

(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
2020年4月2日(02.04.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/066149 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 220/22 (2006.01) *C09D 5/16* (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01) *C09D 133/16* (2006.01)
C08F 230/08 (2006.01) *C09K 3/18* (2006.01)

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/023471

(22) 国際出願日: 2019年6月13日(13.06.2019)

(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 2018-181161 2018年9月27日(27.09.2018) 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人: 第一工業製薬株式会社
(**DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.**) [JP/
JP]; 〒6008873 京都府京都市下京区西七条
東久保町5番地 Kyoto (JP).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(72) 発明者: 池田 元城(**IKEDA Motoki**); 〒6008873
京都府京都市下京区西七条東久保町5番地 第一工業製薬株式会社内 Kyoto (JP).
岩木 徹(**IWAKI Toru**); 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町5番地 第一工業製薬株式会社内 Kyoto (JP).

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

(54) **Title:** COPOLYMER AND WATER- AND OIL-REPELLENT AGENT

(54) 発明の名称: 共重合体および撥水撥油剤

(57) **Abstract:** Provided are a water- and oil-repellent agent and a copolymer that are superior in terms of water repellency, oil repellency and wear resistance. The present invention pertains to a copolymer formed by polymerizing constituent monomers containing at least a (meth)acrylate compound (a1) having a C1-6 fluoroalkyl group, an alkoxysilyl group-containing (meth)acrylate (a2) and a (meth)acrylate compound (a3) having a hydrocarbon ring structure.

(57) 要約: 撥水性、撥油性および耐摩耗性に優れる共重合体、撥水撥油剤を提供する。炭素数1~6のフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレート化合物(a1)、アルコキシシリル基含有(メタ)アクリレート(a2)および炭化水素環構造を有する(メタ)アクリレート化合物(a3)を少なくとも含有する構成モノマーを重合してなる共重合体である。



WO 2020/066149 A1

明 細 書

発明の名称： 共重合体および撥水撥油剤

技術分野

[0001] 本発明は、フッ素を含む共重合体に関する。

背景技術

[0002] 従来、 C_8F_{17} 基を有するフッ素含有ポリマーが撥水撥油剤等に用いられてきた。これら C_8F_{17} 基を有するフッ素含有ポリマーは分解物の毒性が懸念されるため、 C_6F_{13} 基や C_4F_9 基含有物への代替が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2011-99077号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特許文献1に記載の撥水撥油剤は耐摩耗性が十分ではないことがわかった。本発明は上記に鑑みてなされたものであり、撥水性、撥油性、耐摩耗性に優れる共重合体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明の共重合体は、炭素数1～6のフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリレート化合物（a1）、アルコキシシリル基含有（メタ）アクリレート（a2）（a2）および炭化水素環構造を有する（メタ）アクリレート化合物（a3）を少なくとも含有する構成モノマーを重合したものである。

[0006] 上記構成モノマーは、さらに脂肪族炭化水素基を有する（メタ）アクリレート化合物（a4）を含有することが好ましい。

[0007] 上記炭化水素環構造を有する（メタ）アクリレート化合物（a3）の含有割合は、炭素数1～6のフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリレート化合物（a1）100質量部に対して40～100質量部であることが好ましい。

[0008] 本発明の撥水撥油剤は、上記共重合体を含有するものである。

[0009] 本発明の物品は、上記撥水撥油剤を用いて処理されたものである。

発明の効果

[0010] 本発明の共重合体によれば、撥水性、撥油性および耐摩耗性に優れる共重合体および撥水撥油剤が得られる。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の共重合体は、炭素数1～6のフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリレート化合物（a1）、アルコキシシリル基含有（メタ）アクリレート（a2）（a2）および炭化水素環構造を有する（メタ）アクリレート化合物（a3）を少なくとも含有する構成モノマーを重合してなる。なお、本発明において、「（メタ）アクリレート」は、アクリレート又はメタクリレートを意味する。

