

(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
2017年11月23日(23.11.2017)



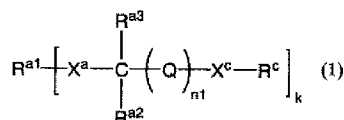
(10) 国際公開番号

WO 2017/200105 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 283/00 (2006.01) *C08L 51/08* (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) *C09D 5/16* (2006.01)
C08G 65/331 (2006.01) *C09D 171/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/018937
- (22) 国際出願日: 2017年5月19日(19.05.2017)
- (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 2016-100767 2016年5月19日(19.05.2016) JP
- (71) 出願人: ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センタービル Osaka (JP), 国立大学法人大阪大学 (OSAKA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 澁谷 祥太 (SHIBUTANI, Shouta); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP), 足達 健二 (ADACHI, Kenji); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP), 青島 貞人 (AOSHIMA, Sadahito); 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所 (SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜T N Kビル Osaka (JP).

(54) Title: FLUORINE-CONTAINING COPOLYMER

(54) 発明の名称: フッ素含有共重合体



(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a novel fluorine-containing copolymer which enables the achievement of an antifouling coating material composition and the like. The purpose is achieved by a fluorine-containing copolymer represented by formula (1). (In the formula, R^{a1} represents a monovalent or divalent group containing a perfluoropolyether group; X^a represents -O-, a phenylene group, -N(-R^E)- (wherein R^E represents an organic group) or a carbazolylene group; R^{a2} represents a hydrogen atom or an alkyl group; R^{a3} represents a hydrogen atom or an alkyl group; each Q independently represents a constituent unit having a functional group selected from substituent group A, or a constituent unit having no functional group selected from substituent group A; R^c represents a group containing a perfluoropolyether group, an organic group which may have a functional group selected from substituent group A, or a hydrogen atom; X^c represents -O-, -S-, -NH- or a single bond; k represents 1 or 2; n1 represents a repetition number that is 1 or more; and substituent group A is composed of a hydroxyl group, a thiol group, an epoxy group, an amino group, an alkylamino group, a dialkylamino group, a triazole group and precursor groups of these groups. In this connection, at least one of R^{a2} and R^{a3} is an alkyl group; and in cases where R^c is not an organic group having a functional group selected from substituent group A, at least one Q is a constituent unit having a functional group selected from substituent group A.)

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

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

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約 : 本発明は、防汚塗料組成物等の提供を可能とする新たなフッ素含有共重合体の提供を目的とする。前記課題は、式(1) : [式中、 R^{a1} は、ペルフルオロポリエーテル基を含有する1価、又は2価の基を表す。 X^a は、 $-O-$ 、フェニレン、 $-N(-R^E)-$ (R^E は有機基を表す。)、又はカルバゾリレンを表す。 R^{a2} は、水素原子、又はアルキル基を表す。 R^{a3} は、水素原子、又はアルキル基を表す。Qは、各出現において、それぞれ独立して、置換基群Aより選択される官能基を有する構成単位、又は置換基群Aより選択される官能基を有さない構成単位を表す。 R^c は、ペルフルオロポリエーテル基を含有する基、又は置換基群Aより選択される官能基を有していてもよい有機基又は水素原子を表す。 X^c は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、又は単結合を表す。kは1、又は2を表す。n1は、1以上の繰り返し数を表す。置換基群Aは、水酸基、チオール基、エポキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、及びトリアゾール基、並びにこれらの前駆体基からなる。但し、 R^{a2} 、及び R^{a3} の少なくとも一方はアルキル基である。 R^c が置換基群Aより選択される官能基を有する有機基でない場合、少なくとも1個のQは、置換基群Aより選択される官能基を有する構成単位である。] で表されるフッ素含有共重合体によって解決される。

明 細 書

発明の名称： フッ素含有共重合体

技術分野

[0001] 本発明は、フッ素含有共重合体等に関する。

背景技術

[0002] 従来、物品の防汚技術として、例えば、（１）物品の表面を高度に疎水性（撥水性、及び／又は撥油性）とする方法、（２）物品の表面を高度に親水化する方法、（３）物品の表面に光触媒を添加する方法、（４）物品の表面の塗膜表面をミクロ相分離構造にして、親水性汚れ、及び／又は疎水性汚れが付着しないようにする方法、及び（５）物品に防汚塗料を適用する方法等が知られている。

当該防汚塗料として、例えば、特許文献１では、親水性材料（Ａ）と塗料用疎水性ポリマー（Ｂ）と該塗料用疎水性ポリマー用の有機溶剤（Ｃ）と他の有機溶剤（Ｄ）とからなり、該他の有機溶剤（Ｄ）が該塗料用疎水性ポリマー用の有機溶剤（Ｃ）の沸点よりも５℃以上高い高沸点有機溶剤であり、さらに該親水性材料（Ａ）／疎水性ポリマー（Ｂ）の割合が１／９９～５０／５０（質量％比）である防汚塗料組成物が提案されている。

しかし、なお、新たな防汚塗料組成物の提供が求められている。

[0003] 一方、特許文献２には、特定の官能基を有する構成単位を有するフッ素含有共重合体が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特開２００６－０８３３８３号公報

特許文献２：国際公開第２０１３／１１５３８０号パンフレット

発明の概要

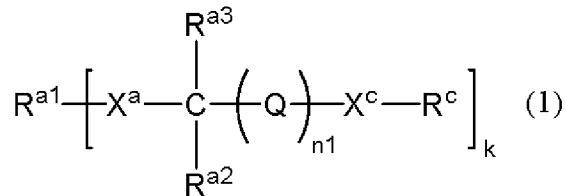
発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、防汚塗料組成物等の提供を可能とする新たなフッ素含有共重合体の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、鋭意検討の結果、式(1)：

[化1]



[式中、

R^{a1} は、ペルフルオロポリエーテル基を含有する1価、又は2価の基を表す。
 k は1、又は2を表す。

X^a は、 $-O-$ 、フェニレン、 $-N(-R^E)-$ (R^E は、有機基を表す。)、又はカルバゾリレンを表す。

R^{a2} は、水素原子、又はアルキル基を表す。

R^{a3} は、水素原子、又はアルキル基を表す。

Q は、各出現において、それぞれ独立して、置換基群Aより選択される官能基を有する構成単位、又は置換基群Aより選択される官能基を有さない構成単位を表す。

R^c は、ペルフルオロポリエーテル基を含有する基、又は置換基群Aより選択される官能基を有していてもよい有機基、又は水素原子を表す。

X^c は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、又は単結合を表す。

$n1$ は、1以上の繰り返し数を表す。

置換基群Aは、ハロゲン原子、ビニルエーテル基、ビニルエステル基、水酸基、エポキシ基、チオール基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アジド基、リン酸含有基、カルボキシル基、イミダゾリル基、トリアゾリル基、及びテトラゾリル基、並びにこれらの前駆体基からなる。

但し、

R^{a2}及びR^{a3}の少なくとも一方はアルキル基であり、
R^cが置換基群Aより選択される官能基を有する有機基でない場合、少なくとも1個のQは、置換基群Aより選択される官能基を有する構成単位である。

]

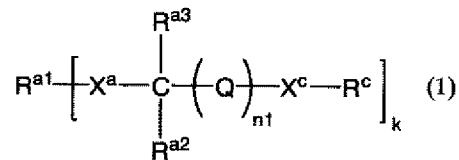
で表されるフッ素含有共重合体が、優れた撥油及び撥水性と、汎用溶剤（フッ素非含有有機溶媒）への高い溶解性とを兼ね備えることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0007] すなわち、本発明は、次の態様を含む。

[0008] 項1.

式(1) :

[化2]



[式中、

R^{a1}は、ペルフルオロポリエーテル基を含有する1価、又は2価の基を表す。
。

X^aは、-O-、フェニレン、-N(-R^E)- (R^Eは有機基を表す。)、又はカルバゾリレンを表す。

R^{a2}は、水素原子、又はアルキル基を表す。

R^{a3}は、水素原子、又はアルキル基を表す。

Qは、各出現において、それぞれ独立して、置換基群Aより選択される官能基を有する構成単位、又は置換基群Aより選択される官能基を有さない構成単位を表す。

R^cは、(1) ペルフルオロポリエーテル基を含有する基、(2) 置換基群Aより選択される官能基を有していてもよい有機基、(3) 水素原子、又は(4) メチル基を表す。

X^cは、-O-、-S-、-NH-、又は単結合を表す。

k は 1、又は 2 を表す。

n 1 は、1 以上の繰り返し数を表す。

置換基群 A は、ハロゲン原子、ビニルエーテル基、ビニルエステル基、水酸基、エポキシ基、チオール基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アジド基、リン酸含有基、カルボキシル基、イミダゾリル基、トリアゾリル基、及びテトラゾリル基、並びにこれらの前駆体基からなる。

但し、

R^{a2} 、及び R^{a3} の少なくとも一方はアルキル基である。

R^c が置換基群 A より選択される官能基を有する有機基でない場合、少なくとも 1 個の Q は、置換基群 A より選択される官能基を有する構成単位である。

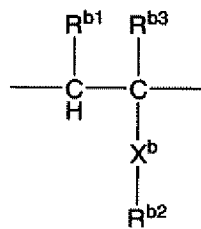
]

で表されるフッ素含有共重合体。

項 2.

Q は、式：

[化3]



[式中、

R^{b1} は、各出現において、それぞれ独立して、水素原子、又はアルキル基を表す。

R^{b2} は、各出現において、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基群 A より選択される官能基を有していてもよい有機基を表す。

R^{b3} は、水素原子、又はアルキル基を表す。

X^b は、 $-\text{O}-$ 、フェニレン、 $-\text{N}(-R^E)-$ (R^E は有機基を表す。)、又はカルバゾリレンを表す。

但し、

R^{b2} が水素原子である場合、 X^b はフェニレンである。]

で表される構成単位である項1に記載のフッ素含有共重合体。

項3.

R^{a1} で表されるペルフルオロポリエーテル基を含有する1価、又は2価の基におけるペルフルオロポリエーテル基の数平均分子量は、それぞれ約1000以上である項1又は2に記載のフッ素含有共重合体。

項4.

R^{a1} で表されるペルフルオロポリエーテル基を含有する基におけるペルフルオロポリエーテル基は、式： $-(C_p F_{2p} O)_n-$

[式中、

p は、各出現において、それぞれ独立して、1～6の整数である。

n は、繰り返し数を表す。]

で表される部分を有する項1～3のいずれか1項に記載のフッ素含有共重合体。

項5.

R^{a1} は、

式： $X^{ra}-(C_p F_{2p} O)_{na}-Y^{ra}-L^a-$ (a1)

[式中、

X^{ra} は、フッ素、又は $Rf-O-$ (Rf は、炭素数1～8のペルフルオロアルキル基を表す。)を表す。

p は、各出現において、それぞれ独立して、1～6の整数を表す。

na は、1～1000である繰り返し数を表す。

Y^{ra} は、炭素数1～6のペルフルオロアルキレン鎖を表す。

L^a は、リンカーを表す。]

で表される1価の基である

項4に記載のフッ素含有共重合体。

項6.

式(a1)中の式： $(C_p F_{2p} O)_{na}$ で表される部分は、 $-CF_2-CF_2-$

$\text{CF}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-$ 、及び $-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-$ からなる群より選択される1種以上の構成単位からなる項5に記載のフッ素含有共重合体。

項7.

式： $(\text{C}_p\text{F}_{2p}\text{O})_{n_a}$ で表される部分は、 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-$ からなり、かつ

Y^{ra} は、 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ である

項6に記載のフッ素含有共重合体。

項8.

式： $(\text{C}_p\text{F}_{2p}\text{O})_{n_a}$ で表される部分は、 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-$ 、及び $-\text{CF}_2-\text{O}-$ からなり、かつ

Y^{ra} は、 $-\text{CF}_2-$ である

項6に記載のフッ素含有共重合体。

項9.

式： $(\text{C}_p\text{F}_{2p}\text{O})_{n_a}$ で表される部分は、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{O}-$ からなり、かつ

Y^{ra} は、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ である

項6に記載のフッ素含有共重合体。

項10.

式： $(\text{C}_p\text{F}_{2p}\text{O})_{n_a}$ で表される部分は、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{O}-$ 、及び $-\text{CF}_2-\text{O}-$ からなり、かつ

Y^{ra} は、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ である

項6に記載のフッ素含有共重合体。

項11.

L^a は、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ である

項5～10のいずれか1項に記載のフッ素含有共重合体。

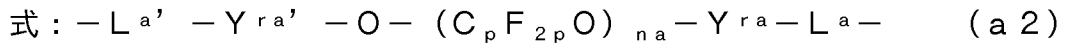
項12.

L^a は、 $-\text{CH}_2-$ である

項5～10のいずれか1項に記載のフッ素含有共重合体。

項13.

R^{a1} は、



[式中、

$L^{a'}$ 、及び L^a は、それぞれ独立して、リンカーを表す。

$Y^{ra'}$ 、及び Y^{ra} は、それぞれ独立して、炭素数1～6のペルフルオロアルキレン鎖を表す。

p は、各出現において、それぞれ独立して、1～6の整数を表す。

na は、1～1000である繰り返し数を表す。]

で表される2価の基である

項4に記載のフッ素含有共重合体。

項14.

式(a2)中の式： $(C_p F_{2p} O)_{na}$ で表される部分は、それぞれ独立して、 $-CF_2-CF_2-CF_2-O-$ 、 $-CF(-CF_3)-CF_2-O-$ 、 $-CF_2-O-$ 、 $-CF_2-CF_2-O-$ 、及び $-CF(-CF_3)-O-$ からなる群より選択される1種以上の構成単位からなる

項13に記載のフッ素含有共重合体。

項15.

$Y^{ra'}$ は、 $-CF_2-CF_2-$ であり、

式： $(C_p F_{2p} O)_{na}$ で表される部分は、 $-CF_2-CF_2-CF_2-O-$ からなり、かつ

Y^{ra} は、 $-CF_2-CF_2-$ である

項13に記載のフッ素含有共重合体。

項16.

$Y^{ra'}$ は、 $-CF_2-$ であり、

式： $(C_p F_{2p} O)_{na}$ で表される部分は、 $-CF_2-CF_2-O-$ 、及び $-CF_2-O-$ からなり、かつ

Y^{ra} は、 $-CF_2-$ である

項13に記載のフッ素含有共重合体。

項17.

$Y^{ra'}$ は、 $-CF(-CF_3)-$ であり、

式： $(C_pF_{2p}O)_{na}$ で表される部分は、 $-CF(-CF_3)-CF_2-O-$ からなり、かつ

Y^{ra} は、 $-CF(-CF_3)-$ である

項13に記載のフッ素含有共重合体。

項18.

$Y^{ra'}$ は、 $-CF(-CF_3)-$ であり、

式： $(C_pF_{2p}O)_{na}$ で表される部分は、 $-CF(-CF_3)-CF_2-O-$ 、及び $-CF_2-O-$ からなり、かつ

Y^{ra} は、 $-CF(-CF_3)-$ である項13に記載のフッ素含有共重合体。

項19.

R^{a1} で表されるペルフルオロポリエーテル基を含有する基におけるペルフルオロポリエーテル基は、

式： $-L^{a'}-Y^{ra'}-(OC_{p'}F_{2p'})_{na'}-O-Rf-O-(C_pF_{2p}O)_{na}-Y^{ra}-L^a-$ (a2')

[式中、

$L^{a'}$ 、及び L^a は、それぞれ独立して、リンカーを表す。

$Y^{ra'}$ 、及び Y^{ra} は、それぞれ独立して、炭素数1～6のペルフルオロアルキレン鎖を表す。

na' 、及び na は、それぞれ独立して、1～1000である繰り返し数を表す。

Rf は、ペルフルオロアルキレン鎖を表す。]

で表される2価の基である

項4に記載のフッ素含有共重合体。

項20.

$Y^{ra'}$ は、 $-CF(-CF_3)-$ であり、

式： $(OC_{p'}F_{2p'})_{na'}$ で表される部分は、 $-O-CF_2-CF(-CF_3)-$ からなり、

R^f は、炭素数 1～8 のペルフルオロアルキレン鎖であり、

式： $(C_pF_{2p}O)_{na}$ で表される部分は、 $-CF(-CF_3)-CF_2-O-$ であり、かつ

Y^{ra} は、 $-CF(-CF_3)-$ である

項 19 に記載のフッ素含有共重合体。

項 21.

$L^{a'}$ は、 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-$ であり、かつ

L^a は、 $-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ である

項 13～20 のいずれか 1 項に記載のフッ素含有共重合体。

項 22.

$L^{a'}$ は、 $-CH_2-$ であり、かつ

L^a は、 $-CH_2-$ である

項 13～20 のいずれか 1 項に記載のフッ素含有共重合体。

項 23.

R^c は、置換基群 A より選択される官能基を有する有機基でなく、かつ

少なくとも 1 個の Q は、置換基群 A より選択される官能基を有する構成単位である

項 2～22 のいずれか 1 項に記載のフッ素含有共重合体。

項 24.

Q における、置換基群 A より選択される官能基は、水酸基である項 23 に記載のフッ素含有共重合体。

項 25.

前記置換基群 A より選択される官能基を有する有機基は、当該官能基がリンカーを介して X^b に結合する基であり、かつ

当該リンカーは、式：

- (CHR^ν)_n—、
- (CHR^ν)_n—O—、
- (CHR^ν)_n—O—(CHR^ν)_n—、又は
- (CHR^ν)_n—O—(CHR^ν)_n—O—

[当該各式中、

nは、各出現において、それぞれ独立して、1～40の整数である繰り返し数を表す。

R^νは、各出現において、それぞれ独立して、水素、又はメチル基を表す。]

で表されるリンカー

である項23又は24に記載のフッ素含有共重合体。

項26.

R[○]は、水素原子である項23～25のいずれか1項に記載のフッ素含有共重合体。

項27.

R[○]は、メチル基である項23～25のいずれか1項に記載のフッ素含有共重合体。

項28.

R[○]は、置換基群Aより選択される官能基を有する有機基である項1～25のいずれか1項に記載のフッ素含有共重合体。

項29.

R[○]は、水酸基を有する基である項28に記載のフッ素含有共重合体。

項30.

項1～29のいずれか1項に記載のフッ素含有共重合体、及び前記置換基群Aより選択される官能基との反応性を有する基を有する化合物を含有する組成物。

項31.

塗料用である項30に記載の組成物。

項32.

項 3 1 に記載の組成物から形成された塗膜を含有する物品。

項 3 3 .

表面改質用である、項 1 ～ 2 9 のいずれか 1 項に記載のフッ素含有共重合体。

項 3 4 .

表面改質用である項 3 0 に記載の組成物。

項 3 5 .

(1) 項 1 ～ 2 9 のいずれか 1 項に記載のフッ素含有共重合体に由来する構成単位、及び

(2) 前記置換基群 A より選択される官能基との反応性をそれぞれ有する基を有する化合物に由来する構成単位を含有するポリマー。

項 3 6 .

項 3 5 に記載のポリマーを含有する物品。

発明の効果

[0009] 本発明のフッ素含有共重合体は、防汚塗料組成物等の提供を可能とする。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]防汚性試験（油性インキのふき取り）のふき取り後のサンプルの写真である。

発明を実施するための形態

[0011] 1.用語

本明細書中の記号及び略号は、特に限定のない限り、本明細書の文脈に沿い、本発明が属する技術分野において通常用いられる意味に理解できる。

本明細書中、語句「含有する」は、語句「から本質的になる」、及び語句「からなる」を包含することを意図して用いられる。

[0012] 本明細書中、特に記載が無い限り、数値範囲は、その両端の数値が当該範囲に含まれることを意図して用いられる。

[0013] 本明細書中、「結合すること」は、共有結合すること、イオン結合するこ

と、静電結合すること、及び吸着することを包含する。

本明細書中、用語「反応性」(reactivity)は、「吸着性」(adsorptivity)を包含することを意図して用いられ得る。

本明細書中、用語「反応性(の)」(reactive)は、「吸着性(の)」(adsorptive)を包含することを意図して用いられ得る。

[0014] 本明細書中、特に記載が無い限り、「ペルフルオロポリエーテル基」とは、1価、又は2価の「ペルフルオロポリエーテル基」である。当該「1価のペルフルオロポリエーテル基」は、1個以上の炭素-炭素結合にエーテル性酸素原子が挿入されたペルフルオロアルキル基を意味する。当該「2価のペルフルオロポリエーテル基」は、1個以上の炭素-炭素結合にエーテル性酸素原子が挿入されたペルフルオロアルキレン鎖を意味する。本明細書中、ペルフルオロポリエーテル基を、略号：PFPEで表す場合がある。

[0015] 本明細書中、特に記載が無い限り、「ペルフルオロアルキル基」としては、例えば、炭素数1~12(好ましくは1~6、より好ましくは1~3のペルフルオロアルキル基が挙げられる。

当該「ペルフルオロアルキル基」は、直鎖状であっても、分枝鎖状であってもよいが、好ましくは、直鎖状である。

また、当該「ペルフルオロアルキル基」は、アルキル基の全ての水素原子がフッ素原子で置換された基であってもよく、アルキル基の末端の1個の水素原子以外の全ての水素原子がフッ素原子で置換された基であってもよいが、特に記載の無い限り、好ましくは、アルキル基の全ての水素原子がフッ素原子で置換された基である。

[0016] 本明細書中、「ペルフルオロアルキレン鎖」は、アルキレン鎖の全ての水素原子がフッ素原子で置換された基である。特に記載が無い限り、「ペルフルオロアルキレン鎖」としては、例えば、炭素数1~12(好ましくは1~6、より好ましくは1~3)のペルフルオロアルキレン鎖が挙げられる。

当該「ペルフルオロアルキレン鎖」は、直鎖状であっても、分枝鎖状であってもよいが、好ましくは、直鎖状である。

[0017] 本明細書中、特に記載が無い限り、「アルキル基」としては、例えば、炭素数1～12（好ましくは1～6、より好ましくは1～3、更に好ましくは1）のアルキル基（例、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基）が挙げられる。当該「アルキル基」は、直鎖状であっても、分枝鎖状であってもよいが、好ましくは、直鎖状である。

[0018] 本明細書中、特に記載が無い限り、「アルキレン鎖」としては、例えば、炭素数1～12（好ましくは1～6；より好ましくは1、2、又は3）の、直鎖状、又は分枝鎖状のアルキレン鎖が挙げられる。

[0019] 本明細書中、特に記載が無い限り、「アルカノイル基」としては、例えば、炭素数2～13（好ましくは2～7、より好ましくは2～4、更に好ましくは2）のアルカノイル基が挙げられる。

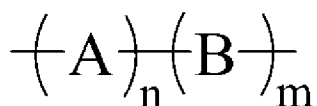
「アルカノイル基」は、一般式： RCO- （Rは、アルキル基を表す。）で表される基である。

当該「アルカノイル基」は、直鎖状であっても、分枝鎖状であってもよいが、好ましくは、直鎖状である。

[0020] 本明細書中、「有機基」は炭素を含有する基を意味する。

[0021] 本明細書中、次式：

[化4]



[式中、A、及びBは、独立して構成単位を表す。

n、及びmは、独立して繰り返し数（又はモル%）を表す。]

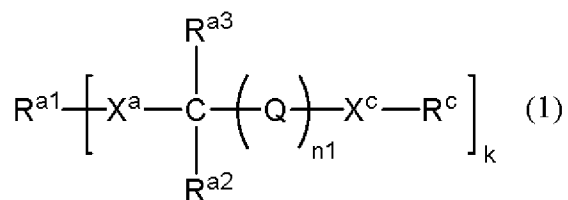
のように表記されるポリマーの構成単位A、及び構成単位Bは、それぞれ、ブロックを形成していてもよく、又は互いにランダムに結合していてもよい。

[0022] 2. フッ素含有共重合体

[0023] 本発明のフッ素含有共重合体は、

式（1）：

[化5]



で表される化合物である。

[0024] 以下に、式（1）中の記号を説明する。

[0025] 式（1）中の記号である R^{a1} は、ペルフルオロポリエーテル基を含有する、1価、又は2価の基を表す。kは1、又は2である。

[0026] R^{a1} で表される「ペルフルオロポリエーテル基を含有する基」は、好ましくは、1価の「ペルフルオロポリエーテル基」が1個のリンカーを介して結合する1価の基、又は2価の「ペルフルオロポリエーテル基」がそれぞれ1個のリンカーを介して結合する2価の基である。

[0027] 当該「ペルフルオロポリエーテル基」の数平均分子量の下限は、高い撥油性及び撥水性を得る観点からは、好ましくは約500、より好ましくは約800、更に好ましくは約1000、より更に好ましくは約1500、特に好ましくは約2000である。

[0028] ペルフルオロポリエーテル基の例は、鎖（ $(\alpha_{1-3}\beta_{1-3})_n$ ）を有する基 [ここで、当該鎖（ $(\alpha_{1-3}\beta_{1-3})_n$ ）は、2個以上の構成単位（ $\alpha_{1-3}\beta_{1-3}$ ）が連結している鎖であり、及び当該構成単位（ $\alpha_{1-3}\beta_{1-3}$ ）は、炭素数1～2のオキシペルフルオロアルキレン基の少なくとも1種からなる基（ α ）の1～3個と、炭素数3～6のオキシペルフルオロアルキレン基の少なくとも1種からなる基（ β ）の1～3個とを有する構成単位である。] を包含する。

[0029] 前記構成単位（ $\alpha_{1-3}\beta_{1-3}$ ）中の基（ α ）及び基（ β ）の順は特に限定されない。例えば、基（ α ）が2個存在する場合、2個の基（ α ）は、直接結合していてもよく、少なくとも1個の基（ β ）を介して連結していてもよい。

[0030] 前記構成単位（ $\alpha_{1-3}\beta_{1-3}$ ）の一方の端部が基（ α ）であり、他方の端部が基（ β ）である場合、前記鎖（ $(\alpha_{1-3}\beta_{1-3})_n$ ）においては、2個以上の構成単位（ $\alpha_{1-3}\beta_{1-3}$ ）が、当該構成単位間で基（ α ）と基（ β ）とが交互に配置され

るように連結していること、言い換えると、隣接する2個以上の構成単位 ($\alpha_{1-3}\beta_{1-3}$) が頭-尾構造 (ヘッド ツー テイル構造) を構成するように結合していることが好ましい。

[0031] このペルフルオロポリエーテル基の好ましい態様は、具体的には、下式 (A) で表される。

[0032]
$$Rf-O-[(Rf^1O)_{x_1}(Rf^2O)_{x_2}(Rf^3O)_{x_3}(Rf^4O)_{x_4}(Rf^5O)_{x_5}(Rf^6O)_{x_6}]_n-\beta \cdots (A)$$

[0033] ここで、式 (A) 中の記号は以下の通りである。

nは、2以上の整数である。

x_1 、及び x_2 は、それぞれ独立して0~3の整数であり；且つ x_1 及び x_2 の合計は1~3の整数である。

x_3 、 x_4 、 x_5 、及び x_6 は、それぞれ独立して0~3の整数であり；且つ x_3 、 x_4 、 x_5 、及び x_6 の合計は、1~3の整数である。

