

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5418229号  
(P5418229)

(45) 発行日 平成26年2月19日(2014.2.19)

(24) 登録日 平成25年11月29日(2013.11.29)

(51) Int.Cl. F I  
**C09K 3/18 (2006.01)** C O 9 K 3/18 1 O 2  
**C08F 220/24 (2006.01)** C O 8 F 220/24  
**C08L 33/16 (2006.01)** C O 8 L 33/16

請求項の数 12 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2009-539115 (P2009-539115)	(73) 特許権者	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
(86) (22) 出願日	平成20年10月30日(2008.10.30)	(74) 代理人	100106909 弁理士 棚井 澄雄
(86) 国際出願番号	PCT/JP2008/069801	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
(87) 国際公開番号	W02009/057716	(74) 代理人	100094400 弁理士 鈴木 三義
(87) 国際公開日	平成21年5月7日(2009.5.7)	(74) 代理人	100106057 弁理士 柳井 則子
審査請求日	平成23年8月1日(2011.8.1)	(72) 発明者	杉本 修一郎 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2007-285128 (P2007-285128)		
(32) 優先日	平成19年11月1日(2007.11.1)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐水耐油剤組成物およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

含フッ素共重合体と水性媒体とを含み、前記含フッ素共重合体が、下記単量体(a)に基づく重合単位(a')の40~98質量%、下記単量体(b)に基づく重合単位(b')の1~50質量%、および下記単量体(c)に基づく重合単位(c')の1~10質量%を含むことを特徴とする耐水耐油剤組成物。

単量体(a) : (Z-Y)<sub>n</sub>Xで表される化合物。ただし、式中Zは炭素数1~6のペルフルオロアルキル基またはC<sub>m</sub>F<sub>2m+1</sub>O(CFWCF<sub>2</sub>O)<sub>d</sub>CFK-(mは1~6の整数、dは1~4の整数、WおよびKはそれぞれ独立にフッ素原子またはトリフルオロメチル基。)で表される1価の基を表し、Yはフッ素原子を含まない2価の有機基または単結合を表し、nは1または2であり、nが1のとき、Xは-CR=CH<sub>2</sub>、-COOCR=CH<sub>2</sub>、-OCOOCR=CH<sub>2</sub>、-OCH<sub>2</sub>-、-CR=CH<sub>2</sub>または-OCH=CH<sub>2</sub>を表し、nが2のとき、Xは-CH[-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>CR=CH<sub>2</sub>]-、-CH[-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>COOCR=CH<sub>2</sub>]-、-CH[-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>OCOOCR=CH<sub>2</sub>]-、または-OCOCH=CHCOO-を表し、Rは水素原子、メチル基またはハロゲン原子であり、はフェニレン基であり、pは0~4の整数である。nが2のとき、1分子内に存在する2つの(Z-Y)は互いに同じでもよく、異なってもよい。

単量体(b) : CH<sub>2</sub>=CR<sup>1</sup>-G-(R<sup>2</sup>O)<sub>q</sub>-R<sup>3</sup>で表される化合物。ただし、式中のR<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基を表わし、R<sup>2</sup>は炭素数2~4のアルキレン基、または水素原子の一部または全部が水酸基で置換された炭素数2~3のアルキレン基を表わ

し、 $q$  は 1 ~ 10 の整数であり、 $G$  は  $-COO(CH_2)_r-$  または  $-COO(CH_2)_t-NHCOO-$  ( $r$  は 0 ~ 4 の整数、 $t$  は 1 ~ 4 の整数。) を表わし、 $R^3$  は水素原子、メチル基、アクリロイル基、メタクリロイル基またはアリル基を表わす。

単量体 (c) :  $CH_2 = C(COOH) - Q - COOH$  で表される化合物。ただし、式中の  $Q$  は炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基、または水素原子の一部または全部が水酸基で置換された炭素数 2 ~ 3 のアルキレン基である。また、単量体 (c) において、カルボキシ基の一部または全部がアンモニウム塩および有機アミン塩からなる群から選ばれる 1 種以上の塩を形成していてもよい。

【請求項 2】

前記含フッ素共重合体が、前記単量体 (a) に基づく重合単位 (a') の 40 ~ 97.9 質量%、前記単量体 (b) に基づく重合単位 (b') の 1 ~ 50 質量%、前記単量体 (c) に基づく重合単位 (c') の 1 ~ 10 質量%、および下記単量体 (d) に基づく重合単位 (d') の 0.1 ~ 10 質量% を含む、請求項 1 に記載の耐水耐油剤組成物。

10

単量体 (d) : 前記単量体 (a)、(b) および (c) と共重合可能であり、単量体 (a)、(b) および (c) のいずれにも含まれない単量体であって、カルボキシ基、イソシアネート基、ブロックされたイソシアネート基、ウレタン結合、アルコキシシリル基、エポキシ基、 $N$ -メチロール基、および  $N$ -アルコキシメチル基からなる群から選ばれる 1 種以上の官能基を有し、ポリフルオロアルキル基を有しない単量体。

【請求項 3】

前記  $(Z - Y)_n X$  において、 $Z$  が炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルキル基、 $Y$  がフッ素原子を含まない 2 価の有機基であり、 $n$  が 1 かつ  $X$  が  $-OCOCH=CHCOO-$  (  $R$  は水素原子、メチル基またはハロゲン原子。) である、請求項 1 または 2 に記載の耐水耐油剤組成物。

20

【請求項 4】

前記単量体 (a) が、 $F(CF_2)_s Y^1 OCOCH=CHCOO-$  ( $s$  は 1 ~ 6 の整数であり、 $R$  は水素原子、メチル基またはハロゲン原子であり、 $Y^1$  は炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基。) で表される化合物である、請求項 3 に記載の耐水耐油剤組成物。

【請求項 5】

前記単量体 (b) の  $CH_2 = CR^1 - G - (R^2 O)_q - R^3$  において、 $G$  が  $-COO(CH_2)_r-$  ( $r$  は 0 ~ 4 の整数。) であり、 $R^2$  が炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基であり、 $q$  が 1 ~ 10 の整数であり、 $R^3$  が水素原子である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の耐水耐油剤組成物。

30

【請求項 6】

前記重合単位 (b') が 2 - ヒドロキシエチルメタアクリレートに基づく重合単位である、請求項 5 に記載の耐水耐油剤組成物。

【請求項 7】

前記重合単位 (c') がイタコン酸に基づく重合単位 (カルボキシ基の一部または全部がアンモニウム塩および有機アミン塩からなる群から選ばれる 1 種以上の塩を形成していてもよい。) である請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の耐水耐油剤組成物。

【請求項 8】

40

前記含フッ素共重合体の質量平均分子量が 5,000 ~ 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】

含フッ素共重合体と水性媒体を含み、該水性媒体に含まれる揮発性有機溶媒の含有量が 1 質量% 以下であり、前記重合単位 (c') においてカルボキシ基の一部または全部がアルカリ金属塩、アンモニウム塩、および有機アミン塩からなる群から選ばれる 1 種以上の塩を形成している、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の耐水耐油剤組成物。

【請求項 10】

前記重合単位 (c') におけるカルボキシ基の一部または全部がアンモニア、ジエタノールアミン、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタンおよび 2 - アミノ - 2 - メチル -

50

1 - プロパノールからなる群から選ばれる 1 種以上と塩を形成している、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の耐水耐油剤組成物。

【請求項 1 1】

請求項 1 ~ 1 0 のいずれか一項に記載の耐水耐油剤組成物で処理した加工物品。

【請求項 1 2】

下記単量体 ( a ) の 4 0 ~ 9 7 . 9 質量 %、下記単量体 ( b ) の 1 ~ 5 0 質量 %、下記単量体 ( c ) の 1 ~ 1 0 質量 %、および下記単量体 ( d ) の 0 . 1 ~ 1 0 質量 % を含む単量体混合物を重合させて含フッ素共重合体を得る工程、得られた含フッ素共重合体を、アンモニア、ジエタノールアミン、トリス ( ヒドロキシメチル ) アミノメタンおよび 2 - アミノ - 2 - メチル - 1 - プロパノールからなる群から選ばれる 1 種以上と反応させて、該含フッ素共重合体のカルボキシ基の一部または全部を塩化する塩化工程、および該塩化工程を経た含フッ素共重合体を水性媒体に分散させる工程を有する耐水耐油剤組成物の製造方法。

単量体 ( a ) :  $( Z - Y )_n X$  で表される化合物。ただし、式中 Z は炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルキル基または  $C_m F_{2m+1} O ( C F W C F_2 O )_d C F K -$  ( m は 1 ~ 6 の整数、d は 1 ~ 4 の整数、W および K はそれぞれ独立にフッ素原子またはトリフルオロメチル基。 ) で表される 1 価の基を表し、Y はフッ素原子を含まない 2 価の有機基または単結合を表し、n は 1 または 2 であり、n が 1 のとき、X は  $- C R = C H_2$ 、 $- C O O C R = C H_2$ 、 $- O C O C R = C H_2$ 、 $- O C H_2 -$ 、 $- C R = C H_2$  または  $- O C H = C H_2$  を表し、n が 2 のとき、X は  $- C H [ - ( C H_2 )_p C R = C H_2 ] -$ 、 $- C H [ - ( C H_2 )_p C O O C R = C H_2 ] -$ 、 $- C H [ - ( C H_2 )_p O C O C R = C H_2 ] -$ 、または  $- O C O C H = C H C O O -$  を表し、R は水素原子、メチル基またはハロゲン原子であり、はフェニレン基であり、p は 0 ~ 4 の整数である。n が 2 のとき、1 分子内に存在する 2 つの ( Z - Y ) は互いに同じでもよく、異なってもよい。

