (括弧は省略)。

f

f + a

f + b

f + c

f + a + b

f + a + b + c

f + a + c

f + a + d

f + a + b + c + d

f + a + b + c + d + e

f + a + b + c + d + e + g

さらに上記組み合わせに他の単量体 (h) を併用してもよい。含フッ素重合

体は、単量体（f）から誘導される繰返し単位と単量体（a）から誘導される繰返し単位とを含むことが好ましい。繊維製品用の場合、単量体は、単量体（a）、単量体（d）、単量体（e）、及び単量体（g）を併用することが好ましい。紙製品用の場合、単量体（a）、単量体（b）、及び単量体（c）を併用することが好ましい。

[0153] 単量体（f）から誘導される繰返し単位の量は、含フッ素重合体に対して、1重量%以上、5重量%以上、10重量%以上、20重量%以上、30重量%以上、40重量%以上、50重量%以上、60重量%以上、70重量%以上、80重量%以上、又は90重量%以上であってよく、また、95重量%以下、85重量%以下、75重量%以下、65重量%以下、55重量%以下、45重量%以下、35重量%以下、25重量%以下、15重量%以下、又は5重量%以下であってよい。

[0154] 単量体（a）から誘導される繰返し単位の量は、含フッ素重合体に対して、1重量%以上、5重量%以上、10重量%以上、20重量%以上、30重量%以上、40重量%以上、50重量%以上、60重量%以上、70重量%以上、80重量%以上、又は90重量%以上であってよく、また、95重量%以下、85重量%以下、75重量%以下、65重量%以下、55重量%以下、45重量%以下、35重量%以下、25重量%以下、15重量%以下、又は5重量%以下であってよい。

単量体（a）から誘導される繰返し単位の量は、単量体（f）から誘導される繰返し単位の量100重量部に対して、0.01重量部以上、0.1重量部以上、1重量部以上、3重量部以上、5重量部以上、10重量部以上、15重量部以上、20重量部以上、50重量部以上、75重量部以上、100重量部以上、300重量部以上、500重量部以上、1000重量部以上であってよく、また、3000重量部以下、2000重量部以下、1000重量部以下、750重量部以下、500重量部以下、300重量部以下、200重量部以下、100重量部以下、50重量部以下、30重量部以下、10重量部以下、又は1重量部以下であってよい。

[0155] 単量体 (b) から誘導される繰り返し単位の量は、含フッ素重合体に対して、1重量%以上、5重量%以上、10重量%以上、20重量%以上、30重量%以上、40重量%以上、50重量%以上、60重量%以上、70重量%以上、80重量%以上、又は90重量%以上であってよく、また、95重量%以下、85重量%以下、75重量%以下、65重量%以下、55重量%以下、45重量%以下、35重量%以下、25重量%以下、15重量%以下、又は5重量%以下であってよい。

単量体 (b) から誘導される繰り返し単位の量は、単量体 (f) から誘導される繰り返し単位の量100重量部に対して、0.01重量部以上、0.1重量部以上、1重量部以上、3重量部以上、5重量部以上、10重量部以上、15重量部以上、20重量部以上、50重量部以上、75重量部以上、100重量部以上、300重量部以上、500重量部以上、1000重量部以上であってよく、また、3000重量部以下、2000重量部以下、1000重量部以下、750重量部以下、500重量部以下、300重量部以下、200重量部以下、100重量部以下、50重量部以下、30重量部以下、10重量部以下、又は1重量部以下であってよい。

[0156] 単量体 (c) から誘導される繰り返し単位の量は、含フッ素重合体に対して、1重量%以上、5重量%以上、10重量%以上、20重量%以上、30重量%以上、40重量%以上、50重量%以上、60重量%以上、70重量%以上、80重量%以上、又は90重量%以上であってよく、また、95重量%以下、85重量%以下、75重量%以下、65重量%以下、55重量%以下、45重量%以下、35重量%以下、25重量%以下、15重量%以下、又は5重量%以下であってよい。

単量体 (c) から誘導される繰り返し単位の量は、単量体 (f) から誘導される繰り返し単位の量100重量部に対して、0.01重量部以上、0.1重量部以上、1重量部以上、3重量部以上、5重量部以上、10重量部以上、15重量部以上、20重量部以上、50重量部以上、75重量部以上、100重量部以上、300重量部以上、500重量部以上、1000重量部

以上であってよく、また、3000重量部以下、2000重量部以下、1000重量部以下、750重量部以下、500重量部以下、300重量部以下、200重量部以下、100重量部以下、50重量部以下、30重量部以下、10重量部以下、又は1重量部以下であってよい。

[0157] 単量体(d)から誘導される繰返し単位の量は、含フッ素重合体に対して、1重量%以上、5重量%以上、10重量%以上、20重量%以上、30重量%以上、40重量%以上、50重量%以上、60重量%以上、70重量%以上、80重量%以上、又は90重量%以上であってよく、また、95重量%以下、85重量%以下、75重量%以下、65重量%以下、55重量%以下、45重量%以下、35重量%以下、25重量%以下、15重量%以下、又は5重量%以下であってよい。

単量体(d)から誘導される繰返し単位の量は、単量体(f)から誘導される繰返し単位の量100重量部に対して、0.01重量部以上、0.1重量部以上、1重量部以上、3重量部以上、5重量部以上、10重量部以上、15重量部以上、20重量部以上、50重量部以上、75重量部以上、100重量部以上、300重量部以上、500重量部以上、1000重量部以上であってよく、また、3000重量部以下、2000重量部以下、1000重量部以下、750重量部以下、500重量部以下、300重量部以下、200重量部以下、100重量部以下、50重量部以下、30重量部以下、10重量部以下、又は1重量部以下であってよい。

[0158] 単量体(e)から誘導される繰返し単位の量は、含フッ素重合体に対して、1重量%以上、5重量%以上、10重量%以上、20重量%以上、30重量%以上、40重量%以上、50重量%以上、60重量%以上、70重量%以上、80重量%以上、又は90重量%以上であってよく、また、95重量%以下、85重量%以下、75重量%以下、65重量%以下、55重量%以下、45重量%以下、35重量%以下、25重量%以下、15重量%以下、又は5重量%以下であってよい。

単量体(e)から誘導される繰返し単位の量は、単量体(f)から誘導

される繰り返し単位の量100重量部に対して、0.01重量部以上、0.1重量部以上、1重量部以上、3重量部以上、5重量部以上、10重量部以上、15重量部以上、20重量部以上、50重量部以上、75重量部以上、100重量部以上、300重量部以上、500重量部以上、1000重量部以上であってよく、また、3000重量部以下、2000重量部以下、1000重量部以下、750重量部以下、500重量部以下、300重量部以下、200重量部以下、100重量部以下、50重量部以下、30重量部以下、10重量部以下、又は1重量部以下であってよい。

[0159] 単量体(g)から誘導される繰り返し単位の量は、含フッ素重合体に対して、1重量%以上、5重量%以上、10重量%以上、20重量%以上、30重量%以上、40重量%以上、50重量%以上、60重量%以上、70重量%以上、80重量%以上、又は90重量%以上であってよく、また、95重量%以下、85重量%以下、75重量%以下、65重量%以下、55重量%以下、45重量%以下、35重量%以下、25重量%以下、15重量%以下、又は5重量%以下であってよい。

単量体(g)から誘導される繰り返し単位の量は、単量体(f)から誘導される繰り返し単位の量100重量部に対して、0.01重量部以上、0.1重量部以上、1重量部以上、3重量部以上、5重量部以上、10重量部以上、15重量部以上、20重量部以上、50重量部以上、75重量部以上、100重量部以上、300重量部以上、500重量部以上、1000重量部以上であってよく、また、3000重量部以下、2000重量部以下、1000重量部以下、750重量部以下、500重量部以下、300重量部以下、200重量部以下、100重量部以下、50重量部以下、30重量部以下、10重量部以下、又は1重量部以下であってよい。

[0160] 単量体(h)から誘導される繰り返し単位の量は、含フッ素重合体に対して、1重量%以上、5重量%以上、10重量%以上、20重量%以上、30重量%以上、40重量%以上、50重量%以上、60重量%以上、70重量%以上、80重量%以上、又は90重量%以上であってよく、また、95重

量%以下、85重量%以下、75重量%以下、65重量%以下、55重量%以下、45重量%以下、35重量%以下、25重量%以下、15重量%以下、又は5重量%以下であってよい。

単量体 (h) から誘導される繰り返し単位の量は、単量体 (f) から誘導される繰り返し単位の量100重量部に対して、0.01重量部以上、0.1重量部以上、1重量部以上、3重量部以上、5重量部以上、10重量部以上、15重量部以上、20重量部以上、50重量部以上、75重量部以上、100重量部以上、300重量部以上、500重量部以上、1000重量部以上であってよく、また、3000重量部以下、2000重量部以下、1000重量部以下、750重量部以下、500重量部以下、300重量部以下、200重量部以下、100重量部以下、50重量部以下、30重量部以下、10重量部以下、又は1重量部以下であってよい。

[0161] [重合方法]

含フッ素重合体は公知の重合方法で製造でき、また重合反応の条件も任意に選択できる。このような重合方法の例として、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、縮合重合が挙げられる。

[0162] 溶液重合では、重合開始剤の存在下で、単量体を有機溶剤に溶解させ、窒素置換後、30～120℃の範囲で1～10時間、加熱攪拌する方法が採用される。重合開始剤としては、例えばアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、tert-ブチルパーオキシピバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート等が挙げられる。重合開始剤は単量体100重量部に対して、0.01～20重量部、例えば0.01～10重量部の範囲で用いられる。

[0163] 有機溶剤は、単量体に不活性でこれらを溶解するものであり、例えば、エステル（例えば、炭素数2～40のエステル、具体的には、酢酸エチル、酢酸ブチル）、ケトン（例えば、炭素数2～40のケトン、具体的には、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン）、アルコ

ール（例えば、炭素数1～40のアルコール、具体的には、エタノール、ブタノール、イソプロピルアルコール）であってよい。有機溶剤の具体例としては、アセトン、クロロホルム、HCHC225、イソプロピルアルコール、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、石油エーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、テトラクロロジフルオロエタン、トリクロロトリフルオロエタン等が挙げられる。有機溶剤は単量体の合計100重量部に対して、100～3000重量部、例えば、50～2000重量部の範囲で用いられる。

[0164] 乳化重合では、重合開始剤及び乳化剤の存在下で、単量体を水中に乳化させ、窒素置換後、50～80℃の範囲で1～20時間、攪拌して重合させる方法が採用される。重合開始剤は、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、*t*-ブチルパーベンゾエート、1-ヒドロキシシクロヘキシルヒドロ過酸化物、3-カルボキシプロピオニル過酸化物、過酸化アセチル、アゾビスイソブチルアミジン二塩酸塩、過酸化ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の水溶性のものやアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシピバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート等の油溶性のものが用いられる。重合開始剤は単量体100重量部に対して、0.01～10重量部の範囲で用いられる。

[0165] 放置安定性の優れた重合体水分散液を得るためには、高圧ホモジナイザーや超音波ホモジナイザーのような強力な破碎エネルギーを付与できる乳化装置を用いて、単量体を水中に微粒子化して重合することが望ましい。また、乳化剤としてはアニオン性、カチオン性あるいはノニオン性の各種乳化剤を用いることができ、単量体100重量部に対して、0.5～20重量部の範囲で用いられる。アニオン性及び／又はノニオン性及び／又はカチオン性の乳化剤を使用することが好ましい。単量体が完全に相溶しない場合は、これら

単量体に十分に相溶させるような相溶化剤、例えば、水溶性有機溶剤や低分子量の単量体を添加することが好ましい。相溶化剤の添加により、乳化性及び共重合性を向上させることが可能である。

[0166] 水溶性有機溶剤としては、上述した有機溶媒を用いてもよい。例えば、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、エタノール等が挙げられ、水100重量部に対して、1～50重量部、例えば10～40重量部の範囲で用いてよい。また、低分子量の単量体としては、メチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート等が挙げられ、単量体の総量100重量部に対して、1～50重量部、例えば10～40重量部の範囲で用いてよい。

[0167] 重合においては、連鎖移動剤を使用してもよい。連鎖移動剤の使用量に応じて、重合体の分子量を変化させることができる。連鎖移動剤の例は、ラウリルメルカプタン、チオグリコール、チオグリセロール等のメルカプタン基含有化合物（特に、（例えば炭素数1～40の）アルキルメルカプタン）、次亜リン酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム等の無機塩等である。連鎖移動剤の使用量は、単量体の総量100重量部に対して、0.01～10重量部、例えば0.1～5重量部の範囲で用いてよい。

[0168] <撥水撥油剤>

本開示における撥水撥油剤は基材（例えば、繊維基材、紙基材）に撥液性（撥水性、撥油性、耐油性、及び／又は耐水性）を付与するものであり、撥水剤、撥油剤、耐油剤、及び耐水剤からなる群から選択される少なくとも一として機能し得る。本開示における撥水撥油剤は、基材に耐油性（撥油性）及び／又は耐水性（撥水性）を良好に付与し得、例えば耐油性と耐水性の両方を良好に付与し得る。

[0169] [含フッ素重合体]