Rf^1 は、炭素数1のペルフルオロアルキレン基である。

Rf^2 は、炭素数2のペルフルオロアルキレン基である。

Rf^3 は、炭素数3のペルフルオロアルキレン基である。

Rf^4 は、炭素数4のペルフルオロアルキレン基である。

Rf^5 は、炭素数5のペルフルオロアルキレン基である。

Rf^6 は、炭素数6のペルフルオロアルキレン基である。

[0034] Rf は、炭素数1~6のペルフルオロアルキル基、又はエーテル性酸素原子を有する炭素数2~6のペルフルオロアルキル基である。

[0035] nは、1以上の整数である。nの上限は45が好ましい。nは、4~40が好ましく、5~35が特に好ましい。

[0036] 構成単位 ($\alpha\beta$) において、基 (α) 及び基 (β) の結合順序は限定されない。すなわち、基 (α) 及び基 (β) がランダムに配置されてもよく、基 (α) 及び基 (β) が交互に配置されてもよく、複数の同じ基からなるブロックの2以上が連結してもよい。

[0037] 単位 ($\alpha\beta$) としては、下記：

$(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2O)$ 、
 $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 、
 $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2O)$ 、
 $(CF_2CF_2O-CF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_2O)$ 、及び
 $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2O)$
 が例示される。

[0038] 当該「ペルフルオロポリエーテル基」の数平均分子量の上限は、汎用溶剤（フッ素非含有有機溶媒）への高い溶解性を得る観点からは、好ましくは約 100,000、より好ましくは約 50,000、更に好ましくは、約 10,000 である。

[0039] 「ペルフルオロポリエーテル基」は、好ましくは、
 式： $-(C_pF_{2p}O)_{na}-$

[式中、

p は、各出現において、それぞれ独立して、1～6の整数である。

na は、繰り返し数を表す。]

で表される部分を有する。

[0040] 式： $C_pF_{2p}O$ で表される部分は、na回の繰り返しにおいて、それぞれ独立、言い換えると、同一又は異なってもよい。

[0041] naで表される繰り返し数は、1～1000である。なお、naで表される繰り返し数は、フッ素含有共重合体における数平均値であり得る。

[0042] R^{a1} で表される「ペルフルオロポリエーテル基を含有する1価の基」として好ましくは、後記の式(a1)で表される基である。

[0043] 式： $X^{ra}-(C_pF_{2p}O)_{na}-Y^{ra}-L^{a}-$ (a1)

[式中、

X^{ra} は、フッ素、又は $Rf-O-$ （ Rf は、炭素数1～8のペルフルオロアルキル基を表す。）を表す。

p は、各出現において、それぞれ独立して、1～6の整数を表す。

na は、1～1000である繰り返し数を表す。

Y^{ra} は、炭素数1～6のペルフルオロアルキレン鎖を表す。

L^a は、リンカーを表す。]

[0044] 以下に、前記式(a1)中の記号を説明する。

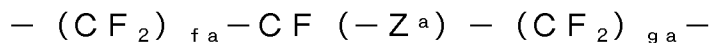
[0045] X^{ra} は、好ましくは、フッ素、又は CF_3-O- である。

[0046] p は、各出現において、それぞれ独立して、好ましくは、2～3の整数である。

[0047] 式： $(C_p F_{2p} O)_{na}$ で表される部分は、好ましくは、 $-CF_2-CF_2-$ 、 CF_2-O- 、 $-CF(-CF_3)-CF_2-O-$ 、 $-CF_2-O-$ 、 $-CF_2-CF_2-O-$ 、及び $-CF(-CF_3)-O-$ からなる群より選択される1種以上の構成単位からなる。

[0048] na は、好ましくは1～500、より好ましくは5～150である。

[0049] Y^{ra} は、好ましくは、式：



[式中、

fa 、及び ga は、それぞれ独立して、0以上の整数である繰り返し数を表す。かつ、 fa 、及び ga の合計は0～5の整数である。

Z^a は、フッ素、又は $-CF_3$ を表す。]

で表される基であり、より好ましくは、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2-CF_2-$ 、又は $-CF(-CF_3)-$ である。

[0050] 式： $-(C_p F_{2p} O)_{na}-$ で表される部分において好ましくは、

(1) 式： $(C_p F_{2p} O)_{na}$ で表される部分は、 $-CF_2-CF_2-CF_2-O-$ からなり、かつ

na は、1～1000、好ましくは5～100の繰り返し数であるか

;

(2) 式： $(C_p F_{2p} O)_{na}$ で表される部分は、 $-CF_2-O-$ 、及び $-CF_2-CF_2-O-$ からなり、かつ

na は、2～1000、好ましくは5～150の繰り返し数であるか

;

(3) 式: $(C_p F_{2p} O)_{n_a}$ で表される部分は、 $-CF(-CF_3)-CF_2-O-$ からなり、かつ

n_a は、1~1000、好ましくは5~100の繰り返し数であるか；又は

(4) 式: $(C_p F_{2p} O)_{n_a}$ で表される部分は、 $-CF(-CF_3)-CF_2-O-$ 及び $-CF_2-O-$ からなり、かつ

n_a は、2~1000、好ましくは5~150の繰り返し数である。

[0051] 式: $X^{r_a}-(C_p F_{2p} O)_{n_a}-Y^{r_a}$ で表される部分は、好ましくは、

(1) X^{r_a} は、フッ素、又は $Rf-O-$ (Rf は、炭素数1~8のペルフルオロアルキル基)、好ましくは、フッ素であり、

式: $(C_p F_{2p} O)_{n_a}$ で表される部分は、 $-CF_2-CF_2-CF_2-O-$ からなり、

n_a は、1~1000、好ましくは5~100の繰り返し数であり、かつ

Y^{r_a} は、 $-CF_2-CF_2-$ であるか；

(2) X^{r_a} は、フッ素、又は $Rf-O-$ (Rf は、炭素数1~8のペルフルオロアルキル基)、好ましくは、 CF_3-O- であり、

式: $(C_p F_{2p} O)_{n_a}$ で表される部分は、 $-CF_2-O-$ 、及び $-CF_2-CF_2-O-$ からなり、

n_a は、2~1000、好ましくは5~150の繰り返し数であり、かつ

Y^{r_a} は、 $-CF_2-$ であるか；

(3) X^{r_a} は、フッ素、又は $Rf-O-$ (Rf は、炭素数1~8のペルフルオロアルキル基)、好ましくは、 CF_3-O- であり、

式: $(C_p F_{2p} O)_{n_a}$ で表される部分は、 $-CF(-CF_3)-CF_2-O-$ からなり、

n_a は、1~1000、好ましくは5~100の繰り返し数であり、かつ

Y^{ra} は、 $-CF(-CF_3)-$ であるか；又は

(4) X^{ra} は、フッ素、又は $Rf-O-$ (Rf は、炭素数1～8のペルフルオロアルキル基)、好ましくは、 CF_3-O- であり、

式： $(C_p F_{2p} O)_{na}$ で表される部分は、 $-CF(-CF_3)-CF_2-O-$ 、及び $-CF_2-O-$ からなり、

na は、2～1000、好ましくは5～150の繰り返し数であり、かつ

Y^{ra} は、 $-CF_2-$ である。

[0052] L^a は、好ましくは、単結合、又は主鎖の原子数が1～6（より好ましくは1～5、2～5、1～4、又は2～4）であるリンカーである。

L^a は、具体的には例えば、

単結合、

$-CH_2-$ 、

$-CH_2-O-$ 、

$-CH_2-O-CH_2-$ 、

$-O-CH_2-CH_2-$ 、

$-C(=O)-O-$ 、

$-C(=O)-NH-$ 、

$-CH_2-O-C(=O)-$ 、又は

$-CH_2-(O-CH_2-CH_2)_{nk1}-$ ($nk1$ は1～10である。)

であることができる。

[0053] 本明細書中、特に意図的な記載の無い限り、このようなリンカーの方向は制限されず、当該リンカーの実際の化合物における方向は、記載方向と同方向、及び逆方向を包含する。

なかでも、好ましくは、 $-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ 、又は $-CH_2-$ である。ここで、好ましくは、これらの部分構造の記載の左端の原子がペルフルオロポリエーテル基に結合する。

[0054] R^{a1} で表される「ペルフルオロポリエーテル基を含有する1価の基」とし

て特に好ましくは、

(1) 式 (a 1) において、

X^{ra} は、フッ素であり、

式： $(C_p F_{2p} O)_{na}$ で表される部分は、 $-CF_2-CF_2-CF_2-O-$ からなり、

na は、1～1000、好ましくは5～100の繰り返し数であり、

Y^{ra} は、 $-CF_2-CF_2-$ であり、かつ

L^a は、 $-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ である基；

(2) 式 (a 1) において、

X^{ra} は、 CF_3-O- であり、

式： $(C_p F_{2p} O)_{na}$ で表される部分は、 $-CF_2-O-$ 、及び $-CF_2-CF_2-O-$ からなり、

na は、1～1000、好ましくは5～150の繰り返し数であり、

Y^{ra} は、 $-CF_2-$ であり、かつ

L^a は、 $-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ である基；

(3) 式 (a 1) において、

X^{ra} は、 CF_3-O- であり、

式： $(C_p F_{2p} O)_{na}$ で表される部分は、 $-CF(-CF_3)-CF_2-O-$ からなり、

na は、1～1000、好ましくは5～100の繰り返し数であり、

Y^{ra} は、 $-CF(-CF_3)-$ であり、かつ

L^a は、 $-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ である基；

(4) 式 (a 1) において、

X^{ra} は、 CF_3-O- であり、

式： $(C_p F_{2p} O)_{na}$ で表される部分は、 $-CF(-CF_3)-CF_2-O-$ 及び $-CF_2-O-$ からなり、

na は、1～1000、好ましくは5～150の繰り返し数であり、

Y^{ra} は、 $-CF_2-$ であり、かつ

L^a は、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ である基；

(5) 式 (a 1) において、

X^{ra} は、フッ素であり、

式： $(\text{C}_p\text{F}_{2p}\text{O})_{na}$ で表される部分は、 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-$ からなり、

na は、1～1000、好ましくは5～100の繰り返し数であり、

Y^{ra} は、 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ であり、かつ

L^a は、 $-\text{CH}_2-$ である基；

(6) 式 (a 1) において、

X^{ra} は、 $\text{CF}_3-\text{O}-$ であり、

式： $(\text{C}_p\text{F}_{2p}\text{O})_{na}$ で表される部分は、 $-\text{CF}_2-\text{O}-$ 、及び $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-$ からなり、

na は、1～1000、好ましくは5～150の繰り返し数であり、

Y^{ra} は、 $-\text{CF}_2-$ であり、かつ

L^a は、 $-\text{CH}_2-$ である基；

(7) 式 (a 1) において、

X^{ra} は、 $\text{CF}_3-\text{O}-$ であり、

式： $(\text{C}_p\text{F}_{2p}\text{O})_{na}$ で表される部分は、 $-\text{CF}(-\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{O}-$ からなり、

na は、1～1000、好ましくは5～100の繰り返し数であり、

Y^{ra} は、 $-\text{CF}(-\text{CF}_3)-$ であり、かつ

L^a は、 $-\text{CH}_2-$ である基；又は

(8) 式 (a 1) において、

X^{ra} は、 $\text{CF}_3-\text{O}-$ であり、

式： $(\text{C}_p\text{F}_{2p}\text{O})_{na}$ で表される部分は、 $-\text{CF}(-\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{O}-$ 及び $-\text{CF}_2-\text{O}-$ からなり、

na は、1～1000、好ましくは5～150の繰り返し数であり、

Y^{ra} は、 $-\text{CF}_2-$ であり、かつ

L^a は、 $-CH_2-$ である基である。

[0055] R^{a1} で表される「ペルフルオロポリエーテル基を含有する2価の基」として好ましくは、後記の式(a2)で表される基、又は式(a2')で表される基である。

[0056] 式： $-L^{a'}-Y^{ra'}-O-(C_pF_{2p}O)_{na}-Y^{ra}-L^a-$ (a2)

[式中、

$L^{a'}$ 、及び L^a は、それぞれ独立して、リンカーを表す。

$Y^{ra'}$ 、及び Y^{ra} は、それぞれ独立して、炭素数1～6のペルフルオロアルキレン鎖を表す。

p は、各出現において、それぞれ独立して、1～6の整数を表す。

na は、1～1000である繰り返し数を表す。]

で表される基

[0057] 以下に、前記式(a2)中の記号を説明する。

[0058] $L^{a'}$ 、及び L^a は、それぞれ独立して、好ましくは、単結合、又は、主鎖の原子数が1～6（より好ましくは1～5、2～5、1～4、又は2～4）であるリンカーである。

ここで、 $L^{a'}$ は、具体的には例えば、

単結合、

$-CH_2-$ 、

$-CH_2-CH_2-O-$ 、

$-O-C(=O)-$ 、

$-NH-C(=O)-$ 、

$-C(=O)-O-CH_2-$ 、又は

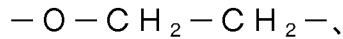
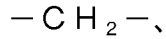
$-(O-CH_2-CH_2)_{nk1}-CH_2-$ ($nk1$ は1～10である。)

であることができる。

なかでも、好ましくは、 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-$ 、又は $-CH_2-$ である。

ここで、好ましくは、これらの部分構造の記載の右端の原子がペルフルオロポリエーテル基に結合する。

ここで、 L^a は、具体的には例えば、
単結合、

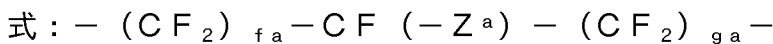


が挙げられる。

なかでも、好ましくは、 $-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ 、又は $-CH_2-$ である。

ここで、好ましくは、これらの部分構造の記載の左端の原子がペルフルオロポリエーテル基に結合する。

[0059] $Y^{ra'}$ 、及び Y^{ra} は、それぞれ独立して、好ましくは、



[式中、

fa 、及び ga は、それぞれ独立して、0以上の整数である繰り返し数を表す。かつ、 fa 、及び ga の合計は、0~5の整数である。

Z は、フッ素、又は $-CF_3$ を表す。]

であり、より好ましくは、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2-CF_2-$ 、又は $-CF(-CF_3)-$ である。

[0060] 式： $C_pF_{2p}O$ で表される部分は、 na 回の繰り返しにおいて、それぞれ独立、言い換えると、同一又は異なってもよい。

[0061] p は、各出現において、それぞれ独立して、好ましくは、2~4の整数である。

式： $(C_pF_{2p}O)_{na}$ で表される部分は、それぞれ独立して、好ましくは、 $-CF_2-CF_2-CF_2-O-$ 、 $-CF(-CF_3)-CF_2-O-$ 、 $-CF_2-$

—O—、—CF₂—CF₂—O—、及び—CF（—CF₃）—O—からなる群より選択される1種以上の構成単位からなる。

[0062] n_aは、それぞれ独立して、好ましくは1～500、より好ましくは5～150である。

[0063] 式：—(C_pF_{2p}O)_{n_a}—で表される部分において好ましくは、

(1) 式：(C_pF_{2p}O)_{n_a}で表される部分は、—CF₂—CF₂—CF₂—O—からなり、かつ

n_aは、1～1000、好ましくは5～100の繰り返し数であるか

;

(2) 式：(C_pF_{2p}O)_{n_a}で表される部分は、—CF₂—O—、及び—CF₂—CF₂—O—からなり、かつ

n_aは、2～1000、好ましくは5～150の繰り返し数であるか

;

(3) 式：(C_{p_a}F_{2p_a}O)_{n_a}で表される部分は、—CF（—CF₃）—CF₂—O—からなり、かつ

n_aは、1～1000、好ましくは5～100の繰り返し数であるか

;又は

(4) 式：(C_pF_{2p}O)_{n_a}で表される部分は、—CF（—CF₃）—CF₂—O—及び—CF₂—O—からなり、かつ

n_aは、2～1000、好ましくは5～150の繰り返し数である。

[0064] 式：—Y^{ra'}—O—(C_pF_{2p}O)_{n_a}—Y^{ra}—で表される部分において好ましくは、

(1) Y^{ra'}は、—CF₂—CF₂—であり、

式：(C_pF_{2p}O)_{n_a}で表される部分は、—CF₂—CF₂—CF₂—O—からなり、

n_aは、1～1000、好ましくは5～100の繰り返し数であり、

かつ

Y^{ra}は、—CF₂—CF₂—であるか;

(2) $Y^{ra'}$ は、 $-CF_2-$ であり、

式： $(C_p F_{2p} O)_{na}$ で表される部分は、 $-CF_2-O-$ 、及び $-CF_2-CF_2-O-$ からなり、

na は、2～1000、好ましくは5～100の繰り返し数であり、
かつ

Y^{ra} は、 $-CF_2-$ であるか；

(3) $Y^{ra'}$ は、 $-CF(-CF_3)-$ であり、

式： $(C_p F_{2p} O)_{na}$ で表される部分は、 $-CF(-CF_3)-CF_2-O-$ からなり、

na は、1～1000、好ましくは5～100の繰り返し数であり、
かつ

Y^{ra} は、 $-CF(-CF_3)-$ であるか；又は

(4) $Y^{ra'}$ は、 $-CF_2-$ であり、

式： $(C_p F_{2p} O)_{na}$ で表される部分は、 $-CF(-CF_3)-CF_2-O-$ 、及び $-CF_2-O-$ からなり、

na は、2～1000、好ましくは5～100の繰り返し数であり、
かつ

Y^{ra} は、 $-CF_2-$ である。

[0065] 式： $-L^{a'}-Y^{ra'}-(OC_{p'}F_{2p'})_{na'}-O-Rf-O-(C_p F_{2p} O)_n-Y^{ra}-L^a-(a2')$

[式中、

$L^{a'}$ 、及び L^a は、それぞれ独立して、リンカーを表す。

$Y^{ra'}$ 、及び Y^{ra} は、それぞれ独立して、炭素数1～6のペルフルオロアルキレン鎖を表す。

p' 、及び p は、各出現において、それぞれ独立して、1～6の整数を表す。
。

na 、及び na' は、1～1000である繰り返し数を表す。

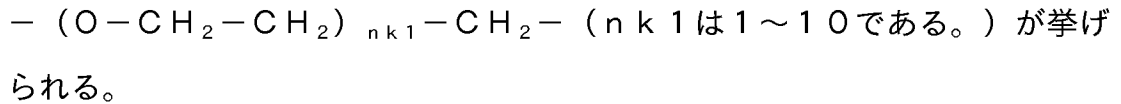
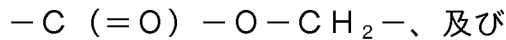
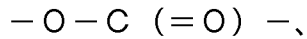
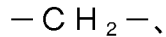
Rf は、ペルフルオロアルキレン鎖を表す。]

[0066] 以下に、前記式 (a 2') 中の記号を説明する。

[0067] $L^{a'}$ 、及び L^a は、それぞれ独立して、好ましくは、単結合、又は主鎖の原子数が 1~6 (より好ましくは 1~5、2~5、1~4、又は 2~4) であるリンカーである。

$L^{a'}$ で表される、

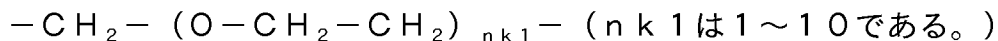
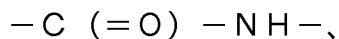
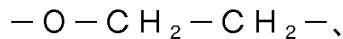
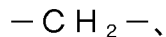
このようなリンカーとしては、例えば、



なかでも、好ましくは、 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-$ 、又は $-CH_2-$ である。ここで、好ましくは、これらの部分構造の記載の右端の原子がペルフルオロポリエーテル基に結合する。

L^a は、具体的には例えば、

単結合、



であることができる。

なかでも、好ましくは、 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-$ 、又は $-CH_2-$ である。ここで、好ましくは、これらの部分構造の記載の左端の原子がペルフルオロポリエーテル基に結合する。

[0068] $Y^{ra'}$ 、及び Y^{ra} は、それぞれ独立して、好ましくは、

式： $-(CF_2)_{fa}-CF(-Z^a)-(CF_2)_{ga}-$

[式中、

f_a 、及び g_a は、それぞれ独立して、0以上の整数である繰り返し数を表す。かつ、 f_a 、及び g_a の合計は、0～5の整数である。

Z^a は、フッ素、又は $-CF_3$ を表す。]

であり、より好ましくは、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2-CF_2-$ 、又は $-CF(-CF_3)-$ である。

[0069] 式： $OC_{p'}F_{2p'}$ で表される部分は、 na' 回の繰り返しにおいて、それぞれ独立、言い換えると、同一又は異なってもよい。

[0070] p' は、各出現において、それぞれ独立して、好ましくは、2～4の整数である。

[0071] 式： $(OC_{p'}F_{2p'})_{na'}$ で表される部分は、それぞれ独立して、好ましくは、 $-O-CF_2-CF_2-CF_2-$ 、 $-O-CF_2-CF(-CF_3)-$ 、 $-O-CF_2-$ 、 $-O-CF_2-CF_2-$ 、及び $-O-CF(-CF_3)-$ からなる群より選択される1種以上の構成単位からなる。

[0072] na' は、それぞれ独立して、好ましくは1～500、より好ましくは5～150である。

[0073] 式： $C_pF_{2p}O$ で表される部分は、 na 回の繰り返しにおいて、それぞれ独立、言い換えると、同一又は異なってもよい。

[0074] p は、各出現において、それぞれ独立して、好ましくは、2～4の整数である。

[0075] 式： $(C_pF_{2p}O)_{na}$ で表される部分は、それぞれ独立して、好ましくは、 $-CF_2-CF_2-CF_2-O-$ 、 $-CF(-CF_3)-CF_2-O-$ 、 $-CF_2-O-$ 、 $-CF_2-CF_2-O-$ 、及び $-CF(-CF_3)-O-$ からなる群より選択される1種以上の構成単位からなる。

[0076] na は、それぞれ独立して、好ましくは1～500、より好ましくは5～150である。

[0077] R f は、好ましくは、炭素数 1～8 のペルフルオロアルキレン鎖である。

[0078] 式： $-Y^{ra'} - (OC_{p'}F_{2p'})_{na'} - O - Rf - O - (C_pF_{2p}O)_{na} -$

$Y^{ra'}$ で表される部分において好ましくは、

$Y^{ra'}$ は、 $-CF(-CF_3)-$ であり；

式： $(OC_{p'}F_{2p'})_{na'}$ で表される部分は、 $-O-CF_2-CF(-CF_3)-$ からなり；

R f は、炭素数 1～8 のペルフルオロアルキレン鎖であり；

式： $(C_pF_{2p}O)_{na}$ で表される部分は、 $-CF(-CF_3)-CF_2-O-$ であり；かつ

$Y^{ra'}$ は、 $-CF(-CF_3)-$ である。

[0079] R^{a1} で表される「ペルフルオロポリエーテル基を含有する 2 価の基」として特に好ましくは、

(1) 式 (a 2) において、

$L^{a'}$ は、 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-$ 、又は $-CH_2-$ であり、

$Y^{ra'}$ は、 $-CF_2-CF_2-$ であり、

式： $(C_pF_{2p}O)_{na}$ で表される部分は、 $-CF_2-CF_2-CF_2-O-$ からなり、

na は、1～1000、好ましくは 5～100 の繰り返し数であり、

$Y^{ra'}$ は、 $-CF_2-CF_2-$ であり、かつ

L^a は、 $-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ 、又は $-CH_2-$ である基；

(2) 式 (a 2) において、

$L^{a'}$ は、 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-$ 、又は $-CH_2-$ であり、

$Y^{ra'}$ は、 $-CF_2-$ であり、

式： $(C_pF_{2p}O)_{na}$ で表される部分は、 $-CF_2-O-$ 、及び $-CF_2-CF_2-O-$ からなり、

na は、1～1000、好ましくは 5～100 の繰り返し数であり、

$Y^{ra'}$ は、 $-CF_2-$ であり、かつ

L^a は、 $-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ 、又は $-CH_2-$ である基；

(3) 式 (a 2) において、

$L^{a'}$ は、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、又は $-\text{CH}_2-$ であり、

$Y^{ra'}$ は、 $-\text{CF}(-\text{CF}_3)-$ であり、

式： $(\text{C}_p\text{F}_{2p}\text{O})_{na}$ で表される部分は、 $-\text{CF}(-\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{O}-$ からなり、

na は、1～1000、好ましくは5～100の繰り返し数であり、

Y^{ra} は、 $-\text{CF}(-\text{CF}_3)-$ であり、かつ

L^a は、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、又は $-\text{CH}_2-$ である基；又は

(4) 式 (a 2) において、

$L^{a'}$ は、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、又は $-\text{CH}_2-$ であり、

$Y^{ra'}$ は、 $-\text{CF}_2-$ であり、

式： $(\text{C}_p\text{F}_{2p}\text{O})_{na}$ で表される部分は、 $-\text{CF}(-\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{O}-$ 、及び $-\text{CF}_2-\text{O}-$ からなり、

na は、1～1000、好ましくは5～100の繰り返し数であり、

Y^{ra} は、 $-\text{CF}_2-$ であり、かつ

L^a は、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、又は $-\text{CH}_2-$ である基；或いは

(5) 式 (a 2') において、

$L^{a'}$ は、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ であり、

$Y^{ra'}$ は、 $-\text{CF}(-\text{CF}_3)-$ であり、

式： $(\text{OC}_{p'}\text{F}_{2p'})_{na'}$ で表される部分は、 $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(-\text{CF}_3)-$ からなり、

na' は、1～1000、好ましくは5～100の繰り返し数であり、

、

R_f は、炭素数1～8のペルフルオロアルキレン鎖であり、

式： $(\text{C}_p\text{F}_{2p}\text{O})_{na}$ で表される部分は、 $-\text{CF}(-\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{O}-$ からなり、

na は、1～1000、好ましくは5～100の繰り返し数であり、

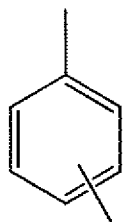
Y^{ra} は、 $-CF(-CF_3)-$ であり、かつ

L^a は、 $-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ 、又は $-CH_2-$ である基である。

[0080] 式(1)中の記号である X^a は、 $-O-$ 、フェニレン、 $-N(-R^E)-$ (R^E は有機基を表す。)、又はカルバゾリレンを表す。

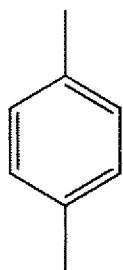
本明細書中、フェニレン ($-Ph-$ と略記する場合がある。)は、次式:

[化6]



で表され、好ましくは、

[化7]

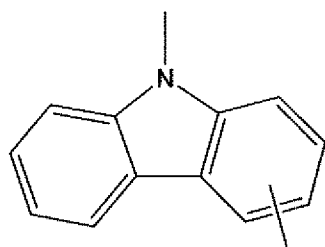


である。

[0081] R^E で表される有機基としては、例えば、アルキル基が挙げられる。

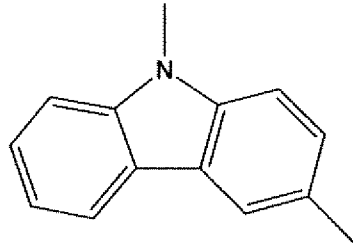
[0082] 本明細書中、カルバゾリレンは、次式:

[化8]



で表され、好ましくは、

[化9]



である。ここで、当該構造式中の窒素原子が、式（１）中の炭素原子に結合する。

X^a は、好ましくは $-O-$ 、 $-Ph-$ 、又はカルバゾリレンであり、より好ましくは $-O-$ 、又は $-Ph-$ であり、更に好ましくは $-O-$ である。

[0083] 式（１）中の記号である R^{a2} は、水素原子、又はアルキル基を表す。

R^{a2} は、好ましくはアルキル基であり、より好ましくは炭素数１～６のアルキル基であり、更に好ましくは炭素数１～３のアルキル基であり、特に好ましくはメチル基である。

