

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7613367号
(P7613367)

(45)発行日 令和7年1月15日(2025.1.15)

(24)登録日 令和7年1月6日(2025.1.6)

(51)国際特許分類 F I
C 0 9 K 3/18 (2006.01) C 0 9 K 3/18 1 0 3

請求項の数 13 (全27頁)

(21)出願番号	特願2021-554289(P2021-554289)	(73)特許権者	000000044
(86)(22)出願日	令和2年10月12日(2020.10.12)		A G C 株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/038484		東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
(87)国際公開番号	WO2021/079774	(74)代理人	110001634
(87)国際公開日	令和3年4月29日(2021.4.29)		弁理士法人志賀国際特許事務所
審査請求日	令和5年8月7日(2023.8.7)	(72)発明者	上條 柚香
(31)優先権主張番号	特願2019-193654(P2019-193654)		東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
(32)優先日	令和1年10月24日(2019.10.24)		A G C 株式会社内
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72)発明者	原 弘之
			東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
			A G C 株式会社内
		(72)発明者	竹村 元宏
			東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
			A G C 株式会社内
		審査官	松原 宜史

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐水耐油剤組成物、及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

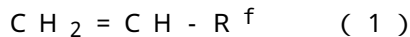
【請求項1】

含フッ素重合体と水性媒体とを含み、

前記含フッ素重合体が、下記単量体 a に基づく単位と下記単量体 b に基づく単位とを有し、

前記含フッ素重合体を構成する全単位に対し、前記単量体 a に基づく単位の割合が 35 ~ 80 質量%、前記単量体 b に基づく単位の割合が 0.5 ~ 10 質量%である、耐水耐油剤組成物。

単量体 a : 下式 (1) で表される化合物。



ただし、R^f は、炭素数 1 ~ 8 のペルフルオロアルキル基である。

単量体 b : 1 分子中に 2 個以上の重合性不飽和基及びカチオン性基を有する化合物。

【請求項2】

前記式 (1) における R^f が、炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルキル基である、請求項 1 に記載の耐水耐油剤組成物。

【請求項3】

前記単量体 b におけるカチオン性基が、第 3 級アミノ基又は第 4 級アンモニウム基である、請求項 1 又は 2 に記載の耐水耐油剤組成物。

【請求項4】

前記含フッ素重合体を構成する全単位に対し、前記単量体 a に基づく単位と前記単量体

b に基づく単位の合計の割合が 35.5 質量% 以上である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の耐水耐油剤組成物。

【請求項 5】

前記含フッ素重合体が、さらに、下記単量体 c に基づく単位を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の耐水耐油剤組成物。

単量体 c : 前記単量体 a 及び前記単量体 b と共重合可能な他の単量体であって、カチオン性を有さない単量体。

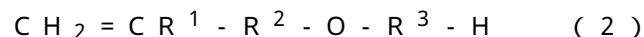
【請求項 6】

前記単量体 c に基づく単位が、下記単量体 c 1 に基づく単位を含む、請求項 5 に記載の耐水耐油剤組成物。

単量体 c 1 : 重合性不飽和基を有する非フッ素ノニオン性界面活性剤。

【請求項 7】

前記単量体 c 1 が、下式 (2) で表される化合物である、請求項 6 に記載の耐水耐油剤組成物。



ただし、 R^1 は、水素原子又はメチル基であり、 R^2 は、炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基であり、 R^3 は、ポリオキシアルキレン鎖を有する 2 価の基 (ただし、隣接する $\text{CH}_2 = \text{CR}^1 - \text{R}^2 - \text{O} -$ に結合する原子は炭素原子である。) である。

【請求項 8】

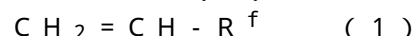
前記含フッ素重合体の数平均分子量が 10,000 ~ 100,000 である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の耐水耐油剤組成物。

【請求項 9】

水性媒体、単量体成分、及び重合開始剤を含む乳化液中にて前記単量体成分を重合し、水性媒体と含フッ素重合体とを含む耐水耐油剤組成物を得る方法であり、

前記単量体成分が、下記単量体 a と下記単量体 b とを含み、前記単量体成分全体に対し、前記単量体 a の割合が 35 ~ 80 質量%、前記単量体 b の割合が 0.5 ~ 10 質量%である、耐水耐油剤組成物の製造方法。

単量体 a : 下式 (1) で表される化合物。



ただし、 R^f は、炭素数 1 ~ 8 のペルフルオロアルキル基である。

単量体 b : 1 分子中に 2 個以上の重合性不飽和基及びカチオン性を有する化合物。

【請求項 10】

前記単量体成分全体に対し、前記単量体 a と前記単量体 b の合計の割合が 35.5 質量% 以上である、請求項 9 に記載の耐水耐油剤組成物の製造方法。

【請求項 11】

前記単量体成分が、さらに下記単量体 c を含む、請求項 9 又は 10 に記載の耐水耐油剤組成物の製造方法。

単量体 c : 前記単量体 a 及び前記単量体 b と共重合可能な他の単量体であって、カチオン性を有さない単量体。

【請求項 12】

前記単量体成分全体に対し、前記単量体 c の割合が 10 ~ 64.5 質量%である、請求項 11 に記載の耐水耐油剤組成物の製造方法。

【請求項 13】

前記単量体 c が、下記単量体 c 1 を含む、請求項 11 又は 12 に記載の耐水耐油剤組成物の製造方法。

単量体 c 1 : 重合性不飽和基を有する非フッ素ノニオン性界面活性剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐水耐油剤組成物、及びその製造方法に関する。

10

20

30

40

50

【背景技術】

【0002】

紙等の基材に耐水性及び耐油性を付与する耐水耐油剤組成物が知られている。耐水耐油剤組成物でパルプ又は紙を処理すると耐水耐油紙が得られる。耐水耐油剤組成物でパルプ又は紙を処理する方法としては、例えば、耐水耐油剤組成物を紙に塗布又は含浸する方法（外添加工）、耐水耐油剤組成物を含むパルプスラリーを抄紙する方法（内添加工）がある。

【0003】

耐水耐油剤組成物としては、ペルフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリレートに基づく単位を有する含フッ素重合体を含むものが知られている。しかし、（メタ）アクリレートに基づく単位におけるエステル結合は、アルカリ等による加水分解で切断されやすい。そのため、含フッ素重合体からペルフルオロアルキル基が失われて、耐水性及び耐油性が低下することがある。

10

【0004】

ところで、ペルフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリレートに基づく単位を有しない含フッ素重合体として、（ペルフルオロアルキル）エチレンに基づく単位を有する含フッ素重合体が知られている。

特許文献1には、（ペルフルオロアルキル）エチレンに基づく単位を有する含フッ素重合体と水性媒体とを含む分散液が記載されている。また、（ペルフルオロアルキル）エチレンを酢酸ビニル、ステアリン酸ビニル、ピバル酸ビニル等と共重合した例が具体的に記載されている。

20

特許文献2には、含フッ素オレフィンに基づく単位及び炭化水素系ビニルに基づく単位を有する含フッ素重合体を含んでなる表面処理剤組成物が記載されている。実施例18には、ペルフルオロヘキシルエチレンとステアリン酸ビニルとの共重合体が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】国際公開第2019/138680号

【文献】国際公開第2013/058333号

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、特許文献1の分散液は、高アルカリ条件下（例えばpH10以上の条件下）での安定性が不十分であり、高アルカリ条件下での貯蔵中に沈殿物が生じることがある。沈殿物が生じると、水分散性が不十分となりやすいため、例えば、内添加工において含フッ素重合体がパルプに均一に定着しにくくなり、加工した紙基材の耐水耐油性能が発現しにくくなるという問題が発生する懸念がある。

特許文献2の実施例18の共重合体を水性媒体に分散した場合にも、上記と同様の問題がある。

【0007】

40

本発明は、高アルカリ条件下での安定性に優れた耐水耐油剤組成物、及びその製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

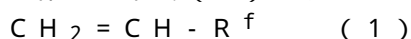
【0008】

本発明は、下記の態様を有する。

[1] 含フッ素重合体と水性媒体とを含み、

前記含フッ素重合体が、下記単量体aに基づく単位と下記単量体bに基づく単位とを有する、耐水耐油剤組成物。

単量体a：下式(1)で表される化合物。



50

ただし、 R^f は、炭素数 1 ~ 8 のペルフルオロアルキル基である。

単量体 b : 重合性不飽和基及びカチオン性基を有する化合物。

[2] 前記式 (1) における R^f が、炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルキル基である、前記 [1] の耐水耐油剤組成物。

[3] 前記単量体 b における前記カチオン性基が、第 3 級アミノ基又は第 4 級アンモニウム基である、前記 [1] 又は [2] の耐水耐油剤組成物。

[4] 前記単量体 b が、前記重合性不飽和基を 1 分子中に 2 個以上有する、前記 [1] ~ [3] のいずれかの耐水耐油剤組成物。

[5] 前記含フッ素重合体を構成する全単位に対し、前記単量体 a に基づく単位と前記単量体 b に基づく単位の合計の割合が 35 . 5 質量% 以上である、前記 [1] ~ [4] のいずれかの耐水耐油剤組成物。

10

[6] 前記含フッ素重合体を構成する全単位に対し、前記単量体 a に基づく単位の割合が 35 ~ 80 質量%、前記単量体 b に基づく単位の割合が 0 . 5 ~ 10 質量% である、前記 [1] ~ [5] のいずれかの耐水耐油剤組成物。

[7] 前記含フッ素重合体が、さらに、下記単量体 c に基づく単位を有する、前記 [1] ~ [6] のいずれかの耐水耐油剤組成物。

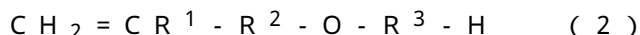
単量体 c : 前記単量体 a 及び前記単量体 b と共重合可能な他の単量体であって、カチオン性基を有さない単量体。