[0012] 本発明における炭素数1～6のフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリレート化合物（a1）としては、例えば、炭素数1～6のフルオロアルキル（メタ）アクリレート、炭素数1～6のフルオロアルキルアルキレン（メタ）アクリレート、炭素数1～6のフルオロアルキルポリオキシフルオロアルキレン（メタ）アクリレートなどが挙げられる。これらのうち、撥水性、撥油性および耐摩耗性がより優れることから、炭素数1～6のフルオロアルキル（メタ）アクリレートおよび炭素数1～6のフルオロアルキルアルキレン（メタ）アクリレートが好ましく、炭素数1～6のフルオロアルキルアルキレン（メタ）アクリレートがより好ましい。また、撥水性、撥油性および耐摩耗性がより優れることから、上記フルオロアルキル基は、炭素数2～6のフルオロアルキル基であることが好ましく、炭素数4～6のフルオロアルキル基であることがより好ましい。また、上記フルオロアルキル基は、撥水性、撥油性および耐摩耗性がより優れることから、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。なお、本明細書において、「（パー）フルオロ」は、パーフルオロまたはフルオロを意味する。

[0013] 前記フルオロアルキル（メタ）アクリレートとしては、例えば、（パー）

フルオロメチル（メタ）アクリレート、（パー）フルオロエチル（メタ）アクリレート、（パー）フルオロプロピル（メタ）アクリレート、（パー）フルオロブチル（メタ）アクリレート、（パー）フルオロペンチル（メタ）アクリレート、（パー）フルオロヘキシル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。なお、炭素数 1～6 のフルオロアルキル（メタ）アクリレートは、下記一般式（1）で表すこともできる。



ただし、 R^f は炭素数 1～6 のフルオロアルキル基であり、 X はアクリロイル基またはメタクリロイル基である。

[0014] 前記フルオロアルキルアルキレン（メタ）アクリレートとしては、例えば、（パー）フルオロメチルメチレン（メタ）アクリレート、（パー）フルオロメチルエチレン（メタ）アクリレート、（パー）フルオロエチルメチレン（メタ）アクリレート、（パー）フルオロエチルエチレン（メタ）アクリレート、（パー）フルオロプロピルメチレン（メタ）アクリレート、（パー）フルオロプロピルエチレン（メタ）アクリレート、（パー）フルオロブチルメチレン（メタ）アクリレート、（パー）フルオロブチルエチレン（メタ）アクリレート、（パー）フルオロメチルペンチレン（メタ）アクリレート、（パー）フルオロペンチルエチレン（メタ）アクリレート、（パー）フルオロヘキシルメチレン（メタ）アクリレート、（パー）フルオロヘキシルエチレン（メタ）アクリレートなどが挙げられる。なお、炭素数 1～6 のフルオロアルキルアルキレン（メタ）アクリレートは、下記一般式（2）で表すこともできる。



ただし、 R^f は炭素数 1～6 のフルオロアルキル基であり、 Y はアルキレン基であり、 X はアクリロイル基またはメタクリロイル基である。

[0015] 前記フルオロアルキルポリオキシフルオロアルキレン（メタ）アクリレートとしては、例えば、（パー）フルオロメチルポリオキシフルオロエチレン（メタ）アクリレート、（パー）フルオロエチルポリオキシフルオロエチレ

ン（メタ）アクリレート、（パー）フルオロプロピルポリオキシフルオロエチレン（メタ）アクリレート、（パー）フルオロブチルポリオキシフルオロエチレン（メタ）アクリレート、（パー）フルオロペンチルポリオキシフルオロエチレン（メタ）アクリレート、（パー）フルオロヘキシルポリオキシフルオロエチレン（メタ）アクリレート、（パー）フルオロヘキシルポリオキシフルオロプロピレン（メタ）アクリレートなどが挙げられる。なお、炭素数 1～6 のフルオロアルキルポリオキシフルオロアルキレン（メタ）アクリレートは、下記一般式（3）で表すこともできる。