[0084] 式（１）中の記号である R^{a3} は、水素原子又はアルキル基を表す。

R^{a3} は、好ましくは水素原子又はメチル基であり、より好ましくは水素原子である。

但し、 R^{a2} 及び R^{a3} の少なくとも一方はアルキル基である。

[0085] 式（１）中の記号である Q は、各出現において、それぞれ独立して、置換基群 A より選択される官能基を有する構成単位（以下、構成単位 Q^b と称する場合がある。）、又は置換基群 A より選択される官能基を有さない構成単位（以下、構成単位 Q^m と称する場合がある。）を表す。

本明細書中、「置換基群 A より選択される官能基」を、官能基 A と称する場合がある。

前記置換基群 A における前記前駆体基の例は、ビニル基、フタルイミド基、アルコキシカルボニル基、アセトキシ基、トリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基、トリイソプロピルシロキシ基、 t -ブチルジメチルシロキシ基、及び t -ブチルジフェニルシロキシ基を包含する。

本明細書中、「置換基群Aより選択される官能基を有さない構成単位」は、好ましくは、本発明の目的に従って式(1)で表される化合物を適用する(又は接触させる)化合物に対して反応的な官能基を有さない構成単位である。

[0086] n_1 は、Qで表される構成単位の繰り返し数であり、1以上の整数である。

。

n_1 は、好ましくは1以上、2以上、3以上、4以上、又は5以上である。

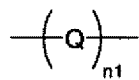
。

n_1 は、好ましくは200以下、150以下、又は100以下である。

n_1 は、好ましくは1~200、2~200、3~150、又は4~100；より好ましくは5~100；及び更に好ましくは5~35である。

[0087] 式(1)中の式：

[化10]



で表される部分は、構成単位 Q^b のみから構成されていてもよく、構成単位 Q^m のみから構成されていてもよく、又は構成単位 Q^b と構成単位 Q^m とから構成されていてもよい。

[0088] 但し、後記で説明する R^o が官能基Aを有する有機基でない場合は、前記部分が1個以上の構成単位 Q^b を含まなければならない。言い換えると、この場合は、少なくとも1個のQは、官能基Aを有する構成単位 Q^b である。

当該部分が構成単位 Q^b と構成単位 Q^m とから構成されている場合、そのモル比は、好ましくは1:99~99:1の範囲内、より好ましくは5:95~95:5の範囲内、及び更に好ましくは10:90~90:10の範囲内である。

官能基Aが水酸基である場合、本発明のフッ素含有共重合体のOH価(mg KOH/g)は、好ましくは1~300 mg KOH/gの範囲内、より好ましくは5~250 mg KOH/gの範囲内、及び更に好ましくは10~2

0.0 mg KOH/g の範囲内である。

[0089] 構成単位 Q^b と構成単位 Q^m とは、それぞれがブロックを形成していてもよく、ランダムに結合していてもよい。

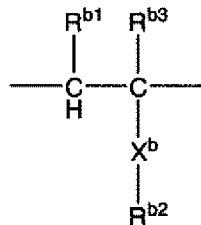
[0090] 構成単位 Q^b の繰り返し数は、好ましくは 2 以上、3 以上、又は 4 以上である。

構成単位 Q^b の繰り返し数は、好ましくは 200 以下、150 以下、又は 100 以下である。

構成単位 Q^b の繰り返し数は、好ましくは 2~200、3~150、又は 4~100 である。

[0091] Q は、好ましくは、式：

[化11]



で表される構成単位である。

[0092] R^{b1} は、各出現において、それぞれ独立して、水素原子、又はアルキル基を表す。

R^{b1} は、好ましくは水素原子である。

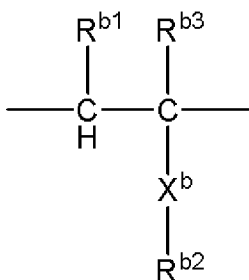
[0093] R^{b2} は、各出現において、それぞれ独立して、水素原子、又は官能基 A を有していてもよい有機基を表す。

[0094] すなわち、 R^{b2} は、 $n-1$ 回の出現において、それぞれ独立して、水素原子、官能基 A を有する有機基、又は官能基 A を有さない有機基である。

本明細書中、「官能基 A を有さない有機基」は、好ましくは、式 (1) で表される化合物を適用する化合物 (又は式 (1) で表される化合物と接触させる化合物) との反応性を有する官能基を有さない有機基である。

[0095] 以下、 R^{b2} が官能基 A を有する有機基である、式：

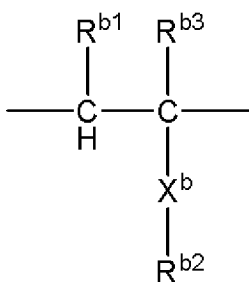
[化12]



で表される構成単位を構成単位Bと略称する場合がある。

[0096] 一方、以下、 R^{b2} が水素原子、又は官能基Aを有さない有機基である、式
:

[化13]



で表される構成単位を、構成単位Mと略称する場合がある。

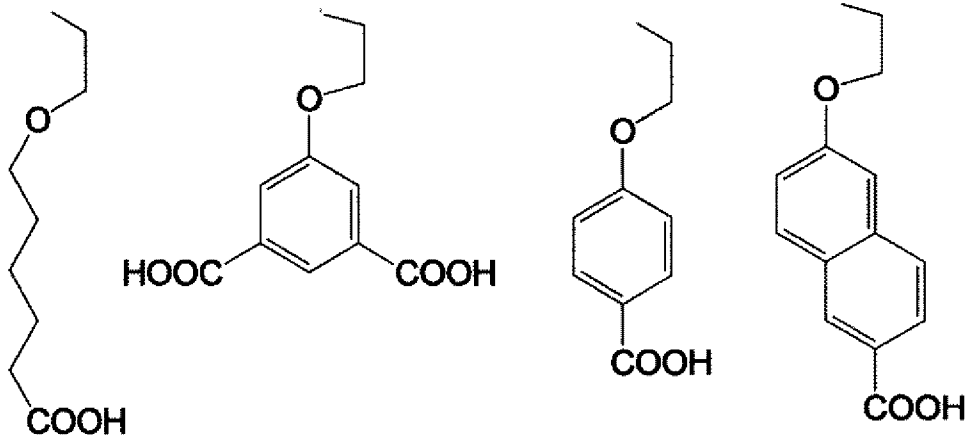
[0097] R^{b2} で表される「官能基Aを有する有機基」は、好ましくは、官能基Aが、リンカーを介して、又は直接 X^b に結合する基である。

[0098] 当該「官能基Aを有する有機基」の例は、次の基を包含する。

(i) 1個以上（好ましくは1又は2個）のカルボキシ基で置換された炭化水素基を含有する基

例：

[化14]

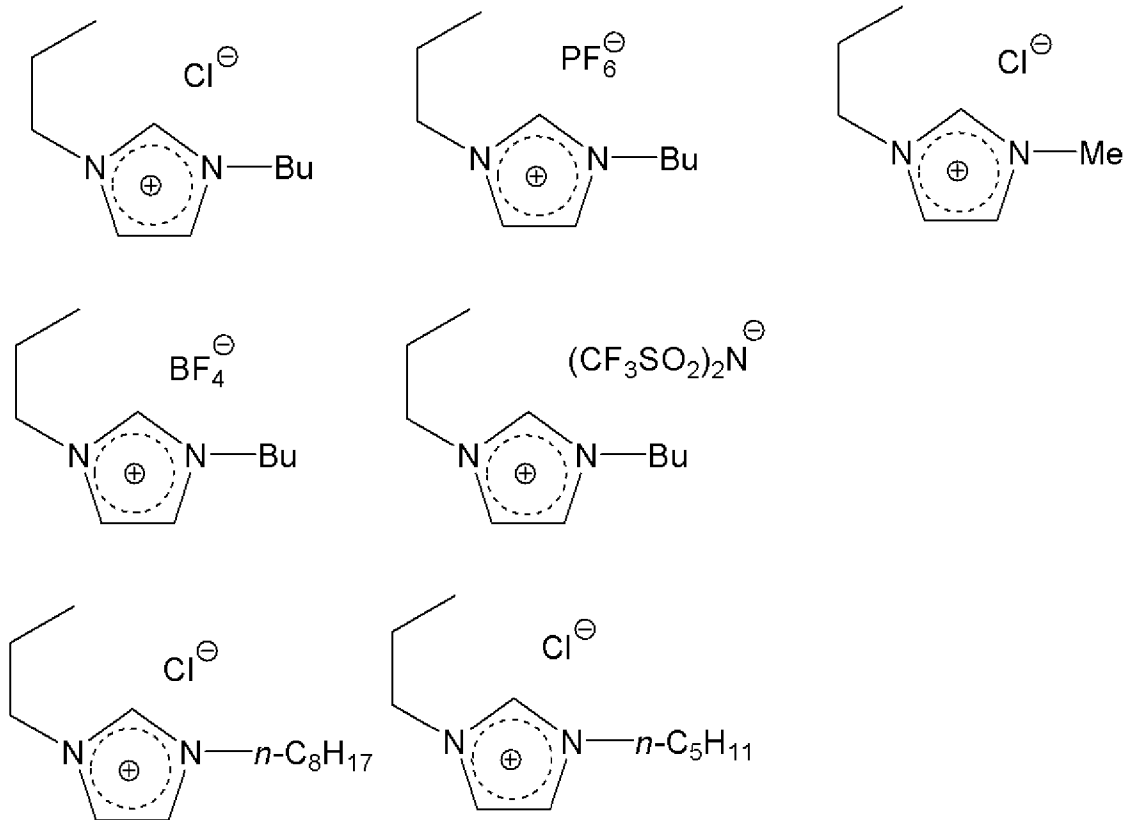


(ii) 1個以上（好ましくは1個）のアミノ基を含有する基

(iii) イミダゾリウム塩を含有する基

例：

[化15]



[0099] R^{b2}における官能基Aの好適な具体例は、本発明のフッ素含有共重合体が結合する対象である物質によって異なる。本明細書中、この「物質」を物質

Bと称する場合がある。当業者が容易に理解する通り、物質Bは、物質B以外の物質と共存していてもよい。

物質Bの例は、化合物、及び金属を包含する。

本明細書中、本発明のフッ素含有共重合体が結合する対象である化合物を化合物Bと称する場合がある。

本発明のフッ素含有共重合体が結合する対象である金属を金属Bと称する場合がある。

化合物B、及び金属Bは、物質Bの一部、又は全部であることができる。

[0100] 物質Bは、好ましくは、例えば、官能基Aに反応的な官能基を有する化合物、或いは当該化合物を含有する物質である。

官能基Aと物質Bとの組み合わせの好適な例は、以下の組み合わせを包含する。

[0101] 組み合わせ1

官能基Aが、水酸基であり；且つ
物質Bが、

(1)水酸基、フェノキシ基、イソシアネート基、エポキシ基、アクリル基、カルボキシル基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基、アジリジニル基、オキセタニル基、カーボネート基、環状エステル基、環状アミド基、トシル基、メシル基、トリフラート基、及びリン酸含有基からなる群より選択される1種、若しくは2種以上の官能基を有する化合物、

(1)スルホン酸フッ化物、

(1)酸無水物

(1)酸ハライド、及び

(1)金属（例、銅、アルミニウム、鉄、マグネシウム、ニッケル）、若しくはこれに対応する金属酸化物

からなる群より選択される1種、又は2種以上の化合物、或いはこれを含む物質である

組み合わせ

[0102] 組み合わせ2

官能基Aが、エポキシ基であり；且つ
物質Bが、

(1)水酸基、フェノキシ基、チオ基、アミノ基、カルボシリル基、カルボポリ
リル基、イソシアネート基、エポキシ基、アクリル基、カルボキシ基、フル
オロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基、アジリジニル基、オキセタニル基
、カーボネート基、環状エステル基、環状アミド基、トシル基、メシル基、
トリフラート基、及びリン酸含有基からなる群より選択される1種、若しく
は2種以上の官能基を有する化合物、

(1)スルホン酸フッ化物、

(1)酸無水物、

(1)酸ハライド、又は

(1)メルドラム酸、若しくはその誘導体からなる群より選択される1種、又は
2種以上の化合物、或いは
これを含有する物質である

組み合わせ

[0103] 組み合わせ3

官能基Aが、アミノ基であり；且つ
物質Bが、

(1)イソシアネート基、エポキシ基、アクリル基、カルボキシ基、フルオロ
基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基、アジリジニル基、オキセタニル基、カ
ーボネート基、環状エステル基、環状アミド基、トシル基、メシル基、トリ
フラート基、リン酸含有基、及びアミド基からなる群より選択される1種、
若しくは2種以上の官能基を有する化合物、

(1)スルホン酸フッ化物、

(1)酸無水物、

(1)酸ハライド、及び

(1)金属（例、銅、アルミニウム、鉄、マグネシウム、ニッケル）、若しくは

これに対応する金属酸化物
 からなる群より選択される1種、又は2種以上の化合物、或いは
 これを含有する物質である
 組み合わせ

[0104] 組み合わせ4

官能基Aが、水酸基、チオール基、アミノ基、リン酸含有基、カルボキシ
 ル基、イミダゾリル基、トリアゾリル基、及びテトラゾリル基、並びにこれ
 らの誘導基（例、ベンゾトリアゾリル基）からなる群より選択される官能基
 であり；且つ

物質Bが、金属（例、銅、アルミニウム、鉄、マグネシウム、ニッケル）、
 若しくはこれに対応する金属酸化物、或いは
 これを含有する物質である

組み合わせ

[0105] 組み合わせ5

官能基Aが、アジド基であり；且つ

物質Bが、（1）アルキン化合物、及び（2）ホスフィン化合物からなる群
 より選択される1種、又は2種以上の化合物、或いは
 これを含有する物質である

組み合わせ

[0106] 本明細書中、「リン酸含有基」の例は、

リン酸エステル基 $[-O-P(=O)(-OR)_2, -P(=O)(-OR)_2]$ 、

リン酸基 $[-O-P(=O)(-OH)_2, -P(=O)(-OH)_2]$ 、及
 び

リン酸クロリド基 $[-O-P(=O)(-Cl)_2, -P(=O)(-Cl)_2]$

（これらの式中、Rは、有機基を表す。）

を包含する。

[0107] 前記「リンカー」は、好ましくは、主鎖の原子数が1～16（より好ましくは2～12、更に好ましくは4～10）であるリンカーである。

[0108] R^{b2} で表される、官能基Aを含有しない有機基は、後記の基 R^m がリンカーを介して、又は直接 X^b に結合する基である。

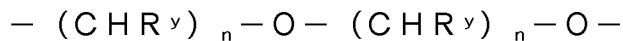
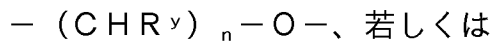
[0109] R^{b2} における前記リンカー（すなわち、これを介して官能基A又は基 R^m が X^b に結合できるものである、リンカー）は、好ましくは、

(a)



[当該式中、 n は、2～10の整数を表す。]；

(b)



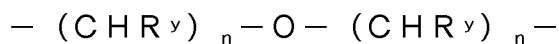
[当該各式中、 n は、各出現において、それぞれ独立して、1～40（好適な例：1～20、1～10、1～5）の整数である繰り返し数を表す。 R^y は、各出現において、それぞれ独立して、水素、又はメチル基を表す。]；

(c)



[当該式中、 n は、2～10の整数を表す。]；

(d)



[当該式中、 n は、各出現において、それぞれ独立して、1～40（好適な例：1～20、1～10、1～5）の整数である繰り返し数を表す。 R^y は、各出現において、それぞれ独立して、水素、又はメチル基を表す。]

（具体例： $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-$ ）；

(e)

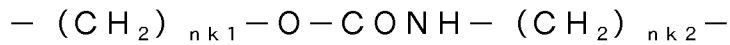


[当該式中、 n は1～6の整数を表す。 R^y は、水素、又はメチル基を表す。

]

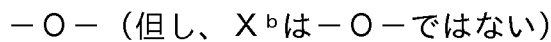
(具体例： $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)；

(f)



[当該式中、 n_{k1} は1～8の整数、好ましくは、2、又は4を表す。 n_{k2} は1～6の整数、好ましくは3を表す。]；又は

(g)

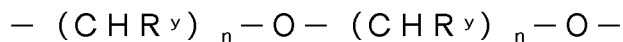
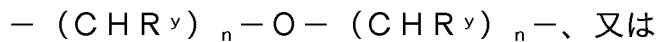


であることができる。

[0110] 本発明の好適な一態様においては、前記リンカーは、なかでも好ましくは

、

当該リンカーは、式：



[当該各式中、

n は、各出現において、それぞれ独立して、1～40の整数である繰り返し数を表す。

R^y は、各出現において、それぞれ独立して、水素、又はメチル基を表す。]

で表されるリンカー

であることができる。

[0111] R^m は、好ましくは以下の基である。

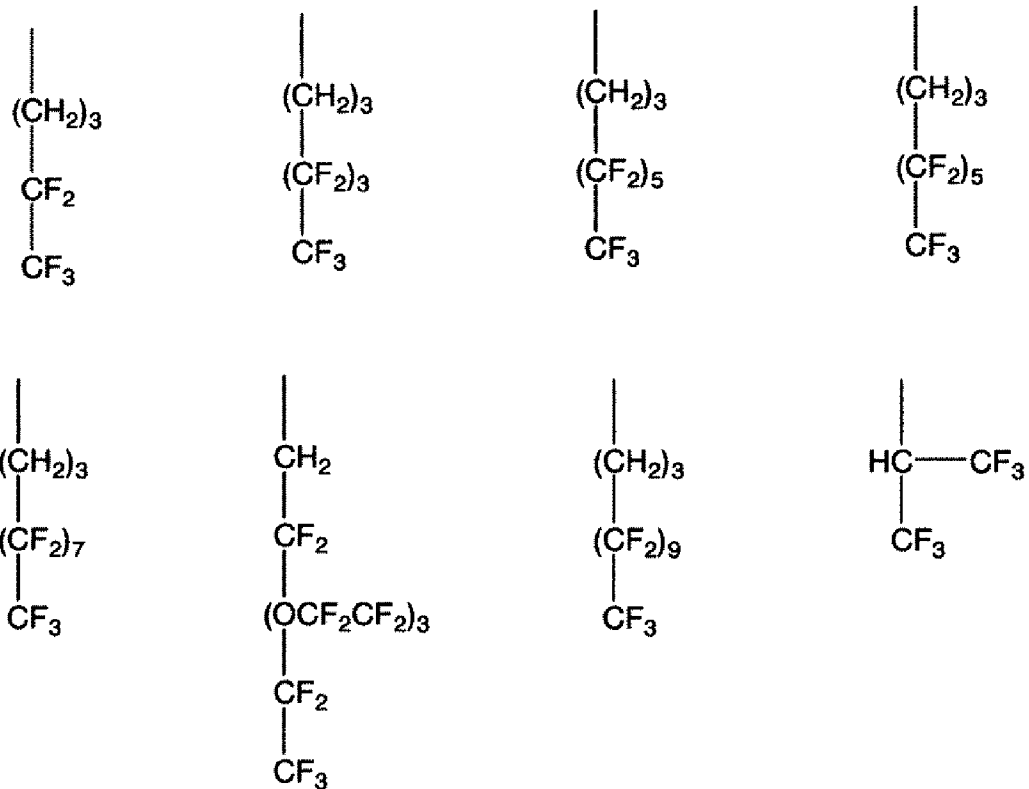
[0112] (i)アルキル基

例：メチル、エチル

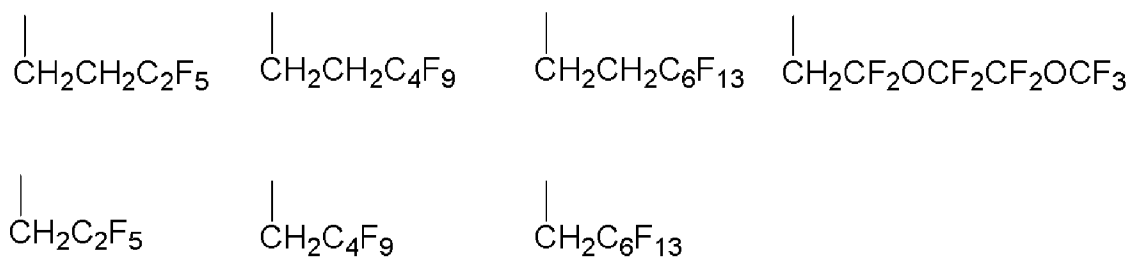
[0113] (ii)フッ素で置換されたアルキル基を含有する鎖状基

例：

[化16]



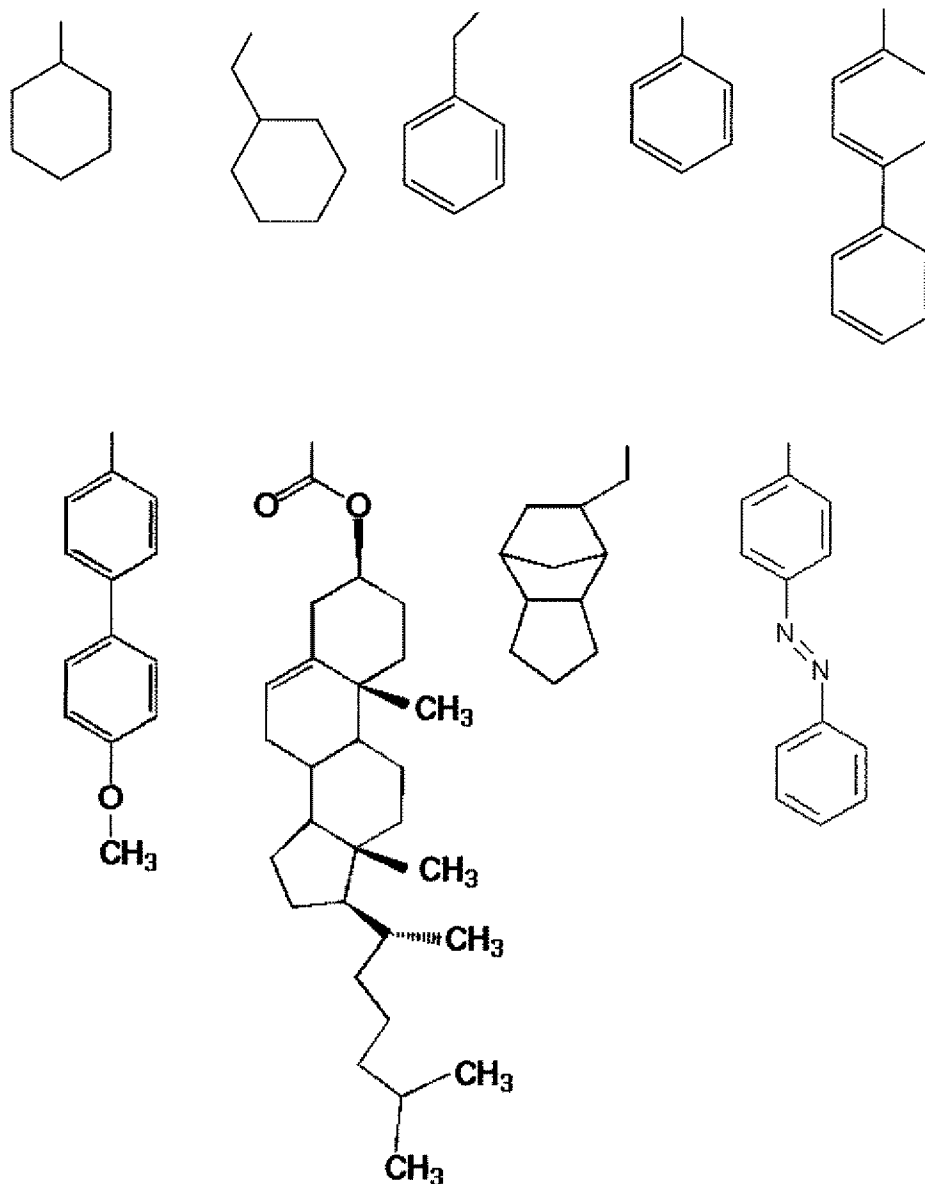
[化17]



[0114] (iii) 単環式炭素環、二環式炭素環、三環式炭素環、及び四環式炭素環からなる群より選択される1個以上の環状部を含有する基

例：

[化18]



[0115] (iv)水素原子（但し、前記リンカー又はその一部と連結によって前記官能基A（例：水酸基）を構成するものを除く。）

[0116] R^m は、より好ましくは、水素原子、又はフッ素化されていてもよく、かつエチレン鎖を介して結合してもよいアルキル基であり、より好ましくは、水素原子、メトキシエチル基、イソブチル基、又は $R^x-CF_2-(CF_2)_{n_{k1}}-(CH_2)_{n_{k2}}-O-(CH_2)_2-$ （ R^x はフッ素原子又は水素原子であり、 n_{k1} は0～6の整数であり、及び n_{k2} は1～6の整数である）であり、更に好ましくは、3-（ペルフルオロエチル）プロポキシエチル基〔示性

式： $\text{CF}_3 - (\text{CF}_2) - (\text{CH}_2)_3 - \text{O} - (\text{CH}_2)_2 -$] である。

[0117] $\text{R}^{\text{b}3}$ は、各出現において、それぞれ独立して、水素原子、又はアルキル基を表す。

$\text{R}^{\text{b}3}$ は、好ましくはメチル基又は水素原子であり、より好ましくは水素原子である

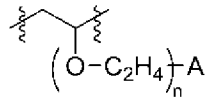
[0118] X^{b} は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{Ph}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{\text{E}})-$ 、又はカルバゾリレンを表す。ここで R^{E} は有機基を表す。

但し、 $\text{R}^{\text{b}2}$ が水素原子である場合、 X^{b} は $-\text{Ph}-$ である。

X^{b} は、好ましくは $-\text{O}-$ 、 $-\text{Ph}-$ 、又はカルバゾリレンであり、より好ましくは $-\text{O}-$ 、又は $-\text{Ph}-$ であり、更に好ましくは $-\text{O}-$ である。

[0119] Q^{b} の具体例としては、以下の構成単位が挙げられる。

[0120] [化19]



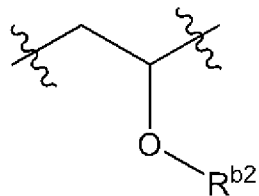
[当該式中、 n は、1～6の数を表し、及び A は官能基 A を表す。]

で表される、水酸基を有する構成単位

[0121] Q^{m} の好ましい例としては、以下の構成単位が挙げられる。

(a)

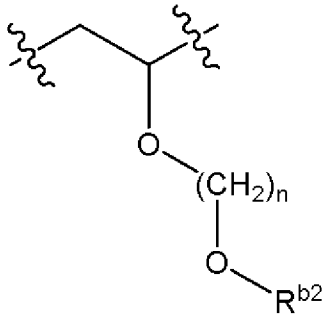
[化20]



[式中、 $\text{R}^{\text{b}2}$ はアルキル基を表す。]

(b)

[化21]

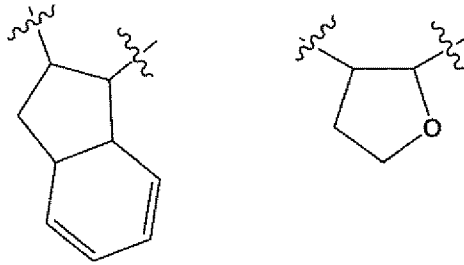


[式中、 n は1～6の整数を表す。

R^{b2} はアルキル基を表す。]

