

(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
2010年9月10日(10.09.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/101091 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 3/18 (2006.01) C08L 33/14 (2006.01)
C08F 20/24 (2006.01) C09D 133/14 (2006.01)
C08F 214/04 (2006.01) D06M 15/33 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/053113
- (22) 国際出願日: 2010年2月26日(26.02.2010)
- (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 2009-050587 2009年3月4日(04.03.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ユニマテック株式会社 (UNIMATEC CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1058585 東京都港区芝大門一丁目12-15 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 栗原 智 (KURIHARA Satoshi) [JP/JP]; 〒3191544 茨城県北茨城市磯原町上相田831-2 ユニマテック株式会社内 Ibaraki (JP). 村田 清一郎 (MURATA Seiichiro) [JP/JP]; 〒3191544 茨城県北茨城市磯原町上相田831-2 ユニマテック株式会社内 Ibaraki (JP). 佐藤 勝之 (SATO Katsuyuki) [JP/JP]; 〒3191544 茨城県北茨城市磯原町上相田831-2 ユニマテック株式会社内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 吉田 俊夫, 外(YOSHIDA Toshio et al.); 〒1410021 東京都品川区上大崎一丁目1-4 ミルーム白金台401 吉田特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: SURFACE MODIFIER CONTAINING FLUOROPOLYMER AS ACTIVE COMPONENT

(54) 発明の名称: 含フッ素重合体を有効成分とする表面改質剤

(57) Abstract: A surface modifier prepared by dispersing a fluoropolymer in a non-fluorinated organic solvent, wherein the fluoropolymer comprises 5 to 100wt% (in terms of polymerization units) of a (meth)acrylic acid derivative of a fluoroalkyl alcohol containing a perfluoroalkyl group having at most 6 carbon atoms, said (meth)acrylic acid derivative being represented by general formula: $C_nF_{2n+1}(CH_2CF_2)_a(CF_2CF_2)_b(CH_2CH_2)_cOCOCR=CH_2$ [wherein R is a hydrogen atom or a methyl group; n is an integer of 1 to 6; a is an integer of 1 to 4; b is an integer of 1 to 3; and c is an integer of 1 to 3]. Incidentally, a compound containing a perfluoroalkyl group having at most 6 carbon atoms is reputed to be less bioaccumulable. From the standpoints of stability of a polymerization fluid during polymerization, solubility, and polymerization rate, it is preferable that n is an integer of 2 to 4, a is an integer of 1 to 2; b is an integer of 1 to 3; and c is an integer of 1 to 2.

(57) 要約: 一般式 $C_nF_{2n+1}(CH_2CF_2)_a(CF_2CF_2)_b(CH_2CH_2)_cOCOCR=CH_2$ (ここで、Rは水素原子またはメチル基であり、nは1~6の整数であり、aは1~4の整数であり、bは1~3の整数であり、cは1~3の整数である)で表され、生体蓄積性が低いといわれている炭素数6以下のパーフルオロアルキル基を有するフルオロアルキルアルコールアクリル酸誘導体または対応するメタクリル酸誘導体を重合単位で5~100重量%含有する含フッ素重合体を非フッ素系有機溶剤に分散させた表面改質剤。上記一般式において、重合時の重合液安定性、溶解性、重合速度といった観点から、好ましくはnは2~4の整数であり、aは1~2の整数であり、bは1~3の整数であり、cは1~2の整数である。

WO 2010/101091 A1

明 細 書

発明の名称：含フッ素重合体を有効成分とする表面改質剤

技術分野

[0001] 本発明は、含フッ素重合体を有効成分とする表面改質剤に関する。さらに詳しくは、生体蓄積性が低いといわれている炭素数6以下のパーフルオロアルキル基を含有する(メタ)アクリル酸誘導体の単独重合体または共重合体である含フッ素重合体を有効成分とする表面改質剤に関する。

背景技術

[0002] パーフルオロアルキル基含有アルコールのアクリル酸誘導体、例えば $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ は、繊維用撥水撥油剤を形成する含フッ素共重合体の合成モノマーとして多量に使用されている(特許文献1参照)。また、そのアクリレート化前駆体であるパーフルオロアルキルアルコールは、界面活性剤等として広く使用されている。

[0003] 特許文献2には、基材の表面処理剤におけるパーフルオロアルキル基[Rf]含有(メタ)アクリレートによる撥水撥油性の発現は、処理膜におけるRf基の配向に起因し、さらにRf基が配向するためにはRf基(炭素数8以上)に由来する微結晶の融点が存在することが必要であるとされ、そのため炭素数8以上のパーフルオロアルキル基を有するパーフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレートが使用されてきたと記載されている。

[0004] しかるに近年、自然界には存在しないパーフルオロオクタン酸(PFOA)あるいは炭素数8以上のパーフルオロアルキル基を有するパーフルオロアルキル基含有カルボン酸(PFGA)が大気中や河川等でその存在が確認されている。これらの化合物の内、炭素数8前後のパーフルオロアルキル基を有する化合物は生体蓄積性が高く、環境に問題がみられるとの報告がなされており、今後はその製造や使用が困難になることが予測されている。

[0005] ここで、現在撥水撥油剤など表面改質剤の原料として用いられるテロマー化合物の内、炭素数8以上のパーフルオロアルキル基を有する化合物は、環境

中でPFCAとなる可能性が示唆されており、今後はその製造、使用が困難となることが予測されている。一方、パーフルオロアルキル基の炭素数が6以下の化合物にあっては、生体蓄積性が低いといわれているものの、炭素数6以下のパーフルオロアルキル基を有する化合物では、表面改質剤等の製品に要求される性能を得ることは困難であるとされている。

[0006] 一方、表面改質剤の原料を分散させる溶剤として、原料コストや環境への配慮といった観点より、非フッ素系溶剤使用の要求がある。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特公昭63-22237号公報

特許文献2：WO2004/035708

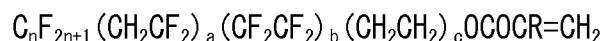
発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の目的は、生体蓄積性が低いといわれている炭素数6以下のパーフルオロアルキル基を有するフルオロアルキルアルコール(メタ)アクリル酸誘導体の単独重合体またはその共重合体よりなる含フッ素重合体を有効成分とする表面改質剤を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] かかる本発明の目的は、一般式



(ここで、Rは水素原子またはメチル基であり、nは1~6の整数であり、aは1~4の整数であり、bは1~3の整数であり、cは1~3の整数である)で表されるフルオロアルキルアルコールアクリル酸誘導体または対応するメタクリル酸誘導体を重合単位で5~100重量%含有する含フッ素重合体を非フッ素系有機溶剤に分散させた表面改質剤によって達成される。上記一般式において、重合時の重合液安定性、溶解性、重合速度といった観点から、好ましくはnは2~4の整数であり、aは1~2の整数であり、bは1~3の整数であり、cは1~2の整数

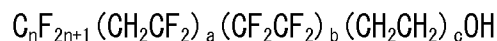
である。

発明の効果

- [0010] 本発明に係るフルオロアルキルアルコール(メタ)アクリル酸誘導体の単体重合体またはその共重合体である含フッ素重合体は、パーフルオロアルキル基が生体蓄積性の低い炭素数6以下で構成されているばかりではなく、分子中のフッ化ビニリデン由来の CH_2CF_2 基が容易に脱HFして二重結合を形成し、それがオゾン分解を受けて分解し易いため、環境を阻害することが少なく、しかも従来の含フッ素重合体と同等の表面改質性能を有するので、撥水撥油剤、オイルバリア等の表面改質剤の有効成分として好適に使用することができる。

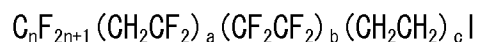
発明を実施するための形態

- [0011] 含フッ素重合体の単量体として用いられるフルオロアルキルアルコール(メタ)アクリル酸誘導体は、一般式



で表されるフルオロアルキルアルコールをアクリル酸またはメタクリル酸とエステル化反応させることにより製造される。ここで、(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸またはメタクリル酸を示している(以下、同じ)。このフルオロアルキルアルコールは、これに対応するフルオロアルキルアイオダイドから製造される。

