

(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
2009年9月17日(17.09.2009)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2009/113589 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 220/68 (2006.01) C09K 3/18 (2006.01)
C08F 214/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/054692
- (22) 国際出願日: 2009年3月11日(11.03.2009)
- (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 2008-062541 2008年3月12日(12.03.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 杉山 和典 (SUGIYAMA, Kazunori) [JP/JP]; 〒1008405 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 Tokyo (JP). 島田 豊通 (SHIMADA, Toyomichi) [JP/JP]; 〒1008405 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 Tokyo (JP). 音澤 信行 (OTOZAWA, Nobuyuki) [JP/JP]; 〒1008405 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 Tokyo (JP). 大森 勇一 (OHMORI, Yuichi) [JP/JP]; 〒1008405 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 Tokyo (JP). 島田 三奈子 (SHIMADA, Minako) [JP/JP]; 〒1008405 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 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A 神田スクエア4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正を受理した際には再公開される。(規則48.2(h))

(54) Title: COPOLYMER AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 共重合体およびその製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a copolymer which is capable of providing an article surface with sufficient dynamic water repellency, water repellency after air-drying and friction durability, while having little burden on the environment. Also disclosed are a method for producing the copolymer, a water repellent composition, and an article having excellent dynamic water repellency, water repellency after air-drying and friction durability. The copolymer has a structural unit derived from the monomer (a) described below and a structural unit derived from the monomer (b) described below, with the ratio of the structural unit derived from the monomer (a) being 5-95% by mass and the ratio of the structural unit derived from the monomer (b) being 5-60% by mass relative to the total structural units (100% by mass). In the copolymer, the total ratio of the structural unit derived from the monomer (a) and the structural unit derived from the monomer (b) is not less than 65% by mass. Monomer (a): a (meth)acrylate not containing a polyfluoroalkyl group but having an alkyl group with 20-30 carbon atoms Monomer (b): a halogenated olefin

(57) 要約: 物品の表面に充分な動的撥水性、風乾後撥水性および摩擦耐久性を付与でき、かつ環境負荷が低い共重合体、その製造方法、撥水剤組成物、および動的撥水性、風乾後撥水性および摩擦耐久性に優れた物品を提供する。下記単量体 (a) に基づく構成単位と下記単量体 (b) に基づく構成単位とを有し、全構成単位 (100質量%) のうち、単量体 (a) に基づく構成単位の割合が5~95質量%であり、単量体 (b) に基づく構成単位の割合が5~60質量%であり、単量体 (a) に基づく構成単位と単量体 (b) に基づく構成単位の含有割合の合計が65質量%以上である共重合体および該共重合体を含む撥水剤組成物。単量体 (a) : ポリフルオロアルキル基を有さず、炭素数が20~30のアルキル基を有する (メタ) アクリレート。単量体 (b) : ハロゲン化オレフィン。



WO 2009/113589 A1

明 細 書

共重合体およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、共重合体、その製造方法、該共重合体を含む撥水剤組成物および該撥水剤組成物を用いて処理された物品に関する。

背景技術

[0002] 物品(繊維製品等。)の表面に撥水性を付与する方法としては、炭素数が8以上のポリフルオロアルキル基(以下、ポリフルオロアルキル基を R^f 基と記す。)を有する単量体に基づく構成単位を有する共重合体を媒体に分散させたエマルションからなる撥水撥油剤組成物を用いて物品を処理する方法が知られている。

しかし、最近、EPA(米国環境保護庁)によって、炭素数が8以上のパーフルオロアルキル基(以下、パーフルオロアルキル基を R^F 基と記す。)を有する化合物は、環境および生体中で分解し、分解生成物が蓄積する点、すなわち環境負荷が高い点が指摘されている。そのため、炭素数が6以下の R^f 基を有する単量体に基づく構成単位を有し、炭素数が8以上の R^f 基を有する単量体に基づく構成単位をできるだけ減らした撥水撥油剤組成物用の共重合体が要求されている。

[0003] 該共重合体を含む撥水撥油剤組成物としては、たとえば、下記の撥水撥油剤組成物が提案されている。

下記単量体(A)に基づく構成単位および下記単量体(B)に基づく構成単位から実質的になる共重合体を必須とする撥水撥油剤組成物(特許文献1)。

単量体(A):炭素数が6以下の R^f 基を有する単量体等。

単量体(B):炭素数が15以上のアルキル基を有する(メタ)アクリレート等。

[0004] しかし、該撥水撥油剤組成物で処理された物品は、高所から落下してきた水(降雨)に対する撥水性(以下、動的撥水性と記す。)、洗濯後に強制的に加熱せずに乾燥した後の撥水性(以下、風乾後撥水性と記す。)および摩擦後の撥水性(以下、摩擦耐久性と記す。)が不十分である。

特許文献1:国際公開第02/083809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] 本発明は、物品の表面に十分な動的撥水性、風乾後撥水性および摩擦耐久性を付与でき、かつ環境負荷が低い共重合体、その製造方法、撥水剤組成物、および動的撥水性、風乾後撥水性および摩擦耐久性に優れた物品を提供する。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の共重合体は、下記単量体(a)に基づく構成単位と下記単量体(b)に基づく構成単位とを有し、前記単量体(a)に基づく構成単位の割合が、全構成単位(100質量%)のうち、5~95質量%であり、前記単量体(b)に基づく構成単位の割合が、全構成単位(100質量%)のうち、5~60質量%であり、前記単量体(a)に基づく構成単位と前記単量体(b)に基づく構成単位の含有割合の合計が、全構成単位(100質量%)の65質量%以上であることを特徴とする。

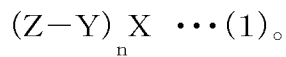
単量体(a):R^f基を有さず、炭素数が20~30のアルキル基を有する(メタ)アクリレート。

単量体(b):ハロゲン化オレフィン。

[0007] 本発明の共重合体は、下記単量体(c)に基づく構成単位をさらに有することが好ましい。

単量体(c):R^f基を有する単量体。

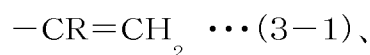
[0008] 前記単量体(c)は、下式(1)で表される化合物であることが好ましい。

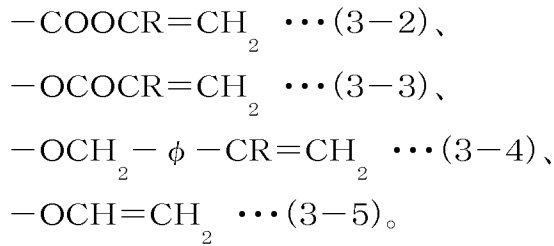


ただし、Zは、炭素数が1~6のR^f基、または下式(2)で表される基であり、Yは、2価有機基または単結合であり、nは、1または2であり、Xは、nが1の場合は、下式(3-1)~(3-5)で表される基のいずれかであり、nが2の場合は、下式(4-1)~(4-4)で表される基のいずれかである。

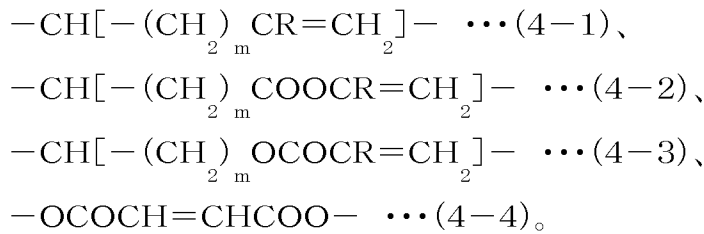


ただし、iは、1~6の整数であり、jは、0~10の整数であり、X¹およびX²は、それぞれフッ素原子またはトリフルオロメチル基である。





ただし、Rは、水素原子、メチル基またはハロゲン原子であり、 ϕ はフェニレン基である。



ただし、Rは、水素原子、メチル基またはハロゲン原子であり、mは0～4の整数である。

[0009] 前記単量体(c)に基づく構成単位の割合は、全構成単位(100質量%)のうち、1～35質量%であることが好ましい。

前記単量体(b)は、塩化ビニルまたは塩化ビニリデンであることが好ましい。

[0010] 本発明の共重合体は、下記単量体(d)に基づく構成単位をさらに有することが好ましい。

単量体(d)：ポリフルオロアルキル基を有さず、架橋しうる官能基を有する単量体。

[0011] 本発明の共重合体の製造方法は、界面活性剤および重合開始剤の存在下、媒体中にて前記単量体(a)と前記単量体(b)とを含む単量体混合物を重合する共重合体の製造方法であつて、前記単量体(a)の割合が、全単量体(100質量%)のうち、5～95質量%であり、前記単量体(b)の割合が、全単量体(100質量%)のうち、5～60質量%であり、前記単量体混合物(100質量%)における前記単量体(a)と前記単量体(b)の含有割合の合計が65質量%以上であることを特徴とする。