単量体 ( b ) :  $C H_2 = C R^1 - G - ( R^2 O )_q - R^3$  で表される化合物。ただし、式中の  $R^1$  は水素原子またはメチル基を表わし、 $R^2$  は炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基、または水素原子の一部または全部が水酸基で置換された炭素数 2 ~ 3 のアルキレン基を表わし、q は 1 ~ 1 0 の整数であり、G は  $- C O O ( C H_2 )_r -$  または  $- C O O ( C H_2 )_t - N H C O O -$  ( r は 0 ~ 4 の整数、t は 1 ~ 4 の整数。 ) を表わし、 $R^3$  は水素原子、メチル基、アクリロイル基、メタクリロイル基またはアリル基を表わす。

単量体 ( c ) :  $C H_2 = C ( C O O H ) - Q - C O O H$  で表される化合物。ただし、式中の Q は炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基、または水素原子の一部または全部が水酸基で置換された炭素数 2 ~ 3 のアルキレン基。また、単量体 ( c ) において、カルボキシ基の一部または全部がアンモニウム塩および有機アミン塩からなる群から選ばれる 1 種以上の塩を形成していてもよい。

単量体 ( d ) : 前記単量体 ( a )、( b ) および ( c ) と共重合可能であり、単量体 ( a )、( b ) および ( c ) のいずれにも含まれない単量体であって、イソシアネート基、ブロックされたイソシアネート基、ウレタン結合、アルコキシシリル基、エポキシ基、N - メチロール基、および N - アルコキシメチル基からなる群から選ばれる 1 種以上の官能基を有し、ポリフルオロアルキル基を有しない単量体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、種々の物品に耐水性および耐油性を付与できる含フッ素共重合体およびその製造方法、該含フッ素共重合体を含む耐水耐油剤組成物およびその製造方法、ならびに該耐水耐油剤組成物を用いて処理された加工物品に関する。

【背景技術】

【0002】

単独重合体としたときに、ポリフルオロアルキル基 ( 以下、 $R^f$  基と記す。 ) に由来する微結晶の融点を有するような  $R^f$  基含有単量体を用いた、含フッ素共重合体 ( 結晶性重

10

20

30

40

50

合体)を含有する耐水耐油剤が提案されている。

【0003】

かかる含フッ素共重合体として、例えば下記特許文献1には、ペルフルオロアルキル基(以下、 $R^F$ 基と記す。)含有アクリレートに基づく重合単位およびステアリル(メタ)アクリレートに基づく重合単位、2-クロロエチルビニルエーテルに基づく重合単位およびN-メチロール(メタ)アクリルアミドに基づく重合単位を含む4元系含フッ素共重合体が提案されている。

また下記特許文献2には、 $R^F$ 基含有アクリレートに基づく重合単位、アルキル基等を含有する(メタ)アクリレートに基づく重合単位、ポリオキシアルキレン基を含有するアクリレートに基づく重合単位およびジアルキルアミノ基を含有するアクリレートに基づく重合単位を含む4元系含フッ素共重合体が提案されている。

また下記特許文献3には、 $R^F$ 基含有アクリレートに基づく重合単位、カルボキシル基を有する、-エチレン性不飽和単量体、およびこれら以外の、-エチレン性不飽和単量体を必須とする共重合体が提案されている。

【0004】

ところで、従来のフッ素系耐水耐油剤に用いられるペルフルオロアルキル基は主に炭素数が8以上である。近年、環境への影響の観点から、ペルフルオロアルキル基を有する化合物にあっては、ペルフルオロアルキル基の炭素数を8未満とすることが推奨されている。

これに対して下記特許文献4には炭素数が1~6の $R^F$ 基含有(メタ)アクリレートモノマーと、窒素含有モノマーを重合させた含フッ素重合体が開示されている。

【特許文献1】特開平10-237133号公報

【特許文献2】特開平5-271351号公報

【特許文献3】特開平5-17538号公報

【特許文献4】国際公開2005/100421号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ペルフルオロアルキル基の炭素数が小さいほど、耐水性や耐油性は低下する傾向があり、特許文献4に記載の含フッ素重合体は、耐水耐油剤として必ずしも満足のできる性能ではない。

本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、ペルフルオロアルキル基が短鎖でありながら、優れた耐水性、耐油性を発揮できる含フッ素共重合体およびその製造方法、該含フッ素共重合体を含む耐水耐油剤組成物およびその製造方法、ならびに該耐水耐油剤組成物を用いて処理された加工物品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】

【0006】

前記課題を解決するために、本発明の含フッ素共重合体は、下記単量体(a)に基づく重合単位(a')の40~98質量%、下記単量体(b)に基づく重合単位(b')の1~50質量%、および下記単量体(c)に基づく重合単位(c')の1~10質量%を含むことを特徴とする。

単量体(a):  $(Z-Y)_n X$ で表される化合物。ただし、式中Zは炭素数1~6のペルフルオロアルキル基または $C_m F_{2m+1} O (CFWCF_2O)_d CFK-$ (mは1~6の整数、dは1~4の整数、WおよびKはそれぞれ独立にフッ素原子またはトリフルオロメチル基。)で表される1価の基を表し、Yはフッ素原子を含まない2価の有機基または単結合を表し、nは1または2であり、nが1のとき、Xは $-CR=CH_2$ 、 $-COOCR=CH_2$ 、 $-OCOOCR=CH_2$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CR=CH_2$ または $-OCH=CH_2$ を表し、nが2のとき、Xは $-CH[-(CH_2)_p CR=CH_2]-$ 、 $-CH[-(CH_2)_p COOCR=CH_2]-$ 、 $-CH[-(CH_2)_p OCOOCR=CH_2]-$ 、または $-OCOCH=CHCOO-$ を表し、Rは水素原子、メチル基またはハロゲン

原子であり、 $Z$  はフェニレン基であり、 $p$  は 0 ~ 4 の整数である。 $n$  が 2 のとき、1 分子内に存在する 2 つの ( $Z - Y$ ) は互いに同じでもよく、異なってもよい。

単量体 (b) :  $CH_2 = CR^1 - G - (R^2O)_q - R^3$  で表される化合物。ただし、式中の  $R^1$  は水素原子またはメチル基を表わし、 $R^2$  は炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基、または水素原子の一部または全部が水酸基で置換された炭素数 2 ~ 3 のアルキレン基を表わし、 $q$  は 1 ~ 10 の整数であり、 $G$  は  $-COO(CH_2)_r -$  または  $-COO(CH_2)_t - NHCOO -$  ( $r$  は 0 ~ 4 の整数、 $t$  は 1 ~ 4 の整数。) を表わし、 $R^3$  は水素原子、メチル基、アクリロイル基、メタクリロイル基またはアリル基を表わす。

単量体 (c) :  $CH_2 = C(COOH) - Q - COOH$  で表される化合物。ただし、式中の  $Q$  は炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基、または水素原子の一部または全部が水酸基で置換された炭素数 2 ~ 3 のアルキレン基である。また、単量体 (c) において、カルボキシ基の一部または全部がアンモニウム塩および有機アミン塩からなる群から選ばれる 1 種以上の塩を形成していてもよい。

#### 【0007】

前記含フッ素共重合体が、前記単量体 (a) に基づく重合単位 (a') の 40 ~ 97 . 9 質量%、前記単量体 (b) に基づく重合単位 (b') の 1 ~ 50 質量%、前記単量体 (c) に基づく重合単位 (c') の 1 ~ 10 質量%、および下記単量体 (d) に基づく重合単位 (d') の 0 . 1 ~ 10 質量% を含むことが好ましい。

単量体 (d) : 前記単量体 (a)、(b) および (c) と共重合可能であり、単量体 (a)、(b) および (c) のいずれにも含まれない単量体であって、カルボキシ基、イソシアネート基、ブロックされたイソシアネート基、ウレタン結合、アルコキシシリル基、エポキシ基、 $N$ -メチロール基、および  $N$ -アルコキシメチル基からなる群から選ばれる 1 種以上の官能基を有し、ポリフルオロアルキル基を有しない単量体。

#### 【0008】

前記 ( $Z - Y$ ) $_n X$  において、 $Z$  が炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルキル基、 $Y$  がフッ素原子を含まない 2 価の有機基であり、 $n$  が 1 かつ  $X$  が  $-OCOCHR = CH_2$ 、または  $n$  が 2 かつ  $X$  が  $-OCOCH = CHCOO -$  ( $R$  は水素原子、メチル基またはハロゲン原子。) であることが好ましい。

前記単量体 (a) が、 $F(CF_2)_s Y^1 OCOCHR = CH_2$  ( $s$  は 1 ~ 6 の整数であり、 $R$  は水素原子、メチル基またはハロゲン原子であり、 $Y^1$  は炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基。) で表される化合物であることがより好ましい。

