

(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12月26日(26.12.2024)

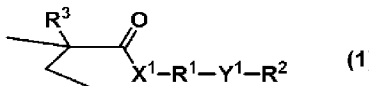


(10) 国際公開番号
WO 2024/262195 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 153/00 (2006.01) *C08F 220/10* (2006.01)
C08F 8/00 (2006.01) *C09D 133/14* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/017799
- (22) 国際出願日: 2024年5月14日(14.05.2024)
- (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 2023-099953 2023年6月19日(19.06.2023) JP
特願 2023-149334 2023年9月14日(14.09.2023) JP
- (71) 出願人: J N C 株式会社(JNC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008105 東京都千代田区大手町
二丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 田村 典央(TAMURA Norio); 〒2908551
千葉県市原市五井海岸5番地の1 J N C
石油化学株式会社内 Chiba (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, JP, 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,

(54) Title: BLOCK COPOLYMER, COMPOSITION, AND ARTICLE USING SAME

(54) 発明の名称: ブロック共重合体、組成物およびこれらを用いた物品



(57) Abstract: Provided is a feature capable of improving coating properties and adhesion to objects to be coated such as base substrates while having high water repellency, using a material that either does not contain fluorine therein or has excluded as much fluorine as possible. The present invention is a block copolymer, one of the blocks comprising structural units containing a structural unit represented by formula (1), and the presence ratio of the structural units constituting this block is a molar ratio of 0.05 to 0.7 with respect to the structural units constituting the entire block copolymer. (In the formula, X^1 is -O- or -NH-, R^1 is an alkylene or phenylene with 2 to 12 carbon atoms, Y^1 is -NHCOO- or -NHCONH-, R^2 is a linear, branched, or cyclic hydrocarbon group with 6 to 30 carbon atoms, and the hydrocarbon group may include -O- or an unsaturated bond. The hydrogen on a carbon two or more positions away from Y^1 may be replaced with fluorine in this hydrocarbon group. R^3 is hydrogen or methyl.)

(57) 要約: 材料中にフッ素を有しないまたはフッ素を極力排除した材料で、高い撥液性能を有すると同時に、基材などの塗布対象物に対して塗布性および密着性を向上することのできる技術を提供する。ブロック共重合体であり、ブロックの一つが式(1)で表される構成単位を含む構成単位からなるブロックであり、このブロックを構成する構成単位の存在比がモル比で、ブロック共重合体全体を構成する構成単位に対して0.05~0.7である、ブロック共重合体。(式中、 X^1 は-O-または-NH-、 R^1 は炭素数2~12のアルキレンまたはフェニレン、 Y^1 は-NHCOO-または-NHCONH-、 R^2 は炭素数6~30の直鎖、分岐、または環状の炭化水素基、この炭化水素基中には-O-または不飽和結合を含んでもよく、この炭化水素基中、 Y^1 から2つ以上離れた炭素上の水素はフッ素で置き換えられてもよく、 R^3 は水素またはメチルである。)

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：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

ブロック共重合体、組成物およびこれらを用いた物品

技術分野

[0001] 本発明は、P F A S (Per and polyfluoroalkyl Substances、ペルフルオロアルキルおよびポリフルオロアルキル物質) を含まないまたは削減した撥液コート材料に好適に用いられるブロック共重合体、組成物およびこれらを用いた物品に関する。

背景技術

[0002] 撥水撥油材料として多くの用途で使用されてきたP F A Sは、人体や環境に有害な物質として、各国で規制が強化されている。そのため、フッ素を含有せずにこのような撥水撥油材料が有する特性を示す材料に対する要求が高まっている。このような材料として、例えば、特許文献1に開示された重合体が報告されている。該先行文献には、長鎖アルキルのパッキング（結晶性）が撥液性能に寄与することが開示されている。また、このような長鎖アルキルがパッキング（結晶化）する材料として、非特許文献1などが公開されている。さらに、含フッ素の表面処理剤においても、より環境負荷が少ない材料として、特許文献2に開示された重合体が報告されている。

[0003] 特許文献1や特許文献2には、材料の撥液性に関する評価がなされている。しかしながら、撥液性を十分に発現させ、その劣化を防ぐためには、材料の溶媒溶解性や撥液性を付与する基材などの対象物への塗布性や密着性を改善する必要がある。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2022-159191号公報

特許文献2：特表2011-523432号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1: 「In-plane oriented highly ordered lamellar structure formation of poly(N-dodecylacrylamide) induced by humid annealing」、RSC Advance、2017年、第7巻、6631ページ。

発明の概要

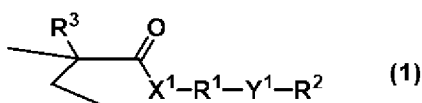
発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、材料中にフッ素を有しないまたはフッ素を極力排除した材料で、高い撥液性能を有すると同時に、基材などの塗布対象物に対して塗布性および密着性を向上することのできる技術を開示する。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は鋭意検討を重ねた結果、特定の構造の構成単位を有するブロック共重合体が所望の上記特性を満たすことを見出し、発明を完成させた。すなわち本発明は以下のとおりである。

[0008] [1] ブロック共重合体であり、ブロックの一つが式(1)で表される構成単位を含む構成単位からなるブロックであり、このブロックを構成する構成単位の存在比がモル比で、ブロック共重合体全体を構成する構成単位に対して0.05～0.7である、ブロック共重合体。



(式中、X¹は—O—または—NH—であり、R¹は炭素数2～12のアルキレンまたはフェニレンであり、Y¹は—NHCOO—または—NHCONH—であり、R²は炭素数6～30の直鎖、炭素数6～30の分岐、または炭素数6～30の環状の炭化水素基であり、この炭化水素基中には—O—または不飽和結合を含んでもよく、この炭化水素基中、Y¹から2つ以上離れた炭素上の水素はフッ素で置き換えられてもよく、R³は水素またはメチルである。)

[0009] [2] R³が水素である、[1]に記載のブロック共重合体。

[0010] [3] Y¹が—NHCONH—である、[1]または[2]に記載のブロック共重合体。

- [0011] [4] R^2 が炭素数6～30のフッ素を含まないアルキルである、[1]～[3]のいずれか1項に記載のブロック共重合体。
- [0012] [5] 他のブロックとして、(メタ)アクリル酸エステルからなるブロックを含む、[1]～[4]のいずれか1項に記載のブロック共重合体。
- [0013] [6] [1]～[5]のいずれか1項に記載のブロック共重合体と溶媒とを含む、組成物。
- [0014] [7] ブロック共重合体の会合体の沈殿物を含む、[6]に記載の組成物。
- [0015] [8] [6]または[7]に記載の組成物が基材に塗布され、溶媒が除去されてなる、物品。

発明の効果

- [0016] 本発明によれば、材料中にフッ素を極力有しない低環境負荷な材料で、高い撥液性能に加え、基材などの塗布対象物に対して塗布性および密着性に優れた材料を提供することが出来る。

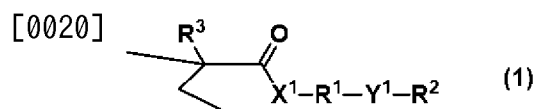
図面の簡単な説明

- [0017] [図1]図1は、[実施例42]の組成物1を用いてガラス基板上に作製した膜の写真である。ここにおいて、写真の横幅は約1 μm である。
- [図2]図2は、[比較例1]の単独重合体を含む組成物を用いてガラス基板上に作製した膜の写真である。ここにおいて、写真の横幅は約1 μm である。

発明を実施するための形態

- [0018] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明するが、以下の説明は、本発明の実施態様の一例(代表例)であり、本発明はこれらの内容になんら限定されない。また、本発明の実施態様は適宜組み合わせることもできる。
- [0019] 本発明のブロック共重合体は、ブロックの一つが式(1)で表される構成単位を含む構成単位からなるブロックである、ブロック共重合体であることを特徴とする。該ブロック共重合体において、式(1)で表される構成単位を含む構成単位からなるブロックが、撥液性能を発現する。撥液性能発現、塗布性および密着性の観点から、該ブロックを構成する構成単位の存在比は

、モル比で、ブロック共重合体全体を構成する構成単位に対し、平均で0.05～0.7であり、好ましくは0.1～0.5、より好ましくは0.1～0.4である。



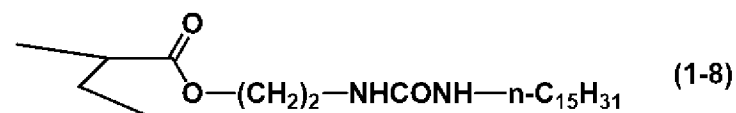
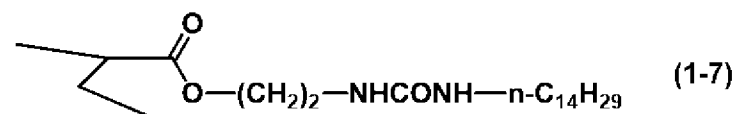
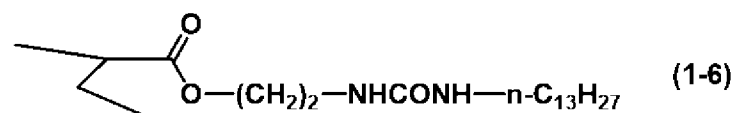
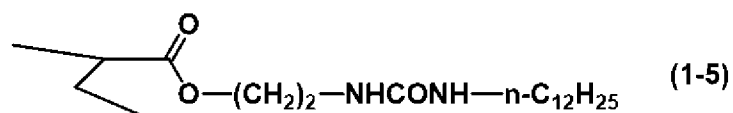
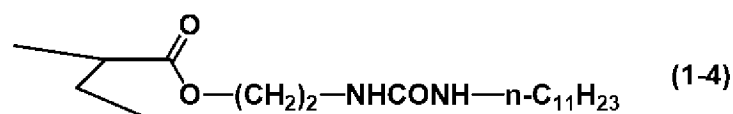
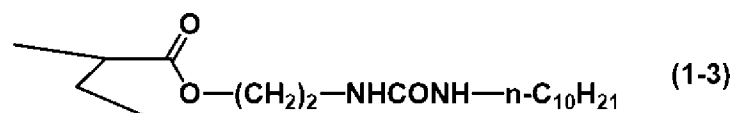
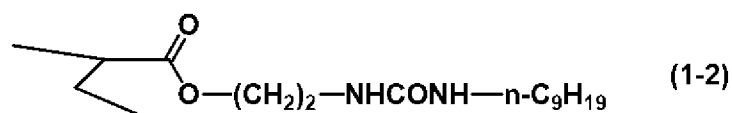
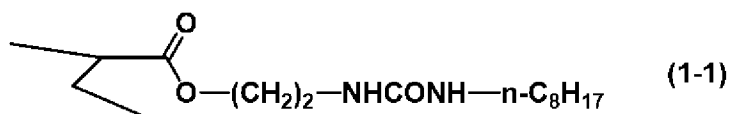
(式中、 X^1 は $-O-$ または $-NH-$ であり、 R^1 は炭素数2～12のアルキレンまたはフェニレンであり、 Y^1 は $-NHCOO-$ または $-NHCONH-$ であり、 R^2 は炭素数6～30の直鎖、炭素数6～30の分岐、または炭素数6～30の環状の炭化水素基であり、この炭化水素基中には $-O-$ または不飽和結合を含んでもよく、この炭化水素基中、 Y^1 から2つ以上離れた炭素上の水素はフッ素で置き換えられてもよく、 R^3 は水素またはメチルである。)