[0122] Q^m の具体例としては、更に、以下の環状部を有する構成単位が挙げられる。

[化22]



[0123] 式(1)で用いられる記号である R° は、

- (a) ペルフルオロポリエーテル基を含有する基、
- (b) 官能基Aを有していてもよい有機基、又は
- (c) 水素原子

を表す。

[0124] 本発明の一態様においては、 R° は、1価のペルフルオロポリエーテル基を含有する1価の基である。

当該態様では、本発明のフッ素含有共重合体が、両端にペルフルオロポリエーテル基を含有することにより、特に優れた撥水性が得られる。

[0125] R° で表される「1価のペルフルオロポリエーテル基を含有する1価の基」としては、「1価のペルフルオロポリエーテル基」が1個のリンカーを介して結合する基が挙げられる。

当該「1価のペルフルオロポリエーテル基」の数平均分子量の下限は、高い撥油性及び／又は撥水性を得る観点からは、好ましくは約500、約800、又は約1000；より好ましくは約1500；及び更に好ましくは約2000である。

[0126] 当該「1価のペルフルオロポリエーテル基」の数平均分子量の上限は、汎用溶剤（フッ素非含有有機溶媒）への高い溶解性を得る観点からは、好ましくは約100,000、より好ましくは約50,000、更に好ましくは、約10,000である。

[0127] 当該「1価のペルフルオロポリエーテル基を含有する1価の基」として好ましくは、後記の式(c1)で表される基である。

[0128] 式： $R^{\circ} - (C_q F_{2q} O)_{n_c} - Y^{\circ} - L^{\circ} -$ (c1)

[式中、

R° は、フッ素、又は $Rf^{\circ} - O -$ (Rf° は、炭素数1～8のペルフルオロアルキル基を表す。)を表す。

q は、各出現において、それぞれ独立して、1～6の整数を表す。

n_c は、1～1000である繰り返し数を表す。

Y° は、炭素数1～6のペルフルオロアルキレン鎖を表す。

L° は、リンカーを表す。]

で表される基である。

[0129] 以下に、前記式(c1)中の記号を説明する。

[0130] R° は、好ましくは、フッ素、又は $CF_3 - O -$ である。

[0131] 式： $C_q F_{2q} O$ で表される部分は、 n_c 回の繰り返しにおいて、それぞれ独立、言い換えると、同一又は異なってもよい。

[0132] q は、各出現において、それぞれ独立して、好ましくは、2～3の整数である。

式： $(C_q F_{2q} O)_{n_c}$ で表される部分は、好ましくは、 $-CF_2 - CF_2 -$
 $CF_2 - O -$ 、 $-CF(-CF_3) - CF_2 - O -$ 、 $-CF_2 - O -$ 、 $-CF_2 -$
 $CF_2 - O -$ 、及び $-CF(-CF_3) - O -$ からなる群より選択される1種

以上の構成単位からなる。

[0133] n_c は、好ましくは 1～500、より好ましくは 5～150 である。

[0134] Y^c は、好ましくは、

式： $-(CF_2)_{f_c}-CF(-Z^c)-(CF_2)_{g_c}-$

[式中、

f_c 、及び g_c は、それぞれ独立して、0以上の整数である繰り返し数を表す。かつ、 f_c 、及び g_c の合計は 0～5 の整数である。

Z^c は、フッ素、又は $-CF_3$ を表す。]

で表される基であり、より好ましくは、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2-CF_2-$ 、又は $-CF(-CF_3)-$ である。

[0135] 式： $(C_qF_{2q}O)_{n_c}-$ で表される部分において好ましくは、

(1) 式： $(C_qF_{2q}O)_{n_c}$ で表される部分は、 $-CF_2-CF_2-CF_2-O-$ からなり、かつ

n_c は、1～1000、好ましくは 5～100 の繰り返し数であるか

;

(2) 式： $(C_qF_{2q}O)_{n_c}$ で表される部分は、 $-CF_2-O-$ 、及び $-CF_2-CF_2-O-$ からなり、かつ

n_c は、2～1000、好ましくは 5～150 の繰り返し数であるか

;

(3) 式： $(C_qF_{2q}O)_{n_c}$ で表される部分は、 $-CF(-CF_3)-CF_2-O-$ からなり、かつ

n_c は、1～1000、好ましくは 5～100 の繰り返し数であるか

;又は

(4) 式： $(C_qF_{2q}O)_{n_c}$ で表される部分は、 $-CF(-CF_3)-CF_2-O-$ 及び $-CF_2-O-$ からなり、かつ

n_c は、2～1000、好ましくは 5～150 の繰り返し数である。

[0136] 式： $R^{c'}-(C_qF_{2q}O)_{n_c}-Y^c-$ で表される部分において好ましくは、

(1) $R^{c'}$ は、フッ素であり、

式： $(C_q F_{2q} O)_{nc}$ で表される部分は、 $-CF_2-CF_2-CF_2-O-$ からなり、

nc は、1～1000、好ましくは5～100の繰り返し数であり、
かつ

Y° は、 $-CF_2-CF_2-$ であるか；

(2) $R^{\circ'}$ は、 CF_3-O- であり、

式： $(C_q F_{2q} O)_{nc}$ で表される部分は、 $-CF_2-O-$ 、及び $-CF_2-CF_2-O-$ からなり、

nc は、2～1000、好ましくは5～150の繰り返し数であり、
かつ

Y° は、 $-CF_2-$ であるか；

(3) $R^{\circ'}$ は、 CF_3-O- であり、

式： $(C_q F_{2q} O)_{nc}$ で表される部分は、 $-CF(-CF_3)-CF_2-O-$ からなり、

nc は、1～1000、好ましくは5～100の繰り返し数であり、
かつ

Y° は、 $-CF(-CF_3)-$ であるか；又は

(4) $R^{\circ'}$ は、 CF_3-O- であり、

式： $(C_q F_{2q} O)_{nc}$ で表される部分は、 $-CF(-CF_3)-CF_2-O-$ 、及び $-CF_2-O-$ からなり、

nc は、2～1000、好ましくは5～150の繰り返し数であり、
かつ

Y° は、 $-CF_2-$ である。

[0137] L° は、好ましくは、主鎖の原子数が1～6（好ましくは1～5、より好ましくは1）であるリンカーが好ましい。

当該リンカーは、好ましくは、 $-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ 、又は $-CH_2-$ であり、より好ましくは、 $-CH_2-$ である。

[0138] R° で表される「ペルフルオロポリエーテル基を含有する1価の基」として

特に好ましくは、式 (c 1) において、

(1) R° は、フッ素であり、

式： $(C_q F_{2q} O)_{n_c}$ で表される部分は、 $-CF_2-CF_2-CF_2-O-$ からなり、

n_c は、1~1000、好ましくは5~100の繰り返し数であり、

Y° は、 $-CF_2-CF_2-$ であり、かつ

L° は、 $-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ である基；

(2) R° は、 CF_3-O- であり、

式： $(C_q F_{2q} O)_{n_c}$ で表される部分は、 $-CF_2-O-$ 、及び $-CF_2-CF_2-O-$ からなり、

n_c は、1~1000、好ましくは5~150の繰り返し数であり、

Y° は、 $-CF_2-$ であり、かつ

L° は、 $-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ である基；

(3) R° は、 CF_3-O- であり、

式： $(C_q F_{2q} O)_{n_c}$ で表される部分は、 $-CF(-CF_3)-CF_2-O-$ からなり、

n_c は、1~1000、好ましくは5~100の繰り返し数であり、

Y° は、 $-CF(-CF_3)-$ であり、かつ

L° は、 $-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ である基；又は

(4) R° は、 CF_3-O- であり、

式： $(C_q F_{2q} O)_{n_c}$ で表される部分は、 $-CF(-CF_3)-CF_2-O-$ 及び $-CF_2-O-$ からなり、

n_c は、1~1000、好ましくは5~150の繰り返し数であり、

Y° は、 $-CF_2-$ であり、かつ

L° は、 $-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ である基

である。

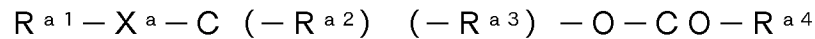
[0139] 本発明の別の態様においては、 R° は、好ましくは官能基Aを有していてもよい有機基である。

- [0140] R^oが、官能基Aを有さない有機基である場合、その例はアルカノイル基、及びアルキル基を包含し、その好ましい例はアルキル基を包含し、その更に好ましい例はメチル基、及び水素原子を包含し、その特に好ましい例は水素原子を包含する。
- [0141] R^oが、官能基Aを有する有機基である場合、これは、好ましくは、官能基Aがリンカーを介してX^oに結合する基であることができる。
- [0142] R^oにおける官能基Aの好適な例は、前述のR^{b2}において説明した、官能基Aと物質Bとの関係から理解される官能基Aの好適な例と同様である。
- [0143] 前記「リンカー」は、好ましくは、主鎖の原子数が1～6であるリンカーである。
- [0144] 式(1)で用いられる記号であるX^oは、-O-、-S-、-NH-、又は単結合を表す。好ましくは-O-、-NH-である。
- [0145] 本発明のフッ素含有共重合体の好ましい一態様は、式(1)中、R^{b2}は、各出現において、それぞれ独立して、水素原子、又は官能基Aを有していてもよい有機基であり、R^oは、官能基Aを有さない有機基を表す。但し、R^{b2}で表される基のうちの少なくとも1個は、官能基Aを有する有機基であるフッ素含有共重合体である。
- [0146] 3. フッ素含有共重合体の製造方法
- [0147] 本発明のフッ素含有共重合体は、次の工程：
- (1) カチオン重合性単量体を、ペルフルオロポリエーテル基含有カチオン重合開始剤、及びルイス酸の存在下で、カチオン重合させる工程(工程1)、及び
- (2) カチオン重合反応停止剤を用いて、カチオン重合反応を停止させる工程(工程2)を有する方法で製造することができる。
- [0148] 3.1. 工程1
- [0149] 3.1.1. ペルフルオロポリエーテル基含有カチオン重合開始剤

[0150] 工程1で用いられる「ペルフルオロポリエーテル基含有カチオン重合開始剤」(開始種)は、1価又は2価のペルフルオロポリエーテル基を含有するカチオン重合開始剤である。

当該「1価のペルフルオロポリエーテル基を含有するカチオン重合開始剤」としては、例えば、

(a)式：



[式中、

R^{a1} は、1価のペルフルオロポリエーテル基を含有する1価の基を表す。

X^a は、 $-O-$ 、 $-Ph-$ 、 $-N(-R^E)-$ (R^E は、有機基を表す。)を表す。

R^{a2} は、水素原子、又はアルキル基を表す。

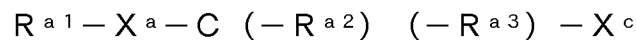
R^{a3} は、水素原子、又はアルキル基を表す。

R^{a4} は、アルキル基、又はペルフルオロアルキル基を表す。

但し、 R^{a2} 及び R^{a3} の少なくとも一方はアルキル基である。]

で表される化合物、又は

(b)式：



[式中、

R^{a1} は、1価のペルフルオロポリエーテル基を含有する1価の基を表す。

X^a は、 $-O-$ 、 $-Ph-$ 、 $-N(-R^E)-$ (R^E は、有機基を表す。)を表す。

R^{a2} は、水素原子、又はアルキル基を表す。

R^{a3} は、水素原子、又はアルキル基を表す。

但し、 R^{a2} 及び R^{a3} の少なくとも一方はアルキル基であり、

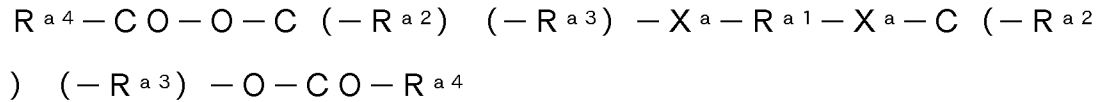
X^c は、ハロゲン原子を表す。]

で表される化合物が挙げられる。

[0151] 前記「2価のペルフルオロポリエーテル基を含有するカチオン重合開始剤

」としては、例えば、

(c)式：



[式中、

R^{a1} は、2価のペルフルオロポリエーテル基を含有する2価の基を表す。

X^a は、 $-O-$ 、 $-Ph-$ 、 $-N(-R^E)-$ (R^E は、有機基を表す。)を表す。

R^{a2} は、水素原子、又はアルキル基を表す。及び

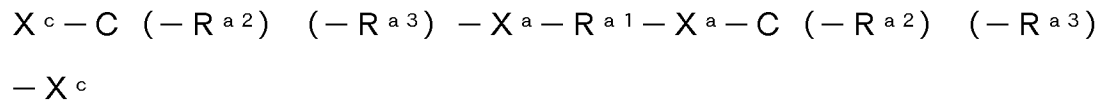
R^{a3} は、水素原子、又はアルキル基を表す。

但し、 R^{a2} 及び R^{a3} の少なくとも一方はアルキル基であり、

R^{a4} は、アルキル基、又は1価のペルフルオロアルキル基を表す。]

で表される化合物、又は

(d)式：



[式中、

R^{a1} は、2価のペルフルオロポリエーテル基を含有する2価の基を表す。

X^a は、 $-O-$ 、 $-Ph-$ 、 $-N(-R^E)-$ (R^E は、有機基を表す。)を表す。

R^{a2} は、水素原子、又はアルキル基を表す。

R^{a3} は、水素原子、又はアルキル基を表す。及び

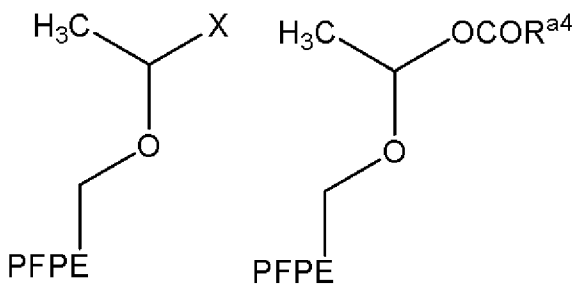
X^c は、ハロゲン原子を表す。

但し、 R^{a2} 及び R^{a3} の少なくとも一方はアルキル基である。]

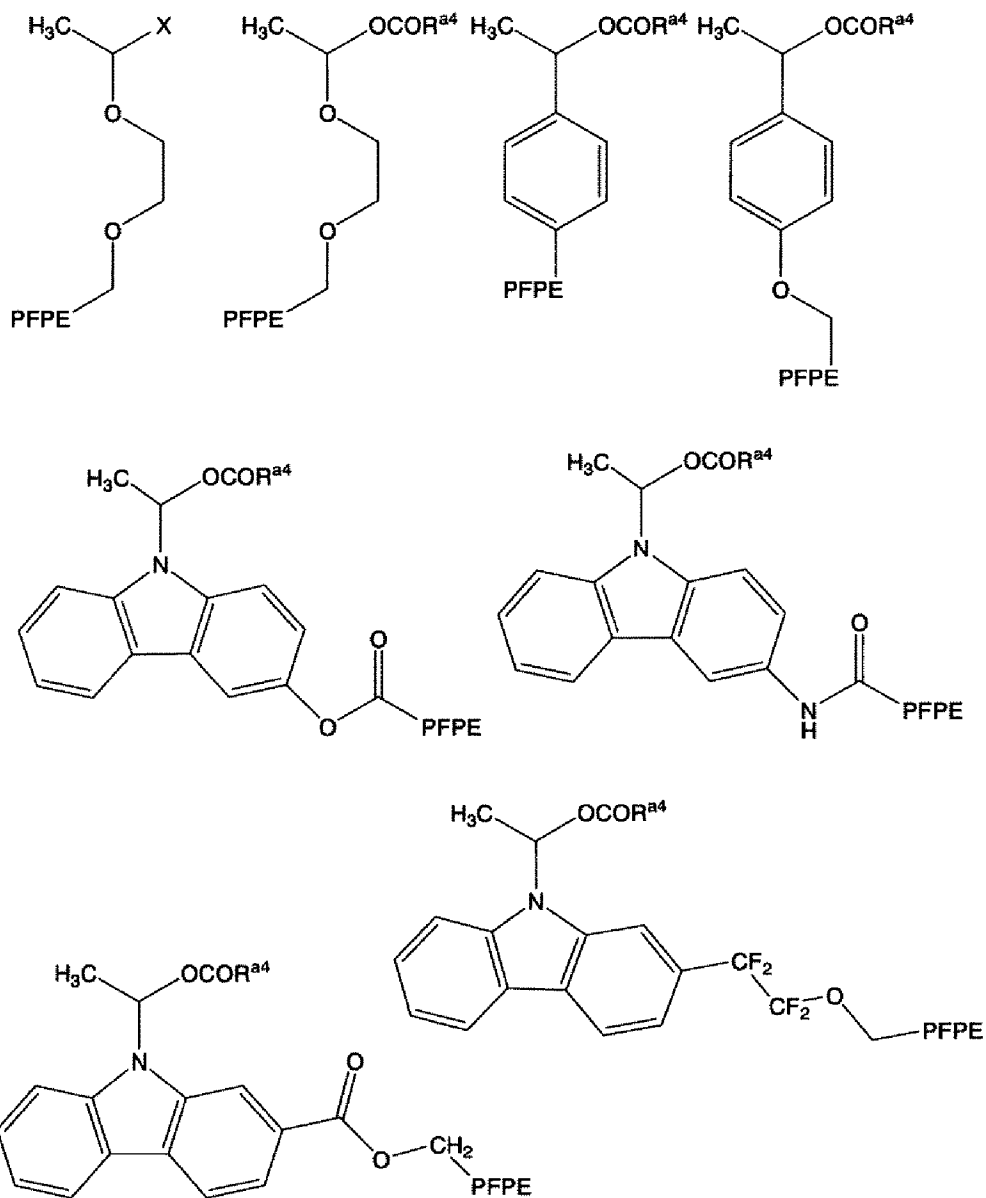
で表される化合物が挙げられる。

[0152] 前記「1価のペルフルオロポリエーテル基を含有するカチオン重合開始剤」の具体例としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

[化23]



[化24]

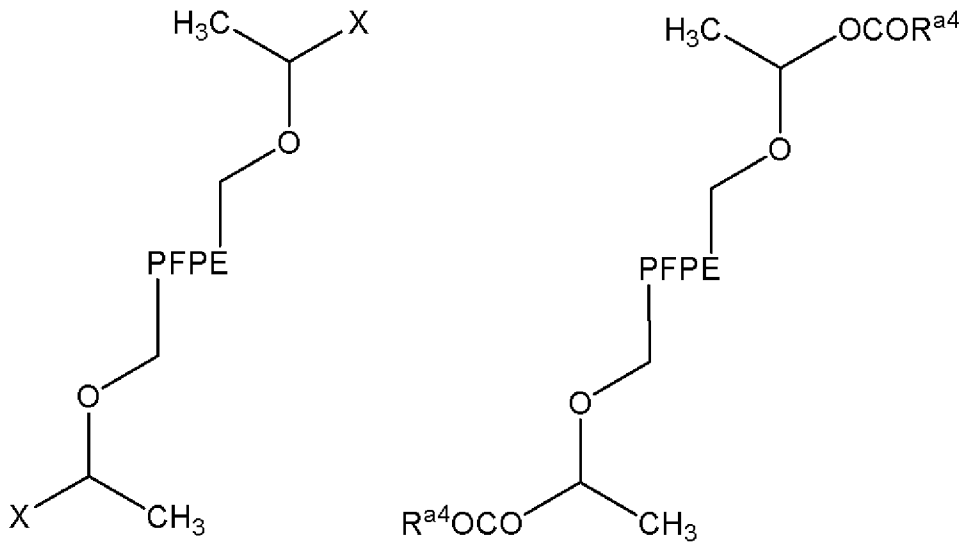


[これらの式中、PFPEは、1価のペルフルオロポリエーテル鎖
 (好ましくは、 $F-(CF_2-CF_2-CF_2-O)_n-CF_2-CF_2-$ (nは

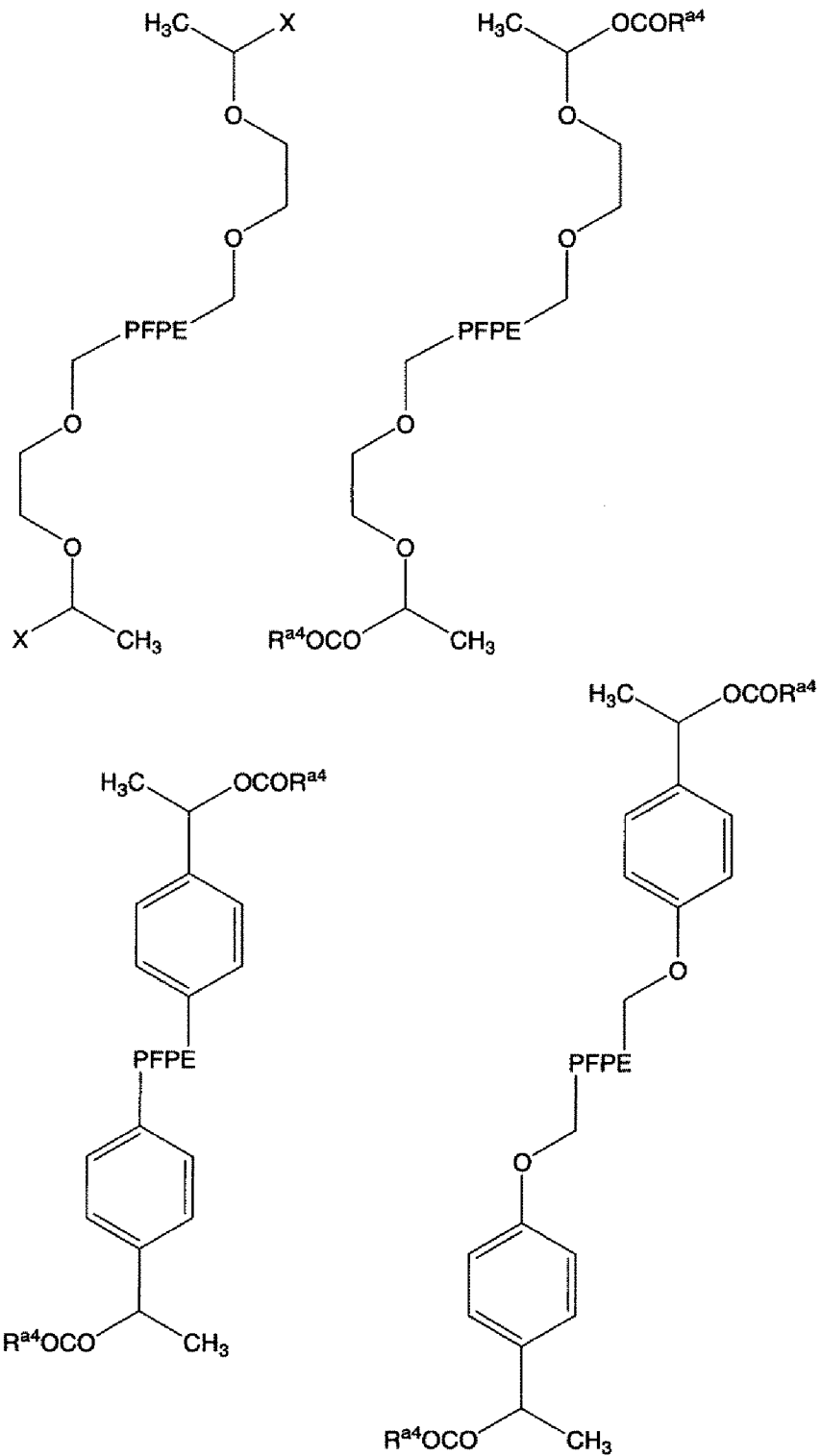
繰り返し数を表す。)) を表す。Xはハロゲン原子を表す。その他の記号は前記と同意義を表す。]

[0153] 前記「2価のペルフルオロポリエーテル基を含有するカチオン重合開始剤」の具体例としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

[化25]



[化26]



[これらの式中、

PFPEは、2価のペルフルオロポリエーテル基

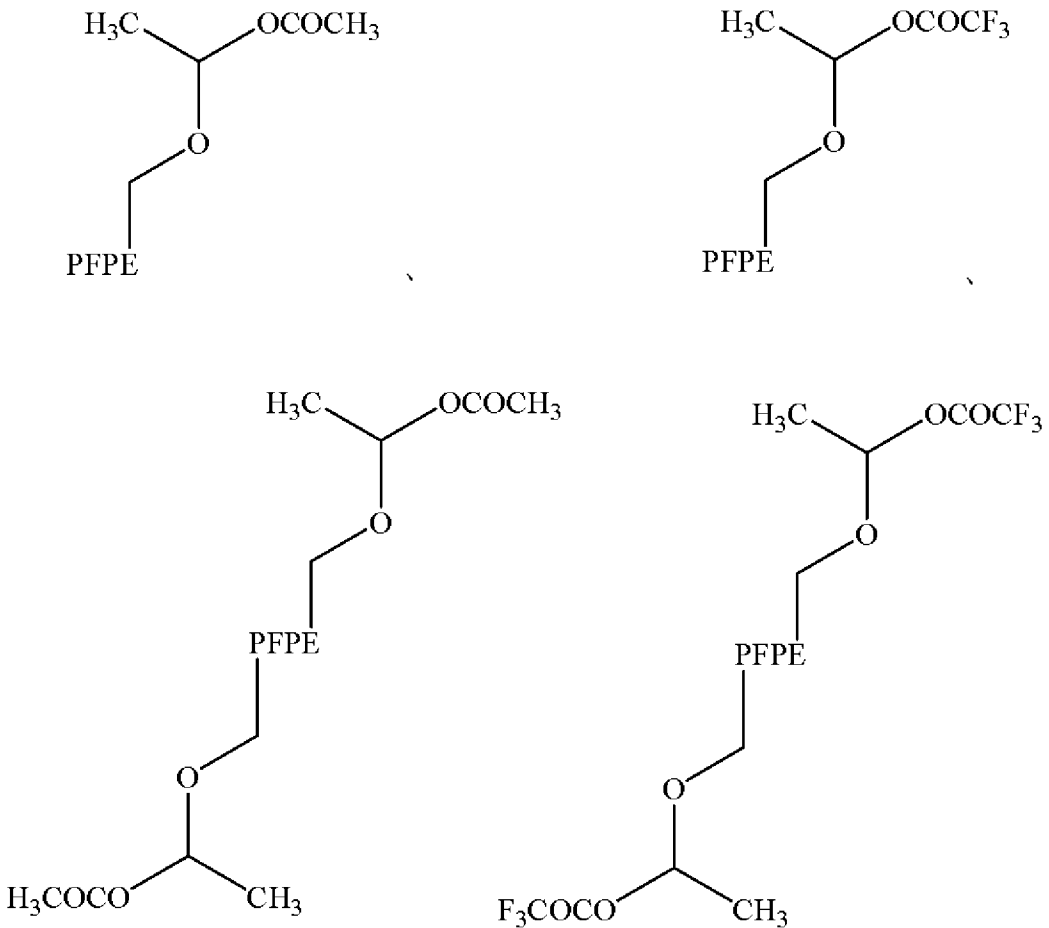
(好ましくは、

(i) $-CF(-CF_3) - (O-CF_2-CF(-CF_3))_{n'} - O-CF_2-$
 $Rf-CF_2-O-(CF(-CF_3)-CF_2O-)_n-CF(-CF_3)-$ (Rf はペルフルオロアルキレン鎖を表す。 n 、及び n' はそれぞれ繰り返し数を表す。)、又は
 (ii) $-CF_2CF_2O-(CF_2CF_2CF_2O)_n-CF_2CF_2-$ (n は繰り返し数を表す。))
 を表す。