- [0012] フルオロアルキルアルコール合成の出発原料となるフルオロアルキルアイオダイド



は、一般式

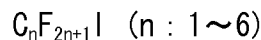


で表される末端ヨウ素化合物にエチレンを付加反応させることにより製造される。エチレンの付加反応は、上記化合物〔1〕に過酸化物開始剤の存在下で加圧エチレンを付加させることにより行われ、その付加数は反応条件にもよるが、1以上、好ましくは1~3、さらに好ましくは1である。なお、この付

加反応は、用いられる開始剤の分解温度にも関係するが、一般に約80~120°Cの反応温度で行われ、低温で分解する過酸化物開始剤を用いた場合には80°C以下での反応が可能である。過酸化物開始剤としては、第3ブチルパーオキシド、ジ(第3ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジセチルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ第2ブチルパーオキシジカーボネート等が挙げられ、反応の進行性および制御性の点から、上記化合物〔I〕に対して約1~5モル%の割合で用いられる。

[0013] なお、上記化合物〔I〕は、次のような一連の工程を経て合成される。

一般式



で表されるパーフルオロアルキルアイオダイドを、上記の如き過酸化物開始剤(原料化合物に対し約0.1~0.5モル%の使用量)の存在下でフッ化ビニリデンと反応させ、一般式



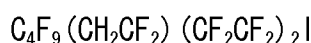
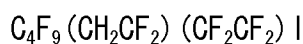
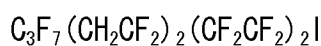
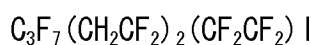
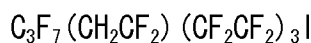
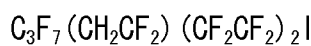
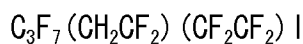
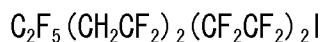
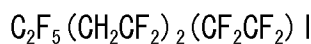
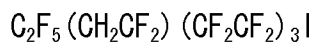
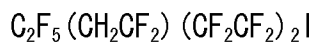
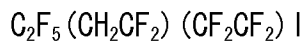
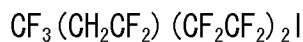
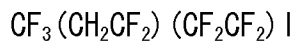
で表される化合物を得る。次いで、上記一般式〔II〕で表される化合物に、過酸化物開始剤の存在下でテトラフルオロエチレンを反応させることにより、前記一般式〔I〕で表される末端ヨウ素化化合物が得られる。この反応に用いられる過酸化物開始剤としては、前記の如き有機過酸化物開始剤がフッ化ビニリデン付加反応と同様の割合で用いられる。

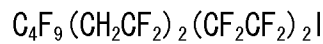
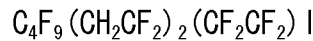
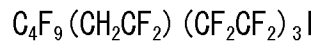
[0014] フッ化ビニリデンおよびテトラフルオロエチレン付加反応の反応温度は、用いられる開始剤の分解温度にも依存するが、低温で分解する過酸化物開始剤を用いることにより、低圧条件下でも80°C以下での反応が可能である。反応は、 $C_nF_{2n+1}I$ または前記化合物〔II〕をオートクレーブ内に入れ、その内温を昇温させて約10~60°C、例えば50°Cとしたら、そこに $C_nF_{2n+1}I$ または化合物〔II〕に溶解した過酸化物系開始剤を加え、内温が例えば55°Cになったら、フッ化ビニリデンまたはテトラフルオロエチレンを約0.1~1.0MPaの圧力を保ちながら分添し、所望量を分添した後、例えば約55~80°Cの間の温度で約1時間程

度エージングすることにより行われる。その添加量によって、反応によって付加したフッ化ビニリデンまたはテトラフルオロエチレン骨格の数aまたはbが左右される。一般には、種々のa値およびb値の混合物として形成される。

[0015] これらの反応が、低温で反応を行えるということは、エネルギーの使用量を減少させることが可能となるばかりではなく、設備内でのフッ酸等による腐食を抑制し、設備の更新頻度を減らすことができる。さらに、より廉価な材料の使用が可能となることから、更新頻度の減少と併せて、設備投資費用を廉価に抑えることができる。

[0016] エチレンが付加される具体的な化合物〔1〕としては、次のような化合物が例示される。この化合物は、種々のa値およびb値を有するオリゴマーの混合物であり、特定のa値およびb値を有するオリゴマーは混合物を蒸留することにより単離することができる。なお、所定のa値およびb値を有しないオリゴマーは、それを単離してまたは混合物のまま、再度フッ化ビニリデンまたはテトラフルオロエチレンとのオリゴマー数増加反応に用いることができる。



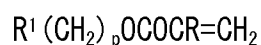


[0017] フルオロアルキルアルコールは、フルオロアルキルアイオダイドをまずN-メチルホルムアミドHCONH(CH₃)と反応させ、フルオロアルキルアルコールとそのギ酸エステルとの混合物とした後、酸触媒の存在下でそれを加水分解反応することにより製造される。この反応に際しては、フルオロアルキルアイオダイド中に結合されているフッ化ビニリデン由来のCH₂CF₂が脱HFを起こし、収率を低下させることを防止するために、好ましくは5~10倍モル量程度のN-メチルホルムアミドを用い、また酸触媒としてp-トルエンスルホン酸の水溶液を用いることが好ましい。N-メチルホルムアミドとの反応は、約140~160°Cの温度で約4~5時間程度行われ、次いで行われる加水分解反応は、約70~90°Cの温度で約7~8時間程度行われる。

[0018] 得られたフルオロアルキルアルコールは、これをアクリル酸またはメタクリル酸でエステル化反応させることができる。エステル化反応に際しては、まずフルオロアルキルアルコールにトルエン、ベンゼン等の芳香族炭化水素溶媒、p-トルエンスルホン酸等の触媒および重合禁止剤としてのヒドロキノンを加え、約90~100°Cに加熱した後、そこに約1~2倍モル量のアクリル酸またはメタクリル酸を加え、約110~120°Cで約2~5時間程度加熱し、脱水反応させて、エステル化反応が行われる。

[0019] フルオロアルキルアルコール(メタ)アクリル酸誘導体は、それ単独でも重合されるが、フッ素原子非含有重合性単量体および/または他の含フッ素重合性単量体と共重合させることも可能である。

[0020] フッ素原子非含有重合性単量体としては、例えば一般式



R : 水素原子またはメチル基

R¹ : 水素原子、アルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基

p : 1~20の整数

で表される(メタ)アクリル酸エステル、具体的にはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、n-ヘキシル、2-エチルヘキシル、n-オクチル、ラウリル、ステアリル等のアルキル基、メトキシメチル、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、2-ブトキシエチル、3-エトキシプロピル等のアルコキシアルキル基、シクロヘキシル等のシクロアルキル基、フェニル等のアリール基、ベンジル等のアラルキル基でエステル化されたアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル等の上記一般式で示される単量体が挙げられ、この他、フマル酸またはマレイン酸のモノメチル、ジメチル、モノエチル、ジエチル、モノプロピル、ジプロピル、モノブチル、ジブチル、モノ2-エチルヘキシル、ジ2-エチルヘキシル、モノオクチル、ジオクチル等のモノアルキルエステルまたはジアルキルエステル、酢酸ビニル、カプリル酸ビニル等のビニルエステル等も用いられる。好ましくは、炭素数8以上、さらに好ましくは8~20の長鎖アルキル基、例えば2-エチルヘキシル、n-オクチル、ラウリル、ステアリル等のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル等のシクロアルキル基、ベンジル等のアラルキル基等でエステル化されたアクリル酸エステル、特に好ましくはステアリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートが、処理基材の塗膜性、撥水性、撥油性のバランス上好んで用いられる。