#### 【0009】

前記単量体 (b) の  $CH_2 = CR^1 - G - (R^2O)_q - R^3$  において、 $G$  が  $-COO(CH_2)_r -$  ( $r$  は 0 ~ 4 の整数。) であり、 $R^2$  が炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基であり、 $q$  が 1 ~ 10 の整数であり、 $R^3$  が水素原子であることが好ましい。

前記重合単位 (b') が 2 - ヒドロキシエチルメタアクリレートに基づく重合単位であることがより好ましい。

#### 【0010】

前記重合単位 (c') がイタコン酸に基づく重合単位 (カルボキシ基の一部または全部がアンモニウム塩および有機アミン塩からなる群から選ばれる 1 種以上の塩を形成していてもよい。) であることが好ましい。

前記含フッ素重合体の質量平均分子量が 5,000 ~ 100,000 であることが好ましい。

#### 【0011】

本発明は、本発明の含フッ素共重合体と水性媒体とを含む耐水耐油剤組成物を提供する。

本発明の耐水耐油剤組成物は、前記含フッ素共重合体と水性媒体を含み、該水性媒体に含まれる揮発性有機溶媒の含有量が 1 質量% 以下であり、前記重合単位 (c') においてカルボキシ基の一部または全部がアルカリ金属塩、アンモニウム塩、および有機アミン塩からなる群から選ばれる 1 種以上の塩を形成していることが好ましい。

10

20

30

40

50

前記重合単位 ( c ' ) においてカルボキシ基の一部または全部がアンモニア、ジエタノールアミン、トリス ( ヒドロキシメチル ) アミノメタンおよび 2 - アミノ - 2 - メチル - 1 - プロパノールからなる群から選ばれる 1 種以上と塩を形成していることがより好ましい。

【 0 0 1 2 】

また、本発明は、本発明の耐水耐油剤組成物で処理した加工物品を提供する。

【 0 0 1 3 】

本発明は、前記単量体 ( a ) の 4 0 ~ 9 8 質量 %、前記単量体 ( b ) の 1 ~ 5 0 質量 %、および前記単量体 ( c ) の 1 ~ 1 0 質量 % を含む単量体混合物を重合させる工程を有することを特徴とする含フッ素共重合体の製造方法を提供する。

10

前記単量体混合物が、前記単量体 ( a ) の 4 0 ~ 9 7 . 9 質量 %、前記単量体 ( b ) の 1 ~ 5 0 質量 %、前記単量体 ( c ) の 1 ~ 1 0 質量 %、および前記単量体 ( d ) の 0 . 1 ~ 1 0 質量 % を含むことが好ましい。

【 0 0 1 4 】

本発明は、本発明の含フッ素共重合体の製造方法で得られた含フッ素共重合体を、アンモニア、ジエタノールアミン、トリス ( ヒドロキシメチル ) アミノメタンおよび 2 - アミノ - 2 - メチル - 1 - プロパノールからなる群から選ばれる 1 種以上と反応させて、該含フッ素共重合体のカルボキシ基の一部または全部を塩化する塩化工程、および該塩化工程を経た含フッ素共重合体を水性媒体に分散させる工程を有する耐水耐油剤組成物の製造方法である。

20

【 発明の効果 】

【 0 0 1 5 】

本発明によれば、ペルフルオロアルキル基が短鎖でありながら、優れた耐水性、耐油性を発揮できる含フッ素共重合体を得られ、該含フッ素共重合体を含む本発明の耐水耐油剤組成物を用いて処理することにより、優れた耐水性、耐油性を有する加工物品が得られる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 6 】

本明細書においては、アクリレートおよびメタクリレートを総称して ( メタ ) アクリレートと記す。 ( メタ ) アクリロイル基等についても同様に記す。

30

< 含フッ素共重合体 >

本発明で用いられる含フッ素共重合体 ( 以下、含フッ素共重合体 ( A ) という。 ) は、単量体 ( a ) に基づく重合単位 ( a ' )、単量体 ( b ) に基づく重合単位 ( b ' )、および単量体 ( c ) に基づく重合単位 ( c ' ) を必須の重合単位として含有する。

【 0 0 1 7 】

< 単量体 ( a ) ・重合単位 ( a ' ) >

単量体 ( a ) は、 ( Z - Y )<sub>n</sub> X で表される化合物である。重合単位 ( a ' ) は、単量体 ( a ) の重合性不飽和基の二重結合が開裂して形成される重合単位である。

【 0 0 1 8 】

40

( Z - Y )<sub>n</sub> X における Z は、炭素数 1 ~ 6 の R<sup>F</sup> 基または C<sub>m</sub> F<sub>2m+1</sub> O ( C F W C F<sub>2</sub> O )<sub>d</sub> C F K - ( m は 1 ~ 6 の整数。 d は 1 ~ 4 の整数。 W、K はそれぞれ独立にフッ素原子または - C F<sub>3</sub> 。 ) で表される 1 価の基である。Z としては、炭素数 1 ~ 6 の R<sup>F</sup> 基が好ましく、F ( C F<sub>2</sub> )<sub>2</sub> -、F ( C F<sub>2</sub> )<sub>3</sub> -、F ( C F<sub>2</sub> )<sub>4</sub> -、F ( C F<sub>2</sub> )<sub>5</sub> -、F ( C F<sub>2</sub> )<sub>6</sub> -、( C F<sub>3</sub> )<sub>2</sub> C F ( C F<sub>2</sub> )<sub>2</sub> - 等がより好ましい。また、Z としては、炭素数 3 ~ 6 の R<sup>F</sup> 基がより好ましく、F ( C F<sub>2</sub> )<sub>4</sub> -、F ( C F<sub>2</sub> )<sub>5</sub> -、F ( C F<sub>2</sub> )<sub>6</sub> - 等がさらに好ましい。

【 0 0 1 9 】

Y は、フッ素原子を含まない 2 価の有機基または単結合である。Y はフッ素原子を含まない 2 価の有機基が好ましい。Y は、- R<sup>M</sup> - T - R<sup>N</sup> - で表される 2 価の基がより好ま

50

しい。式中、 $R^M$ 、及び $R^N$ はそれぞれ独立して、単結合、または1個以上のエーテル性の酸素原子を含んでいてもよい炭素数1~22の飽和または不飽和の炭化水素基を示す。Tは単結合、 $-OCONH-$ 、 $-CONH-$ 、 $-SO_2NH-$ 、 $-SO_2NR'-$  ( $R'$ は炭素数1~6のアルキル基)または $-NHCONH-$ を示す。

Yとしての上記 $-R^M-T-R^N-$ は、炭素数1~11のアルキレン基、 $-CH=CHCH_2-$ 、 $-(CH_2CHR''O)_jCH_2CH_2-$  ( $j$ は1~10の整数、 $R''$ は水素原子またはメチル基を示す。)、 $-C_2H_4OCONHC_2H_4-$ 、 $-C_2H_4OCCOC_2H_4-$ 、または $-COOC_2H_4-$ が好ましく、炭素数1~11のアルキレン基がより好ましく、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2)_{11}-$ または $-CH_2CH_2CH(CH_3)-$ がさらに好ましい。

10

## 【0020】

nは1または2である。

Xは、重合性不飽和基であって、nが1の場合は $-CR=CH_2$ 、 $-COOCR=CH_2$ 、 $-OCCR=CH_2$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CR=CH_2$ または $-OCH=CH_2$ であり、nが2の場合は $-CH[-(CH_2)_pCR=CH_2]-$ 、 $-CH[-(CH_2)_pCOOCR=CH_2]-$ 、 $-CH[-(CH_2)_pOCCR=CH_2]-$ 、または $-OCOCH=CHCOO-$  ( $R$ は水素原子、メチル基またはハロゲン原子であり、 $CH$ はフェニレン基であり、 $p$ は0~4の整数である。)である。nが2のとき、1分子内に存在する2つの $(Z-Y)$ は互いに同じでもよく、異なってもよい。

Xとしては、 $-OCCR=CH_2$ または $-OCOCH=CHCOO-$ が好ましく、溶媒に対する溶解性に優れ、乳化重合が容易に行える点で、 $-OCCR=CH_2$ がより好ましい。Rとしては、重合性に優れることから、水素原子、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子等)またはメチル基が好ましい。

20

## 【0021】

単量体(a)として、前記Zが炭素数1~6、より好ましくは炭素数3~6のペルフルオロアルキル基であり、前記Yがフッ素原子を含まない2価の有機基であり、かつ前記nが1でXが $-OCCR=CH_2$ 、またはnが2でXが $-OCOCH=CHCOO-$ であるものが好ましい。Rは水素原子、メチル基またはハロゲン原子が好ましい。

特に $F(CF_2)_sY^1OCCR=CH_2$  ( $s$ は1~6の整数、より好ましくは3~6の整数。Rは水素原子、メチル基またはハロゲン原子。Y<sup>1</sup>は炭素数1~10のアルキレン基。)で表される化合物が好ましい。

30

単量体(a)の好ましい具体例としては、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオロオクチルメタクリレート、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオロオクチルアクリレート、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシルメタクリレート等が好ましい。

単量体(a)は1種を用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

## 【0022】

<単量体(b)・重合単位(b')>

単量体(b)は $CH_2=CR^1-G-(R^2O)_q-R^3$ で表される化合物である。重合単位(b')は単量体(b)のエチレン性二重結合が開裂して形成される重合単位である。