[0021] 式(1)で表される構成単位において、撥液性能発現のため、 R^3 は水素であることが好ましい。また同様な理由で、 Y^1 は $-NHCONH-$ であることが好ましい。

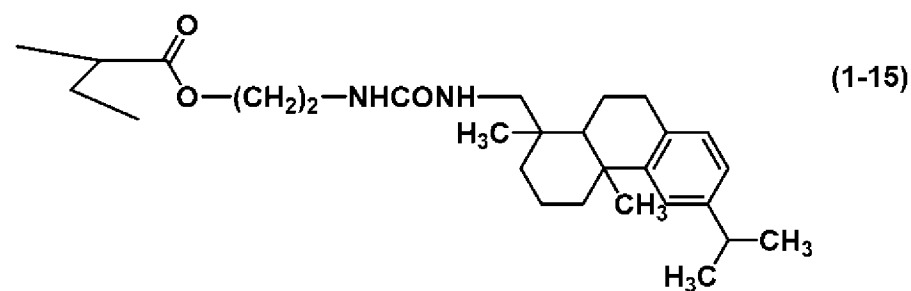
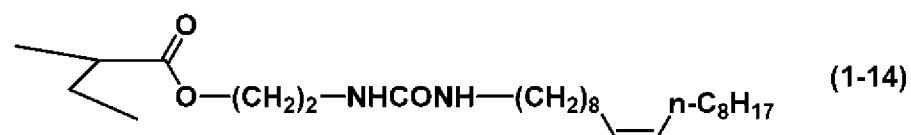
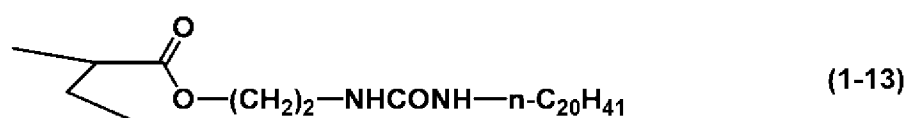
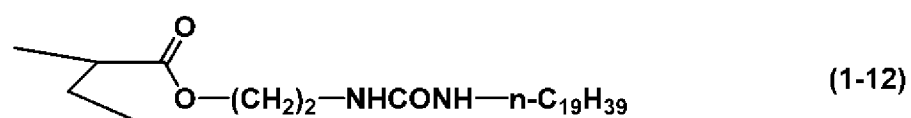
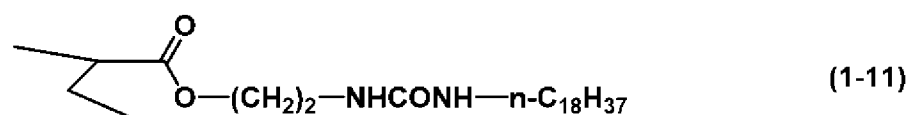
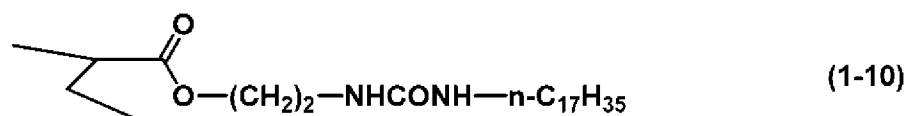
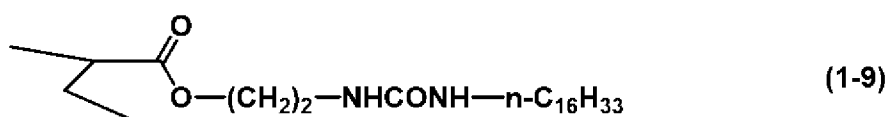
[0022] R^2 は炭素数6～30の直鎖、炭素数6～30の分岐、または炭素数6～30の環状の炭化水素基であり、この炭化水素基中には $-O-$ または不飽和結合を含んでもよい。このとき、撥液性能発現のためには、炭素数6以上の直鎖アルキルを含むことが好ましい。該炭化水素基の選択において、水または炭化水素化合物を撥液する場合、 R^2 は炭素数12以上の直鎖アルキルを含むことが好ましい。なお、炭化水素基中に $-O-$ を含むとき、化合物の安定性を考慮して、酸素と酸素とが隣接した $CH_3-O-O-CH_2-$ よりも、酸素と酸素とが隣接しない CH_3-O-CH_2-O- の方が好ましい。

[0023] 所望の撥液性能を得るため、 R^2 の炭化水素基の炭素上の水素はフッ素で置き換えられてもよい。置き換えられる位置は、 Y^1 から2つ以上離れた炭素上の水素である。このとき、本発明の狙いであるフッ素をできるだけ使用することなく環境負荷を低減させるためには、 Y^1 に対してより離れた位置の炭素上の水素が置き換えられていることが好ましい。 Y^1 に対して反対位置の末端にある炭素上の水素が置き換えられていることが最も好ましい。

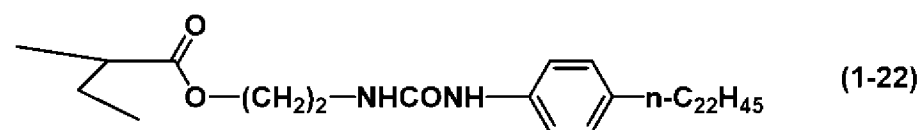
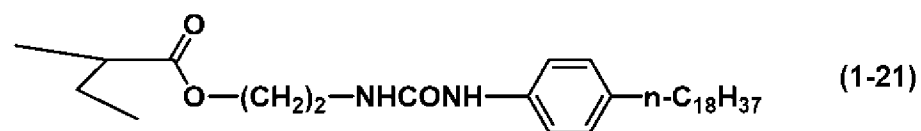
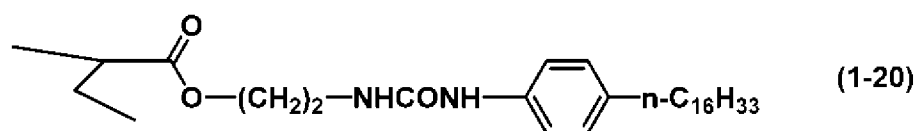
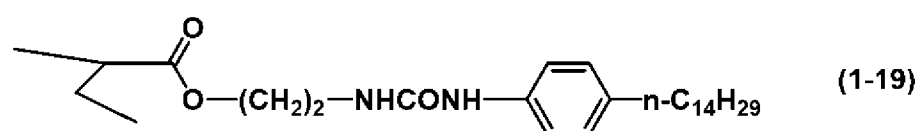
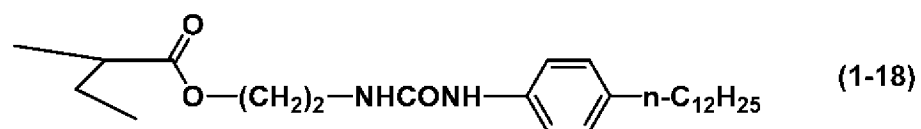
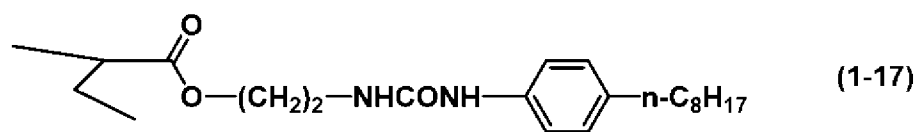
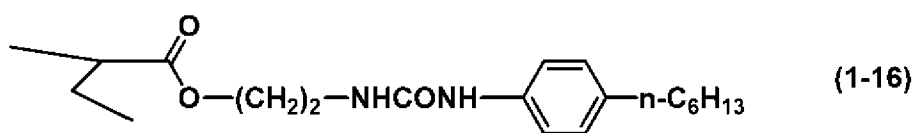
[0024] 式(1)で表される構成単位の好適な例として、以下の式(1-1)～式(1-29)で表される構造が挙げられる。



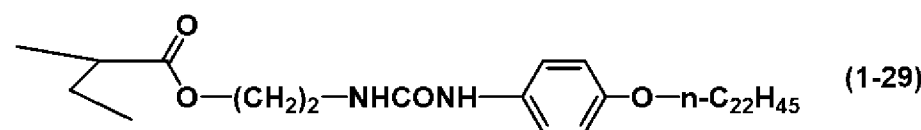
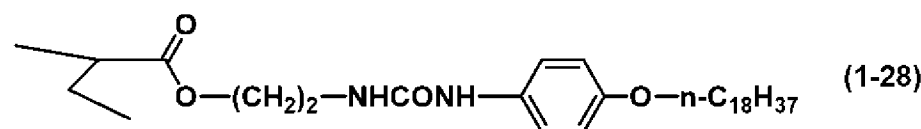
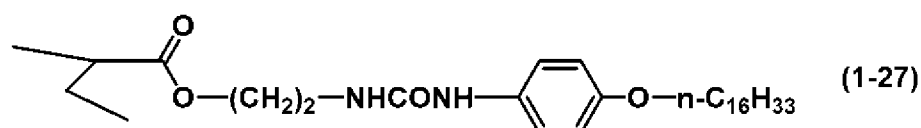
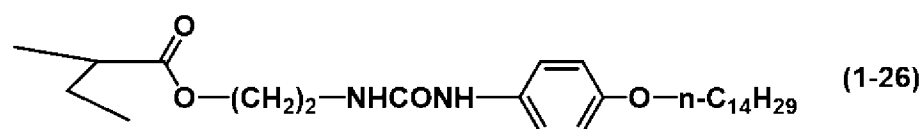
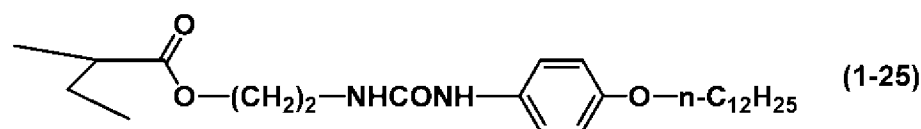
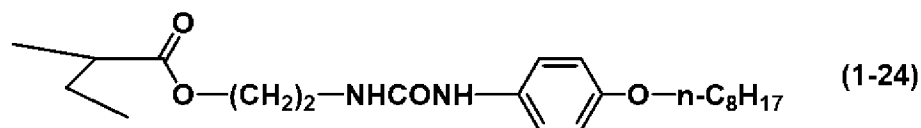
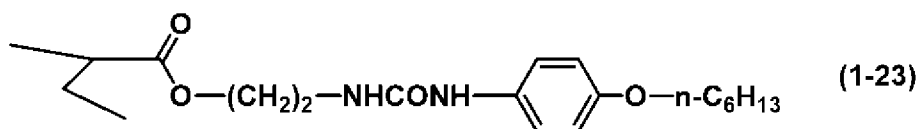
[0025]



[0026]



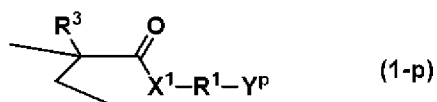
[0027]



[0028] 式（１）で表される構成単位を含む構成単位からなるブロック（以下、ブロック（Ａ）ということがある。）は、所望の撥液性能を得るため、複数種類の式（１）で表される構成単位で構成されてもよい。このとき、撥液性能の改善と環境負荷低減のため、 R^2 にフッ素を不含および含有するアルキルの両方から、いずれか一方を選択してもよい。