[0021] また、共重合体中には、その特性が損われない範囲で、上記フッ素原子非含有重合性単量体以外の他の共重合可能な単量体を共重合させることができる。かかる共重合可能な単量体としては、エチレン、スチレン、塩化ビニリデン、塩化ビニル、酢酸ビニル、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルナフタレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、イソプレン、ペンタジエン、ブタジエン、クロロプレン、ビニルアルキルエーテル、ハロゲン化アルキルビニルエーテル、ビニルアルキルケトン、アジリジニルエチル(メタ)アクリレート、アジリジニル(メタ)アクリレート、ポリシロキサン含有(メタ)アクリレート

、ポリオキシアルキレン(メタ)アクリレート、メチルポリオキシアルキレン(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルポリオキシアルキレン(メタ)アクリレート、シクロアルキル(メタ)アクリレート、トリアリル(イソ)シアヌレート、アリルグリシジルエーテル、酢酸アリル、N-ビニルカルバゾール、マレイミド、N-メチルマレイミド、(2-ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、側鎖シリコン含有(メタ)アクリレート、ウレタン結合含有(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテルが挙げられる。好ましくは、塩化ビニリデンまたは塩化ビニルが用いられる。

[0022] さらに、必要に応じて、多官能性単量体またはオリゴマーを共重合体中30重量%以下の割合で共重合させることもできる。かかる多官能性単量体またはオリゴマーとしては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリオキシアルキレンジ(メタ)アクリレート、アルキレンジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA・エチレンオキサイド付加物ジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、グリセリンメタクリレートアクリレート、3-アクリロイルオキシグリセリンモノメタクリレート等が挙げられる。

[0023] また、一般式



R : 水素原子またはメチル基

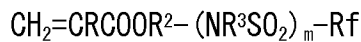
Y : 水素原子または水酸基

q : 0~4の整数

で表される架橋性基含有単量体、例えば(メタ)アクリルアミド、N-メチロー

ル(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、メチロール化ジアセトン(メタ)アクリルアミド、グリシジル(メタ)アクリレート等を加え、共重合体中約10重量%以下、好ましくは約0.5~7重量%を占めるような割合で共重合させることができる。これらの架橋性基含有単量体を共重合させると、繊維表面の水酸基と架橋したりあるいは自己架橋して、表面改質剤の耐久性を高めることができる。

[0024] また、他の含フッ素重合性単量体としては、一般式



R : 水素原子またはメチル基

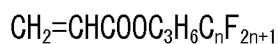
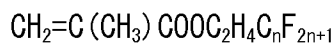
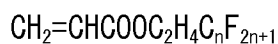
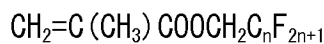
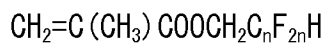
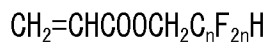
R² : 2価の有機基、好ましくは炭素数1~4のアルキレン基またはポリフルオロアルキレン基

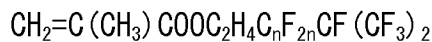
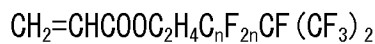
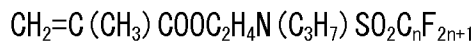
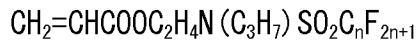
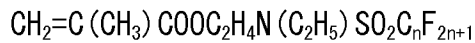
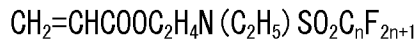
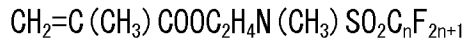
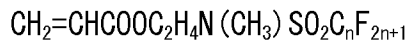
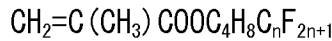
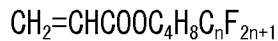
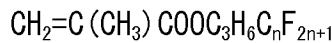
R³ : 炭素数1~5の低級アルキル基

Rf : 炭素数1~6、好ましくは2~4のポリフルオロアルキル基、好ましくはパーフルオロアルキル基

m : 0または1

で表されるものが用いられ、例えば次のようなポリフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレート単量体を示される。ただし、末端ポリフルオロアルキル基の炭素数nは1~6、好ましくは2~4でなければならず、R²基がポリフルオロアルキレン基で、m=0の場合には、末端ポリフルオロアルキル基との合計炭素数が1~6でなければならない。





[0025] これらの他の重合性単量体との共重合体にあつては、共重合体中フルオロアルキルアルコール(メタ)アクリル酸誘導体単量体を約5重量%以上、好ましくは約50~90重量%を占めるような割合で共重合させることが、撥水撥油性を発現させる上からは好ましい。勿論、この単量体が100重量%を占める単体重合体にあつても撥水撥油性が示されるが、コスト的にみれば他の共単量体との共重合体が有利であり、特にそれ自体撥水撥油性を示す前記ポリフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレート単量体を、共重合体中30~90重量%、好ましくは50~70重量%共重合させると、撥水撥油性およびコストの両面からみて好ましい。

[0026] 以上の中で、撥水撥油性、耐久性、風合い等の発現といった観点から、好ましくは

(a) 一般式 $\text{R}^1(\text{CH}_2)_p\text{OCOCR}=\text{CH}_2$ で表されるフッ素原子非含有重合性単量体、好ましくはpが8以上の(メタ)アクリレート、例えばステアリル(メタ)アクリレートが10~40重量%、

(b) 塩化ビニリデンまたは塩化ビニルが10~40重量%、
および

(c) 一般式 $\text{Y}(\text{CH}_2)_q\text{OCH}_2\text{NHOCRCR}=\text{CH}_2$ で表される架橋性基含有単量体、好まし

くは撥水撥油性、溶液の安定の面から $q=1$ 以上の(メタ)アクリル酸アミド誘導体が0.5~10重量%を共重合させたものが用いられる。

[0027] 重合反応に際しては、用いられる溶剤は特に限定されないが取扱いの簡便性といった観点から、エステル系溶媒、炭化水素系溶媒、クロロフルオロカーボン、パーフルオロカーボン等のハロゲン基含有の溶剤、好ましくは1,4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、1,1,1,2,2-ペンタフルオロ-3,3-ジクロロプロパン、1,1,2,2,3-ペンタフルオロ-1,3-ジクロロプロパン、1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタン、パーフルオロヘキサン等の少なくとも一種よりなる含フッ素有機溶媒中、脂肪族、脂環式等の少なくとも一種よりなる炭化水素系溶媒中または酢酸エチル等のエステル系の溶媒中で、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系化合物またはビス(4-第3ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート等の有機過酸化物を、重合性単量体に対して1~4重量%、好ましくは1~3重量%の割合で存在させ、約40~80℃で15~30時間程度反応させることにより重合反応が行われる。

[0028] フルオロアルキルアルコール(メタ)アクリル酸誘導体の単独重合体または共重合体の製造方法はかかる溶液重合法に限定されず、例えば水を分散媒とし、ノニオン界面活性剤および/またはカチオン界面活性剤を含むけん濁重合法、乳化重合法なども用いられる。

[0029] このようにして得られるフルオロアルキルアルコール(メタ)アクリル酸誘導体の単独重合体または共重合体は、蒸発乾固する方法、無機塩等の凝集剤を添加して凝集させる方法などにより分離され、溶媒等で洗浄する方法により精製される。得られた単独重合体または共重合体の重量平均分子量Mwは、高速液体クロマトグラフィー法によって示され、その値は約2,000~20,000,000となる。

[0030] 溶液重合法により得られた重合体溶液は、さらに酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル等のエステル系溶剤、エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール系溶剤、アセトン、エチルメチルケトン等のケトン系溶

剤、n-ヘキサン、シクロヘキサン、パラフィン、アルキルベンゼン等の脂肪族、脂環族または芳香族炭化水素系溶剤を主成分とする非フッ素系有機溶剤によってその固形分濃度が約0.01~30重量%、好ましくは約0.05~5重量%に希釈され、表面改質剤として用いられる。重合反応液に凝集剤を添加して重合物を凝集させ、有機溶剤で洗浄して分離された単独重合体または共重合体を非フッ素系有機溶剤に溶解させることにより、その非フッ素系有機溶剤溶液として、調製することもできる。かかる有機溶剤溶液は、例えば撥水撥油剤、オイルバリヤなどの表面改質剤として用いることができる。

