

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 10 月 27 日 (27.10.2005)

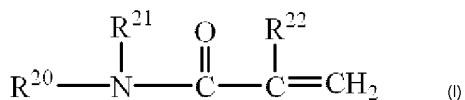
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/100421 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 220/22, (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/007146
- (22) 国際出願日: 2005 年 4 月 13 日 (13.04.2005)
- (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2004-119793 2004 年 4 月 15 日 (15.04.2004) JP
特願2004-348284 2004 年 12 月 1 日 (01.12.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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 1 2 号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石川 雅彦 (ISHIKAWA, Masahiko) [JP/JP]; 〒7011341 岡山県岡山市吉備津 1 1 4 8 - 5 Okayama (JP). 山口 史彦 (YAMAGUCHI, Fumihiko) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 河宮 治, 外 (KAWAMIYA, Osamu et al.); 〒5400001 大阪府大阪市中央区城見 1 丁目 3 番 7 号 I M P ビル 青山特許事務所 Osaka (JP).
- (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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 規則 4.17 に規定する申立て:
— すべての指定国のための不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て (規則 4.17(v))
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FLUORINE-CONTAINING POLYMER AND TREATING AGENT COMPOSITION

(54) 発明の名称: 含フッ素重合体および処理剤組成物



R²² represents a hydrogen atom or a methyl group]; and a treating agent composition comprising said fluorine-containing polymer. The fluorine-containing polymer and the treating agent composition can be used for imparting satisfactory water repellency and oil resistance to a sheet of paper by the use of a reduced amount thereof.

(57) 要約: (a) 含フッ素 (メタ) アクリレートモノマーと、(b) 一般式: (式中、R²⁰は、水素原子、スルホン酸基を含む基、R²¹は、水素原子または 1 ~ 4 個の炭素原子を含むアルキル基を表し、R²²は、水素原子またはメチル基を表す)、で示される窒素含有モノマーからなる含フッ素重合体、および該含フッ素重合体を含んでなる処理剤組成物は、少量の使用で、紙に対して十分な撥水性および耐油性を付与する。

WO 2005/100421 A1

明 細 書

含フッ素重合体および処理剤組成物

技術分野

- [0001] 本発明は、含フッ素重合体、および基材（紙およびメーソンリーのような固形基材）を処理するための組成物に関する。本発明は、基材の処理方法および該組成物が付着された基材にも関する。

背景技術

- [0002] 従来、紙用の耐水耐油加工剤としては、(1)ポリフルオロアルキル基（以下、Rf 基と記す。）を有するリン酸エステル化合物を必須成分とする加工剤（特開昭64-6196号公報、特開平3-123786号公報）、(2) Rf 基を有するアクリレートとジメチルアミノアルキルメタクリレートと酢酸ビニルの共重合体（特開平7-206942号公報）を必須成分とする加工剤が提案されている。

- [0003] 加工剤(1)について、Rf 基を有するリン酸エステル化合物は、水溶性化合物であるため、紙に対して撥水性を付与できない問題があった。またカルシウム、マグネシウムなどを含む硬度の高い用水を使用したときに、有効成分が析出し期待通りの性能が発揮しないという問題もある。加工剤(2)では、高い耐油性を発揮するためにはその使用量を多くしなければならないという問題が認められた。

特開平7-34384号公報は、紙に撥水撥油性を付与する方法を開示しているが、十分な性能は得られない。

- [0004] 最近の研究結果（EPAレポート“PRELIMINARY RISK ASSESSMENT OF THE DEVELOPMENTAL TOXICITY ASSOCIATED WITH EXPOSURE TO PERFLUOROOCTANOIC ACID AND ITS SALTS”（<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoara.pdf>）などから、PFOA（perfluorooctanoic acid）に対する環境への負荷の懸念が明らかとなっており、2003年4月14日EPA（米国環境保護庁）がPFOAに対する科学的調査を強化すると発表した。
- 一方、Federal Register（FR Vol.68, No.73/April 16, 2003[FRL-2303-8]）（<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoafr.pdf>）や

EPA Environmental News FOR RELEASE: MONDAY APRIL 14, 2003

EPA INTENSIFIES SCIENTIFIC INVESTIGATION OF A CHEMICAL

PROCESSING AID (<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoaprs.pdf>) や

EPA OPPT FACT SHEET April 14, 2003 (

<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoafacts.pdf>) は、「テロマー」が分解または代謝によりPFOAを生成する可能性がある」と公表している。また、「テロマー」が、泡消火剤; ケア製品と洗浄製品; カーペット、テキスタイル、紙、皮革に設けられている撥水撥油被覆および防汚加工被覆を含めた多くの製品に使用されていることをも公表している。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明の目的は、少量の使用で、紙に対して十分な撥水性および耐油性を付与する処理剤組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、紙およびメーソンリーに高い撥水撥油性および防汚性を付与する含フッ素重合体を提供することにある。

課題を解決するための手段

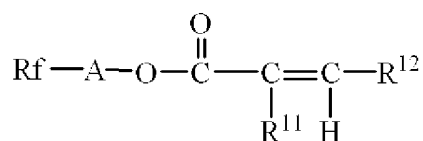
- [0006] 本発明者らは、特定の重合体を必須成分とする紙処理用組成物を紙またはメーソンリーに処理することにより、高い撥水性、耐油性および防汚性を発揮することを見いだした。