40

$R^1$ は、水素原子またはメチル基であり、 $R^2$ は炭素数2~4のアルキレン基または水素原子の一部または全部が水酸基で置換された炭素数2~3のアルキレン基であり、 $R^3$ は水素原子、メチル基、(メタ)アクリロイル基またはアリル基である。

一分子中に炭素数が互いに異なる2種以上のアルキレン基が含まれていてもよい。

単量体(b)において、 $-(R^2O)_q-$ として炭素数が互いに異なる2種以上のアルキレン基が含まれる場合には、それらの繰り返し単位の配列は、ブロック状でもよくランダム状でもよい。qは1~10の整数であり、1~9が好ましく、1~4がより好ましい。

Gは $-COO(CH_2)_r-$ または $-COO(CH_2)_t-NHCOO-$  ( $r$ は0~4

50

の整数、 $t$  は 1 ~ 4 の整数。) である。

単量体 (  $b$  ) は 1 種を用いてもよく、2 種以上を用いてもよい。

【 0 0 2 3 】

$R^3$  としては水素原子または (メタ) アクリロイル基が好ましく、水素原子がより好ましい。 $R^2$  としては炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基が好ましく、 $G$  としては  $-COO(CH_2)_r-$  ( $r$  は 0 ~ 4 の整数。) が好ましい。 $R^3$  が (メタ) アクリロイル基である場合は、含フッ素共重合体が 3 次元の網目構造となりやすく、含フッ素共重合体が基材に強固に密着し、耐久性に優れる。単量体 (  $b$  ) として、 $R^3$  が (メタ) アクリロイル基である化合物と  $R^3$  が水素原子である化合物を併用してもよい。

【 0 0 2 4 】

単量体 (  $b$  ) としては、

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、  
 2 - ヒドロキシブチル (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、  
 ポリオキシエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、  
 ポリオキシプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、  
 メトキシポリオキシエチレングリコール (メタ) アクリレート、  
 トリオキシエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、  
 テトラオキシエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、  
 ポリオキシエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、  
 アクリロイルオキシポリオキシエチレングリコールメタアクリレート、  
 2 - ヒドロキシ - 3 - アクリロイルオキシプロピル (メタ) アクリレート、  
 ポリ (オキシプロピレン - オキシブチレン) グリコールジ (メタ) アクリレート、  
 ポリ (オキシエチレン - オキシプロピレン) グリコールジ (メタ) アクリレート、  
 ポリ (オキシエチレン - オキシブチレン) グリコールジ (メタ) アクリレート等が好ましい。

これらのうちで、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート ( H E M A ) が特に好ましい。複数を併用する場合には、重合性と重合安定性の観点から 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート ( H E M A ) とトリエチレングリコールジメタクリレート ( T E D M A ) を併用することが特に好ましい。

【 0 0 2 5 】

< 単量体 (  $c$  ) ・ 重合単位 (  $c'$  ) >

単量体 (  $c$  ) は、 $CH_2 = C(COOH) - Q - COOH$  で表される化合物である。重合単位 (  $c'$  ) は単量体 (  $c$  ) のエチレン性二重結合が開裂して形成される重合単位である。

式中、 $Q$  は炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基、または水素原子の一部または全部が水酸基で置換された炭素数 2 ~ 3 のアルキレン基である。

単量体 (  $c$  ) は、 $CH_2 = C(COOH) - CH_2 - COOH$  (イタコン酸)、または  $CH_2 = C(COOH) - CH_2CH_2 - COOH$  が好ましく、イタコン酸がより好ましい。

単量体 (  $c$  ) は 1 種を用いてもよく、2 種以上を用いてもよい。

【 0 0 2 6 】

重合単位 (  $c'$  ) において、カルボキシ基の一部または全部がアンモニウム塩および有機アミン塩からなる群から選ばれる 1 種以上の塩を形成していてもよい。これらの塩が形成されることにより、含フッ素共重合体 (  $A$  ) の水性媒体への分散性が向上する点で好ましい。かかる効果を得るうえでは、重合単位 (  $c'$  ) におけるカルボキシ基の 80 モル% 以上が塩を形成していることが好ましく、全部が塩を形成していることがより好ましい。これらの塩はカルボキシ基と塩基とを反応させることにより形成できる。

アンモニウム塩の形成に用いられる塩基はアンモニアが好ましい。

有機アミン塩の形成に用いられる塩基（有機アミン）としては、炭素数が1～4のアルキル基を有する、モノアルキルアミン、ジアルキルアミン、トリアルキルアミン；アルキル基の水素が水酸基に置換された炭素数1～4のアルカノール基を有する、モノアルカノールアミン、ジアルカノールアミン、トリアルカノールアミン；アミノ酸等が挙げられる。具体的に、安全性や入手性の面から好ましいものとしては、トリエチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール、ビス（ヒドロキシメチル）メチルアミノメタン、トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン、リジン、アルギニン等が挙げられる。これらのうちでも、ジエタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン等がより好ましい。

10

特に、重合単位（c'）におけるカルボキシ基の一部または全部がアンモニア、ジエタノールアミン、トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタンおよび2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールからなる群から選ばれる1種以上と塩を形成していることが好ましい。

#### 【0027】

これらの塩は、含フッ素共重合体（A）を水性媒体に分散させる際に形成されていればよく、塩を形成する時期は限定されない。例えば、単量体（c）としてカルボキシ基の一部または全部が塩を形成しているものを用い、共重合後も該塩が維持されるようにしてもよく、または単量体（c）を共重合させた後に塩を形成してもよく、これらの両方を組み合わせてもよい。製造容易性の点で単量体（c）を共重合させた後に塩を形成することが好ましい。

20

#### 【0028】

<単量体（d）・重合単位（d'）>

含フッ素共重合体（A）は、さらに下記単量体（d）に基づく重合単位（d'）を含むことが好ましい。

単量体（d）は前記単量体（a）、（b）および（c）と共重合可能な単量体であって、カルボキシ基、イソシアネート基、ブロックされたイソシアネート基、ウレタン結合、アルコキシシリル基、エポキシ基、N-メチロール基、およびN-アルコキシメチル基からなる群から選ばれる一種以上の官能基を有し、ポリフルオロアルキル基を有しない単量体である。

30

単量体（a）、（b）または（c）に含まれる単量体は、単量体（d）に含まれないものとする。

重合単位（d'）は単量体（d）の重合性二重結合が開裂して形成される重合単位である。

#### 【0029】

単量体（d）としては、以下の化合物が好ましく挙げられる。

カルボキシ基を有する化合物：

アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸。

イソシアネート基を有する化合物：

2-イソシアネートエチル（メタ）アクリレート、3-イソシアネートプロピル（メタ）アクリレート、4-イソシアネートブチル（メタ）アクリレート。

40

ブロック化されたイソシアネート基を有する化合物：

2-イソシアネートエチル（メタ）アクリレートの2-ブタノンオキシム付加体、2-イソシアネートエチル（メタ）アクリレートのピラゾール付加体、2-イソシアネートエチル（メタ）アクリレートの3,5-ジメチルピラゾール付加体、2-イソシアネートエチル（メタ）アクリレートの3-メチルピラゾール付加体、2-イソシアネートエチル（メタ）アクリレートの-カプロラクタム付加体、3-イソシアネートプロピル（メタ）アクリレートの2-ブタノンオキシム付加体、3-イソシアネートプロピル（メタ）アクリレートのピラゾール付加体、3-イソシアネートプロピル（メタ）アクリレートの3,

50

5 - ジメチルピラゾール付加体、3 - イソシアネートプロピル(メタ)アクリレートの3 - メチルピラゾール付加体、3 - イソシアネートプロピル(メタ)アクリレートの - カプロラクタム付加体、4 - イソシアネートブチル(メタ)アクリレートの2 - ブタノンオキシム付加体、4 - イソシアネートブチル(メタ)アクリレートのピラゾール付加体、4 - イソシアネートブチル(メタ)アクリレートの3, 5 - ジメチルピラゾール付加体、4 - イソシアネートブチル(メタ)アクリレートの3 - メチルピラゾール付加体、4 - イソシアネートブチル(メタ)アクリレートの - カプロラクタム付加体。

【0030】

ウレタン結合を有する化合物：

トリアリルイソシアヌレート、3 - フェノキシ - 2 - ヒドロキシプロピルアクリレートのトリレンジイソシアネート付加物、3 - フェノキシ - 2 - ヒドロキシプロピルアクリレートのヘキサメチレンジイソシアネート付加物、ペンタエリスリトールトリアクリレートのヘキサメチレンジイソシアネート付加物。

10

【0031】

アルコキシシリル化合物：

$CH_2 = CR^5 - D - E - SiR^aR^bR^c$  (ただし、Dは - OCO - 、 - COO - または単結合、Eは炭素数1 ~ 4のアルキレン基、 $R^a$ 、 $R^b$ 、及び $R^c$ はそれぞれ独立に、炭素数1 ~ 6のアルキル基または炭素数1 ~ 6のアルコキシ基、 $R^5$ は水素原子またはメチル基を示す。) で表される化合物であり、具体例としては、3 - メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、3 - メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3 - メタクリロイルオキシプロピルジエトキシエチルシラン、ビニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

20

【0032】

エポキシ基を有する化合物：

グリシジル(メタ)アクリレート、ポリオキシアルキレングリコールモノグリシジルエーテル(メタ)アクリレート。

N - メチロール基またはN - アルコキシメチル基を有する化合物：

N - メチロール(メタ)アクリルアミド、N - メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N - エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N - ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド。