ただし、Rf は炭素数 1～6 のフルオロアルキル基であり、Z はポリオキシフルオロアルキレン基である、X はアクリロイル基またはメタクリロイル基である。

[0016] 本発明におけるアルコキシシリル基含有（メタ）アクリレート（a2）としては、例えば、3-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルメチルジエトキシシランおよび3-アクリロキシプロピルトリエトキシシランなどのアクリル基含有アルコキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシランおよび3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシランなどのメタクリル基含有アルコキシシラン、な度が挙げられる。

[0017] アルコキシシリル基含有（メタ）アクリレート（a2）は、耐摩耗性がより優れることから、炭素数 1～6 のフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリレート化合物（a1）100質量部に対して、0.1質量部以上であることが好ましく、0.3質量部以上であることがより好ましく、0.5質量部以上であることがさらに好ましい。また、10質量部以下であることが好ましく、5質量部以下であることがより好ましく、3質量部以下であることがさらに好ましい。

[0018] 本発明における炭化水素環構造を有する（メタ）アクリレート化合物（a 3）としては、例えば、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、1-アダマンチル（メタ）アクリレートなどの脂環族炭化水素基含有（メタ）アクリレート化合物、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレートなどの芳香族炭化水素基含有（メタ）アクリレート化合物などが挙げられる。これらのうち、撥水性、撥油性および耐摩耗性がより優れることから、芳香族炭化水素基含有（メタ）アクリレート化合物が好ましく、ベンジル（メタ）アクリレートがより好ましい。また、撥水性および撥油性がより優れ、水の滑落角がより小さくなることから、脂環族炭化水素基含有（メタ）アクリレート化合物および芳香族炭化水素基含有（メタ）アクリレート化合物を含むことが好ましく、イソボルニル（メタ）アクリレートおよびベンジル（メタ）アクリレートを含むことがより好ましい。

[0019] 炭化水素環構造を有する（メタ）アクリレート化合物（a 3）は、撥水性、撥油性および耐摩耗性がより優れることから、炭素数1～6のフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリレート化合物（a 1）100質量部に対して、5質量部以上であることが好ましく、15質量部以上であることがより好ましく、20質量部以上であることがさらに好ましい。また、200質量部以下であることが好ましく、150質量部以下であることがより好ましく、100質量部以下であることがさらに好ましい。

[0020] また、炭化水素環構造を有する（メタ）アクリレート化合物（a 3）は、撥水性および撥油性がより優れ、水の滑落角がより小さくなることから、炭素数1～6のフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリレート化合物（a 1）100質量部に対して、25質量部以上であることが好ましく、40質量部以上であることがより好ましく、60質量部以上であることがさらに好ましい。また、200質量部以下であることが好ましく、150質量部以下であることがより好ましく、100質量部以下であることがさらに好ましい。

- [0021] 炭化水素環構造を有する（メタ）アクリレート化合物（a 3）は、撥水性、撥油性および耐摩耗性がより優れることから、炭素数 1～6 のフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリレート化合物（a 1）1 モルに対して、0.1 モル以上であることが好ましく、0.3 モル以上であることがより好ましく、0.4 モル以上であることがさらに好ましい。また、5 モル以下であることが好ましく、4 モル以下であることがより好ましく、3 モル以下であることがさらに好ましい。
- [0022] 炭化水素環構造を有する（メタ）アクリレート化合物（a 3）は、撥水性および撥油性がより優れ、水の滑落角がより小さくなることから、炭素数 1～6 のフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリレート化合物（a 1）1 モルに対して、0.1 モル以上であることが好ましく、0.3 モル以上であることがより好ましく、0.4 モル以上であることがさらに好ましい。また、5 モル以下であることが好ましく、4 モル以下であることがより好ましく、3 モル以下であることがさらに好ましい。
- [0023] 炭化水素環構造を有する（メタ）アクリレート化合物（a 3）は、撥水性、撥油性および耐摩耗性がより優れることから、アルコキシシリル基含有（メタ）アクリレート（a 2）1 質量部に対して、3 質量部以上であることが好ましく、5 質量部以上であることがより好ましく、10 質量部以上であることがさらに好ましい。また、100 質量部以下であることが好ましく、70 質量部以下であることがより好ましく、50 質量部以下であることがさらに好ましい。
- [0024] また、炭化水素環構造を有する（メタ）アクリレート化合物（a 3）は、撥水性および撥油性がより優れ、水の滑落角がより小さくなることから、アルコキシシリル基含有（メタ）アクリレート（a 2）1 質量部に対して、15 質量部以上であることが好ましく、25 質量部以上であることがより好ましく、35 質量部以上であることがさらに好ましい。また、100 質量部以下であることが好ましく、70 質量部以下であることがより好ましく、50 質量部以下であることがさらに好ましい。