- [0007] 本発明は、1～6個の炭素原子を含む直鎖または分岐フルオロアルキル基を有し、補外ガラス転移終了温度(Teg)が25℃以上である含フッ素重合体に関する。

本発明は、

(a) 55～99重量部の、一般式:

[化1]



(I)

(式中、R^fは、1～6個の炭素原子を含む直鎖または分岐フルオロアルキル基を表し、

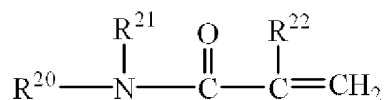
Aは、A基の隣の酸素原子と結合する炭素原子を有しており、必要に応じて一つまたは複数の酸素、硫黄および／または窒素原子を含むことができる二価の有機基を表し、

R¹¹およびR¹²のうち一方は水素原子、他方は水素原子、1～4個の炭素原子を含むアルキル基、ハロゲン原子、CFX¹X²基(但し、X¹およびX²は、水素原子、フッ素原子または塩素原子である。)、シアノ基、炭素数1～20の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、置換または非置換のベンジル基、あるいは置換または非置換のフェニル基を表す)

で示される少なくとも1種の含フッ素(メタ)アクリレートモノマーと、

(b) 1～45重量部の、一般式:

[化2]



(II)

(式中、R²⁰は、水素原子、スルホン酸基を含む基、

R²¹は、水素原子または1～4個の炭素原子を含むアルキル基を表し、

R²²は、水素原子またはメチル基を表す)、

で示される少なくとも1種の窒素含有モノマー

を含んでなる含フッ素重合体にも関する。

[0008] 本発明は、

(1) 前記含フッ素重合体(特に、含フッ素共重合体)、および

(2) 液状媒体

を含んでなる処理剤組成物にも関する。

さらに、本発明は、前記処理剤組成物で固形基材を処理する、基材の処理方法にも関する。

発明の効果

- [0009] 本発明の処理剤は、少量で使用しても、基材(特に、紙またはメーソンリー)に高い撥水性、耐油性および防汚性が付与される。紙については、耐油性が重要であることが頻繁にあるが、本発明の処理剤は、紙に優れた耐油性を付与できる。

発明を実施するための最良の形態

- [0010] 補外ガラス転移終了温度(Teg)とは、含フッ素重合体のエネルギー入力差－温度曲線(DSC曲線)における変曲点の1つである(JIS K7121－1987参照)。Tegは25℃以上、例えば30℃以上、特に35℃以上、特別には40℃以上である。

本明細書においては、アクリレートとメタクリレートを総称して、(メタ)アクリレートと記し、(メタ)アクリルアミド等の記載においても同様である。

- [0011] 含フッ素(メタ)アクリレートモノマー(a)において、Rf基は、アルキル基の水素原子の2以上がフッ素原子に置換された基である。Rf基は、直鎖構造であっても分岐構造であってもよい。Rf基の炭素数は、1～6、例えば、2～6、特に4である。Rf基中のフッ素原子数は、(Rf基中のフッ素原子数)/(Rf基に対応する同一炭素数のアルキル基中の水素原子数)×100(%)で表現した場合、60%以上が好ましく、特に80%以上が好ましく、とりわけ実質的に100%であるのが好ましい。なお、以下において、アルキル基の水素原子の全てがフッ素原子に置換された基をペルフルオロアルキル基と記す。Rf基は、ペルフルオロアルキル基であることが好ましい。

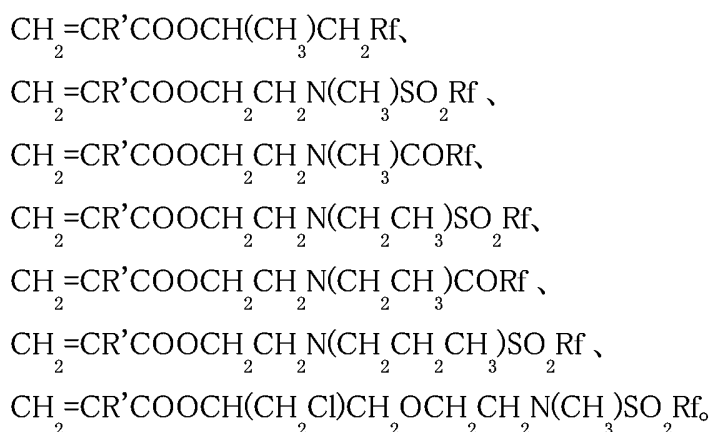
- [0012] Rf基の例は、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_3\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 等である。

R¹¹またはR¹²はハロゲン原子であってよく、好ましいハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子である。

- [0013] 本発明におけるRf基を有する(メタ)アクリレートとは、(メタ)アクリレートのエステル残基中にRf基が存在する化合物をいう。Rf基を有する(メタ)アクリレートは1種であっても2種以上であってもよい。