[0031] フルオロアルキルアルコール(メタ)アクリル酸誘導体の単独重合体または共重合体の非フッ素系有機溶剤溶液よりなる重合体溶液中には、さらに他の添加剤としてメラミン樹脂、尿素樹脂、ブロックイソシアネート等の架橋剤、重合体エクステンダー、シリコーン樹脂またはオイル、ワックス等の他の撥水剤、防虫剤、帯電防止剤、染料安定剤、防皺剤、ステインブロッカー等の表面改質剤用途に必要な添加剤を添加することができる。

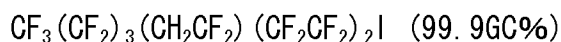
[0032] このようにして得られる表面改質剤は、金属、紙、フィルム、繊維、布、織布、カーペットあるいはフィラメント、繊維、糸等で作られた布帛製品等に撥水撥油剤あるいは時計、モータ、一眼レフカメラのレンズ等の精密機械の摺動部品またはその摺動部品に近接する部品に対して摺動面から周辺部への潤滑オイルの滲み出しを防止するオイルバリアなど表面改質剤として有効に適用される。適用方法としては、塗布、浸漬、吹付け、パディング、ロール被覆あるいはこれらの組合せ方法等が一般に用いられ、例えば浴の固形分濃度を約0.1~10重量%とすることにより、パッド浴として使用される。このパッド浴に被処理材料をパッドし、次いで絞りロールで過剰の液を取り除いて乾燥し、被処理材料に対する重合体量が約0.01~10重量%になるように付着せしめる。その後、被処理材料の種類にもよるが、一般には約100~200℃の温度で約1分間乃至約2時間程度の乾燥が行われ、撥水撥油処理が終了する。

実施例

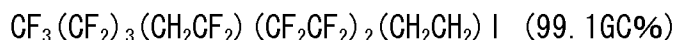
[0033] 次に、実施例について本発明を説明する。

[0034] 実施例 1

(1) 攪拌機および温度計を備えた容量1200mlのオートクレーブに、

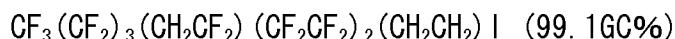


529g(0.86モル)およびジ第3ブチルパーオキサイド5gを仕込み、真空ポンプでオートクレーブを脱気した。内温を80°C迄加熱したところで、エチレンを逐次的に導入し、内圧を0.5MPaとした。内圧が0.2MPa迄下がったら、再びエチレンを導入して0.5MPaとし、これをくり返した。内温を80~115°Cに保ちながら、約3時間かけてエチレン34g(1.2モル)を導入した。内温50°C以下で内容物を回収し、



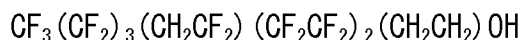
550g(収率99.4%)を得た。

[0035] (2) コンデンサおよび温度計を備えた容量200mlの三口フラスコに、上記(1)で得られた



150g(0.24モル)とN-メチルホルムアミド105g(1.78モル)を仕込み、150°Cで5時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を水40mlで洗浄し、その下層(132.3g)を15重量%p-トルエンスルホン酸水溶液135gと混合し、80°Cで7時間攪拌した。反応混合物を静置後、下層として白色の固体である反応生成物(65.5GC%)を103g(収率53.5%)得た。

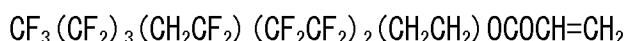
[0036] 反応生成物について、内圧0.2kPa、内温121~163°C、塔頂温度76~77°Cの条件下で減圧蒸留を行い、精製反応生成物(95.3GC%)66.9g(蒸留収率94.2%)を得た。得られた精製反応生成物は、¹H-NMRおよび¹⁹F-NMRの結果から、次式で示される化合物であることが確認された。



[0037] (3) 上記(2)で得られた反応生成物(95.4GC%)60.0g(0.11モル)、トルエン29g、p-トルエンスルホン酸1.6gおよびヒドロキノン0.07gを、コンデンサおよび温度計を備えた容量100mlの三口フラスコに仕込み、内温を100°C迄加熱

した後アクリル酸10g(0.14モル)を加え、内温118°Cで3時間攪拌した。反応終了後、冷却して82gの反応液を回収し、エバポレータでトルエンを除去した残渣63.9gを水道水で洗浄し、下層として常温で無色透明の液体である反応生成物(89.3GC%)を60.8g(収率86.4%)得た。

- [0038] 反応生成物について、内圧0.2kPa、内温125~155°C、塔頂温度84~86°Cの条件下で減圧蒸留を行い、精製反応生成物(99.4GC%)42.2g(蒸留収率77.2%)を得た。得られた精製反応生成物は、¹H-NMRおよび¹⁹F-NMRの結果から、次式で示される化合物であることが確認された。



- [0039] (4) 500mlガラス製反応器に、得られた最終反応生成物(99.4GC%)



50g(0.09モル)、ステアリルメタクリレート 15g(0.04モル)、塩化ビニリデン 15g(0.16モル)、N-ブトキシメチルアクリルアミド 1.5g(0.01モル)および重合溶媒として1,1,1,2,2-ペンタフルオロ-3,3-ジクロロプロパン、1,1,2,2,3-ペンタフルオロ-1,3-ジクロロプロパンの混合溶媒〔重量比45:55〕165gを計量し、窒素ガスで30分置換後、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 4gを投入し、60°C、24時間反応させた。反応後冷却し、固形分濃度31.6%の重合体溶液を回収した。

- [0040] なお、用いられた重合体溶液を120°Cのオーブンに入れて溶媒を除去して単離した含フッ素重合体の重量平均分子量Mwは、34,000であった。ここで、重量平均分子量Mwの測定は、Shodex GPC KD806+KD-802を用い、温度40°C、溶出液である10mM THFの溶出速度を1ml/分としてGPC測定により行われ、検出器は視差屈折計、解析はSIC製Labchat180(ポリスチレン換算)によって行われた。

- [0041] (5) 得られた重合体溶液を、石油系溶剤(ミネラルターペン)・C₉~C₁₂パラフィン:C₉~C₁₀アルキルベンゼン〔重量比70:30〕よりなる混合溶剤で0.5重量%の固形分濃度に希釈し、表面改質剤を調製した。

- [0042] 実施例 2

実施例 1 (4)において、最終反応生成物を得るための重合溶媒として脂肪族

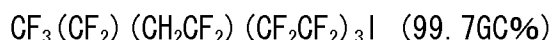
/脂環式炭化水素化合物(ナフサ):ノナンの混合溶媒〔重量比90:10〕(山一化学工業製品MC-D40)を用いて、重合体溶液の調製が行われた。ここで得られた重合体溶液の固形分濃度は31.3重量%であり、また含フッ素重合体の重量平均分子量Mwは、35,000であった。次いで、得られた重合体溶液を用いて、石油系溶剤(ミネラルターペン)・C9~C12パラフィン:C9~C10アルキルベンゼン〔重量比70:30〕よりなる混合溶剤で0.5重量%の固形分濃度に希釈し、表面改質剤の調製が行われた。

[0043] 実施例 3

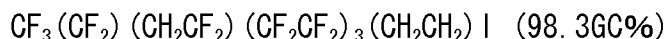
実施例 1 (4)において、最終反応生成物を得るための重合溶媒として酢酸エチルを用いて、重合体溶液の調製が行われた。ここで得られた重合体溶液の固形分濃度は30.9重量%であり、また含フッ素重合体の重量平均分子量Mwは、33,000であった。次いで、得られた重合体溶液を用いて、石油系溶剤(ミネラルターペン)・C9~C12パラフィン:C9~C10アルキルベンゼン〔重量比70:30〕よりなる混合溶剤で0.5重量%の固形分濃度に希釈し、表面改質剤の調製が行われた。