[0012] 前記単量体混合物は、さらに前記単量体(c)を含有し、前記単量体(c)の割合は、全単量体(100質量%)のうち、1～35質量%であることが好ましい。

前記単量体(b)は、塩化ビニルまたは塩化ビニリデンであることが好ましい。

[0013] 本発明の撥水剤組成物は、本発明の共重合体を含むものである。

本発明の物品は、本発明の撥水剤組成物を用いて処理されたものである。

発明の効果

[0014] 本発明の共重合体は、物品の表面に十分な動的撥水性、風乾後撥水性および摩擦耐久性を付与でき、かつ環境負荷が低い。

本発明の共重合体の製造方法によれば、物品の表面に十分な動的撥水性、風乾後撥水性および摩擦耐久性を付与でき、かつ環境負荷が低い共重合体を製造できる。

本発明の撥水剤組成物は、物品の表面に十分な動的撥水性、風乾後撥水性および摩擦耐久性を付与でき、かつ環境負荷が低い。

本発明の物品は、動的撥水性、風乾後撥水性および摩擦耐久性に優れる。

発明を実施するための最良の形態

[0015] 本明細書においては、式(1)で表される化合物を化合物(1)と記す。他の式で表される化合物も同様に記す。また、本明細書においては、式(2)で表される基を基(2)と記す。他の式で表される基も同様に記す。また、本明細書における(メタ)アクリレートは、アクリレートまたはメタクリレートを意味する。また、本明細書における単量体は、重合性不飽和基を有する化合物を意味する。また、本明細書における R^f 基は、アルキル基の水素原子の一部またはすべてがフッ素原子に置換された基であり、 R^F 基は、アルキル基の水素原子のすべてがフッ素原子に置換された基である。

[0016] <共重合体>

本発明の共重合体は、単量体(a)に基づく構成単位と、単量体(b)に基づく構成単位とを必須構成単位として有し、必要に応じて、単量体(c)に基づく構成単位、単量体(d)に基づく構成単位、単量体(e)に基づく構成単位を有する。

[0017] (単量体(a))

単量体(a)は、 R^f 基を有さず、炭素数が20~30のアルキル基を有する(メタ)アクリレートである。アルキル基の炭素数が20以上であれば、動的撥水性、風乾後撥水性が良好となる。アルキル基の炭素数が30以下であれば、相対的に融点が低く、ハンドリングしやすい。

単量体(a)としては、ベヘニル(メタ)アクリレートが好ましく、ベヘニルアクリレートが特に好ましい。

[0018] (単量体(b))

単量体(b)は、ハロゲン化オレフィンである。単量体(b)に基づく構成単位を有することにより、本発明の共重合体からなる皮膜の強度が向上し、また、本発明の共重合体からなる皮膜と基材との接着性が向上する。

ハロゲン化オレフィンとしては、塩素化オレフィンまたはフッ素化オレフィンが好ましく、具体的には、塩化ビニル、塩化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデンが挙げられる。基材との相互作用を考慮した場合、塩化ビニルまたは塩化ビニリデンが特に好ましい。

[0019] (単量体(c))

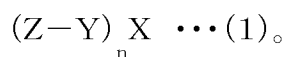
単量体(c)は、 R^f 基を有する単量体である。

本発明の共重合体は、単量体(c)に基づく重合単位を有さない場合であっても、優れた動的撥水性および風乾後撥水性を発現するが、単量体(c)に基づく重合単位を有する場合、共重合体の疎水性が向上し、より優れた耐久撥水性を発現すると考えられる。

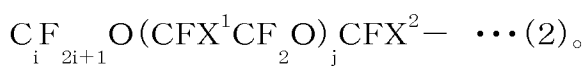
[0020] 単量体(c)としては、炭素数が1~20の R^f 基、または直鎖または分岐のポリフルオロアルキレン基が酸素原子を介して結合した部分構造をもつ化合物が好ましい。

ただし、本発明の共重合体は、環境への影響が指摘されているパーフルオロオクタン酸(PFOA)等が含まれる可能性をなくすという観点からは、炭素数が8以上の R^f 基を有する単量体に基づく構成単位を有さないことが好ましい。

[0021] 単量体(c)としては、化合物(1)が特に好ましい。



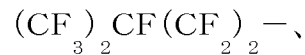
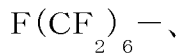
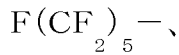
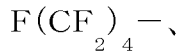
[0022] Zは、炭素数が1~6の R^f 基(ただし、該 R^f 基はエーテル性の酸素原子を含んでいてもよい。)、または基(2)である。



ただし、iは、1~6の整数であり、jは、0~10の整数であり、 X^1 および X^2 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ある。

R^f 基としては、 R^F 基が好ましい。 R^f 基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよく、直鎖状が好ましい。

Zとしては、下記の基が挙げられる。

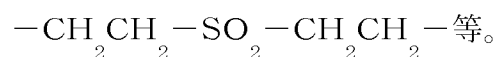
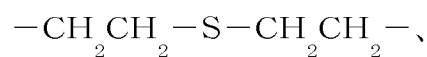
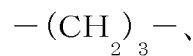


ただし、kは、1~6の整数であり、hは0~10の整数である。

[0023] Yは、2価有機基または単結合である。

2価有機基としては、アルキレン基が好ましい。アルキレン基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。アルキレン基は、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CD^1=CD^2-$ （ただし、 D^1 、 D^2 は、それぞれ独立に水素原子またはメチル基である。）等を有していてもよい。

[0024] Yとしては、下記の基が挙げられる。

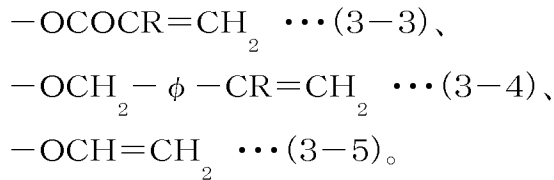


[0025] nは、1または2である。

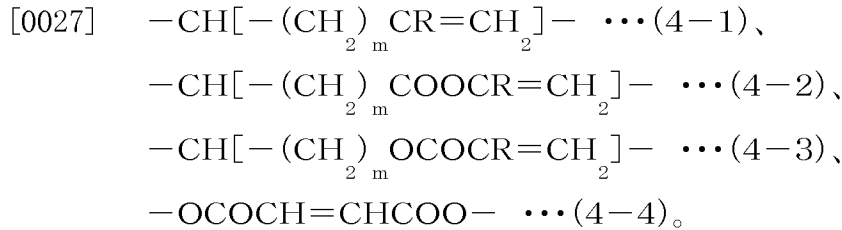
Xは、nが1の場合は、基(3-1)~基(3-5)のいずれかであり、nが2の場合は、基(4-1)~基(4-4)のいずれかである。

[0026] $-CR=CH_2 \cdots (3-1)$ 、





ただし、Rは、水素原子、メチル基またはハロゲン原子であり、 ϕ はフェニレン基である。



ただし、Rは、水素原子、メチル基またはハロゲン原子であり、mは0～4の整数である。

[0028] 化合物(1)としては、他の単量体との重合性、共重合体の皮膜の柔軟性、物品に対する共重合体の接着性、媒体に対する溶解性、乳化重合の容易性等の点から、炭素数が4～6の R^{F} 基を有する(メタ)アクリレートが好ましい。

化合物(1)としては、Zが炭素数4～6の R^{F} 基であり、Yが炭素数1～4のアルキレン基であり、nが1であり、Xが基(3-3)である化合物が好ましい。

[0029] (単量体(d))

単量体(d)は、 R^{f} 基を有さず、架橋しうる官能基を有する単量体である。

重合体(A)が単量体(d)に基づく構成単位を有することにより、摩擦耐久性がさらに向上する。

[0030] 架橋しうる官能基としては、共有結合、イオン結合または水素結合のうち少なくとも1つ以上の結合を有する官能基、または、該結合の相互作用により架橋構造を形成できる官能基が好ましい。

該官能基としては、イソシアネート基、ブロックドイソシアネート基、アルコキシシリル基、アミノ基、アルコキシメチルアミド基、シラノール基、アンモニウム基、アミド基、エポキシ基、水酸基、オキサゾリン基、カルボキシル基、アルケニル基、スルホン酸基等が好ましく、水酸基、ブロックドイソシアネート基、アミノ基、またはエポキシ基が特に好ましい。

[0031] 単量体(d)としては、(メタ)アクリレート類、アクリルアミド類、ビニルエーテル類、またはビニルエステル類が好ましい。

単量体(d)としては、下記の化合物が挙げられる。

[0032] 2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレート、3-イソシアナトプロピル(メタ)アクリレート、4-イソシアナトブチル(メタ)アクリレート、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレートの2-ブタノンオキシム付加体、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレートのピラゾール付加体、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレートの3, 5-ジメチルピラゾール付加体、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレートの3-メチルピラゾール付加体、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレートの ϵ -カプロラクタム付加体、3-イソシアナトプロピル(メタ)アクリレートの2-ブタノンオキシム付加体、3-イソシアナトプロピル(メタ)アクリレートのピラゾール付加体。