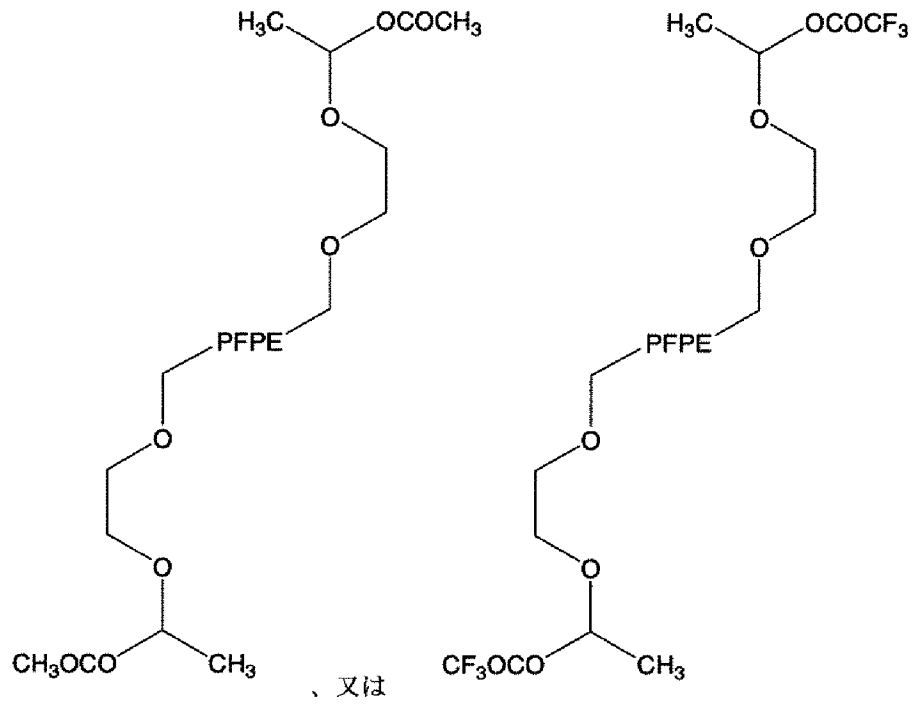
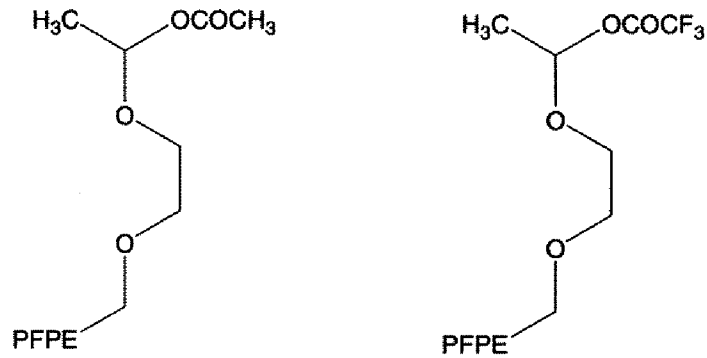
その他の記号は前記と同意義を表す。]

[0154] 前記「ペルフルオロポリエーテル基含有カチオン重合開始剤」は、好ましくは

[化27]



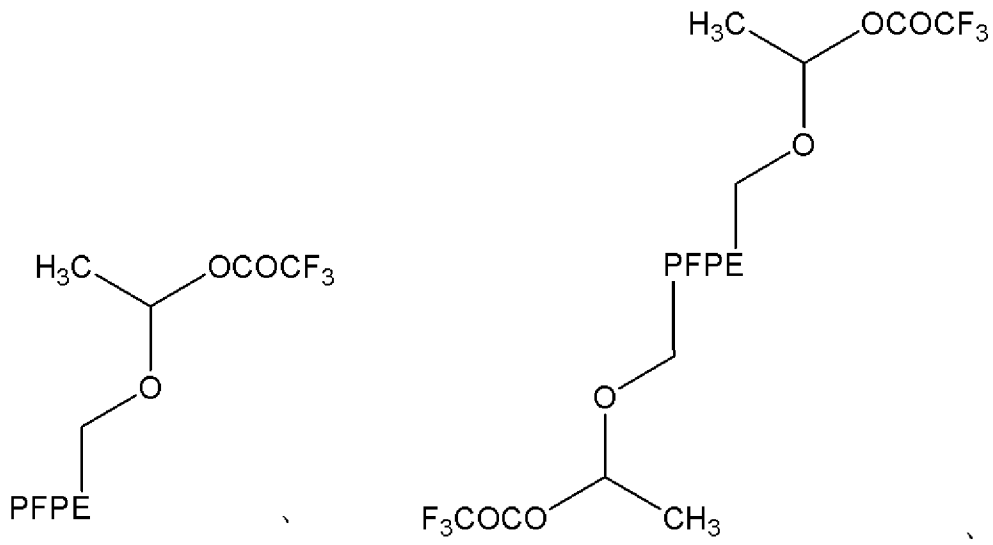
[化28]



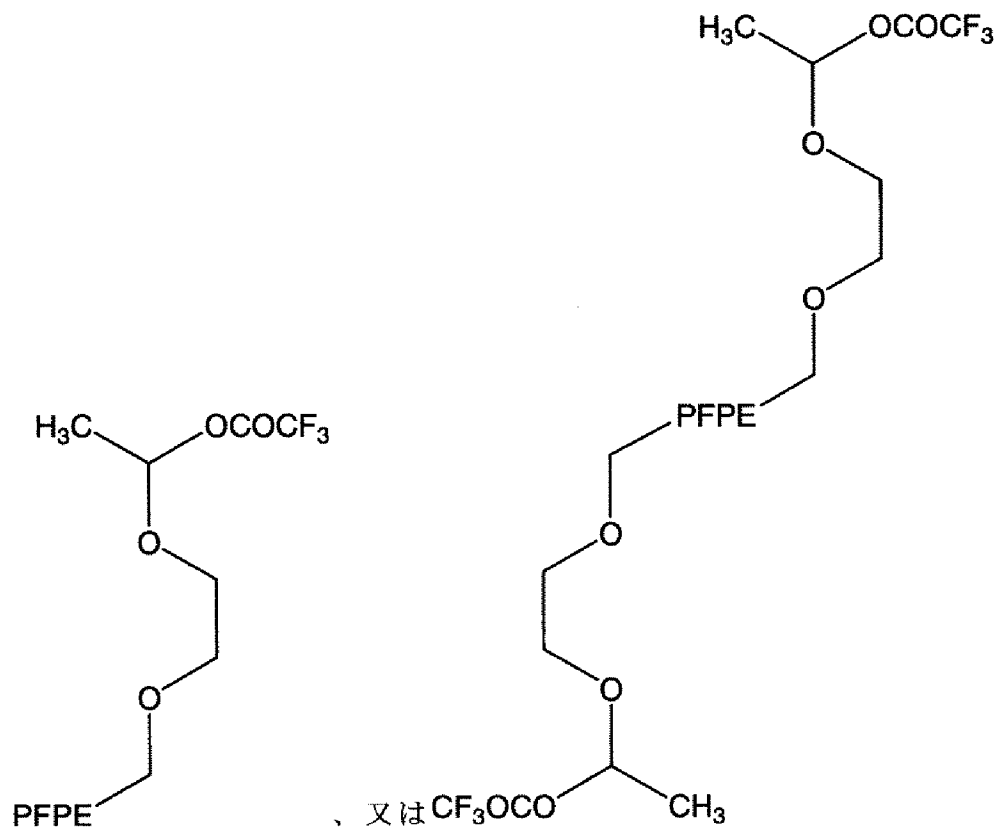
(これらの式中の記号は前記と同意義を表す。)

であり、さらに好ましくは

[化29]



[化30]



(これらの式中の記号は前記と同意義を表す。)

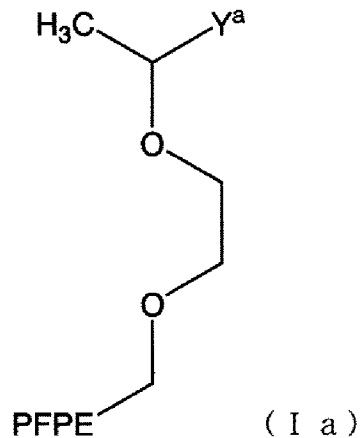
である。

[0155] 前記「ペルフルオロポリエーテル基含有カチオン重合開始剤」が1価のペ

ルフルオロポリエーテル基を含有するカチオン重合開始剤である場合、当該化合物は、式： $F-(CF_2-CF_2-CF_2-O)_n-CF_2-CF_2-CH_2O-C_2H_4O-CH=CH_2$ （ n は繰り返し数を表す。）で表される[3-ポリ（ペルフルオロプロピルオキシ）-2,2,3,3-テトラフルオロプロキシ]エトキシビニルエーテルを有機カルボン酸（好ましくは酢酸、トリフルオロ酢酸、より好ましくはトリフルオロ酢酸）、又はハロゲン化水素と反応させることによって製造することができる。

例えば、式：

[化31]



[式中、

PFPEは、 $F-(CF_2-CF_2-CF_2-O)_n-CF_2-CF_2-$ （ n は繰り返し数である。）を表す。

Y^a は、アシルオキシ基（例、 CF_3COO ）、又はハロゲン原子を表す。]

で表される化合物の製造方法であって、

式： $PFPE-CH_2-O-C_2H_4O-CH=CH_2$ （式中の記号は前記と同意義を表す。）で表される2-ポリ（ペルフルオロプロピルオキシ）メトキシエトキシビニルエーテル（ビニルエーテル化合物a）を、

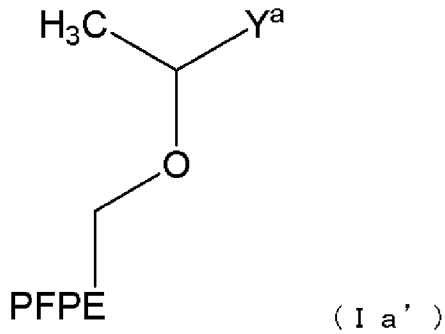
式： Y^a-H （式中の記号は前記と同意義を表す。）

で表される化合物（好ましくは、 CF_3COOH ）と反応させる工程を含む製造方法によって、製造することができる。

[0156] 同様にして、

式：

[化32]



[式中、

PFPEは、 $F - (CF_2 - CF_2 - CF_2 - O)_n - CF_2 - CF_2 -$ (nは繰り返し数を表す。)を表す。

Y^a は、アシルオキシ基、又はハロゲン原子を表す。]

で表される化合物は、

式： $PFPE - CH_2 - O - CH = CH_2$ (式中の記号は前記と同意義を表す。) で表される2-ポリ(ペルフルオロプロピルオキシ)メトキシビニルエーテルを、

式： $Y^a - H$ (式中の記号は前記と同意義を表す。)

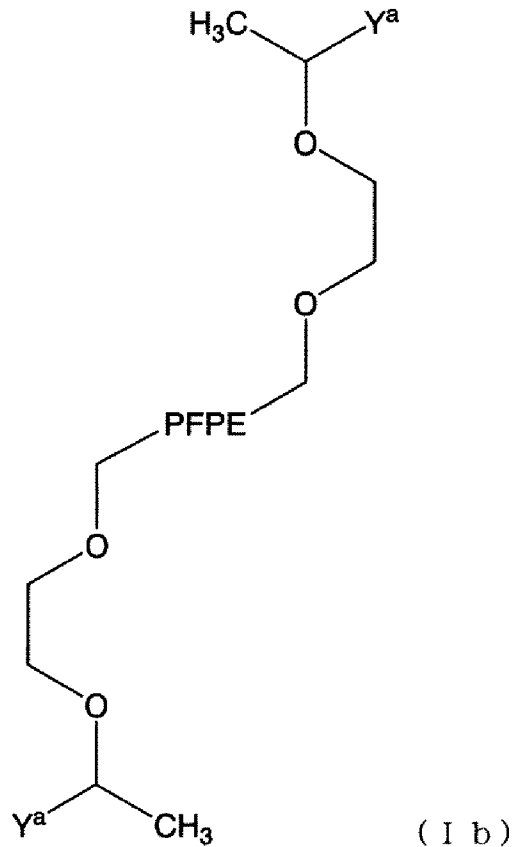
で表される化合物(好ましくは、 CF_3COOH)と反応させる工程を含む製造方法によって、製造することができる。

[0157] 一方、前記「ペルフルオロポリエーテル基含有カチオン重合開始剤」が2価のペルフルオロポリエーテル基を含有するカチオン重合開始剤である場合、当該化合物は、式： $CH_2 = CH - O - CH_2 - CH_2 - O - CH_2 - CF(-CF_3) - (O - CF_2 - CF(-CF_3))_n - O - CF_2 - Rf - CF_2 - O - (CF(-CF_3) - CF_2 - O)_n - CF(-CF_3) - CH_2O - C_2H_4O - CH = CH_2$ (式中、Rfはペルフルオロアルキレン鎖を表す。n、及びn'はそれぞれ繰り返し数を表す。)で表される化合物を、有機カルボン酸(好ましくは酢酸、トリフルオロ酢酸(CF_3COOH))、より好ましく

はトリフルオロ酢酸)、又はハロゲン化水素と反応させることによって製造することができる。

[0158] 例えば、式：

[化33]



[式中、

PFPEは、 $-\text{CF}(-\text{CF}_3)-(\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(-\text{CF}_3))_n-\text{O}-\text{CF}_2-\text{Rf}-\text{CF}_2-\text{O}-(\text{CF}(-\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{O})_{n'}-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ (Rfはペルフルオロアルキレン基を表す。n、及びn'は、それぞれ繰り返し数を表す。)を表す。

Y^aは、アシルオキシ基(例、 CF_3COO)、又はハロゲン原子を表す。]

で表される化合物の製造方法であって、

式： $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{PFPE}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (式中の記号は前記と同意義を表す。)

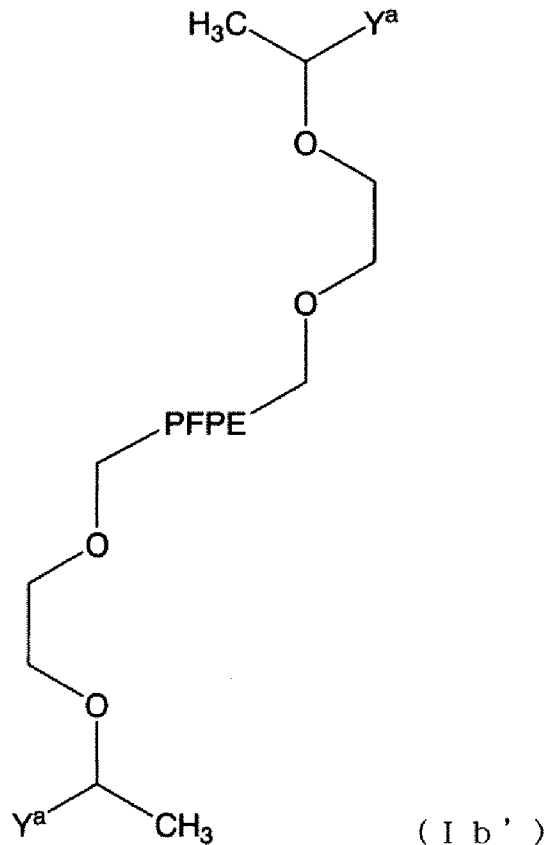
で表されるビニル化合物(ビニルエーテル化合物b)を、

式： Y^a-H （式中の記号は前記と同意義を表す。）

で表される化合物（好ましくは、 CF_3COOH ）と反応させる工程を含む製造方法によって製造することができる。

[0159] また、例えば、式：

[化34]



[式中、

PFPEは、 $-CF_2CF_2-O-(CF_2-CF_2CF_2-O)_n-CF_2-CF_2-$ （ n は、繰り返し数を表す。）を表す。

Y^a は、アシルオキシ基、又はハロゲン原子を表す。]

で表される化合物の製造方法であって、

式： $CH_2=CH-O-C_2H_4-O-CH_2-PFPE-CH_2-O-C_2H_4-O-CH=CH_2$ （式中の記号は前記と同意義を表す。）

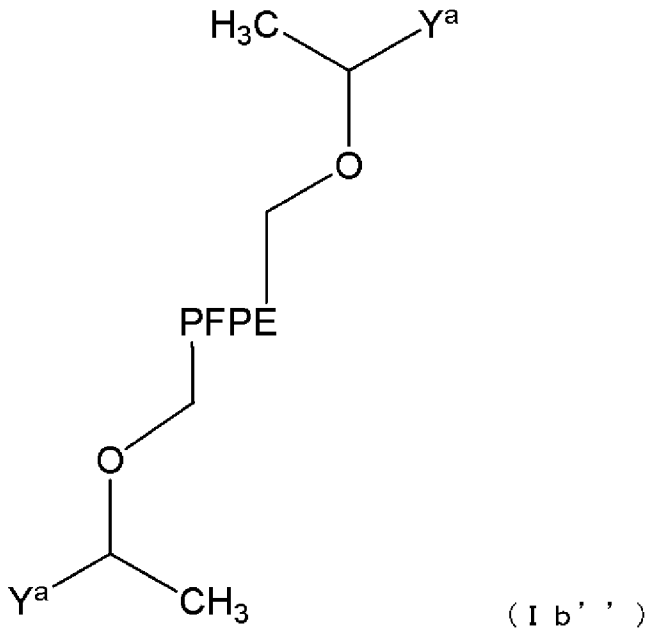
で表される化合物を、

式： Y^a-H （式中の記号は前記と同意義を表す。）

で表される化合物（好ましくは、 CF_3COOH ）と反応させる工程を含む製造方法によって製造することができる。

[0160] 同様にして、式：

[化35]



[式中、

PFPEは、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O}-(\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O})_n-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ （ n は、繰り返し数を表す。）を表す。

Y^a は、アシルオキシ基、又はハロゲン原子を表す。]

で表される化合物は、

式： $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{PFPE}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ （式中の記号は前記と同意義を表す。）で表される化合物を、

式： Y^a-H （式中の記号は前記と同意義を表す。）

で表される化合物（好ましくは、 CF_3COOH ）と反応させる工程を含む製造方法によって製造することができる。

[0161] 当該反応は、酸の存在下、反応に悪影響を及ぼさない溶媒中で行われることが好ましい。

このような酸としては、塩酸等の鉱酸が好ましい。酸の使用量は、ビニルエーテル化合物 a 又はビニルエーテル化合物 b 1 モルに対して、通常 0.0

1～1000モルである。

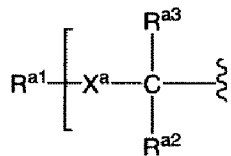
このような溶媒としては、HFC-225等の含フッ素溶剤が好ましい。
。

反応温度は、通常、-78～50℃、好ましくは-10～10℃である。

反応時間は、通常、1分～60分間である。

[0162] このようなカチオン重合開始剤は、本発明のフッ素含有共重合体を表す式
(1) 中における式：

[化36]

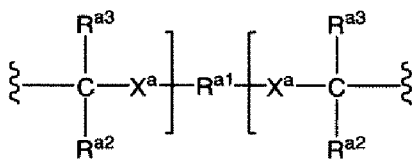


[式中の記号は前記と同意義を表す。]

で表される部分に対応する。

なお、R^{a1}が2価の基である場合、当該部分は、実際には
式：

[化37]



で表される構造を有する。

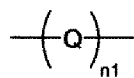
[0163] 工程1の反応系におけるペルフルオロポリエーテル基含有カチオン重合開始剤の濃度は、0.1～1000mMが好ましく、1～100mMがより好ましい。

[0164] 3.1.2. カチオン重合性単量体

工程1で用いられるカチオン重合性単量体は、構成単位Qに対応する単量体である。

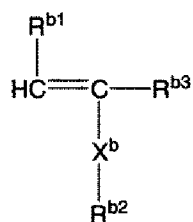
[0165] 例えば、当該製造方法で製造するフッ素含有共重合体の中の、式：

[化38]



で表される部分（以下、当該部分を部分（b）と称する場合がある。）が、前記構成単位Bのみから構成されているフッ素含有共重合体を合成する場合は、カチオン重合性単量体として、式：

[化39]



[式中、 R^{b2} は官能基Aを有する有機基であり、その他の式中の記号は、前記と同意義を表す。]

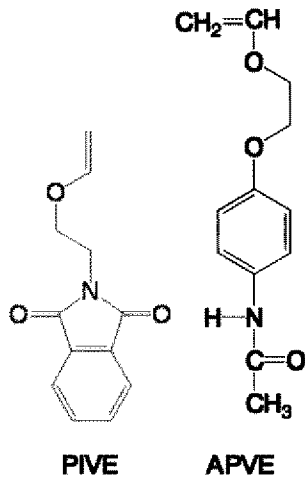
で表される化合物（以下、カチオン重合性単量体Bと称する場合がある。）を用いる。

[0166] 構成単位 Q^b に対応する単量体の好ましい例としては、官能基Aが保護されている、以下の化合物が挙げられる。

[0167] (i)イミド化又はアミド化によって保護された1個以上（好ましくは1個）のアミノ基を含有するビニルエーテル化合物。

[0168] 当該ビニルエーテル化合物の具体例：

[化40]



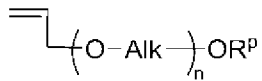
[0169] 当該ビニルエーテル化合物を用いた場合、重合反応後に、所望により、保護されたアミノ基を脱保護することによって、本発明のフッ素含有共重合体にアミノ基を導入することができる。

[0170] (ii)保護された1個以上（好ましくは1個）の水酸基を含有するビニルエーテル化合物。

当該ビニルエーテル化合物の例（1）：

式：

[化41]



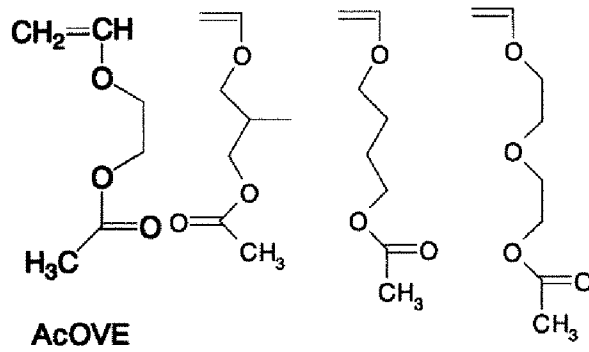
[当該式中、Alkは、炭素数1～6のアルキレン鎖を表し、nは、1～6の数である繰り返し数を表し、及びR^pは保護基を表す。]

で表される化合物。

当該保護基としては、例えば、アセチル基等が挙げられる。

[0171] 当該ビニルエーテル化合物の例（1）の具体例：

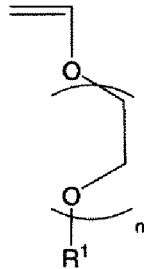
[化42]



[0172] 当該ビニルエーテル化合物を用いた場合、重合反応後に、所望により、保護された水酸基を脱保護することによって、本発明のフッ素含有共重合体に水酸基を導入することができる。

[0173] (iii)式：

[化43]



[式中、

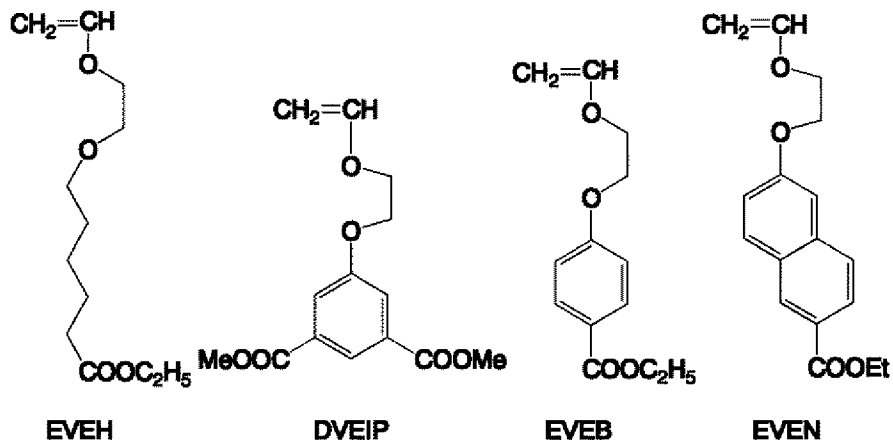
n は、1～10の整数を表す。

R^1 は、保護された1個以上（好ましくは1又は2個）カルボキシル基で置換された炭化水素基を表す。]

で表されるビニルエーテル化合物等の、保護された1個以上（好ましくは1又は2個）カルボキシル基を有するビニルエーテル化合物。

[0174] 当該ビニルエーテル化合物の具体例：

[化44]



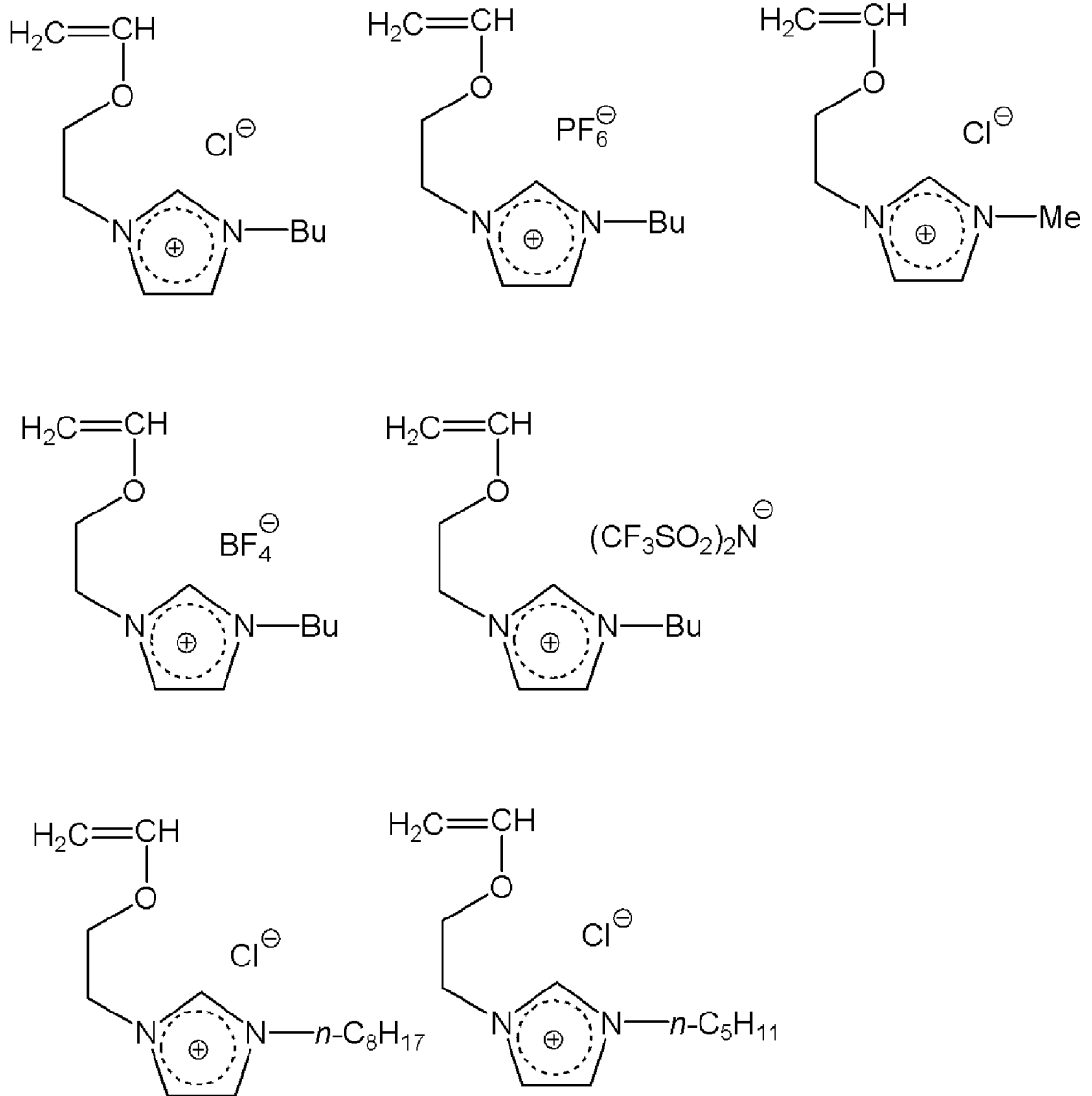
当該ビニルエーテル化合物を用いた場合、重合反応後に、所望により、アルコキシカルボニル基を加水分解することによって、本発明のフッ素含有共重合体にカルボキシ基を導入することができる。