本開示の撥水撥油剤は、上述した含フッ素重合体を含む。含フッ素重合体

自体を撥水撥油剤として使用してもよいし、下記に説明するようなその他の成分と組み合わせて撥水撥油剤として使用してもよい。

[0170] 本開示における撥水撥油剤は上述したR f¹又はR f²を有する含フッ素重合体を含む。一方で、本開示における撥水撥油剤は炭素数8以上のフルオロアルキル基を有する化合物、炭素数8以上のパーフルオロアルキル基を有する化合物、炭素数4以上のフルオロアルキル基を有する化合物、炭素数4以上のパーフルオロアルキル基を有する化合物、炭素数2以上のフルオロアルキル基を有する化合物、及び炭素数2以上のパーフルオロアルキル基を有する化合物からなる群から選択されるいずれかを有しなくてもよい。本開示における撥水撥油剤は、これらのフッ素化合物を含まなくても、基材に撥液性を付与し得る。なお、本明細書においてフルオロアルキル基とはアルキル基の各炭素原子における一以上の水素原子がフッ素原子に置換された基が意図されてよい。

[0171] [含フッ素重合体の量]

含フッ素重合体の量は、撥水撥油剤中、0.01重量%以上、0.03重量%以上、0.5重量%以上、1重量%以上、3重量%以上、5重量%以上、10重量%以上、20重量%以上、30重量%以上であってよく、また、60重量%以下、50重量%以下、40重量%以下、30重量%以下、20重量%以下、10重量%以下、5重量%以下、又は3重量%以下であってよい。含フッ素重合体自体を撥水撥油剤として用いてもよい。

[0172] [その他の撥水撥油剤成分]

本開示の撥水撥油剤は、その他の撥水撥油剤成分を含有してもよい。その他の撥水撥油剤としては公知の撥水撥油剤を使用することができ、例えば非フッ素の撥水撥油剤成分であってよい。非フッ素の撥水撥油剤成分の例としては、例えばWO/2020/054856、WO/2017/159754、WO/2020/162547等に記載されるアクリル重合体、特表2016-524628、特表2017-533976、特表2017-504730、WO/2021/132170、WO/2021/132172等に記載されるようなポリウレタン、WO/2022/065382、及びWO/2022/065385等に記載されるような天然物修飾体等が挙

げられるがこれらに限定されない。

[0173] [その他撥水撥油剤成分の量]

その他撥水撥油剤成分の量は、含フッ素重合体100重量部に対して、0.01重量部以上、0.1重量部以上、1重量部以上、3重量部以上、5重量部以上、10重量部以上、15重量部以上、20重量部以上、50重量部以上、75重量部以上、又は100重量部以上であってよく、また、500重量部以下、300重量部以下、200重量部以下、100重量部以下、30重量部以下、20重量部以下、10重量部以下、5重量部以下、3重量部以下、又は1重量部以下であってよい。

[0174] [分散剤]

本開示の撥水撥油剤は、分散剤を含んでもよい。

[0175] 分散剤は、有機分散剤及び無機分散剤から選択される。少なくとも一種であってよい。分散剤は、非アニオン性であってよく、ノニオン性分散剤、カチオン性分散剤、両性分散剤、及び無機分散剤から選択される少なくとも一種であってよい。撥水撥油剤がアニオン性分散剤を含まなくてもよい。

[0176] 分散剤は有機分散剤及び無機分散剤のそれぞれを用いてもよいし、有機分散剤及び無機分散剤の組み合わせであってよい。

[0177] 分散剤として有機分散剤を用いてもよい。有機分散剤はノニオン性分散剤、アニオン性分散剤、カチオン性分散剤、両性分散剤に分類でき、有機分散剤は界面活性剤を意味してよい。

[0178] 分散剤は非フッ素であってよい。

[0179] [ノニオン性分散剤]

分散剤はノニオン性分散剤を含んでもよい。ノニオン性分散剤はノニオン性界面活性剤であってよい。

[0180] ノニオン性分散剤は低分子型であっても高分子型であってもよい。分子量は、100以上、500以上、1000以上、2000以上、4000以上、又は6000以上であってよく、また、100000以下、50000以下、25000以下、10000以下、7500以下、5000以下、25

00以下、1000以下、750以下、又は250以下であってよい。

[0181] ノニオン性分散剤の例としては、エーテル、エステル、エステルエーテル、アルカノールアミド、ポリオール及びアミノオキシドが挙げられる。

[0182] エーテルの例は、オキシアルキレン基（好ましくは、ポリオキシエチレン基）を有する化合物である。

[0183] エステルの例は、アルコールと脂肪酸のエステルである。アルコールの例は、1～6価（特に2～5価）の炭素数1～50（特に炭素数10～30）のアルコール（例えば、脂肪族アルコール）である。脂肪酸の例は、炭素数2～50、特に炭素数5～30の飽和又は不飽和の脂肪酸である。

[0184] エステルエーテルの例は、アルコールと脂肪酸のエステルに、アルキレンオキシド（特にエチレンオキシド）を付加した化合物である。アルコールの例は、1～6価（特に2～5価）の炭素数1～50（特に炭素数3～30）のアルコール（例えば、脂肪族アルコール）である。脂肪酸の例は、炭素数2～50、特に炭素数5～30の飽和又は不飽和の脂肪酸である。

[0185] アルカノールアミドの例は、脂肪酸とアルカノールアミンから形成されている。アルカノールアミドは、モノアルカノールアミド又はジアルカノールアミノであってよい。脂肪酸の例は、炭素数2～50、特に炭素数5～30の飽和又は不飽和の脂肪酸である。アルカノールアミンは、1～3のアミノ基及び1～5ヒドロキシル基を有する炭素数2～50、特に5～30のアルカノールであってよい。

[0186] ポリオールは、2～5価の炭素数10～30のアルコールであってよい。

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

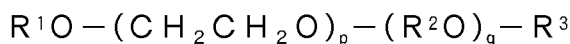
[0187] ノニオン性分散剤は、オキシアルキレン基（好ましくはポリオキシエチレン基）を有するノニオン性分散剤であることが好ましい。オキシアルキレン基におけるアルキレン基の炭素数は、2～10であることが好ましい。ノニオン性分散剤の分子におけるオキシアルキレン基の数は、一般に、2～100であることが好ましい。

[0188] ノニオン性分散剤は、エーテル、エステル、エステルエーテル、アルコールアミド、ポリオール及びアミノオキシドからなる群から選択されており、オキシアルキレン基を有するノニオン性分散剤であることが好ましい。

[0189] ノニオン性分散剤は、直鎖状及び／又は分岐状の脂肪族（飽和及び／又は不飽和）基のアルキレンオキシド付加物、直鎖状及び／又は分岐状脂肪酸（飽和及び／又は不飽和）のポリアルキレングリコールエステル、直鎖状及び／又は分岐状脂肪酸（飽和及び／又は不飽和）のソルビタンエステル、直鎖状及び／又は分岐状脂肪酸（飽和及び／又は不飽和）のグリセリンエステル、直鎖状及び／又は分岐状脂肪酸（飽和及び／又は不飽和）のポリグリセリンエステル、直鎖状及び／又は分岐状脂肪酸（飽和及び／又は不飽和）のシヨ糖エステル、ポリオキシエチレン（POE）／ポリオキシプロピレン（POP）共重合体（ランダム共重合体又はブロック共重合体）、アセチレングリコールのアルキレンオキシド付加物等であってよい。これらの中で、アルキレンオキシド付加部分及びポリアルキレングリコール部分の構造がポリオキシエチレン（POE）又はポリオキシプロピレン（POP）又はPOE/POP共重合体（ランダム共重合体であってもブロック共重合体であってよい）であるものが好ましい。

また、ノニオン性分散剤は、芳香族基を含まなくてもよい。

[0190] ノニオン性分散剤は、式：



[式中、 R^1 は炭素数1～22のアルキル基又は炭素数2～22のアルケニル基又はアシル基であり、

R^2 のそれぞれは、独立的に同一又は異なって、炭素数3以上（例えば、3～10）のアルキレン基であり、

R^3 は水素原子、炭素数1～22のアルキル基又は炭素数2～22のアルケニル基であり、

p は2以上の数であり、

q は0又は1以上の数である。]

で示される化合物であってよい。

[0191] R¹は、炭素数8～20、特に10～18であることが好ましい。R¹の好ましい具体例としては、ラウリル基、トリデシル基、オレイル基が挙げられる。

R²の例は、プロピレン基、ブチレン基である。

ノニオン性分散剤において、pは3以上の数（例えば、5～200）であってよい。qは、2以上の数（例えば5～200）であってよい。すなわち、 $-(R^2O)_q-$ がポリオキシアルキレン鎖を形成してもよい。

ノニオン性分散剤は、中央に親水性のポリオキシエチレン鎖と疎水性のオキシアルキレン鎖（特に、ポリオキシアルキレン鎖）を含有したポリオキシエチレンアルキレンアルキルエーテルであってよい。疎水性のオキシアルキレン鎖としては、オキシプロピレン鎖、オキシブチレン鎖、スチレン鎖等が挙げられるが、中でも、オキシプロピレン鎖が好ましい。

[0192] ノニオン性分散剤の具体例には、エチレンオキシドとヘキシルフェノール、イソオクタチルフェノール、ヘキサデカノール、オレイン酸、アルカン（C₁₂～C₁₆）チオール、ソルビタンモノ脂肪酸（C₇～C₁₉）又はアルキル（C₁₂～C₁₈）アミン等との縮合生成物、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、シヨ糖脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、レシチン誘導体等が包含される。

[0193] ポリオキシエチレンブロックの割合がノニオン性分散剤（コポリマー）の分子量に対して5～80重量%、例えば30～75重量%、特に40～70重量%であることができる。

ノニオン性分散剤の平均分子量は、一般に300～5,000、例えば、500～3,000である。

ノニオン性分散剤は、一種単独であってよく、あるいは二種以上の混合物

であってもよい。ノニオン分散剤は、HLB（親水性疎水性バランス）が15未満（特に5以下）である化合物とHLBが15以上である化合物の混合物であってもよい。

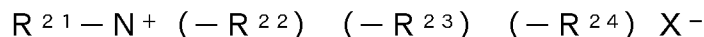
[0194] [カチオン性分散剤]

分散剤はカチオン性分散剤を含んでいてもよい。カチオン性分散剤は、カチオン性界面活性剤であってもよい。カチオン性分散剤は低分子型（例えば、分子量2000以下、特に10000以下）であってもよいし、高分子型（例えば、分子量2000以上）であってもよい。カチオン性分散剤は、アミド基を有しない化合物であってもよい。

[0195] カチオン性分散剤は低分子型であっても高分子型であってもよい。分子量は、100以上、500以上、1000以上、2000以上、4000以上、又は6000以上であってよく、また、100000以下、50000以下、25000以下、10000以下、7500以下、5000以下、2500以下、1000以下、750以下、又は250以下であってよい。

[0196] カチオン性分散剤は、アミン塩、4級アンモニウム塩、オキシエチレン付加型アンモニウム塩であってもよい。カチオン性分散剤の具体例としては、特に限定されないが、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリン等のアミン塩型分散剤、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウム等の4級アンモニウム塩型分散剤等が挙げられる。

[0197] カチオン性分散剤の好ましい例は、



[式中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 及び R^{24} は炭素数1～40の炭化水素基、 X はアニオン性基である。]

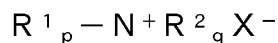
で表される化合物である。

R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 及び $-R^{24}$ の具体例は、アルキル基（例えば、メチル基

、ブチル基、ステアリル基、パルミチル基) である。Xの具体例は、ハロゲン (例えば、塩素)、酸 (例えば、塩酸、酢酸) である。

カチオン性分散剤は、モノアルキルトリメチルアンモニウム塩 (アルキルの炭素数4～40) であることが特に好ましい。

[0198] カチオン性分散剤は、アンモニウム塩であることが好ましい。カチオン性分散剤は、式：



[式中、R¹はC₁₂以上 (例えばC₁₂～C₅₀) の直鎖状及び／又は分岐状の脂肪族 (飽和及び／又は不飽和) 基、

R²はH又はC₁～4のアルキル基、ベンジル基、ポリオキシエチレン基 (オキシエチレン基の数例えば1 (特に2、特別には3)～50)

(CH₃、C₂H₅が特に好ましい)、

Xはハロゲン原子 (例えば、)、C₁～C₄の脂肪酸塩基、

pは1又は2、qは2又は3で、p+q=4である。]

で示されるアンモニウム塩であってよい。R¹の炭素数は、12～50、例えば12～30であってよい。

[0199] カチオン性分散剤の具体例には、ドデシルトリメチルアンモニウムアセテート、トリメチルテトラデシルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルオクタデシルアンモニウムクロライド、(ドデシルメチルベンジル) トリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルドデシルジメチルアンモニウムクロライド、メチルドデシルジ (ヒドロポリオキシエチレン) アンモニウムクロライド、ベンジルドデシルジ (ヒドロポリオキシエチレン) アンモニウムクロライド、N- [2- (ジエチルアミノ) エチル] オレアミド塩酸塩が包含される。

[0200] [アニオン性分散剤]