[0029] 式（１）で表される構成単位を含む構成単位からなるブロックには、式（１）で表される以外の構成単位が少量含まれてもよい。このとき、式（１）で表される以外の構成単位は、ブロック（Ａ）全体の構成単位に対し、構成単位数の比として、平均で０．２以下であることが好ましい。このとき、撥液性能を維持するため、０．１５以下がより好ましく、０．１以下がさらに

好ましい。構成単位数の比の好ましい下限値は0.01であり、より好ましい下限値は0.001、さらに好ましい下限値は0である。また本発明のブロック共重合体の製造が容易な事から、式(1)で表される以外の構成単位は、式(1)で表される構成単位を得る前の、前駆体由来の構造の構成単位であることが好ましく、具体的には、以下の式(1-p)で表される構造の構成単位である。



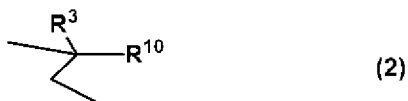
(式中、X¹は—O—または—NH—であり、R¹は炭素数2～12のアルキレンまたはフェニレンであり、R³は水素またはメチルであり、Y^pは—NCOまたは保護された—NCOである。)

[0030] 本発明のブロック共重合体において、ブロック(A)以外の他のブロックの構成に制限はない。すなわち、式(1)で表される構成単位を含む構成単位からなるブロック以外のブロック(以下、ブロック(B)ということがある。)の構成に制限はない。ブロックの一つが式(1)で表される構成単位を含む構成単位からなるブロックであるブロック共重合体は、ブロック(A)およびブロック(B)からなるABジブロック共重合体でもよく、ブロック(A)、ブロック(B)およびブロック(A)からなるABAトリブロック共重合体でもよい。このとき、所望の特性を得ると同時にブロック共重合体を容易に製造するためには、ABジブロック共重合体であることが好ましい。

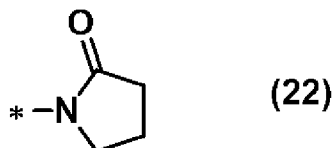
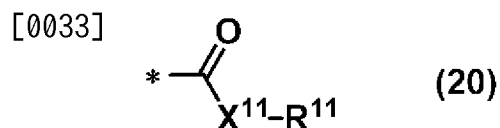
[0031] 本発明のブロック共重合体において、式(1)で表される構成単位を含む構成単位からなるブロック以外のブロック、すなわちブロック(B)の選択に、制限はない。しかしながら、本発明のブロック共重合体における撥液性を発現するためには、ブロック(A)を構成する式(1)で表される構成単位のみからなる重合体をA'とし、もう一方のブロック(B)を構成する式(1)で表される以外の構成単位のみからなる重合体をB'とした場合に、以下の関係を満たすような選択をすることが好ましい。

A' の表面張力 > B' の表面張力

[0032] 本発明のブロック共重合体において、ブロック（B）は溶媒溶解性、塗布性、および基材などの塗布対象物への密着性に関わる。このような特性を付与するためには、ブロック（B）を構成する構成単位として、以下の式（2）で表される構成単位を選択することが好ましい。



（式（2）中、 R^3 は水素またはメチルであり、 R^{10} は以下の式（20）～式（23）で表される構造から選択される基、ピリジル、または $-CN$ である。）



式（20）～式（23）中、 X^{11} は $-O-$ 、 $-NH-$ 、または $-NR^{11}-$ であり、 R^{11} は水素、炭素数1～8の直鎖アルキル、炭素数3～8の分岐アルキル、もしくは炭素数3～8の環状アルキル、またはフェニルであり、アルキルの隣接しない $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-NMe-$ 、または $-NMe_2^+-$ で置き換えられてもよく、アルキルの隣接しない炭素上の水素は $-OH$ または $-N(CH_3)_2$ で置き換えられてもよく、アルキルの $-CH_3$ は $-CO_2H$ 、 $-CO_2^-$ 、 $-SO_3$

、または $-\text{SO}_3\text{K}$ で置き換えられてもよく、 R^{12} は $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{OCOCH}_3$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、または $-\text{SO}_3\text{Na}$ であり、 Me はメチルであり、 $*$ は結合部位を表す。)

[0034] 本発明のブロック共重合体の溶媒溶解性および塗布性を改善するためには、式(20)の X^{11} として $-\text{O}-$ または $-\text{NR}^{11}-$ を、 R^{11} として炭素数1～4程度の短鎖の直鎖アルキルを選択することが好ましい。同様な目的には、式(20)の R^{11} として、水素、メチル、またはメトキシを選択することが好ましい。また本発明のブロック共重合体の基材などの塗布対象物に対する密着性を改善するためには、式(20)の X^{11} として $-\text{O}-$ または $-\text{NH}-$ を、式(20)の R^{11} として $-\text{CH}_2-$ が $-\text{CO}-$ で置き換えられたアルキルおよび隣接しない炭素上の水素が $-\text{OH}$ で置き換えられたアルキルを選択することが好ましい。同様な目的には、式(21)の R^{12} として $-\text{OH}$ を選択することが好ましい。

[0035] 溶媒溶解性、塗布性、および密着性を改善するため、本発明のブロック共重合体において、ブロック(B)を構成する構成単位として、式(2)で表される構成単位および R^{10} として式(20)で表される構造の基の組み合わせから選択される複数の構成単位から選択することが、より好ましい。

[0036] 本発明のブロック共重合体は、公知の方法により製造することが出来る。このとき、式(1)で表される構造の構成単位は、その前駆体として、 $-\text{NC O}$ または保護された $-\text{NC O}$ を有する(メタ)アクリルモノマーを用い、誘導することが出来る。このようなモノマーの例として、2-イソシアナトエチルアクリレート(カレンズ(登録商標)AOI)、2-[(3,5-ジメチルピラゾリル)カルバモイル]エチルアクリレート、2-(O-(1'-メチルプロピリデンアミノ)カルボキシアミノ)エチルアクリレート、2-イソシアナトエチルメタクリレート(カレンズ(登録商標)MOI)、2-[(3,5-ジメチルピラゾリル)カルバモイル]エチルメタクリレート(カレンズ(登録商標)MOI-BP)、2-(O-(1'-メチルプロピリデンアミノ)カルボキシアミノ)エチルメタクリレート(カレンズ(登録商標

）MOI-BM）が挙げられる。「カレンズ」は（株）レゾナック製の商品名である。

文中、「（メタ）アクリル」は、アクリルまたはメタクリルを意味し、「（メタ）アクリレート」は、アクリレートまたはメタクリレートを意味し、「（メタ）アクリロイルオキシ」は、アクリロイルオキシまたはメタクリロイルオキシを意味する。

[0037] 上記した-NCOまたは保護された-NCOを有する（メタ）アクリルモノマーを用い、ブロック共重合化で前駆体を得た後、式（1）で表される構造に変換する方法が、製造が容易な事から、本発明のブロック共重合体の製造方法として好ましい。このとき、重合でのゲル化を避けるため、保護された-NCOを有する（メタ）アクリルモノマーを原料として用いることが好ましい。ブロック共重合化には、ATRP（atom transfer radical polymerization）重合法、NMP（nitroxide-mediated radical polymerization）重合法、RAFT（reversible addition-fragmentation chain transfer）重合法などの公知の方法を用いることが出来る。このような公知技術としては、精密ラジカル重合ガイドブック（Merck社）、有機化学情報誌、56巻、2016年、（富士フイルム和光純薬株式会社）、およびラジカル重合ハンドブック、NTS出版、2010年等に記載の方法が挙げられる。本発明のブロック共重合体の製造方法は、以下の実施例にも詳述する。

[0038] 本発明のブロック共重合体におけるブロック（B）を与えるモノマーとしては、公知の（メタ）アクリル酸誘導体を用いることが出来る。このような公知の化合物としては、炭素数1～8のアルキル（メタ）アクリレート、プロパルギル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、1-アダマンチル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（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、イソボルニル（メタ）アクリレート、2-フェノキシエチル（メタ）アクリレート、オキソテトラヒドロフラン-3-イル（メタ）アクリレート、エチレングリコールモノアセトアセタートモノ（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、（3-エチルオキセタン-3-イル）（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、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシフェニル（メタ）アクリレート、2-（ジメチルアミノ）エチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、3-（トリメトキシシリル）プロピル（メタ）アクリレート、3-（トリエトキシシリル）プロピル（メタ）アクリレート、3-（トリメチルシリルオキシ）シリル）プロピル（メタ）アクリレート、3-（ジメトキシ（メチル）シリル）プロピル（メタ）アクリレート、3-（ジエトキシ（メチル）シリル）プロピル（メタ）アクリレート、3-スルホプロピルカリウム（メタ）アクリレート、3-（（2-（（メタ）アクリロイルオキシ）エチル）ジメチルアンモニオ）プロパン-1-スルホン酸、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリルアミド、N-（ヒドロキシメチル）アクリルアミドなどが挙げられる。

[0039] 本発明のブロック共重合体におけるブロック（B）を与えるモノマーとしては、公知のスチレン誘導体を用いることが出来る。このような公知の化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ベンゼン環の水素が1～3個のメチルで置き換えられたスチレン、2-および4-アセトキシスチレン、4-メトキシスチレン、4-カルボキシスチレン、トリメトキシ（4-ビニルフェニル）シラン、4-ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどが挙げられる。

[0040] 本発明のブロック共重合体におけるブロック（B）を与えるモノマーとしてはアクリロニトリル、ビニルピリジン、N-ビニルピロリジノン、および1-ビニルイミダゾールも好適に使用できる。

[0041] これらブロック（B）を与えるモノマーとして、撥液性を維持しつつ、塗

布性や基材などの塗布対象物への密着性を向上させるためには、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、（3-エチルオキセタン-3-イル）（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、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、3-（トリメトキシシリル）プロピル（メタ）アクリレート、3-（トリエトキシシリル）プロピル（メタ）アクリレート、3-（トリス（トリメチルシリルオキシ）シリル）プロピル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリルアミド、N-（ヒドロキシメチル）アクリルアミド、スチレン、 α -メチルスチレンを選択することが好ましい。所望の特性を得るため、これらのモノマーは1種類でも、2種類以上を併用してもよい。

[0042] これらのモノマーを用いたブロック共重合化において、重合開始剤、ラジカル安定剤（重合禁止剤）、および溶媒などに制限はなく、上記した公知の精密重合法における条件を用いることが出来る。

重合開始剤は、これらのモノマーの重合方法に応じて、熱ラジカル重合開始剤、光ラジカル重合開始剤などを用いればよい。好ましい熱ラジカル重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシド（DTBPO）、*t*-ブチルパーオキシジイソブチレート、過酸化ラウロイルなどの過酸化物系重合開始剤、2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオン酸）ジメチル（MAIB）、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル（ACN）などのアゾ系重合開始剤が挙げられる。

市販品の過酸化物系重合開始剤としては、各社から市販されている過酸化ベンゾイルの他、東京化成工業（株）製商品名「ジクミルペルオキシド」、

日油（株）製商品名「パークミルD、ナイパーBMT、パーヘキサ25Z」などが挙げられる。アゾ系重合開始剤としては、各社から市販されているAIBNの他、富士フイルム和光純薬（株）製商品名「V-40、V-50、V-59、V-65、V-70、V-501、V-601」などが挙げられる。一般に、アゾ系重合開始剤は熱ラジカル重合と光ラジカル重合の両方に好適に使用できる。