[0033] 3-イソシアナトプロピル(メタ)アクリレートの3, 5-ジメチルピラゾール付加体、3-イソシアナトプロピル(メタ)アクリレートの3-メチルピラゾール付加体、3-イソシアナトプロピル(メタ)アクリレートの ϵ -カプロラクタム付加体、4-イソシアナトブチル(メタ)アクリレートの2-ブタノンオキシム付加体、4-イソシアナトブチル(メタ)アクリレートのピラゾール付加体、4-イソシアナトブチル(メタ)アクリレートの3, 5-ジメチルピラゾール付加体、4-イソシアナトブチル(メタ)アクリレートの3-メチルピラゾール付加体、4-イソシアナトブチル(メタ)アクリレートの ϵ -カプロラクタム付加体。

[0034] t-キシメチル(メタ)アクリルアミド、エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、トリメトキシビニルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルモルホリン、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリルアミドエチルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)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。

[0035] t-ブチル(メタ)アクリルアミドスルホン酸、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド

ド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、グリシジル(メタ)アクリレート、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、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリオキシアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-(メタ)アクリロイルオキシヘキサヒドロフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェート、アリル(メタ)アクリレート、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-(2-ビニルオキサゾリン)ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートのポリカプロラクトンエステル。

[0036] トリ(メタ)アリルイソシアヌレート(T(M)AIC、日本化成社製)、トリアリルシアヌレート(TAC、日本化成社製)、フェニルグリシジリエチルアクリレートトリレンジイソシアナート(AT-600、共栄社化学社製)、3-(メチルエチルケトオキシム)イソシアナトメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシル(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)シアナート(テックコートHE-6P、京絹化成社製)。ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートのポリカプロラクトンエステル(プラクセルFA、FMシリーズ ダイセル化学工業社製)。

[0037] 単量体(d)としては、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレートまたはヒドロキシエチル(メタ)アクリレートのポリカプロラクトンエステル(プラクセルFA、FMシリーズ ダイセル化学工業社製)が好ましい。

[0038] (単量体(e))

単量体(e)は、単量体(a)、単量体(b)、単量体(c)および単量体(d)を除く単量体である。

[0039] 単量体(e)としては、下記の化合物が挙げられる。

メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)メタクリレート、シクロヘキシル(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-ヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、デシルメタクリレート、シクロデシルアクリレート、3-エトキシプロピルアクリレート、メトキシブチルアクリレート、2-エチルブチルアクリレート、1, 3-ジメチルブチルアクリレート、2-メチルペンチルアクリレート、ステアリル(メタ)アクリレ

ート。

- [0040] 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ブテン、イソプレン、ブタジエン、エチレン、プロピレン、ビニルエチレン、ペンテン、エチル-2-プロピレン、ブチルエチレン、シクロヘキシルプロピルエチレン、デシルエチレン、ドデシルエチレン、ヘキセン、イソヘキシルエチレン、ネオペンチルエチレン、(1, 2-ジエトキシカルボニル)エチレン、(1, 2-ジプロポキシカルボニル)エチレン、メトキシエチレン、エトキシエチレン、ブトキシエチレン、2-メトキシプロピレン、ペンチルオキシエチレン、シクロペンタノイルオキシエチレン、シクロペンチルアセトキシエチレン、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ヘキシルスチレン、オクチルスチレン、ノニルスチレン。
- [0041] N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、ビニルアルキルエーテル、ハロゲン化アルキルビニルエーテル、ビニルアルキルケトン、アジリジニルエチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルポリオキシアルキレン(メタ)アクリレート、ポリオキシアルキレンジ(メタ)アクリレート。
- [0042] クロトン酸アルキルエステル、マレイン酸アルキルエステル、フマル酸アルキルエステル、シトラコン酸アルキルエステル、メサコン酸アルキルエステル、トリアリルシアヌレート、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、側鎖にシリコーンを有する(メタ)アクリレート、ウレタン結合を有する(メタ)アクリレート、末端が炭素数1~4のアルキル基であるポリオキシアルキレン鎖を有する(メタ)アクリレート、アルキレンジ(メタ)アクリレート等。
- [0043] 単量体(a)に基づく構成単位の割合は、動的撥水性、風乾後撥水性および摩擦耐久性の点から、全単量体(100質量%)のうち、5~95質量%であり、15~95質量%が好ましく、25~95質量%が特に好ましい。
- 単量体(b)に基づく構成単位の割合は、動的撥水性、風乾後撥水性および摩擦耐久性の点から、全単量体(100質量%)のうち、5~60質量%であり、5~55質量%が好ましく、5~50質量%が特に好ましい。
- また、単量体(a)に基づく構成単位と単量体(b)に基づく構成単位の含有割合の合計は、全構成単位(100質量%)の65質量%以上であり、70質量%以上が好ましく、75質量%以上が特に好ましい。該合計を65質量%以上とすることにより、動的撥水

性と風乾後撥水性の両方を兼ね備えることができる。

[0044] 単量体(c)に基づく構成単位の割合は、全単量体(100質量%)のうち、0質量%であってもよいが、共重合体の疎水性を向上し、より優れた耐久撥水性を発現するという観点から、0質量%超が好ましく、1~35質量%がより好ましく、1~30質量%がさらに好ましく、1~25質量%が特に好ましい。

単量体(d)に基づく構成単位の割合は、全単量体(100質量%)のうち、0~10質量%が好ましく、摩擦耐久性の点から、0.1~8質量%がより好ましく、0.1~5質量%が特に好ましい。

単量体(e)に基づく構成単位の割合は、全単量体(100質量%)のうち、0~20質量%が好ましく、0~15質量%がより好ましい。

本発明における単量体に基づく構成単位の割合は、NMR分析および元素分析から求める。なお、NMR分析および元素分析から求められない場合は、共重合体の製造時の単量体の仕込み量に基づいて算出してもよい。

[0045] (共重合体の製造方法)

本発明の共重合体は、下記の方法で製造される。

界面活性剤および重合開始剤の存在下、媒体中にて単量体(a)および単量体(b)を含み、必要に応じて単量体(c)~(e)を含む単量体混合物を重合して、共重合体の溶液、分散液またはエマルションを得る方法。

重合法としては、分散重合法、乳化重合法、懸濁重合法等が挙げられ、乳化重合が好ましい。また、一括重合であってもよく、多段重合であってもよい。

[0046] 本発明の共重合体の製造方法としては、界面活性剤および重合開始剤の存在下、単量体(a)および単量体(b)を含み、必要に応じて単量体(c)~(e)を含む単量体混合物を乳化重合して共重合体のエマルションを得る方法が好ましい。

共重合体の収率が向上する点から、乳化重合の前に、単量体、界面活性剤および水系媒体からなる混合物を前乳化することが好ましい。たとえば、単量体、界面活性剤および水系媒体からなる混合物を、ホモキサナーまたは高压乳化機で混合分散する。

[0047] 媒体としては、後述の媒体が挙げられる。

界面活性剤としては、後述の界面活性剤が挙げられる。

界面活性剤の添加量は、単量体混合物の100質量部に対して、1～10質量部が好ましい。

[0048] 重合開始剤としては、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等が挙げられ、水溶性または油溶性の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、アゾ系重合開始剤、過酸化系重合開始剤、レドックス系開始剤等の汎用の開始剤が、重合温度に応じて用いられる。ラジカル重合開始剤としては、アゾ系化合物が特に好ましく、水系媒体中で重合を行う場合、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。

重合開始剤の添加量は、単量体混合物の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。

[0049] 単量体混合物の重合の際には、分子量調整剤を用いてもよい。分子量調節剤としては、芳香族系化合物、メルカプトアルコール類またはメルカプトタン類が好ましく、アルキルメルカプトタン類が特に好ましい。分子量調整剤としては、メルカプトエタノール、n-オクチルメルカプトタン、n-ドデシルメルカプトタン、t-ドデシルメルカプトタン、ステアリルメルカプトタン、 α -メチルスチレンダイマ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$ 、Phはフェニル基である。)等が挙げられる。

分子量調節剤の添加量は、単量体混合物の100質量部に対して、0.01～5質量部が好ましく、0.1～3質量部がより好ましい。

[0050] また、ジエチレングリコールビス(3-メルカプトブチレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、2,4,6-トリメルカプトトリアジン、1,3,5-トリス(3-メルカプトブチルオキシエチル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオン等の多官能メルカプト化合物の存在下で、単量体混合物を重合してもよい。

[0051] 単量体(a)の割合は、動的撥水性、風乾後撥水性および摩擦耐久性の点から、単量体混合物(100質量%)のうち、5～95質量%であり、15～95質量%が好ましく、25～95質量%が特に好ましい。

単量体(b)の割合は、動的撥水性、風乾後撥水性および摩擦耐久性の点から、単量体混合物(100質量%)のうち、5~60質量%であり、5~55質量%が好ましく、5~50質量%が特に好ましい。

また、単量体(a)と単量体(b)の含有割合の合計は、単量体混合物(100質量%)の65質量%以上であり、70質量%以上が好ましく、75質量%以上が特に好ましい。該合計を65質量%以上とすることにより、動的撥水性と風乾後撥水性の両方を兼ね備えることができる。