- [0014] 含フッ素(メタ)アクリレートモノマー(a)としては、下記化合物が挙げられる。

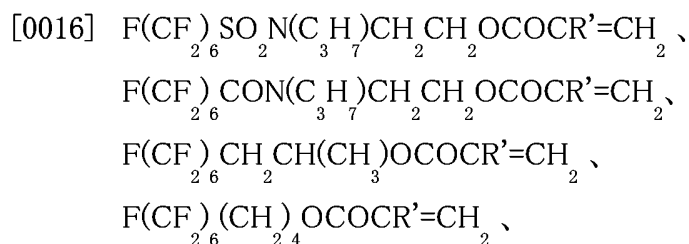
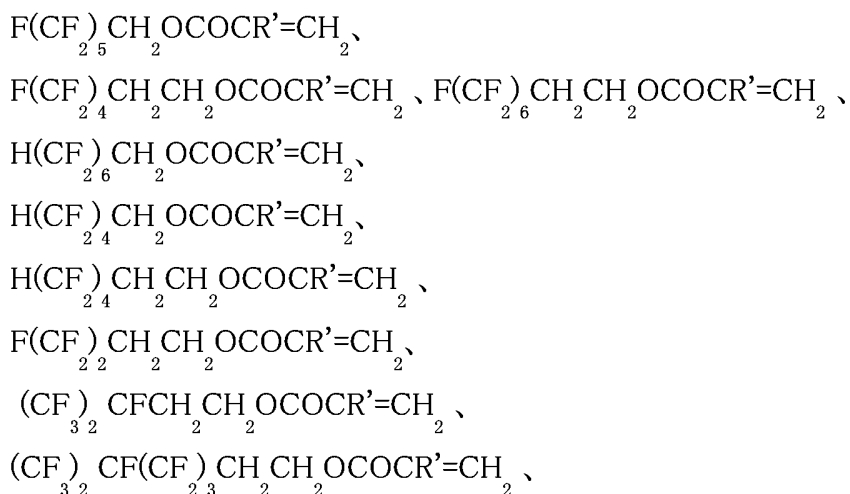


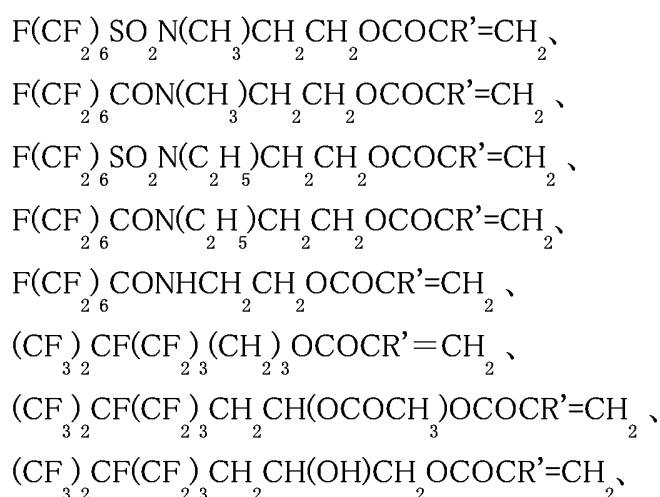


上記において、R' は、水素原子、1～4個の炭素原子を含むアルキル基、ハロゲン原子、CFX¹X²基(但し、X¹およびX²は、水素原子、フッ素原子または塩素原子である。)、シアノ基、炭素数1～20の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、置換または非置換のベンジル基、あるいは置換または非置換のフェニル基(特に、水素原子またはハロゲン原子またはメチル基)を示し、Rf は上記と同様の意味(Rfは、1～6個の炭素原子を含む直鎖または分岐フルオロアルキル基を表す。)を示し、特にペフルフルオロアルキル基が好ましい。

AはS(硫黄原子)またはN(窒素原子)を含まないことが好ましい。

[0015] 含フッ素(メタ)アクリレートモノマー(a)の具体例は、次のとおりである。





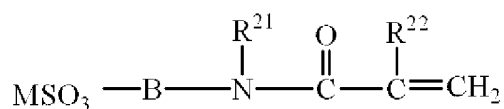
上記式中、R'は水素原子またはハロゲン原子またはメチル基を示す。

- [0017] 窒素含有モノマー(b)の例は、(b-1)スルホン酸基含有モノマー、および(b-2)アクリルアミドである。

スルホン酸基含有モノマー(b-1)の例は、

一般式:

[化3]



(III)

(式中、Bは、1～5個の炭素原子を含む直鎖または分岐アルキレン基を表し、Mは水素または1価のアルカリ金属または NR^{30}_4 (それぞれの R^{30} は、水素原子、アルキル基(炭素数1～10)またはヒドロキシアルキル基(炭素数1～10)である。)を表し、 R^{21} は、水素原子または1～4個の炭素原子を含むアルキル基を表し、 R^{22} は、水素原子またはメチル基を表す)

である。

- [0018] スルホン酸基含有モノマー(b-1)において、Mがアルカリ金属である場合に、Mの例は、カリウム、ナトリウム、リチウムである。Mが4級アンモニウム塩である例は $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ である。Bの例は、プロピレン、ブチレン、ペンテンである。

- [0019] スルホン酸基含有(b-1)の具体例は、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-エチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミドブタン

スルホン酸などである。好ましくは、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸である。

- [0020] 含フッ素重合体は、単量体(a)および(b)に加えて、他の単量体(c)を含有してもよい。他の単量体(c)の例としては、エチレン、酢酸ビニル、ハロゲン化ビニル(例えば、塩化ビニル)、ハロゲン化ビニリデン(例えば、塩化ビニリデン)、アクリロニトリル、スチレン、ベンジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ビニルアルキルケトン、ビニルアルキルエーテル、イソプレン、クロロプレン、ブタジエンなどが例示されるが、これらに限定されるものではない。