[8] 前記単量体 c に基づく単位が、下記単量体 c 1 に基づく単位を含む、前記 [6] 又は [7] の耐水耐油剤組成物。

20

単量体 c 1 : 重合性不飽和基を有する非フッ素ノニオン性界面活性剤。

[9] 前記単量体 c 1 が、下式 (2) で表される化合物である、前記 [8] の耐水耐油剤組成物。



ただし、 R^1 は、水素原子又はメチル基であり、 R^2 は、炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基であり、 R^3 は、ポリオキシアルキレン鎖を有する 2 価の基 (ただし、隣接する $CH_2 = CR^1 - R^2 - O -$ に結合する原子は炭素原子である。) である。

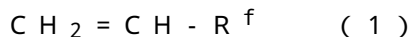
[10] 前記含フッ素重合体の数平均分子量が 10 , 000 ~ 100 , 000 である、前記 [1] ~ [9] のいずれかの耐水耐油剤組成物。

[11] 水性媒体、単量体成分、及び重合開始剤を含む乳化液中にて前記単量体成分を重合し、水性媒体と含フッ素重合体とを含む耐水耐油剤組成物を得る方法であり、

30

前記単量体成分が、下記単量体 a と下記単量体 b とを含む、耐水耐油剤組成物の製造方法。

単量体 a : 下式 (1) で表される化合物。



ただし、 R^f は、炭素数 1 ~ 8 のペルフルオロアルキル基である。

単量体 b : 重合性不飽和基及びカチオン性基を有する化合物。

[12] 前記単量体成分全体に対し、前記単量体 a と前記単量体 b の合計の割合が 35 . 5 質量% 以上である、前記 [11] の耐水耐油剤組成物の製造方法。

[13] 前記単量体成分が、さらに下記単量体 c を含む、前記 [11] 又は [12] の耐水耐油剤組成物の製造方法。

40

単量体 c : 前記単量体 a 及び前記単量体 b と共重合可能な他の単量体であって、カチオン性基を有さない単量体。

[14] 前記単量体成分全体に対し、前記単量体 a の割合が 35 ~ 80 質量%、前記単量体 b の割合が 0 . 5 ~ 10 質量%、前記単量体 c の割合が 10 ~ 64 . 5 質量% である、前記 [13] の耐水耐油剤組成物の製造方法。

[15] 前記単量体 c が、下記単量体 c 1 を含む、前記 [13] 又は [14] の耐水耐油剤組成物の製造方法。

単量体 c 1 : 重合性不飽和基を有する非フッ素ノニオン性界面活性剤。

【発明の効果】

50

【0009】

本発明の耐水耐油剤組成物は、高アルカリ条件下での安定性に優れる。

本発明の耐水耐油剤組成物の製造方法によれば、高アルカリ条件下での安定性に優れる耐水耐油剤組成物を製造できる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明における用語の意味や定義は以下の通りである。

「単量体に基づく単位」は、単量体1分子が重合して直接形成される原子団と、該原子団の一部を化学変換して得られる原子団との総称である。

「(メタ)アクリレート」は、アクリレート及びメタアクリレートの総称である。同様に、「(メタ)アクリロイル」は、アクリロイル及びメタアクリロイルの総称である。

重合体の数平均分子量(以下、「 M_n 」とも記す。)及び質量平均分子量(以下、「 M_w 」とも記す。)は、標準ポリメチルメタクリレート試料を用いて作成した検量線を用い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(以下、「GPC」とも記す。)で測定することによって得られるポリメチルメタクリレート換算分子量である。

固形分濃度は、加熱前の試料の質量を試料質量、120 の対流式乾燥機にて試料を4時間乾燥した後の質量を固形分質量として、(固形分質量/試料質量)×100によって計算される。

数値範囲を示す「～」は、その前後に記載された数値を下限値及び上限値として含むことを意味する。

【0011】

〔耐水耐油剤組成物〕

本発明の耐水耐油剤組成物(以下、「本組成物」とも記す。)は、特定の含フッ素重合体(以下、「重合体A」とも記す。)と水性媒体とを含む。

本組成物は、必要に応じて、界面活性剤を含んでもよい。

本組成物は、必要に応じて、他の成分を含んでもよい。

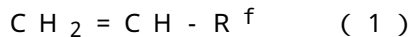
本組成物には、後述する本発明の耐水耐油剤組成物の製造方法によって得られた分散液、及び物品を処理するために、さらに任意の水性媒体に希釈された当該分散液も含まれる。

【0012】

(重合体A)

重合体Aは、単量体aに基づく単位(以下、「単位a」とも記す。)と、単量体bに基づく単位(以下、「単位b」とも記す。)とを有する。

単量体a：下式(1)で表される化合物。



ただし、 R^f は、炭素数1～8のペルフルオロアルキル基である。

単量体b：重合性不飽和基及びカチオン性基を有する化合物。

重合体Aは、さらに、単量体cに基づく単位(以下、「単位c」とも記す。)を有していてもよい。

単量体c：単量体a及び単量体bと共重合可能な他の単量体。

【0013】

単量体aにおいて、 R^f の炭素数は、重合体Aへの転化率が良好になりやすい点、原材料の入手性、及び取扱いの容易性の点から、1～6が好ましく、4～6がより好ましく、6が特に好ましい。

R^f は、直鎖状であることが好ましい。

【0014】

単量体aとしては、例えば、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - (\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - (\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2 =$

$\text{CH} - (\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - (\text{CF}_2)_5\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - (\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$ が挙げられる。

単量体 a としては、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - (\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ 及び $\text{CH}_2 = \text{CH} - (\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ が好ましく、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - (\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ 及び $\text{CH}_2 = \text{CH} - (\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ がより好ましく、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - (\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ 及び $\text{CH}_2 = \text{CH} - (\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ がさらに好ましい。

単量体 a は、2 種以上を併用してもよい。

【0015】

単量体 b の重合性不飽和基としては、例えば、ビニル基、アリル基、アリルオキシ基、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリルアミド基が挙げられる。単量体 a と共重合しやすい点、安価で入手しやすい点から、アリル基が好ましい。

単量体 b が 1 分子中に有する重合性不飽和基の数は、1 個でもよいが、耐水性が向上しやすい点から、2 個以上が好ましい。また、単量体 b が 1 分子中に有する重合性不飽和基の数は、均一な分散液が得られやすい点から、4 個以下が好ましい。

【0016】

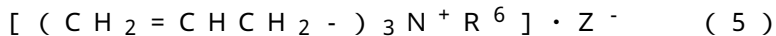
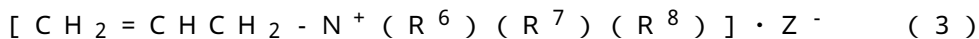
単量体 b のカチオン性基は、本組成物の高アルカリ条件下での安定性の向上に寄与する。単量体 b におけるカチオン性基は、例えば、重合体 A を含む分散液に酸等を添加する方法や、本組成物の pH を調整する方法によって、カチオン性となりうる基をも含む。

カチオン性基としては、例えば、第 1 級アミノ基、第 2 級アミノ基、第 3 級アミノ基、第 4 級アンモニウム基が挙げられる。第 3 級アミノ基は、上記方法によって第 4 級アンモニウムカチオンとなりうる。カチオン性基としては、高アルカリ条件下での安定性の向上効果に優れる点から、第 3 級アミノ基又は第 4 級アンモニウム基が好ましい。すなわち、単量体 b は、第 3 級アミノ基又は第 4 級アンモニウム基を有することが好ましい。

【0017】

単量体 b としては、例えば、下式 (3)、(4)、(5) 又は (6) で表される化合物等のアリル基含有化合物； $\text{N} - (3 - \text{アリルオキシ} - 2 - \text{ヒドロキシプロピル})$ ジメチルアミン、 $\text{N} - (3 - \text{アリルオキシ} - 2 - \text{ヒドロキシプロピル})$ トリメチルアンモニウムクロリド、 $\text{N} - (4 - \text{アリルオキシ} - 3 - \text{ヒドロキシブチル})$ ジエチルアミン等のアリルオキシ基含有化合物；トリメチル - (メタクリルアミド) - アンモニウムクロライド、トリメチル - (3 - アクリルアミド - 3 - ジメチルプロピル) - アンモニウムクロライド、3 - アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、3 - メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、 $\text{N}, \text{N} - \text{ジメチルアミノエチル}$ (メタ)アクリレート、 $\text{N}, \text{N} - \text{ジエチルアミノエチル}$ (メタ)アクリレート等の(メタ)アクリロイル基含有化合物が挙げられる。

【0018】



ただし、 R^6 は、隣接する $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 - \text{N}^+$ 、 $(\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 -)_2\text{N}^+$ 又は $(\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 -)_3\text{N}^+$ と結合する原子が炭素原子である 1 価の有機基、又は水素原子であり、 R^7 は、隣接する $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 - \text{N}^+$ 又は $(\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 -)_2\text{N}^+$ と結合する原子が炭素原子である 1 価の有機基であり、 R^8 は、隣接する $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 - \text{N}^+$ と結合する原子が炭素原子である 1 価の有機基であり、 Z^- は、対イオンである。

【0019】

R^6 、 R^7 及び R^8 における上記有機基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基が挙げられる。アルキル基、シクロアルキル基、アリール基はそれぞれ置換基を有していてもよい。

10

20

30

40

50

アルキル基の炭素数は、1～18が好ましく、1～6がより好ましく、1又は2がさらに好ましい。アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-ドデシル基（ラウリル基）、n-オクタデシル基（ステアリル基）が挙げられる。

アルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば炭素数1～3のアルコキシ基、アリール基が挙げられる。置換基を有するアルキル基の例としては、メトキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシエチル基、ベンジル基、フェニルエチル基が挙げられる。シクロアルキル基の環を形成する炭素数は、例えば3～8である。シクロアルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基が挙げられる。

10

アリール基としては、例えばフェニル基が挙げられる。アリール基が有していてもよい置換基としては、例えば炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基が挙げられる。

R^6 、 R^7 及び R^8 はそれぞれ、アルキル基が好ましい。

【0020】

Z⁻としては、例えば、ハロゲン化物イオン（フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等）、水酸化物イオン、有機酸又は無機酸のアニオン（硫酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオン、ギ酸イオン、酢酸イオン、シュウ酸イオン等）が挙げられる。