分散剤はアニオン性分散剤を含んでいてもよい。アニオン性分散剤はアニオン性界面活性剤であってよい。分散剤はアニオン性分散剤を含まなくてもよい。

[0201] アニオン性分散剤は低分子型であっても高分子型であってもよい。分子量は、100以上、500以上、1000以上、2000以上、4000以上、又は6000以上であってよく、また、100000以下、50000以下、25000以下、10000以下、7500以下、5000以下、2500以下、1000以下、750以下、又は250以下であってよい。

[0202] アニオン性分散剤の例としては、アルキルエーテル硫酸塩、アルキル硫酸塩、アルケニルエーテル硫酸塩、アルケニル硫酸塩、オレフィンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、飽和又は不飽和脂肪酸塩、アルキル又はアルケニルエーテルカルボン酸塩、 α -スルホン脂肪酸塩、N-アシルアミノ酸型分散剤、リン酸モノ又はジエステル型分散剤、及びスルホコハク酸エステルが挙げられる。

[0203] [両性分散剤]

分散剤は両性分散剤を含んでいてもよい。両性分散剤は、両性界面活性剤であってよい。

[0204] 両性分散剤は低分子型であっても高分子型であってもよい。分子量は、100以上、500以上、1000以上、2000以上、4000以上、又は6000以上であってよく、また、100000以下、50000以下、25000以下、10000以下、7500以下、5000以下、2500以下、1000以下、750以下、又は250以下であってよい。

[0205] 両性分散剤の例としては、アラニン類、イミダゾリニウムベタイン類、アミドベタイン類、酢酸ベタイン等が挙げられ、具体的には、ラウリルベタイン、ステアリルベタイン、ラウリルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン等が挙げられる。

[0206] [無機分散剤]

分散剤は無機分散剤を含んでいてもよい。

[0207] 無機分散剤の平均一次粒子径は、5 nm以上、30 nm以上、100 nm以上、1 μ m以上、10 μ m以上、又は25 μ m以上であってよく、また、

100 μm 以下、50 μm 以下、10 μm 以下、1 μm 以下、500 nm以下、又は300 nm以下であってよい。平均一次粒子径は例えば顕微鏡（走査型電子顕微鏡又は透過型電子顕微鏡）による観察で測定することができる。無機分散剤は親水性粒子であってもよい。

[0208] 無機分散剤の例としては、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、ヒドロキシアパタイト等のリン酸多価金属塩；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩；メタケイ酸カルシウム等のケイ酸塩；硫酸カルシウム、硫酸バリウム等の硫酸塩；水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の水酸化物等が挙げられる。

[0209] [分散剤の量]

分散剤の量は、含フッ素重合体100重量部に対して、0.01重量部以上、0.1重量部以上、1重量部以上、3重量部以上、5重量部以上、10重量部以上、15重量部以上、20重量部以上、50重量部以上、75重量部以上、又は100重量部以上であってよく、また、500重量部以下、300重量部以下、200重量部以下、100重量部以下、30重量部以下、20重量部以下、10重量部以下、5重量部以下、3重量部以下、又は1重量部以下であってよい。

[0210] [液状媒体]

本開示における撥水撥油剤は、液状媒体を含んでもよい。液状媒体は水、有機溶媒、又は水と有機溶媒との混合物であってよい。撥水撥油剤は分散液又は溶液であってよい。本開示における撥水撥油剤は、水分散型であってよく、少なくとも水を含んでよい。

[0211] 有機溶媒の例は、エステル（例えば、炭素数2～40のエステル、具体的には、酢酸エチル、酢酸ブチル）、ケトン（例えば、炭素数2～40のケトン、具体的には、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトン）、アルコール（例えば、炭素数1～40のアルコール、具体的には、イソプロピルアルコール）、芳香族系溶剤（例えば、トルエン及びキシレン）、石油系溶剤（例

例えば、炭素数5～10のアルカン、具体的には、ナフサ、灯油)である。有機溶媒は水溶性有機溶媒であることが好ましい。水溶性有機溶媒は少なくとも一のヒドロキシ基を有している化合物(例えば、アルコール、グリコール系溶媒等のポリオール、ポリオールのエーテル体(例えばモノエーテル体)等)を含んでいてもよい。これらは単独で用いてもよいし、又は二以上を併用してもよい。

[0212] [液状媒体の量]

液状媒体の量は、含フッ素重合体1重量部に対して、1重量部以上、3重量部以上、5重量部以上、10重量部以上、20重量部以上、30重量部以上、40重量部以上、又は50重量部以上、100重量部以上、200重量部以上、300重量部以上、500重量部以上、又は1000重量部以上であってよく、また、3000重量部以下、2000重量部以下、1000重量部以下、500重量部以下、200重量部以下、175重量部以下、150重量部以下、125重量部以下、100重量部以下、80重量部以下、60重量部以下、40重量部以下、20重量部以下、又は10重量部以下であってよい。

[0213] 水の量は、含フッ素重合体1重量部に対して、1重量部以上、3重量部以上、5重量部以上、10重量部以上、20重量部以上、30重量部以上、40重量部以上、50重量部以上、100重量部以上、200重量部以上、300重量部以上、500重量部以上、又は1000重量部以上であってよく、また、3000重量部以下、2000重量部以下、1000重量部以下、500重量部以下、200重量部以下、175重量部以下、150重量部以下、125重量部以下、100重量部以下、80重量部以下、60重量部以下、40重量部以下、20重量部以下、又は10重量部以下であってよい。

[0214] 有機溶媒の量は、含フッ素重合体1重量部に対して、1重量部以上、3重量部以上、5重量部以上、10重量部以上、20重量部以上、30重量部以上、40重量部以上、50重量部以上、100重量部以上、200重量部以上、300重量部以上、500重量部以上、又は1000重量部以上であっ

てよく、また、3000重量部以下、2000重量部以下、1000重量部以下、500重量部以下、200重量部以下、175重量部以下、150重量部以下、125重量部以下、100重量部以下、80重量部以下、60重量部以下、40重量部以下、20重量部以下、又は10重量部以下であってよい。

[0215] [シリコーン]

本開示における撥水撥油剤は、シリコーン（ポリオルガノシロキサン）を含んでもよい。シリコーンを含むことで、良好な撥液性に加え、風合いや耐久性を良好に兼ね備え得る。

[0216] シリコーンとしては、公知のシリコーンを用いることができ、シリコーンの例としては、ポリジメチルシロキサン、変性シリコーン（アミノ変性、エポキシ変性シリコーン、カルボキシ変性シリコーン、メチルヒドロジェンシリコーン等）が挙げられる。シリコーンはワックス状の性質を有するシリコーンワックスであってもよい。これらは単独で用いてもよいし、又は二以上を併用してもよい。

[0217] シリコーンの重量平均分子量は、1000以上、10000以上、又は50000以上であってよく、また、500000以下、250000以下、100000以下、又は50000以下であってよい。

[0218] [シリコーンの量]

シリコーンの量は、含フッ素重合体100重量部に対して、0.1重量部以上、1重量部以上、3重量部以上、5重量部以上、10重量部以上、15重量部以上、20重量部以上、50重量部以上、75重量部以上、又は100重量部以上であってよく、また、500重量部以下、300重量部以下、200重量部以下、100重量部以下、50重量部以下、40重量部以下、30重量部以下、20重量部以下、10重量部以下、又は5重量部以下であってよい。

[0219] [ワックス]

本開示における撥水撥油剤は、ワックスを含んでもよい。ワックスを含む

ことで、撥液性を良好に基材に付与し得る。

[0220] ワックスの例としては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロプシュワックス、ポリオレフィンワックス（ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等）、酸化ポリオレフィンワックス、シリコンワックス、動植物蠟、及び鉱物蠟等が挙げられる。パラフィンワックスが好ましい。ワックスを構成する化合物の具体例は、ノルマルアルカン（例えば、トリコサン、テトラコサン、ペンタコサン、ヘキサコサン、ヘプタコサン、オクタコサン、ノナコサン、トリアコンタン、ヘントリアコンタン、ドトリアコンタン、トリトリアコンタン、テトラトリアコンタン、ペンタトリアコンタン、ヘキサトリアコンタン）、ノルマルアルケン（例えば、1-エイコセン、1-ドコセン、1-トリコセン、1-テトラコセン、1-ペンタコセン、1-ヘキサコセン、1-ヘプタコセン、1-オクタコセン、1-ノナコセン、1-トリアコンテン、1-ヘントリアコンテン、1-ドトリアコンテン、1-トリトリアコンテン、1-テトラトリアコンテン、1-ペンタトリアコンテン、1-ヘキサトリアコンテン）である。ワックスを構成する化合物の炭素数は、20～60、例えば、25～45であることが好ましい。ワックスの分子量は、200～2000、例えば250～1500、300～1000であってよい。これらは単独で用いてもよいし、又は二以上を併用してもよい。

[0221] ワックスの融点は、40℃以上、50℃以上、55℃以上、60℃以上、65℃以上、又は70℃以上であってよく、好ましくは55℃以上、より好ましくは60℃以上であり、また、200℃以下、150℃以下、130℃以下、120℃以下、110℃以下、100℃以下、80℃以下、又は50℃以下であってよく、好ましくは120℃以下である。ワックスの融点は、JIS K 2235-1991に準拠して測定される。

[0222] [ワックスの量]

ワックスの量は、含フッ素重合体100重量部に対して、0.1重量部以上、1重量部以上、3重量部以上、5重量部以上、10重量部以上、15重

量部以上、20重量部以上、50重量部以上、75重量部以上、又は100重量部以上であってよく、また、500重量部以下、300重量部以下、200重量部以下、100重量部以下、50重量部以下、40重量部以下、30重量部以下、20重量部以下、10重量部以下、5重量部以下であってよい。

[0223] [有機酸]

本開示の撥水撥油剤は有機酸を含んでもよい。有機酸としては、公知のものを用いることができる。有機酸としては、カルボン酸、スルホン酸、スルフィン酸等が好ましく挙げられ、特にカルボン酸が好ましい。該カルボン酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、リンゴ酸、クエン酸等が挙げられ、特にギ酸又は酢酸が好ましい。本開示においては、有機酸は、一種を用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。たとえば、ギ酸と酢酸とを組み合わせ用いてもよい。

[0224] [有機酸の量]

有機酸の量は、含フッ素重合体100重量部に対して、0.1重量部以上、1重量部以上、3重量部以上、5重量部以上、10重量部以上、15重量部以上、20重量部以上、50重量部以上、75重量部以上、又は100重量部以上であってよく、また、500重量部以下、300重量部以下、200重量部以下、100重量部以下、50重量部以下、40重量部以下、30重量部以下、20重量部以下、10重量部以下、又は5重量部以下であってよい。撥水撥油剤のpHが、3~10、例えば5~9、特に6~8となるように有機酸の量は調整されてもよい。撥水撥油剤は酸性（pH7以下、例えば6以下）であってよい。

[0225] [硬化剤]

本開示の撥水撥油剤は、硬化剤（活性水素反応性化合物又は活性水素含有化合物）を含んでよい。

[0226] 撥水撥油剤における硬化剤（架橋剤）は含フッ素重合体を良好に硬化させ

得る。硬化剤は、含フッ素重合体の有する活性水素又は活性水素反応性基と反応する活性水素反応性化合物又は活性水素含有化合物であってよい。活性水素反応性化合物の例は、イソシアネート化合物、エポキシ化合物、クロロメチル基含有化合物、カルボキシル基含有化合物及びヒドラジド化合物である。活性水素含有化合物の例は、ヒドロキシル基含有化合物、アミノ基含有化合物及びカルボキシル基含有化合物、ケトン基含有化合物、ヒドラジド化合物及びメラミン化合物である。

[0227] 硬化剤はイソシアネート化合物を含んでよい。イソシアネート化合物は、ポリイソシアネート化合物であってよい。ポリイソシアネート化合物は、1分子中にイソシアネート基を2個以上有する化合物である。ポリイソシアネート化合物は、架橋剤として働く。ポリイソシアネート化合物の例は、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート及びこれらポリイソシアネートの誘導体等を挙げることができる。イソシアネート化合物は、ブロックイソシアネート化合物（例えばブロックポリイソシアネート化合物であってよい）。ブロックイソシアネート化合物は、イソシアネート化合物のイソシアネート基をブロック剤でマスクし反応を抑制した化合物である。

[0228] 脂肪族ポリイソシアネートの例は、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1, 2-プロピレンジイソシアネート、1, 2-ブチレンジイソシアネート、2, 3-ブチレンジイソシアネート、1, 3-ブチレンジイソシアネート、2, 4, 4-又は2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトメチルカプロエートの脂肪族ジイソシアネート、及びリジンエステルトリイソシアネート、1, 4, 8-トリイソシアナトオクタン、1, 6, 11-トリイソシアナトウンデカン、1, 8-ジイソシアナト-4-イソシアナトメチルオクタン、1, 3, 6-トリイソシアナトヘキサン、2, 5, 7-トリメチル-1, 8-ジイソシアナト-5-イソシアナトメチルオクタン等の脂肪族トリイソシアネ