[0052] 単量体(c)の割合は、単量体混合物(100質量%)のうち、0質量%であってもよいが、共重合体の疎水性を向上し、より優れた耐久撥水性を発現するという観点から、0質量%超が好ましく、1~35質量%がより好ましく、1~30質量%さらに好ましく、1~25質量%が特に好ましい。

単量体(d)の割合は、単量体混合物(100質量%)のうち、0~10質量%が好ましく、摩擦耐久性の点から、0.1~8質量%がより好ましく、0.1~5質量%が特に好ましい。

単量体(e)の割合は、単量体混合物(100質量%)のうち、0~20質量%が好ましく、0~15質量%がより好ましい。

[0053] 本発明の共重合体の質量平均分子量(Mw)は、1000~100万が好ましく、3000~100万が特に好ましい。

共重合体の質量平均分子量(Mw)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)で測定される、ポリスチレン換算の分子量である。

[0054] 以上説明した本発明の共重合体にあつては、単量体(b)に基づく構成単位の存在によって、単量体(a)に基づく構成単位における長鎖アルキル基の配向性が高くなり、動的撥水性、風乾後撥水性が向上する。また、単量体(b)に基づく構成単位の存在によって、本発明の共重合体の物品への接着性および本発明の共重合体からなる皮膜の強度が高くなり、摩擦耐久性が向上する。

また、本発明の共重合体にあつては、単量体(c)に基づく構成単位を有さない、または、単量体(c)に基づく構成単位を有していても割合が1~35質量%であるため、従来のものに比べ、環境負荷が低い。

[0055] <撥水剤組成物>

本発明の撥水剤組成物は、本発明の共重合体と媒体とを必須成分として含み、必要に応じて、界面活性剤、添加剤を含む。

[0056] (媒体)

媒体としては、水、アルコール、グリコール、グリコールエーテル、ハロゲン化合物、炭化水素、ケトン、エステル、エーテル、窒素化合物、硫黄化合物、無機溶剤、有機酸等が挙げられる。なかでも、溶解性、取扱いの容易さの点から、水、アルコール、グリコール、グリコールエーテルおよびグリコールエステルからなる群から選ばれた1種以上の媒体が好ましい。

[0057] アルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチルプロパノール、1, 1-ジメチルエタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、1, 1-ジメチルプロパノール、3-メチル-2-ブタノール、1, 2-ジメチルプロパノール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール等が挙げられる。

[0058] グリコール、またはグリコールエーテルとしては、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、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、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、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、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコール、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコール、ヘキシレングリコール等が挙げられる。

[0059] ハロゲン化合物としては、ハロゲン化炭化水素、ハロゲン化エーテル等が挙げられる。

ハロゲン化炭化水素としては、ハイドロクロロフルオロカーボン、ハイドロフルオロカーボン、ハイドロブロモカーボン等が挙げられる。

[0060] ハロゲン化エーテルとしては、ハイドロフルオロエーテル等が挙げられる。

ハイドロフルオロエーテルとしては、分離型ハイドロフルオロエーテル、非分離型ハイドロフルオロエーテル等が挙げられる。分離型ハイドロフルオロエーテルとは、エーテル性酸素原子を介してR^F基またはパーフルオロアルキレン基、および、アルキル基またはアルキレン基が結合している化合物である。非分離型ハイドロフルオロエーテルとは、部分的にフッ素化されたアルキル基またはアルキレン基を含むハイドロフルオロエーテルである。

[0061] 炭化水素としては、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素等が挙げられる。

脂肪族炭化水素としては、ペンタン、2-メチルブタン、3-メチルペンタン、ヘキサン、2, 2-ジメチルブタン、2, 3-ジメチルブタン、ヘプタン、オクタン、2, 2, 4-トリメチルペンタン、2, 2, 3-トリメチルヘキサン、デカン、ウンデカン、ドデカン、2, 2, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン、トリデカン、テトラデカン、ヘキサデカン等が挙げられる。

脂環式炭化水素としては、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等が挙げられる。

芳香族炭化水素としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられる。

[0062] ケトンとしては、アセトン、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘキサノン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。

エステルとしては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ペンチル等が挙げられる。

エーテルとしては、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

[0063] 窒素化合物としては、ピリジン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等が挙げられる。

硫黄化合物としては、ジメチルスルホキシド、スルホラン等が挙げられる。

無機溶剤としては、液体二酸化炭素が挙げられる。

有機酸としては、酢酸、プロピオン酸、りんご酸、乳酸等が挙げられる。

[0064] 媒体は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。媒体を2種以上混合して用いる場合、水と混合して用いることが好ましい。混合した媒体を用いることにより、共重合体の溶解性、分散性の制御がしやすく、加工時における物品に対する浸透性、濡れ性、溶媒乾燥速度等の制御がしやすい。

[0065] (界面活性剤)

界面活性剤としては、炭化水素系界面活性剤またはフッ素系界面活性剤が挙げられ、それぞれ、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、または両性界面活性剤が挙げられる。

界面活性剤としては、分散安定性の点から、ノニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤または両性界面活性剤との併用、または、アニオン性界面活性剤の単独が好ましく、ノニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤との併用が好ましい。

ノニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤との比(ノニオン性界面活性剤/カチオン性界面活性剤)は、97/3~40/60(質量比)が好ましい。

ノニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤との特定の組み合わせにおいては、共重合体(100質量%)に対する合計量を、5質量%以下にできるため、物品の撥水性への悪影響を低減できる。

[0066] ノニオン性界面活性剤としては、界面活性剤 $s^1 \sim s^6$ からなる群から選ばれる1種以上が好ましい。

[0067] 界面活性剤 s^1 :

界面活性剤 s^1 は、ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンモノアルケニルエーテル、ポリオキシアルキレンモノアルカポリエニルエーテル、またはポリオキシアルキレンモノポリフルオロアルキルエーテルである。

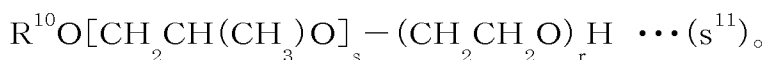
界面活性剤 s^1 としては、ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンモノアルケニルエーテル、またはポリオキシアルキレンモノポリフルオロアルキルエーテルが好ましい。界面活性剤 s^1 は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0068] アルキル基、アルケニル基、アルカポリエニル基またはポリフルオロアルキル基(以下、アルキル基、アルケニル基、アルカポリエニル基およびポリフルオロアルキル基をまとめてR^s基と記す。)としては、炭素数が4~26の基が好ましい。R^s基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。分岐状のR^s基としては、2級アルキル基、2級アルケニル基または2級アルカポリエニル基が好ましい。R^s基は、水素原子の一部または全てがフッ素原子で置換されていてもよい。

[0069] R^s基の具体例としては、オクチル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、ステアシル基(オクタデシル基)、ベヘニル基(ドコシル基)、オレイル基(9-オクタデセニル基)、ヘプタデシルフルオロオクチル基、トリデシルフルオロヘキシル基、1H, 1H, 2H, 2H-トリデシルフルオロオクチル基、1H, 1H, 2H, 2H-ノナフルオロヘキシル基等が挙げられる。

[0070] ポリオキシアルキレン(以下、POAと記す。)鎖としては、ポリオキシエチレン(以下、POEと記す。)鎖および/またはポリオキシプロピレン(以下、POPと記す。)鎖が2個以上連なった鎖が好ましい。POA鎖は、1種のPOA鎖からなる鎖であってもよく、2種以上のPOA鎖からなる鎖であってもよい。2種以上のPOA鎖からなる場合、各POA鎖はブロック状に連結されることが好ましい。

[0071] 界面活性剤s¹としては、化合物(s¹¹)がより好ましい。



ただし、R¹⁰は、炭素数が8以上のアルキル基または炭素数が8以上のアルケニル基であり、rは、5~50の整数であり、sは、0~20の整数である。R¹⁰は、水素原子の一部がフッ素原子に置換されていてもよい。

[0072] rが5以上であれば、水に可溶となり、水系媒体中に均一に溶解するため、撥水剤組成物の物品への浸透性が良好となる。rが50以下であれば、親水性が抑えられ、撥水性が良好となる。

sが20以下であれば、水に可溶となり、水系媒体中に均一に溶解するため、撥水剤組成物の物品への浸透性が良好となる。

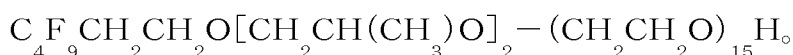
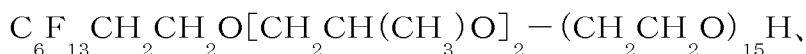
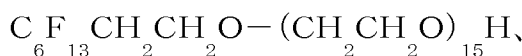
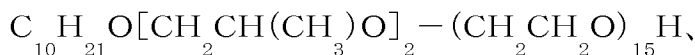
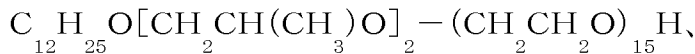
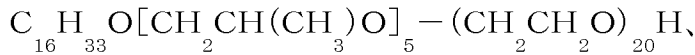
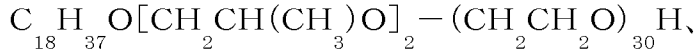
[0073] rおよびsが2以上である場合、POE鎖とPOP鎖とはブロック状に連結される。