【0021】

式(3)で表される化合物としては、アリルジメチルアミン塩酸塩、アリルトリメチルアンモニウムクロライド、アリルジエチルアミン塩酸塩、アリルジメチルアミン臭酸塩、アリルジメチルアミン硫酸塩、アリルジメチルアミン硝酸塩、アリルラウリルアミン塩酸塩、アリルステアリルアミン塩酸塩、アリルジブチルアミン塩酸塩、アリルトリオクチルアンモニウムクロライド、アリルトリオクタデシルアンモニウムクロライド、アリルジベンジルアミン塩酸塩、アリルジシクロヘキシルアミン塩酸塩、アリルトリシクロヘキシルアンモニウムクロライド等が挙げられる。

20

【0022】

式(4)で表される化合物としては、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ジアリルジエチルアンモニウムクロライド、ジアリルジメチルアンモニウムブロマイド、ジアリルジメチルアンモニウムサルフェート、ジアリルジメチルアンモニウムナイトレート、ジアリルジオクチルアンモニウムクロライド、ジアリルジオクタデシルアンモニウムクロライド、ジアリルベンジルアミン塩酸塩、ジアリルシクロヘキシルアミン塩酸塩、ジアリルジシクロヘキシルアンモニウムクロライド、ジアリルジオクタデシルアンモニウムブロマイド、ジアリルジオクタデシルアンモニウムサルフェート、ジアリルジオクタデシルアンモニウムナイトレート等が挙げられる。

30

【0023】

式(5)で表される化合物としては、トリアリルアミン塩酸塩、トリアリルメチルアンモニウムクロライド、トリアリルエチルアンモニウムクロライド、トリアリルメチルアンモニウムブロマイド、トリアリルメチルアンモニウムサルフェート、トリアリルメチルアンモニウムナイトレート、トリアリルドデシルアンモニウムクロライド、トリアリルオクタデシルアンモニウムクロライド、トリアリルドデシルアンモニウムブロマイド、トリアリルドデシルアンモニウムサルフェート、トリアリルドデシルアンモニウムナイトレート等が挙げられる。

40

式(6)で表される化合物としては、テトラアリルアンモニウムクロライド、テトラアリルアンモニウムサルフェート、テトラアリルアンモニウムナイトレート、テトラアリルアンモニウムアセテート、テトラアリルアンモニウムオキサレート等が挙げられる。

【0024】

単量体bとしては、上記の中でも、安価で入手しやすい点から、式(4)で表される化合物が好ましく、式(4)中の R^6 及び R^7 がそれぞれアルキル基である化合物がより好

50

ましい。

単量体 b は、2 種以上を併用してもよい。

【0025】

単量体 c は、単量体 a 及び単量体 b と共重合可能な他の単量体である。単量体 c は、カチオン性基を有さない。

好ましい単量体 c の一例としては、下記単量体 c 1 が挙げられる。重合体 A が単量体 c 1 に基づく単位を含んでいれば、本組成物を用いた耐水耐油紙等の耐水性及び耐油性がより優れる。

単量体 c 1 : 重合性不飽和基を有する非フッ素ノニオン性界面活性剤。

【0026】

単量体 c 1 としては、重合性不飽和基を有し、かつ非フッ素ノニオン性界面活性剤として機能する化合物であればよい。

単量体 c 1 における重合性不飽和基としては、前記と同様のものが挙げられる。

単量体 c 1 の H L B (H y d r o p h i l i c - L i p o p h i l i c B a l a n c e) 値は、11 ~ 18 が好ましく、12 ~ 17 がより好ましい。

H L B 値は、グリフィン法により測定される。

【0027】

単量体 c 1 としては、例えば、重合性不飽和基とポリオキシアルキレン (以下、「P O A」とも記す。) 鎖とを有する化合物が挙げられる。

P O A 鎖は、 $-(A O)_m-$ で表される。A O はオキシアルキレン基であり、m は 2 以上の整数である。m 個の A O は同一でも異なってもよい。

A O で表されるオキシアルキレン基の炭素数は、2 ~ 6 が好ましく、オキシアルキレン基としては、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、オキシテトラメチレン基が特に好ましい。

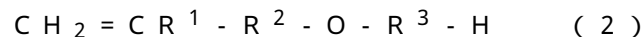
m は、単量体 c 1 の H L B の値を適切な範囲としやすい点では、2 ~ 80 が好ましく、3 ~ 60 がより好ましい。

P O A 鎖が炭素数の異なる 2 種以上の A O を含む場合、各 A O の結合順序は限定されず、ブロック状でもよくランダム状でもよい。例えば、P O A 鎖がオキシエチレン基とオキシプロピレン基からなる場合、オキシエチレン基とオキシプロピレン基とがランダムに配置されていてもよく、オキシエチレン基とオキシプロピレン基とが交互に配置されていてもよく、複数のオキシエチレン基からなる 1 つ以上のブロックと複数のオキシプロピレン基からなる 1 つ以上のブロックとが連結していてもよい。

P O A 鎖が 2 種以上の A O からなる場合、各 A O の組み合わせとしては、オキシエチレン基とオキシプロピレン基の組み合わせ、オキシエチレン基とオキシブチレン基の組み合わせ、及びオキシエチレン基とオキシテトラメチレン基の組み合わせが好ましい。

【0028】

単量体 c 1 としては、単量体 a と共重合しやすい点から、下式 (2) で表される化合物が好ましい。



ただし、 R^1 は、水素原子又はメチル基であり、 R^2 は、炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基であり、 R^3 は、P O A 鎖を有する 2 価の基 (ただし、隣接する $C H_2 = C R^1 - R^2 - O -$ に結合する原子は炭素原子である。) である。

R^2 の炭素数は、2 又は 3 が好ましい。 R^2 は、直鎖状であることが好ましい。

R^3 における P O A 鎖は前記のとおりである。 R^3 は P O A 鎖であることが好ましい。単量体 c 1 は、2 種以上を併用してもよい。

【0029】

好ましい単量体 c の他の例としては、下記単量体 c 2 が挙げられる。単量体 c 2 は、単量体 a との共重合性に優れる。単量体 c 1 と単量体 c 2 とを併用してもよい。

単量体 c 2 : $C H_2 = C H - Q$ 又は $C H_2 = C H C H_2 - Q$ で表される化合物。

ただし、Q は、隣接する $C H_2 = C H -$ 若しくは $C H_2 = C H C H_2 -$ と結合する原子

10

20

30

40

50

が酸素原子、窒素原子若しくは硫黄原子である有機基、又はハロゲン原子である。

【0030】

$\text{CH}_2 = \text{CH} -$ 若しくは $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 -$ と結合する原子が酸素原子、窒素原子又は硫黄原子である有機基としては、例えば、 $-\text{OR}^4$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^4$ 、 $-\text{SR}^4$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} -$ 若しくは $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 -$ と結合する原子が環を構成する窒素原子である含窒素複素環基が挙げられる。ただし、 R^4 はアルキル基、シクロアルキル基、アリアル基又は複素環基である。アルキル基の炭素数は、例えば 1 ~ 22 である。シクロアルキル基の環を形成する炭素数は、例えば 3 ~ 8 である。複素環基の環を構成する原子の数は、例えば、3 ~ 8 である。

Q における上記有機基は、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミド基等の反応性基又はハロゲン原子を有していてもよく、また、 $\text{CH}_2 = \text{CH} -$ 又は $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 -$ と結合する原子以外の部分にエーテル性酸素原子、カルボニルオキシ基、カルボニル基等の連結基を有していてもよい。さらに、重合性炭素 - 炭素二重結合を有していてもよい。反応性基としてはヒドロキシ基が好ましく、重合性炭素 - 炭素二重結合は有しないことが好ましい。

10

【0031】

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Q}$ で表される化合物としては、カルボン酸ビニルエステル、ビニルエーテル、及びハロゲン化ビニルが好ましい。

$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 - \text{Q}$ で表される化合物としては、カルボン酸アリルエステル、アリルエーテル及びハロゲン化アリルが好ましい。

カルボン酸ビニルエステル又はカルボン酸アリルエステルにおけるアシル基の炭素数は 24 以下が好ましく、2 ~ 6 がより好ましい。炭素数 2 ~ 6 のアシル基を有するカルボン酸ビニルエステル又はカルボン酸アリルエステルと、炭素数 10 ~ 22 のアシル基を有するカルボン酸ビニルエステル又はカルボン酸アリルエステルとを併用することも好ましい。

20

アルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、アルキルアリルエーテル及びヒドロキシアルキルアリルエーテルにおけるアルキル又はヒドロキシアルキルの炭素数は 2 ~ 6 が好ましい。

【0032】

カルボン酸ビニルエステルとしては、例えば、酢酸ビニル、酪酸ビニル、ピバル酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、クロロ酢酸ビニル、アジピン酸ジビニルが挙げられる。カルボン酸ビニルエステルとしては、耐油性の優れる物品が得られる点から、酢酸ビニルが特に好ましい。

30

【0033】

ビニルエーテルとしては、アルキルビニルエーテル及びヒドロキシアルキルビニルエーテルが好ましく、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、*iso*-ブチルビニルエーテル、*tert*-ブチルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテル、クロロメチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、クロロプロピルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテルが挙げられる。

【0034】

カルボン酸アリルエステルとしては、例えば、酢酸アリル、アジピン酸ジアリルが挙げられる。

40

アリルエーテルとしては、アルキルアリルエーテル及びヒドロキシアルキルアリルエーテルが好ましく、例えば、アリルエチルエーテル、ジアリルエーテル、1,3-ジアリルオキシ-2-プロパノール、エチレングリコールモノアリルエーテルが挙げられる。

【0035】

ハロゲン化ビニルとしては、例えば、塩化ビニル、フッ化ビニルが挙げられる。

ハロゲン化アリルとしては、例えば、塩化アリル、フッ化アリルが挙げられる。

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Q}$ 又は $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 - \text{Q}$ で表される化合物の他の例としては、例えば、*N*-ビニルピロリドン、*N*-ビニル- -カプロラクタム、エチルビニルスルフィド

50

が挙げられる。

【0036】

単量体 c 2 としては、単量体 a との共重合性がよく、耐油性に優れる物品が得られる点から、カルボン酸ビニルエステル、カルボン酸アリルエステル、アルキルビニルエーテル、アルキルアリルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルアリルエーテル、ハロゲン化ビニル及びハロゲン化アリルが好ましく、カルボン酸ビニルエステル、ハロゲン化ビニルがより好ましい。