【0033】

単量体(d)は、2種以上を用いてもよい。含フッ素共重合体(A)が単量体(d)に基づく重合単位(d')を含むと、洗浄や磨耗に対する耐久性が優れ、撥水性に優れる。

特に耐水、耐油性能とラテックス安定性の両立の点で、単量体(d)としてカルボキシ基を有する化合物を用いることが好ましく、アクリル酸、メタクリル酸が好ましい。

【0034】

<他の単量体>

本発明においては、含フッ素共重合体(A)の基材への密着性、接着性やコストの観点から、含フッ素共重合体(A)がさらに、単量体(a)、(b)および(c)と共重合可能である、上記単量体(a)、(b)、(c)および(d)以外の単量体(他の単量体ともいう)に基づく重合単位を含んでもよい。

40

【0035】

他の単量体としては、エチレン、塩化ビニリデン、塩化ビニル、フッ化ビニリデン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、イソブタン酸ビニル、イソデカン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、セチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、2 - クロロエチルビニルエーテル、スチレン、 - メチルスチレン、p - メチルスチレン、(メタ)アクリルアミド、N, N - ジメチル(メタ)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、ビニルアルキルケトン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、ベンジル(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、酢酸アリル、N - ビニルカルバゾール、マレイミド、N - メチルマレイミド等が好ましく挙げられる。

50

他の単量体としては、塩化ビニル、酢酸ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエンがさらに好ましく、耐水耐油剤組成物が造膜性を改善しバリア性を高めることが期待できる。

【0036】

含フッ素共重合体(A)は、

単量体(a)として3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリデカフルオロオクチルメタクリレート、および3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロオヘキシルメタクリレートから選ばれる1種以上、

単量体(b)としてジオキシエチレングリコールモノ(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、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、およびテトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレートから選ばれる1種以上、

単量体(c)としてイタコン酸(上記塩を形成していてもよい)から選ばれる1種以上を用いて重合させた含フッ素共重合体(A)が好ましい。

【0037】

含フッ素共重合体(A)は、単量体(a)に基づく重合単位(a')の40~98質量%、単量体(b)に基づく重合単位(b')の1~50質量%、および単量体(c)に基づく重合単位(c')の1~10質量%を含む。

各重合単位の含有量のより好ましい範囲は、重合単位(a')は60~84質量%、重合単位(b')は5~34質量%、および重合単位(c')は2~6質量%である。

含フッ素共重合体(A)における他の単量体に基づく重合単位の割合は、30質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましい。

上記範囲であると、含フッ素共重合体(A)を用いて加工処理された紙、不織布、カーペット、合成・人工皮革もしくは天然皮革物品繊維等の加工物品において、耐油性、耐水性および耐アルコール性に優れる。

【0038】

含フッ素共重合体(A)が単量体(d)に基づく重合単位(d')を含む場合、該重合単位(d')の含有割合は0.1~10質量%の範囲である。

重合単位(d')の含有量が0.1質量未満であると添加の効果が十分に発現せず、10質量%を超えると耐油性の点で好ましくない。

この場合の重合単位(a')~(c')の各含有量の好ましい範囲は、重合単位(a')が40~97.9質量%、重合単位(b')が1~50質量%、重合単位(c')が1~10質量%である。より好ましい範囲は、重合単位(a')が70~90質量%、重合単位(b')が2~20質量%、重合単位(c')が1~10質量%、重合単位(d')が0.2~5質量%である。

本発明における各重合単位の含有割合は、含フッ素共重合体(A)における重合開始剤および連鎖移動剤由来の重合単位の質量を0(ゼロ)とみなして、各単量体の仕込み量から求められる値である。

【0039】

含フッ素共重合体(A)の質量平均分子量(Mw)は5,000~100,000が好ましく、20,000~90,000がより好ましい。該質量平均分子量が上記範囲の下限値以上であると耐水性および耐油性に優れ、上限値以下であると造膜性や液安定性に優れる。

本明細書における含フッ素共重合体(A)の質量平均分子量は、標準ポリメチルメタア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ーで測定することによって得られるポリメチルメタアクリレート換算分子量である。

【0040】

<含フッ素共重合体の製造方法>

含フッ素共重合体(A)は、公知の方法を用いて、溶媒中で重合反応を行うことにより得られる。具体的には、上記単量体(a)、(b)、(c)ならびに必要なに応じて単量体(d)、および他の単量体を含む単量体混合物を溶媒中で重合させる工程を経て含フッ素

10

20

30

40

50

共重合体(A)が得られる。溶液重合でもよく、乳化重合でもよいが、重合安定性の点から溶液重合が好ましい。

【0041】

溶媒としては、特に限定なく用いることができ、例えば下記に挙げる有機溶媒を用いることができる。ケトン(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等)、アルコール(イソプロピルアルコール等)、ジアセトンアルコール、エステル(酢酸エチル、酢酸ブチル等)、エーテル(ジイソプロピルエーテル等)、脂肪族炭化水素または芳香族炭化水素化合物、ハロゲン化炭化水素(パークロロエチレン、トリクロロ-1,1,1-エタン、トリクロロトリフルオロエタン、ジクロロペンタフルオロプロパン等)、ジメチルホルムアミド、N-メチル-ピロリドン-2、ブチロアセトン、ジメチルスルホキシド(DMSO)、グリコールエーテルおよびその誘導体等が好ましく用いられる。

10

【0042】

含フッ素共重合体(A)が水性媒体中に分散されている耐水耐油剤組成物(水性分散体ともいう。)を得ようとする場合は、重合反応後の工程における作業性を考慮して、重合工程において比較的低温の有機溶媒または水と共沸組成を形成する有機溶媒を用いることが好ましい。

前記比較的低温の有機溶媒は、 $1 \times 10^5$  Paにおける沸点(以下、単に「沸点」という。)が80以下であるものが好ましく、具体的にはアセトン、メタノール等が挙げられる。

前記水と共沸組成を形成する有機溶媒としては、2-プロピルアルコール、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、またはこれらの混合溶媒が好ましい。

20

含フッ素共重合体を得る重合反応において、仕込み原料の全部(重合溶媒も含む)を100質量%とするときの、単量体の合計の割合(濃度)は5~60質量%が好ましく、10~40質量%がより好ましい。

【0043】

含フッ素共重合体を得る重合反応においては、重合開始剤を用いるのが好ましい。重合開始剤としては、過硫酸アンモニウム;過硫酸カリウム;ベンジルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、スクシニルパーオキシド、tert-ブチルパービバレート等の過酸化物;アゾ化合物等が好ましい。溶媒中の重合開始剤の濃度は単量体の合計量100質量部に対して0.1~1.5質量部が好ましい。

30

【0044】

好ましい重合開始剤の例としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、4,4'-アゾビス(4-シアノヴァレリックアシッド)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(2-シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス{2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}等が好ましく、過硫酸アンモニウム、ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、4,4'-アゾビス(4-シアノヴァレリックアシッド)等がより好ましい。

40

【0045】

含フッ素共重合体(A)の重合度(分子量)を調節する場合には、重合反応において連鎖移動剤を用いることが好ましい。連鎖移動剤としては、アルキルメルカプタン(tert-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、ステアリルメルカプタン等)、アミノエタンチオール、メルカプトエタノール、チオグリコール酸、2-メルカプトプロピオン酸、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン等が好ましく挙げられる。連鎖移動剤の使用量は、重合反応における単量体の合計量100質量部に対して0.05~

50

1 質量部が好ましい。

【0046】

重合反応における反応温度は、室温から反応混合物の沸点までの範囲が好ましく、重合開始剤を効率よく使う観点から、重合開始剤の半減期温度以上が好ましく、30～90がより好ましい。

重合反応により共重合体を得た後、塩基を加えて、該共重合体中のカルボン酸基と塩を形成させる塩化工程を行うことが好ましい。該塩基は、重合単位(c')におけるカルボキシ基の塩化に用いられる上記塩基と同様のものを用いることができる。共重合体中のカルボン酸基が塩を形成していると、該カルボン酸基の安定性が向上し、また含フッ素共重合体(A)の水性媒体への分散性が向上する。

10

【0047】

<耐水耐油剤組成物>

本発明の含フッ素共重合体(A)は、基材に耐水耐油性を付与する耐水耐油剤として好適に使用できる。含フッ素共重合体(A)を基材に適用する際には、含フッ素共重合体(A)と水性媒体を含む耐水耐油剤組成物の形態で用いることが好ましい。

すなわち、本発明の耐水耐油剤組成物は、含フッ素共重合体(A)と水性媒体を含む。その他に添加剤等を含有していてもよい。

本発明の耐水耐油剤組成物は、含フッ素共重合体(A)と水性媒体を含み、揮発性有機溶媒の含有量が1質量%以下である水性分散体の形態であることが好ましい。

本発明における揮発性有機溶媒とは、常温で保存したときに揮発する有機溶媒を意味しており、具体的には沸点が100以下である有機溶媒である。なお、水と共沸混合物を形成する溶媒は該揮発性有機溶媒には含まれないものとする。