ート等である。これらは単独で用いてもよいし、又は二以上を併用して用いてもよい。

[0229] 脂環族ポリイソシアネートの例は、脂環族ジイソシアネート及び脂環族トリイソシアネート等である。脂環族ポリイソシアネートの具体例は、1, 3-シクロペンテンジイソシアネート、3-イソシアナトメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（イソホロンジイソシアネート）、1, 3, 5-トリイソシアナトシクロヘキサンである。これらは単独で用いてもよいし、又は二以上を併用して用いてもよい。

[0230] 芳香脂肪族ポリイソシアネートの例は、芳香脂肪族ジイソシアネート及び芳香脂肪族トリイソシアネートである。芳香脂肪族ポリイソシアネートの具体例は、1, 3-若しくは1, 4-キシリレンジイソシアネート又はその混合物、1, 3-又は1, 4-ビス（1-イソシアナト-1-メチルエチル）ベンゼン（テトラメチルキシリレンジイソシアネート）若しくはその混合物、1, 3, 5-トリイソシアナトメチルベンゼンである。これらは単独で用いてもよいし、又は二以上を併用して用いてもよい。

[0231] 芳香族ポリイソシアネートの例は、芳香族ジイソシアネート、芳香族トリイソシアネート、芳香族テトライソシアネートである。芳香族ポリイソシアネートの具体例は、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、2, 4'-又は4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート若しくはその混合物、2, 4-又は2, 6-トリレンジイソシアネート若しくはその混合物、トリフェニルメタン-4, 4', 4''-トリイソシアネート、及び4, 4'-ジフェニルメタン-2, 2', 5, 5'-テトライソシアネート等である。これらは単独で用いてもよいし、又は二以上を併用して用いてもよい。

[0232] ポリイソシアネートの誘導体は、例えば、上記したポリイソシアネート化合物のダイマー、トリマー、ピウレット、アロファネート、カルボジイミド、ウレトジオン、ウレトイミン、イソシアヌレート、イミノオキサジアジン

ジオン等の各種誘導体を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、又は二以上を併用して用いてもよい。

[0233] これらポリイソシアネートは、一種又は二種以上を組合せて使用することができる。

ポリイソシアネート化合物として、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基をブロック剤でブロックした化合物であるブロック化ポリイソシアネート化合物(ブロックイソシアネート)を使用することが好ましい。溶液中でも比較的安定であり、撥水撥油剤と同じ溶液中でも使用可能である等の理由からブロック化ポリイソシアネート化合物を使用することが好ましい。

[0234] ブロック剤は、遊離のイソシアネート基を封鎖するものである。ブロック化ポリイソシアネート化合物は、例えば、100℃以上、例えば130℃以上に加熱することにより、イソシアネート基が再生し、ヒドロキシル基と容易に反応することができる。ブロック剤の例は、フェノール系化合物、ラクタム系化合物、脂肪族アルコール系化合物、オキシム系化合物等である。ポリイソシアネート化合物は、単独で又は二種以上を組合せて使用することができる。

[0235] エポキシ化合物は、エポキシ基を有する化合物である。エポキシ化合物の例は、ポリオキシアルキレン基を有するエポキシ化合物、例えば、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル及びポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル；並びにソルビトールポリグリシジルエーテル等である。

クロロメチル基含有化合物はクロロメチル基を有する化合物である。クロロメチル基含有化合物の例は、クロロメチルポリスチレン等である。

カルボキシル基含有化合物はカルボキシル基を有する化合物である。カルボキシル基含有化合物の例は、(ポリ)アクリル酸、(ポリ)メタクリル酸等である。

[0236] ケトン基含有化合物の具体例としては、(ポリ)ジアセトンアクリルアミド、ジアセトンアルコール等が挙げられる。

ヒドラジド化合物の具体例としては、ヒドラジン、カルボヒドラジド、ア

ジピン酸ヒドラジド等が挙げられる。

メラミン化合物の具体例としては、メラミン樹脂、メチルエーテル化メラミン樹脂等が挙げられる。

[0237] [硬化剤の量]

硬化剤の量は、含フッ素重合体100重量部に対して、0.1重量部以上、1重量部以上、3重量部以上、5重量部以上、10重量部以上、15重量部以上、又は20重量部以上、50重量部以上、75重量部以上、又は100重量部以上であってよく、また、500重量部以下、300重量部以下、200重量部以下、100重量部以下、50重量部以下、40重量部以下、30重量部以下、20重量部以下、10重量部以下、5重量部以下であってよい。

[0238] [他の成分]

撥水撥油剤は、上記成分以外の他の成分を含んでよい。他の成分の例としては、多糖類、紙力増強剤、凝集剤、歩留まり向上剤、凝結剤、バインダー樹脂、スリップ防止剤、サイズ剤、紙力増強剤、PVA、浸透剤、有機酸、顔料、充填剤、帯電防止剤、防腐剤、紫外線吸収剤、抗菌剤、消臭剤、香料等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、又は二以上を併用して用いてもよい。

前記の成分以外に、その他成分として、その他の撥水及び／又は撥油剤、分散剤、風合い調整剤、柔軟剤、難燃剤、塗料定着剤、防シワ剤、乾燥速度調整剤、架橋剤、造膜助剤、相溶化剤、凍結防止剤、粘度調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、pH調整剤、防虫剤、消泡剤、縮み防止剤、洗濯じわ防止剤、形状保持剤、ドレープ性保持剤、アイロン性向上剤、増白剤、白化剤、布地柔軟化クレイ、ポリビニルピロリドン等の移染防止剤、高分子分散剤、汚れ剥離剤、スカム分散剤、4,4-ビス(2-スルホスチリル)ビフェニルジナトリウム(チバスペシャルティケミカルズ製チノパールCBS-X)等の蛍光増白剤、染料固定剤、1,4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン等の退色防止剤、染み抜き剤、繊維表面改質剤としてセルラーゼ、アミ

ラーゼ、プロテアーゼ、リパーゼ、ケラチナーゼ等の酵素、抑泡剤、水分吸放出性等絹の風合い・機能を付与できるものとしてシルクプロテインパウダー、それらの表面改質物又は乳化分散液（例えばK-50、K-30、K-10、A-705、S-702、L-710、FPシリーズ（出光石油化学）、加水分解シルク液（上毛）、シルクゲンGソルブルS（一丸ファルコス））、汚染防止剤（例えばアルキレンテレフタレート及び／又はアルキレンイソフタレート単位とポリオキシアルキレン単位からなる非イオン性高分子化合物（例えば互応化学工業製FR627）、クラリアントジャパン製SRC-1等）等を配合することができる。これらは単独で使用してもよく、また二以上を併用して使用してもよい。

[0239] [多糖類]

多糖類の例としては、澱粉、キサンタンガム、カラヤガム、ウェランガム、グアーガム、ペクチン、タマリンドガム、カラギーナン、キトサン、アラビアガム、ローカストビーンガム、セルロース、アルギン酸、寒天、デキストラン、セルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、キチンナノファイバー、セルロースナノファイバー及びプルラン等が挙げられる。多糖類は、置換されている変性多糖類であってよく、特に、水酸基やカチオン性基を導入した変性多糖類であってよい。

[0240] [紙力増強剤、凝集剤、歩留まり向上剤又は凝結剤]

紙力増強剤、凝集剤、歩留まり向上剤又は凝結剤の例としては、スチレン系重合体（スチレン／マレイン酸系重合体、スチレン／アクリル酸系重合体）、尿素-ホルムアルデヒド重合体、ポリエチレンイミン、メラミン-ホルムアルデヒド重合体、ポリアミドアミン-エピクロルヒドリン重合体、ポリアクリルアミド系重合体、ポリアミン系重合体、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、アルキルアミン・エピクロルヒドリン縮合物、アルキレンジクロライドとポリアルキレンポリアミンの縮合物、ジシアンジアミド・ホルマリン縮合物、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、及

びオレフィン／無水マレイン酸重合体等が挙げられる

[0241] [サイズ剤]

サイズ剤の例としては、セルロース反応性サイズ剤、例えばロジン系石鹼などのロジン系サイズ剤、ロジン系乳濁液／分散液、セルロース反応性サイズ剤、例えばアルキルおよびアルケニルコハク酸無水物（ASA）などの酸無水物の乳濁液／分散液、アルケニルおよびアルキルケテン二量体（AKD）および多量体、ならびにエチレン性不飽和モノマーのアニオン性、カチオン性および両性のポリマー、例えばスチレンとアクリレートとの共重合体等が挙げられる。

[0242] [帯電防止剤]

帯電防止剤の例としては、第4級アンモニウム塩、ピリジニウム塩、第1、第2、第3アミノ基等のカチオン性官能基を有すカチオン型帯電防止剤；スルホン酸塩や硫酸エステル塩、ホスホン酸塩、リン酸エステル塩等のアニオン性官能基を有するアニオン型帯電防止剤；アルキルベタイン及びその誘導体、イミダゾリン及びその誘導体、アラニン及びその誘導体等の両性型帯電防止剤、アミノアルコール及びその誘導体、グリセリン及びその誘導体、ポリエチレングリコール及びその誘導体等のノニオン型帯電防止剤等が挙げられる。これらのカチオン型、アニオン型、両性イオン型のイオン導電性基を有する単量体を重合若しくは共重合して得られたイオン導電性重合体であってもよい。これらは単独で使用してもよく、また二以上を併用してもよい。

[0243] [防腐剤]

防腐剤は、主に、防腐力、殺菌力を強化し、長期保存中の防腐性を保つために用いられ得る。防腐剤としては、例えば、イソチアゾロン系有機硫黄化合物、ベンズイソチアゾロン系有機硫黄化合物、安息香酸類、2-ブロモ-2-ニトロ-1,3-プロパンジオール等が挙げられる。

[0244] [紫外線吸収剤]

紫外線吸収剤は、紫外線を防御する効果のある薬剤であり、紫外線を吸収

し、赤外線や可視光線等に変換して放出する成分である。紫外線吸収剤としては、例えば、アミノ安息香酸誘導体、サリチル酸誘導体、ケイ皮酸誘導体、ベンゾフェノン誘導体、アゾール系化合物、4-*t*-ブチル-4'-メトキシベンゾイルメタン等が挙げられる。

[0245] [抗菌剤]

抗菌剤は、繊維上での菌の増殖を抑え、さらには微生物の分解物由来の嫌なにおいの発生を抑える効果を有する成分である。抗菌剤としては、例えば、四級アンモニウム塩等のカチオン性殺菌剤、ビス- (2-ピリジルチオ-1-オキシド) 亜鉛、ポリヘキサメチレンピグアニジン塩酸塩、8-オキシキノリン、ポリリジン等が挙げられる。

[0246] [消臭剤]

消臭剤としては、クラスターデキストリン、メチル- β -シクロデキストリン、2-ヒドロキシプロピル- β -シクロデキストリン、モノアセチル- β -シクロデキストリン、アシルアミドプロピルジメチルアミンオキシド、アミノカルボン酸系金属錯体（国際公開第2012/090580号記載のメチルグリシンジ酢酸3ナトリウムの亜鉛錯体）等が挙げられる。

[0247] [他の成分の量]

他の成分の各量又は総量は、含フッ素重合体100重量部に対して、0.1重量部以上、1重量部以上、3重量部以上、5重量部以上、10重量部以上、15重量部以上、20重量部以上、50重量部以上、75重量部以上、又は100重量部以上であってよく、また、500重量部以下、300重量部以下、200重量部以下、100重量部以下、50重量部以下、40重量部以下、30重量部以下、20重量部以下、10重量部以下、又は5重量部以下であってよい。

[0248] <処理された繊維製品又は紙製品の製造方法>

本開示における撥水撥油剤で処理された製品の製造方法は、上述した撥水撥油剤で基材を処理する処理工程を含む。

[0249] 「処理」とは、撥水撥油剤を、浸漬、噴霧、塗布等により基材に適用する

ことを意味する。処理により、撥水撥油剤の有効成分である含フッ素重合体が基材の内部及び／又は表面に付着する。ここで、付着とは物理的な付着又は化学的な付着であってもよく、例えば、含フッ素重合体が基材（繊維、紙、ガラス等）の有する水酸基に物理的又は（反応して）化学的に修飾されていてもよい。

[0250] [基材]

本開示における撥水撥油剤で処理される基材は限定されないが、好適には繊維製品又は紙製品、特に紙製品である。

[0251] 本開示における撥水撥油剤は基材（例えば、繊維基材、紙基材）に撥液性を付与するものであり、撥水剤、撥油剤、耐油剤、及び耐水剤からなる群から選択される少なくとも一として機能し得る。本開示における撥水撥油剤で処理された基材は、例えば、耐油紙又は耐水紙である。

[0252] 繊維製品の基材の例としては、綿、麻、羊毛、絹等の動植物性天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン等の合成繊維、レーヨン、アセテート等の半合成繊維、ガラス繊維、炭素繊維、アスベスト繊維等の無機繊維、あるいはこれらの混合繊維が挙げられる。繊維製品には、織物、編物及び不織布、衣料品形態（例えば撥水性衣服、例えば雨合羽）の布及びカーペットが含まれるが、布とする前の状態の繊維、糸、中間繊維製品（例えば、スライバー又は粗糸等）に対して、処理がなされてもよい。