[0044] 実施例 4

(1) 実施例 1 の(1)において、フルオロアルキルアイオダイドとして

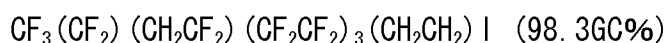


712g(1.17モル)を用い、また第3ブチルパーオキシド量を7gに変更して、エチレン49g(1.7モル)を導入する反応を行い、



754g(収率99.6%)を得た。

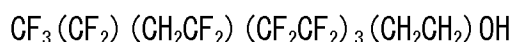
(2) コンデンサおよび温度計を備えた容量200mlの三口フラスコに、上記(1)で得られた



113g(0.18モル)とN-メチルホルムアミド100g(1.68モル)を仕込み、150°Cで4時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を水30mlで洗浄し、その下層(103g)を15重量%p-トルエンスルホン酸水溶液83gと混合し、80°Cで8時間攪拌した

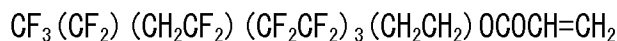
。反応混合物を静置後、下層として常温で無色透明の液体である反応生成物(70.5GC%)を73g(収率55.1%)得た。

- [0045] 反応生成物について、内圧0.2kPa、内温126~165°C、塔頂温度75~78°Cの条件下で減圧蒸留を行い、精製反応生成物(95.9GC%)45.2g(蒸留収率84.2%)を得た。得られた精製反応生成物は、¹H-NMRおよび¹⁹F-NMRの結果から、次式で示される化合物であることが確認された。

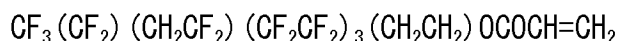


- [0046] (3) 上記(2)で得られた反応生成物(95.9GC%)41.0g(0.08モル)、トルエン21g、p-トルエンスルホン酸1.7gおよびヒドロキノン0.05gを、コンデンサおよび温度計を備えた容量100mlの三口フラスコに仕込み、内温を100°C迄加熱した後アクリル酸10.1g(0.14モル)を加え、内温115°Cで2時間攪拌した。反応終了後、冷却して75gの反応液を回収し、エバポレータでトルエンを除去した残渣43.0gを水道水で洗浄し、下層として常温で無色透明の液体である反応生成物(87.6GC%)を45.3g(収率88.8%)得た。

- [0047] 反応生成物について、内圧0.2kPa、内温125~160°C、塔頂温度85~87°Cの条件下で減圧蒸留を行い、精製反応生成物(99.5GC%)18.9g(蒸留収率47.4%)を得た。得られた精製反応生成物は、¹H-NMRおよび¹⁹F-NMRの結果から、次式で示される化合物であることが確認された。



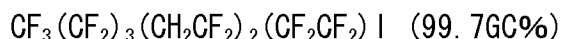
- [0048] (4) 実施例1の(4)において、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ の代わりに、



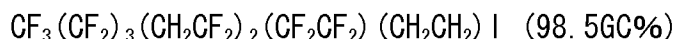
50g(0.09モル)を用いて重合体溶液の調製が行われた。ここで得られた重合体溶液の固形分濃度は31.7重量%であり、また含フッ素重合体の重量平均分子量Mwは、34,500であった。次いで、得られた重合体溶液を用いて、石油系溶剤(ミネラルターペン)・C9~C12パラフィン:C9~C10アルキルベンゼン〔重量比70:30〕よりなる混合溶剤で0.5重量%の固形分濃度に希釈し、表面改質剤の調製が行われた。

[0049] 実施例 5

(1) 実施例 1 の (1) において、フルオロアルキルアイオダイドとして

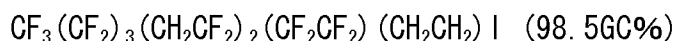


670g (1.17モル) を用い、また第3ブチルパーオキシド量を7gに変更して、エチレン49g (1.7モル) を導入する反応を行い、



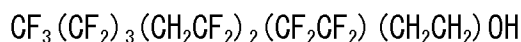
706g (収率99.0%) を得た。

[0050] (2) コンデンサおよび温度計を備えた容量200mlの三口フラスコに、上記(1)で得られた



107g (0.18モル) とN-メチルホルムアミド100g (1.68モル) を仕込み、150°Cで4時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を水30mlで洗浄し、その下層(82g)を15重量%p-トルエンスルホン酸水溶液83gと混合し、80°Cで8時間攪拌した。反応混合物を静置後、下層として白色の固体である反応生成物(73.8GC%)を65g (収率55.0%) 得た。

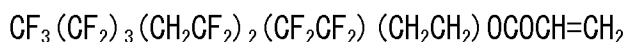
[0051] 反応生成物について、内圧0.2kPa、内温126~167°C、塔頂温度75~76°Cの条件下で減圧蒸留を行い、精製反応生成物(95.2GC%) 44.1g (蒸留収率87.5%) を得た。得られた精製反応生成物は、¹H-NMRおよび¹⁹F-NMRの結果から、次式で示される化合物であることが確認された。



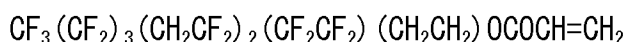
[0052] (3) 上記(2)で得られた反応生成物(95.2GC%) 42g (0.09モル)、トルエン21g、p-トルエンスルホン酸1.7gおよびヒドロキノン0.05gを、コンデンサおよび温度計を備えた容量100mlの三口フラスコに仕込み、内温を100°C迄加熱した後アクリル酸10.1g (0.14モル) を加え、内温115°Cで2時間攪拌した。反応終了後、冷却して69gの反応液を回収し、エバポレータでトルエンを除去した残渣43.1gを水道水で洗浄し、下層として常温で無色透明の液体である反応生成物(85.9GC%)を44.5g (収率81.7%) 得た。

[0053] 反応生成物について、内圧0.2kPa、内温125~158°C、塔頂温度85~86°Cの

条件下で減圧蒸留を行い、精製反応生成物(99.0GC%) 15.7g(蒸留収率40.7%)を得た。得られた精製反応生成物は、¹H-NMRおよび¹⁹F-NMRの結果から、次式で示される化合物であることが確認された。



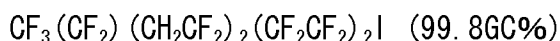
(4) 実施例1の(4)において、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ の代わりに、



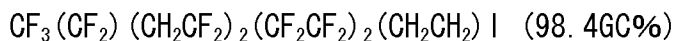
47g(0.09モル)を用いて重合体溶液の調製が行われた。ここで得られた重合体溶液の固形分濃度は31.6重量%であり、また含フッ素重合体の重量平均分子量Mwは、35,000であった。次いで、得られた重合体溶液を用いて、石油系溶剤(ミネラルターペン)・C9~C12パラフィン:C9~C10アルキルベンゼン〔重量比70:30〕よりなる混合溶剤で0.5重量%の固形分濃度に希釈し、表面改質剤の調製が行われた。

[0054] 実施例6

(1) 実施例1の(1)において、フルオロアルキルアイオダイドとして

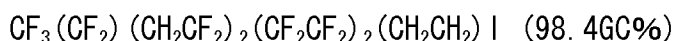


670g(1.17モル)を用い、また第3ブチルパーオキサイド量を7gに変更して、エチレン49g(1.7モル)を導入する反応を行い、



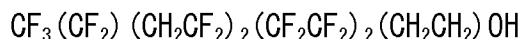
711g(収率99.5%)を得た。

[0055] (2) コンデンサおよび温度計を備えた容量200mlの三口フラスコに、上記(1)で得られた



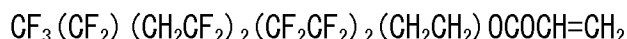
107g(0.18モル)とN-メチルホルムアミド100g(1.68モル)を仕込み、150°Cで4時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を水30mlで洗浄し、その下層(83g)を15重量%p-トルエンスルホン酸水溶液83gと混合し、80°Cで8時間攪拌した。反応混合物を静置後、下層として白色の固体である反応生成物(75.6GC%)を66g(収率57.2%)得た。

[0056] 反応生成物について、内圧0.2kPa、内温123~163°C、塔頂温度72~74°Cの条件下で減圧蒸留を行い、精製反応生成物(94.8GC%)44.6g(蒸留収率84.7%)を得た。得られた精製反応生成物は、¹H-NMRおよび¹⁹F-NMRの結果から、次式で示される化合物であることが確認された。