具体的な単量体 c 2 としては、耐油性に優れる物品が得られる点から、酢酸ビニル、酪酸ビニル、ピバル酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、クロロ酢酸ビニル、エチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、塩化ビニル、フッ化ビニルが好ましく、酢酸ビニルがより好ましい。

【0037】

重合体 A は、単位 c として、単量体 c 1 及び c 2 以外の単量体 c (以下、「単量体 c 3」とも記す。)に基づく単位を有していてもよい。

重合体 A としては、単位 c として単量体 c 2 に基づく単位 (以下、「単位 c 2」とも記す。)のみを有する重合体、及び、単量体 c 1 に基づく単位 (以下、「単位 c 1」とも記す。)と単位 c 2 とを有する重合体が好ましい。重合体 A は、2 種以上の単位 c 2 を有していてもよい。重合体 A が単位 c 1 を有する場合は、2 種以上の単位 c 1 を有していてもよい。

【0038】

単量体 c 3 としては、例えば、オレフィン、ハロゲン化ビニル以外のハロゲン化オレフィン、アルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、フルオロアルキル(メタ)アクリレート、ペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)が挙げられる。具体的には、エチレン、プロピレン、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(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-[(3, 5-ジメチルピラゾリル)カルボニルアミノ]エチル(メタ)アクリレート、N-メチロールアクリルアミド、2-ペルフルオロヘキシルエチル(メタ)アクリレート、 $CF_2 = CFCF_3$ 、 $CF_2 = CFCF_2CF_3$ 、 $CF_2 = CFCF_2CF_2CF_3$ 、 $CF_2 = CFCF_2CF_2CF_2CF_3$ 、 $CF_2 = CFCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$ が挙げられる。

【0039】

単量体 c 3 としては、(メタ)アクリレートが好ましい。ただし、重合体 A は、アルカリ等によって耐水性及び耐油性がさらに低下しにくい物品を得ることができる点から、ペルフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレートに基づく単位を有しないことが好ましい。そのため、単量体 c 3 としては、フッ素原子を含有しない(メタ)アクリレートが好ましい。フッ素原子を含有しない(メタ)アクリレートとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレートが挙げられる。重合体 A の T_g が低下し、造膜性が良好となりやすい点から、n-ブチル(メタ)アクリレート及び2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートが好ましい。

【0040】

重合体 A を構成する全単位に対する単位 a の割合は、35 ~ 80 質量% が好ましく、40 ~ 60 質量% がより好ましい。単位 a の割合が前記下限値以上であれば、本組成物を用いた耐水耐油紙等の耐水性及び耐油性がより優れる。単位 a の割合が前記上限値以下であれば、重合体 A の重合反応における転化率がより高くなりやすい。

なお、重合体 A を構成する全単位は、単位 a、単位 b 及び単位 c の合計である。

【0041】

10

20

30

40

50

重合体 A を構成する全単位に対する単位 b の割合は、0.5 ~ 10 質量% が好ましく、1.5 ~ 8.5 質量% がより好ましい。単位 b の割合が前記下限値以上であれば、本組成物の高アルカリ条件下での安定性がより優れる。単位 b の割合が前記上限値以下であれば、重合体 A の重合反応における転化率がより高くなりやすい。

【0042】

重合体 A を構成する全単位に対する、単位 a と単位 b の合計の割合は、35.5 質量% 以上が好ましく、40 質量% 以上がより好ましく、50 質量% 以上がさらに好ましい。単位 a と単位 b の合計の割合が前記範囲内であれば、本組成物で加工された加工紙の耐油性がより優れる。

【0043】

重合体 A が単位 c を含む場合、重合体 A を構成する全単位に対する単位 c の割合は、10 ~ 64.5 質量% が好ましく、15 ~ 60 質量% がより好ましく、20 ~ 55 質量% がさらに好ましい。単位 c の割合が前記下限値以上であれば、重合体 A の重合反応における転化率がより高くなりやすい。単位 c の割合が前記上限値以下であれば、耐水性及び耐油性がより優れる。

【0044】

単位 c が単位 c 1 を含む場合、重合体 A を構成する全単位に対する単位 c 1 の割合は、0.5 ~ 5 質量% が好ましく、0.6 ~ 4 質量% がより好ましく、0.6 ~ 3 質量% がさらに好ましい。単位 c 1 の割合が前記下限値以上であれば、本組成物を用いた耐水耐油紙等の耐水性及び耐油性がより優れる。また、重合体 A の乳化粒子の平均粒子径が適正な範囲となりやすく、分散性がより優れる。単位 c 1 の割合が前記上限値以下であれば、本組成物を用いた耐水耐油紙等の耐水性及び耐油性がより優れる。

【0045】

単位 c が単位 c 1 を含む場合、重合体 A を構成する全単位から単量体 c 1 に基づく単位を除いた残部に対する単位 c 1 の割合は、0.5 ~ 5 質量% が好ましく、0.6 ~ 4 質量% がより好ましく、0.6 ~ 3 質量% がさらに好ましい。単位 c 1 の割合が前記下限値以上であれば、重合体 A の乳化粒子の粒子径が適正な範囲となりやすく、分散性がより優れる。単位 c 1 の割合が前記上限値以下であれば、本組成物を用いた耐水耐油紙等の耐水性及び耐油性がより優れる。

【0046】

単位 c が単位 c 2 を含む場合、重合体 A を構成する全単位に対する単位 c 2 の割合は、9 ~ 64 質量% が好ましく、30 ~ 55 質量% がより好ましく、35 ~ 50 質量% がさらに好ましい。単位 c 2 の割合が前記下限値以上であれば、重合体 A の重合反応における転化率がより高くなりやすい。単位 c 2 の割合が前記上限値以下であれば、本組成物を用いた耐水耐油紙等の耐水性及び耐油性がより優れる。

【0047】

重合体 A を構成する全単位に対する単量体 c 3 に基づく単位の割合は、20 質量% 未満が好ましく、10 質量% 未満がより好ましく、0 質量% であってもよい。単量体 c 3 に基づく単位の割合が前記上限値以下であれば、耐水耐油紙等の耐水性及び耐油性がアルカリ等によって低下しにくい。

【0048】

各単位の割合は、¹H-NMR、及びガスクロマトグラフィーによる各単量体成分の反応率によって算出できる。重合体 A の製造時において、単量体成分の重合体 A への転化率が高い（例えば 90% 以上）場合には、単量体成分の仕込み量に基づいて各単位の割合を算出してもよい。

転化率は、重合体 A の製造時の原料の仕込み量から計算された重合体 A の質量の理論値と、生成した重合体 A の質量の実測値とから、実測値 / 理論値 × 100 によって求められる。

【0049】

重合体 A の Mn は、10,000 以上が好ましく、11,000 以上がより好ましく、1

10

20

30

40

50

2,000以上がさらに好ましい。重合体AのM_nは、100,000以下が好ましく、70,000以下がより好ましく、50,000以下がさらに好ましい。重合体AのM_nが前記下限値以上であれば、本組成物を用いた耐水耐油紙等の耐水性及び耐油性がさらに優れる。重合体AのM_nが前記上限値以下であれば、重合体Aの水分散性がさらに優れる。

【0050】

重合体AのM_wは、10,000以上が好ましく、20,000以上がより好ましく、30,000以上がさらに好ましい。重合体AのM_wは、150,000以下が好ましく、120,000以下がより好ましく、100,000以下がさらに好ましい。重合体AのM_wが前記下限値以上であれば、本組成物を用いた耐水耐油紙等の耐水性及び耐油性がさらに優れる。重合体AのM_wが前記上限値以下であれば、重合体Aの水分散性がさらに優れる。

10

【0051】

重合体Aは後述の水性媒体中に乳化粒子として分散されていることが好ましい。

重合体Aの乳化粒子の平均粒子径は、20~300nmが好ましく、40~280nmがより好ましく、60~250nmがさらに好ましい。平均粒子径が前記上限値以下であれば、重合体Aの乳化粒子の分散性がより優れる。平均粒子径が前記下限値以上であれば、重合体Aの乳化粒子が機械的なシェアに対してより安定である。

重合体の乳化粒子の平均粒子径は、耐水耐油剤組成物を水で固形分濃度1質量%に希釈したサンプルについて動的光散乱法により測定される。詳しくは後述する実施例に示すとおりである。

【0052】

重合体Aの乳化粒子のゼータ電位は、25~100mVが好ましく、30~90mVがより好ましく、35~80mVがさらに好ましい。ゼータ電位が前記上限値以下であれば、粒子が被処理基材上に効率的に付着しやすく、成膜性により優れる。ゼータ電位が前記下限値以上であれば、重合体Aの乳化粒子の分散性がより優れる。

20

【0053】

(水性媒体)

水性媒体としては、水、及び水溶性有機溶剤を含む水が挙げられる。

水溶性有機溶剤は、水と任意の割合で混和可能な有機溶剤である。水溶性有機溶剤としては、アルコール(ただし、エーテルアルコールを除く。)、エーテルアルコール及び非プロトン性極性溶剤からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。アルコールとしては、例えば、t-ブタノール、プロピレングリコールが挙げられる。エーテルアルコールとしては、例えば、3-メトキシメチルブタノール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールが挙げられる。非プロトン性極性溶剤としては、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン(以下、「THF」とも記す。)、アセトニトリル、アセトン、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、3-ブトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテルが挙げられる。液状媒体が水性媒体である場合の水溶性有機溶剤としては、重合体Aと水性媒体との相溶性を向上して物品上で均一な膜をつくりやすい点から、エーテルアルコールが好ましく、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール及びジプロピレングリコールモノメチルエーテルがより好ましい。

30

水性媒体が水溶性有機溶剤を含む水である場合、水溶性有機溶剤の含有量は、水の100質量部に対して、1~80質量部が好ましく、5~60質量部がより好ましい。

【0054】

(界面活性剤)

界面活性剤としては、フッ素原子を有さない界面活性剤が好ましい。

界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤が挙げられる。

40

【0055】

50

ノニオン性界面活性剤の例としては、特開 2 0 0 9 - 2 1 5 3 7 0 号公報の段落 [0 0 6 7] ~ [0 0 9 5] に記載の界面活性剤 s 1 ~ s 6 が挙げられる。