光ラジカル重合開始剤としては、特に限定されず、公知のものを使用することができ、4-メトキシフェニル-2,4-ビス（トリクロロメチル）トリアジン、2-（4-ブトキシスチリル）-5-トリクロロメチル-1,3,4-オキサジアゾール、9-フェニルアクリジン、9,10-ベンズフェナジン、ベンゾフェノン／ミヒラーズケトン混合物、ヘキサアリアルビミダゾール／メルカプトベンズイミダゾール混合物、1-（4-イソプロピルフェニル）-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、2-メチル-1-〔4-（メチルチオ）フェニル〕-2-モルホリノプロパン-1-オン、2,4-ジエチルキサントン／p-ジメチルアミノ安息香酸メチル混合物、ベンゾフェノン／メチルトリエタノールアミン混合物などが挙げられる。市販品としては、BASFジャパン（株）製商品名「ダロキュアーシリーズ1173、4265」、および商品名「イルガキュアーシリーズ184、369、500、651、784、819、907、1300、1700、1800、1850、2959」などが挙げられる。

[0043] 所望の特性を得るために、本発明のブロック共重合体の平均分子量やその分散値に制限は特にない。しかしながら、撥液性を向上させその経時劣化を防ぐため、本発明のブロック共重合体の重量平均分子量（Mw）は1000以上が好ましく、5000以上がより好ましい。またブロック共重合体の溶媒溶解性の悪化を防ぐためには、Mwは1000000以下が好ましく、500000以下がより好ましい。最も好ましい範囲は10000～100000である。平均分子量の分散値、例えば重量平均分子量（Mw）と数平均

分子量 (M_n) の比である M_w/M_n は、上記した精密重合を実施する場合、一般的に 1 に近づく。1 に近づく値を示す条件で重合すれば、きちんとしたブロック共重合体となる。しかしながら、本発明のブロック共重合体は、重合体鎖間の相互作用が大きいいため、 M_w/M_n が増大する傾向となる。したがって、ブロック共重合体の品質の観点から、 M_w/M_n は 1 ~ 10 が好ましく、1 ~ 5 がより好ましい。

[0044] 本発明のブロック共重合体は、例えば式 (1) で表される構成単位からなる単独重合体とそれ以外の他の単独重合体を個別に製造し、それぞれを連結する方法で製造してもよい。そのような製造方法としては、ラジカル重合ハンドブック、N T S 出版、2010 年等に記載の方法が挙げられる。

[0045] 前駆体のブロック共重合体から、式 (1) で表される構造への変換も、公知の方法に従って実施することが出来る。式 (1) の Y^1 が $-NHCONH-$ であるブロック共重合体の場合、 $-NH_2$ を有する市販または公知の化合物と前駆体のブロック共重合体とを反応させて、得ることが出来る。 $-NH_2$ を有する市販または公知の化合物としては、炭素数 6 以上のアルキルアミンやアルキルまたはアルコキシで置き換えられたアニリン誘導体が挙げられる。反応の際の、これら $-NH_2$ を有する化合物の添加量は、ブロック共重合体における $-NCO$ 等価体に対して、モル比で 0.8 以上である。 $-NH_2$ を有する化合物は、 $-NCO$ 等価体と定量的に反応するため、この範囲であれば、本願発明の技術と合致する。同様に $-NH_2$ を有する化合物の使用量の上限は、ブロック共重合体の精製を容易に行うため、上記モル比で 2.0 以下が好ましく、1.5 以下がさらに好ましく、1.2 以下が最も好ましい。上記の計算の際、ブロック共重合体における $-NCO$ 等価体の含有モル比は、ブロック共重合体の使用量、ブロック共重合体におけるブロックの存在比、および $-NCO$ 等価体を含む構成単位の分子量から計算することが出来る。ブロック共重合体におけるブロックの存在比は、後述のように、 ^1H-NMR などの測定から求められる。

[0046] 式 (1) の Y^1 が $-NHCOO-$ であるブロック共重合体の場合、 $-OH$ を

有する市販または公知の化合物と前駆体のブロック共重合体とを反応させて、得ることが出来る。 $-OH$ を有する化合物と $-NCO$ 等価体との反応性は、上記 $-NH_2$ を有する化合物に対して低いため、反応の際の、これら $-OH$ を有する化合物の添加量は、ブロック共重合体における $-NCO$ 等価体に対して、モル比で1.0以上が好ましい。同様に $-OH$ を有する化合物の使用量の上限は、ブロック共重合体の精製を容易に行うため、上記モル比で3.0以下が好ましく、2.0以下が最も好ましい。反応率を向上させるため、反応液にウレタン化触媒を添加することが好ましい。ウレタン化触媒としては、ジラウリン酸ジブチルすずなどが挙げられる。ウレタン化触媒の添加量は、反応性向上のため、ブロック共重合体の重量に対し0.1重量%以上であることが好ましく、0.5重量%以上であることがより好ましい。またブロック共重合体の精製を容易に行うため、ブロック共重合体の重量に対し2重量%以下であることが好ましく、1重量%以下であることがより好ましい。

[0047] 上記した式(1)で表される構造への変換の際の反応温度は、 Y^1 が $-NHCONH-$ であるブロック共重合体の場合、速やかに反応を進めるため80℃以上が好ましい。またブロック共重合体の分解を防ぐため120℃以下が好ましい。100℃が最も好ましい反応温度である。また高温程、短時間で変換可能である。十分な変換率とするため、反応時間は100℃では30分以上が好ましく、ブロック共重合体の分解を防ぐため2時間以下が好ましい。1時間が最も好ましい反応時間である。 Y^1 が $-NHCOO-$ であるブロック共重合体の場合、速やかに反応を進めるため100℃以上の反応温度が好ましい。またブロック共重合体の分解を防ぐため140℃以下が好ましい。120℃が最も好ましい反応温度である。反応時間は120℃の条件では、十分な変換率とするため1時間以上が好ましく、ブロック共重合体の分解を防ぐため8時間以下が好ましい。4時間が最も好ましい反応時間である。

[0048] 式(1)で表される構造への変換の際の溶媒は、前駆体のブロック共重合体との反応性がないまたは低い溶媒が使用できる。このとき、前駆体のブロ

ック共重合体および本発明のブロック共重合体の両方が溶解する溶媒が好ましい。このような溶媒として、トルエンやキシレンなどの炭化水素系溶媒、酢酸n-プロピル、酢酸ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸メトキシブチル、酢酸アミル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、 γ -ブチロラクトンなどのエステル系溶媒、テトラヒドロフラン（THF）、1,4-ジオキサン、アニソール、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどが挙げられる。

[0049] 本発明のブロック共重合体を含む本発明の組成物は、本発明のブロック共重合体、溶媒、および必要に応じて添加される添加剤からなる。溶媒に関しては制限なく、公知のものから適宜選択することが出来る。このとき、本発明のブロック共重合体の溶解性を維持し基材などの塗布対象物への塗布性を向上させるため、混合溶媒とすることも好ましい。このような溶媒としては、上記の炭化水素系溶媒、エステル系溶媒、およびエーテル系溶媒などに加え、アルコール系の溶媒も好適に使用することが出来る。このような溶媒としては、上記した溶媒以外に、

エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、n-ブタノール、2-ブタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、

エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、ジプロピレングリコールメチルエーテ

ル、

アセトン、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、メチルイソプロピルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、

酢酸エチル、酢酸イソプロピル、乳酸メチル、乳酸エチル、ジメチルカーボネート

1, 3-ジオキソラン、

ジイソプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、

および水

などが挙げられる。

[0050] 本発明の組成物は、添加剤を含有してもよい。このような添加剤としては、架橋剤、界面活性剤、乳化剤、カップリング剤、酸化防止剤、ラジカル安定剤（重合禁止剤）、帯電防止剤、および加水分解安定剤などが挙げられる。

[0051] 本発明の組成物に架橋剤を添加すれば、塗膜の機械的な劣化や経時劣化を防ぐことが出来る。このような添加剤としては、公知の低分子または高分子化合物を用いることが出来る。このとき、本発明のブロック共重合体として、ブロック（A）において式（1-p）で表される構造の構成単位を導入した材料を選択し、アミン、アルコール、およびチオールなどの官能基を複数有する化合物を、架橋剤として使用することが好ましい。このような架橋剤の好適な例としては、各種のアルキレン型ジアミン、ポリアミン、ジアミノベンゼン、ポリオール、アルキレンジチオール、ポリチオール化合物が挙げられる。架橋反応が速やかに進行することから、これら架橋剤の中でも、各種のアルキレン型ジアミン、ポリアミン、ジアミノベンゼンがより好ましい。このようなアミン化合物のアミノ基は、例えばt-ブトキシカルボニルのような熱などで脱離する基で保護されてもよい。

[0052] その他の架橋剤としては、多官能イソシアネート化合物が挙げられる。例えば、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘ

キサメチレンジイソシアネートである。このとき、多官能イソシアネート化合物は、 $-NCO$ が保護されてもよい。これらの多官能イソシアネート化合物と架橋反応させるため、本発明のブロック共重合体として、フェノールやアルコールなどの官能基を導入した重合体を使用することが好ましい。

[0053] 架橋剤の量は、撥液性悪化を抑え所望の効果を得るため、本発明のブロック共重合体の重量に対し、30重量%以下が好ましく、1～20重量%がより好ましく、2～10重量%が最も好ましい。

[0054] 界面活性剤は、基材への濡れ性、レベリング性、塗布性を向上させるために使用する。界面活性剤としては、シリコン系界面活性剤、アクリル系界面活性剤、フッ素系界面活性剤などが用いられる。具体的には、BYK-342、BYK-350、BYK-352、BYK-354、BYK-356、BYK-381、BYK-392、BYK-394、BYK-3441、BYK-3440、BYK-3550（いずれも商品名：ビッケミー・ジャパン（株）製）が挙げられる。

また、レベリング剤の例として、市販のシリコン系表面調整剤が利用でき、BYK-UV3500、BYK-UV-3570（いずれも商品名：ビッケミー・ジャパン（株）製）、TEGO Rad 2100、2200N、2250、2500、2600、2700（いずれも商品名：エボニックデグサジャパン（株）製）、X-22-2445、X-22-2455、X-22-2457、X-22-2458、X-22-2459、X-22-1602、X-22-1603、X-22-1615、X-22-1616、X-22-1618、X-22-1619、X-22-2404、X-22-2474、X-22-174DX、X-22-8201、X-22-2426、X-22-164A、X-22-164C（いずれも商品名：信越化学工業（株）製）を挙げることができる。これらの界面活性剤の組成物への添加量は、本発明のブロック共重合体の重量に対し、0.01～5重量%が好ましく、0.05～1重量%がより好ましい。

[0055] 基材などの塗布対象物への密着性を改善するため、本発明の組成物はカッ

プリング剤を含んでもよい。シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリアルコキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルトリアルコキシシラン、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリアルコキシシリル)-1-プロパンアミン、3-グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン、3-クロロトリアルコキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリアルコキシシランが挙げられる。また、上記アルコキシシランにおいて、アルコキシ(3つ)のうちの1つをメチルに置き換えられたジアルコキシメチルシランも、シランカップリング剤として用い得る。これらシランカップリング剤は単独で使用してもよく、2つ以上を混合して使用してもよい。また、これらシランカップリング剤は市販品であってもよい。これらのカップリングの組成物への添加量は、本発明のブロック共重合体の重量に対し、0.1~5重量%が好ましく、0.5~1重量%がより好ましい。