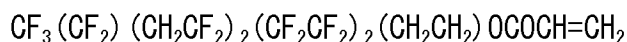


[0057] (3) 上記(2)で得られた反応生成物(94.8GC%)42g(0.09モル)、トルエン21g、p-トルエンスルホン酸1.7gおよびヒドロキノン0.05gを、コンデンサおよび温度計を備えた容量100mlの三口フラスコに仕込み、内温を100°C迄加熱した後アクリル酸10.1g(0.14モル)を加え、内温115°Cで2時間攪拌した。反応終了後、冷却して71gの反応液を回収し、エバポレータでトルエンを除去した残渣45.1gを水道水で洗浄し、下層として常温で無色透明の液体である反応生成物(86.2GC%)を43.8g(収率81.0%)得た。

[0058] 反応生成物について、内圧0.2kPa、内温122~160°C、塔頂温度86~88°Cの条件下で減圧蒸留を行い、精製反応生成物(99.2GC%)15.6g(蒸留収率41.0%)を得た。得られた精製反応生成物は、¹H-NMRおよび¹⁹F-NMRの結果から、次式で示される化合物であることが確認された。



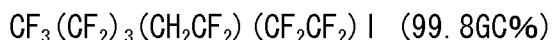
[0059] (4) 実施例1の(4)において、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ の代わりに、



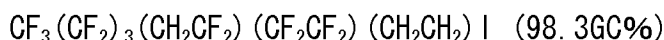
47g(0.09モル)を用いて重合体溶液の調製が行われた。ここで得られた重合体溶液の固形分濃度は31.7重量%であり、また含フッ素重合体の重量平均分子量Mwは、35,000であった。次いで、得られた重合体溶液を用いて、石油系溶剤(ミネラルターペン)・C9~C12パラフィン:C9~C10アルキルベンゼン〔重量比70:30〕よりなる混合溶剤で0.5重量%の固形分濃度に希釈し、表面改質剤の調製が行われた。

[0060] 実施例7

(1) 実施例1の(1)において、フルオロアルキルアイオダイドとして

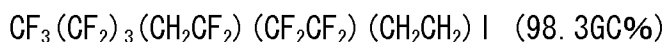


603g(1.17モル)を用い、また第3ブチルパーオキシド量を7gに変更して、エチレン49g(1.7モル)を導入する反応を行い、



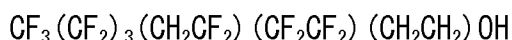
635g(収率98.8%)を得た。

[0061] (2) コンデンサおよび温度計を備えた容量200mlの三口フラスコに、上記(1)で得られた



100g(0.18モル)とN-メチルホルムアミド100g(1.68モル)を仕込み、150°Cで4時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を水30mlで洗浄し、その下層(82.8g)を15重量%p-トルエンスルホン酸水溶液83gと混合し、80°Cで8時間攪拌した。反応混合物を静置後、下層として常温で無色透明の液体である反応生成物(78.4GC%)を60g(収率62.6%)得た。

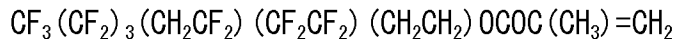
[0062] 反応生成物について、内圧0.2kPa、内温100~144°C、塔頂温度58~59°Cの条件下で減圧蒸留を行い、精製反応生成物(95.4GC%)43.7g(蒸留収率88.2%)を得た。得られた精製反応生成物は、¹H-NMRおよび¹⁹F-NMRの結果から、次式で示される化合物であることが確認された。



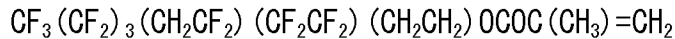
[0063] (3) 上記(2)で得られた反応生成物(95.4GC%)40g(0.09モル)、トルエン21g、p-トルエンスルホン酸1.7gおよびヒドロキノン0.05gを、コンデンサおよび温度計を備えた容量100mlの三口フラスコに仕込み、内温を100°C迄加熱した後メタクリル酸12.1g(0.14モル)を加え、内温115°Cで2時間攪拌した。反応終了後、冷却して72gの反応液を回収し、エバポレータでトルエンを除去した残渣44.5gを水道水で洗浄し、下層として常温で無色透明の液体である反応生成物(86.3GC%)を40.9g(収率82.6%)得た。

[0064] 反応生成物について、内圧0.2kPa、内温103~143°C、塔頂温度60~61°Cの条件下で減圧蒸留を行い、精製反応生成物(99.2GC%)15.7g(蒸留収率44.1%)を得た。得られた精製反応生成物は、¹H-NMRおよび¹⁹F-NMRの結果から、次式で

示される化合物であることが確認された。



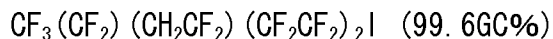
[0065] (4) 実施例 1 の (4) において、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ の代わりに、



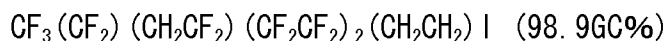
41g (0.09モル) を用いて重合体溶液の調製が行われた。ここで得られた重合体溶液の固形分濃度は31.3重量%であり、また含フッ素重合体の重量平均分子量Mwは、32,000であった。次いで、得られた重合体溶液を用いて、石油系溶剤(ミネラルターペン)・C9~C12パラフィン:C9~C10アルキルベンゼン〔重量比70:30〕よりなる混合溶剤で0.5重量%の固形分濃度に希釈し、表面改質剤の調製が行われた。

[0066] 実施例 8

(1) 実施例 1 の (1) において、フルオロアルキルアイオダイドとして

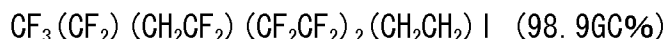


594g (1.17モル) を用い、また第3ブチルパーオキサイド量を7gに変更して、エチレン49g (1.7モル) を導入する反応を行い、



627g (収率98.9%) を得た。

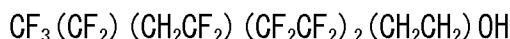
[0067] (2) コンデンサおよび温度計を備えた容量200mlの三口フラスコに、上記(1)で得られた



95.8g (0.18モル) とN-メチルホルムアミド100g (1.68モル) を仕込み、150°Cで4時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を水30mlで洗浄し、その下層(82g)を15重量%p-トルエンスルホン酸水溶液83gと混合し、80°Cで8時間攪拌した。反応混合物を静置後、下層として白色の固体である反応生成物(76.4GC%)を62g (収率62.1%) 得た。

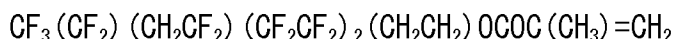
[0068] 反応生成物について、内圧0.2kPa、内温100~157°C、塔頂温度59~61°Cの条件下で減圧蒸留を行い、精製反応生成物(94.9GC%)42.6g (蒸留収率85.3%)

を得た。得られた精製反応生成物は、¹H-NMRおよび¹⁹F-NMRの結果から、次式で示される化合物であることが確認された。

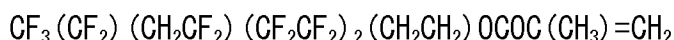


[0069] (3) 上記(2)で得られた反応生成物(94.9GC%)37g(0.09モル)、トルエン21g、p-トルエンスルホン酸1.7gおよびヒドロキノン0.05gを、コンデンサおよび温度計を備えた容量100mlの三口フラスコに仕込み、内温を100°C迄加熱した後メタクリル酸12.1g(0.14モル)を加え、内温115°Cで2時間攪拌した。反応終了後、冷却して74gの反応液を回収し、エバポレータでトルエンを除去した残渣43.9gを水道水で洗浄し、下層として常温で無色透明の液体である反応生成物(86.2GC%)を40.8g(収率85.4%)得た。

[0070] 反応生成物について、内圧0.2kPa、内温114~155°C、塔頂温度66~69°Cの条件下で減圧蒸留を行い、精製反応生成物(99.1GC%)13.8g(蒸留収率38.9%)を得た。得られた精製反応生成物は、¹H-NMRおよび¹⁹F-NMRの結果から、次式で示される化合物であることが確認された。