界面活性剤 s 1 としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテルが好ましい。

界面活性剤 s 2 としては、アセチレングリコールエチレンオキシド付加物が好ましい。

界面活性剤 s 3 としては、エチレンオキシドプロピレンオキシド重合物が好ましい。

ノニオン性界面活性剤は、2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 5 6 】

カチオン性界面活性剤の例としては、特開 2 0 0 9 - 2 1 5 3 7 0 号公報の段落 [0 0 9 6] ~ [0 1 0 0] に記載の界面活性剤 s 7 が挙げられる。

界面活性剤 s 7 としては、窒素原子に結合する水素原子の 1 個以上が、アルキル基、アルケニル基又は末端が水酸基であるポリオキシアルキレン鎖で置換されたアンモニウム塩が好ましく、下式 (s 7 1) で表される化合物 s 7 1 がより好ましい。



R²¹ は、水素原子、炭素数が 1 ~ 2 2 のアルキル基、炭素数が 2 ~ 2 2 のアルケニル基、炭素数が 1 ~ 9 のフルオロアルキル基、又は末端が水酸基であるポリオキシアルキレン鎖である。4 つの R²¹ は、同一であってもよく、異なってもよいが、4 つの R²¹ は同時に水素原子ではない。X⁻ は、対イオンである。

X⁻ としては、塩素イオン、エチル硫酸イオン、又は酢酸イオンが好ましい。

化合物 s 7 1 としては、例えば、モノステアリルトリメチルアンモニウムクロリド、モノステアリルジメチルモノエチルアンモニウムエチル硫酸塩、モノ (ステアリル) モノメチルジ (ポリエチレングリコール) アンモニウムクロリド、モノフルオロヘキシルトリメチルアンモニウムクロリド、ジ (牛脂アルキル) ジメチルアンモニウムクロリド、ジメチルモノココナッツアミン酢酸塩が挙げられる。

カチオン性界面活性剤は、2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 5 7 】

両性界面活性剤の例としては、特開 2 0 0 9 - 2 1 5 3 7 0 号公報の段落 [0 1 0 1] ~ [0 1 0 2] に記載の界面活性剤 s 8 が挙げられる。これらは 1 種を用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 5 8 】

(他の成分)

他の成分は、後述する本発明の耐水耐油剤組成物の製造方法によって得られた分散液、つまり水性媒体、単量体成分、及び重合開始剤を含む乳化液中にて前記単量体成分を重合して得られた分散液に添加してもよいし、当該分散液をさらに希釈した分散液に添加してもよい。

本発明の耐水耐油剤組成物の製造方法によって得られた分散液に添加する他の成分としては、例えば、重合体 A 以外の樹脂、糊剤、架橋剤、触媒、有機充填材、無機充填材、支持剤、保剤、凝集剤、緩衝剤、殺菌剤、殺生物剤、金属イオン封鎖剤、疎水化剤、界面活性剤、消泡剤、揮発性有機溶剤が挙げられる。

基材を処理するために、上記分散液をさらに希釈した分散液に添加する他の成分としては、例えば、後述の外添加工用の併用剤として、紙力増強剤 (各種澱粉、樹脂等)、サイズ剤、浸透剤、消泡剤、キレート剤、染料、顔料、染料、バインダ、酸、アルカリ、アルギネート、硫酸バンドが挙げられ、後述の内添加工における併用剤として、凝結剤、歩留り剤、サイズ剤、紙力増強剤、顔料、染料、pH 調整剤が挙げられる。

他の成分は 2 種類以上を用いてもよい。

耐水耐油剤組成物の製造方法によって得られた分散液に添加した種類と同じ成分又は同じ作用を引き起こす成分であって、別の種類の成分を、さらに基材を処理するために上記分散液を希釈した分散液に添加してもよい。他の成分の例示はこれらに限定されない。

【 0 0 5 9 】

本組成物が架橋剤を含む場合、基材との接着性が向上しやすい。

架橋剤としては、イソシアネート系架橋剤、メチロール系架橋剤、カルボジイミド系架

10

20

30

40

50

橋剤、及びオキサゾリン系架橋剤が好ましい。

イソシアネート系架橋剤としては、例えば、芳香族ブロックタイプイソシアネート系架橋剤、脂肪族ブロックタイプイソシアネート系架橋剤、芳香族非ブロックタイプイソシアネート系架橋剤、脂肪族非ブロックタイプイソシアネート系架橋剤が挙げられる。イソシアネート系架橋剤は、界面活性剤によって乳化された水分散型、又は親水基を有した自己水分散型が好ましい。

【 0 0 6 0 】

メチロール系架橋剤としては、例えば、尿素又はメラミンとホルムアルデヒドとの縮合物又は予備縮合物、メチロール - ジヒドロキシエチレン - 尿素及びその誘導体、メチロール - エチレン - 尿素、メチロール - プロピレン - 尿素、メチロール - トリアゾン、ジシアンジアミド - ホルムアルデヒドの縮合物、メチロール - カルバメート、メチロール - (メタ) アクリルアミド、これらの重合体が挙げられる。

10

【 0 0 6 1 】

カルボジイミド系架橋剤は、分子中にカルボジイミド基を有するポリマーであり、基材等のカルボキシ基、アミノ基、活性水素基と優れた反応性を示す架橋剤である。

オキサゾリン系架橋剤は、分子中にオキサゾリン基を有するポリマーであり、基材等のカルボキシ基と優れた反応性を示す架橋剤である。

【 0 0 6 2 】

他の架橋剤としては、例えば、ジビニルスルホン、ポリアミド及びそのカチオン誘導体、ポリアミン及びそのカチオン誘導体、ジグリシジルグリセロール等のエポキシ誘導体、(エポキシ - 2, 3 - プロピル) トリメチルアンモニウムクロライド、N - メチル - N - (エポキシ - 2, 3 - プロピル) モルホリニウムクロライド等のハライド誘導体、エチレングリコールのクロロメチルエーテルのピリジニウム塩、ポリアミン - ポリアミド - エピクロヒドリン樹脂、ポリビニルアルコール又はその誘導体、ポリアクリルアミド又はその誘導体、グリオキサール樹脂系防しわ剤が挙げられる。

20

【 0 0 6 3 】

本組成物が、メチロール系架橋剤又はグリオキサール樹脂系防しわ剤を含む場合、添加剤として、触媒を含むことが好ましい。好ましい触媒としては、例えば、無機アミン塩、有機アミン塩が挙げられる。無機アミン塩としては、例えば、塩化アンモニウムが挙げられる。有機アミン塩としては、例えば、アミノアルコール塩酸塩、セミカルバジド塩酸塩が挙げられる。アミノアルコール塩酸塩としては、例えば、モノエタノールアミン塩酸塩、ジエタノールアミン塩酸塩、トリエタノール塩酸塩、2 - アミノ - 2 - メチルプロパノール塩酸塩が挙げられる。

30

【 0 0 6 4 】

本組成物は、耐水耐油紙等の耐水性及び耐油性の点から、(1) 重合体 A が単位 c 1 を有すること、及び(2) 本組成物が界面活性剤を含み、界面活性剤がカチオン性界面活性剤を含むこと、のいずれか一方又は両方の条件を満たすことが好ましく、少なくとも(1) の条件を満たすことがより好ましい。

(2) の条件を満たす場合、カチオン性界面活性剤と他の界面活性剤とを併用してもよい。他の界面活性剤としてはノニオン性界面活性剤が好ましい。

40

【 0 0 6 5 】

(各成分の割合)

水性媒体の含有量は、本組成物の所望の固形分濃度に応じて適宜選定できる。

本組成物の固形分濃度は、本組成物の製造直後は、20 ~ 70 質量% が好ましく、30 ~ 60 質量% がより好ましい。

本組成物の固形分濃度は、本組成物を物品の処理に用いる際には、0.1 ~ 7 質量% が好ましく、0.2 ~ 5 質量% がより好ましい。

【 0 0 6 6 】

本組成物中の界面活性剤の含有量は、重合体 A の 100 質量部に対して、20 質量部以下が好ましく、10 質量部以下がより好ましく、5 質量部以下がさらに好ましく、0 質量

50

部であってもよい。界面活性剤の含有量が前記上限値以下であれば、界面活性剤に起因する、耐水耐油紙等の耐水性及び耐油性への悪影響を低減できる。

【0067】

本組成物中、重合体Aを構成する全単位から単位c1を除いた残部の100質量部に対する単位c1と界面活性剤との合計の割合は、本組成物の製造直後は、1～6質量部が好ましい。単位c1と界面活性剤との合計の割合が前記下限値以上であれば、本組成物の安定性がさらに優れる。単位c1と界面活性剤との合計の割合が前記上限値以下であれば、本組成物中の界面活性剤の含有量を、前記した好ましい上限値以下としやすい。

【0068】

本組成物中の架橋剤の含有量は、紙等の基材の処理に用いる際には、重合体Aの100質量部に対して1～50質量部が好ましい。

10

【0069】

(作用機序)

以上説明した本組成物にあつては、重合体Aが単位aを有するため、本組成物を用いた耐水耐油紙等の耐水性及び耐油性がアルカリ等によって低下しにくい。

そして、本組成物にあつては、重合体Aが単位bを有するため、高アルカリ条件下(例えばpH10以上の条件下)での安定性に優れており、本組成物を高アルカリ条件下で貯蔵しても沈殿物が生じにくい。

【0070】

[耐水耐油剤組成物の製造方法]

20

本組成物における重合体Aは、乳化重合法、溶液重合法、塊状重合等の従来公知の方法で得ることができる。本組成物は、上記重合方法で重合体Aを得た後、重合体Aを酸などで塩化するとともに、塩化した重合体Aを水性媒体に分散させて製造してもよい。

本組成物は、例えば、水性媒体、単量体成分、及び重合開始剤を含む乳化液中にて前記単量体成分を重合し、含フッ素重合体を含む耐水耐油剤組成物を得る方法により製造できる。この方法によれば、単量体成分の重合体Aへの転化率を向上させるとともに、得られる重合体Aの数平均分子量も高くできる。