[0025] 本発明の共重合体に用いる構成モノマーは、耐摩耗性がより優れることから、脂肪族炭化水素基を有する（メタ）アクリレート化合物（a 4）を含有することが好ましい。脂肪族炭化水素基を有する（メタ）アクリレート化合物（a 4）としては、例えば、n-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、n-オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、パルミチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレートおよびイソアミル（メタ）アクリレートが挙げられる。これらのうち、耐摩耗性がより優れることから、ラウリル（メタ）アクリレート、パルミチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレートが好ましく、ステアリル（メタ）アクリレートがより好ましい。

[0026] 脂肪族炭化水素基を有する（メタ）アクリレート化合物（a 4）は、撥水性、撥油性および耐摩耗性がより優れることから、炭素数1～6のフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリレート化合物（a 1）100質量部に対して、5質量部以上であることが好ましく、10質量部以上であることがより好ましく、20質量部以上であることがさらに好ましい。また、100質量部以下であることが好ましく、70質量部以下であることがより好ましく、50質量部以下であることがさらに好ましい。

[0027] 脂肪族炭化水素基を有する（メタ）アクリレート化合物（a 4）は、撥水性および撥油性および耐摩耗性がより優れることから、炭素数1～6のフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリレート化合物（a 1）1モルに対して、0.06モル以上であることが好ましく、0.1モル以上であることがより好ましく、0.25モル以上であることがさらに好ましい。また、1.3モル以下であることが好ましく、0.9モル以下であることがより好ましく、0.6モル以下であることがさらに好ましい。

- [0028] 脂肪族炭化水素基を有する（メタ）アクリレート化合物（a 4）は、撥水性、撥油性および耐摩耗性がより優れることから、アルコキシシリル基含有（メタ）アクリレート（a 2）1質量部に対して、5質量部以上であることが好ましく、10質量部以上であることがより好ましく、20質量部以上であることがさらに好ましい。また、100質量部以下であることが好ましく、70質量部以下であることがより好ましく、50質量部以下であることがさらに好ましい。
- [0029] 脂肪族炭化水素基を有する（メタ）アクリレート化合物（a 4）は、撥水性、撥油性および耐摩耗性がより優れることから、炭化水素環構造を有する（メタ）アクリレート化合物（a 3）100質量部に対して、30質量部以上であることが好ましく、50質量部以上であることがより好ましく、100質量部以上であることがさらに好ましい。また、300質量部以下であることが好ましく、250質量部以下であることがより好ましく、200質量部以下であることがさらに好ましい。
- [0030] 脂肪族炭化水素基を有する（メタ）アクリレート化合物（a 4）は、撥水性および撥油性および耐摩耗性がより優れることから、炭化水素環構造を有する（メタ）アクリレート化合物（a 3）1モルに対して、0.15モル以上であることが好ましく、0.26モル以上であることがより好ましく、0.5モル以上であることがさらに好ましい。また、1.5モル以下であることが好ましく、1.3モル以下であることがより好ましく、1.0モル以下であることがさらに好ましい。
- [0031] 本発明の共重合体は、本発明の効果を阻害しない範囲で、上記（a 1）～（a 4）以外の（メタ）アクリレート化合物を含むことができる。このような化合物としては、例えば、グリシジル（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、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸アミド、N-メチロール（メタ）アクリル酸アミド、ジアセトン（メタ）アクリル酸アミド、イソシアネートエチル（メタ）アク