20

水性媒体は、水を含み、揮発性有機溶媒の含有量が1質量%以下である液体であればよく、具体的には水または水を含む共沸混合物が好ましい。

水性媒体としては、取り扱い性および安全衛生の観点から、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、およびダイアセトンアルコールからなる群から選ばれる1種以上と水との混合物、または水が好ましい。

【0048】

水性分散体の形態の耐水耐油剤組成物は、上記重合反応後に、水性媒体を加えて含フッ素共重合体を分散させ、必要に応じて重合時に用いた有機溶媒を除去する処理を行うことにより製造できる。

30

重合反応は、前記単量体混合物を、前記沸点が80以下の有機溶媒または水との共沸組成を有する有機溶媒中で重合する方法で行うことが好ましい。

耐水耐油剤組成物が水性媒体を含む場合は、重合単位(c')におけるカルボキシ基の一部または全部が前記塩を形成していることが好ましい。したがって、重合後に、必要に応じて前記塩基を添加し、該塩基と含フッ素共重合体中のカルボキシ基とを反応させて塩を形成させる塩化工程を行う。次いで、塩化工程を経てカルボキシ基が塩化された共重合体を水性媒体に分散させる。

カルボキシ基を塩化するための塩基と水性媒体を同時に加え、塩を形成する反応(塩化工程)を進行させつつ、含フッ素共重合体を水性媒体に分散させてもよい。

40

その後、必要に応じて有機溶媒を除去する。有機溶媒の除去は、例えばストリッピング(揮散)処理により行う。

水性分散体の形態の耐水耐油剤組成物において、揮発性有機溶媒の含有量は1質量%以下であればよく、ゼロが最も好ましい。

【0049】

水性分散体の形態の耐水耐油剤組成物において、含フッ素共重合体(A)の水分散粒子の一次粒子における平均粒子径は100nm以下が好ましく、50nm以下がより好ましい。粒子径が50nm以下であると、該耐水耐油剤組成物を各種基材に適用する際に、多くの含フッ素共重合体(A)を基材の内部まで均一に担持しやすく、これにより耐水耐油

50

性等の性能が向上し、耐久性の向上効果が得られる。例えば、内添法（紙の原料であるパルプの段階で耐水耐油剤組成物を混合する方法）で紙の耐水耐油処理を行う場合や、皮革の含浸加工を行う場合に有効である。

【0050】

耐水耐油剤組成物における含フッ素共重合体（A）の固形分濃度は、1～50質量％が好ましく、10～30質量％がより好ましい。

また、耐水耐油剤組成物を実際に基材に加工処理する際の固形分濃度は、基材、処理方法等により適宜選択すればよい。例えば、固形分濃度は0.005～10質量％が好ましく、0.01～5質量％がより好ましい。

【0051】

耐水耐油剤組成物には、基材との接着性を向上させるための糊剤、樹脂、架橋剤、その触媒等が含まれていてもよい。

該糊剤としては、例えばヒドロキシエチル化デンプン、カチオン化デンプン、両性デンプン、酸化デンプン、リン酸化デンプン、酵素変性デンプン等が挙げられる。

該樹脂としては、例えばポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニルラテックス、ポリビニルアルコール、ポリアミドアミンエピクロロヒドリン変性体樹脂、N-ビニルホルムアミド-ビニルアミン共重合体等が挙げられる。

該架橋剤としては、例えば尿素またはメラミンホルムアルデヒドの縮合物または予備縮合物、メチロール-ジヒドロキシエチレン-尿素およびその誘導体、ポリアミドアミンエピクロロヒドリン変性体樹脂、ウロン、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、これらの重合体等が好ましく挙げられる。

触媒としては、塩化アンモニウム、アルカノールアミン塩、酢酸ジルコニウム塩が好ましく挙げられる。

【0052】

また、本発明の耐水耐油剤組成物には、各種添加剤が含まれてもよい。該添加剤としては、例えばタルク、カオリン、炭酸カルシウム、二酸化チタン等の有機または無機充填材；デキストリン等の支持剤；保剤；凝集剤；緩衝剤；殺菌剤；殺生物剤；金属イオン封鎖剤；ASA（無水アルケニルコハク酸）、AKD（アルキルケテンダイマー）等の疎水化剤；等が好ましく挙げられる。

【0053】

<加工物品>

本発明の加工物品は、基材を耐水耐油剤組成物で処理したものである。

基材は、特に限定されないが、例えば紙、板紙、不織布、カーペット、人工・合成皮革、天然皮革等が挙げられる。

また、シリカ、アルミナ、タルク、セリシン、樹脂パウダー等の無機、有機の粉体を耐水耐油剤組成物で処理し、これらの粉体を担持媒体として他の基材に耐水耐油性を付与する等の応用もできる。

【0054】

耐水耐油剤組成物で基材を処理する方法は、耐水耐油組成物を基材に付着できる方法であればよく特に限定されない。例えばスプレー、ブラッシング、パディング、サイズプレス、メタリングサイズプレス、フィルムプレス、グラビア、フレキソ、ローラー、ローターダンプニング、フォーム等により基材に塗布、含浸等させる方法が好ましい。塗布、含浸後は、室温またはそれ以上の温度で乾燥し、必要な場合には熱処理を施すことが好ましい。乾燥、熱処理等を行うことで、より優れた耐油性、耐水性を発現できる。

【0055】

特に、耐水耐油剤組成物を紙、板紙および不織布などの処理に用いる場合には、パルプまたは繊維ファイバーに直接耐水耐油剤組成物を適用した後にシートを形成する内添法や、一般にウェットエンドまたは湿式加工方法等と呼ばれる方法で加工処理することもでき

10

20

30

40

50

る。

また、パルプスラリーなどの繊維系原料から直接紙製容器を成型するパルプモールドにおいての内添使用も可能である。

【0056】

耐水耐油剤組成物を紙、板紙の内添またはウェットエンドで使用する際には、定着剤あるいは歩留まり向上剤としてカチオン系樹脂やカチオン化デンプンを使用することが好ましい。

カチオン系樹脂としては、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ポリアリルアミン、ポリビニルアミン、ポリエチレンイミン、ポリアミドポリアミンおよびそのエピクロロヒドリン変性体、アクリルアミド - アリルアミン共重合体、アクリルアミド - ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート共重合体、アクリルアミド - ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート共重合体、アクリルアミド - 4級化ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート共重合体、アクリルアミド - 4級化ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート共重合体、N - ビニルホルムアミド - ビニルアミン共重合体などから選ばれる1種類以上が使用できる。

【0057】

本発明の含フッ素共重合体(A)は、炭素数1~6のペルフルオロアルキル基を有する単量体(a)と、上記単量体(b)と、上記 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{COOH}) - \text{Q} - \text{COOH}$ で表される特定の単量体(c)を組み合わせて合成された共重合体であり、後述の実施例に示されるように、これを含有する本発明の耐水耐油剤組成物で基材を処理することにより、単量体(a)のペルフルオロアルキル基が従来よりも短鎖であるにもかかわらず、基材に良好な耐水耐油性を付与できる。

特に、単量体(c)を用いない場合(例えば後述の調製例14、製造例14)に比べて、耐水耐油性が向上することから、単量体(c)が含フッ素共重合体(A)の耐水耐油性の発現に寄与していることがわかる。その理由は明らかではないが、単量体(c)はジカルボン酸構造を有し、かつ一方が反応性の高い1級のカルボキシル基であることから、極性官能基を有する基材へ効率的に吸着されることが一因と予測される。

【実施例】

【0058】

以下に実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定して解釈されるものではない。以下において「%」は特に断りのない限り「質量%」である。

性能評価は、以下の方法で行った。

[耐油性：キット試験]

TAPPI T559cm-02法に準じた下記の方法でキット試験を行った。試験には、ひまし油、トルエンおよびノルマルヘプタンを表1に示す体積比で混合したキット溶液を使用した。試験の結果はキット番号で表し、数字が大きい方が耐油性に優れる。

キット試験は、試験紙の耐油性の傾向をごく短時間(15秒間)で知ることができ、紙の耐油性の評価に広く用いられている。この評価結果は、紙の表面の表面張力に対する指標としての意味を持つ。

【0059】

まず試験紙を、汚れのない平らな黒色の表面に置き、キット番号12の混合溶液(キット溶液)の1滴を13mmの高さから試験紙上に滴下した。滴下した15秒後(接触時間：15秒間)、清潔な吸取り紙で滴下した混合溶液を除去し、混合溶液が接触した紙の表面を目視で観察した。表面の色が濃くなっていたら、キット番号11の混合溶液で同様の操作を行い、表面の色が濃くならないキット番号まで、キット番号を順次小さくしながら同様の操作を繰り返した。表面の色が濃くならない最初の(最も大きい)キット番号で耐油性は評価する。

【0060】

10

20

30

40

【表 1】

キット番号	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

20

## 【0061】

## 〔食用油試験〕

より現実的な使用条件における評価を充分に行うために、各種市販食用油に対する耐性を評価した。

3 cm × 3 cm の試験紙を用い、一方の対角線に沿って折り目をつけ、もう一方の対角線については逆向きに第 2 の折り目をつけた。折り目の交点部分に食用油の約 0.5 mL を滴下し、環境試験機に入れて 40%、10% RH、または 40%、80% RH の 2 通りの条件でそれぞれ 1 時間保持した。環境試験機から取り出した後、試験紙から食用油を除去し、目視により食用油の試験紙への染み具合を観察した。