[0056] 本発明に使用できる酸化防止剤に制限はない。例えば、3,5-ジ(t-ブチル)-4-ヒドロキシトルエン(BHT)、ヒドロキノン、メチレンブルー、ジフェニルピクリン酸ヒドラジド(DPPH)、フェノチアジン、N,N-ジメチル-4-ニトロソアニリンなどのニトロソ化合物、o-ヒドロキシベンゾフェノン、および2H-1,3-ベンゾチアジン-2,4-(3H)ジオンのベンゾチアジン誘導体である。また、(株)ADEKAから販売されているアデカスタブAO-20、AO-30、AO-40、AO-50、AO-60、およびAO-80、住友化学(株)から販売されているスミライザーBHT、スミライザーBBM-S、およびスミライザーGA-80、並びにBASFジャパン(株)から販売されているIrganox 1076、Irganox 1010、Irganox 3114、およびIrganox 245(いずれも商品名)なども挙げられる。これら酸化防止剤は単独で使用してもよく、2つ以上を混合して使用してもよい。また、これら酸化防止剤は市販品であってもよい。

[0057] 本発明の組成物には、紫外線吸収剤、光安定剤（ラジカル捕捉剤）および酸化防止剤等を添加してもよい。紫外線吸収剤としては、例えば、チヌビン P S、チヌビン P、チヌビン 99-2、チヌビン 109、チヌビン 213、チヌビン 234、チヌビン 326、チヌビン 328、チヌビン 329、チヌビン 384-2、チヌビン 571、チヌビン 900、チヌビン 928、チヌビン 1130、チヌビン 400、チヌビン 405、チヌビン 460、チヌビン 479、チヌビン 5236、アデカスタブル A-32、アデカスタブル A-34、アデカスタブル A-36、アデカスタブル A-31、アデカスタブル 1413、およびアデカスタブル A-51 が挙げられる。「チヌビン」は BASF ジャパン（株）製の商品名であり、「アデカスタブル」は（株）ADEK A 製の商品名である。これら紫外線吸収剤は単独で使用してもよく、2つ以上を混合して使用してもよい。また、これら紫外線吸収剤は市販品であってもよい。

[0058] 光安定剤としては、例えば、チヌビン 111FDL、チヌビン 123、チヌビン 144、チヌビン 152、チヌビン 292、チヌビン 622、チヌビン 770、チヌビン 765、チヌビン 780、チヌビン 905、チヌビン 5100、チヌビン 5050、5060、チヌビン 5151、キマソープ 119FL、キマソープ 944FL、キマソープ 944LD、アデカスタブル A-52、アデカスタブル A-57、アデカスタブル A-62、アデカスタブル A-67、アデカスタブル A-63P、アデカスタブル A-68LD、アデカスタブル A-77、アデカスタブル A-82、アデカスタブル A-87、サイテック社製の商品名：サイアソープ UV-3346、およびグッドリッチ社製の商品名：グッドライト UV-3034 が挙げられる。「キマソープ」は BASF ジャパン（株）製の商品名である。これら光安定剤は単独で使用してもよく、2つ以上を混合して使用してもよい。また、これら光安定剤は市販品であってもよい。

[0059] これら酸化防止剤、紫外線吸収剤、または光安定剤の組成物への添加量は、本発明のブロック共重合体の重量に対し、それぞれ 0.01~5 重量%が

好ましく、0.05～1重量%がより好ましい。

[0060] 本発明の組成物には、ポリアクリル酸エステルなどの加水分解を抑え、経時や環境による劣化を防ぐ目的で、加水分解安定剤を添加するのも好適である。このような加水分解安定剤としては、日清紡ケミカル株式会社製のカルボジライト（登録商標）、帝人株式会社製のカルボジスタ（登録商標）、ランクス株式会社製のスタバクゾール（登録商標）などが挙げられる。

[0061] 本発明の組成物から得られる撥液コート材料は、撥液コート材料を膜としたときにその表面に制御された凹凸を作製することにより、性能をさらに向上することが出来る。そのような手法の一つとして、本発明の組成物から得られる撥液コート材料が形成する自己会合体を利用することが出来る。すなわち、本発明の組成物から得られる撥液コート材料は、適当な溶液中でブロック共重合体が球状会合体を形成する。この球状会合体を利用することにより、制御された凹凸を作製することが出来る。本発明のブロック共重合体において、式（1）中の Y^1 が $-NHCONH-$ であるブロック共重合体が、該会合体を形成する観点から好ましい。

[0062] 球状会合体を形成するためには、本発明の組成物から得られる撥液コート材料の良溶媒であるトルエンなどの低極性溶媒と、本発明の組成物から得られる撥液コート材料の貧溶媒であるアルコールなどの高極性溶媒を混合して使用することが好ましい。該会合体を用いた撥液性能の改善の実際は、実施例に詳述する。

[0063] 本発明の組成物が表面に塗布された本発明の物品は、該組成物を基材に塗布し、溶媒を除去することで得ることが出来る。塗布方法としては、ディスペンサーを用いた塗布方法や、スピコート法、ロールコート法、カテンコート法、フローコート法、プリント法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、ワイヤーバーコート法、デップコート法、スプレーコート法、メニスカスコート法、インクジェット法などが挙げられる。

[0064] 溶媒除去の方法は、特に制限はないが、熱処理することが好ましい。温度条件は特に制限はないが、繊維や紙などの耐熱性が低い基材に塗布する場合

、130℃程度の温和な条件により十分良好な撥液性を発現させることができる。

[0065] 本発明の組成物は、撥液性に関する経時劣化が少なく、熱などに関しても高い耐久性を有する。一方撥液性の耐久性をさらに向上させたい場合、本発明の組成物の接着を助けるような処理を事前に基材に施工することも、好ましい。このような処理には、オゾンを使用したUVアッシングやプラズマ処理などが挙げられる。また、接着剤や架橋剤を基材に塗布する方法も好ましい

[0066] 例えば、繊維製品を基材とする場合、架橋剤を繊維製品に付着させてこれを加熱することにより、処理することが出来る。架橋剤としては、メチロールメラミン、イソシアネート基またはブロックイソシアネート基を1個以上有する化合物が挙げられる。その後、本発明の組成物を繊維製品に塗布し、加熱乾燥する。このとき、耐久性の向上のため、上述の架橋剤と反応可能な官能基を含むような、本発明の組成物を用いることが好ましい。

[0067] イソシアネート基を1個以上有する化合物としては、ブチルイソシアネート、フェニルイソシアネート、トリルイソシアネート、ナフタレンイソシアネートなどのモノイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネートなどのジイソシアネートおよびこれらのイソシアヌレート環である三量体、トリメチロールプロパンアダクト体が挙げられる。また、ブロックイソシアネート基を1個以上有する化合物としては、上記イソシアネート基を有する化合物をブロック化剤でイソシアネート基を保護した化合物が挙げられる。このとき用いられるブロック化剤としては、2級または3級アルコール類、活性メチレン化合物、フェノール類、オキシム類、ラクタム類などの有機系ブロック化剤や、重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウムなどの重亜硫酸塩が挙げられる。上述の架橋剤は、1種を単独で用いてもよいし、複数種を組み合わせてもよい。

[0068] 架橋剤による繊維製品の処理は、例えば、架橋剤を溶媒として有機溶媒に

溶解または水に乳化分散させた処理液に、繊維製品を浸漬する方法により、行うことができる。その後、加熱処理などにより、架橋剤は基材に固定化される。このとき、架橋剤の固定化は、本発明の組成物で基材を処理する前でも同時でもよい。このとき、工程の簡素化や、エネルギー削減、経済性を考慮した場合、本発明の組成物に対する処理と同時に架橋剤の固定化を行うことが好ましい。加熱により該架橋剤を固定化する場合、 $110\sim 180^{\circ}\text{C}$ の温度で1～5分間行うのが好ましい。

- [0069] 本発明の組成物により撥液性を付与できる基材は、特に制限なく、ガラス、金属、プラスチック、紙、および繊維などを好適に使用できる。例えば繊維製品の素材としては、特に制限はなく、ポリエチレンやポリプロピレンのポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレートやポリ乳酸のポリエステル系樹脂、ナイロン6やナイロン6, 6のポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリフッ化ビニリデンやポリテトラフルオロエチレンのフッ素系樹脂、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、セルロースや酢酸セルロースのセルロース系素材を例示できる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

実施例

- [0070] 以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施例によって限定されるものではない。

- [0071] <重合体の重量平均分子量 (M_w) および分散値 (M_w/M_n) 測定>

GPC測定により分析した。装置は、(株)島津製作所製高速液体クロマトグラフシステムを用いた。カラムはアジレント・テクノロジー(英:Agilent Technologies)社製のPL gel $5\mu\text{m}$ MIXED-D2を2個直列に繋げたものを使用し、溶媒としてTHFを用いた。平均分子量の標準試薬(標準ポリスチレン)は、レゾナック株式会社製のSTANDARD SM-105を用いた。

- [0072] <ブロック共重合体のブロック存在比確認および重合体の構造確認>

日本分光株式会社製、核磁気共鳴スペクトル (500MHz $^1\text{H-NMR}$)

）を用いて決定した。測定溶媒は CDCl_3 を用い、テトラメチルシランを基準物質とした。

[0073] <膜の観察および膜厚測定>

作製した膜の状態は、目視で膜の状態を観察すると共に、段差計 K L A T e n c o r P + 1 6 (K L A T e n c o r 社製) を用いて確認した。また膜厚は、膜の一部をカッターで削り、その段差を上記段差計の測定装置で測定した。膜厚の値は、測定場所を変えた 5 点の平均値を採った。

[0074] <表面張力測定>

協和界面科学株式会社製の接触角計 (P C A - 1) を使用して測定した。値は、測定場所を変えた 5 点の平均値を採った。測定は室温で行った。

[0075] <モノマー、重合開始剤、 R A F T 試薬、アルキルアミン、アルコール、架橋剤、その他の試薬、ウレタン化触媒および溶媒>

以下の市販品を用いた。

モノマー； 2 - イソシアナトエチルアクリレート、メチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、4 - ヒドロキシブチルアクリレート、n - ドデシルアクリレート (全て東京化成株式会社製)

熱ラジカル重合開始剤； 2 , 2 ' - アゾビス (2 - メチルプロピオン酸) ジメチル (V - 6 0 1 、富士フィルム和光純薬株式会社製商品名)

R A F T 試薬； 4 - シアノー 4 - [[(ドデシルチオ) カルボノチオイル] チオ] ペンタン酸 (富士フィルム和光純薬株式会社製)

アルキルアミン； n - オクチルアミン、n - ドデシルアミン、n - ヘキサデシルアミン (全て東京化成株式会社製)

アルコール； n - オクタノール、n - ドデカノール、n - ヘキサデカノール (全て東京化成株式会社製)

架橋剤； 1 , 6 - ジアミノヘキサン、ヘキサメチレンジイソシアネート (全て東京化成株式会社製)

その他の試薬； n - ヘキサデカン (東京化成株式会社製)

ウレタン化触媒；ジラウリン酸ジブチルスズ (東京化成株式会社製)、オ

ルガチックス（登録商標）ZC-150（マツモトファインケミカル株式会社製商品名）

溶媒；アニソール、トルエン、イソプロパノール（全て富士フイルム和光純薬株式会社製）

[0076] モノマーである、2-〔（3,5-ジメチルピラゾリル）カルバモイル〕エチルアクリレートは、特許第4879557号公報（特開2006-151967号公報）に従い、上記2-イソシアナトエチルアクリレートを原料に合成した。化合物構造は $^1\text{H-NMR}$ で確認した。