リレート、ポリシロキサンを有する（メタ）アクリレート、2-メタククロキシエチルアシッドホスフェート、ジメチルアミノメチル（メタ）アクリレートオキシアルキレン基含有（メタ）アクリレートモノマーなどが挙げられる。

[0032] 本発明の共重合体は、本発明の効果を阻害しない範囲で、（メタ）アクリレート化合物以外の構成モノマーを含むことができる。このような化合物としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、
などが挙げられる。

[0033] 本実施の形態で用いる共重合体は、特に限定されないが、重量平均分子量が2,000～100,000であることが好ましく、3,000～50,000であることがより好ましく、4,000～20,000であることがさらに好ましい。重量平均分子量が上記範囲内であると、撥水性、撥油性、及び油除去性に優れた撥水撥油剤が得られやすい。なお、重量平均分子量は、GPCカラムクロマトグラフィ法を用いて、下記の条件で測定することができ、標準サンプルとして分子量300、2000、8000、及び20000のポリエチレングリコールで校正したものを用いた。

- ・ GPC装置：システムコントローラー：CBM-20A（島津製作所社製）
- ・ 検出器：RID-10A（島津製作所社製）
- ・ カラム：Shodex GPC KF-G、KF-803、KF802、5、KF-802、KF-801を連結したもの（いずれも昭和電工社製）
- ・ 溶離液：テトラヒドロフラン
- ・ サンプル注入：5重量%溶液、50 μ L
- ・ 流速：0.8 mL/min
- ・ 温度：25℃

[0034] 本発明の共重合体の製造方法としては、例えば、炭素数1～6のフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリレート化合物（a1）、アルコキシシリル基含有（メタ）アクリレート（a2）、炭化水素環構造を有する（メタ）

アクリレート化合物（a 3）、必要により脂肪族炭化水素基を有する（メタ）アクリレート化合物（a 4）や（a 1）～（a 4）以外の（メタ）アクリレート化合物、有機溶媒および重合開始剤を混合する工程、得られた混合物を40～120℃に加熱して重合反応を行う工程、とを有する。

[0035] 重合方法は、溶液重合が好ましい。重合温度は、特に限定されないが、通常は40～120℃の範囲が好ましい。重合時間は、特に限定されないが、通常は4～15時間程度である。

[0036] 有機溶媒としては、反応を阻害しないものであれば特に限定されず、例えば、溶剤（c）は、水であってもよく、有機溶剤であってもよい。有機溶剤としては、例え

ば、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶剤、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素系溶剤、シクロヘキサン、イソホロンなどの脂環族炭化水素系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのグリコールエーテルエステル系溶剤、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテルなどのグリコールエーテル系溶剤、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン等が挙げられ、この中でも、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルであることが好ましい。

[0037] 重合開始剤としては、従来公知のものを使用でき、例えば、過酸化ベンゾイル、t-ブチルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカルボネート等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2

ーメチルブチロニトリル等のアゾ化合物等が挙げられる。その使用量は特に限定されないが、通常は、構成モノマーの合計量100質量部に対して、0.1～5質量部が好ましい。

[0038] 本発明の撥水撥油剤は、前記共重合体を含有するものであり、さらに、溶媒を含むことが出来る。このような溶媒としては、例えば、水および上記例示した有機溶媒などが挙げられる。なお、溶媒は、共重合体の製造時に用いた溶媒をそのまま用いてもよく、必要に応じて溶媒で希釈してもよく、他の有機溶媒に置換してもよい。