含フッ素重合体の重量平均分子量は、例えば2000~5000000、特に3000~5000000、特別に10000~1000000であってよい。含フッ素重合体の重量平均分子量は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により求めたものである(ポリスチレン換算)。

- [0021] 含フッ素重合体(特に、含フッ素共重合体)において、
単量体(a)の量は、60~95重量部、例えば、65~90重量部、
単量体(b)の量は、5~40重量部、特に10~30重量部、例えば15~25重量部、
単量体(c)は全重量中、0~20重量部、例えば0.1~8重量部
であってよい。

本発明における含フッ素重合体は通常の重合方法の何れでも製造でき、また重合反応の条件も任意に選択できる。このような重合方法として、溶液重合、乳化重合が挙げられる。

- [0022] 重合は、少なくとも一種類の開始剤を、全モノマー重量に対して0.1~2.0%の割合で使用することで行われる。開始剤として、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化スクシニル、過ピバル酸tert-ブチルなどの過酸化物、または、例えば2,2-アゾビスイソブチロニトリル、4,4-アゾビス(4-シアノペンタン酸)、アゾジカーボ

ンアミドなどのアゾ化合物を使用することができる。

重合段階は、40℃から反応混合物の沸点までの温度範囲で行うことができる。重合段階は、好ましくは60～90℃の間で行う。

[0023] 有機溶剤としては、単量体に不活性でこれらを溶解するものであり、例えば、アセトン、クロロホルム、HCHC225、N,N-ジメチルホルムアミド、イソプロピルアルコール、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、石油エーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、テトラクロロジフルオロエタン、トリクロロトリフルオロエタン、ハイドロフルオロエーテル類などが挙げられる。有機溶剤は単量体の合計100重量部に対して、50～2000重量部、例えば、50～1000重量部の範囲で用いられる。

本発明の処理剤は、溶液、エマルションまたはエアゾールの形態であってよい。処理剤は、含フッ素重合体および媒体（例えば、有機溶媒および水などの液状媒体）を含んでなる。

本発明の含フッ素重合体は、乳化剤が存在しなくとも、自己乳化して、エマルション（特に、水性エマルション）を形成でき、あるいは溶解して水溶液を形成できる。必要に応じて、エマルションが乳化剤（乳化剤の量は、含フッ素重合体100重量部に対して、例えば0.01～40重量部、特に0.1～20重量部である。）を含んでいてもよい。

処理剤において、含フッ素重合体の濃度は、例えば、0.01～50重量%であってよい。

[0024] 本発明の処理剤は、紙またはメーソンリーを処理（例えば、表面処理）するために使用することができる。

本発明の処理剤は、従来既知の方法により被処理物に適用することができる。通常、処理剤を有機溶剤または水に分散して希釈して、浸漬塗布、スプレー塗布、泡塗布などのような既知の方法により、被処理物の表面に付着させ、乾燥する方法が採られる（表面処理）。また、紙の抄造の時に、パルプに処理剤を添加してもよい（内添処理）。含フッ素重合体は、表面処理の場合に、紙の重量に対するフッ素原子の割合

が0.01～0.5重量%、例えば、0.05～0.2重量%であってよく、内添処理の場合に、パルプ重量に対するフッ素原子の割合が0.05～0.5重量%、例えば、0.2～0.4重量%であってよい。本発明の含フッ素重合体は、基材、特に紙に良好に付着する。

[0025] 紙は、従来既知の抄造方法によって製造できる。抄造前のパルプスラリーに処理剤を添加する内添法、または抄造後の紙に処理剤を適用する外添法を用いることができる。このように処理された基材は、室温または高温での簡単な乾燥後に、任意に、基材の性質に依存して200℃までの温度範囲をとり得る熱処理を伴うことで、優れた疎油性および疎水性を示す。

本発明は、石膏ボード原紙、コート原紙、中質紙、一般ライナー及び中芯、中性純白ロール紙、中性ライナー、防錆ライナー及び金属合紙、クラフト紙などにおいて使用することができる。また、中性印刷筆記用紙、中性コート原紙、中性PPC用紙、中性感熱用紙、中性感圧原紙、中性インクジェット用紙及び中性情報用紙においても用いることができる。さらに、モールドを使用して成型するモールド紙、特にモールド容器にも使用できる。パルプモールド容器は、例えば、特開平9-183429号に記載の方法によって製造することができる。

[0026] パルプ原料としては、クラフトパルプあるいはサルファイトパルプ等の晒あるいは未晒化学パルプ、碎木パルプ、機械パルプあるいはサーモメカニカルパルプ等の晒あるいは未晒高収率パルプ、新聞古紙、雑誌古紙、段ボール古紙あるいは脱墨古紙等の古紙パルプのいずれも使用することができる。また、上記パルプ原料と石綿、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリビニルアルコール等の合成繊維との混合物も使用することができる。

[0027] サイズ剤を加えて、紙の耐水性を向上させることができる。サイズ剤の例は、カチオン性サイズ剤、アニオン性サイズ剤、ロジン系サイズ剤（例えば、酸性ロジン系サイズ剤、中性ロジン系サイズ剤）である。サイズ剤の量は、パルプに対して0.01～5重量%であってよい。

[0028] 紙中には必要に応じて、通常使用される程度の製紙用薬品として、澱粉、上記のほかの各種変性澱粉、カルボキシメチルセルロース、ポリアミドポリアミン-エピクロルヒ