[0071] (4) 実施例1の(4)において、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ の代わりに、



41g(0.09モル)を用いて重合体溶液の調製が行われた。ここで得られた重合体溶液の固形分濃度は31.8重量%であり、また含フッ素重合体の重量平均分子量Mwは、31,000であった。次いで、得られた重合体溶液を用いて、石油系溶剤(ミネラルターペン)・C9~C12パラフィン:C9~C10アルキルベンゼン〔重量比70:30〕よりなる混合溶剤で0.5重量%の固形分濃度に希釈し、表面改質剤の調製が行われた。

[0072] 実施例9

実施例2において、ステアリルメタクリレートの代わりに、ステアリルアクリレート15g(0.05モル)を用いて重合体溶液の調製が行われた。ここで得られた重合体溶液の固形分濃度は31.0重量%であり、また含フッ素重合体の重

量平均分子量Mwは、35,000であった。次いで、得られた重合体溶液を用いて、石油系溶剤(ミネラルターペン)・C₉~C₁₂パラフィン:C₉~C₁₀アルキルベンゼン〔重量比70:30〕よりなる混合溶剤で0.5重量%の固形分濃度に希釈し、表面改質剤の調製が行われた。

[0073] 実施例 10

実施例 2 で得られた重合体溶液を、酢酸エチルで0.5重量%の固形分濃度に希釈し、表面改質剤の調製が行われた。

[0074] 実施例 11

実施例 2 で得られた重合体溶液を、エチレングリコールで0.5重量%の固形分濃度に希釈し、表面改質剤の調製が行われた。

[0075] 実施例 12

実施例 2 で得られた重合体溶液を、プロピレングリコールで0.5重量%の固形分濃度に希釈し、表面改質剤の調製が行われた。

[0076] 実施例 13

実施例 2 で得られた重合体溶液を、アセトンで0.5重量%の固形分濃度に希釈し、表面改質剤の調製が行われた。

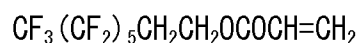
[0077] 実施例 14

実施例 2 で得られた重合体溶液を、n-ヘキサンで0.5重量%の固形分濃度に希釈し、表面改質剤の調製が行われた。

[0078] 比較例 1

実施例 2 において、CF₃(CF₂)₃(CH₂CF₂)(CF₂CF₂)₂(CH₂CH₂)OCOCH=CH₂の代わりに

、

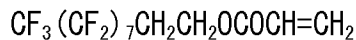


36g(0.09モル)を用いて重合体溶液の調製が行われた。ここで得られた重合体溶液の固形分濃度は31.7重量%であった。次いで、得られた重合体溶液を用いて、石油系溶剤(ミネラルターペン)・C₉~C₁₂パラフィン:C₉~C₁₀アルキルベンゼン〔重量比70:30〕よりなる混合溶剤で0.5重量%の固形分濃度に希釈し、表面改質剤の調製が行われた。

[0079] 比較例 2

実施例 2 において、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{OCOC}=\text{CH}_2$ の代わりに

、

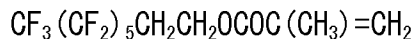


45g(0.09モル)を用いて重合体溶液の調製が行われた。ここで得られた重合体溶液の固形分濃度は31.5重量%であった。次いで、得られた重合体溶液を用いて、石油系溶剤(ミネラルターペン)・C9~C12パラフィン:C9~C10アルキルベンゼン〔重量比70:30〕よりなる混合溶剤で0.5重量%の固形分濃度に希釈し、表面改質剤の調製が行われた。

[0080] 比較例 3

実施例 2 において、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{OCOC}=\text{CH}_2$ の代わりに

、



37g(0.09モル)を用いて重合体溶液の調製が行われた。ここで得られた重合体溶液の固形分濃度は31.1重量%であった。次いで、得られた重合体溶液を用いて、石油系溶剤(ミネラルターペン)・C9~C12パラフィン:C9~C10アルキルベンゼン〔重量比70:30〕よりなる混合溶剤で0.5重量%の固形分濃度に希釈し、表面改質剤の調製が行われた。

[0081] 以上の各実施例および比較例で得られた表面改質剤に綿布、綿/ポリエステル混紡布、ポリエステル布、ナイロン布の各布の浸漬を行い、撥水性能(JIS L1092準拠)および撥油性能(AATCC-TM118準拠)を測定した。その際の絞り後のウエットピックアップは、綿布110%、綿/ポリエステル混紡布75%、ポリエステル布115%、ナイロン布45%であった。乾燥およびキュアは、80°Cで10分間実施した。

[0082] 得られた結果は、次の表 1 に示される。なお、表中の各数値は、撥油性評価/撥水性評価を示している。

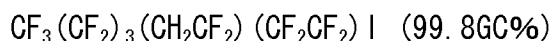
表 1

撥水・撥油性能

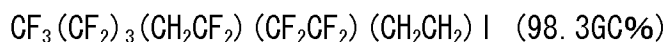
例	綿	綿/ポリエステル	ポリエステル	ナイロン
実施例 1	6/100	7/100	7/100	7/100
" 2	6/100	7/100	7/100	7/100
" 3	6/100	7/100	7/100	7/100
" 4	6/100	7/100	7/100	7/100
" 5	6/100	7/100	7/100	7/100
" 6	6/100	7/100	7/100	7/100
" 7	6/100	6/100	7/100	7/100
" 8	6/100	6/100	7/100	7/100
" 9	6/100	7/100	7/100	7/100
" 10	6/100	7/100	7/100	7/100
" 11	6/100	7/100	7/100	7/100
" 12	6/100	7/100	7/100	7/100
" 13	6/100	7/100	7/100	7/100
" 14	6/100	7/100	7/100	7/100
比較例 1	4/50	4/80	4/70	5/70
" 2	6/100	7/100	7/100	7/100
" 3	5/80	5/90	6/90	5/90

[0083] 実施例 1 5

(1) 実施例 1 の(1)において、フルオロアルキルアイオダイドとして

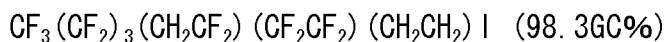


603g(1.17モル)を用い、また第3ブチルパーオキサイド量を7gに変更して、エチレン49g(1.7モル)を導入する反応を行い、



635g(収率98.8%)を得た。

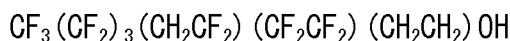
[0084] (2) コンデンサおよび温度計を備えた容量200mlの三口フラスコに、上記(1)で得られた



100g(0.18モル)とN-メチルホルムアミド100g(1.68モル)を仕込み、150°Cで4時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を水30mlで洗浄し、その下層(82.8g)を15重量%p-トルエンスルホン酸水溶液83gと混合し、80°Cで8時間攪拌した。反応混合物を静置後、下層として常温で無色透明の液体である反応生成物(78.4GC%)を60g(収率62.6%)得た。

[0085] 反応生成物について、内圧0.2kPa、内温100~144°C、塔頂温度58~59°Cの条件下で減圧蒸留を行い、精製反応生成物(95.4GC%)43.7g(蒸留収率88.2%)を得た。

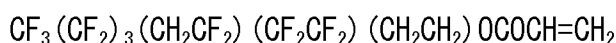
[0086] 得られた精製反応生成物は、¹H-NMRおよび¹⁹F-NMRの結果から、次式で示される化合物であることが確認された。



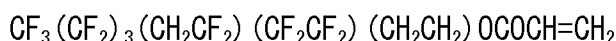
[0087] (3) 上記(2)で得られた反応生成物(95.4GC%)40.0g(0.09モル)、トルエン21g、p-トルエンスルホン酸1.7gおよびヒドロキノン0.05gを、コンデンサおよび温度計を備えた容量100mlの三口フラスコに仕込み、内温を100°C迄加熱した後アクリル酸10.2g(0.14モル)を加え、内温115°Cで2時間攪拌した。反応終了後、冷却して72gの反応液を回収し、エバポレータでトルエンを除去した残渣44.5gを水道水で洗浄し、下層として常温で無色透明の液体である反応生成物(86.3GC%)を40.9g(収率82.6%)得た。