R¹⁰としては、直鎖状または分岐状のものが好ましい。

rは、10～30の整数が好ましい。

sは、0～10の整数が好ましい。

[0074] 化合物(s¹¹)としては、下記の化合物が挙げられる。ただし、POE鎖とPOP鎖とはブロック状に連結される。



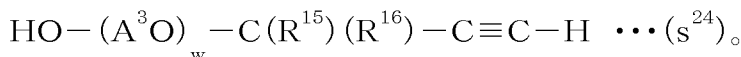
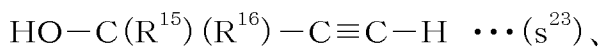
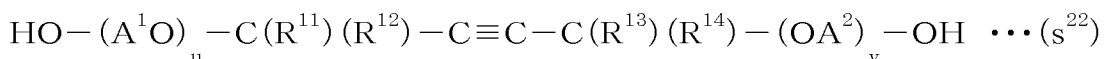
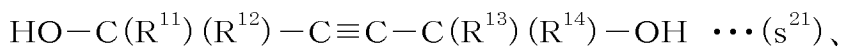
[0075] 界面活性剤s²:

界面活性剤s²は、分子中に1個以上の炭素－炭素三重結合および1個以上の水酸基を有する化合物からなるノニオン性界面活性剤である。

界面活性剤s²としては、分子中に1個の炭素－炭素三重結合、および1個または2個の水酸基を有する化合物からなるノニオン性界面活性剤が好ましい。

界面活性剤s²は、分子中にPOA鎖を有してもよい。POA鎖としては、POE鎖、POP鎖、POE鎖とPOP鎖とがランダム状に連結された鎖、またはPOE鎖とPOP鎖とがブロック状に連結された鎖が挙げられる。

[0076] 界面活性剤s²としては、化合物(s²¹)～(s²⁴)が好ましい。



[0077] A¹～A³は、それぞれアルキレン基である。

uおよびvは、それぞれ0以上の整数であり、(u+v)は、1以上の整数である。

wは、1以上の整数である。

u、v、wが、それぞれ2以上である場合、 $A^1 \sim A^3$ は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

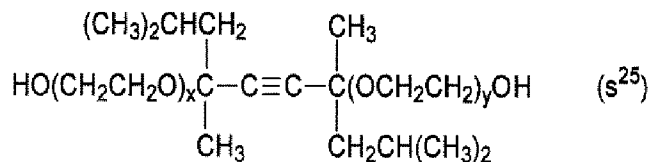
POA鎖としては、POE鎖、POP鎖、またはPOE鎖とPOP鎖とを含む鎖が好ましい。POA鎖の繰り返し単位の数は、1~50が好ましい。

[0078] $R^{11} \sim R^{16}$ は、それぞれ水素原子またはアルキル基である。

アルキル基としては、炭素数が1~12のアルキル基が好ましく、炭素数が1~4のアルキル基がより好ましい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基等が挙げられる。

[0079] 化合物(s^{22})としては、化合物(s^{25})が好ましい。

[0080] [化1]



[0081] ただし、xおよびyは、それぞれ0~100の整数である。

化合物(s^{25})は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

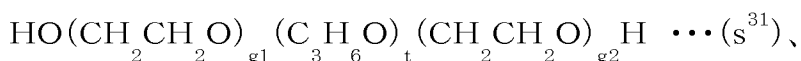
化合物(s^{25})としては、xおよびyが0である化合物、xとyとの和が平均1~4である化合物、またはxとyとの和が平均10~30である化合物が好ましい。

[0082] 界面活性剤 s^3 ：

界面活性剤 s^3 は、POE鎖と、炭素数が3以上のオキシアルキレンが2個以上連続して連なったPOA鎖とが連結し、かつ両末端が水酸基である化合物からなるノニオン性界面活性剤である。

該POA鎖としては、ポリオキシテトラメチレン(以下、POTと記す。)および/またはPOP鎖が好ましい。

[0083] 界面活性剤 s^3 としては、化合物(s^{31})または化合物(s^{32})が好ましい。





[0084] $g1$ は、0～200の整数である。

t は、2～100の整数である。

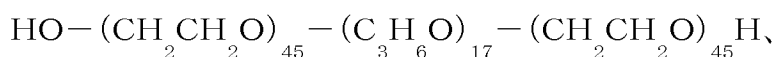
$g2$ は、0～200の整数である。

$g1$ が0の場合、 $g2$ は、2以上の整数である。 $g2$ が0の場合、 $g1$ は、2以上の整数である。

$-\text{C}_3\text{H}_6-$ は、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ であってもよく、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ であってもよく、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ と $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ とが混在したものであってもよい。

POA鎖は、ブロック状である。

[0085] 界面活性剤 s^3 としては、下記の化合物が挙げられる。



[0086] 界面活性剤 s^4 :

界面活性剤 s^4 は、分子中にアミノオキシド部分を有するノニオン性界面活性剤である。

界面活性剤 s^4 としては、化合物(s^{41})が好ましい。

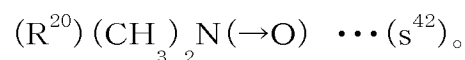


[0087] $\text{R}^{17} \sim \text{R}^{19}$ は、それぞれ1価炭化水素基である。

本発明においては、アミノオキシド($\text{N} \rightarrow \text{O}$)を有する界面活性剤をノニオン性界面活性剤として扱う。

化合物(s^{41})は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

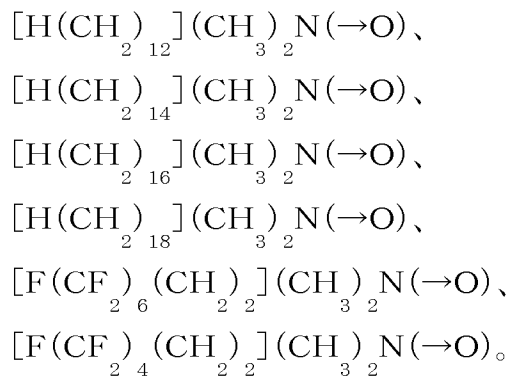
[0088] 化合物(s^{41})としては、共重合体の分散安定性の点から、化合物(s^{42})が好ましい。



[0089] R^{20} は、炭素数が6～22のアルキル基、炭素数が6～22のアルケニル基、炭素数が6～22のアルキル基が結合したフェニル基、炭素数が6～22のアルケニル基が結合したフェニル基、または炭素数が6～13のフルオロアルキル基である。 R^{20} としては、

炭素数が8～22のアルキル基、炭素数が8～22のアルケニル基、または炭素数が4～9のポリフルオロアルキル基が好ましい。

[0090] 化合物(s⁴²)としては、下記の化合物が挙げられる。



[0091] 界面活性剤s⁵:

界面活性剤s⁵は、ポリオキシエチレンモノ(置換フェニル)エーテルの縮合物またはポリオキシエチレンモノ(置換フェニル)エーテルからなるノニオン性界面活性剤である。

置換フェニル基としては、1価炭化水素基で置換されたフェニル基が好ましく、アルキル基、アルケニル基またはスチリル基で置換されたフェニル基がより好ましい。

[0092] 界面活性剤s⁵としては、ポリオキシエチレンモノ(アルキルフェニル)エーテルの縮合物、ポリオキシエチレンモノ(アルケニルフェニル)エーテルの縮合物、ポリオキシエチレンモノ(アルキルフェニル)エーテル、ポリオキシエチレンモノ(アルケニルフェニル)エーテル、またはポリオキシエチレンモノ[(アルキル)(スチリル)フェニル]エーテルが好ましい。

[0093] ポリオキシエチレンモノ(置換フェニル)エーテルの縮合物またはポリオキシエチレンモノ(置換フェニル)エーテルとしては、ポリオキシエチレンモノ(ノニルフェニル)エーテルのホルムアルデヒド縮合物、ポリオキシエチレンモノ(ノニルフェニル)エーテル、ポリオキシエチレンモノ(オクチルフェニル)エーテル、ポリオキシエチレンモノ(オレイルフェニル)エーテル、ポリオキシエチレンモノ[(ノニル)(スチリル)フェニル]エーテル、ポリオキシエチレンモノ[(オレイル)(スチリル)フェニル]エーテル等が挙げられる。

[0094] 界面活性剤s⁶:

界面活性剤 s^6 は、ポリオール⁶の脂肪酸エステルからなるノニオン性界面活性剤である。

ポリオールとは、グリセリン、ソルビタン、ソルビット、ポリグリセリン、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレングリセリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンエーテルまたはポリオキシエチレンソルビットエーテルを表わす。