ドリン樹脂等の紙力増強剤、歩留り向上剤、染料、蛍光染料、スライムコントロール剤、消泡剤等の紙の製造で使用される添加剤を使用することができる。

必要により、処理剤等を、サイズプレス、ゲートロールコーター、ビルブレードコーター、キャレンダー等で澱粉、ポリビニルアルコール、染料、コーティングカラー、防滑剤等で紙に塗布することができる。

[0029] 基材は、石材などのメーソンリーであってもよい。メーソンリーの例は、石、レンガ、タイルである。石の例は、天然石（例えば、大理石、御影石）、人造石である。

メーソンリーは、処理剤を基材に塗布することによって処理される。処理剤の量は20から1000g/m²、好ましくは50から500g/m²で塗布してよい。塗布は1回で行なってもよいが複数回に分けてもよい。塗布方法としては、刷毛塗り、スプレー、ローラー、ウェス等に染み込ませて塗布を行なったり、ディッピング等、いかなる方法でも良く、必要に応じて過剰分を拭き取ればよい。次いで処理剤を乾燥させる。乾燥は室温でも良いし、80～250℃で焼付を行なっても良い。含フッ素重合体が0.01～100g/m²の塗膜をメーソンリーの上に形成してよい。

処理される被処理物（基材）は、繊維製品、フィルター（例えば、静電フィルター）、防塵マスク、燃料電池の部品（例えば、ガス拡散電極およびガス拡散支持体）、ガラス、木、皮革、毛皮、石綿、レンガ、セメント、金属および酸化物、窯業製品、プラスチック、塗面、およびプラスターなどであってもよい。

本明細書において、「処理」とは、処理剤を、浸漬、噴霧、塗布などにより被処理物に適用することを意味する。処理により、処理剤の有効成分である含フッ素重合体が被処理物の内部に浸透するおよび／または被処理物の表面に付着する。

実施例

[0030] 以下に実施例を示し、本発明を具体的に説明する。

実施例は、本発明を説明するためのものであり、制限を加えるものではない。記載される部および％は、他に指示がなければ、重量部および重量％である。

[0031] 以下において使用した試験方法は次のとおりである。

耐油性

耐油性は、TAPPI UM-557を拡張した方法に従って測定した。表1に示す試験

油1滴を紙の上におき、15秒後に油の浸透状態を観察する。浸透を示さない試験油が与える耐油度の最高点を耐油性とする。

[0032] [表1]

耐油度	ひまし油	トルエン	ヘプタン
1	100	0	0
2	90	5	5
3	80	10	10
4	70	15	15
5	60	20	20
6	50	25	25
7	40	30	30
8	30	35	35
9	20	40	40
10	10	45	45
11	0	50	50
12	0	45	55
13	0	35	65
14	0	25	75
15	0	15	85
16	0	0	100

[0033] なお、HCFC225には、旭硝子(株)製AK-225を用いた。

また、DMFはジメチルホルムアミドを、AMPSは2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸を、DMはジメチルアミノエチルメタクリレート、AAmはアクリルアミド、VAcは酢酸ビニルを表す。

[0034] ポリマー溶液塗布用の原紙は下記の手順で作製した。

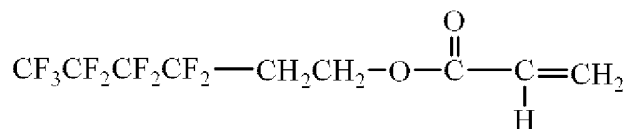
90部の広葉樹漂白クラフトパルプと10部の針葉樹漂白クラフトパルプの混合物の1重量%水分散液500gをかき混ぜながら、ポリアミドポリアミン-エピクロルヒドリン反応物(日本PMC(株)製WS-570)の固形分1%溶液2gを添加し2分間攪拌した。このパルプスラリーをJIS P8209記載の標準手すき機を用いて抄紙した。湿紙をろ紙の間に挟んで3.5kg/cm²の圧力でプレスし、充分水を吸い取ってから、ドラム式ドライヤーで乾燥(100℃×2分間)して原紙を得た。坪量は80g/m²であった。

[0035] 合成例1

22.6部のAK-225と、22.6部のDMFと2.79部のAMPSと8.4部の次式の含フッ素

アクリレート(V):

[化4]



を、攪拌装置、温度計、還流冷却器、滴下漏斗、窒素流入口および加熱装置を備えた容積100部(1L)の反応器に投入した。

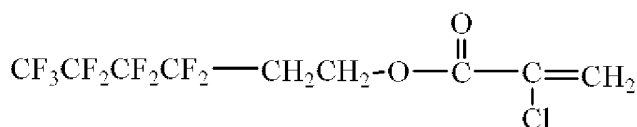
この混合物を、30分窒素気流下にさらし、60℃に昇温した後0.16部のターシャリブチルパーオキシピバレート70%溶液を加え、6時間反応させた。ガスクロマトグラフィー法による含フッ素アクリレート(V)の消費率は100%であった。

次にこの反応混合物を室温まで冷却した。これより56部の透明溶液(S1)が得られ、この溶液の固形分濃度は19.8%であった。

[0036] 合成例2

合成例1の含フッ素アクリレート(V) 8.4部を次式の含フッ素アクリレート(VI):

[化5]