[0039] 撥水撥油剤における共重合体の含有量は、特に限定されないが、1～50質量%であることが好ましい。

[0040] 本発明の撥水撥油剤には、発明の目的に反しない範囲で、その他の撥水剤、その他の撥油剤、架橋剤、防虫剤、難燃剤、防シワ剤、帯電防止剤、柔軟仕上げ剤、防腐剤、芳香剤、酸化防止剤、顔料、レベリング剤、可塑剤、分散剤を含有してもよい。

[0041] 本発明の物品は、本発明の撥水撥油剤を用いて処理されたものである。処理方法としては、特に限定されず、塗布法、スプレー法、浸漬法などを適宜選択することができる。撥水撥油剤で処理される物品としては、特に限定されず、繊維、皮革、石材、木材、紙、ガラス、プラスチック、金属、電子基板などが挙げられる。なお、これらの物品を処理する方法は、各物品に応じた処理方法を適宜選択することができる。

実施例

[0042] 以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例及び比較例において、「部」又は「%」とあるのは特に指定しない限り、質量基準とする。

[0043] (使用原料)

炭素数1～6のフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレート化合物(a1)

(a1-1) パーフルオロヘキシルエチルメタクリレート

(a 1-2) パーフルオロブチルエチルメタクリレート

[0044] アルコキシシリル基含有 (メタ) アクリレート (a 2)

(a 2-1) 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (信越化学工業社製、商品名: KBM-503)

(a 2-2) 3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン (信越化学工業社製、商品名: KBE-503)

(a-3) 3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン (信越化学工業社製、商品名: KBM-5103)

[0045] 炭化水素環構造を有する (メタ) アクリレート化合物 (a 3)

(a 3-1) イソボルニルアクリレート (共栄社化学 (株) 製、商品名: ライトアクリレート I B-XA)

(a 3-2) ベンジルメタクリレート (共栄社化学 (株) 製、商品名: ライトエステル BZ)

[0046] 脂肪族炭化水素基を有する (メタ) アクリレート化合物 (a 4)

(a 4-1) ステアリルメタクリレート (共栄社化学 (株) 製、商品名: ライトエステル S)

[0047] 溶剤 (b)

(b-1) 酢酸エチル

(b-2) メチルエチルケトン

(b-3) エチレングリコールジメチルエーテル

[0048] (実施例 1 ~ 10、比較例 2)

攪拌機、温度計、窒素導入管及び還流管を備えた反応容器に、表 1 に記載の割合で (a 1) ~ (a 4) 及び溶媒 (b) を加え、窒素置換を行った。続いて、t-ブチルパーオキシピバレート (日油 (株) 製、商品名: パーブチル PV) を、上記 (A) ~ (E) の (メタ) アクリレート化合物の合計量 100 質量部に対して 3 質量部となるように加え、65℃で 8 時間反応させることにより、共重合体溶液 (共重合体の濃度 25 質量%) を得た。

[0049] 得られた共重合体溶液に酢酸エチルを加えて共重合体の濃度が 1 質量%と

なるように希釈することにより撥水撥油剤を作製した。この撥水撥油剤を、
1 c m × 1 c m のガラス板上に膜厚 2 0 μ m となるようにスピンコート法に
より塗布し、1 0 5 ° C のオーブンで 1 0 分間乾燥することにより、試験片を
作製した。

[0050] (比較例 1)

共重合体溶液に代えて、酢酸エチルを用いた以外は実施例 1 と同じ方法に
より試験片を作製した。

[0051] 上記試験片を用いて、接触角（水およびヘキサデカン）、耐摩耗性および
滑落角を下記の方法により評価した。結果を表 1 に示す。

[0052] (接触角)

接触角測定装置（協和界面科学社製、商品名：接触角計 D r o p M a s
t e r 5 0 0）を用いて、塗布面における水およびヘキサデカンの接触角
を測定し下記の基準で評価した。なお、水の液滴容量は 2 μ L、ヘキサデカ
ンの液滴容量は 4 μ L とし、滴下 3 0 秒後の接触角を測定した。