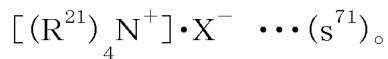
[0095] 界面活性剤 s^6 としては、ステアリン酸とポリエチレングリコールとの1:1(モル比)エステル、ソルビットとポリエチレングリコールとのエーテルとオレイン酸との1:4(モル比)エステル、ポリオキシエチレングリコールとソルビタンとのエーテルとステアリン酸との1:1(モル比)エステル、ポリエチレングリコールとソルビタンとのエーテルとオレイン酸との1:1(モル比)エステル、ドデカン酸とソルビタンとの1:1(モル比)エステル、オレイン酸とデカグリセリンとの1:1または2:1(モル比)エステル、ステアリン酸とデカグリセリンとの1:1または2:1(モル比)エステルが挙げられる。

[0096] 界面活性剤 s^7 :

界面活性剤がカチオン性界面活性剤を含む場合、該カチオン性界面活性剤としては、界面活性剤 s^7 が好ましい。

界面活性剤 s^7 は、置換アンモニウム塩形のカチオン性界面活性剤である。

[0097] 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、アルケニル基または末端が水酸基であるPOA鎖で置換されたアンモニウム塩が好ましく、化合物(s^{71})がより好ましい。



[0098] R^{21} は、水素原子、炭素数が1~22のアルキル基、炭素数が2~22のアルケニル基、炭素数が1~9のフルオロアルキル基、または末端が水酸基であるPOA鎖である。4つの R^{21} は、同一であってもよく、異なってもよいが、4つの R^{21} は同時に水素原子ではない。

R^{21} としては、炭素数が6~22の長鎖アルキル基、炭素数が6~22の長鎖アルケニル基、または炭素数が1~9のフルオロアルキル基が好ましい。

R^{21} が長鎖アルキル基以外のアルキル基の場合、 R^{21} としては、メチル基またはエチル基が好ましい。

- R^{21} が、末端が水酸基であるPOA鎖の場合、POA鎖としては、POE鎖が好ましい。
- [0099] 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、または酢酸イオンが好ましい。
- [0100] 化合物(s^{71})としては、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等が挙げられる。
- [0101] 界面活性剤 s^8 ：
- 界面活性剤が両性界面活性剤を含む場合、該両性界面活性剤としては、界面活性剤 s^8 が好ましい。
- 界面活性剤 s^8 は、アラニン類、イミダゾリニウムベタイン類、アミドベタイン類または酢酸ベタインである。
- [0102] 疎水基としては、炭素数が6～22の長鎖アルキル基、炭素数が6～22の長鎖アルケニル基、または炭素数が1～9のフルオロアルキル基が好ましい。
- 界面活性剤 s^8 としては、ドデシルベタイン、ステアリルベタイン、ドデシルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ドデシルジメチルアミノ酢酸ベタイン、脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン等が挙げられる。
- [0103] 界面活性剤 s^9 ：
- 界面活性剤として、界面活性剤 s^9 を用いてもよい。
- 界面活性剤 s^9 は、親水性単量体と炭化水素系疎水性単量体および／またはフッ素系疎水性単量体との、ブロック共重合体、ランダム共重合体、または親水性共重合体の疎水性変性物からなる高分子界面活性剤である。
- [0104] 界面活性剤 s^9 としては、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレートと長鎖アルキルアクリレートとのブロックまたはランダム共重合体、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレートとフルオロ(メタ)アクリレートとのブロックまたはランダム共重合体、酢酸ビニルと長鎖アルキルビニルエーテルとのブロックまたはランダム共重合体、酢酸ビニルと長鎖アルキルビニルエステルとのブロックまたはランダム共重合体、スチレンと無水マレ

イン酸との重合体、ポリビニルアルコールとステアリン酸との縮合物、ポリビニルアルコールとステアリルメルカプタンとの縮合物、ポリアリルアミンとステアリン酸との縮合物、ポリエチレンイミンとステアリルアルコールとの縮合物、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース等が挙げられる。

[0105] 界面活性剤^{s⁹}の市販品としては、クラレ社のMPポリマー(商品番号:MP-103、MP-203)、エルファトケム社のSMAレジン、信越化学社のメトローズ、日本触媒社のエポミンRP、セイメケミカル社のサーフロン(商品番号:S-381、S-393)等が挙げられる。

[0106] 界面活性剤^{s⁹}としては、媒体が有機溶剤の場合または有機溶剤の混合比率が多い場合、界面活性剤^{s⁹¹}が好ましい。

界面活性剤^{s⁹¹}:親油性単量体とフッ素系単量体とのブロック共重合体またはランダム共重合体(そのポリフルオロアルキル変性体)からなる高分子界面活性剤。

[0107] 界面活性剤^{s⁹¹}としては、アルキルアクリレートとフルオロ(メタ)アクリレートとの共重合体、アルキルビニルエーテルとフルオロアルキルビニルエーテルとの共重合体等が挙げられる。

界面活性剤^{s⁹¹}の市販品としては、セイメケミカル社のサーフロン(商品番号:S-383、SC-100シリーズ)が挙げられる。

[0108] 界面活性剤の組み合わせとしては、撥水剤組成物の撥水性、耐久性に優れる点、得られた乳化液の安定性の点から、界面活性剤^{s¹}と界面活性剤^{s²}と界面活性剤^{s⁷}との組み合わせ、または界面活性剤^{s¹}と界面活性剤^{s³}と界面活性剤^{s⁷}との組み合わせ、または界面活性剤^{s¹}と界面活性剤^{s²}と界面活性剤^{s³}と界面活性剤^{s⁷}との組み合わせが好ましく、界面活性剤^{s⁷}が化合物(^{s⁷¹})である上記の組み合わせがより好ましい。

界面活性剤の合計量は、共重合体(100質量部)に対して1~10質量部が好ましく、1~7質量部より好ましい。

[0109] (添加剤)

本発明の撥水剤組成物は、必要に応じて各種の添加剤を含有していてもよい。

添加剤としては、浸透剤、消泡剤、吸水剤、帯電防止剤、制電性重合体、防錆剤、風合い調整剤、造膜助剤、水溶性高分子(ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール

等。)、熱硬化剤(メラミン樹脂、ウレタン樹脂、トリアジン環含有化合物、イソシアネート系化合物等。)、エポキシ硬化剤(イソフタル酸ジヒドРАЗИド、アジピン酸ジヒドРАЗИド、セバチン酸ジヒドРАЗИド、ドデカン二酸ジヒドРАЗИド、1,6-ヘキサメチレンビス(N,N-ジメチルセミカルバジド)、1,1,1',1'-テトラメチル-4,4'-(メチレン-ジ-パラ-フェニレン)ジセミカルバジド、スピログリコール等。)、熱硬化触媒、架橋触媒、合成樹脂、繊維安定剤、無機微粒子等が挙げられる。

[0110] また、本発明の撥水剤組成物は、必要に応じて、本発明の共重合体以外の、撥水性および/または撥油性を発現できる共重合体(たとえば、単量体(c)に基づく構成単位を多く含む共重合体、市販の撥水剤、市販の撥油剤、市販の撥水撥油剤等。)、フッ素原子を有さない撥水性化合物等を含んでいてもよい。フッ素原子を有さない撥水性化合物としては、パラフィン系化合物、脂肪族アמיד系化合物、アルキルエチレン尿素化合物、シリコン系化合物等が挙げられる。

[0111] (撥水剤組成物の製造方法)

本発明の撥水剤組成物は、下記(i)または(ii)の方法で製造される。

(i)界面活性剤、重合開始剤の存在下、媒体中にて単量体(a)および単量体(b)を含み、必要に応じて単量体(c)~(e)を含む単量体混合物を重合して共重合体の溶液、分散液またはエマルションを得た後、必要に応じて、他の媒体、他の界面活性剤、添加剤を加える方法。

(ii)界面活性剤、重合開始剤の存在下、媒体中にて単量体(a)および単量体(b)を含み、必要に応じて単量体(c)~(e)を含む単量体混合物を重合して共重合体の溶液、分散液またはエマルションを得た後、共重合体を分離し、共重合体に媒体、界面活性剤、必要に応じて添加剤を加える方法。

単量体混合物の重合は、上述の共重合体の製造方法における重合と同様に行えばよい。

[0112] 本発明の撥水剤組成物は、共重合体が媒体中に粒子として分散していることが好ましい。共重合体の平均粒子径は、10~1000nmが好ましく、10~300nmがより好ましく、10~250nmが特に好ましい。平均粒子径が該範囲であれば、界面活性剤、分散剤等を多量に用いる必要がなく、撥水性が良好であり、染色された布帛類を処

理した場合に色落ちが発生せず、媒体中で分散粒子が安定に存在できて沈降することがない。共重合体の平均粒子径は、動的光散乱装置、電子顕微鏡等により測定できる。

[0113] エマルションの固形分濃度は、共重合体の製造直後は、エマルション(100質量%)中、20~40質量%が好ましい。なお、該固形分濃度は、共重合体の他、乳化剤も含む濃度である。エマルションにおける共重合体の含有割合は、共重合体の製造直後は、18~40質量%が好ましい。