[0253] 紙製品の基材の例としては、クラフトパルプあるいはサルファイトパルプ等の晒あるいは未晒化学パルプ、碎木パルプ、機械パルプあるいはサーモメカニカルパルプ等の晒あるいは未晒高収率パルプ、新聞古紙、雑誌古紙、段ボール古紙あるいは脱墨古紙等の古紙パルプ等からなる紙、紙でできた容器、紙でできた成形体等が挙げられる。紙製品の具体例としては、食品包装材料、食品容器、石膏ボード原紙、コート原紙、中質紙、一般ライナー及び中芯、中性純白ロール紙、中性ライナー、防錆ライナー及び金属合紙、クラフト紙、中性印刷筆記用紙、中性コート原紙、中性PPC用紙、中性感熱用紙、

中性感圧原紙、中性インクジェット用紙及び中性情報用紙、モールド紙（モールド容器）等が挙げられ、好適な例としては食品包装材及び食品容器が挙げられる。

[0254] 本開示の撥水撥油剤で処理される基材としては、繊維製品又は紙製品に限られず、他にも、石材、フィルター（例えば、静電フィルター）、防塵マスク、燃料電池の部品（例えば、ガス拡散電極及びガス拡散支持体）、ガラス、木、皮革、毛皮、石綿、レンガ、セメント、金属及び酸化物、窯業製品、プラスチック、塗面、及びプラスター等を挙げるができる。

[0255] 基材がガラスである場合、製造されるガラス製品は光学部材であってよい。ガラス基材の表面（最外層）に何らかの層（または膜）、例えばハードコート層や反射防止層などが形成されていてもよい。反射防止層には、単層反射防止層および多層反射防止層のいずれを使用してもよい。反射防止層に使用可能な無機物の例としては、 SiO_2 、 SiO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 TiO 、 Ti_2O_3 、 Ti_2O_5 、 Al_2O_3 、 Ta_2O_5 、 CeO_2 、 MgO 、 Y_2O_3 、 SnO_2 、 MgF_2 、 WO_3 などが挙げられる。これらの無機物は、単独で、またはこれらの2種以上を組み合わせ（例えば混合物として）使用してもよい。多層反射防止層とする場合、その最外層には SiO_2 および／または SiO を用いることが好ましい。製造すべき物品が、タッチパネル用の光学ガラス部品である場合、透明電極、例えば酸化インジウムスズ（ITO）や酸化インジウム亜鉛などを用いた薄膜を、基材（ガラス）の表面の一部に有していてもよい。また、基材は、その具体的仕様等に応じて、絶縁層、粘着層、保護層、装飾枠層（I-CON）、霧化膜層、ハードコーティング膜層、偏光フィルム、相位差フィルム、および液晶表示モジュールなどを有していてもよい。

[0256] [処理方法]

本開示の撥水撥油剤は、処理剤（特に表面処理剤）として、従来既知の方法により基材に適用することができる。処理の方法としては、本開示における撥水撥油剤を、必要により有機溶媒又は水に分散して希釈して、浸漬塗布

、スプレー塗布、泡塗布等のような既知の方法により、基材の内部及び／又は表面に付着させ、乾燥する方法であってよい。乾燥後、撥水撥油剤における固形成分が付着した製品が得られる。また、必要ならば、適当な架橋剤と共に適用し、キュアリングを行ってもよい。本開示の撥水撥油剤に、必要により、さらに、撥水及び／又は撥油剤、スリップ防止剤、帯電防止剤、風合い調整剤、柔軟剤、抗菌剤、難燃剤、塗料定着剤、防シワ剤、乾燥速度調整剤、架橋剤、造膜助剤、相溶化剤、凍結防止剤、粘度調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、pH調整剤、防虫剤、消泡剤等の各種添加剤とを併用することも可能である。各種添加剤の例としては、上述の説明における「他の成分」で説明したものと同様であってよい。基材と接触させる処理剤における撥水撥油剤の濃度は、用途によって適宜変更されてよいが、0.01～10重量%、例えば0.05～5重量%であってよい。

[0257] 撥水撥油剤は、基材を液体で処理するために知られている方法のいずれかによって基材に適用することができる。基材を撥水撥油剤に浸してよく、あるいは、基材に溶液を付着又は噴霧してよい。処理された基材は、撥液性を発現させるために、好ましくは、加熱により乾燥及びキュアリングが行われる。加熱温度は例えば100℃～200℃、100℃～170℃又は100℃～120℃であってよい。本開示において低温加熱（例えば、100℃～140℃）であっても良好な性能が得られる。本開示において加熱時間は5秒～60分であってよく、例えば30秒～3分であってよい。基材が紙であるときには、紙に塗工してよく、あるいは、紙に溶液を付着又は噴霧してよく、あるいは、抄造前のパルプスラリーと混合して処理してもよい。処理は外添処理であっても、内添処理であってもよい。あるいは、撥水撥油剤はクリーニング法によって繊維製品に適用してよく、例えば、洗濯適用又はドライクリーニング法等において繊維製品に適用してよい。

[0258] [紙製品の処理]

紙基材としては、紙、紙でできた容器、紙でできた成形体（例えばパルプモールド）などが挙げられる。本開示の含フッ素重合体は、紙基材に良好に

付着する。

[0259] 紙は、従来既知の抄造方法によって製造できる。抄造前のパルプスラリーに撥水撥油剤を添加する内添処理方法、又は抄造後の紙に撥水撥油剤を適用する外添処理方法を用いることができる。

[0260] 外添処理方法のサイズプレスは、塗布方式によって以下のように分けることも可能である。

1つの塗布方式は、2本のゴムロールの間に紙を通して形成されるニップ部に塗布液(サイズ液)を供給し、ポンドと呼ばれる塗液溜りを作り、この塗液溜りに紙を通して紙の両面にサイズ液を塗布する、いわゆるポンド式ツーロールサイズプレスである。他の塗布方式は、サイズ液を表面転写型により塗布するゲートロール型、及び、ロッドメタリングサイズプレスである。ポンド式ツーロールサイズプレスにおいてサイズ液は紙の内部まで浸透しやすく、表面転写型においてサイズ液成分は紙の表面に留まりやすい。表面転写型は、ポンド式ツーロールサイズプレスと比べて、塗布層が紙の表面に留まりやすく、表面に形成される塗布層がポンド式ツーロールサイズプレスより多い。本開示では、前者のポンド式2ロールサイズプレスを用いた場合でも紙に性能を付与できる。このように処理された紙は、室温又は高温での簡単な乾燥後に、任意に、紙の性質に依存して300℃まで、例えば200℃まで、特に80℃~180℃の温度範囲をとり得る熱処理を伴うことで、優れた耐油性及び耐水性等を示し得る。

[0261] 内添処理方法は抄造前のパルプスラリーに撥水撥油剤を添加する処理方法を意味してよい。内添処理方法として、パルプスラリーに撥水撥油剤を添加して攪拌混合する工程と、当該工程で調製したパルプ組成物を所定形状の網状体を介して吸引脱水してパルプ組成物を堆積させてパルプモールド中間体を形成する工程と、当該パルプモールド中間体を加温された成型型によって成型乾燥することで、紙、紙でできた容器、紙でできた成形体を得る工程の1以上を含んでもよいが、この限りではない。処理された紙は、室温又は高温での簡単な乾燥後に、任意に、紙の性質に依存して熱処理を施してもよい。

熱処理の温度は150℃以上、180℃以上、又は210℃以上であってよく、また、300℃以下、250℃以下、又は200℃以下であってよく、特に80℃～180℃であってよい。斯かる温度範囲で熱処理を行うことにより、優れた耐油性及び耐水性等を示し得る。

[0262] 本開示は、石膏ボード原紙、コート原紙、中質紙、一般ライナー及び中芯、中性純白ロール紙、中性ライナー、防錆ライナー及び金属合紙、クラフト紙などにおいて使用することができる。また、中性印刷筆記用紙、中性コート原紙、中性PPC用紙、中性感熱用紙、中性感圧原紙、中性インクジェット用紙及び中性情報用紙においても用いることができる。

[0263] パルプ原料としては、クラフトパルプあるいはサルファイトパルプ等の晒あるいは未晒化学パルプ、碎木パルプ、機械パルプあるいはサーモメカニカルパルプ等の

晒あるいは未晒高収率パルプ、新聞古紙、雑誌古紙、段ボール古紙あるいは脱墨古紙等の古紙パルプのいずれも使用することができる。また、上記パルプ原料と石綿、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリビニルアルコール等の合成繊維との混合物も使用することができる。

[0264] サイズ剤を加えて、紙の耐水性を向上させることができる。サイズ剤の例は、カチオン性サイズ剤、アニオン性サイズ剤、ロジン系サイズ剤（例えば、酸性ロジン系サイズ剤、中性ロジン系サイズ剤）である。サイズ剤の量は、パルプに対して0.01～5重量%であってよい。

[0265] 紙には必要に応じて、通常使用される程度の製紙用薬剤として、澱粉、変性澱粉、カルボキシメチルセルロース、ポリアミドポリアミン-エピクロルヒドリン樹脂等の紙力増強剤、凝集剤、定着剤、歩留り向上剤、染料、蛍光染料、スライムコントロール剤、消泡剤等の紙の製造で使用される添加剤を使用することができる。澱粉及び変性澱粉を用いることが好ましい。必要により、澱粉、ポリビニルアルコール、染料、コーティングカラー、防滑剤等を用いて、サイズプレス、ゲートロールコーター、ビルブレードコーター、カレンダー等によって、撥水撥油剤を紙に塗布することができる。

[0266] 外添においては、塗布層に含まれる含フッ素重合体の量が $0.01 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ 、特に $0.1 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。塗布層は、撥水撥油剤と澱粉及び／又は変性澱粉によって形成されることが好ましい。塗布層における紙用撥水撥油剤の固形分量は 2 g/m^2 以下であることが好ましい。

内添においては、紙を形成するパルプ100重量部に対して、撥水撥油剤の量が $0.01 \sim 50$ 重量部又は $0.01 \sim 30$ 重量部、例えば $0.01 \sim 10$ 重量部、特に $0.2 \sim 5.0$ 重量部となるように、撥水撥油剤をパルプと混合することが好ましい。

[0267] 外添において、ロールとロールの間に処理液をため、任意のロールスピードとニップ圧で、ロール間の処理液に原紙を通す、いわゆるポンド式2ロールサイズプレス処理を用いても紙に耐油性を付与することができる。

[0268] 外添処理において、紙基材はサイズ剤、紙力増強剤、凝集剤、歩留まり剤又は凝結剤等の添加剤を含んでよい。添加剤はノニオン性、カチオン性、アニオン性又は両性であってよい。添加剤のイオン電荷密度は $-10000 \sim 10000 \mu\text{eq/g}$ 、好ましくは $-4000 \sim 8000 \mu\text{eq/g}$ であり、より好ましくは $-1000 \sim 7000 \mu\text{eq/g}$ であってよい。添加剤（例えば、サイズ剤、紙力増強剤、凝集剤、歩留まり剤又は凝結剤等。例えば固形分又は活性成分。）は、パルプに対して、一般に、 $0.1 \sim 10$ 重量％（例えば、 $0.2 \sim 5.0$ 重量％）の量で使用できる。カチオン性の添加剤（例えば、サイズ剤、紙力増強剤、凝集剤、歩留まり剤又は凝結剤）を含む紙基材の場合は、撥水撥油剤はアニオン性であってもよいし、アニオン性の添加剤を含む場合、撥水撥油剤はカチオン性であってもよいが、これらに限られるものではない。

[0269] 内添処理において、パルプ濃度が $0.5 \sim 5.0$ 重量％（例えば、 $2.5 \sim 4.0$ 重量％）であるパルプスラリーを抄紙することが好ましい。パルプスラリーに添加剤（例えば、サイズ剤、紙力増強剤、凝集剤、歩留まり剤又は凝結剤など）及び含フッ素化合物を添加することができる。添加剤（例え

ば、サイズ剤、紙力増強剤、凝集剤、歩留まり剤又は凝結剤など)の例は、アルキルケテンダイマー、アルケニル無水コハク酸、スチレン系重合体(スチレン/マレイン酸系重合体、スチレン/アクリル酸系重合体)、尿素-ホルムアルデヒド重合体、ポリエチレンイミン、メラミン-ホルムアルデヒド重合体、ポリアミドアミン-エピクロルヒドリン重合体、ポリアクリルアミド系重合体、ポリアミン系重合体、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、アルキルアミン・エピクロルヒドリン縮合物、アルキレンジクロライドとポリアルキレンポリアミンの縮合物、ジシアンジアミド・ホルマリン縮合物、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、オレフィン/無水マレイン酸重合体である。

[0270] 内添処理において、紙基材はサイズ剤、紙力増強剤、凝集剤、歩留まり剤又は凝結剤等の添加剤を含んでよい。添加剤はノニオン性、カチオン性、アニオン性又は両性であってよい。添加剤のイオン電荷密度は $-10000 \sim 10000 \mu\text{eq/g}$ であってよく、好ましくは $-4000 \sim 8000 \mu\text{eq/g}$ であり、より好ましくは $-1000 \sim 7000 \mu\text{eq/g}$ である。添加剤(例えば、サイズ剤、紙力増強剤、凝集剤、歩留まり剤又は凝結剤等。例えば、固形分又は活性成分。)は、パルプに対して、一般に、 $0.1 \sim 10$ 重量%(例えば、 $0.2 \sim 5.0$ 重量%)の量で使用できる。カチオン性の添加剤(例えば、サイズ剤、紙力増強剤、凝集剤、歩留まり剤又は凝結剤)を含む紙基材の場合は、撥水撥油剤はアニオン性であってもよいし、アニオン性の添加剤を含む場合、撥水撥油剤はカチオン性であってもよいが、これらに限られるものではない。