8.4部に代える以外は合成例1と同じ操作を繰り返した。ガスクロマトグラフィー法による含フッ素アクリレート(VI)の消費率は100%であった。こうして56部の透明琥珀色溶液(S2)が得られ、この溶液の固形分濃度は20.0%であった。

[0037] 合成例3

合成例2の含フッ素アクリレート(VI)の量を7.2部に、AMPSの量を4部に代える以外は合成例2と同じ操作を繰り返した。ガスクロマトグラフィー法による含フッ素アクリレート(VI)の消費率は100%であった。こうして56部の透明琥珀色溶液(S3)が得られ、この溶液の固形分濃度は20.0%であった。

[0038] 合成例4

合成例1のAMPS2.79部をアクリルアミド(AAm)0.8部に、含フッ素アクリレート(V)の量を10.4部に代える以外は合成例1と同じ操作を繰り返した。ガスクロマトグラフ

ィー法による含フッ素アクリレート(V)の消費率は100%であった。こうして56部の透明琥珀色溶液(S4)が得られ、この溶液の固形分濃度は19.9%であった。

[0039] 合成例5

アクリルアミドの量を1.8部に、含フッ素アクリレート(V)の量を9.4部に変える以外は合成例4と同じ操作を繰り返した。ガスクロマトグラフィー法による含フッ素アクリレート(V)の消費率は100%であった。こうして56部の透明琥珀色溶液(S5)が得られ、この溶液の固形分濃度は20.0%であった。

[0040] 合成例6

22.6部のAK-225と、22.6部のDMFと2.23部のDMと0.56部の酢酸ビニル(VAc)と8.4部の含フッ素アクリレート(V)を、攪拌装置、温度計、還流冷却器、滴下漏斗、窒素入口および加熱装置を備えた容積100部の反応器に投入した。

この混合物を、30分窒素気流下にさらし、60℃に昇温した後0.16部のターシャリブチルパーオキシピバレート70%溶液を加え、6時間反応させた。ガスクロマトグラフィー法による含フッ素アクリレート(V)およびDMの消費率は100%であった。

次にこの反応混合物を室温まで冷却した。これより56部の透明溶液(S6)が得られ、この溶液の固形分濃度は19.5%であった。

[0041] 合成例7

合成例6の含フッ素アクリレート(V)8.4部を含フッ素アクリレート(VI)8.4部に代える以外は合成例6と同じ操作を繰り返した。得られた溶液(S7)の固形分濃度は19.5%であった。ガスクロマトグラフィー法による含フッ素アクリレート(V)およびDMの消費率は100%であった。

[0042] 合成例8

合成例6の含フッ素アクリレート(VI)の量を7.2部に、DMの量を3.43部に代える以外は合成例6と同じ操作を繰り返した。ガスクロマトグラフィー法による含フッ素アクリレート(VI)およびDMの消費率は100%であった。こうして56部の透明琥珀色溶液(S8)が得られ、この溶液の固形分濃度は19.5%であった。

[0043] 実施例1

溶液S1をHCFC225にて所定の固形分濃度に希釈した。これに原紙を浸漬した後、

絞り機にて絞り圧 1.0kg/m^2 で絞り、30分間室温にて乾燥させた。その後、ドラム型ドライヤーにて 115°C で1分間加熱処理した。得られた紙の耐油度を評価した。結果を表2に示す。

またポリマーの補外ガラス転移終了温度(Teg)を示差走査熱量計(島津製作所製 DSC-50)にて昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定した。

[0044] 実施例2～5

実施例1の溶液S1をS2(実施例2)、S3(実施例3)、S4(実施例4)またはS5(実施例5)に代える以外は、実施例1と同様の操作を繰り返した。結果を表2に示す。

[0045] 比較例1～3

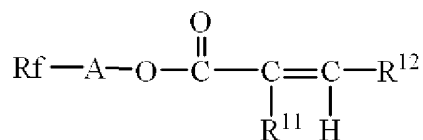
実施例1の溶液S1をS6(比較例1)、S7(比較例2)またはS8(比較例3)に代える以外は、実施例1と同じ操作を繰り返した。結果を表2に示す。

[0046] [表2]

	試験液	モノマー比	補外ガラス転移終了 温度Teg ($^\circ\text{C}$)	塗布液固形 分濃度[%]	耐油度[キット]
実施例 1	S1	(V)/AMPS 75/25	40	0.075 0.150 0.225	9 11 14
実施例 2	S2	(VI)/AMPS 75/25	68	0.075 0.150 0.225	7 10 15
実施例 3	S3	(VI)/AMPS 65/35	71	0.075 0.150 0.225	7 11 14
実施例 4	S4	(V)/AAm 93/7	44	0.075 0.150 0.225	10 11 14
実施例 5	S5	(V)/AAm 84/16	61	0.075 0.150 0.225	9 10 13
比較例 1	S6	(V)/DM/VAc 75/20/5	<25	0.075 0.150 0.225	5 6 7
比較例 2	S7	(VI)/DM/VAc 75/20/5	<25	0.075 0.150 0.225	7 9 10
比較例 3	S8	(VI)/DM/VAc 65/30/5	<25	0.075 0.150 0.225	5 6 7

[0047] 本発明の好ましい態様は次のとおりである。

A. (a) 55～99重量部の、一般式：



(I)