[0053] <水の接触角>

- A : 1 1 0 ° 以上
- B : 1 0 0 ° 以上 1 1 0 ° 未満
- C : 9 0 ° 以上 1 0 0 ° 未満
- D : 7 0 ° 以上 9 0 ° 未満
- E : 5 0 ° 以上 7 0 ° 未満
- F : 5 0 ° 未満

[0054] <ヘキサデカンの接触角>

- A : 6 0 ° 以上
- B : 5 0 ° 以上 6 0 ° 未満
- C : 4 0 ° 以上 5 0 ° 未満
- D : 3 0 ° 以上 4 0 ° 未満
- E : 3 0 ° 未満

[0055] (耐摩耗性)

試験片の塗布面を、ティッシュペーパー（イットコティッシュ：イトマン社製）を用いて 100 g/cm^2 の加重で 30 往復摩擦した。摩擦後の試験片を用いて、水およびヘキサデカンの接触角を、接触角と同じ方法で評価した。

[0056] (滑落角)

接触角測定装置（協和界面科学社製、商品名：接触角計 Drop Master 500）を用いて、水平状態の塗布面に水を $20\text{ }\mu\text{l}$ 滴下したあと、試験片の傾斜角を徐々に大きくし、水液が滑り始めた時の傾斜角を滑落角として測定し、下記の基準で評価した。

A : 30° 未満

B : 30° 以上 40° 未満

C : 40° 以上 70° 未満

D : 70° 以上 90° 未満

E : 90° でも滑落しない

[0057] [表1]

			実施例										比較例	
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2
組成 (質量部)	共重合体	(a 1-1)	60	60	60	60	60	—	60	60	60	60	—	60
		(a 1-2)	—	—	—	—	—	60	—	—	—	—	—	—
		(a 2-1)	1	1	1	1	1	—	—	—	1	1	—	—
		(a 2-2)	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—
		(a 2-3)	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—
		(a 3-1)	21	—	—	—	11	21	21	21	21	21	—	40
		(a 3-2)	18	14	34	29	10	18	18	18	18	18	—	—
		(a 4-1)	—	25	5	10	18	—	—	—	—	—	—	—
	溶剤	(c 1)	300	300	300	300	300	300	300	300	—	—	300	300
		(c 2)	—	—	—	—	—	—	—	—	300	—	—	—
		(c 3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	300	—	—
評価	水の接触角		A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	F	B
	ヘキサデカンの接触角		A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	E	B
	耐摩耗性 (水の接触角)		C	A	B	B	A	C	C	C	C	C	E	E
	耐摩耗性 (ヘキサデカンの接触角)		C	A	C	B	B	C	C	C	C	C	E	E
	滑落		A	C	B	B	C	B	A	A	A	A	E	D

[0058] 表 1 から明らかな通り、実施例 1 ～ 10 の共重合体を含む撥水撥油剤は、撥水性、撥油性および耐摩耗性に優れるとともに、水の滑落角が小さいことがわかる。また、実施例 1 および 2 から明らかなように、炭化水素環構造を有する（メタ）アクリレート化合物（a 3）として脂環族炭化水素基含有（

メタ) アクリレート化合物および芳香族炭化水素基含有 (メタ) アクリレート化合物を含むことにより、滑落角がより小さくなることがわかる。さらに、実施例 2～5 より明らかなとおり、構成モノマーとして脂肪族炭化水素基を有する (メタ) アクリレート化合物 (a 4) を含有することにより、耐摩耗性がより優れることがわかる。