[0271] 処理した紙製品の耐油性(KIT法)は、TAPPI T-559cm-02に従って測定できる。ここで、紙製品は外添処理した製品であってもよい。KIT試験液はひまし油、トルエン、ヘプタンを下記表の比率で混合した試験液である。表に示す試験液1滴を紙の上におき、15秒後に油の浸透状態を観察する。浸透を示さないKIT試験液が与える耐油度の最高点を耐油性とした。KIT試験液の番号が高いほど耐油性が高い。

混合比 (vol%)

耐油度 (KIT試験液)	ひまし油	トルエン	ヘプタン
1	100	0	0
2	90	5	5
3	80	10	10
4	70	15	15
5	60	20	20
6	50	25	25
7	40	30	30
8	30	35	35
9	20	40	40
10	10	45	45
11	0	45	55
12	0	50	50

[0272] 処理した紙製品の高温耐油性は以下により測定できる。ここで、紙製品は内添処理した製品であってもよい。容器上に成型したパルプモールド製品に65℃のコーン油を100ml入れて、30分間放置した後にコーン油を取り除いてパルプモールドへの油の染み込み具合を下記の基準に従って評価する。

- 4：容器底の内側に油染みがほぼ見られない
- 3：容器底の外側に油染みが見られない
- 2：容器底の外側の面積の5%未満に油染みが見られる
- 1：容器底の外側の面積の5%以上50%未満に油染みが見られる
- 0：容器底の外側の面積の5%以上に油染みが見られる

[0273] 処理した紙製品の高温耐水性は以下により測定できる。ここで、紙製品は内添処理した製品であってもよい。容器上に成型したパルプモールド製品に80℃の温水を100ml入れて、30分間放置した後に温水を取り除いてパルプモールドへの油の染み込み具合を下記の基準に従って評価する。

- 4：容器底の内側に油染みがほぼ見られない
- 3：容器底の外側に油染みが見られない
- 2：容器底の外側の面積の5%未満に油染みが見られる
- 1：容器底の外側の面積の5%以上50%未満に油染みが見られる

0：容器底の外側の面積の5%以上に油染みが見られる

[0274] [繊維製品の前処理]

繊維製品は、本開示の撥水撥油剤で処理する前に前処理されていてもよい。繊維製品の前処理を行うことで、撥水撥油剤で処理後の繊維製品に優れた堅牢性を付与し得る。

[0275] 繊維製品の前処理の例は、反応性第四級アンモニウム塩との反応等によるカチオン化処理、スルホン化、カルボキシル化、リン酸化等のアニオン化処理、アニオン化処理後のアセチル化処理、ベンゾイル化処理、カルボキシメチル化処理、グラフト化処理、タンニン酸処理、高分子コーティング処理等が挙げられる。

[0276] 繊維製品を前処理する方法としては、限定されないが、従来既知の方法により繊維製品を前処理することができる。前処理液を必要により有機溶媒又は水に分散して希釈して、浸漬塗布、スプレー塗布、泡塗布等のような既知の方法により、繊維製品の内部及び／又は表面に付着させ、乾燥する方法であってよい。求める処理の程度に応じて前処理液のpH及び温度等が調整されてよい。繊維製品を前処理する方法の一例として、繊維製品を上述の処理剤で前処理する方法について詳述する。

[0277] 繊維製品の前処理方法は、繊維に $-SO_3M^1$ （式中、 M^1 は一価のカチオンを示す）で示される1価の基、 $-COOM^2$ （式中、 M^2 は一価のカチオンを示す）で示される1価の基、及び $-O-P(O)(OX^1)(OX^2)$ （式中、 X^1 及び X^2 はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～22のアルキル基を示す）で示される1価の基からなる群より選ばれる一以上の官能基（以下、「特定官能基」という場合もある）を付与する工程を備えてもよい。

[0278] M^1 としては、H、K、Na又は置換基を有していてもよいアンモニウムイオンが挙げられる。 M^2 としては、H、K、Na又は置換基を有していてもよいアンモニウムイオンが挙げられる。 X^1 又は X^2 がアルキル基である場合、炭素数1～22のアルキル基であることが好ましく、炭素数4～12のアルキル基であることがより好ましい。

[0279] 上記特定官能基を含む繊維（以下、「官能基含有繊維」という場合もある）は、例えば、以下の方法により用意することができる。

（i）繊維材料に、上記特定官能基を有する化合物を付着させる。なお、化合物の付着は、上記特定官能基が十分な量で残される範囲で化合物の一部と繊維の一部とが化学的に結合している状態であってもよい。

（i i）繊維を構成する材料に上記特定官能基が直接導入されている繊維を用意する。

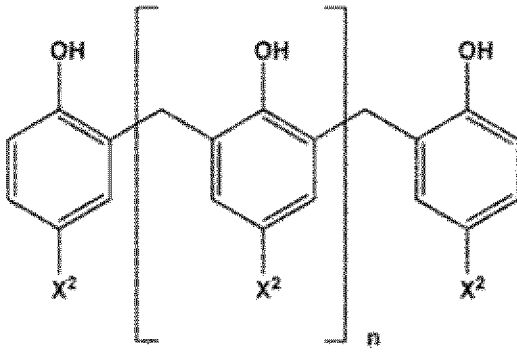
[0280] （i）の場合、例えば、繊維材料を、上記特定官能基を有する化合物の一種以上が含まれる前処理液で処理する官能基導入工程により、官能基含有繊維を得ることができる。

[0281] 繊維材料の素材としては、特に制限はなく、綿、麻、絹、羊毛等の天然繊維、レーヨン、アセテート等の半合成繊維、ポリアミド（ナイロン等）、ポリエステル、ポリウレタン、ポリプロピレン等の合成繊維及びこれらの複合繊維、混紡繊維等が挙げられる。繊維材料の形態は繊維（トウ、スライバー等）、糸、編物（交編を含む）、織物（交織を含む）、不織布等のいずれの形態であってもよい。

[0282] 本実施形態においては、得られる繊維製品の撥水性が良好になる観点から、ポリアミド及びポリエステルを素材として含む繊維材料を用いることが好ましく、特に、ナイロン6、ナイロン6, 6等のナイロン、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリトリメチルテレフタレート、ポリ乳酸等のポリエステル、及びこれらが含まれる混合繊維を用いることが好ましい。

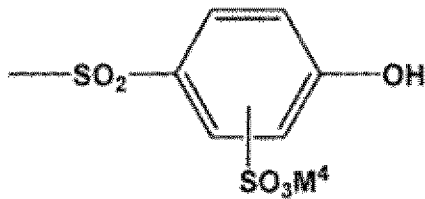
[0283] 上記 $-SO_3M^1$ を有する化合物としては、フェノール系高分子を用いることができる。このようなフェノール系高分子としては、例えば、下記一般式で表される化合物を少なくとも一種含むものが挙げられる。

[0284]



[式中、 X^2 は $-SO_3M^3$ （式中、 M^3 は1価のカチオンを示す）又は下記一般式で表される基を表し、 n は20～3000の整数である。]

[0285]



[式中、 M^4 は1価のカチオンを表す。]

[0286] 上記 M^3 としては、H、K、Na又は置換基を有していてもよいアンモニウムイオンが挙げられる。

[0287] 上記 M^4 としては、H、K、Na又は置換基を有していてもよいアンモニウムイオンが挙げられる。

[0288] 上記一般式で表される化合物は、例えば、フェノールスルホン酸のホルマリン縮合物、スルホン化ビスフェノールSのホルマリン縮合物であってもよい。

[0289] 上記 $-COOM^2$ を有する化合物としては、ポリカルボン酸系ポリマーが挙げられる。

[0290] ポリカルボン酸系ポリマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸等をモノマーとして用いて従来公知のラジカル重合法で合成したポリマー、又は、市販されているものを使用することができる。

[0291] ポリカルボン酸系ポリマーの製造方法としては、例えば、上記モノマー及び/又はその塩の水溶液にラジカル重合開始剤を添加して、30～150℃で2～5時間加熱反応させる方法が挙げられる。このとき、上記モノマー及び/又はその塩の水溶液に、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコ

ール等のアルコール類やアセトン等の水性溶剤を添加してもよい。ラジカル重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、過硫酸塩と重亜硫酸ナトリウム等の組み合わせによるレドックス系重合開始剤、過酸化水素、水溶性アゾ系重合開始剤等が挙げられる。これらのラジカル重合開始剤は単独で使用してもよく、又は二以上を併用してもよい。さらに、ラジカル重合の際には、重合度を調整する目的で連鎖移動剤（例えば、チオグリコール酸オクチル）を添加してもよい。

[0292] ラジカル重合には、上記モノマーのほかに共重合可能なモノマーを使用することができる。共重合可能なモノマーとしては、エチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル等のビニル系モノマー、アクリルアミド、アクリレート類、メタクリレート類等が挙げられる。アクリレート類及びメタクリレート類は、ヒドロキシル基等の置換基を有していてもよい炭素数1～3の炭化水素基を有するものが好ましい。このようなアクリレート類又はメタクリレート類としては、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート等が挙げられる。これらの共重合可能なモノマーは、単独で使用してもよく、又は二以上を併用してもよい。

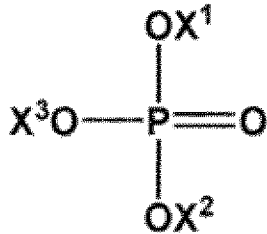
[0293] ポリカルボン酸系ポリマー中のカルボキシル基はフリーであっても、アルカリ金属やアミン系化合物等によって中和されていてもよい。アルカリ金属としては、ナトリウム、カリウム、リチウム等が挙げられ、アミン系化合物としてはアンモニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。

[0294] ポリカルボン酸系ポリマーの重量平均分子量は、得られる繊維製品の撥水性が良好となる観点から、1000～20000が好ましく、3000～15000がより好ましい。

[0295] ポリカルボン酸系ポリマーは、「ネオクリスタル770」（日華化学株式

会社製、商品名)、「セロポールPC-300」(三洋化成工業株式会社製、商品名)等の市販品を用いることができる。

[0296] 上記-O-P(O)(OX¹)(OX²)を有する化合物としては、例えば、下記一般式で表されるリン酸エステル化合物が挙げられる。



[式中、X¹又はX²は上記と同義であり、X³は炭素数1～22のアルキル基を示す。]

[0297] 上記リン酸エステル化合物としては、アルキルエステル部分が、炭素数1～22のアルキル基であるリン酸モノエステル、ジエステル及びトリエステル、並びにこれらの混合物を用いることができる。

[0298] 得られる繊維製品の撥水性が良好となる観点から、ラウリルリン酸エステル、デシルリン酸エステルを用いることが好ましい。

[0299] リン酸エステル化合物は、例えば、「フォスファノールML-200」(東邦化学工業株式会社製、商品名)等の市販品を用いることができる。

[0300] 上記特定官能基を有する化合物の一種以上が含まれる前処理液は、例えば、上述した化合物の水溶液とすることができる。また、前処理液には、酸、アルカリ、界面活性剤、キレート剤等を含有させてもよい。

[0301] 繊維材料を上記前処理液で処理する方法としては、例えば、パディング処理、浸漬処理、スプレー処理、コーティング処理が挙げられる。パディング処理としては、例えば、繊維染色加工辞典(昭和38年、日刊工業新聞社発行)の396～397頁や色染化学III(1975年、実教出版株式会社発行)の256～260頁に記載のパディング装置を用いた方法が挙げられる。コーティング処理としては、例えば、染色仕上機器総覧(昭和56年、繊維社発行)の473～477頁に記載のコーティング機を用いる方法が挙げられる。浸漬処理としては、例えば、染色仕上機器総覧(昭和56年、織

維社発行)の196～247頁に記載のバッチ式染色機を用いる方法が挙げられ、液流染色機、気流染色機、ドラム染色機、ウインス染色機、ワッシャー染色機、チーズ染色機等を用いることができる。スプレー処理としては、例えば、圧搾空気で処理液を霧状にして吹き付けるエアースプレーや、液圧霧化方式のエアースプレーを用いた方法が挙げられる。このときの処理液の濃度や付与後の熱処理等の処理条件は、その目的や性能等の諸条件を考慮して、適宜調整することができる。また、前処理液が水を含有する場合は、繊維材料に付着させた後に水を除去するために乾燥させることが好ましい。乾燥方法としては、特に制限はなく、乾熱法、湿熱法のいずれであってもよい。乾燥温度も特に制限されないが、例えば、室温～200℃で10秒～数日間乾燥させればよい。必要に応じて、乾燥後に100～180℃の温度で10秒～5分間程度加熱処理してもよい。