[0175] 構成単位Q^bに対応する単量体の好ましい例としては、更に、官能基Aを有する以下の化合物が挙げられる。

(i) イミダゾリウム塩を含有するビニルエーテル化合物。

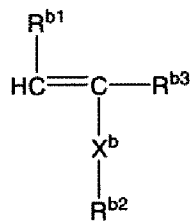
[0176] 当該ビニルエーテル化合物の具体例：

[化45]



[0177] 例えば、前記部分 (b) が、前記構成単位Mのみから構成されているフッ素含有共重合体を合成する場合は、カチオン重合性単量体として、式：

[化46]



[式中、 $\text{R}^{\text{b}2}$ は水素原子、又は官能基Aを有さない有機基であり、その他の

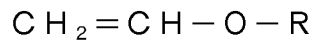
記号は、前記と同意義を表す。]

で表される化合物（以下、カチオン重合性単量体Mと称する場合がある。）を用いる。

[0178] 前記部分（b）が、前記構成単位B、及び前記構成単位Mから構成されているフッ素含有共重合体を合成する場合は、カチオン重合性単量体B、及びカチオン重合性単量体Mを用いればよい。

[0179] 構成単位Q^mに対応する単量体の好ましい例としては、官能基Aを有さない、以下の化合物が挙げられる。

[0180] (a)式：



[式中、

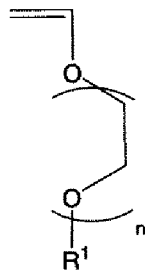
Rは、1価の有機基を表す。但し、当該1価の有機基は、官能基Aを有さない。]

で表される化合物。

[0181] 当該化合物としては、以下の化合物が挙げられる。

[0182] (i)式：

[化47]



[式中、

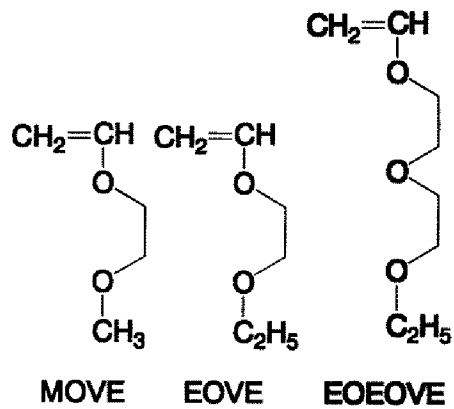
nは、1～10の整数を表す。

R¹は、アルキル基を表す。]

で表されるビニルエーテル化合物。

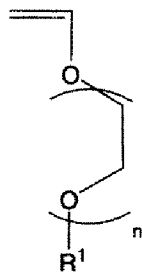
[0183] 当該ビニルエーテル化合物の具体例：

[化48]



[0184] (ii)式：

[化49]



[式中、

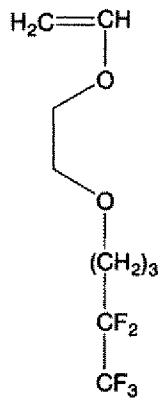
nは、1～10の整数を表す。

R¹は、1個以上のフッ素で置換されたアルキル基を表す。]

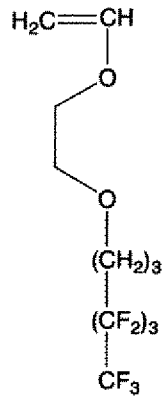
で表されるビニルエーテル化合物。

[0185] 当該ビニルエーテル化合物の具体例：

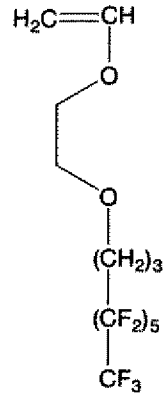
[化50]



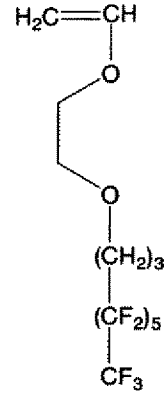
5FVE



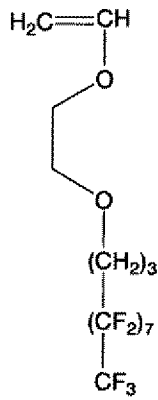
9FVE



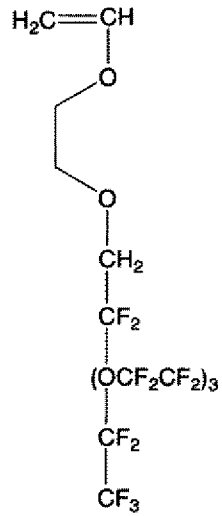
12FVE



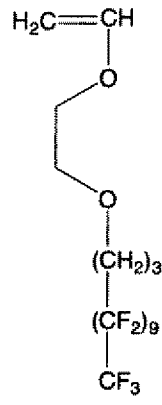
13FVE



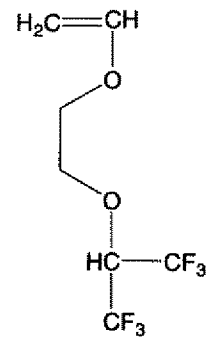
17FVE



19FVE

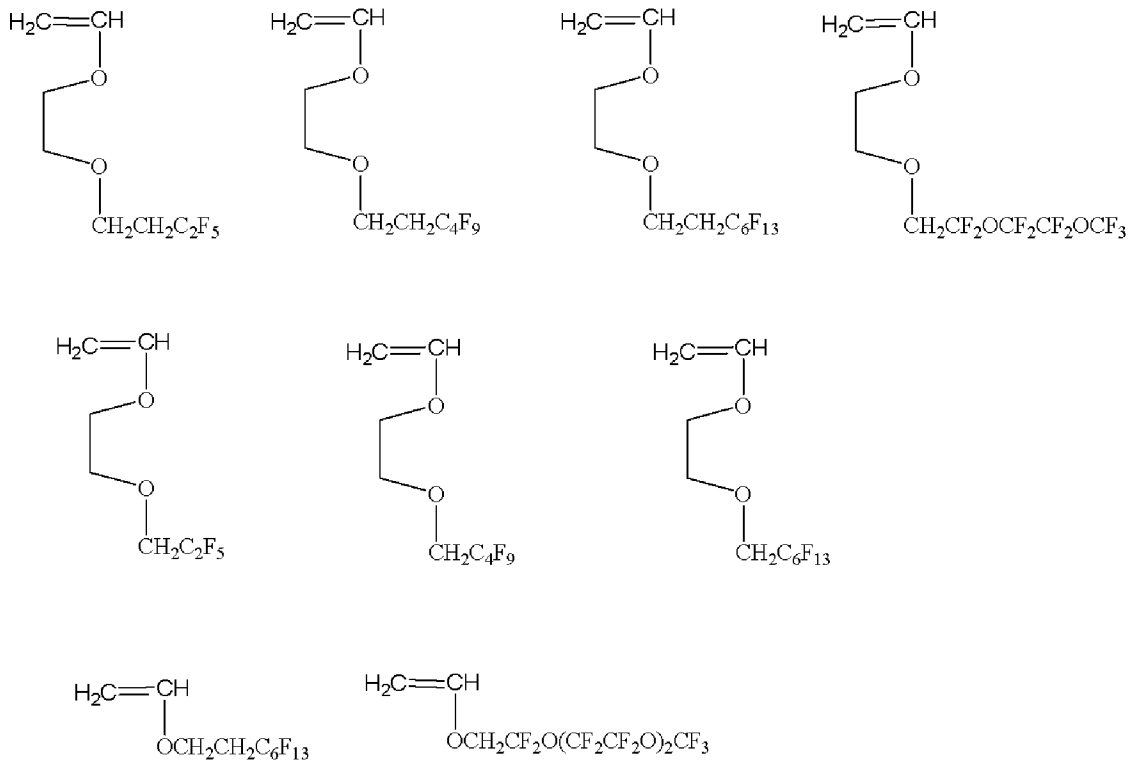


21FVE



[0186]

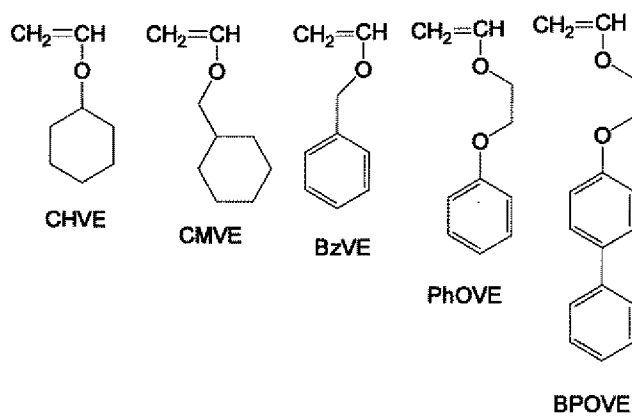
[化51]



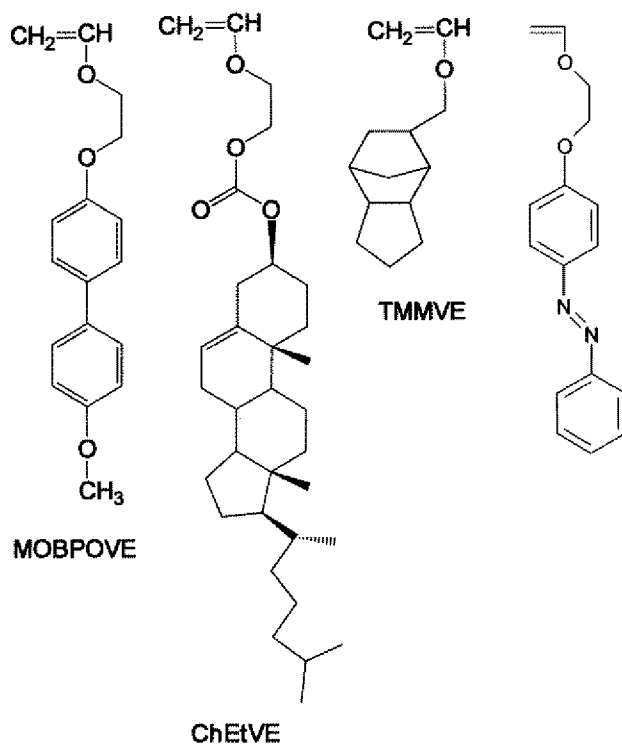
[0187] (iii) 単環式炭素環、二環式炭素環、三環式炭素環、及び四環式炭素環からなる群より選択される1個以上の環状部を含有するビニルエーテル化合物。

[0188] 当該ビニルエーテル化合物の具体例：

[化52]

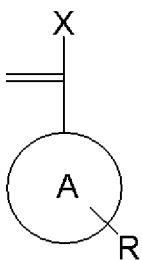


[化53]



[0189] (iv)式：

[化54]



[式中、

Xは、水素、又はメチル基を表す。

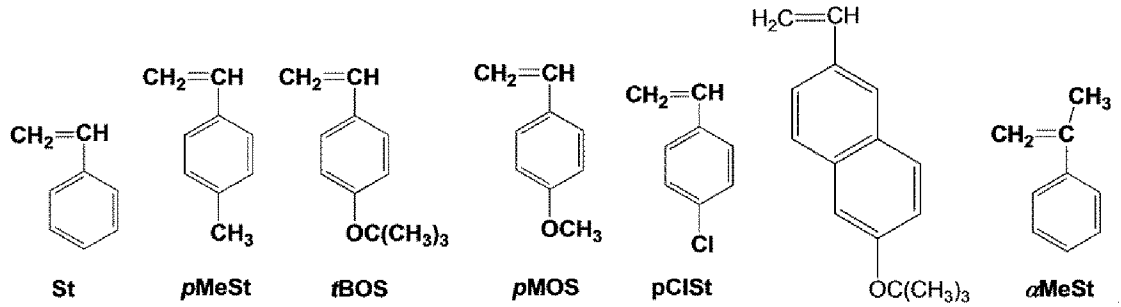
環Aはベンゼン、又はナフタレンを表す。

Rは、水素、ハロゲン、又は1価の有機基を表す。但し、当該1価の有機基は、 $-OH$ 基、 $-COOH$ 基、及び $-NH_2$ 基のいずれも含有しない。]

で表されるアリールビニル誘導体。

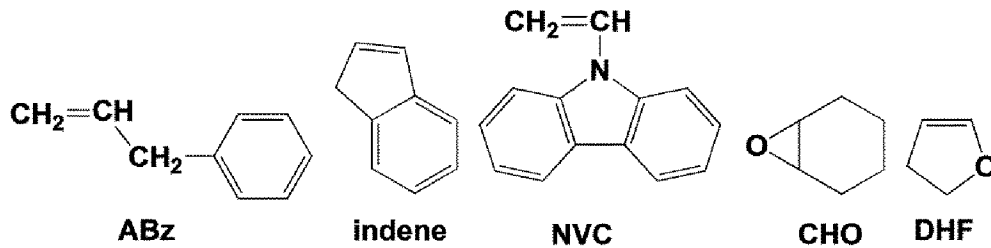
[0190] 当該アリールビニル誘導体の具体例：

[化55]



(v) その他の化合物

[化56]



[0191] 例えば、前記部分 (b) が、構成単位 B 及び M から構成されているフッ素含有共重合体を合成する場合は、カチオン重合性単量体として、カチオン重合性単量体 B 及びカチオン重合性単量体 M を用いる。

[0192] ここで、前記部分 (b) において、構成単位 B 及び M が、それぞれ、ブロックを形成しているフッ素含有共重合体を合成する場合は、カチオン重合性単量体 B 及び M を逐次的にカチオン重合させる。

具体的には、第 1 のカチオン重合性単量体 (カチオン重合性単量体 B 又は M) のみを反応系に添加して重合反応を開始させ、その重合反応の完了後の反応液へ、第 2 のカチオン重合性単量体 (カチオン重合性単量体 M 又は B) を添加すると、リビングカチオン重合の進行において、カチオンは、常に重合体の末端に存在するので、第 2 のカチオン重合性単量体の重合反応が進行する。

[0193] 一方、本発明のフッ素含有共重合体として、当該部分 (b) において、構成単位 B 及び M が、ランダムに結合しているフッ素含有共重合体を合成する場合は、カチオン重合性単量体 B 及び M の両方を反応系に添加して重合反応を開始させる。

[0194] このようなカチオン重合性単量体B及びMは、市販品によって、又は公知の方法で製造することによって入手できる。

[0195] 前記カチオン重合性単量体の使用量は、目的とするフッ素含有共重合体の構造によって適宜決定される。

当該製造方法では、リビングカチオン重合を採用することにより、前記カチオン重合性単量体に由来する構成単位の繰り返し数を高度に正確に制御できる。

[0196] 3.1.3.ルイス酸

[0197] 工程1で用いられるルイス酸としては、例えば、後記の式(A1)で表される化合物、及び後記の式(A2)で表される化合物が挙げられる。

[0198] $A | Y^1 Y^2 Y^3$ (A1)

(式中、 Y^1 、 Y^2 、及び Y^3 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を表す。)

で表されるアルミニウム化合物。

[0199] Y^1 、 Y^2 、及び Y^3 で表される「ハロゲン原子」としては、例えば、塩素、臭素、及びヨウ素等が挙げられる。

Y^1 、 Y^2 、及び Y^3 で表される「アルキル基」としては、例えば、炭素原子数1～10のアルキル基が挙げられる。

Y^1 、 Y^2 、及び Y^3 で表される「アリール基」としては、例えば、炭素数6～10のアリール基が挙げられる。

Y^1 、 Y^2 、及び Y^3 で表される「アルコキシ基」としては、例えば、炭素原子数1～10のアルコキシ基が挙げられる。

Y^1 、 Y^2 、及び Y^3 で表される「アリールオキシ基」としては、例えば、炭素数6～10のアリールオキシ基が挙げられる。

[0200] 式(A1)で表されるアルミニウム化合物として具体的には、例えば、ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムブロマイド、ジエチルアルミニウムフルオライド、ジエチルアルミニウムアイオダイド、ジイソプロピルアルミニウムクロライド、ジイソプロピルアルミニウムブロマイド

ド、ジイソプロピルアルミニウムフルオライド、ジイソプロピルアルミニウムアイオダイド、ジメチルアルミニウムセスキクロライド、メチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジブロマイド、エチルアルミニウムジフルオライド、エチルアルミニウムジアイオダイド、イソブチルアルミニウムジクロライド、オクチルアルミニウムジクロライド、エトキシアルミニウムジクロライド、ビニルアルミニウムジクロライド、フェニルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムセスキブロマイド、アルミニウムトリクロライド、アルミニウムトリブロマイド、エチルアルミニウムエトキシクロライド、ブチルアルミニウムブトキシクロライド、エチルアルミニウムエトキシブロマイド等の有機ハロゲン化アルミニウム化合物、及びジエトキシエチルアルミニウム等のジアルコキシアルキルアルミニウム、ビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノキシ)メチルアルミニウム、ビス(2,4,6-トリ-tert-ブチルフェノキシ)メチルアルミニウム等のビス(アルキル置換アリロキシ)アルキルアルミニウム等が挙げられる。これらのアルミニウム化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0201] $MZ^1Z^2Z^3Z^4$ (A2)

(式中、Mは4価のTi又はSnを表す。Z¹、Z²、Z³、及びZ⁴は、それぞれハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を示す。)

でそれぞれ表される。四価チタニウム又は四価スズ化合物。

[0202] Z¹、Z²、Z³、及びZ⁴でそれぞれ表される、「ハロゲン原子」、「アルキル基」、「アリール基」、「アルコキシ基」、及び「アリールオキシ基」としては、それぞれY¹、Y²、及びY³について例示したものと同様のものが挙げられる。

[0203] 式(A2)で表される四価チタニウム化合物として具体的には、例えば、四塩化チタン、四臭化チタン、及び四ヨウ化チタン等のハロゲン化チタン；

チタントリエトキシクロライド、及びチタントリ n -ブトキシドクロライド等のハロゲン化チタンアルコキシド；並びにチタンテトラエトキシド、及びチタン n -ブトキシド等のチタンアルコキシド等が挙げられる。

式(A2)で表される四価スズ化合物として具体的には、例えば、四塩化スズ、四臭化スズ、四ヨウ化スズ等のハロゲン化スズ等を挙げることができる。

[0204] これらの四価チタン化合物及び四価スズ化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0205] さらに、前記ルイス酸としては、鉄(Fe)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)、亜鉛(Zn)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、ビスマス(Bi)、ケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)、又はアンチモン(Sb)のハロゲン化物；オニウム塩(例、アンモニウム塩、ホスホニウム塩)；金属酸化物(例、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 In_2O_3 、 Ga_2O_3 、 ZnO 、及び Co_3O_4 等)も挙げられる。

[0206] 前記ルイス酸の使用量は、カチオン重合性単量体／ルイス酸(モル比)が2～1000となる量が好ましく、10～1000となる量がより好ましい。

[0207] 3.1.4. 生長種安定化剤

また、工程1においては、リビングカチオン重合における生長種を安定化させる目的で、含酸素又は含窒素化合物を用いてもよい。

[0208] ここで、生長種とは、伸長中の重合体の末端に存在する活性種(カチオン)を意味する。

[0209] 当該含酸素又は含窒素化合物としては、例えば、エステル、エーテル、ケトン、イミド、リン酸化合物、ピリジン誘導体、及びアミンが挙げられる。具体的には、エステルとしては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸フェニル、クロロ酢酸メチル、ジクロロ酢酸メチル、酪酸エチル、ステアリン酸エチル、安息香酸エチル、安息香酸フェニル、フタル酸ジエチル、及びイ

ソフタル酸ジエチルが挙げられる。

[0210] 当該エーテルとしては、例えば、ジエチルエーテル、及びエチレングリコール等の鎖状エーテル；並びにジオキサン、及びテトラヒドロフラン等の環状エーテルが挙げられる。前記ケトンとしては、例えば、アセトン、及びメチルエチルケトンが挙げられる。

前記イミドとしては、例えば、エチルフタルイミドが挙げられる。

前記リン酸化合物としては、例えば、トリエチルホスフェートが挙げられる。

前記ピリジン誘導体としては、例えば、2, 6-ジメチルピリジンが挙げられる。

前記アミンとしては、例えば、トリブチルアミンが挙げられる。

[0211] これらの化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0212] 前記含酸素又は含窒素化合物の使用量は、ルイス酸1モルに対して、0.1～2000モルが好ましく、1～2000モルがより好ましい。

[0213] 当該反応は、バルクで行ってもよいが、好ましくは、溶媒を使用する。

[0214] 溶媒としては、例えば、n-ペンタン、n-ヘキサン、及びシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、及びキシレン等の芳香族炭化水素；四塩化炭素、塩化メチレン、及びジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素；ジメチルエーテル等のエーテルが挙げられる。特に無極性溶媒が好ましい。これらの溶媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0215] 溶媒の使用量は、通常、溶媒：ビニル化合物（容量比）＝1：1～100：1であり、好ましくは5：1～30：1である。

[0216] 反応温度は、通常-80℃～150℃、好ましくは-78～80℃である。

[0217] 反応時間は、通常1分～1ヶ月間、好ましくは1分～100時間である。

[0218] 3.2. 工程2

[0219] 3.2.1. カチオン重合反応停止剤

工程2で用いられる「カチオン重合反応停止剤」は、式： $R^{\circ}-X^{\circ}-H$ （式中の記号は前記と同意義を表す。）

で表される化合物であることができる。

[0220] R° が水素原子である場合、カチオン重合反応停止剤の好適な一例は、水である。

R° が水素原子である場合、カチオン重合反応停止剤の別の好適な一例は、 $LiBH_4$ である。

[0221] R° がメチル基である場合、カチオン重合反応停止剤の好適な一例は、メタノールである。

[0222] カチオン重合反応停止剤の使用量は、反応溶液内で、当該停止剤と重合体の反応末端が十分に接触することが可能となればよく、使用する量は厳密に規定されるものではない。

通常、反応溶媒量の0.01～10倍容量であり、好ましくは0.1～1倍容量である。

[0223] 3.3. その他の工程

[0224] このようにして得られた、本発明のフッ素含有共重合体は、必要に応じて、慣用の方法により精製することができる。

[0225] このような製造方法により製造された本発明のフッ素含有共重合体は、分子量の均一性が高く、例えば、分散度（重量平均分子量/数平均分子量）が、約2.5～1.0の範囲内である。

[0226] 5. 適用

本発明のフッ素含有共重合体は、例えば、塗料、コーティング、レベリング剤、及び表面改質（例：撥水性付与、撥油性付与、防汚性付与、表面滑り性付与、及び摩擦耐久性付与）等の用途に使用できる。

[0227] 6. 組成物

[0228] 本発明は、また、本発明のフッ素含有共重合体を含有する組成物も提供する。

当該組成物の好適な一態様は、本発明のフッ素含有共重合体に加えて、前記官能基Aに対して反応性がある基を有する化合物を含有する。

当該「前記官能基Aに対して反応性がある基」は、本明細書の前記の説明等から理解され得る。

[0229] 本発明は、また、本発明のフッ素含有共重合体、及び前記官能基Aとの反応性をそれぞれ有する基を有する化合物を含有する組成物も提供する。

当該「官能基Aとの反応性を有する基を有する化合物」は、本明細書の前記の説明等から理解され得る。

当該組成物は、その他の成分を含有してもよい。当該その他の成分の例は、本発明のフッ素含有共重合体以外の、前記官能基Aを有する化合物を包含する。

当該組成物は、例えば、塗料、コーティング、及び表面改質（例：撥水性付与、撥油性付与、防汚性付与、表面滑り性付与、及び摩擦耐久性付与）等の用途に使用できる。

本発明の組成物は、本発明のフッ素含有共重合体を含有する。

本発明の組成物は、本発明のフッ素含有共重合体を主成分又は有効成分として含んでいればよい。

ここで、「主成分」とは、組成物中の含量が50重量%を超える成分を意味する。

「有効成分」とは、本発明の組成物の用途に関する効果を直接的、又は間接的に生じさせる成分を意味する。具体的には、例えば、「有効成分」とは、表面処理する基材上に残留して塗膜（表面処理層）を形成し、本発明の効果（撥水性、撥油性、防汚性、表面滑り性、摩擦耐久性など）を発現させ得る成分を意味する。

本発明の組成物、又は本発明のフッ素含有共重合体は、対象物（適用対象である物品）の表面に塗布されて、塗膜を形成することにより、当該表面に撥水性、撥油性、防汚性、表面滑り性、及び／又は摩擦耐久性等の性質を付与することができる。

また、本発明の組成物、又は本発明のフッ素含有共重合体は、対象物の表面に塗布されて、塗膜を形成することにより、当該表面に撥水性を付与することができる。

従って、本発明の組成物、又は本発明のフッ素含有共重合体は、撥水、撥油、防汚、及び／又は指紋付着防止の目的で、対象物の表面に適用され得る。

本発明の組成物の組成は、これに所望される機能に応じて適宜決定できる。

[0230] 当該塗膜において、本発明のフッ素含有共重合体は、前記官能基Aとの反応性をそれぞれ有する基を有する化合物と結合していてもよい。

すなわち、本発明は、

(1) 本発明のフッ素含有共重合体に由来する構成単位、及び

(2) 前記官能基Aとの反応性をそれぞれ有する基を有する化合物に由来する構成単位

を含有するポリマー

もまた提供する。

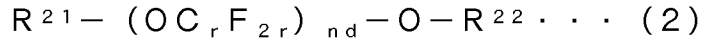
更に、本発明は、当該ポリマーを含有する物品もまた提供する。

[0231] また、本発明の組成物は、本発明のフッ素含有共重合体に加えて、含フッ素オイルとして理解され得るフルオロポリエーテル化合物、好ましくはペルフルオロポリエーテル化合物を含んでいてもよい（以下、本発明のフッ素含有共重合体と区別する趣旨で、「含フッ素オイル」と称する場合がある）。含フッ素オイルは、基材と反応性の部位（例えば、シリル基）を有さない。含フッ素オイルは、得られる塗膜の表面滑り性の向上に寄与する。