[0114] 本発明の撥水剤組成物の固形分濃度は、物品の処理時は、撥水剤組成物(100質量%)中、0.2~5質量%が好ましい。

エマルションまたは撥水剤組成物の固形分濃度は、加熱前のエマルションまたは撥水剤組成物の質量と、120°Cの対流式乾燥機にて4時間乾燥した後の質量とから計算される。

[0115] 以上説明した本発明の撥水剤組成物にあつては、単量体(b)に基づく構成単位の存在によって、単量体(a)に基づく構成単位における長鎖アルキル基の配向性が高くなり、動的撥水性および風乾後撥水性が向上する。また、単量体(b)に基づく構成単位の存在によって、本発明の撥水剤組成物の物品への接着性および本発明の撥水剤組成物からなる皮膜の強度が高くなり、摩擦耐久性が向上する。

[0116] また、本発明の撥水剤組成物にあつては、単量体(c)に基づく構成単位を有さない場合、または、単量体(c)として化合物(1)を用いた場合、または、炭素数が8以上の R^F 基を有する場合であっても共重合体の精製度合いと重合のコンバージョンが極めて高い場合は、環境への影響が指摘されている、パーフルオロオクタン酸(PFOA)やパーフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)およびその前駆体、類縁体の含有量(固形分濃度20%とした場合の含有量)を特願2007-333564に記載の方法によるLC-MS/MSの分析値として検出限界以下にすることができる。

[0117] <物品>

本発明の物品は、本発明の撥水剤組成物を用いて処理された物品である。

本発明の撥水剤組成物で処理される物品としては、繊維(天然繊維、合成繊維、混紡繊維等。)、各種繊維製品、不織布、樹脂、紙、皮革、金属、石、コンクリート、石膏

、ガラス等が挙げられる。

処理方法としては、たとえば、公知の塗工方法によって物品に撥水剤組成物を塗布または含浸した後、乾燥する方法が挙げられる。

[0118] 本発明の撥水剤組成物を用いて物品を処理すると、高品位な撥水性を物品に付与できる。また、表面の接着性に優れ、低温でのキュアリングでも撥水性を付与できる。また、摩擦や洗濯による性能の低下が少なく、加工初期の性能を安定して維持できる。また、紙へ処理した場合は、低温の乾燥条件でも、優れたサイズ性および撥水性を紙に付与できる。樹脂、ガラスまたは金属表面などに処理した場合には、物品への密着性が良好で造膜性に優れた撥水性皮膜を形成できる。

[0119] 以上説明した本発明の物品にあつては、物品の表面に十分な動的撥水性、風乾後撥水性および摩擦耐久性を付与でき、かつ環境負荷が低い撥水剤組成物を用いているため、動的撥水性、風乾後撥水性および摩擦耐久性に優れる。

実施例

[0120] 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。

例1、2、4～6、8～16は実施例であり、例3、7、17～22は比較例であり、例23は参考例である。

[0121] <共重合体の物性>

下記の回収方法にて回収された共重合体について、分子量の測定および共重合体組成の分析を行った。

[0122] (共重合体回収方法A)

エマルションの6gを、固形分が40質量%程度となるように濃縮し、濃縮液を得た。濃縮液に、テトラヒドロフラン(以下、THFと記す。)の約10gを滴下し、濃縮液中の固体を溶解させ、THF溶液を得た。溶解しにくい場合には、超音波をかけた。60gのメタノールに、THF溶液を滴下し、攪拌して固体を析出させた。得られた固体を減圧濾過にて回収した。35°Cで一晩真空乾燥して共重合体を得た。

[0123] (共重合体回収方法B)

エマルションの6gを、2-プロパノール(以下、IPAと記す。)の60gに滴下し、攪

拌して固体を析出させた。3000rpmで5分間遠心分離した後、得られた固体をデカントした。再度、IPAの12gを加えてよく攪拌した。3000rpm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、35°Cで一晩真空乾燥して共重合体を得た。

[0124] (分子量)

回収した共重合体を、0.5質量%のTHF溶液とし、0.45 μ mのフィルタに通し、分析サンプルとした。該サンプルについて、数平均分子量(Mn)および質量平均分子量(Mw)を測定した。測定条件は下記のとおりである。

[0125] 装置:東ソー社製、HLC-8220GPC、

カラム:TSKgel superHZ4000、superHZ3000、superHZ2500、superHZ2000の4種類を直列でつなげたもの、

測定温度:40°C、

注入量:40 μ L、

流出速度:0.35mL/分、

溶離液:THF、

標準試料:Polymer laboratories社製、EasiCal PS-2。

[0126] なお、例20については、下記のようにして分子量を測定した。

回収した共重合体を、フッ素系溶媒(旭硝子社製、AK-225)/THF=6/4(体積比)の混合溶媒に溶解させ、1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。測定条件は下記のとおりである。

装置:東ソー社製、HLC-8220GPC、

カラム:Polymer laboratories社製、MIXED-Cおよび100Aを直列でつなげたもの、

測定温度:37°C、

注入量:50 μ L、

流出速度:1mL/分、

標準試料:Polymer laboratories社製、EasiCal PM-2、

溶離液:フッ素系溶媒(旭硝子社製、AK-225)/THF=6/4(体積比)の混合

溶媒。

[0127] (共重合体組成)

共重合体組成の分析には、 ^{19}F -NMR、 ^{13}C -NMR、熱分解GC/MS、および自動試料燃焼装置—イオンクロマトを用いた。

^{19}F -NMR分析から単量体(c)に基づく構成単位における鎖長の長さに関する情報が得られる。また、 ^{13}C -NMRから炭化水素系単量体に基づく構成単位に関する情報が得られる。なお、単量体(a)に基づく構成単位のピークは、10–35ppm付近に観測される。塩化ビニルに基づく構成単位のピークは、45ppmおよび56ppm付近に観測される。単量体(c)に基づく構成単位のピークは、105–120ppm付近に観測される。

GC/MS分析から、共重合体に含まれる単量体に基づく構成単位の詳細構造を知ることができる。

自動燃焼装置—イオンクロマト分析では共重合体中のF量およびCl量を定量した。F量から単量体(c)に基づく構成単位の割合を算出できる。また、Cl量から単量体(b)に基づく構成単位の割合を算出できる。

各分析の条件は、下記のとおりである。

[0128] (NMR)

装置: 日本電子社製、ECP400、

試料: 5質量%の共重合体の CDCl_3 溶液、

^{19}F -NMRの外部標準: 1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン、

測定温度: 室温。

[0129] (熱分解GC/MS)

(熱分解条件)

装置: フロンティアラボ社製、ダブルショットパイロライザー PY-2020iD、

熱分解温度: 600°C。

(GC/MS条件)

装置: HP社製、HP-5890/日本電子社製、SX-102A、

カラム: J&W社製、DB-5 (30m、0.25mm ϕ 、0.25 μm)、

カラムトップ圧:8psi、
温度条件:40°C(3分)→320°C(15分)、20°C/分、
注入端温度:300°C、
イオン源温度:約180°C、
スプリット比:(100:1)、
イオン化法:EI+、
試料量:100 μg。

(GC条件)

装置:Agilent社製、6890N、
カラム:J&W社製、DB-5(30m、0.25mm φ、0.25 μm)、
カラム流量:1.0mL/分、
温度条件:40°C(3分)→320°C(15分)、20°C/分、
検出器:FID、
注入端温度:300°C、
検出器温度:320°C、
スプリット比:(50:1)、
試料量:100 μg。

[0130] (自動燃焼装置—イオンクロマト(AQF-IC法))

(自動試料燃焼装置)

装置:ダイアインストルメンツ社製、自動試料燃焼装置AQF-100、
燃焼条件:固体試料用モード、
試料量:2~20mg。

(イオンクロマトグラフ)

装置:Dionex社製、
カラム:IonpacAG12A+IonpacAS12A、
溶離液:2.7mM- Na_2CO_3 /0.3mM- NaHCO_3 、
流速:1.3mL/分、
サブレッサ:ASRS、

検出器:電導度検出器、

注入量:5 μ L。

[0131] <試験布の評価>

(撥水性)

試験布について、JIS L1092-1992のスプレー試験にしたがって撥水性を評価した。撥水性は、1~5の5段階の等級で表した。点数が大きいほど撥水性が良好であることを示す。3等級以上であるものを撥水性が発現しているものとみなす。等級に+(-)を記したものは、当該等級の標準的なものと比べてそれぞれの性質がわずかに良い(悪い)ことを示す。

[0132] (洗濯耐久性)

試験布について、JIS L0217別表103の水洗い法にしたがって、洗濯を20回または50回繰り返した。洗濯後、室温25 $^{\circ}$ C、湿度60%の部屋で一晩風乾させた後、前記撥水性を評価した。

[0133] (撥油性)

試験布について、AATCC-TM118-1966の試験方法にしたがって撥油性を評価した。撥油性は、表1に示す等級で表した。等級に+(-)を記したものは、それぞれの性質がわずかに良い(悪い)ことを示す。

[0134] [表1]