[0077] <基材>

ガラス基板；イーグル（Eagle）XG（登録商標）（CORNING社製商品名、0.5mm厚）を、40mm角の正方形に切断した。この基板の表面を、アセトンおよび超純水で洗浄し、120℃のオーブンで1時間乾燥し、室温に冷却した。

ろ紙；定性ろ紙（No.2、ADVANTEC（登録商標））（東洋濾紙株式会社製商品名）をそのまま用いた。

不織布；スパンボンド エルタス（登録商標）（旭化成株式会社製商品名、目付30g）を購入し、そのまま用いた。

[0078] [実施例1] ブロック共重合体1（式（1）の X^1 が $-\text{O}-$ 、 R^1 がエチレン、 Y^1 が $-\text{NHCONH}-$ 、 R^2 が $n-\text{C}_8\text{H}_{17}-$ 、 R^3 が水素である構成単位を含む構成単位からなるブロック、かつ、他のブロックがポリメチルアクリレートであるブロック共重合体）の合成

[0079] シュレンク管に、式（1）で表される構成単位を得る前の、前駆体由来の構造である式（1-p）で表される構成単位を与えるモノマーである、2-〔（3,5-ジメチルピラゾリル）カルバモイル〕エチルアクリレート；1.2238g（5.158mmol）、V-601；5.9mg（0.026mmol）、4-シアノー4-〔〔（ドデシルチオ）カルボノチオイル〕チオ〕ペンタン酸；13.4mg（0.0331mmol）、およびアニソール；3.1gを入れ、真空ポンプで凍結脱気を3回行った。その後、 N_2 雰

囲気下とし、75℃のオイルバスで反応を開始した。45分反応後、上記同様に凍結脱気したメチルアクリレートのアニソール溶液（メチルアクリレート；1.89ml（20.63mmol）、アニソール；1.9g）を、シリンジを用いて反応液に加えた。このときサンプリングした反応液中の重合体は、Mwが9500で、Mw/Mnが1.31であった。その後、オイルバスの温度を80℃に上げ、約4時間反応させた。この反応液は室温まで冷却し、そのままウレアまたはウレタン変換反応に用いた。¹H-NMR測定から、サンプルの式（1-p）で表される構成単位のブロック存在比（r、モル比、以下の式を参照。）は、0.2であった。またメチルアクリレートの重合率は90%であった。なお、メチルアクリレートの重合率は、¹H-NMRを用いてメチルアクリレートのモノマーとポリマーの存在比から求めた。

[0080] $r = A / (A + B)$

A；式（1-p）で表される構成単位由来の¹Hの積分値より求めた存在比

B；ポリメチルアクリレート（ブロックB）由来の¹Hの積分値より求めた存在比

なお、上記ブロック存在比（r、モル比）は、本発明のブロック共重合体全体を構成する構成単位に対する、式（1）で表される構成単位を含む構成単位からなるブロックを構成する構成単位の存在比（モル比）に相当する。

[0081] 上記反応液2gを計り取り、n-オクチルアミン0.098g（0.76mmol）を加え、アニソール（10ml）中、100℃で2時間反応させた。室温まで反応液を冷却した後、ヘプタン中に再沈殿し、これを1時間攪拌した。生じた沈殿を吸引濾過後、アセトニトリル中に加え1時間攪拌後、ろ過した。得られた重合体の粉末は、室温で8時間真空乾燥した。¹H-NMR測定から、保護NCO部位のウレアへの変換率（α、以下の式を参照。）はほぼ1であった。合成したブロック共重合体1のMwは53600でMw/Mnは2.26であった。

[0082] $\alpha = BCP / (BCP + Pre)$

BCP；変換部位由来の¹Hの積分値より求めた存在比

P r e ; 保護 N C O 由来の ^1H の積分値より求めた存在比

[0083] [実施例 2] ～ [実施例 8]

アルキルアミンの種類および添加量を変更し、それ以外は上記実施例 1 と同様に、ブロック共重合体 2 ～ 8 を製造した。すなわち、 n -オクチルアミンに代え、実施例 2、4、5 および 7 として n -ドデシルアミンを、実施例 3 および 8 として n -ヘキサデシルアミンを、実施例 6 として n -オクタデシルアミンをそれぞれ使用し、化学当量に合わせた添加量にそれぞれ変えた。結果を表 1 に示す。なお、表 1 には実施例 1 も再掲する。表 1 において、実施例／共重合体欄の数字は実施例の番号およびブロック共重合体の番号の両方を表している。

[0084] [表 1] 式 (1) の X^1 が $-\text{O}-$ 、 R^1 がエチレン、 Y^1 が $-\text{NHCONH}-$ 、 R^3 が水素である構成単位を含む構成単位からなるブロック、かつ、他のブロックがポリメチルアクリレートであるブロック共重合体

実施例／ 共重合体	r	α	R^2	Mw	Mw/Mn
1	0.2	1	$n-\text{C}_8\text{H}_{17}-$	53600	2.26
2	0.2	1	$n-\text{C}_{12}\text{H}_{25}-$	52800	1.69
3	0.2	1	$n-\text{C}_{16}\text{H}_{33}-$	63400	1.65
4	0.3	1	$n-\text{C}_{12}\text{H}_{25}-$	55200	1.68
5	0.5	1	$n-\text{C}_{12}\text{H}_{25}-$	64800	1.55
6	0.2	1	$n-\text{C}_{18}\text{H}_{37}-$	62100	1.69
7	0.2	0.9	$n-\text{C}_{12}\text{H}_{25}-$	52100	1.71
8	0.2	0.9	$n-\text{C}_{16}\text{H}_{33}-$	59200	1.66

[0085] [実施例 9] ブロック共重合体 9 (式 (1) の X^1 が $-\text{O}-$ 、 R^1 がエチレン、 Y^1 が $-\text{NHCONH}-$ 、 R^2 が $n-\text{C}_8\text{H}_{17}-$ 、 R^3 が水素である構成単位を含む構成単位からなるブロック、かつ、他のブロックがメチルアクリレートと 2-ヒドロキシエチルアクリレートとの構成単位からなるブロックであるブロック共重合体) の合成

[0086] メチルアクリレートに変え、メチルアクリレートと 2-ヒドロキシエチルアクリレートの混合物 (メチルアクリレート ; 1.32 ml (14.44 mmol) および 2-ヒドロキシエチルアクリレート 0.65 ml (6.19

m m o l)) として以外は、実施例 1 と同様にブロック共重合体 9 を得た。
合成したブロック共重合体 9 の M_w は 5 1 7 0 0 で M_w/M_n は 1. 8 1 で
あり、 r は 0. 2、 α は 1 であった。

[0087] [実施例 1 0] から [実施例 1 2]

アルキルアミンの種類および添加量を変更し、それ以外は上記実施例 9 と
同様にして、ブロック共重合体 1 0 ～ 1 2 を製造した。すなわち、 n -オク
チルアミンに代え、実施例 1 0 として n -ドデシルアミンを、実施例 1 1 と
して n -ヘキサデシルアミンを、実施例 1 2 として n -オクタデシルアミン
をそれぞれ使用し、化学当量に合わせた添加量にそれぞれ変えた。結果を表
2 に示す。なお、表 2 には実施例 9 も再掲する。表 2 において、実施例／共
重合体欄の数字は実施例の番号およびブロック共重合体の番号の両方を表し
ている。

[0088] [表 2] 式 (1) の X^1 が $-O-$ 、 R^1 がエチレン、 Y^1 が $-NHCONH-$
、 R^3 が水素である構成単位を含む構成単位からなるブロック、かつ、他のブ
ロックがメチルアクリレートと 2-ヒドロキシエチルアクリレートとの構成
単位からなるブロックであるブロック共重合体

実施例／ 共重合体	r	α	R^2	M_w	M_w/M_n
9	0. 2	1	$n-C_8H_{17}-$	5 1 7 0 0	1. 8 1
1 0	0. 2	1	$n-C_{12}H_{25}-$	5 2 2 0 0	1. 5 6
1 1	0. 2	1	$n-C_{16}H_{33}-$	6 3 4 0 0	1. 9 3
1 2	0. 2	1	$n-C_{18}H_{37}-$	6 2 4 0 0	1. 8 4

[0089] [実施例 1 3] ブロック共重合体 1 3 (式 (1) の X^1 が $-O-$ 、 R^1 がエチ
レン、 Y^1 が $-NHCONH-$ 、 R^2 が $n-C_{18}H_{37}-$ 、 R^3 が水素である構
成単位を含む構成単位からなるブロック、かつ、他のブロックがメチルア
クリレートと 4-ヒドロキシブチルアクリレートとの構成単位からなるブロッ
クであるブロック共重合体) の合成

[0090] メチルアクリレートに変え、メチルアクリレートと 4-ヒドロキシブチル
アクリレートの混合物 (メチルアクリレート ; 1. 4 8 m l (1 6. 5 0 m

mol) および4-ヒドロキシブチルアクリレート0.57ml (4.13mmol))とした以外は、実施例1と同様にブロック共重合体13を得た。合成したブロック共重合体13のMwは79600でMw/Mnは2.21であり、 r は0.2、 α は1であった。

[0091] [実施例14] ブロック共重合体14 (式(1)の X^1 が $-O-$ 、 R^1 がエチレン、 Y^1 が $-NHCONH-$ 、 R^2 が $n-C_{18}H_{37}-$ 、 R^3 が水素である構成単位を含む構成単位からなるブロック、かつ、他のブロックがメチルアクリレートと n -ドデシルアクリレートとの構成単位からなるブロックであるブロック共重合体)の合成

[0092] メチルアクリレートに変え、メチルアクリレートと n -ドデシルアクリレートの混合物(メチルアクリレート; 1.32ml (10.32mmol)) および n -ドデシルアクリレート2.82ml (10.32mmol))とした以外は、実施例1と同様にブロック共重合体14を得た。合成したブロック共重合体14のMwは76900でMw/Mnは1.93であり、 r は0.2、 α は1であった。

[0093] [実施例15] ブロック共重合体15 (式(1)の X^1 が $-O-$ 、 R^1 がエチレン、 Y^1 が $-NHCONH-$ 、 R^2 が $n-C_8H_{17}-$ 、 R^3 が水素である構成単位を含む構成単位からなるブロック、かつ、他のブロックがポリメチルメタアクリレートであるブロック共重合体)の合成

[0094] メチルアクリレートに変え、メチルメタアクリレート2.20ml (20.7mmol))とした以外は、実施例1と同様な操作でブロック共重合体13を得た。合成したブロック共重合体15のMwは49200でMw/Mnは1.98であり、 r は0.48、 α は1であった。

[0095] [実施例16] および[実施例17]

アルキルアミンの種類および添加量を変更し、それ以外は上記実施例15と同様にして、ブロック共重合体16および17を製造した。すなわち、 n -オクチルアミンに代え、実施例16として n -ドデシルアミンを、実施例17として n -ヘキサデシルアミンをそれぞれ使用し、化学当量に合わせた

添加量にそれぞれ変えた。結果を表3に示す。なお、表3には実施例13も再掲する。表3において、実施例／共重合体欄の数字は実施例の番号およびブロック共重合体の番号の両方を表している。

[0096] [表3] 式(1)の X^1 が $-O-$ 、 R^1 がエチレン、 Y^1 が $-NHCONH-$ 、 R^3 が水素である構成単位を含む構成単位からなるブロック、かつ、他のブロックがポリメチルメタアクリレートであるブロック共重合体