[0232] 当該組成物中、ペルフルオロポリエーテル基含有シラン化合物100質量部（2種以上の場合にはこれらの合計、以下も同様）に対して、含フッ素オイルは、例えば0～300質量部、好ましくは50～200質量部で含まれ得る。

[0233] かかる含フッ素オイルとしては、以下の式（2）で表される化合物（ペル

フルオロポリエーテル化合物) が挙げられる。



式中、 R^{21} 及び R^{22} は、それぞれ独立して炭素数 1 ~ 16 のペルフルオロアルキル基を表し、好ましくは炭素数 1 ~ 3 のペルフルオロアルキル基である。

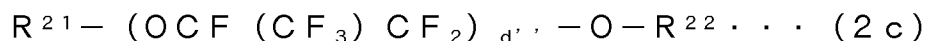
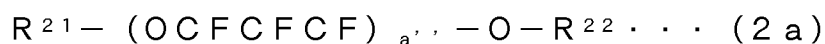
r は、各出現において、それぞれ独立して 1 ~ 3 の整数である。

式： $-(OC_r F_{2r})_{nd}-$ で表される部分は、 OC_3F_6 、 OC_2F_4 、及び OCF_2 からなる群より選択される 1 種以上の構成単位からなる。すなわち、式： $-(C_r F_{2r} O)_{nd}-$ で表される部分は、式： $-(OC_3F_6)_{a'}$ 、 $-(OC_2F_4)_{b'}$ 、 $-(OCF_2)_{c'}$ で表される。

ここで、 a' 、 b' 及び c' は、ポリマーの主骨格を構成するペルフルオロポリエーテルのそれぞれ繰り返し数を表し、互いに独立して 0 以上 300 以下の整数であって、 a' 、 b' 及び c' の和、すなわち nd は少なくとも 1、好ましくは 1 ~ 100 である。

なお、本明細書中、繰り返し数を表す添字が付された隣接する複数の丸括弧内の繰り返し単位の存在順序は任意である。すなわち、これらの繰り返し単位の結合様式は、ランダムであっても、ブロックであってもよい。これら繰り返し単位のうち、 $-(OC_3F_6)-$ は、 $-(OCF_2CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF(CF_3)CF_2)-$ 、及び $-(OCF_2CF(CF_3))-$ のいずれであってもよく、好ましくは $-(OCF_2CF_2CF_2)-$ である。 $-(OC_2F_4)-$ は、 $-(OCF_2CF_2)-$ 及び $-(OCF(CF_3))-$ のいずれであってもよいが、好ましくは $-(OCF_2CF_2)-$ である。

[0234] 前記式 (2) で表されるペルフルオロポリエーテル化合物の例として、以下の式 (2a)、(2b) 及び (2c) のいずれかで示される化合物が挙げられる。



これら式中、 R^{21} 及び R^{22} は前記の通りであり、 a' は1以上100以下の整数であり、 b' 及び c' はそれぞれ独立して1以上300以下の整数であり、 d' は1以上100以下の整数である。

[0235] 式(2a)で示される化合物及び式(2b)で示される化合物は、それぞれ単独で用いても、組み合わせて用いてもよい。これらを組み合わせて用いる場合、式(2a)で表される化合物と、式(2b)で表される化合物とを、質量比1:1~1:30で使用することが好ましい。かかる質量比によれば、表面滑り性と摩擦耐久性のバランスに優れた塗膜を得ることができる。

[0236] 含フッ素オイルは、1000~30000の数平均分子量を有してよい。これにより、本発明の組成物から形成される塗膜(当該塗膜は、本発明の組成物を適用された物品の表面処理層であることができる。)は高い表面滑り性を有することができる。代表的には、式(2a)で表される化合物の場合には、2000~6000の数平均分子量を有することが好ましく、式(2b)で表される化合物の場合には、8000~30000の数平均分子量を有することが好ましい。これら数平均分子量の範囲では、高い表面滑り性を有する塗膜を得ることができる。

[0237] また、本発明の組成物は、本発明のフッ素含有共重合体に加えて、シリコーンオイルとして理解され得るシリコーン化合物(以下、「シリコーンオイル」と称する。)を含んでいてもよい。シリコーンオイルは、前記表面滑り性の向上に寄与する。

[0238] 本発明の組成物中、ペルフルオロポリエーテル基含有シラン化合物100質量部に対して、シリコーンオイルは、例えば0~300質量部、好ましくは50~200質量部で含まれ得る。

[0239] かかるシリコーンオイルとしては、例えばシロキサン結合が2000以下の直鎖状又は環状のシリコーンオイルを用い得る。直鎖状のシリコーンオイルは、いわゆるストレートシリコーンオイル及び変性シリコーンオイルであってよい。ストレートシリコーンオイルとしては、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、メチルヒドロジェンシリコーンオ

イルが挙げられる。変性シリコンオイルとしては、ストレートシリコンオイルを、アルキル、アラルキル、ポリエーテル、高級脂肪酸エステル、フルオロアルキル、アミノ、エポキシ、カルボキシル、アルコールなどにより変性したものが挙げられる。環状のシリコンオイルは、例えば環状ジメチルシロキサンオイルなどが挙げられる。

[0240] 本発明の組成物による塗膜の形成は、本発明の組成物を溶媒に溶解させて得られた溶液を、例えば、ロールコート法、グラビアコート法、マイクログラビアコート法、フローコート法、バーコート法、スプレーコート法、ダイコート法、スピコート法、又はディップコート法、蒸着法等の慣用の方法で、対象物の表面に塗布し、乾燥させ、及び必要に応じてUV照射することによって実施できる。

[0241] 塗膜の硬度が必要な場合や、硬化速度を向上させる場合、下地との密着性向上等の目的で単官能及び多官能（メタ）アクリレート単量体を適宜、加えてもよい。本発明のフッ素含有共重合体は単官能及び多官能（メタ）アクリレート単量体と高い相溶性を示すため、外観を損なうことなく、加えた単量体は架橋剤として機能し、硬化膜に適度な硬度と、基材密着性、硬化速度の向上をもたらす。

[0242] 本発明のフッ素含有共重合体は、フッ素含有有機溶媒のみならず、汎用溶剤であるフッ素非含有有機溶媒に対しても高い溶解性を示すので、フッ素含有有機溶媒又はフッ素非含有有機溶媒に溶解させて、対象である物品の表面に塗布することができる。

このようなフッ素含有有機溶媒としては、例えば、ペルフルオロヘキサン、ペルフルオロオクタン、ペルフルオロジメチルシクロヘキサン、ペルフルオロデカリン、ペルフルオロアルキルエタノール、ペルフルオロベンゼン、ペルフルオロトルエン、ペルフルオロアルキルアミン（フロリナート（商品名）等）、ペルフルオロアルキルエーテル、ペルフルオロブチルテトラヒドロフラン、ハイドロフルオロエーテル（ノベック（商品名）、HFE-7100等）、ペルフルオロアルキルブロミド、ペルフルオロアルキルヨージド

、ペルフルオロポリエーテル（クライトックス（商品名）、デムナム（商品名）、フォンブリン（商品名）等）メタクリル酸2-（ペルフルオロアルキル）エチル、アクリル酸2-（ペルフルオロアルキル）エチル、ペルフルオロアルキルエチレン、フロン134a、及びヘキサフルオロプロペンオリゴマーが挙げられる。

また、このようなフッ素非含有有機溶媒としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、二硫化炭素、ベンゼン、トルエン、キシレン、ニトロベンゼン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ダイグライム、トリグライム、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトン、2-ブタノン、アセトニトリル、ベンゾニトリル、ブタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、エタノール、メタノール、トリエチルアミン、及びアニリンが挙げられる。

なかでも、本発明のフッ素含有共重合体を溶解させる溶媒は、好ましくは、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ヘキサデカン、酢酸ブチル、アセトン、酢酸エチル、又は2-プロパノールである。

これらの溶媒は、1種を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。

本発明のフッ素含有共重合体は、汎用溶剤であるフッ素非含有有機溶媒に対しても高い溶解性を示す。

これらの説明から理解される通り、本発明の組成物は、溶媒を含有し得る。

[0243] 本発明の組成物、又は本発明のフッ素含有共重合体を適用する対象としての物品の材料（基材）としては、例えば、ガラス等の無機材料；ポリエチレン、及びポリスチレン等のポリオレフィン樹脂；ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂、ポリアリレート、及びポリエチレンテレフタレート等の

ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、並びにフェノール樹脂等の合成樹脂；鉄、アルミ、及び銅等の金属が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

なかでも、ガラス、又は非晶質の合成樹脂（例、アクリル樹脂）や耐熱性の高い環状ポリオレフィン樹脂（COP）やポリエステル樹脂（例、ポリエチレンテレフタレート（PET）樹脂、ポリエチレンナフタレート（PEN）樹脂）、ポリカーボネート樹脂が好ましい。

また、市販の塗料、又はコーティング剤、表面処理剤等に、本発明のフッ素含有共重合体を添加して使用することもできる。

本発明のフッ素含有共重合体は高い相溶性を示すため、市販の塗料、又はコーティング剤、表面処理剤の物性を損なうことなく、表面に高い撥水性、防汚性を付与することが可能である。

[0244] 本発明の組成物、又は本発明のフッ素含有共重合体から形成される塗膜は、撥水性、撥油性、防汚性、指紋付着防止性、及び耐久性に優れ、適用対象物に強固に結合することができ、かつ透明であるので、本発明の組成物、又は本発明のフッ素含有共重合体は、種々の物品（製品、デバイス、又は部品）に好適に用いることができる。

本発明の組成物、又は本発明のフッ素含有共重合体から形成された塗膜を含有する物品も又は本発明の範囲内である。

[0245] 以下に、このような本発明の組成物、又は本発明のフッ素含有共重合体から形成された塗膜を有する物品についてより詳細に説明する。

本発明の物品は、基材と、該基材の表面において本発明のフッ素含有共重合体又は撥油性及び／又は撥水性コーティング剤（以下、これらを代表して単に「撥油性及び／又は撥水性コーティング剤」と言う）から形成された層（表面処理層）とを含有する。

このような物品は、例えば以下のようにして製造できる。

[0246] 例えば、製造すべき物品が光学部材である場合、その基材は、光学部材用材料、例えばガラス又は透明プラスチックなどであってよい。また、本発明

の組成物、又は本発明のフッ素含有共重合体から表面処理層を形成させる表面領域には、コーティング層及び／又は反射防止層などの層が形成されていてよい。当該反射防止層には、単層反射防止層及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、又はこれらの2種以上を組み合わせ（例えば混合物として）使用してよい。多層反射防止層の場合は、その最外層には SiO_2 及び／又は 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、及び液晶表示モジュールなどを有していてもよい。

[0247] 基材の形状は特に限定されない。また、表面処理層を形成すべき基材の表面領域は、基材表面の少なくとも一部であればよく、製造すべき物品の用途及び具体的仕様等に応じて適宜決定され得る。

[0248] かかる基材としては、その表面部分に、水酸基を元々有するものであってよい。かかる材料としては、ガラスが挙げられ、また、表面に自然酸化膜又は熱酸化膜が形成される金属（特に卑金属）、セラミックス、半導体等が挙げられる。あるいは、樹脂等のように、水酸基を有していても十分でない場合や、水酸基を元々有していない場合には、基材に適当な前処理を施すことにより、基材の表面に水酸基を導入したり、増加させたりすることができる。かかる前処理の例としては、プラズマ処理（例えばコロナ放電）や、イオンビーム照射が挙げられる。プラズマ処理は、基材表面に水酸基を導入又は増加させ得ると共に、基材表面を清浄化する（異物等を除去する）ためにも好適に利用され得る。また、かかる前処理の別の例としては、炭素炭素不飽

和結合基を有する界面吸着剤をLB法（ラングミュアープロジェクト法）や化学吸着法等によって、基材表面に予め単分子膜の形態で形成し、その後、酸素や窒素等を含む雰囲気下にて不飽和結合を開裂する方法が挙げられる。

[0249] またあるいは、かかる基材としては、その表面部分に、別の反応性基（例、Si-H基、）を有するものであってもよい。その例としては、例えばSi-H基を1つ以上有するシリコン化合物や、アルコキシシランを含む材料から形成された基材が挙げられる。

[0250] 次に、かかる基材の表面に、前記の本発明の組成物、又は本発明のフッ素含有共重合体の塗膜を形成し、この塗膜を必要に応じて後処理して、表面処理層を形成する。

[0251] 本発明の組成物、又は本発明のフッ素含有共重合体からの塗膜、又は皮膜の形成は、前記の本発明の組成物、又は本発明のフッ素含有共重合体を基材の表面に対して、該表面を被覆するように適用することによって実施できる。被覆方法は、特に限定されない。例えば、湿潤被覆法及び乾燥被覆法を使用できる。

[0252] 湿潤被覆法の例としては、浸漬コーティング、スピコーティング、フローコーティング、スプレーコーティング、ロールコーティング、グラビアコーティング及びこれらの類似方法が挙げられる。

[0253] 乾燥被覆法の例としては、真空蒸着、スパッタリング、CVD及びこれらの類似方法が挙げられる。真空蒸着法の具体例としては、抵抗加熱、電子ビーム、高周波加熱、イオンビーム及び類似の方法が挙げられる。CVD方法の具体例としては、プラズマCVD、光学CVD、熱CVD及び類似の方法が挙げられる。

[0254] 更に、常圧プラズマ法による被覆も可能である。

[0255] 湿潤被覆法を使用する場合、本発明の組成物、又は本発明のフッ素含有共重合体は、溶媒で希釈されてから基材表面に適用され得る。本発明の組成物、又は本発明のフッ素含有共重合体の安定性及び溶媒の揮発性の観点から、次の溶媒が好ましく使用される：炭素数5～12のペルフルオロ脂肪族炭化

水素（例えば、ペルフルオロヘキサン、ペルフルオロメチルシクロヘキサン及びペルフルオロ-1, 3-ジメチルシクロヘキサン）；ポリフルオロ芳香族炭化水素（例えば、ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン）；ポリフルオロ脂肪族炭化水素；ヒドロフルオロエーテル（HFE）（例えば、ペルフルオロプロピルメチルエーテル（ $C_3F_7OCH_3$ ）、ペルフルオロブチルメチルエーテル（ $C_4F_9OCH_3$ ）、ペルフルオロブチルエチルエーテル（ $C_4F_9OC_2H_5$ ）、ペルフルオロヘキシルメチルエーテル（ $C_2F_5CF(OCH_3)C_3F_7$ ）などのアルキルペルフルオロアルキルエーテル（ペルフルオロアルキル基及びアルキル基は直鎖又は分枝状であってよい））など。これらの溶媒は、単独で、又は、2種以上の混合物として用いることができる。なかでも、ヒドロフルオロエーテルが好ましく、ペルフルオロブチルメチルエーテル（ $C_4F_9OCH_3$ ）及び／又はペルフルオロブチルエチルエーテル（ $C_4F_9OC_2H_5$ ）が特に好ましい。

[0256] 前記のようにして、基材の表面に、本発明の組成物、又は本発明のフッ素含有共重合体の膜に由来する表面処理層が形成され、本発明の物品が製造される。これにより得られる表面処理層は、撥水性、撥油性、防汚性（例えば指紋等の汚れの付着を防止する）、表面滑り性（又は潤滑性、例えば指紋等の汚れの拭き取り性や、指に対する優れた触感）、摩擦耐久性などを有し得、機能性薄膜として好適に利用され得る。

[0257] すなわち本発明はさらに、前記硬化物を最外層に有する光学材料にも関する。

[0258] 光学材料としては、後記に例示するようなディスプレイ等に関する光学材料のほか、多種多様な光学材料が好ましく挙げられる。

例：陰極線管（CRT；例、TV、パソコンモニター）、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、有機ELディスプレイ、無機薄膜ELドットマトリクスディスプレイ、背面投写型ディスプレイ、蛍光表示管（VFD）、電界放出ディスプレイ（FED；Field Emission Display）などのディスプレイ又はそれらのディスプレイの保護板、又はそれら

の表面に反射防止膜処理を施したもの

[0259] これによって得られる表面処理層を有する物品は、特に限定されるものではないが、光学部材であり得る。光学部材の例には、次のものが挙げられる：眼鏡などのレンズ；PDP、LCDなどのディスプレイの前面保護板、反射防止板、偏光板、アンチグレア板；携帯電話、携帯情報端末などの機器のタッチパネルシート；ブルーレイ（Blue-ray）ディスク、DVDディスク、CD-R、MOなどの光ディスクのディスク面；光ファイバーなど。

[0260] 表面処理層の厚さは、特に限定されない。光学部材の場合、表面処理層の厚さは、1～30nm、好ましくは1～15nmの範囲であることが、光学性能、表面滑り性、摩擦耐久性及び防汚性の点から好ましい。

[0261] 以上、本発明の組成物、又は本発明のフッ素含有共重合体を使用して得られる物品について詳述した。なお、念のために述べるにすぎないが、本発明の本発明の組成物、又は本発明のフッ素含有共重合体の用途、使用方法ないし物品の製造方法などは、前記で例示したものに限定されない。

実施例

[0262] 以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

以下、ポリマーの構造を表す化学式中で、各丸括弧の間の結合は、必ずしもブロック型を示すものではなく、その型の例は、ランダム、ブロック、及び交互、ならびにそれらの組合せを包含する。

以下に、実施例で行った操作を説明する。

[0263] (1) 塗液の調製

[塗液(1)：防汚用添加剤不使用]

(A) 181gの酢酸エチルに、ポリイソシアネート系硬化剤溶液〔当該溶液は、デュラネートTPA-100（製品名、旭化成ケミカルズ社）を酢酸エチルで有効成分濃度が50%になるように希釈したものである〕28g、及び(B)硬化性含フッ素共重合体〔ゼッフルGK570（製品名、ダイキン工業社）〕の100gを、プラスチック容器内で混合し、手で振盪して塗液を調製した。

[塗液（2）：防汚用添加剤不使用]

（A）181gの酢酸エチルに、ポリイソシアネート系硬化剤溶液〔当該溶液は、デュラネートTPA-100（商品名、旭化成ケミカルズ社）を酢酸エチルで固形分50%に希釈したものである〕 28g、（B）硬化性含フッ素共重合体〔ゼツフルGK570（製品名、ダイキン工業社）〕 100g、及び（C）防汚用添加剤としての含ペルフルオロポリエーテル共重合体（GK570樹脂固形分に対して0.2wt%の量）をプラスチック容器内で混合し、手で振盪して均一な塗液を調製した。

[0264] （I I）塗膜サンプルの作製

隠蔽紙（日本テストパネル社）を使用し、表面に前記塗液をバーコーター（#20）で塗装し、その後80℃で3時間乾燥して、塗膜サンプルを作製した。

[0265] （I I I）防汚性試験（油性インキのふき取り）

塗膜サンプル表面に油性インキ〔マジックインキ（商品名、寺西化学工業社）（黒、青、及び赤）〕を塗り、室温で、当該油性インキが乾燥するために十分な時間、放置した後、一定の同じ力で紙製ウエス〔キムワイプ（商品名、日本製紙クレシア社）〕でふき取り、その後、目視で外観を観察し、及び以下の評価基準で評価した。

[評価]

不良：対照（比較例2）のふき取り後のインクの濃さと比較して、ふき取り後のインクの濃さが同程度である場合（違いがあると認識できない場合）

良：対照（比較例2）ふき取り後のインクの濃さと比較して、ふき取り後のインクの濃さが薄いことが明らかであるが、その濃さが対象の1／2を超える場合

優：対照（比較例2）ふき取り後のインクの濃さと比較して、ふき取り後のインクの濃さが1／2以下である場合

[0266] （I V）対水接触角、及び対ヘキサデカン接触角の測定

接触角測定装置（協和界面科学社）を用いて、水 2 μ L、又はヘキサデカン 2 μ Lの条件で、対水接触角、及び対ヘキサデカン接触角を、測定した。

[0267] (V) 動摩擦係数測定

表面性測定機FPT-F1（製品名、Labthink社）により、摩擦子として紙を用いて、ASTM D4917に準拠し、動摩擦係数を、測定した。

[0268] (V I) OH価 (mgKOH/g)

OH価 (mgKOH/g)は、NMR測定結果から計算した。

[0269] (V I I) フッ素含有率 (F-cont. (%))

フッ素含有率 (F-cont. (%)) は、NMR測定結果から計算した。

[0270] (V I I I) 分子量

分子量は、GPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）分析により測定した。

[0271] 実施例では、次の材料を用いた。

フッ素系溶媒 (HCFC-225) AK-225（製品名、旭硝子社）

[0272] 合成例 1：開始剤 (PFPE4000VETFA) の合成[0273] (1) PFPE4000VE

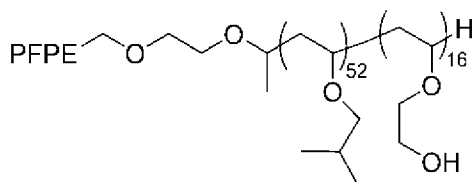
ペルフルオロポリエーテル基を含有するアルコール [デムナムSA（商品名）（数平均分子量4000）（ダイキン工業社）] を用い、特許文献2に記載の方法に準拠して、2-[3-ポリ(ペルフルオロプロピルオキシ)-2,2,3,3-テトラフルオロプロポキシ]エトキシビニルエーテル（これを、PFPE4000VEと称する場合があります。）を合成した。

(2) PFPE4000VETFA

PFPE4000VEを用い、特許文献2に記載の方法に準拠して、PFPE4000VE基含有カチオン重合開始剤（これを、PFPE4000VETFAと称する場合があります。）を合成した。

[0274] 合成例 2 (PFPE4000-IBVE₅₂/HEVE₁₆-Hの合成)

[化57]

(1) 水酸基保護ポリマー (PFPE4000-IBVE₅₂/AcOVE₁₆-H) の合成

容器内へ、フッ素系溶媒 9.55mL, 1,4-ジオキサン 0.5mL, イソブチルビニルエーテル (IBVE) 1.30 mL、及び2-アセトキシエチルビニルエーテル (AcOVE) 0.65mLを入れて、モノマー溶液を調製した。

容器中の前記モノマー溶液に、PFPE4000VETFAのフッ素系溶媒溶液 (0.1M) の2.0mLを注入した。これにフッ素系溶媒で希釈済みのエチルアルミニウムセスキクロライド ($\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$) 溶液1mL (0.2mmol) を添加して氷浴中で重合を開始した。3.5hr後、2M LiBH_4 のTHF溶液を加えて、反応を停止させた。触媒残渣を除去後、溶媒を溜去し、水酸基保護ポリマー (PFPE4000-IBVE₅₂/AcOVE₁₆-H) を得た。

[0275] ^1H NMR(ヘキサフルオロ-m-キシレン (mXHF)) : δ 0.50-0.95(m), 1.30-2.00(m), 2.85-3.20(m), 3.25-3.80(m), 3.90-4.10(m)

[0276] (2) 脱保護

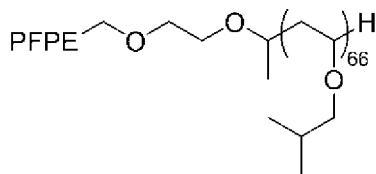
水酸基保護ポリマーの5wt% THF溶液にAcOVEユニットに対して約10当量のNaOHとなるように10N NaOH水溶液及び55当量のエタノールを加え攪拌した。4.5hr後、反応液を希塩酸で中和し、生じた塩と溶媒を除去して、標題のポリマーを得た。

[0277] ^1H NMR(ヘキサフルオロ-m-キシレン (mXHF)) : δ 0.50-0.95(m), 1.30-2.00(m), 2.85-3.20(m), 3.25-3.80(m)

[0278] 前記(1)の水酸基保護ポリマーのNMRにおける3.90-4.10ppmのピークが消失した。

[0279] 比較例1 (比較例1のポリマーPFPE4000-IBVE₆₆-Hの合成)

[化58]



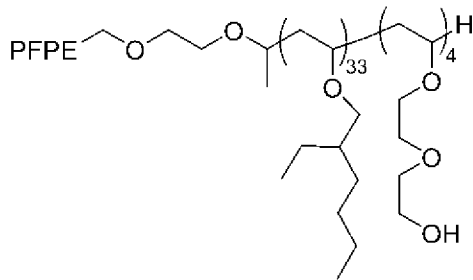
合成例2(1)と同様に、ただしAcOVEを用いず、IBVEの量を1.7mLに変更して標題のポリマーを合成した。

^1H NMR(ヘキサフルオロ-m-キシレン (mXHF)) : δ 0.55-1.05(m), 1.20-2.00(m)

m), 2.80-3.70(m), 3.75-3.85(m)

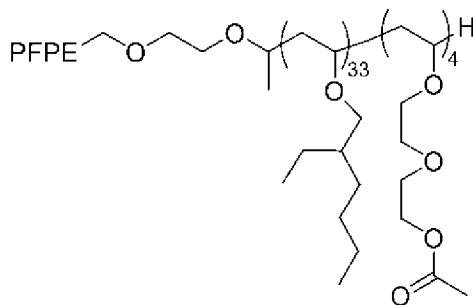
当該ポリマーの数平均分子量は8800、重量平均分子量は13000、分子量分布は1.48、OH価は0mgKOH/g、及びフッ素含有量は25.7%であった。1.72gの当該ポリマー、及び15.5gのMIBKを、スクリー管に入れて手で振盪した結果、沈降物無しで溶解した(溶液濃度=10wt%)。

[0280] 実施例1 (実施例1のポリマー [(PFPE4000-EHVE₃₃/DEGVE₄-H)の合成
[化59]



(当該構造式中、丸括弧に付した数字は、繰り返し数である。)

[0281] (1) 水酸基保護ポリマー (PFPE4000-EHVE₃₃/AcOEOVE₄-H)の合成
[化60]



(当該構造式中、丸括弧に付した数字は、繰り返し数である。)

容器内へ、フッ素系溶媒 9.68mL, 1,4-ジオキサン 1.0mL, 2-エチルヘキシルビニルエーテル (EHVE) 1.15mL、及び2-(2-ビニロキシエトキシ)エチルアセテート (AcOEOVE) 0.17mLを入れて、モノマー溶液を調製した。

容器中の前記モノマー溶液に、PFPE4000VETFAのフッ素系溶媒溶液 (0.1M) の2.0mLを注入した。これにフッ素系溶媒で希釈済みのエチルアルミニウムセスキクロライド (Et_{1.5}AlCl_{1.5}) 溶液 1mL (0.2mmol) を添加して氷浴中で重合を開始した。45min後、2M LiBH₄のTHF溶液を加えて、反応を停止させた。触媒

残渣を除去後、溶媒を溜去し、水酸基保護ポリマー（PFPE4000-EHVE₃₃/AcOEOV E₄-H）を得た。

[0282] ¹H NMR(ヘキサフルオロ-*m*-キシレン (mXHF)): δ 0.55-0.90(m), 0.95-1.05(m), 1.05-1.85(m), 2.95-3.90(m), 3.95-4.05(m)

[0283] (2) 脱保護

合成例2(2)と同様の方法により脱保護を行い、標題のポリマーを得た。

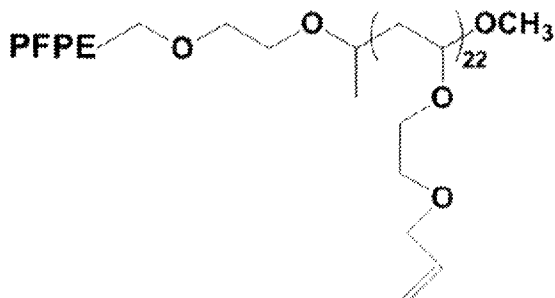
上記ポリマーの数平均分子量は5700、重量平均分子量は7600、分子量分布は1.32、OH価は22.9mgKOH/g、フッ素含有量は28.2%であった。0.1gの当該ポリマー、及び4.9gのMEK/プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)=1/1(w/w)混合溶媒を、スクリー管に入れて手で振盪した結果、沈降物無しで溶解した(溶液濃度=2wt%)。