30

染みた痕跡のないものを○、ところどころしみた痕跡の残るものを△、食用油と接触した形状以上に染みが残るものを×として 3 段階で評価した。

食用油には、大豆油（試薬、一級、純正化学社製）、リセッタ（商品名、日清オイリオ社製）、エコナ（商品名、花王社製）を使用した。

## 【0062】

## 〔耐水性：耐エタノール・耐水試験〕

より現実的な使用条件における耐水性の評価を行うために、下記の方法で耐エタノール・耐水試験を行った。

40

WSP-80.8(05) の撥アルコール試験に準じ、表 2 の混合比（質量%）でエタノールと水を混合した混合溶液（テスト液）を用いて評価を行った。ただし、液滴滴下後、評価までの保持時間（接触時間）はキット試験と同様の 15 秒とした。

まず試験紙を、汚れのない平らな透明ガラスの表面に置き、Rating 番号 0 のテスト液をピペットで直径約 5 mm の大きさで試験紙上に置く。15 秒後、浸透の有無を確認し、浸透がなければ次に大きい Rating 番号のテスト液滴を同様に試験紙上に置く。これを繰り返し、浸透しない最も大きい Rating 番号を評価結果とする。

本試験によれば、水（Rating 番号 0）およびエタノール水溶液（Rating 番号 1～10）に対する耐性が評価できる。エタノールは水よりも紙に浸透し易いため、評価結果の Rating 番号が大きいほど、耐水性が優れていることを示す。また評価結果

50

の Rating 番号が大きいほど各種エタノール含有食品やエタノール系消毒液に対する耐性が高いことを示す。

【 0 0 6 3 】

【 表 2 】

Rating	エタノール／水混合比 (質量%)	
	エタノール	水
0	0	100
1	10	90
2	20	80
3	30	70
4	40	60
5	50	50
6	60	40
7	70	30
8	80	20
9	90	10
10	100	0

10

20

【 0 0 6 4 】

[ 分散液安定性評価 ]

含フッ素共重合体の水分散液 (水性分散体) の安定性を確認した。まず固形分濃度が 20 質量% となるように調製した水分散液を 110 ml の透明ガラス製サンプル瓶に入れて 3 日間、室温にて静置し沈降や凝集の有無を目視にて確認した。沈降、凝集の無いものを ++、わずかに沈降、凝集のあるものを +、凝集、沈降が多いものを - として評価した。

30

【 0 0 6 5 】

[ 含フッ素共重合体の調製 ]

以下の調製例 1、2 では、表 3 に示す配合で含フッ素共重合体を調製した。表 3 に示す配合量の単位は、単量体の合計量を 100 質量部とするときの割合 (質量部) である。

< 調製例 1 >

容量約 120 ml のガラス製アンプル容器に、単量体 (a) として 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8 - トリデカフルオロオクチルメタクリレート (以下、C6FMA という。) (純度 99.6%)、単量体 (b) として 2 - ヒドロキシエチルメタアクリレート (以下、HEMA という。)、および単量体 (c) としてイタコン酸 (以下、IA という。) を表に示す配合 (単量体合計 17.5 g) で仕込むとともに、溶媒としてアセトン 52.5 g、および重合開始剤としてアセトンで 10% に希釈したジメチル 2, 2' - アゾビス (2 - メチルプロピオネート) (以下、AZMP という。) の 1.8 g を仕込み、窒素置換を 3 回繰り返し、容器をゴム栓で密封した。これを、水温 65 度に加熱した振とう恒温槽に装着し、振とう回数を毎分 110 回にセットして 24 時間重合を行い、固形分濃度 25% の淡黄色溶液 (共重合体のアセトン溶液) を得た。得られた含フッ素共重合体の分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィーで調べたところ質量平均分子量 (MW) は約 48,000 であった。

40

【 0 0 6 6 】

50

## &lt; 調製例 2 &gt;

調製例 1 において、単量体の配合を表 3 に示す通りに変更した他は、調製例 1 と同様にして含フッ素共重合体を調製した。

表 3 において、単量体 (d) としてはメタクリル酸 (以下、MMA という。) を用いた。用いた単量体の合計量は 17.5 g である。得られた含フッ素共重合体の分子量 (MW) は約 50,000 であった。

【 0 0 6 7 】

【表 3】

	調製例 1	調製例 2
C6FMA (単量体 a)	77	77
HEMA (単量体 b)	13	13
IA (単量体 c)	10	2.5
MAA (単量体 d)		7.5
AZMP (重合開始剤)	0.8	0.8
重合時溶媒	アセトン	アセトン
共重合体の MW	48000	50000

10

20

【 0 0 6 8 】

[ 含フッ素共重合体を含む水性分散体の調製 ]

以下の調製例 11 ~ 14 では、表 4 に示す配合で含フッ素共重合体を調製し、塩基を反応させるとともに水性媒体を添加して含フッ素共重合体の水分散液 (水性分散体) を調製した。表 4 に示す配合量の単位は、単量体の合計量を 100 質量部とするときの割合 (質量部) である。

30

## &lt; 調製例 11 &gt;

調製例 2 と同様にして含フッ素共重合体を重合し、得られた淡黄色溶液の 50 g に塩基として 2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール (以下、AMP という) 1.3 g とイオン交換水 45 g を添加し、乳化分散させた後、エバポレーターを用いて加熱、減圧下でアセトンを留去し、淡橙色透明な含フッ素共重合体水分散液 (揮発性有機溶媒の含有量は 1 質量% 以下) を得た。この水分散液にさらにイオン交換水を加えて固形分濃度が 20 質量% である水分散液 (1) を得た。

得られた含フッ素共重合体の水分散液の分散安定性を上記の方法で評価した。その結果を表 4 に示す。

【 0 0 6 9 】

40

## &lt; 調製例 12 &gt;

調製例 11 において、塩基をジエタノールアミン (以下、DEA という。) の 1.3 g に変更した他は調製例 11 と同様にして、固形分濃度が 20 質量% である水分散液 (2) を得た。

得られた水分散液の分散安定性を上記の方法で評価した。その結果を表 4 に示す。

【 0 0 7 0 】

## &lt; 調製例 13 &gt;

調製例 11 において、単量体の組成を表 4 に示す通りに変更した他は調製例 11 と同様にして、固形分濃度が 20 質量% である水分散液 (3) を得た。

本例では単量体 (b) として HEMA とトリエチレングリコールジメタクリレート (T

50

E D M A ) を併用した。

得られた水分散液の分散安定性を上記の方法で評価した。その結果を表 4 に示す。

【 0 0 7 1 】

< 調製例 1 4 ( 比較例 ) >

調製例 1 1 において、単量体の組成を表 4 に示す通りに変更した他は調製例 1 1 と同様にして、固形分濃度が 2 0 質量%である水分散液 ( 4 ) を得た。本例では単量体 ( c ) を用いなかった。含フッ素共重合体の分子量 ( M W ) は約 5 6 , 0 0 0 であった。

得られた水分散液の分散安定性を上記の方法で評価した。その結果を表 4 に示す。

【 0 0 7 2 】

【 表 4 】

10

	調製例11 水分散液 (1)	調製例12 水分散液 (2)	調製例13 水分散液 (3)	調製例14 水分散液 (4)
C 6 F M A ( 単量体 a )	77	77	77	77
H E M A ( 単量体 b )	13	13	12	13
T E D M A ( 単量体 b )			1	
I A ( 単量体 c )	2.5	2.5	2.5	
M A A ( 単量体 d )	7.5	7.5	7.5	10
A Z M P ( 重合開始剤 )	0.8	0.8	0.8	0.8
重合時溶媒	アセトン	アセトン	アセトン	アセトン
塩基	A M P	D E A	A M P	A M P
分散安定性	++	+	++	++

20

【 0 0 7 3 】

30

( 製造例 1、2 : 紙の含浸加工 )

調製例 1、2 で得られた含フッ素共重合体を耐水耐油剤として用い、含浸加工により耐水耐油紙 ( 加工紙 ) を製造した。

すなわち、調製例 1、2 で得られた含フッ素共重合体のアセトン溶液を、フッ素系ポリマーの溶剤であるアサヒクリン A K - 2 2 5 G ( 商品名、旭硝子社製 ) で固形分濃度が 0 . 5 質量%となるように希釈して耐水耐油剤組成物を調製した。

基材として、広葉樹さらしクラフトパルプと針葉樹さらしクラフトパルプの乾燥時の混合比が 7 : 3 の割合からなる、坪量が 4 0 g / m <sup>2</sup> の無サイズ紙 ( 紙 A という。 ) と坪量が 7 5 g / m <sup>2</sup> の無サイズ紙 ( 紙 B という。 )、およびアドバンテック社製のろ紙 4 A ( 坪量 9 5 g / m <sup>2</sup> ) ( 紙 C という。 ) を用意した。耐水耐油剤組成物に、各紙 ( 基材 ) をそれぞれ 5 秒間含浸し、その後、室温にて 6 時間ドラフト内に吊り下げて溶剤を蒸発させた後、シリンダードライヤーを用いて、1 0 0、6 0 秒間の乾燥を行ったものを試験用の原紙とした。

40

得られた原紙を試験紙として用い、上記キット試験および耐エタノール・耐水試験を行った。評価結果を表 5 に示す。

【 0 0 7 4 】

【表 5】

	製造例 1			製造例 2		
耐水耐油剤	調製例 1			調製例 2		
紙	A	B	C	A	B	C
キット試験	9	10	10	8	9	9
耐エタノール・耐水試験	7	8	5	6	7	5