(式中、Rfは、1～6個の炭素原子を含む直鎖または分岐フルオロアルキル基を表し、

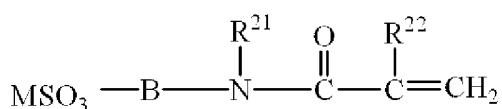
、

Aは、A基の隣の酸素原子と結合する炭素原子を有しており、必要に応じて一つまたは複数の酸素、硫黄および／または窒素原子を含むことができる二価の有機基を表し、

R¹¹およびR¹²のうち一方は水素原子、他方は水素原子、1～4個の炭素原子を含むアルキル基、ハロゲン原子、CFX¹X²基(但し、X¹およびX²は、水素原子、フッ素原子または塩素原子である。)、シアノ基、炭素数1～20の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、置換または非置換のベンジル基、あるいは置換または非置換のフェニル基を表す)

で示される少なくとも1種の含フッ素(メタ)アクリレートモノマーと、

(b) 1～45重量部の、一般式：



(III)

(式中、Bは、1～5個の炭素原子を含む直鎖または分岐アルキレン基を表し、Mは水素または1価のアルカリ金属またはNR₄³⁰(それぞれのR³⁰は、水素原子、アルキル基(炭素数1～10)またはヒドロキシアルキル基(炭素数1～10)である。)を表し、R²¹は、水素原子または1～4個の炭素原子を含むアルキル基を表し、R²²は、水素原子またはメチル基を表す)、

で示される少なくとも1種のスルホン酸基含有モノマー

を含んでなる含フッ素重合体。

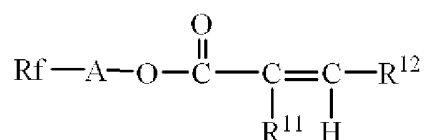
- B. 含フッ素(メタ)アクリレートモノマー(a)のRf基の炭素数が4または6あるいはこれらの混合物である項Aに記載の含フッ素重合体。
- C. 窒素含有モノマー(b)が2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸である項Aに記載の含フッ素重合体。
- D. 窒素含有モノマー(b)の量が10～30重量部である項Aに記載の含フッ素重合体。
- E. (1)項Aに記載の含フッ素重合体、および
(2)液状媒体
を含んでなる処理剤組成物。
- F. 液状媒体(2)が有機溶剤または水である項Eに記載の処理剤組成物。
- G. 紙用処理剤である項Eに記載の処理剤組成物。
- H. 項Eに記載の処理剤組成物で固形基材を処理する、基材の処理方法。
- I. 基材が紙またはメーソンリーである項Hに記載の処理方法。
- J. 項Hに記載の処理方法で処理された基材。
- K. 固形基材、特に紙および厚紙の疎油性および疎水性処理における項Aに記載の重合体の使用。

請求の範囲

[1] 1～6個の炭素原子を含む直鎖または分岐フルオロアルキル基を有し、補外ガラス転移終了温度(Teg)が25℃以上である含フッ素重合体。

[2] (a) 55～99重量部の、一般式：

[化1]



(I)

(式中、Rfは、1～6個の炭素原子を含む直鎖または分岐フルオロアルキル基を表し、

、

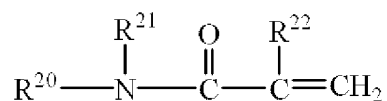
Aは、A基の隣の酸素原子と結合する炭素原子を有しており、必要に応じて一つまたは複数の酸素、硫黄および／または窒素原子を含むことができる二価の有機基を表し、

R¹¹およびR¹²のうち一方は水素原子、他方は水素原子、1～4個の炭素原子を含むアルキル基、ハロゲン原子、CFX¹X²基(但し、X¹およびX²は、水素原子、フッ素原子または塩素原子である。)、シアノ基、炭素数1～20の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、置換または非置換のベンジル基、あるいは置換または非置換のフェニル基を表す)

で示される少なくとも1種の含フッ素(メタ)アクリレートモノマーと、

(b) 1～45重量部の、一般式：

[化2]



(II)

(式中、R²⁰は、水素原子、スルホン酸基を含む基、

R²¹は、水素原子または1～4個の炭素原子を含むアルキル基を表し、

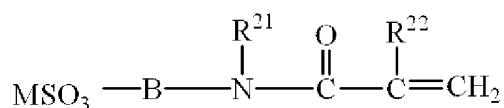
R²²は、水素原子またはメチル基を表す)、

で示される少なくとも1種の窒素含有モノマー
を含んでなる含フッ素重合体。

[3] 窒素含有モノマー(b)が、

(b-1)一般式:

[化3]



(III)

(式中、Bは、1～5個の炭素原子を含む直鎖または分岐アルキレン基を表し、Mは水素または1価のアルカリ金属または NR^{30}_4 (それぞれの R^{30} は、水素原子、アルキル基(炭素数1～10)またはヒドロキシアルキル基(炭素数1～10)である。)を表し、 R^{21} は、水素原子または1～4個の炭素原子を含むアルキル基を表し、 R^{22} は、水素原子またはメチル基を表す)、

で示される少なくとも1種のスルホン酸基含有モノマー、または

(b-2)アクリルアミド

である請求項2に記載の含フッ素重合体。

[4] 含フッ素(メタ)アクリレートモノマー(a)の Rf 基の炭素数が4または6あるいはこれらの混合物である請求項2に記載の含フッ素重合体。

[5] 窒素含有モノマー(b)が2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸である請求項2に記載の含フッ素重合体。