[0284] ¹H NMR(ヘキサフルオロ-*m*-キシレン(mXHF)): δ 0.55-0.90(m), 0.95-1.05(m), 1.05-1.85(m), 2.95-3.90(m)

[0285] 前記(1)の水酸基保護ポリマーのNMRにおける3.95-4.05ppmのピークが消失した。

[0286] 合成例3 (PFPE4000-AOEVE₂₂の合成)

[化61]



容器内へ溶媒のフッ素系溶媒 3.72mL, 1,4-ジオキサン 0.5mL, アリロキシエチルビニルエーテル(AOEVE) 0.28mLを注入した。

容器中の前記モノマー溶液に、PFPE4000VETFAのフッ素系溶媒溶液(0.1M)の1mLを注入した。これにフッ素系溶媒で希釈済みのエチルアルミニウムセスキクロライド(Et_{1.5}AlCl_{1.5})溶液 1.0mL(0.2mmol)を添加して0°Cで重合を開

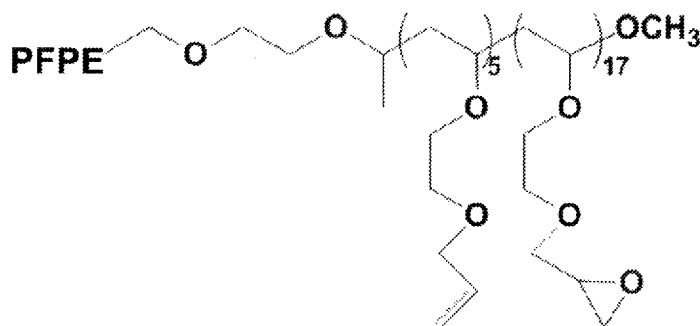
始した。30分後メタノールを加えて反応を停止させた。

触媒残渣を除去後、溶媒を溜去して減圧乾燥し、アリル基含有ポリマー (PFPE4000-AOEVE₂₂) を得た。

[0287] ¹H NMR (ヘキサフルオロ-*m*-キシレン (mXHF)) : δ 0.80-1.00(m), 1.30-1.85(m), 3.05-3.15(m), 3.15-3.95(m), 4.75-4.90(m), 4.95-5.10(m), 5.55-5.70(m)

[0288] 合成例4 (PFPE4000-AOEVE₅/VEMO₁₇の合成)

[化62]



容器内にPFPE4000-AOEVE₂₂の10wt%ジクロロメタン溶液を2g調製し、73.6% mCPBA 0.175g を1.5mLのジクロロメタンに溶解させたものを氷浴中で滴下し、室温で42hr反応させた。反応液を亜硫酸ナトリウム、重曹水で洗浄し、有機層を分離してエポキシ基含有ポリマー (PFPE4000-AOEVE₅-VEMO₁₇) を得た。

[0289] ¹H NMR(CDCl₃): δ 1.05-1.30(m), 1.35-2.20(m), 2.50-2.65(m), 2.70-2.80(m), 3.05-3.20(m), 3.25-4.00(m), 5.10-5.20(m), 5.25-5.40(m), 5.80-5.95(m)

[0290] 開始剤 (PFPE2500VETFA) の合成

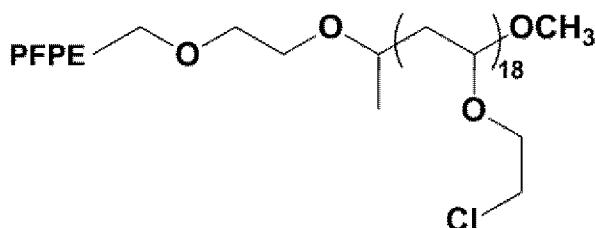
(1) PFPE2500VE

ペルフルオロポリエーテル基を含有するアルコール [デムナムSA (商品名) (数平均分子量2500) (ダイキン工業社)] を用い、特許文献2に記載の方法に準拠して、2-[3-ポリ(ペルフルオロプロピルオキシ)-2,2,3,3-テトラフルオロプロポキシ]エトキシビニルエーテル (これを、PFPE2500VEと称する場合がある。) を合成した。

[0291] (2) PFPE2500VETFA

PFPE2500VEを用い、特許文献2に記載の方法に準拠して、PFPE2500VE基含有カチオン重合開始剤（これを、PFPE2500VETFAと称する場合がある。）を合成した。

[0292] [化63]

[0293] 合成例5 (PFPE2500-CEVE₁₈の合成)

容器内へ溶媒のフッ素系溶媒 4.0mL, 添加塩基の酢酸エチル 1.0mL, 2-クロロエチルビニルエーテルのフッ素系溶媒溶液 (2M) 2.0mLを注入した。

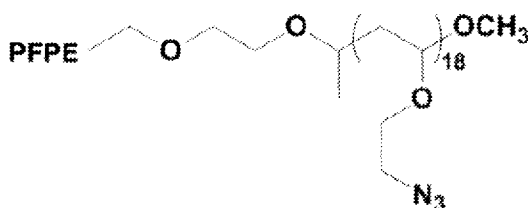
容器中の前記モノマー溶液に、PFPE2500VETFAのフッ素系溶媒溶液 (0.1M) の2mLを注入した。これにフッ素系溶媒で希釈済みのエチルアルミニウムセスキクロライド (Et_{1.5}AlCl_{1.5}) 溶液1.0mL (0.2mmol) を添加して30°Cで重合を開始した。90分後、メタノールを加えて反応を停止させた。

触媒残渣を除去後、溶媒を溜去して減圧乾燥し、ポリマー (PFPE2500-CEVE₁₈) を得た。

[0294] ¹H NMR(AK-225): δ 0.95-1.05(m), 1.30-1.85(m), 3.15-3.20(m), 3.30-3.90(m)

[0295] 合成例6 (PFPE2500-AzEVE₁₈の合成)

[化64]



容器内にPFPE2500-CEVE₁₈を0.3955 g を入れ、4mLのDMFに溶解させた。別の

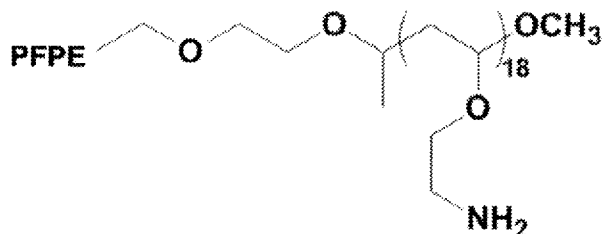
フラスコにポリマー中のCEVEユニットに対して、アジ化ナトリウムを1.5当量、*n*-テトラブチルアンモニウム硫酸水素塩を0.1当量入れ、DMF 2mLに溶解させた。この溶液に先のポリマー溶液を滴下し、75°Cのオイルバスにて17.25hr加熱した。反応液を水に注いでアジド含有ポリマー (PFPE2500-AzEVE₁₈) を得た。

[0296] ¹H NMR(AK-225): δ 0.95-1.05(m), 1.35-1.85(m), 3.05-3.30(m), 3.30-3.90(m)

IR:(Neat) ν 2928, 2108, 1360, 1312, 1200, 1145, 1116, 1028, 1010, 714 cm⁻¹

[0297] 合成例 7 (PFPE2500-AEVE₁₈の合成)

[化65]



容器内にPFPE2500-AzEVE₁₈ 0.1452gとポリマー中アジド基に対して2当量のトリフェニルホスフィンを入れ、THF 4.0 mLに溶解させた後、水 0.23mLを加えて4.5hr攪拌した。

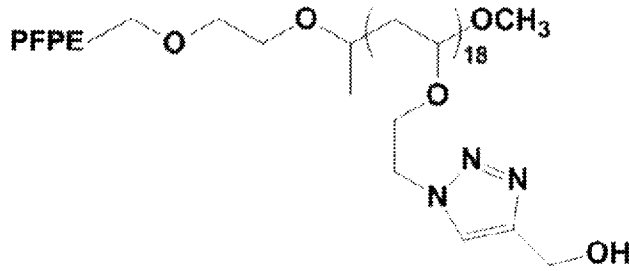
反応液をエバポレータで乾固し、THFで未反応のトリフェニルホスフィンと、副生物のトリフェニルホスフィンオキシドを溶解させてデカンテーションしてアミノ基含有ポリマー (PFPE2500-AEVE₁₈) を得た。

[0298] ¹H NMR(AK-225): δ 0.95-1.05(m), 1.35-1.85(m), 2.55-2.75, 3.15-3.90(m)

IR:(Neat) ν 2934, 1360, 1314, 1200, 1145, 1116, 1028, 1010, 713 cm⁻¹

[0299] 合成例 8 (PFPE2500-TEVE₁₈の合成)

[化66]



容器内にPFPE2500-AzEVE₁₈を0.1554gとり、DMF 3mLに溶解させた。別の容器内に臭化銅(Ⅰ)をポリマー中アジド基に対し0.1当量とりDMF 3.1mLに溶解させ、プロパルギルアルコールをポリマー中アジド基に対し1.8当量加えて攪拌した。この液にPFPE2500-AzEVE₁₈のDMF溶液を添加して反応を開始した。24hr室温で攪拌後、反応液をトルエン中に滴下し、未反応のアルコールをデカンテーションで除いた後ポリマーを減圧乾燥した。

[0300] ¹H NMR(DMSO-d₆): δ 0.80-1.00(m), 1.15-1.80(m), 1.35-1.85(m), 2.80-4.00(m), 4.10-4.90(m), 5.05-5.60(m), 7.70-8.20(m)

[0301] 試験例：防汚性試験（油性インキのふき取り）

防汚性試験（油性インキのふき取り）の結果を表1に示した。

目視試験のインキふき取り後のサンプルの写真を図1に示した。図1中、各例において、インキの色は、上から、黒、青、及び赤である。

これらから明かな通り、本発明のフッ素含有共重合体を使用した場合、防汚性が高かった。

[0302]

[表1]

	対照 (比較例 2)	比較例 1	実施例 1
GK570 (不揮発成分 65%)	100	100	100
比較例 1 のポリマー	—	0.13	—
実施例 1 のポリマー	—	—	0.13
TPA-100/酢酸エチル (不揮発成分 50 wt %)	28	28	28
酢酸エチル	181	181	181
防汚剤添加量 (GK570固形分に対し 有効成分で)	0	0.2	0.2
ふき取り試験評価	不良	不良	優

[0303] 試験例：GK570への添加実験 接触角、滑り性

対水接触角、対ヘキサデカン（HD）接触角、及び動摩擦性の試験結果を表 2 に示した。

これから明らかな通り、本発明のフッ素含有共重合体を使用した場合、撥水性、撥油性、及び滑り性が高かった。

[表2]

	対照 (比較例 2)	比較例 1	実施例 1
対水接触角/°	89.3	93.3	99.6
対HD接触角/°	23.1	24.1	42.2
動摩擦係数	0.49	0.51	0.23

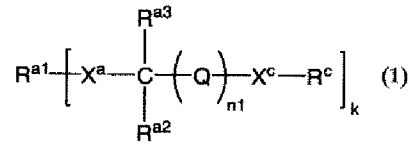
産業上の利用可能性

[0304] 本発明のフッ素含有共重合体は、防汚塗料組成物等のために好適に使用することができる。

請求の範囲

[請求項1] 式(1) :

[化1]



[式中、

R^{a1} は、ペルフルオロポリエーテル基を含有する1価、又は2価の基を表す。

X^a は、 $-O-$ 、フェニレン、 $-N(-R^E)-$ (R^E は有機基を表す。)、又はカルバゾリレンを表す。

R^{a2} は、水素原子、又はアルキル基を表す。

R^{a3} は、水素原子、又はアルキル基を表す。

Q は、各出現において、それぞれ独立して、置換基群Aより選択される官能基を有する構成単位、又は置換基群Aより選択される官能基を有さない構成単位を表す。

R^c は、(1) ペルフルオロポリエーテル基を含有する基、(2) 置換基群Aより選択される官能基を有していてもよい有機基、(3) 水素原子、又は(4) メチル基を表す。

X^c は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、又は単結合を表す。

k は1、又は2を表す。

$n1$ は、1以上の繰り返し数を表す。

置換基群Aは、ハロゲン原子、ビニルエーテル基、ビニルエステル基、水酸基、エポキシ基、チオール基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アジド基、リン酸含有基、カルボキシル基、イミダゾリル基、トリアゾリル基、及びテトラゾリル基、並びにこれらの前駆体基からなる。

但し、

R^{a2} 、及び R^{a3} の少なくとも一方はアルキル基である。

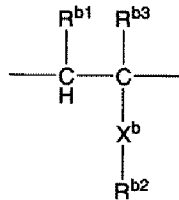
R^c が置換基群Aより選択される官能基を有する有機基でない場合、少なくとも1個のQは、置換基群Aより選択される官能基を有する構成単位である。]

で表されるフッ素含有共重合体。

[請求項2]

Qは、式：

[化2]



[式中、

R^{b1} は、各出現において、それぞれ独立して、水素原子、又はアルキル基を表す。

R^{b2} は、各出現において、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基群Aより選択される官能基を有していてもよい有機基を表す。

R^{b3} は、水素原子、又はアルキル基を表す。

X^b は、 $-O-$ 、フェニレン、 $-N(-R^E)-$ (R^E は有機基を表す。)、又はカルバゾリレンを表す。

但し、

R^{b2} が水素原子である場合、 X^b はフェニレンである。]

で表される構成単位である請求項1に記載のフッ素含有共重合体。

[請求項3]

R^{a1} で表されるペルフルオロポリエーテル基を含有する1価、又は2価の基におけるペルフルオロポリエーテル基の数平均分子量は、それぞれ約1000以上である請求項1又は2に記載のフッ素含有共重合体。

[請求項4]

R^{a1} で表されるペルフルオロポリエーテル基を含有する基におけるペルフルオロポリエーテル基は、式： $-(C_p F_{2p} O)_n-$

[式中、

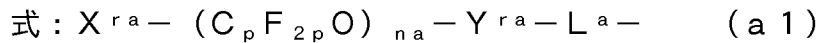
p は、各出現において、それぞれ独立して、1～6の整数である。

n は、繰り返し数を表す。]

で表される部分を有する請求項1～3のいずれか1項に記載のフッ素含有共重合体。

[請求項5]

R^{ra} は、



[式中、

X^{ra} は、フッ素、又は $Rf-O-$ (Rf は、炭素数1～8のペルフルオロアルキル基を表す。)を表す。

p は、各出現において、それぞれ独立して、1～6の整数を表す。

na は、1～1000である繰り返し数を表す。

Y^{ra} は、炭素数1～6のペルフルオロアルキレン鎖を表す。

L^a は、リンカーを表す。]

で表される1価の基である

請求項4に記載のフッ素含有共重合体。

[請求項6]

式(a1)中の式： $(C_p F_{2p} O)_{na}$ で表される部分は、 $-CF_2-$ 、 CF_2-CF_2-O- 、 $-CF(-CF_3)-CF_2-O-$ 、 $-CF_2-O-$ 、 $-CF_2-CF_2-O-$ 、及び $-CF(-CF_3)-O-$ からなる群より選択される1種以上の構成単位からなる請求項5に記載のフッ素含有共重合体。

[請求項7]

式： $(C_p F_{2p} O)_{na}$ で表される部分は、 $-CF_2-CF_2-CF_2-O-$ からなり、かつ

Y^{ra} は、 $-CF_2-CF_2-$ である

請求項6に記載のフッ素含有共重合体。

[請求項8]

式： $(C_p F_{2p} O)_{na}$ で表される部分は、 $-CF_2-CF_2-O-$ 、及び $-CF_2-O-$ からなり、かつ

Y^{ra} は、 $-CF_2-$ である

請求項6に記載のフッ素含有共重合体。

[請求項9] 式： $(C_p F_{2p} O)_{na}$ で表される部分は、 $-CF(-CF_3)-CF_2-O-$ からなり、かつ

Y^{ra} は、 $-CF(-CF_3)-$ である

請求項6に記載のフッ素含有共重合体。

[請求項10] 式： $(C_p F_{2p} O)_{na}$ で表される部分は、 $-CF(-CF_3)-CF_2-O-$ 、及び $-CF_2-O-$ からなり、かつ

Y^{ra} は、 $-CF(-CF_3)-$ である

請求項6に記載のフッ素含有共重合体。

[請求項11] L^a は、 $-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ である

請求項5～10のいずれか1項に記載のフッ素含有共重合体。

[請求項12] L^a は、 $-CH_2-$ である

請求項5～10のいずれか1項に記載のフッ素含有共重合体。

[請求項13] R^{a1} は、

式： $-L^{a'}-Y^{ra'}-O-(C_p F_{2p} O)_{na}-Y^{ra}-L^a-$ (a2)

[式中、

$L^{a'}$ 、及び L^a は、それぞれ独立して、リンカーを表す。

$Y^{ra'}$ 、及び Y^{ra} は、それぞれ独立して、炭素数1～6のペルフルオロアルキレン鎖を表す。

p は、各出現において、それぞれ独立して、1～6の整数を表す。

na は、1～1000である繰り返し数を表す。]

で表される2価の基である

請求項4に記載のフッ素含有共重合体。

[請求項14] 式(a2)中の式： $(C_p F_{2p} O)_{na}$ で表される部分は、それぞれ独立して、 $-CF_2-CF_2-CF_2-O-$ 、 $-CF(-CF_3)-CF_2-O-$ 、 $-CF_2-O-$ 、 $-CF_2-CF_2-O-$ 、及び $-CF(-CF_3)-O-$ からなる群より選択される1種以上の構成単位からなる

請求項 13 に記載のフッ素含有共重合体。

[請求項15]

$Y^{ra'}$ は、 $-CF_2-CF_2-$ であり、

式： $(C_p F_{2p} O)_{na}$ で表される部分は、 $-CF_2-CF_2-CF_2-O-$ からなり、かつ

Y^{ra} は、 $-CF_2-CF_2-$ である

請求項 13 に記載のフッ素含有共重合体。

[請求項16]

$Y^{ra'}$ は、 $-CF_2-$ であり、

式： $(C_p F_{2p} O)_{na}$ で表される部分は、 $-CF_2-CF_2-O-$ 、及び $-CF_2-O-$ からなり、かつ

Y^{ra} は、 $-CF_2-$ である

請求項 13 に記載のフッ素含有共重合体。

[請求項17]

$Y^{ra'}$ は、 $-CF(-CF_3)-$ であり、

式： $(C_p F_{2p} O)_{na}$ で表される部分は、 $-CF(-CF_3)-CF_2-O-$ からなり、かつ

Y^{ra} は、 $-CF(-CF_3)-$ である

請求項 13 に記載のフッ素含有共重合体。

[請求項18]

$Y^{ra'}$ は、 $-CF(-CF_3)-$ であり、

式： $(C_p F_{2p} O)_{na}$ で表される部分は、 $-CF(-CF_3)-CF_2-O-$ 、及び $-CF_2-O-$ からなり、かつ

Y^{ra} は、 $-CF(-CF_3)-$ である請求項 13 に記載のフッ素含有共重合体。

[請求項19]

R^{a1} で表されるペルフルオロポリエーテル基を含有する基におけるペルフルオロポリエーテル基は、

式： $-L^{a'}-Y^{ra'}-(OC_p F_{2p'})_{na'}-O-R_f-O-(C_p F_{2p} O)_{na}-Y^{ra}-L^a-$ (a2')

[式中、

$L^{a'}$ 、及び L^a は、それぞれ独立して、リンカーを表す。

$Y^{ra'}$ 、及び Y^{ra} は、それぞれ独立して、炭素数 1～6 のペルフル

オロアルキレン鎖を表す。

$n a'$ 、及び $n a$ は、それぞれ独立して、1～1000である繰り返し数を表す。

$R f$ は、ペルフルオロアルキレン鎖を表す。]

で表される2価の基である

請求項4に記載のフッ素含有共重合体。

[請求項20]

$Y r a'$ は、 $-CF(-CF_3)-$ であり、

式： $(OC_{p'}F_{2p'})_{na'}$ で表される部分は、 $-O-CF_2-CF(-CF_3)-$ からなり、

$R f$ は、炭素数1～8のペルフルオロアルキレン鎖であり、

式： $(C_pF_{2p}O)_{na}$ で表される部分は、 $-CF(-CF_3)-CF_2-O-$ であり、かつ

$Y r a$ は、 $-CF(-CF_3)-$ である

請求項19に記載のフッ素含有共重合体。

[請求項21]

$L a'$ は、 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-$ であり、かつ

$L a$ は、 $-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ である

請求項13～20のいずれか1項に記載のフッ素含有共重合体。

[請求項22]

$L a'$ は、 $-CH_2-$ であり、かつ

$L a$ は、 $-CH_2-$ である

請求項13～20のいずれか1項に記載のフッ素含有共重合体。

[請求項23]

$R c$ は、置換基群Aより選択される官能基を有する有機基でなく、かつ

少なくとも1個のQは、置換基群Aより選択される官能基を有する構成単位である

請求項2～22のいずれか1項に記載のフッ素含有共重合体。

[請求項24]

Qにおける、置換基群Aより選択される官能基は、水酸基である請求項23に記載のフッ素含有共重合体。

[請求項25]

前記置換基群Aより選択される官能基を有する有機基は、当該官能基

がリンカーを介してX^bに結合する基であり、かつ

当該リンカーは、式：

- (CHR^y)_n—、
- (CHR^y)_n—O—、
- (CHR^y)_n—O—(CHR^y)_n—、又は
- (CHR^y)_n—O—(CHR^y)_n—O—

[当該各式中、

nは、各出現において、それぞれ独立して、1～40の整数である繰り返し数を表す。

R^yは、各出現において、それぞれ独立して、水素、又はメチル基を表す。]

で表されるリンカー

である請求項23又は24に記載のフッ素含有共重合体。

[請求項26] R^oは、水素原子である請求項23～25のいずれか1項に記載のフッ素含有共重合体。

[請求項27] R^oは、メチル基である請求項23～25のいずれか1項に記載のフッ素含有共重合体。

[請求項28] R^oは、置換基群Aより選択される官能基を有する有機基である請求項1～25のいずれか1項に記載のフッ素含有共重合体。

[請求項29] R^oは、水酸基を有する基である請求項28に記載のフッ素含有共重合体。

[請求項30] 請求項1～29のいずれか1項に記載のフッ素含有共重合体、及び前記置換基群Aより選択される官能基との反応性を有する基を有する化合物を含有する組成物。

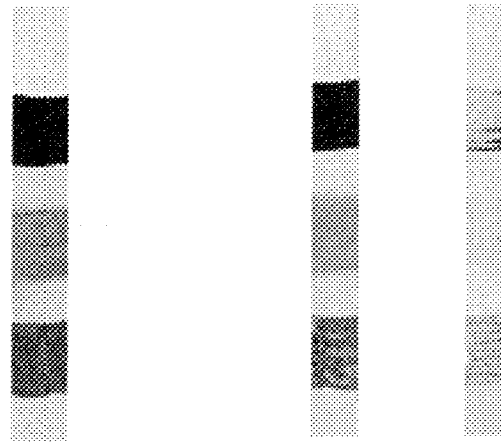
[請求項31] 塗料用である請求項30に記載の組成物。

[請求項32] 請求項31に記載の組成物から形成された塗膜を含有する物品。

[請求項33] 表面改質用である、請求項1～29のいずれか1項に記載のフッ素含有共重合体。

- [請求項34] 表面改質用である請求項30に記載の組成物。
- [請求項35] (1) 請求項1～29のいずれか1項に記載のフッ素含有共重合体に由来する構成単位、及び
- (2) 前記置換基群Aより選択される官能基との反応性をそれぞれ有する基を有する化合物に由来する構成単位を含有するポリマー。
- [請求項36] 請求項35に記載のポリマーを含有する物品。

[図1]



—インキ色：黒

—インキ色：青

—インキ色：赤

対象(比較例2) 比較例1 実施例1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/018937

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F283/00(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08G65/331(2006.01)i, C08L51/08(2006.01)i, C09D5/16(2006.01)i, C09D171/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C08F283/00, C08F2/44, C08G65/331, C08L51/08, C09D5/16, C09D171/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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	JP 2016-56366 A (Daikin Industries, Ltd.), 21 April 2016 (21.04.2016), claims; paragraphs [0049] to [0207]; examples (Family: none)	1-36
X	WO 2013/115380 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 08 August 2013 (08.08.2013), claims; paragraphs [0025] to [0292]; examples & KR 10-2014-0122262 A & CN 104203998 A	1-36
A	JP 2011-52081 A (Daikin Industries, Ltd.), 17 March 2011 (17.03.2011), entire text (Family: none)	1-36

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 03 August 2017 (03.08.17)	Date of mailing of the international search report 15 August 2017 (15.08.17)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/018937

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-224235 A (Daikin Industries, Ltd.), 04 December 2014 (04.12.2014), entire text & US 2016/0060376 A1 whole document & WO 2014/171321 A1 & KR 10-2015-0119274 A & CN 105121517 A	1-36
A	JP 2001-49276 A (Ausimont S.p.A.), 20 February 2001 (20.02.2001), entire text & US 6403539 B1 whole document & EP 1074584 A2	1-36
A	JP 2005-240041 A (Solvay Solexis S.p.A.), 08 September 2005 (08.09.2005), entire text & US 2005/0197469 A1 whole document & EP 1568725 A1	1-36
A	JP 10-287719 A (Ausimont S.p.A.), 27 October 1998 (27.10.1998), entire text & US 6127498 A whole document & EP 870778 A1	1-36

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F283/00(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08G65/331(2006.01)i, C08L51/08(2006.01)i, C09D5/16(2006.01)i, C09D171/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F283/00, C08F2/44, C08G65/331, C08L51/08, C09D5/16, C09D171/00

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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	JP 2016-56366 A (ダイキン工業株式会社) 2016.04.21, 特許請求の範囲、【0049】 - 【0207】、実施例 (ファミリーなし)	1-36
X	WO 2013/115380 A1 (ダイキン工業株式会社) 2013.08.08, 請求の範囲、【0025】 - 【0292】、実施例 & KR 10-2014-0122262 A & CN 104203998 A	1-36
A	JP 2011-52081 A (ダイキン工業株式会社) 2011.03.17, 全文 (ファミリーなし)	1-36

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

03.08.2017

国際調査報告の発送日

15.08.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大久保 智之

4 J

3446

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2014-224235 A (ダイキン工業株式会社) 2014.12.04, 全文 & US 2016/0060376 A1, whole document & WO 2014/171321 A1 & KR 10-2015-0119274 A & CN 105121517 A	1-36
A	JP 2001-49276 A (アウシモン ト エス. ピー. エー.) 2001.02.20, 全文 & US 6403539 B1, whole document & EP 1074584 A2	1-36
A	JP 2005-240041 A (ソルヴェイ ソレクシス エス. ピー. エー.) 2005.09.08, 全文 & US 2005/0197469 A1, whole document & EP 1568725 A1	1-36
A	JP 10-287719 A (アウジモン ト エッセ. ピー. ア.) 1998.10.27, 全文 & US 6127498 A, whole document & EP 870778 A1	1-36