[0302] なお、繊維材料が染色されるものである場合、前処理液による処理は、染色前でも、染色と同浴で行ってもよいが、還元ソーピングを行う場合は、その過程で吸着した上記特定官能基を有する化合物（例えば、フェノール系高分子化合物等）が、脱落してしまうおそれがあるので、染色後の還元ソーピング後に行うことが好ましい。

[0303] 浸漬処理における処理温度は、60～130℃とすることができる。処理時間は、5～60分とすることができる。

[0304] 前処理液による官能基導入工程は、上記特定官能基を有する化合物の付着量が、繊維材料100重量部に対し、1.0～7.0重量部になる量で処理することが好ましい。この範囲内であると、耐久撥水性及び風合いを高水準で両立させることができる。

[0305] 前処理液は、pHを7未満、例えば3～5に調整してもよい。pH調整は、酢酸、リンゴ酸等のpH調整剤を用いることができる。

[0306] 前処理液には、上記特定官能基を有する化合物を塩析効果により有効に繊維材料に吸着させるために塩を併用することもできる。使用できる塩としては、例えば、塩化ナトリウム

ム、炭酸ナトリウム、硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウムが挙げられる。

[0307] 前処理液による官能基導入工程では、過剰に処理された上記特定官能基を有する化合物を除去することが好ましい。除去方法としては、水洗による方法が挙げられる。十分な除去を行うことにより、後段の撥水加工において撥水性の発現が阻害されることを抑制することができ、加えて、得られる繊維製品の風合が良好となる。また、得られる官能基含有繊維は、上述の処理剤に接触させる前に、十分乾燥させておくことが好ましい。

[0308] (i i) 繊維を構成する材料に上記特定官能基が直接導入されている繊維としては、例えば、カチオン可染ポリエステル (C D - P E T) が挙げられる。

[0309] 官能基含有繊維は、得られる繊維製品の撥水性が良好となる観点から、表面のゼータ電位が $-100 \sim -0.1$ mV であることが好ましく、 $-50 \sim -1$ mV であることがより好ましい。繊維の表面のゼータ電位は、例えば、ゼータ電位・粒径測定システム E L S Z - 1 0 0 0 Z S (大塚電子株式会社製) にて測定することができる。

[0310] 以上、実施形態を説明したが、特許請求の範囲の趣旨及び範囲から逸脱することなく、形態や詳細の多様な変更が可能なが理解されるであろう。

実施例

[0311] 以下、実施例を挙げて本開示を詳しく説明するが、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0312] <製造方法>

[合成例 1]

攪拌装置、不活性ガス導入口、還流冷却器および温度計を取りつけた 100ml 3口フラスコ4-トリフルオロメトキシアニリン 7.0g、トリエチルアミン 4.0g、THF 35mlをに投入し、氷浴設置して攪拌する。その後、アクリル酸クロリド 4.2g、THF 15mlを投入した50ml 滴下ロートをフラスコに挿入、5秒に1滴の速度で滴下ロート中の溶液を滴下して、反応を開始する。滴下終了後に氷浴を外し、ウォーターバスを設置して40℃ 3時間反応させる。

反応終了後、水 40mL、酢酸エチル20mLを加え、分液ロートで有機層を抽出した。抽出した有機層を硫酸マグネシウムで乾燥、その後溶剤を留去して白色固体 7.5g(収率82%)のモノマー1を得た。

[0313] [合成例2]

4-トリフルオロメトキシアニリン 7.0gを4-メトキシアニリン 7.0gに変更した以外はモノマー1の合成方法と同様の方法で実施し、淡黄色固体 7.2g(収率72%)のモノマー2を得た。

[0314] [製造例1]

攪拌装置、不活性ガス導入口、還流冷却器および温度計を取りつけた200ml 4ツ口フラスコに合成例1で得たモノマー1 10g、ステアリン酸アミドエチルアクリレート 5g、ステアリルアクリレート 4.5g、2,3-ジヒドロキシプロピルメタクリレート 0.5g、トルエン 21g、ラウリルメルカプタン 0.02g、トルエン 2gに溶解させたアゾビスイソブチロニトリル 0.2gをいれ窒素置換後、70℃で12時間以上攪拌しながら重合反応を実施し、重合体のトルエン溶液を得た。

[0315] [比較製造例1]

モノマー1 10gをモノマー2 7.7gに変更した以外は製造例1と同様の方法で実施した。

[0316] [製造例2]

500mlのポリ容器に合成例1で得たモノマー1 10g、ステアリルアクリレート 14.5gイソボルニルメタクリレート 5.0g

ダイアセトンアクリルアミド 0.5 g、
トリプロピレングリコール 8.5 g、
ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド 1 g、
ソルビタンモノステアレート 0.5 g、
ポリオキシエチレンラウリルエーテル（EO：21。EOはエチレンオキシドユニット数を表す） 1.25 g、
純水 114 g、
を仕込み、80℃に加熱し、ホモキサーで1分、2000 rpmで攪拌した後、超音波で15分間、乳化分散させる。乳化分散物を窒素導入管、温度計、攪拌棒、還流管を備えた500ml 四つ口フラスコに移し、窒素置換後、ラウリルメルカプタン 0.05 g、2,2-アゾビス（2-アミジノプロパン）2塩酸塩 1.25 gを含む9 gの水溶液を添加し、60℃で5時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。

[0317] [比較製造例2]

モノマー1 10 gをモノマー2 7.7 gに変更した以外は製造例2と同様の方法で実施した。

[0318] <処理液調製方法>

[溶剤系]

製造例1で作製した溶液をトルエンで希釈して固形分濃度1.0、2.0%になるように処理液1及び2各200 gを調製した。

また、比較製造例1で作製した溶液をトルエンで希釈して固形分濃度1.0、2.0%になるように処理液3及び4各200 gを調製した。

[水系]

製造例2で作製した溶液を水で希釈して固形分濃度1.0、2.0%になるように処理液5及び6各200 gを調製した。

また、比較製造例2で作製した溶液を水で希釈して固形分濃度1.0、2.0%になるように処理液7及び8の各200 gを調製した。

処理液の一覧は表1に示す。

[0319] <処理布の評価>

〔布への処理方法〕

使用する布としてはナイロン生地およびPET生地の2種類を用いた。

〔溶剤系〕

2種類の布を調製した処理液 200gが入った500mlポリビンに投入して、ポリビンを10秒間振とうさせることで処理液を付着させた。布を処理液から取り出した後に遠心装置に布を投入して1000rpm 30秒かけた。その後、布を室温で24時間乾燥させた後に160℃で2分間加熱した。

〔水系〕

2種類の布をこの処理液に浸してからマングルに通し、160℃で2分間、熱処理して水系の試験布を得た。

〔撥水性試験〕

(JIS-L-1092 (AATCC-22) のスプレー法に準じて湿潤状態を下記の基準で目視評価して処理布の撥水性評価を実施した。評価結果は下記に記載する表に示されるように撥水性No. によって表す。点数が大きいほど撥水性が良好なことを示す。結果を表2に示す。

◎ (100) : 表面に湿潤や水滴の付着がない

○ (90) : 表面に湿潤しないが、小さな水滴の付着を示す

△ (80) : 表面に小さな個々の水滴上の湿潤を示す

× (70以下) : 表面の半分以上に湿潤を示し、部分的に浸透が見られる

〔撥油性試験〕

処理布に、IPA/水=10/90溶液を用いて液滴を乗せて30秒後の状態を下記の基準で目視評価する。

結果を表3に示す。

◎ : 液滴のしみこみがなく、丸い液滴の形状を維持している

○ : 液滴のしみこみがほとんどなく、液滴を維持している

△：液滴の少ししみこみは見られるが、液滴が残っている

×：液滴が完全にしみこみ、液シミが広がっている

[0320] <処理紙の評価>

[処理紙の作製]

耐水性（Cobb値） 52 g/m^2 、坪量 45 g/m^2 、密度 0.60 g/m^3 の薄紙に対して、処理液1～8を、ギャップを0milに設定したベーカー式アプリケーションで3回塗工後、 140°C で1分アニールすることで、処理紙を作成した。

[KIT試験（耐油性）]

3Mキットテスト（TAPPI T-559cm-02）により測定した。3Mキットテスト法は、ヒマシ油、トルエン、ヘプタンが配合された試験油を処理紙の表面におき、15秒後に試験油を拭いた際、処理紙への油染みの有無により評価する。キット番号1～6の試験油にて試験を実施し、染みが見られなかった最大のキット番号を耐油性の評価結果とした。評価結果を表4に示す。

[0321] 表1：処理液一覧

	重合体	希釈溶剤	濃度(%)
処理液1	製造例1	トルエン	1
処理液2	製造例1	トルエン	2
処理液3	比較製造例1	トルエン	1
処理液4	比較製造例1	トルエン	2
処理液5	製造例2	水	1
処理液6	製造例2	水	2
処理液7	比較製造例2	水	1
処理液8	比較製造例2	水	2

[0322] 表2：処理布の撥水性評価

評価No.	重合体	処理液	撥水性	
			Nylon	PET
評価1	製造例1	処理液1	80	80
評価2	比較製造例1	処理液3	65	65
評価3	製造例2	処理液5	85	80
評価4	比較製造例2	処理液7	65	70

[0323] 表 3 : 処理布の撥油性評価

評価No.	重合体	処理液	撥油性	
			Nylon	PET
評価 5	製造例 1	処理液 1	○	△
評価 6	比較製造例 1	処理液 3	△	△
評価 7	製造例 2	処理液 5	○	○
評価 8	比較製造例 2	処理液 7	○	△

[0324] 表 4 : 処理紙の耐油性評価

評価No.	重合体	処理液	KIT値
評価 9	製造例 1	処理液 1	3
評価 10	製造例 1	処理液 2	4
評価 11	比較製造例 1	処理液 3	1
評価 12	比較製造例 1	処理液 4	2
評価 13	製造例 2	処理液 5	2
評価 14	製造例 2	処理液 6	3
評価 15	比較製造例 2	処理液 7	1
評価 16	比較製造例 2	処理液 8	2

請求の範囲

- [請求項1] R^{f1} 又は R^{f2} を有する含フッ素単量体（ f ）から誘導された繰り返し単位を有する、含フッ素重合体であって、
 R^{f1} は $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 、又は $-CFH_2$ であり、
 R^{f2} は $-CF_2-$ 又は $-CFH-$ であり、
 R^{f1} 及び R^{f2} は炭素数2以上のフルオロアルキル基及び $-CH_2-CF_2-CH_2-$ の一部ではない、含フッ素重合体。
- [請求項2] 前記 R^{f1} の隣接位は酸素原子又は窒素原子であり、
前記 R^{f2} の隣接位の少なくとも片方は酸素原子又は窒素原子である、請求項1に記載の含フッ素重合体。
- [請求項3] 前記 R^{f1} は CF_3- であり、
前記 R^{f2} は $-CF_2-$ である、
請求項1又は2に記載の含フッ素重合体。
- [請求項4] 含フッ素単量体（ f ）がアクリル単量体又はアリル単量体である、請求項1～3のいずれか一項に記載の含フッ素重合体。
- [請求項5] 含フッ素単量体（ f ）が R^{f1} 、又は、 R^{f1} 又は R^{f2} を含む炭素数2以上40以下の炭化水素基を含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の含フッ素重合体。
- [請求項6] 炭素数2以上のフルオロアルキル基を有しない、請求項1～5のいずれか一項に記載の含フッ素重合体。
- [請求項7] 前記含フッ素単量体（ f ）は、
式：
 $CH_2=C(-X^f)-Y^f-Z^{f\alpha}$
〔式中、各記号は各出現において独立して、
 X^f は、水素原子、一価の有機基又はハロゲン原子であり、
 Y^f は、 Y^{f1} 及び Y^{f2} からなる群から選択される一以上から構成される $1+\alpha$ 価の基であり、
 Y^{f1} は、直接結合、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=NR')$ 〕-

、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-NR'-$ 、 $-C(OR')R'-$ 、及び $-C(OR')(-)_2$ 、 $-N(-)_2$ (R' は水素原子又は一価の有機基である。) からなる群から選択される一以上から構成される基であり、

Y^{f2} は、脂肪族基及び芳香族基からなる群から選択される一以上から構成される基であり、

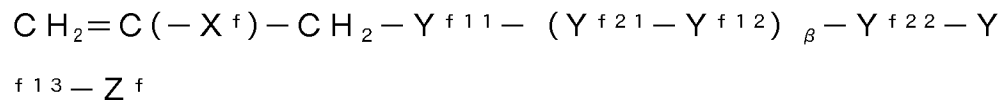
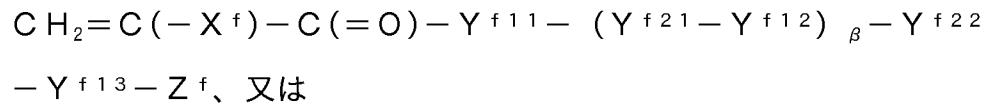
Z^f は、 R^{f1} 、又は、 R^{f1} 又は R^{f2} を含む炭素数 2 以上 40 以下の炭化水素基であり、

α は 1 ~ 3 である。]