実施例／ 共重合体	r	α	R^2	Mw	Mw/Mn
15	0.48	1	$n-C_8H_{17}-$	49200	1.98
16	0.48	1	$n-C_{12}H_{25}-$	48700	1.90
17	0.48	1	$n-C_{16}H_{33}-$	55200	1.77

[0097] [実施例18] ブロック共重合体18 (式(1)の X^1 が $-O-$ 、 R^1 がエチレン、 Y^1 が $-NHCOO-$ 、 R^2 が $n-C_8H_{17}-$ 、 R^3 が水素である構成単位を含む構成単位からなるブロック、かつ、他のブロックがポリメチルアクリレートであるブロック共重合体) の合成

[0098] 実施例1に従って合成した前駆体のブロック共重合体を用い、官能基変換することで得た。すなわち、前駆体のブロック共重合体の反応液2gを計り取り、 n -オクタノール0.16g (1.2mmol) およびジブチルスズジラウレート7.5mg (0.012mmol) を加え、アニソール (5ml) 中、120℃で8時間反応させた。室温まで反応液を冷却した後、ヘプタン中に再沈殿し、これを1時間攪拌した。生じた沈殿を吸引濾過後、アセトニトリル中に加え1時間攪拌後、ろ過した。得られた重合体の粉末は、室温で8時間真空乾燥した。 ^1H-NMR 測定から、保護NCO部位のウレタンへの変換率 (α) は約0.8であった。合成したブロック共重合体18のMwは48500でMw/Mnは1.85であった。

[0099] [実施例19] および [実施例20]

アルコールの種類および添加量を変更し、それ以外は上記実施例18と同様にして、ブロック共重合体19および20を製造した。すなわち、 n -オクタノールに代え、実施例19として n -ドデカノールを、実施例20とし

てn-ヘキサデカノールをそれぞれ使用し、化学当量に合わせた添加量にそれぞれ変えた。結果を表4に示す。なお、表4には実施例18も再掲する。表4において、実施例／共重合体欄の数字は実施例の番号およびブロック共重合体の番号の両方を表している。

[0100] [表4] 式(1)の X^1 が $-O-$ 、 R^1 がエチレン、 Y^1 が $-NHCOO-$ 、 R^3 が水素である構成単位を含む構成単位からなるブロック、かつ、他のブロックがポリメチルアクリレートであるブロック共重合体

実施例／ 共重合体	r	α	R^2	Mw	Mw/Mn
18	0.2	0.8	$n-C_8H_{17}-$	48500	1.85
19	0.2	0.8	$n-C_{12}H_{25}-$	55500	1.81
20	0.2	0.8	$n-C_{16}H_{33}-$	48400	2.11

[0101] [実施例21]

ブロック共重合体21（式(1)の X^1 が $-O-$ 、 R^1 がエチレン、 Y^1 が $-NHCONH-$ 、 R^2 が $n-C_{18}H_{37}-$ 、 R^3 が水素である構成単位を含む構成単位からなるブロック、かつ、他のブロックがポリスチレンであるブロック共重合体）の合成

[0102] メチルアクリレートに変えスチレン2.36ml（20.6mmol）を使用した以外は、実施例1と同様にブロック共重合体21を得た。合成したブロック共重合体21のMwは46700でMw/Mnは2.37であり、rは0.7、 α は1であった。

[0103] [実施例22] 組成物1の調製

実施例1で得たブロック共重合体1の0.25gをサンプル瓶に分取し、トルエン1.50gを加え、加熱溶解させた。この溶液にイソプロパノール0.75gを加え、濃度10重量%の重合体溶液の組成物1を得た。

[0104] [実施例23]～[実施例41] 組成物2～組成物21の調製

上記実施例で合成したブロック共重合体を用い、実施例22と同様に、濃度約10重量%の重合体溶液である組成物2～組成物21を調製した（表5）。このとき、架橋剤およびウレタン化触媒の各化合物は、重合体溶液を調

製後、組成物に対して表 5 記載の各添加量で添加した。添加は室温で行った。
表 5 には実施例 2 2 も再掲する。

[0105] [表 5] 調製した組成物

実施例	組成物	ブロック共重合体	架橋剤／添加量
2 2	1	1	なし
2 3	2	2	なし
2 4	3	3	なし
2 5	4	4	なし
2 6	5	5	なし
2 7	6	6	なし
2 8	7	7	1, 6-ジアミノヘキサン／1 ・ 2 m g
2 9	8	8	1, 6-ジアミノヘキサン／1 ・ 2 m g
3 0	9	9	なし
3 1	1 0	1 0	なし
3 2	1 1	1 1	なし
3 3	1 2	1 2	なし
3 4	1 3	1 3	なし
3 5	1 4	1 4	なし
3 6	1 5	1 6	なし
3 7	1 7	1 7	なし
3 8	1 8	1 1	ヘキサメチレンジイソシアネート／5 0 m g オルガチックス（登録商標） Z C-1 5 0／5 m g
3 9	1 9	1 2	ヘキサメチレンジイソシアネート／5 0 m g オルガチックス（登録商標） Z C-1 5 0／5 m g
4 0	2 0	1 9	なし
4 1	2 1	2 1	なし

[0106] [実施例 4 2] 測定用物品の作製 1 と接触角測定

基材としてガラス基板に、組成物 1 をスピンコートした。このときガラス基板の回転数は、1 0 0 0 r p mであった。このガラス基板をホットプレート上、1 2 0℃で1 5 分加熱し、溶媒を除去し、本発明のブロック共重合体からなる膜を得た。該膜サンプルには塗布漏れによる穴などはなく、きれいな膜の状態で、基材であるガラス基板に対して塗布性および密着性に優れる

ものであった。段差計で観察したガラス基板上に作製された膜の写真を図 1 に示す。該サンプルの膜厚は、 $1.61\ \mu\text{m}$ であった。また、該サンプルのヘキサデカンの接触角は、 38.5 度であった。このようにして、本発明のブロック共重合体と溶媒を含む組成物が基材であるガラス基板に塗布され、溶媒が除去されてなる、本発明の物品を作製し、この測定用物品を用いて接触角を測定した。

[0107] [実施例 4 3] ～ [実施例 6 1]

組成物 1 を以下の表に示す組成物に代え、実施例 4 2 と同様にして、ガラス基板上に膜サンプルを作製した。物性測定の結果を以下の表に示す。表 5 には、実施例 4 2 の結果を再掲する。なお、実施例 4 3 ～ 実施例 6 1 の膜サンプルについても、実施例 4 2 と同様に塗布漏れによる穴などはなく、きれいな膜の状態で、基材であるガラス基板に対して塗布性および密着性に優れるものであった。

[0108] [表 6] 作製した物品と接触角測定

実施例	組成物	ヘキサデカンの接触角／度	膜の状態	膜厚／ μm
4 2	1	4 1. 6	良	1. 6 1
4 3	2	3 8. 5	良	1. 3 8
4 4	3	4 4. 6	良	1. 3 3
4 5	4	4 2. 3	良	1. 5 8
4 6	5	4 1. 1	良	1. 5 8
4 7	6	4 4. 8	良	1. 4 3
4 8	7	4 2. 0	良	1. 5 5
4 9	8	4 5. 1	良	1. 3 8
5 0	9	3 9. 1	良	1. 3 6
5 1	1 0	4 1. 0	良	1. 5 5
5 2	1 1	4 5. 3	良	1. 4 8
5 3	1 2	4 4. 2	良	1. 6 7
5 4	1 3	4 3. 6	良	1. 4 5
5 5	1 4	4 6. 7	良	1. 3 8
5 6	1 6	4 1. 8	良	1. 3 2
5 7	1 7	4 3. 5	良	1. 5 6
5 8	1 8	3 2. 4	良	1. 3 2
5 9	1 9	3 5. 5	良	1. 2 8
6 0	2 0	3 5. 8	良	1. 2 7
6 1	2 1	4 6. 2	良	1. 7 5

[0109] [比較例 1]

特開 2022-159191 号公報の合成例 1 と同様にして、式 (1) の X^1 が O、 R^1 がエチレン、 Y^1 が $-NHCONH-$ 、 R^2 が $n-C_{12}H_{25}$ 、 R^3 が水素の構成単位のみからなる重合体（単独重合体）を得た。該重合体を、実施例 22 と同様にして重合体溶液とした（単独重合体組成物）。該組成物を用い、実施例 42 と同様にしてガラス基板に塗布した後、溶媒を除去して膜を得た。この膜サンプルを観察した結果、塗布漏れによる直径約 $100\mu m$ 程のガラス基板まで達する深さの穴およびより小径の浅い穴が存在し、基材であるガラス基板に対して塗布性および密着性に劣るものであった。ガラス基板上に作製された膜の写真を図 2 に示す。該サンプルの膜厚は、 $1.81\mu m$ であった。また、該サンプルのヘキサデカンの接触角は、 43.4 度であった。

[0110] [比較例 2]

2-（3- n -ドデシルウレイド）エチルアクリレートのみモノマーに代えて、2-（3- n -ドデシルウレイド）エチルアクリレートおよびメチルアクリレートを、それぞれ 2 : 8 のモル比で混合したモノマー混合物を用いた以外は、比較例 1 と同様にして、式 (1) の X^1 が O、 R^1 がエチレン、 Y^1 が $NHCONH$ 、 R^2 が $n-C_{12}H_{25}$ 、および式 (2) の R^3 が H、 R^{10} が式 (20)、 X^{11} が O、 R^{11} が CH_3 のランダム共重合体（ランダム共重合体）を得た。該ポリマーを、実施例 22 と同様にしてポリマー溶液とした（ランダム共重合体組成物）。該組成物を用い、実施例 42 と同様にしてガラス基板に塗布した。この膜サンプルを観察した結果、実施例 42 の図 1 と同様に塗布漏れによる穴などはなく、きれいな膜の状態であり、該サンプルの膜厚は、 $2.27\mu m$ であった。一方、該サンプルのヘキサデカンの接触角は、 34.1 度であり撥液性に劣るものであった。

[0111] [実施例 62] 測定用物品の作製 2 と接触角測定

実施例 47 で得た組成物 6 を、室温で一晩放置したところ、ブロック共重合体の会合体の沈殿が発生した。この沈殿が生じた組成物を基材としてガラ

ス基板に滴下し、室温で1時間放置したところ、凹凸面のある膜サンプル55が得られた。該サンプルのヘキサデカンの接触角を実施例42と同様な方法で測定した結果、87.7度であった。

[0112] [実施例63] および [実施例64] 測定用物品の作製3と接触角測定

基材としてろ紙に実施例44で得た組成物3または実施例47で得た組成物6を含浸させ、それぞれオーブン中120℃で15分加熱し、溶媒を除去した。これらろ紙サンプル56およびサンプル57のヘキサデカンの接触角を実施例42と同様な方法で測定した結果、64.7および62.2度であった。

[0113] [実施例65] および [実施例66] 測定用物品の作製4と接触角測定

基材として不織布に実施例44で得た組成物3または実施例47で得た組成物6を含浸させ、それぞれオーブン中100℃で15分加熱し、溶媒を除去した。これら不織布サンプル58およびサンプル59のヘキサデカンの接触角を実施例42と同様な方法で測定した結果、60.1および66.5度であった。