10

## 【0075】

(製造例 11 ~ 13 : 紙の内添加工)

調製例 11 ~ 13 で得られた含フッ素共重合体の水分散液を耐水耐油剤組成物として用い、内添加工により耐水耐油紙(加工紙)を製造した。

原料パルプとしては、針葉樹さらしクラフトパルプと広葉樹さらしクラフトパルプの混合パルプ(乾燥時の質量比率が7:3であるもの)を J I S P 8 2 2 1 - 1 タッピスタンダードナイアガラテストビータにて叩解し、J I S P 8 1 2 1 のカナディアンスタンダードフリーネスによる叩解度が450としたものを用いた。

該パルプを、パルプ濃度1.2質量%で、J I S P 8 2 2 0 に記載のタッピスタンダードパルプ離解機を使用して離解した後、得られたパルプスラリーに、定着剤としてN-ビニルホルムアミド-ビニルアミン共重合体(製品名:カチオファスト V M P、B A S F ジャパン社製、以下、V M P という。)を添加し、次いで含フッ素共重合体の水分散液を添加した。

20

定着剤(V M P)の添加量および水分散液の添加量は表6に示す通りである。表6における添加量は、パルプスラリー中のパルプ全体の乾燥時の質量を100質量%としたときの、添加剤(固形分)の割合(単位:質量%)である。

なお、N-ビニルホルムアミド-ビニルアミン共重合体は、アニオン性化合物をパルプへ定着させるための定着剤として公知である(例えば特開2005-42271号公報)。

30

## 【0076】

こうして得られたパルプスラリーを用い、J I S P 8 2 2 2 に記載のタッピスタンダードシートマシンを用いた手漉き抄紙により、坪量が40g/m<sup>2</sup>または60g/m<sup>2</sup>の紙をそれぞれ抄紙し、さらにシリンダードライヤーを用いて100にて60秒間乾燥を行い、試験用の原紙とした。

得られた原紙を試験紙として用い、上記キット試験、耐エタノール・耐水試験、および食用油試験を行った。評価結果を表6に示す。

## 【0077】

(製造例 14 : 紙の内添加工)

調製例 14 で得られた含フッ素共重合体の水分散液(4)を耐水耐油剤組成物として用いた他は、製造例 11 と同様にして耐水耐油紙を製造し、評価した。評価結果を表7に示す。

40

## 【0078】

(製造例 15 : 紙の内添加工)

製造例 11 において、調製例 11 で得られた含フッ素共重合体の水分散液に代えて、長鎖のパーフルオロアルキル基を有する市販のフッ素系耐油剤を用いた他は、製造例 11 と同様にして耐水耐油紙を製造し、評価した。評価結果を表7に示す。

フッ素系耐油剤としては、アサヒガード A G - 5 3 0 (商品名、パーフルオロアルキルエチルリン酸エステルジエタノールアミン塩、パーフルオロアルキル基の鎖長が8以上で平均鎖長が約9、旭硝子社製、製品中の固形分15%)を用いた。

50

## 【 0 0 7 9 】

(製造例 1 6 : 紙の内添加工)

含フッ素共重合体に代えて、炭素数 6 のパーフルオロアルキル基を有し、ジエタノールアミン塩を形成しているリン酸エステルを用いた。

すなわち、 $(C_6F_{13}CH_2CH_2O)_kP(=O)(ON(C_2H_5OH)_2)_3$ 、 $k$ 、(ただし、 $k = 1 \sim 6$ ) で表される、パーフルオロアルキルエチルリン酸エステルのジエタノールアミン塩でパーフルオロアルキル基の鎖長が 6 である化合物の水分散液(以下、C 6 P という。)を調製し、評価に供した。

製造例 1 1 において、調製例 1 1 で得られた含フッ素共重合体の水分散液に代えて、上記で調製した C 6 P を用いた他は、製造例 1 1 と同様にして耐水耐油紙を製造し、評価した。評価結果を表 7 に示す。

10

## 【 0 0 8 0 】

(製造例 1 7 : 紙の内添加工)

製造例 1 1 において、調製例 1 1 で得られた含フッ素共重合体の水分散液に代えて、長鎖のパーフルオロアルキル基を含まない市販のフッ素系耐油剤を用いた他は、製造例 1 1 と同様にして耐水耐油紙を製造し、評価した。評価結果を表 7 に示す。

フッ素系耐油剤としては、ソルベラ P T 5 0 6 0 (商品名、パーフルオロポリエーテルのジオールとイソホロンジイソシアネートの反応物からなるフッ素系耐油剤であり長鎖のパーフルオロアルキル基を含まない製品;ソルベイソレクシス社製、製品中の固形分 2 5 %。)を用いた。

20

## 【 0 0 8 1 】

【表6】

	製造例11		製造例12		製造例13	
VMP	0.1%		0.1%		0.1%	
水分散液(1)	0.5%					
水分散液(2)			0.5%			
水分散液(3)					0.5%	
抄紙坪量	40g/m <sup>2</sup>	60g/m <sup>2</sup>	40g/m <sup>2</sup>	60g/m <sup>2</sup>	40g/m <sup>2</sup>	60g/m <sup>2</sup>
キット試験	4	7	4	4	7	7
耐エタノール・ 耐水試験	4	8	4	4	8	8
食用油試験 40°C、10%RH 1時間						
大豆油	○	○	○	○	○	○
リセッタ	△	○	△	○	△	○
エコナ	○	○	△	○	○	○
食用油試験 40°C、80%RH 1時間						
大豆油	○	○	○	○	○	○
リセッタ	△	○	△	○	△	○
エコナ	○	○	△	○	○	○

10

20

30

【0082】

【表 7】

	製造例14		製造例15		製造例16		製造例17	
VMP	0.1%		0.1%		0.1%		0.1%	
水分散液(4)	0.5%							
AG-530			0.5%					
C6P					0.5%			
PT5060							0.50%	
抄紙坪量	40g/m <sup>2</sup>	60g/m <sup>2</sup>	40g/m <sup>2</sup>	60g/m <sup>2</sup>	40g/m <sup>2</sup>	60g/m <sup>2</sup>	40g/m <sup>2</sup>	60g/m <sup>2</sup>
キット試験	3	5	10	12	7	10	4	6
耐エタノール・耐水試験	1	5	3	7	0	0	0	0
食用油試験 40°C、10%RH 1時間								
大豆油	○	○	○	○	○	○	○	○
リセッタ	△	△	△	○	×	○	△	○
エコナ	△	○	△	○	×	×	○	○
食用油試験 40°C、80%RH 1時間								
大豆油	○	○	○	○	△	○	×	△
リセッタ	△	○	△	○	×	×	×	×
エコナ	×	△	△	○	×	×	×	×

## 【0083】

表5の結果より、調製例1, 2で得られた含フッ素共重合体を用いて処理した加工紙(製造例1, 2)は、耐水性、耐エタノール性、および耐油性に優れている。

表6の結果より、調製例11~13で得られた含フッ素共重合体の水分散液を用いて処理した加工紙(製造例11~13)は、耐水性、耐エタノール性、および耐油性が良好であった。また従来の長鎖のパーフルオロアルキル基を有するフッ素系耐油剤を用いた表7の製造例15と比べると、製造例11~13は、キット試験においては劣るものの、耐エタノール・耐水試験および食用油試験ではほぼ同等の結果が得られた。また表4に示されるように、調製例11~13で得られた含フッ素共重合体の水分散液は分散安定性も良好であった。

一方、表7の結果に示されるように、含フッ素共重合体が単量体(c)を有していない製造例14は耐水耐油性が劣っている。また製造例16、17は耐エタノール・耐水試験の評価が0であり、食用油試験の評価でも×が多く、耐水耐油性が良くないことがわかる。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0084】

本発明の含フッ素共重合体は、基材に対して優れた耐水耐油性を付与できる。本発明の含フッ素共重合体を用いて加工処理された基材は、耐水耐油性などバリア性に優れる。

本発明の含フッ素共重合体を用いて加工処理された紙、不織布等は、各種の包装材料、カバー類、吸音材料、フィルター、濾材等に使用できる。また、本発明の含フッ素共重合体は、繊維、繊維織物、皮革、毛皮等に対して優れた耐水耐油性を付与できる。

また、本発明の含フッ素共重合体は、シリカ、アルミナ、タルク、セリシン、樹脂パウダー等の無機、有機の粉体に対して優れた耐水耐油性を付与でき、該粉体は化粧品等の用途に使用できるとともにそれら粉体を担持媒体として他の基材に耐水、耐油性を付与できる等、産業上有用である。

なお、2007年11月1日に出願された日本特許出願2007-285128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。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 廣野 高生  
東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内
- (72)発明者 森本 英治  
東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内

審査官 久保田 英樹

- (56)参考文献 特開2003-307848(JP,A)  
国際公開第2006/038493(WO,A1)  
特開2005-132919(JP,A)  
特表2004-503690(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- |          |               |
|----------|---------------|
| C09K     | 3/18          |
| C08F     | 12/00 - 22/40 |
| C08L     | 1/00 - 101/14 |
| CAplus   | (STN)         |
| REGISTRY | (STN)         |