[0088] 反応生成物について、内圧0.2kPa、内温103~143°C、塔頂温度60~61°Cの条件下で減圧蒸留を行い、精製反応生成物(99.2GC%)15.7g(蒸留収率44.1%)を得た。

[0089] 得られた精製反応生成物は、¹H-NMRおよび¹⁹F-NMRの結果から、次式で示される化合物であることが確認された。



[0090] (4) 上記(3)で得られた精製反応生成物(99.2GC%)



34g(0.07モル)、ベンジルメタクリレート [BzMA] 10g(0.06モル)、重合溶媒

としての酢酸エチル200gおよびビス(4-第3ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート 0.7gを、コンデンサを備えた容量250mlのナスフラスコに仕込み、マグネットスターラで攪拌しながら、50℃で21時間重合反応を行い、固形分濃度19.6重量%の共重合体溶液を得た。得られた含フッ素共重合体の重量平均分子量Mwを、実施例1(4)と同様に測定したところ、38,000であった。なお、¹H-NMRで測定した共重合比は、共重合体中BzMAが40.3モル%であった。

[0091] 実施例16

実施例15の(4)において、ベンジルメタクリレートの代わりに同モル量のステアリルメタクリレートが用いられ、固形分濃度19.6重量%の共重合体溶液を得た。ここで得られた含フッ素共重合体の重量平均分子量Mwは、34,000であった。なお、¹H-NMRで測定した共重合比は、共重合体中StMAが25.6モル%であった。

[0092] 以上の実施例15～16で得られた共重合体溶液を、重合に際して用いられた重合溶媒である酢酸エチルを用いて固形分濃度2重量%に希釈し、撥水撥油性(オイルバリア性)の一つの指標である静的接触角の測定を、下記の方法により水およびデカンについて行い、また下記の方法によりオイル拡散試験を行った。

静的接触角の測定：上記希釈液1mLを2×5cmのステンレス鋼板に塗り、50℃、30分間乾燥させて試験板を作成し、作成された板の表面における各種有機溶媒および水の静的接触角を、協和界面科学社製液滴式投影型接触角計を用いて、セシルドロップ法により測定した

オイル拡散試験：グリース(協同油脂製品マルテンプ-SRL)封入ベアリングに、刷毛を用いて上記希釈液を塗布して室温下で乾燥を行い、ベアリングからのオイルの染み出し量として、塗布後のベアリングの重量を量り、オイル減少量を計測した上でその割合を算出した

[0093] 得られた結果は、次の表2に示される。

表2

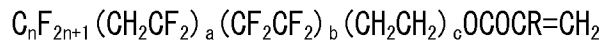
実施例	静的接触角		
	デカン	水	オイル拡散試験(%)
15	66°	117°	0
16	66°	117°	0

[0094] 実施例15～16で得られた共重合体溶液の希釈液による処理を行う前のステンレス鋼板は、デカンでの静的接触角が10°であり、また水での静的接触角が90°であることから、これらの希釈液を用いて表面処理を行うことにより、ステンレス鋼面の表面張力が増加することが示された。

請求の範囲

[請求項1]

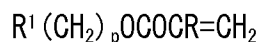
一般式



(ここで、Rは水素原子またはメチル基であり、nは1～6の整数であり、aは1～4の整数であり、bは1～3の整数であり、cは1～3の整数である)で表されるフルオロアルキルアルコールアクリル酸誘導体または対応するメタクリル酸誘導体を重合単位で5～100重量%含有する含フッ素重合体を非フッ素系有機溶剤に分散させた表面改質剤。

[請求項2]

フルオロアルキルアルコールアクリル酸誘導体または対応するメタクリル酸誘導体に、(a) 一般式

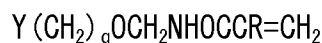


(ここで、Rは水素原子またはメチル基であり、R¹は水素原子、アルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基であり、pは1～20の整数である)で表されるフッ素原子非含有重合性単量体10～40重量%、

(b) 塩化ビニリデンまたは塩化ビニル10～40重量%

および

(c) 一般式



(ここで、Rは水素原子またはメチル基であり、Yは水素原子または水酸基であり、qは0～4の整数である)で表される架橋性基含有単量体0.5～10重量%

を共重合させた含フッ素重合体を非フッ素系有機溶剤に分散させた請求項1記載の表面改質剤。

[請求項3]

非フッ素系有機溶剤がエステル系溶剤である請求項1または2記載の表面改質剤。

[請求項4]

非フッ素系有機溶剤がグリコール系溶剤である請求項1または2記載の表面改質剤。

- [請求項5] 非フッ素系有機溶剤がケトン系溶剤である請求項 1 または 2 記載の表面改質剤。
- [請求項6] 非フッ素系有機溶剤が炭化水素系溶剤である請求項 1 または 2 記載の表面改質剤。
- [請求項7] 撥水撥油剤として用いられる請求項 1 または 2 記載の表面改質剤。
- [請求項8] オイルバリアとして用いられる請求項 1 または 2 記載の表面改質剤

。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/053113

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K3/18(2006.01)i, C08F20/24(2006.01)i, C08F214/04(2006.01)i, C08L33/14(2006.01)i, C09D133/14(2006.01)i, D06M15/33(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)

C09K3/18, C08F20/24, C08F214/00-214/28, C08L33/00-33/26, C09D133/00-133/26, D06M15/33

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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.
Y	WO 2007/105633 A1 (UNIMATEC CO., LTD.), 20 September 2007 (20.09.2007), claims; paragraphs [0001] to [0008] & US 2009/0036706 A1 & EP 1995228 A1 & CA 2643067 A & CN 101400633 A	1-8
Y	JP 2005-272557 A (UNIMATEC CO., LTD.), 06 October 2005 (06.10.2005), claims; paragraph [0013] & US 2007/0106043 A1 & WO 2005/090420 A1 & CN 1934147 A	2-8
Y	JP 2005-54020 A (UNIMATEC CO., LTD.), 03 March 2005 (03.03.2005), claim 16; paragraphs [0017] to [0020], [0027] (Family: none)	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 May, 2010 (11.05.10)

Date of mailing of the international search report
25 May, 2010 (25.05.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/053113

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-504485 A (Minnesota Mining & Manufacturing Co.), 14 May 1996 (14.05.1996), claims & US 5308511 A & US 5411185 A & EP 625075 A1 & WO 1993/015845 A1 & WO 1994/013877 A1	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09K3/18(2006.01)i, C08F20/24(2006.01)i, C08F214/04(2006.01)i, C08L33/14(2006.01)i, C09D133/14(2006.01)i, D06M15/33(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. C09K3/18, C08F20/24, C08F214/00-214/28, C08L33/00-33/26, C09D133/00-133/26, D06M15/33

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	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010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
Y	WO 2007/105633 A1 (ユニマテック株式会社) 2007.09.20, 特許請求の範囲, 段落【0001】～【0008】 & US 2009/0036706 A1 & EP 1995228 A1 & CA 2643067 A & CN 101400633 A	1-8
Y	JP 2005-272557 A (ユニマテック株式会社) 2005.10.06, 特許請求の範囲, 段落【0013】 & US 2007/0106043 A1 & WO 2005/090420 A1 & CN 1934147 A	2-8

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、一般的な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
11.05.2010

国際調査報告の発送日
25.05.2010

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)	4H	9155
藤原 浩子		
電話番号 03-3581-1101 内線 3443		

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
Y	JP 2005-54020 A (ユニマテック株式会社) 2005. 03. 03, 請求項 1 6, 段落【0017】～【0020】, 【0027】 (ファミリーなし)	1 - 8
Y	JP 8-504485 A (ミネソタ マイニング アンド マニュファクチャ リング カンパニー) 1996. 05. 14, 特許請求の範囲 & US 5308511 A & US 5411185 A & EP 625075 A1 & WO 1993/015845 A1 & WO 1994/013877 A1	1 - 8