産業上の利用可能性

[0059] 本発明の共重合体は、撥水撥油剤として好適に用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 炭素数 1 ～ 6 のフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリレート化合物（a 1）、アルコキシシリル基含有（メタ）アクリレート（a 2）および炭化水素環構造を有する（メタ）アクリレート化合物（a 3）を少なくとも含有する構成モノマーを重合してなる共重合体。
- [請求項2] 前記構成モノマーが、さらに脂肪族炭化水素基を有する（メタ）アクリレート化合物（a 4）を含有する、請求項 1 に記載の共重合体。
- [請求項3] 前記炭化水素環構造を有する（メタ）アクリレート化合物（a 3）の含有量が、炭素数 1 ～ 6 のフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリレート化合物（a 1）100質量部に対して40～100質量部である、請求項 1 または 2 に記載の共重合体。
- [請求項4] 請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の共重合体を含有する撥水撥油剤。
- [請求項5] 請求項 4 に記載の撥水撥油剤を用いて処理された物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/023471

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C08F220/22 (2006.01) i, C08F220/18 (2006.01) i, C08F230/08 (2006.01) i, C09D5/16 (2006.01) i, C09D133/16 (2006.01) i, C09K3/18 (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)

Int. Cl. C08F220/22, C08F220/18, C08F230/08, C09D5/16, C09D133/16, C09K3/18

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/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	WO 2008/143093 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 27 November 2008, claims, paragraphs [0001], [0007], [0010], [0044], examples & US 2010/0227173 A1, claims, paragraphs [0001], [0020], [0024], [0096], examples & EP 2154164 A1 & CN 101707907 A & KR 10-2013-0066702 A	1-5
X	JP 2012-508292 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 05 April 2012, claims, paragraphs [0001], [0008], [0011], examples & US 2011/0306713 A1, claims, paragraphs [0002], [0008], [0011], examples & EP 2362883 A2 & CN 102209735 A	1-5

☒ 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
17.07.2019

Date of mailing of the international search report
13.08.2019

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/023471

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-046575 A (AGC SEIMI CHEMICAL CO., LTD.) 05 March 2009, claims, paragraphs [0002], [0015], [0018], examples (Family: none)	1, 3-5
X	CN 107936750 A (QUZHOU FLUORIDE AND SILICON RESEARCH INSTITUTES) 20 April 2018, claims, paragraphs [0040], [0046], [0080], examples (Family: none)	1-2, 4-5
X	CN 101775144 A (BYD CO., LTD.) 14 July 2010, claims, examples (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F220/22(2006.01)i, C08F220/18(2006.01)i, C08F230/08(2006.01)i, C09D5/16(2006.01)i, C09D133/16(2006.01)i, C09K3/18(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. C08F220/22, C08F220/18, C08F230/08, C09D5/16, C09D133/16, C09K3/18

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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)

CPlus/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 請求項の番号
X	WO 2008/143093 A1 (ダイキン工業株式会社) 2008.11.27, 請求の範囲, 段落[0001], [0007], [0010], [0044], 実施例 & US 2010/0227173 A1, 請求の範囲, 段落[0001], [0020], [0024], [0096], 実施例 & EP 2154164 A1 & CN 101707907 A & KR 10-2013-0066702 A	1-5

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

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

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

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

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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.07.2019

国際調査報告の発送日

13.08.2019

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)

佐藤 貴浩

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

5811

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
X	JP 2012-508292 A (ダイキン工業株式会社) 2012. 04. 05, 特許請求の範囲, 段落[0001], [0008], [0011], 実施例 & US 2011/0306713 A1, 請求の範囲, 段落[0002], [0008], [0011], 実施例 & EP 2362883 A2 & CN 102209735 A	1-5
X	JP 2009-046575 A (A G Cセイミケミカル株式会社) 2009. 03. 05, 特許請求の範囲, 段落[0002], [0015], [0018], 実施例 (ファミリーなし)	1, 3-5
X	CN 107936750 A (QUZHOU FLUORIDE AND SILICON RESEARCH INSTITUTES) 2018. 04. 20, 請求の範囲, 段落[0040], [0046], [0080], 実施例 (ファミリーなし)	1-2, 4-5
X	CN 101775144 A (BYD CO., LTD.) 2010. 07. 14, 請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-5