で表される化合物である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の含フッ素重合体。

[請求項 8] Z^f が R^{f1} である、請求項 7 に記載の含フッ素重合体。

[請求項 9] 前記含フッ素単量体 (f) は、式：



[式中、各記号は各出現において独立して、

X^f は、水素原子、一価の有機基又はハロゲン原子であり、

Y^{f11} は、 $-O-$ 又は $-NH-$ であり、

Y^{f21} は、脂肪族基及び芳香族基からなる群から選択される一以上から構成される基であり、

Y^{f12} は、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=NR')-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-NR'-$ 、及び $-C(OR')R'-$ からなる群から選択される一以上から構成される基であり (R' は水素原子又は一価の有機基である。)、

β は、0 ~ 3 であり、

Y^{f22} は、脂肪族基及び芳香族基からなる群から選択される一以上か

ら構成される基であり、

Y^{f13} は、 $-O-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-NR'$
 $-$ 、 $-NR'-$ 、 $-NR'-C(=O)-O-$ 、 $-NR'-C(=O)-$
 $NR'-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NR'-$ 、又は $-SO_2$
 $NR'-$ であり (R' は水素原子又は一価の有機基である。)

Z^f は、 R^{f1} 、又は、 R^{f1} 又は R^{f2} を含む炭素数2以上40以下の炭化水素基である。]

で表される化合物である、請求項1～8のいずれか一項に記載の含フッ素重合体。

[請求項10]

Y^{f22} は、式

$-Y^{f221}-Y^{f222}-$

[式中、

Y^{f221} は、直接結合又は炭素数2～40の炭化水素基であり、

Y^{f222} は、直接結合又はフェニル基である。]

で表される基であり、

Y^{f13} は、 $-O-$ 又は $-NR'-$ (R' は水素原子又は一価の有機基である。)であり、

β は、0又は1であり、

Z^f は R^{f1} である、請求項9に記載の含フッ素重合体。

[請求項11]

炭素数6以上40以下の炭化水素基を有する単量体 (a) から誘導された繰り返し単位、

親水性基含有単量体 (b) から誘導された繰り返し単位、

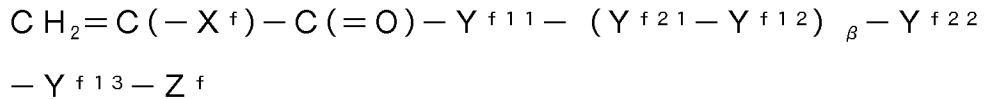
イオン性基含有単量体 (c) から誘導された繰り返し単位、

ハロゲン化オレフィン単量体 (d) から誘導された繰り返し単位、及び

架橋性単量体 (e)

の1以上を有する、請求項1～10のいずれか一項に記載の含フッ素重合体。

[請求項12] 前記含フッ素単量体 (f) は、式：



[式中、各記号は各出現において独立して、

X^f は、水素原子、一価の有機基又はハロゲン原子であり、

Y^{f11} は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{NH}-$ であり、

Y^{f21} は、脂肪族基及び芳香族基からなる群から選択される一以上から構成される基であり、

Y^{f12} は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{NR}')$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{NR}'$ 、及び $-\text{C}(\text{OR}')\text{R}'$ からなる群から選択される一以上から構成される基であり (R' は水素原子又は一価の有機基である。)、

β は、0~3 であり、

Y^{f22} は、脂肪族基及び芳香族基からなる群から選択される一以上から構成される基であり、

Y^{f13} は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}'$ 、 $-\text{NR}'$ 、 $-\text{NR}'-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}'-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}'$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}'$ 、又は $-\text{SO}_2\text{NR}'$ であり (R' は水素原子又は一価の有機基である。)

Z^f は、 $-\text{CF}_3$ である。]

で表される化合物であり、

前記含フッ素重合体が、炭素数 6 以上 40 以下の炭化水素基を有する単量体 (a) から誘導された繰り返し単位を有する、請求項 1~11 のいずれか一項に記載の含フッ素重合体。

[請求項13] 請求項 1~12 のいずれか一項に記載の含フッ素重合体及び液状媒体を含む、分散液。

[請求項14] 請求項 1~12 のいずれか一項に記載の含フッ素重合体を含む、撥水撥油剤。

- [請求項15] 繊維製品又は紙製品用である、請求項14に記載の撥水撥油剤。
- [請求項16] 請求項14又は15に記載の撥水撥油剤で基材を処理する、処理された基材の製造方法。
- [請求項17] 前記基材が繊維製品又は紙製品である、請求項16に記載の製造方法。
- [請求項18] 請求項1～12のいずれか一項に記載の含フッ素重合体が付着した製品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/007770

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08F 14/18</i> (2006.01)i; <i>C08F 20/00</i> (2006.01)i; <i>C09K 3/18</i> (2006.01)i; <i>D06M 15/277</i> (2006.01)i; <i>D21H 17/34</i> (2006.01)i; <i>D21H 17/37</i> (2006.01)i; <i>D21H 19/20</i> (2006.01)i; <i>D21H 21/16</i> (2006.01)i FI: C08F14/18; C08F20/00; C09K3/18 102; D06M15/277; D21H17/34 A; D21H17/37; D21H19/20 A; D21H19/20 C; D21H21/16		
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) C08F14/18; C08F20/00; C09K3/18; D06M15/277; D21H17/34; D21H17/37; D21H19/20; D21H21/16		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2019-214554 A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 19 December 2019 (2019-12-19) claims, examples, comparative example	1-13, 18
A		14-17
X	JP 2009-244780 A (FUJIFILM CORPORATION) 22 October 2009 (2009-10-22) claims, examples, comparative example	1-9, 11-13, 18
A		10, 14-17
X	JP 2010-054631 A (FUJIFILM CORPORATION) 11 March 2010 (2010-03-11) claims, examples, comparative example	1-9, 11-13, 18
A		10, 14-17
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 07 May 2024		Date of mailing of the international search report 21 May 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/007770

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2014-240982 A (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 25 December 2014 (2014-12-25) claims, examples, comparative example	1-6, 11, 13-14, 16, 18 7-10, 12, 15, 17
X A	WO 2011/001846 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 06 January 2011 (2011-01-06) claims, examples, comparative example	1-5, 14, 16, 18 6-13, 15, 17
X A	KR 10-2021-0048250 A (HANNAM UNIVERSITY INSTITUTE FOR INDUSTRY- ACADEMIA COOPERATION) 03 May 2021 (2021-05-03) claims, examples, comparative example	1-8, 11, 14-18 9-10, 12-13
X A	JP 2010-529260 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 26 August 2010 (2010-08-26) claims, paragraph [0129], examples, comparative example	1-6, 11, 13-18 7-10, 12
X A	WO 2006/117973 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 09 November 2006 (2006-11-09) claims, examples, comparative example	1, 3-7, 11, 13-18 2, 8-10, 12
X A	JP 62-109884 A (SAGAMI CHEMICAL RESEARCH CENTER) 21 May 1987 (1987-05-21) claims, examples, comparative example	1, 3-7, 13-18 2, 8-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/007770

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2019-214554	A	19 December 2019	(Family: none)	
JP	2009-244780	A	22 October 2009	(Family: none)	
JP	2010-054631	A	11 March 2010	(Family: none)	
JP	2014-240982	A	25 December 2014	(Family: none)	
WO	2011/001846	A1	06 January 2011	US 2012/0040189 A1 claims, examples, comparative example CN 102471237 A KR 10-2012-0101289 A	
KR	10-2021-0048250	A	03 May 2021	(Family: none)	
JP	2010-529260	A	26 August 2010	US 2010/0179262 A1 claims, paragraph [0159], examples, comparative example WO 2008/154345 A1 EP 2160421 A1 CN 101679569 A	
WO	2006/117973	A1	09 November 2006	US 2008/0287625 A1 claims, examples, comparative example EP 1881015 A1 CN 101166769 A KR 10-2008-0013941 A	
JP	62-109884	A	21 May 1987	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08F 14/18(2006.01)i; C08F 20/00(2006.01)i; C09K 3/18(2006.01)i; D06M 15/277(2006.01)i; D21H 17/34(2006.01)i; D21H 17/37(2006.01)i; D21H 19/20(2006.01)i; D21H 21/16(2006.01)i</p> <p>FI: C08F14/18; C08F20/00; C09K3/18 102; D06M15/277; D21H17/34 A; D21H17/37; D21H19/20 A; D21H19/20 C; D21H21/16</p>																													
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08F14/18; C08F20/00; C09K3/18; D06M15/277; D21H17/34; D21H17/37; D21H19/20; D21H21/16</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024年</td> </tr> </table> <p>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）</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年																			
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																												
日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年																												
日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年																												
日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年																												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2019-214554 A（住友化学株式会社）19.12.2019（2019 - 12 - 19） 特許請求の範囲、実施例・比較例</td> <td>1-13, 18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>14-17</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2009-244780 A（富士フイルム株式会社）22.10.2009（2009 - 10 - 22） 特許請求の範囲、実施例・比較例</td> <td>1-9, 11-13, 18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>10, 14-17</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2010-054631 A（富士フイルム株式会社）11.03.2010（2010 - 03 - 11） 特許請求の範囲、実施例・比較例</td> <td>1-9, 11-13, 18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>10, 14-17</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2014-240982 A（セントラル硝子株式会社）25.12.2014（2014 - 12 - 25） 特許請求の範囲、実施例・比較例</td> <td>1-6, 11, 13-14, 16, 18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>7-10, 12, 15, 17</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 2019-214554 A（住友化学株式会社）19.12.2019（2019 - 12 - 19） 特許請求の範囲、実施例・比較例	1-13, 18	A		14-17	X	JP 2009-244780 A（富士フイルム株式会社）22.10.2009（2009 - 10 - 22） 特許請求の範囲、実施例・比較例	1-9, 11-13, 18	A		10, 14-17	X	JP 2010-054631 A（富士フイルム株式会社）11.03.2010（2010 - 03 - 11） 特許請求の範囲、実施例・比較例	1-9, 11-13, 18	A		10, 14-17	X	JP 2014-240982 A（セントラル硝子株式会社）25.12.2014（2014 - 12 - 25） 特許請求の範囲、実施例・比較例	1-6, 11, 13-14, 16, 18	A		7-10, 12, 15, 17
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																											
X	JP 2019-214554 A（住友化学株式会社）19.12.2019（2019 - 12 - 19） 特許請求の範囲、実施例・比較例	1-13, 18																											
A		14-17																											
X	JP 2009-244780 A（富士フイルム株式会社）22.10.2009（2009 - 10 - 22） 特許請求の範囲、実施例・比較例	1-9, 11-13, 18																											
A		10, 14-17																											
X	JP 2010-054631 A（富士フイルム株式会社）11.03.2010（2010 - 03 - 11） 特許請求の範囲、実施例・比較例	1-9, 11-13, 18																											
A		10, 14-17																											
X	JP 2014-240982 A（セントラル硝子株式会社）25.12.2014（2014 - 12 - 25） 特許請求の範囲、実施例・比較例	1-6, 11, 13-14, 16, 18																											
A		7-10, 12, 15, 17																											
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																													
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>																													
<p>国際調査を完了した日</p> <p>07.05.2024</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>21.05.2024</p>																												
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP)</p> <p>〒100-8915</p> <p>日本国</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>久保田 葵 4J 5283</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>																												

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2011/001846 A1 (旭硝子株式会社) 06.01.2011 (2011 - 01 - 06)	1-5, 14, 16, 18
A	請求の範囲、実施例・比較例	6-13, 15, 17
X	KR 10-2021-0048250 A (HANNAM UNIVERSITY INSTITUTE FOR INDUSTRY-ACADEMIA COOPERATION) 03.05.2021 (2021 - 05 - 03)	1-8, 11, 14-18
A	特許請求の範囲、実施例・比較例	9-10, 12-13
X	JP 2010-529260 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 26.08.2010 (2010 - 08 - 26)	1-6, 11, 13-18
A	特許請求の範囲、0129、実施例・比較例	7-10, 12
X	WO 2006/117973 A1 (ダイキン工業株式会社) 09.11.2006 (2006 - 11 - 09)	1, 3-7, 11, 13-18
A	請求の範囲、実施例・比較例	2, 8-10, 12
X	JP 62-109884 A (財団法人相模中央化学研究所) 21.05.1987 (1987 - 05 - 21)	1, 3-7, 13-18
A	特許請求の範囲、実施例・比較例	2, 8-12

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/007770

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2019-214554 A	19.12.2019	(ファミリーなし)	
JP 2009-244780 A	22.10.2009	(ファミリーなし)	
JP 2010-054631 A	11.03.2010	(ファミリーなし)	
JP 2014-240982 A	25.12.2014	(ファミリーなし)	
WO 2011/001846 A1	06.01.2011	US 2012/0040189 A1 特許請求の範囲、実施例・比較例 CN 102471237 A KR 10-2012-0101289 A	
KR 10-2021-0048250 A	03.05.2021	(ファミリーなし)	
JP 2010-529260 A	26.08.2010	US 2010/0179262 A1 特許請求の範囲、0159、実施例・比較例 WO 2008/154345 A1 EP 2160421 A1 CN 101679569 A	
WO 2006/117973 A1	09.11.2006	US 2008/0287625 A1 特許請求の範囲、実施例・比較例 EP 1881015 A1 CN 101166769 A KR 10-2008-0013941 A	
JP 62-109884 A	21.05.1987	(ファミリーなし)	