乳化液は、必要に応じて、界面活性剤を含んでいてもよい。

【0071】

単量体成分は、単量体aと単量体bとを含む。単量体成分は、さらに、単量体cを含んでいてもよい。

30

単量体成分全体に対する単量体aの割合は、35～80質量%が好ましく、40～60質量%がより好ましい。単量体aの割合が前記下限値以上であれば、本組成物を用いた耐水耐油紙等の耐水性及び耐油性がより優れる。単量体aの割合が前記上限値以下であれば、重合体Aの重合反応における転化率がより高くなりやすい。

【0072】

単量体成分全体に対する単量体bの割合は、0.5～10質量%が好ましく、1.5～8.5質量%がより好ましい。単量体bの割合が前記下限値以上であれば、本組成物の高アルカリ条件下での安定性がより優れる。単量体bの割合が前記上限値以下であれば、重合体Aの重合反応における転化率がより高くなりやすい。

40

【0073】

単量体成分全体に対する、単量体aと単量体bの合計の割合は、35.5質量%以上が好ましく、40質量%以上がより好ましく、50質量%以上がさらに好ましい。単量体aと単量体bの合計の割合が前記範囲内であれば、本組成物で加工された加工紙の耐油性がより優れる。

【0074】

単量体成分が単量体cを含む場合、単量体成分全体に対する単量体cの割合は、10～64.5質量%が好ましく、15～60質量%がより好ましく、20～55質量%がさらに好ましい。単量体cの割合が前記下限値以上であれば、重合体Aの重合反応における転化率がより高くなりやすい。単量体cの割合が前記上限値以下であれば、耐水性及び耐油

50

性がより優れる。

【0075】

単量体 c が単量体 c 1 を含む場合、単量体成分全体に対する単量体 c 1 の割合は、0.5 ~ 5 質量% が好ましく、0.6 ~ 4 質量% がより好ましく、0.6 ~ 3 質量% がさらに好ましい。単量体 c 1 の割合が前記下限値以上であれば、本組成物を用いた耐水耐油紙等の耐水性及び耐油性がより優れる。また、重合体 A の乳化粒子の平均粒子径が適正な範囲となりやすく、分散性がより優れる。単量体 c 1 の割合が前記上限値以下であれば、本組成物を用いた耐水耐油紙等の耐水性及び耐油性がより優れる。

【0076】

単量体 c が単量体 c 1 を含む場合、単量体成分全体から単量体 c 1 を除いた残部に対する単量体 c 1 の割合は、0.5 ~ 5 質量% が好ましく、0.6 ~ 4 質量% がより好ましく、0.6 ~ 3 質量% がさらに好ましい。単量体 c 1 の割合が前記下限値以上であれば、重合体 A の乳化粒子の粒子径が適正な範囲となりやすく、分散性がより優れる。単量体 c 1 の割合が前記上限値以下であれば、本組成物を用いた耐水耐油紙等の耐水性及び耐油性がより優れる。

10

【0077】

単量体 c が単量体 c 2 を含む場合、単量体成分全体に対する単量体 c 2 の割合は、9 ~ 64 質量% が好ましく、30 ~ 55 質量% がより好ましく、35 ~ 50 質量% がさらに好ましい。単量体 c 2 の割合が前記下限値以上であれば、重合体 A の重合反応における転化率がより高くなりやすい。単量体 c 2 の割合が前記上限値以下であれば、本組成物を用いた耐水耐油紙等の耐水性及び耐油性がより優れる。

20

【0078】

単量体成分全体に対する単量体 c 3 の割合は、20 質量% 未満が好ましく、10 質量% 未満がより好ましく、0 質量% であってもよい。単量体 c 3 の割合が前記上限値以下であれば、耐水耐油紙等の耐水性及び耐油性がアルカリ等によって低下しにくい。

【0079】

重合開始剤としては、例えば、熱重合開始剤、光重合開始剤、放射線重合開始剤、ラジカル重合開始剤、イオン性重合開始剤が挙げられ、ラジカル重合開始剤が好ましい。ラジカル重合開始剤としては、例えば、アゾ系重合開始剤、過氧化物系重合開始剤、レドックス系開始剤が重合温度に応じて用いられ、なかでも、アゾ系化合物が好ましく、アゾ系化合物の塩がより好ましい。重合温度は、20 ~ 150 が好ましい。

30

重合開始剤の添加量は、単量体成分 100 質量部に対して 0.1 ~ 5 質量部が好ましく、0.1 ~ 3 質量部がより好ましい。

【0080】

単量体成分を重合する際には、分子量調整剤を用いてもよい。分子量調整剤としては、例えば、芳香族化合物、メルカプトアルコール、メルカプトカルボン酸、アルキルメルカプタンが好ましく、メルカプトカルボン酸又はアルキルメルカプタンがより好ましい。分子量調整剤としては、例えば、メルカプトエタノール、メルカプトプロピオン酸、n - オクチルメルカプタン、n - ドデシルメルカプタン、tert - ドデシルメルカプタン、ステアリルメルカプタン、 α - メチルスチレンダイマ ($\text{CH}_2 = \text{C}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$ 、ただし Ph はフェニル基である。) が挙げられる。

40

分子量調整剤の添加量は、単量体成分 100 質量部に対して 5 質量部以下が好ましく、2 質量部以下がより好ましく、0 質量部であってもよい。

【0081】

乳化液は、水性媒体、単量体成分、および必要に応じて界面活性剤を混合し、ホモジナイザー、高圧乳化機等で分散した後、重合開始剤を添加することによって調製できる。

乳化液中の単量体成分の濃度は、20 ~ 60 質量% が好ましく、30 ~ 50 質量% がより好ましい。乳化液中の単量体成分の濃度が前記範囲内であれば、単量体成分の重合時に単量体成分の重合体 A への転化率を向上させることができるとともに、重合体 A の分子量を十分に高くできる。

50

【 0 0 8 2 】

乳化液中、界面活性剤の含有量は、単量体成分の 1 0 0 質量部に対して、6 質量部以下が好ましく、0 質量部であってもよい。界面活性剤の含有量が前記上限値以下であれば、界面活性剤に起因する、本組成物で処理された物品の撥水撥油性への悪影響を低減できる。

【 0 0 8 3 】

乳化液中、単量体成分全体から単量体 c 1 を除いた残部の 1 0 0 質量部に対する単量体 c 1 と界面活性剤との合計の割合は、1 ~ 6 質量部が好ましい。単量体 c 1 と界面活性剤との合計量が前記下限値以上であれば、乳化液の分散安定性に優れる。単量体 c 1 と界面活性剤との合計量が前記上限値以下であれば、本組成物中の界面活性剤の含有量を、前記した好ましい上限値以下としやすい。

10

【 0 0 8 4 】

乳化液中にて単量体成分を重合して得られた重合体 A の分散液は、そのまま本組成物としてもよく、水性媒体で希釈して固形分濃度を調整してから本組成物としてもよい。本組成物には、さらに他の成分を添加してもよい。

【 0 0 8 5 】

重合終了時の単量体成分の重合体 A への転化率は、8 0 % 以上が好ましく、9 0 % 以上がより好ましい。転化率を高くすることにより、重合体 A の分子量も高くなり、本組成物を用いた耐水耐油紙等の耐水性及び耐油性も良好となる。また、高い転化率にすることで残存単量体による性能低下が抑えられるとともに重合体 A 中に含まれるフッ素原子の量が多くなるため耐水性及び耐油性が良好となる。

20

転化率を 8 0 % 以上とするには、乳化組成、重合時間を最適化することが好ましい。

【 0 0 8 6 】

(作用機序)

以上説明した本発明の製造方法にあつては、単量体 a を含む単量体成分を重合しているため、アルカリ等によって耐水性及び耐油性が低下しにくい耐水耐油紙等を製造できる耐水耐油剤組成物を製造できる。

また、本発明の製造方法にあつては、乳化液中で単量体成分を重合しているため、重合体 A の分子量を高くできる。そのため、耐水性及び耐油性に優れる耐水耐油紙等を製造できる耐水耐油剤組成物を製造できる。

そして、本発明の製造方法にあつては、単量体成分が単量体 b を含むため、高アルカリ条件下での安定性に優れており、高アルカリ条件下で貯蔵しても沈殿物が生じにくい耐水耐油剤組成物を製造できる。

30

【 0 0 8 7 】

[耐水耐油剤組成物の用途]

本組成物は、例えば、物品の処理、又は耐水耐油紙の製造に用いられる。

本組成物を用いて処理された物品、本組成物を用いて製造された耐水耐油紙はそれぞれ、アルカリ等によって耐水性及び耐油性が低下しにくい。

【 0 0 8 8 】

(物品の処理)

本組成物で処理される物品としては、例えば、繊維、繊維織物、繊維編物、不織布、ガラス、紙、木、皮革、人工皮革、石、コンクリート、セラミックス、金属、金属酸化物、窯業製品、樹脂成形品、多孔質樹脂、多孔質繊維が挙げられる。多孔質樹脂は、例えば、フィルタとして用いられる。多孔質樹脂の材料としては、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラフルオロエチレンが挙げられる。多孔質繊維の材料としては、例えば、ガラス繊維、セルロースナノファイバー、炭素繊維、セルロースアセテートが挙げられる。

40

処理方法としては、例えば、公知の塗工方法によって物品に本組成物を塗布又は含浸した後、乾燥する方法が挙げられる。

【 0 0 8 9 】

(耐水耐油紙の製造)

50

本組成物を用いた耐水耐油紙の製造方法としては、本組成物を紙基材に塗布又は含浸する方法（外添加工）又は本組成物を含むパルプスラリーを抄紙する方法（内添加工）が挙げられる。

外添加工及び内添加工において、本組成物は水又は水性媒体で希釈して用いてもよい。

【0090】

<外添加工>

紙基材としては、水にパルプを分散したパルプスラリーの1種を単独で、又は2種以上を任意の配合率で混合し、叩解、薬剤添加を行った後に、ワイヤを用いて抄きあげたものが挙げられる。形態としては、連続した長尺のウェブ状のもの、これを裁断した枚葉状のもの、パルプモールド成型機で得られた成型体（容器等）等が挙げられる。