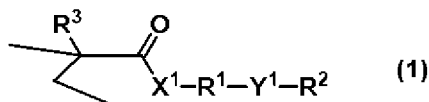
[0114] 本発明の実施例と比較例との比較で明らかなように、本発明のブロック共重合体を用いて作製された膜は、高い撥液特性を有すると同時に、塗布対象物に対して高い塗布性および密着性を有する事が分かる。

産業上の利用可能性

[0115] 本発明のブロック共重合体を含む組成物からなる材料を用いて作製される膜などの物品は、材料中にフッ素を極力有しない材料にもかかわらず、高い撥液性能を有する。同時に塗布対象物に対して塗布性および密着性にも優れる。本発明の技術は、環境負荷の低減に貢献し、産業上非常に有用である。

請求の範囲

- [請求項1] ブロック共重合体であり、ブロックの一つが式（１）で表される構成単位を含む構成単位からなるブロックであり、このブロックを構成する構成単位の存在比がモル比で、ブロック共重合体全体を構成する構成単位に対して 0.05～0.7 である、ブロック共重合体。

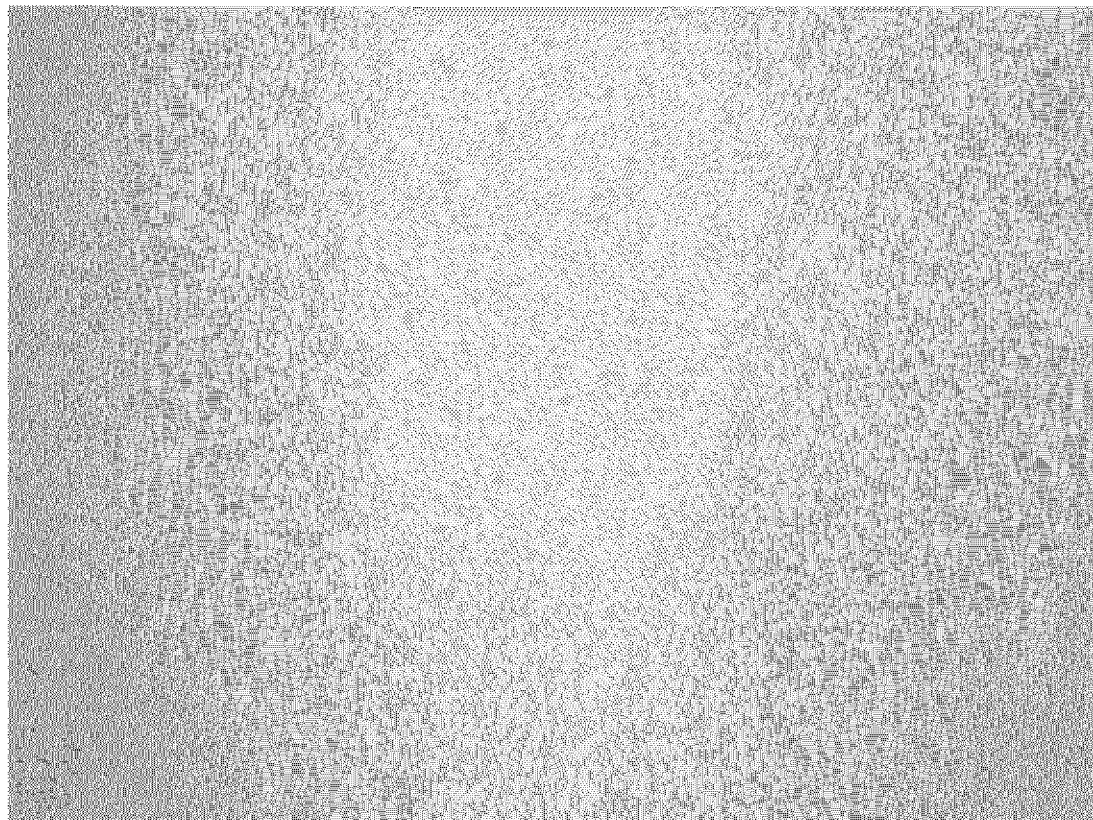


（式中、 X^1 は $-O-$ または $-NH-$ であり、 R^1 は炭素数 2～12 のアルキレンまたはフェニレンであり、 Y^1 は $-NHCOO-$ または $-NHCONH-$ であり、 R^2 は炭素数 6～30 の直鎖、炭素数 6～30 の分岐、または炭素数 6～30 の環状の炭化水素基であり、この炭化水素基中には $-O-$ または不飽和結合を含んでもよく、この炭化水素基中、 Y^1 から 2 つ以上離れた炭素上の水素はフッ素で置き換えられてもよく、 R^3 は水素またはメチルである。）

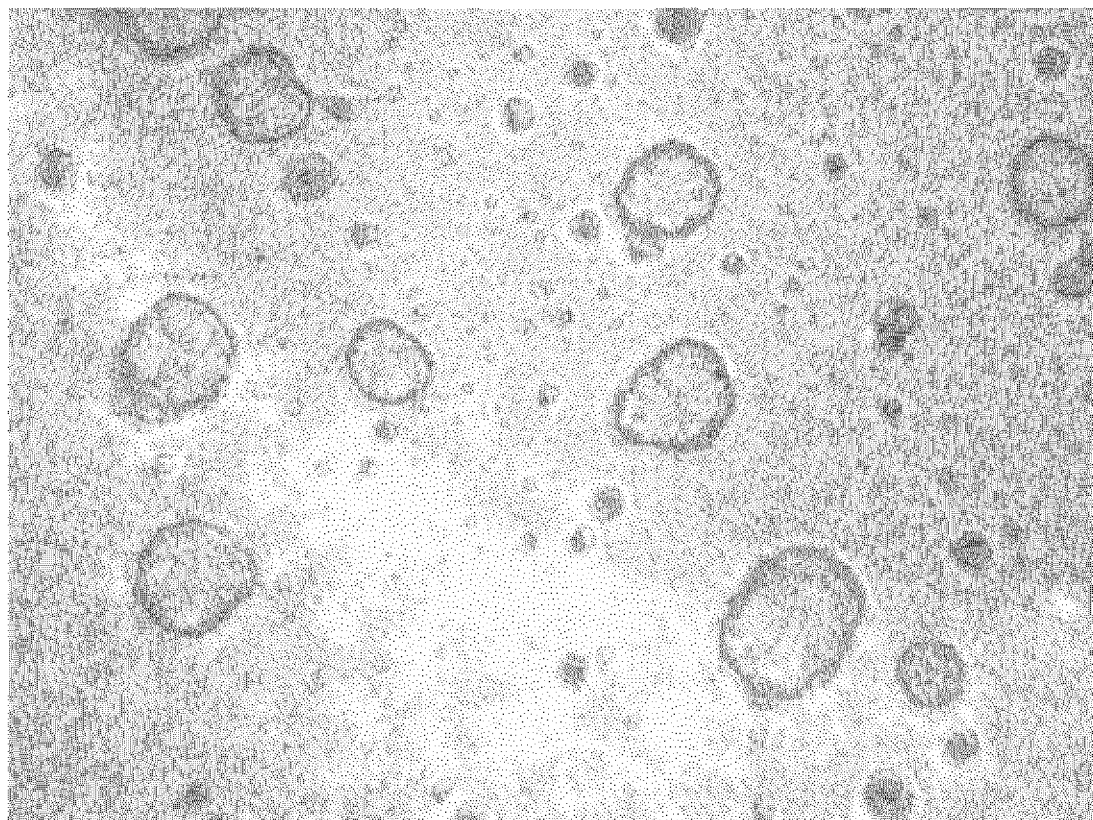
- [請求項2] R^3 が水素である、請求項 1 に記載のブロック共重合体。
- [請求項3] Y^1 が $-NHCONH-$ である、請求項 1 に記載のブロック共重合体。
- [請求項4] R^2 が炭素数 6～30 のフッ素を含まないアルキルである、請求項 1 に記載のブロック共重合体。
- [請求項5] 他のブロックとして、（メタ）アクリル酸エステルからなるブロックを含む、請求項 1 に記載のブロック共重合体。
- [請求項6] 請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のブロック共重合体と溶媒とを含む、組成物。
- [請求項7] ブロック共重合体の会合体の沈殿物を含む、請求項 6 に記載の組成物。
- [請求項8] 請求項 6 に記載の組成物が基材に塗布され、溶媒が除去されてなる、物品。
- [請求項9] 請求項 7 に記載の組成物が基材に塗布され、溶媒が除去されてなる

、物品。

【図1】



【図2】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/017799

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C09D 153/00**(2006.01)i; **C08F 8/00**(2006.01)i; **C08F 220/10**(2006.01)i; **C09D 133/14**(2006.01)i

FI: C09D153/00; C09D133/14; C08F220/10; C08F8/00

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)

C09D153/00; C08F8/00; C08F220/10; C09D133/14

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2020/067448 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 02 April 2020 (2020-04-02) claims 1-15, paragraphs [0001]-[0005], [0020]-[0095], [0162]-[0231]	1-9
Y	WO 2020/196373 A1 (NOF CORPORATION) 01 October 2020 (2020-10-01) claims 1-8, paragraphs [0001]-[0010], [0017]-[0057], [0058]-[0074]	1-9
Y	JP 2022-159191 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 17 October 2022 (2022-10-17) claims 1-14, paragraphs [0001]-[0007], [0023]-[0107], [0108]-[0137]	1-9

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

* Special categories of cited documents:

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

“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

13 June 2024

Date of mailing of the international search report

25 June 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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/017799

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2020/067448	A1	02 April 2020	US	2021/0214545	A1	
				claims			
				JP	2022-82566	A	
				EP	3858881	A1	
				EP	4177396	A1	
				CN	112437783	A	
				CN	116396451	A	
WO	2020/196373	A1	01 October 2020	CN	112996663	A	
JP	2022-159191	A	17 October 2022	EP	4317213	A1	
				claims			
				WO	2022/211135	A1	
				CN	117043200	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C09D 153/00(2006.01)i; C08F 8/00(2006.01)i; C08F 220/10(2006.01)i; C09D 133/14(2006.01)i

FI: C09D153/00; C09D133/14; C08F220/10; C08F8/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

C09D153/00; C08F8/00; C08F220/10; C09D133/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1922 - 1996年

日本国公開実用新案公報

1971 - 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

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）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2020/067448 A1（ダイキン工業株式会社）02.04.2020（2020 - 04 - 02） 請求項1 - 15、[0001] - [0005]、[0020] - [0095]、[0162] - [0231]	1 - 9
Y	WO 2020/196373 A1（日油株式会社）01.10.2020（2020 - 10 - 01） 請求項1 - 8、[0001] - [0010]、[0017] - [0057]、[0058] - [0074]	1 - 9
Y	JP 2022-159191 A（ダイキン工業株式会社）17.10.2022（2022 - 10 - 17） 請求項1 - 14、[0001] - [0007]、[0023] - [0107]、[0108] - [0137]	1 - 9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの

“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

“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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

“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13.06.2024

国際調査報告の発送日

25.06.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)

〒100-8915

日本国

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

橋本 栄和 4Z 8620

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

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/JP2024/017799

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2020/067448	A1	02.04.2020	US	2021/0214545	A1	
				請求項			
				JP	2022-82566	A	
				EP	3858881	A1	
				EP	4177396	A1	
				CN	112437783	A	
				CN	116396451	A	
WO	2020/196373	A1	01.10.2020	CN	112996663	A	
JP	2022-159191	A	17.10.2022	EP	4317213	A1	
				請求項			
				WO	2022/211135	A1	
				CN	117043200	A	