[6] 窒素含有モノマー(b)の量が10～30重量部である請求項2に記載の含フッ素重合体。

[7] (1)請求項1または2に記載の含フッ素重合体、および

(2)液状媒体

を含んでなる処理剤組成物。

[8] 液状媒体(2)が有機溶剤または水である請求項7に記載の処理剤組成物。

[9] 紙用処理剤である請求項7に記載の処理剤組成物。

[10] 請求項7に記載の処理剤組成物で固形基材を処理する、基材の処理方法。

- [11] 基材が紙またはメーソンリーである請求項10に記載の処理方法。
- [12] 請求項10に記載の処理方法で処理された基材。
- [13] 固形基材、特に紙および厚紙の疎油性および疎水性処理における請求項1～6のいずれかに記載の重合体の使用。

PCT

紙面による写し（注意 提出用では有りません）

VIII-5-1(	不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て（規則4.17(v)及び51の2.1(a)(v)） 氏名(姓名)	本国際出願 に関し、 ダイキン工業株式会社 は、本国際出願の請求項に記載された対象が以下のように開示されたことを申し立てる。
VIII-5-1(i)	開示の種類:	刊行物
VIII-5-1(ii)	開示の日付:	2004年 06月 04日 (04.06.2004)
VIII-5-1(iii)	開示の名称:	第 7 1 回紙パルプ研究発表会講演要旨集
VIII-5-1(iv)	開示の場所:	第 9 8 - 1 0 1 頁
VIII-5-1(i)	開示の種類:	その他: 研究集会
VIII-5-1(ii)	開示の日付:	2004年 06月 17日 (17.06.2004)
VIII-5-1(iii)	開示の名称:	第 7 1 回紙パルプ研究発表会
VIII-5-1(iv)	開示の場所:	東京都北区王子 1 - 1 1 - 1 北とぴあ
VIII-5-1(v)	本申立ては、次の指定国のためになされたものである。:	すべての指定国

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/007146

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ C08F220/22, C09K3/18// (C08F220/22, 220:56)				
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) Int.Cl. ⁷ C08F220/22, C09K3/18// (C08F220/22, 220:56)				
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 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA (STN), REGISTRY (STN)				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X A	JP 2003-246823 A (UNIMATEC CO., LTD.), 05 September, 2003 (05.09.03), Claims; Par. Nos. [0020], [0052] to [0053] & WO 2003/051944 A1 & AU 2002357600 A1 & EP 1457505 A1 & US 2004/214972 A1	1 2-13		
X A	JP 1-266118 A (Daikin Industries, Ltd.), 24 October, 1989 (24.10.89), Claims; page 3, upper left column, line 13 to lower left column, line 10 (Family: none)	1 2-13		
X A	JP 7-234514 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 05 September, 1995 (05.09.95), Claims; Par. Nos. [0012] to [0023], [0061] (Family: none)	2-6 1,7-13		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.				
<table border="0"> <tr> <td> * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search 05 July, 2005 (05.07.05)		Date of mailing of the international search report 26 July, 2005 (26.07.05)		
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer		
Facsimile No.		Telephone No.		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/007146

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
O, X	Masahiko ISHIKAWA et al., "Perfluoroalkyl-ki Gan'yu Kagobutsu no Alkyl-Sacho to Taiyusei no Kankei", Dai 71 Kai Kami pulp Kenkyu Happyokai Koen Yoshishu, 04 June, 2004 (04.06.04), pages 98 to 101	1-13
A	JP 2-70713 A (CIBA-Geigy AG.), 09 March, 1990 (09.03.90), Claims & EP 351364 A & PT 91047 A & DK 8903316 A & AU 8937169 A & CA 1338363 C	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ C08F220/22, C09K3/18 // (C08F220/22, 220:56)		
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. ⁷ C08F220/22, C09K3/18 // (C08F220/22, 220:56)		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年		
国際調査で利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) CA (STN), REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2003-246823 A (ユニマテック株式会社) 2003. 09. 05, 特許請求の 範囲, 段落【0020】, 【0052】 - 【0053】 & WO 2003/051944 A1 & AU 2002357600 A1 & EP 1457505 A1 & US 2004/214972 A1	1 2-13
X A	JP 1-266118 A (ダイキン工業株式会社) 1989. 10. 24, 特許請求の範囲, 3 頁左上欄 13 行 ~ 左下欄 10 行 (ファミリーなし)	1 2-13
☒ 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 05. 07. 2005	国際調査報告の発送日 26. 7. 2005	
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) 佐々木 秀次 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 8930

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 請求の範囲の番号
X A	JP 7-234514 A (日本合成ゴム株式会社) 1995. 09. 05, 特許請求の範囲, 段落【0012】－【0023】, 【0061】 (ファミリーなし)	2-6 1, 7-13
O, X	石川雅彦他, “パーフルオロアルキル基含有化合物のアルキル鎖長と 耐油性の関係”, 第71回紙パルプ研究発表会講演要旨集, 2004. 06. 04, p. 98-101	1-13
A	JP 2-70713 A (チバ・ガイギー・アクチエンゲゼルシャフト) 1990. 03. 09, 特許請求の 範囲 & EP 351364 A & PT 91047 A & DK 8903316 A & AU 8937169 A & CA 1338363 C	1-13