紙基材の坪量は例えば、 $10\text{ g/m}^2 \sim 500\text{ g/m}^2$ である。

【0091】

パルプの原料の具体例としては、例えば、針葉樹、広葉樹等の木材；バガス、稲わら、竹、葦、ヤシがら等の草本；古紙が挙げられる。パルプの原料のうち、木材、草本を用いてパルプ化したパルプをフレッシュパルプといい、古紙を用いたパルプをリサイクルパルプという。

フレッシュパルプは、製造方法に応じて異なる名称で呼ばれている。フレッシュパルプの名称としては、クラフトパルプ（KP）、サルファイトパルプ（SP）、ソーダパルプ、機械パルプ（MP）、サーモメカニカルパルプ（TMP）、ケミサーモメカニカルパルプ（CTMP）等が挙げられる。フレッシュパルプとしては、必要に応じて単独又は複数の漂白処理を行ったものを用いてもよい。

リサイクルパルプとしては、必要に応じて離解、除塵、脱墨、漂白の各工程のうち1つの工程を行って、又は複数の工程を組み合わせる製造されたものを用いてもよい。

【0092】

紙基材は、本発明の効果を損なわない範囲内で、サイズ剤、定着剤、乾燥紙力剤、湿潤紙力剤、硫酸バンド、歩留り向上剤、染料、顔料、填料等を含んでもよい。

【0093】

本組成物の塗布又は含浸は、抄紙後であればどの段階で行ってもよく、抄紙、ウェットプレス及び前段ドライヤを経た後のサイズプレスの段階でもよく、サイズプレスよりも後のコータを用いる段階でもよい。

本組成物の塗布には、塗工機を用いてもよい。塗工機としては、サイズプレス機、コータ、印刷機等が挙げられる。サイズプレス機としては、ツーロールサイズプレス機、フィルムトランスファーサイズプレス機、キャレンダーサイズプレス機等が挙げられる。コータとしては、ロールコータ、エアナイフコータ、ダイコータ、ブレードコータ、パーコータ、ビルブレードコータ、ショートドエルブレードコータ等が挙げられる。印刷機としては、グラビア印刷機、フレキソ印刷機、オフセット印刷機等が挙げられる。

【0094】

本組成物を塗布又は含浸した後、紙基材を乾燥させる。乾燥方法は、熱により乾燥させる方法でもよく、熱をかけずに乾燥させる方法（風乾）でもよい。

乾燥温度は、20 以上が好ましい。乾燥温度の上限は、300 が好ましく、250 がより好ましい。

【0095】

<内添加工>

パルプスラリーは水と水に分散されたパルプとを含む。

パルプの原料は、上記外添加工について述べた内容と同様である。パルプスラリーは、ドライパルプを離解機で離解して製造してもよく、パルプ製造設備で製造されたウェットパルプを希釈して用いてもよい。パルプスラリーの1種を単独で、又は2種以上を任意の配合率で混合したものが用いられる。

パルプスラリー中のパルプの濃度は、0.1～10質量%が好ましい。

【0096】

10

20

30

40

50

本組成物の添加は、パルプスラリーを抄紙機のワイヤ上に供給する前であればどの段階で行ってもよい。

【0097】

パルプスラリーの抄紙には、抄紙機を用いることができる。抄紙機は、パルプスラリーをワイヤ上で脱水可能な装置であればよい。抄紙機としては、長網抄紙機のような連続式の抄紙機でもよく、バッチ式のパルプモールド成型機等でもよい。バッチ式のパルプモールド成型機とは、例えば、パルプスラリーをワイヤで形成された成型枠を用いて脱水し、成型体を製造する装置である。

【0098】

本組成物を用いて製造された耐水耐油紙は、重合体 A を含む。

10

重合体 A の含有量は、耐水耐油紙の単位面積当たりの重合体 A の質量として、 $0.01 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.1 \sim 1.5 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。重合体 A の含有量が前記下限値以上であれば、耐水性及び耐油性がより優れる。重合体 A の含有量が前記上限値以下であれば、空気透過性又は水蒸気透過性により優れる。

重合体 A の含有量は、耐水耐油紙のフッ素原子含有量から算出する。耐水耐油紙のフッ素原子含有量は、ピロヒドロリシス燃焼法により求める。

【0099】

フッ素原子含有量は、耐水耐油紙の単位面積当たりのフッ素原子の質量として、 $0.01 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.3 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。フッ素原子含有量が前記下限値以上であれば、耐水性及び耐油性がより優れる。フッ素原子含有量が前記上限値以下であれば、空気透過性又は水蒸気透過性により優れる。

20

【実施例】

【0100】

以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

室温とは、 25 ± 5 である。

例 1 ~ 6 は実施例であり、例 7 ~ 10 は比較例である。

【0101】

(固形分濃度)

後述の例で得られた試料(含フッ素重合体分散液)を、 120°C に加熱した吸気式オーブン(対流式乾燥機)で4時間加熱した。加熱後に得られた固体の質量(固形分質量)を加熱前の試料の質量で割ることによって固形分濃度(質量%)を求めた。

30

【0102】

(転化率)

原料の仕込量から計算された含フッ素重合体分散液の固形分濃度の理論値と、含フッ素重合体分散液の固形分濃度の実測値とから、 $\text{実測値} / \text{理論値} \times 100$ によって単量体成分の重合体への転化率を求めた。転化率が90%以上を(良)、80%以上90%未満を(可)、80%未満を×(不可)とした。

【0103】

(含フッ素重合体の組成)

含フッ素重合体の組成(含フッ素重合体を構成する全単位に対する各単量体単位の割合)は、単量体成分の仕込み量に基づいて算出した。

40

【0104】

(平均粒子径)

$50 \mu\text{m}$ のフィルタに通した蒸留水を用いて後述の例で得られた含フッ素重合体分散液を固形分濃度1質量%に希釈し、サンプルとした。該サンプルについて、ゼータ電位・粒形測定システム(大塚電子株式会社製、製品名:ELS-Z)を用いて動的光散乱法により平均粒子径を測定した。

【0105】

(ゼータ電位)

各例で得られた分散液について、ゼータ電位・粒形測定システム(大塚電子株式会社製

50

、製品名：E L S - Z) を用いて電気泳動光散乱法によりゼータ電位を測定した。

【 0 1 0 6 】

(分子量)

< 含フッ素重合体の回収 >

各例で得られた含フッ素重合体分散液の 6 g を、ヘキサン 6 g と 2 - ブタノール 5 4 g との混合液の 6 0 g に滴下し、攪拌して固体を析出させた。3 0 0 0 r p m で 5 分間遠心分離した後、得られた固体を分離した。分離した固体にイソプロピルアルコール変性アルコール (イマツ社製、製品名：9 5 % I P A 変性アルコール) の 3 0 g と、イオン交換水の 3 0 g とを加えてよく攪拌した。3 0 0 0 r p m で 5 分間遠心分離した後、得られた固体を上澄み液から分離し、3 5 で一晩真空乾燥して含フッ素重合体を得た。

10

【 0 1 0 7 】

< M n 及び M w の測定 >

回収した含フッ素重合体を含フッ素媒体 (A G C 社製、製品名：A K - 2 2 5、) / T H F = 6 / 4 (体積比) の混合媒体に溶解させて、固形分濃度 0 . 5 質量 % の溶液とし、0 . 2 μ m のフィルタに通し、分析サンプルとした。分析サンプルについて、G P C 測定により数平均分子量 (M n) 及び質量平均分子量 (M w) を測定した。測定条件は下記のとおりである。

装置：東ソー社製、H L C - 8 3 2 0 G P C、

カラム：P o l y m e r l a b o r a t o r i e s 社製、M I X E D - C 3 0 0 × 7 . 5 m m 5 μ m、

20

移動相：A K - 2 2 5 / T H F = 6 / 4 (体積比) の混合媒体、

流速：1 . 0 m L / 分、

オープン温度：3 7 、

試料濃度：1 . 0 質量 %、

注入量：5 0 μ L、

検出器：R I (屈折率検出器)、

分子量標準：ポリメチルメタクリレート (M n = 2 1 3 6 0 0 0、9 5 5 0 0 0、5 6 9 0 0 0、3 3 2 8 0 0、1 2 1 6 0 0、6 7 4 0 0、3 1 1 1 0、1 3 3 0 0、7 3 6 0、1 9 5 0、1 0 1 0、及び 5 5 0)。

【 0 1 0 8 】

30

(含フッ素重合体分散液の安定性：緩衝液)

p H 1 0 . 0 1 に調整された緩衝液である炭酸塩 p H 標準液 (第 2 種) (関東化学社製) の 3 5 g 中に、後述の例で得られた含フッ素重合体分散液の 5 g を添加し試験液を調製した。室温で 3 時間静置後、試験液中における沈殿物の有無を目視により観察した。沈殿物がまったく見られない場合は「○」、数えられる程度の沈殿物が確認される場合は「
」、多くの沈殿物が見られた場合は「×」とした。

【 0 1 0 9 】

(含フッ素重合体分散液の安定性：N a O H 水溶液)

0 . 1 N に調整した N a O H 水溶液 (p H 1 3) の 5 g 中に後述の例で得られた含フッ素重合体分散液の 5 g を添加し試験液を調製した。室温で 3 時間静置後、試験液中における沈殿物の有無を目視により観察した。沈殿物がまったく見られない場合は「○」、数えられる程度の沈殿物が確認される場合は「
」、多くの沈殿物が見られた場合は「×」とした。

40

【 0 1 1 0 】

(耐油性：キット試験)

処理後の紙について、表 1 に示す比率 (体積 %) でひまし油、トルエン、ヘプタンを混合した試験液 (k i t 試験液) を用い、T A P P I K I T - 5 5 9 c m - 0 2 に準じた下記の方法で耐油性 (k i t 法) を評価した。

室温条件下、処理後の紙を、汚れのない平らな黒色の表面に置き、キット番号の大きい試験液の 1 滴を 1 3 m m の高さから試験紙上に滴下した。1 5 秒後、清潔な吸取り紙で滴

50

下した試験液を除去し、試験液が接触した紙の表面の状態を目視で観察した。紙の表面に滴下した液滴の跡が残らなくなる最初の（最も大きい）キット番号を耐油性の指標とした。番号が大きいほど耐油性が高い。なお、耐油性は、5以上が好ましい。

【0111】

【表1】

番号	混合比(体積%)		
	ひまし油	トルエン	n-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

10

【0112】

(耐油性：大豆油試験)

5 cm × 5 cm の試験紙の上に大豆油の約 0.5 mL を滴下し、環境試験機を用いて 60、で 1 時間保持した。環境試験機から取り出した後、試験紙上の大豆油を除去し、目視により大豆油の試験紙への染み具合を観察した。評価は表 2 に示す 6 段階で評価した。本試験では、汎用的な植物性食用油脂を用いているため、実用的な使用条件における耐油性を評価することができる。

【0113】

【表2】

番号	染み具合の結果
0	全体に染み広がっている
1	試験紙の面積の半分以上に染み広がっている
2	油と接触した形状に染みが残る
3	ところどころに染みた痕跡が残る
4	1か所のみ染みた痕跡がある
5	染みた痕跡がない

30

【0114】

後述の例で用いた原料は、以下の通りである。

(単量体 a)

C6OLF : $\text{CH}_2 = \text{CH} - (\text{CF}_2)_5 \text{CF}_3$ (東京化成工業社製)。

(単量体 b)

DADMAC : ジアリルジメチルアンモニウムクロリドの 60 質量% 水溶液 (東京化成工業社製)。

(単量体 c)

VAC : 酢酸ビニル (東京化成工業社製)。

NVP : N - ビニル - 2 - ピロリドン (東京化成工業社製)。

R450 : 下式 (2 - 1) で表されるポリオキシアルキレンアルケニルエーテル (花王社製、製品名 : ラテムル PD - 450、HLB 16.2) の 10 質量% 水溶液。

50

$$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} - [(\text{A}^1\text{O})_{m_1}(\text{A}^2\text{O})_{m_2}] - \text{H} \quad 2 - 1$$
 ただし、 A^1O 及び A^2O はそれぞれ互いに異なるオキシアリキレン基を表し、 $m_1 + m_2$ は3以上30以下の整数である。 A^1O 及び A^2O で表されるオキシアリキレン基は、それぞれ、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基及びオキシテトラメチレン基から選ばれる1種であり、 A^1O 及び A^2O は、ランダムに配置されていてもよく、交互に配置されていてもよく、ブロックに配置されていてもよい。また A^1O 及び A^2O がそれぞれ複数個含まれる場合には、それぞれの A^1O 及び A^2O はランダムに配置されていてもよく、交互に配置されていてもよく、ブロックに配置されていてもよい。式(3)で表される化合物のHLBは、1分子中に含まれるオキシアリキレン基の種類と量により調整される。

10

【0115】

(界面活性剤)

<ノニオン性界面活性剤>

E430：ポリオキシエチレンオレイルエーテル(エチレンオキシド約30モル付加物、花王社製、製品名：エマルゲン430)の10質量%水溶液。

P204：エチレンオキシド・プロピレンオキシド重合体(オキシエチレン基含有量40質量%、ポリプロピレングリコール平均分子量2000、日油社、製品名：プロノン#204)の10質量%水溶液。

E120：ポリオキシエチレンラウリルエーテル(エチレンオキシド約12モル付加物、花王社製、製品名：エマルゲン120)の10質量%水溶液。

20

P104：エチレンオキシド・プロピレンオキシド重合体(オキシエチレン基含有量40質量%、ポリプロピレングリコール平均分子量1000、日油社製、製品名：プロノン#104)の10質量%水溶液。

<カチオン性界面活性剤>

AQ1863：モノステアリルトリメチルアンモニウムクロリドの63質量%水及びイソプロピルアルコール溶液(ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ社製、製品名：リポカード18-63)について、モノステアリルトリメチルアンモニウムクロリドが10質量%となるように希釈した、水及びイソプロピルアルコール溶液。

【0116】

(媒体)

水：イオン交換水。

DPG：ジプロピレングリコール。

(重合開始剤)

VA-061A：2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン](富士フイルム和光純薬社製、製品名：VA-061)と80質量%の酢酸水溶液とを、質量比1：1で混合して得られたもの。

30

【0117】

(例1)

<含フッ素重合体分散液の調製>

30mLのバイアル瓶に、C6OLFの4.9g、VACの4.4g、DADMACの0.8g、E430の1.0g、P204の0.5g、水の5.8g、DPGの1.7gを仕込み、混合液を得た。得られた混合液をホモジナイザーにて攪拌して、乳化液を得た。該乳化液の全量を100mLのアンプル瓶に移し入れ、VA061Aの1.0gを添加した。アンプル瓶の気相部を窒素置換し、45、72時間重合させて、含フッ素重合体分散液を得た。表3に、得られた含フッ素重合体分散液の固形分濃度、転化率、分子量、平均粒子径、ゼータ電位を示す。

40

【0118】

<処理液の調製>

得られた含フッ素重合体分散液を水で希釈して、固形分濃度約2質量%の処理液を調製した。

50

【 0 1 1 9 】

< 紙の処理 >

サイズプレス法にて、前記処理液を坪量 40 g/m^2 の晒無サイズ紙上に塗工して、105、60秒加熱乾燥して試験紙を得た。処理液の塗工量は、処理後の紙（試験紙）の単位面積当たりの含フッ素重合体の質量が約 0.53 g/m^2 となる量にした。

【 0 1 2 0 】

（例2～10）

表3の原料を用いる以外は、例1と同様にして、含フッ素重合体分散液及び処理液を順次調製し、紙の処理を行った。表3に、得られた含フッ素重合体分散液の固形分濃度、転化率、分子量、平均粒子径、ゼータ電位を示す。

10

【 0 1 2 1 】

表4に、各例の含フッ素重合体の組成、含フッ素重合体分散液製造時のカチオン性界面活性剤の添加の有無及び添加量、含フッ素重合体分散液の安定性及び試験紙の耐油性の評価結果を示す。

【 0 1 2 2 】

20

30

40

50

【表 3】

		固形分濃度 [質量%]	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10	
仕込み量 [g]	単量体	a	4.9	4.9	4.9	5.0	4.9	4.9	4.9	7.1	6.4	4.9	
		b	0.8	0.8	0.8	0.9	0.8	0.8	-	-	-	-	
		c	4.4	3.9	4.3	3.9	4.3	3.9	4.9	4.9	2.7	3.3	4.9
	界面 活性剤	NVP	100	-	0.5	-	0.5	-	0.5	-	-	-	-
		R450	10	-	-	-	-	1.5	1.5	-	-	-	1.5
		E430	10	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-	1.0	-	1.0	-
		P204	10	0.5	0.5	0.5	0.5	-	-	0.5	-	0.5	-
		AQ1863	10	-	-	0.3	0.3	-	-	-	-	0.2	-
		E120	10	-	-	-	-	-	-	-	0.73	-	-
		P104	10	-	-	-	-	-	-	-	0.49	-	-
媒体	水	100	5.8	5.8	5.6	5.5	5.8	5.8	6.1	6.1	5.9	6.1	
	DPG	100	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	2.0	1.7	1.7	
重合開始剤	VA061A	10	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	単量体a	-	50	50	50	50	49.3	49.3	50	72.5	50	49.3	
	単量体b	-	5	5	5	5	4.9	4.9	-	-	-	-	
重合結果	単量体c	-	45	45	45	45	45.8	45.8	50	27.5	50	50.7	
	固形分濃度 [質量%]	-	49	50	49	48	51	51	46	40	47	47	
	転化率	-	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	
	平均粒子径 [nm]	-	182	243	202	197	174	188	169	165	158	139	
	ゼータ電位 [mV]	-	37.5	31.7	38.8	32.4	38.7	30.7	34.3	39.7	37.5	26.7	
	Mn	-	42,000	22,000	44,000	25,000	41,000	23,000	32,000	28,000	38,000	29,000	
	Mw	-	57,960	26,620	58,080	37,500	56,170	26,680	47,000	41,000	61,000	38,000	

【 0 1 2 3 】

10

20

30

40

50

【表 4】

		例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10
含フッ素 重合体 の組成 [質量%]	単位a	50	50	50	50	49.3	49.3	50	72.5	50	49.3
	単位b	5	5	5	5	4.9	4.9	-	-	-	-
	単位c	45	40	45	40	44.3	39.4	50	27.5	50	49.3
		-	5	-	5	-	4.9	-	-	-	-
		-	-	-	-	1.48	1.48	-	-	-	1.48
カチオン性 界面活性剤	添加の有無	無	無	有	有	無	無	無	無	有	無
	部数	-	-	0.25	0.25	-	-	-	-	0.25	-
安定性	緩衝液	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
	NaOH水溶液	△	○	○	○	○	○	×	×	△	×
耐油性	kit法	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	大豆油	3	5	4	4	5	5	3	3	3	3

【0124】

表4に示すように、含フッ素重合体が単量体bに基づく単位を有する例1～6の含フッ素重合体分散液は、高アルカリ条件下での安定性に優れていた。

また、例1～6の処理液を用いた試験紙は、良好な耐油性を示した。特に、含フッ素重合体が単量体c1に相当するR450に基づく単位を有する例5～6の処理液を用いた試験紙の耐油性が優れていた。

一方、含フッ素重合体が単量体bに基づく単位を有さない例7～10の含フッ素重合体分散液は、高アルカリ条件下での安定性に劣っていた。

【産業上の利用可能性】

【0125】

本発明の耐水耐油剤組成物は、紙用の耐水耐油剤、ガラス、樹脂製品等の表面処理剤、撥水撥油剤、防汚処理剤、剥離剤等として有用である。

本発明の耐水耐油剤組成物を用いた耐水耐油紙は、食品包装容器、食品包装用紙、防汚

10

20

30

40

50

シート等として有用である。

なお、2019年10月24日に出願された日本特許出願2019-193654号の明細書、特許請求の範囲及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭55-069677(JP,A)
特開平02-147601(JP,A)
特開平06-345823(JP,A)
国際公開第2019/059039(WO,A1)
国際公開第2011/059039(WO,A1)
特開平09-291481(JP,A)
特開平06-340839(JP,A)
国際公開第2012/020735(WO,A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C09K 3/18