撥油性No.	試験溶液	表面張力
		mN/m(25 $^{\circ}$ C)
8	n-ヘプタン	20.0
7	n-オクタン	21.8
6	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	ヌジオール65部/ ヘキサデカン35部	29.6
1	ヌジオール	31.2
0	1におよばないもの	---

[0135] (洗濯耐久性)

試験布について、JIS L0217別表103の水洗い法にしたがって、洗濯を20回繰り返

返した。洗濯後、室温25℃、湿度60%の部屋で一晩風乾させた後、前記撥油性を評価した。

[0136] (動的撥水性)

試験布について、JIS L1092(C)法に記載の方法(ブンデスマン試験)にしたがって、降雨量を100cc/分、降雨水温を20℃、降雨時間10分とする条件で降雨させ、撥水性を評価した。撥水性は、1~5の5段階の等級で表した。点数が大きいほど撥水性が良好であることを示す。3等級以上であるものを撥水性が発現しているものとみなす。等級に+(−)を記したものは、それぞれの性質がわずかに良い(悪い)ことを示す。

[0137] (洗濯耐久性)

試験布について、JIS L0217別表103の水洗い法にしたがって、洗濯を20回または50回繰り返した。洗濯後、室温25℃、湿度50%の部屋で一晩風乾させた後、前記動的撥水性を評価した。

[0138] (乾燥摩擦耐久性)

試験布について、マーチンゲール摩擦試験機(JAMES H. HEAL&Co. LTD)を用いて、摩擦試験を行った。摩擦回数は、1000回とした。

摩擦試験後、前記動的撥水性を評価した。

[0139] (湿摩擦耐久性)

試験布の表面に0.5mLの蒸留水を滴下した後、前記摩擦試験と同様にして、湿摩擦試験を行った。摩擦回数は、500回とし、摩擦中は、試験布の表面に125回、250回、375回摩擦後に各々0.5mLの蒸留水を追加し、常に湿潤な状態を保った。

湿摩擦試験後、前記動的撥水性を評価した。

[0140] (略号)

単量体(a):

BeA: ベヘニルアクリレート、

BeMA: ベヘニルメタクリレート。

[0141] 単量体(b):

VCM: 塩化ビニル、

VdCl:塩化ビニリデン。

[0142] 単量体(c):

C_mFA: $F(CF_2)_m CH_2 CH_2 OC(O)CH=CH_2$ (mが6~16の混合物であり、mが8以上のものが99質量%以上であり、mの平均値は9である、

C6FMA: $C_6 F_{13} C H_2 OC(O)C(CH_3)=CH_2$ 、

C6FA: $C_6 F_{13} C H_2 OC(O)CH=CH_2$ 、

α ClC6: $C_6 F_{13} C H_2 OC(O)CCl=CH_2$ 、

C8FA:炭素数が8のR^F基を有するアクリレート。

[0143] 単量体(d):

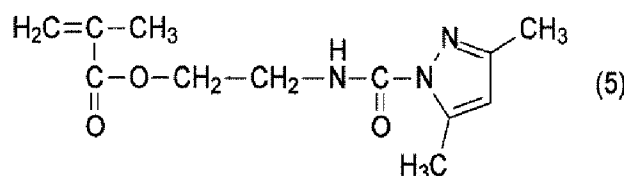
D-BI:2-イソシアネートエチルメタクリレートの3,5-ジメチルピラゾール付加体(下式(5))、

NMAM:N-メチロールアクリルアミド、

HEMA:2-ヒドロキシエチルメタクリレート、

FM-4:ポリカプロラクトンオリゴマーのメタクリル酸エステル(ダイセル化学工業社性、プラクセルFM-4、平均分子量586)。

[0144] [化2]



[0145] 単量体(e):

STA:ステアリルアクリレート、

DOM:ジオクチルマレエート。

[0146] 分子量調整剤:

NR1:1, 3, 5-トリス(3-メルカプトブチルオキシエチル)-1, 3, 5-トリアジーン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン(昭和電工社製、カレンズNR1)、

nDOSH:n-ドデシルメルカプタン。

[0147] 界面活性剤¹:

PEO-20:ポリオキシエチレンオレイルエーテル(花王社製、エマルゲンE430、エチレンオキシド約26モル付加物。)の10質量%水溶液、

SFY465:2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールエチレンオキシド付加物(日信化学工業株式会社 サーフィノール465、エチレンオキシド付加モル数10)の10質量%水溶液。

[0148] 界面活性剤⁷:

TMAC:モノステアリルトリメチルアンモニウムクロリド(ライオン社製、アーカード18-63)の10質量%水溶液。

[0149] 界面活性剤³:

P-204:エチレンオキシドプロピレンオキシド重合体(日本油脂社製、プロノン204、エチレンオキシドの割合は40質量%)の10質量%水溶液。

[0150] 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](和光純薬社製、VA-061)の酢酸塩の10質量%水溶液。

[0151] 媒体:

DPG:ジプロピレングリコール、
水:イオン交換水。

[0152] [例1]

ガラス製ビーカーに、BeAの162.8g、HEMAの2.8g、nDOSHの2.8g、PEO-20の69.0g、TMACの13.8g、P-204の13.8g、DPGの82.8g、水の328.3gを入れ、60°Cで30分間加温した後、ホモミキサー(日本精機製作所社製、バイオミキサー)を用いて混合して混合液を得た。

[0153] 得られた混合液を、60°Cに保ちながら高压乳化機(APVラニエ社製、ミニラボ)を用いて、40MPaで処理して乳化液を得た。得られた乳化液の800gをステンレス製反応容器に入れ、40°C以下となるまで冷却した。VA-061Aの13.8gを加えて、気相を窒素置換した後、VCMの110.3gを導入し、攪拌しながら60°Cで15時間重合反応を行い、共重合体のエマルジョンを得た。共重合体の回収方法、回収率、共重合体の分子量、単量体混合物中の各単量体の割合を表5に示す。

[0154] [例2～21、23]

各原料の仕込み量を表2および表3に示す量に変更した以外は、例1と同様にして共重合体のエマルションを得た。共重合体の回収方法、回収率、共重合体の分子量、単量体混合物中の各単量体の割合を表4および表5に示す。

[0155] また、一部の例については、共重合体組成の分析を行った。共重合体中の各構成単位の割合を表4および表5に示す。表中のAAは、 $100 - [\text{単量体}(b) \text{に基づく構成単位の割合}(\text{算出値}) + \text{単量体}(c) \text{に基づく構成単位の割合}(\text{算出値})]$ で示す値である。これらの算出値は、仕込み比率とおおむね一致しており、共重合体中に、単量体の仕込み量に相当する構成単位が含まれていることを示唆している。

[0156] [例22]

ガラス製ビーカーに、C6FMAの137.9g、STAの110.3g、HEMAの2.8g、n DOSHの2.8g、PEO-20の69.0g、TMACの13.8g、P-204の13.8g、DPGの82.8g、水の328.3gを入れ、55°Cで30分間加温した後、ホモミキサー（日本精機製作所社製、バイオミキサー）を用いて混合して混合液を得た。

[0157] 得られた混合液を、50°Cに保ちながら高压乳化機（APVラニエ社製、ミニラボ）を用いて、40MPaで処理して乳化液を得た。得られた乳化液の800gをガラス製反応器に入れ、30°C以下に冷却した。VdClの24.8g、VA061-Aの13.8gを加えて、気相を窒素置換した後、攪拌しながら65°Cで15時間重合反応を行い、共重合体のエマルションを得た。共重合体の回収方法、回収率、共重合体の分子量、単量体混合物中の各単量体の割合を表5に示す。

[0158] [表2]

仕込み (g)	例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
(c) CmFA												
(c) C6FMA		55.2	162.8		49.1	49.1	217.9	42.2			21.5	42.8
(c) C6FA									42.2	49.1		
(c) αCIC6												
(c) C8FA												
(e) STA												
(a) BeA	162.8	107.6		213.2	166.1			165.5	165.5	166.1	189.0	167.5
(a) BeMA						166.1						
(b) VCM	110.3	110.3	110.3	55.2	57.9	57.9	55.2	57.9	57.9	57.9	57.9	58.6
(b) VdCl												
(d) D-BI												
(e) DOM												
(d) NMAM				7.4					7.4	7.4	7.4	7.5
(d) HEMA	2.8	2.8	2.8		2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8		
(d) FM-4												
— NRI												1.2
— nDOSH	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	
s ¹ PEO-20	69.0	69.0	69.0	69.0	69.0	69.0	69.0	69.0	69.0	69.0	69.0	69.1
s ¹ SFY465												
s ⁷ TMAC	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8
s ³ P-204	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8
— VA-061A	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8
— 水	82.8	82.8	82.8	82.8	82.8	82.8	82.8	82.8	82.8	82.8	82.8	82.9
— DPG	328.3	328.3	328.3	328.3	328.3	328.3	328.3	328.3	328.3	328.3	328.3	328.9

[0159] [表3]

仕込み (g)	例											
	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
(c) CmFA												186.7
(c) C6FMA	42.3	41.4	72.6			69.0	204.1	273.1	204.1	137.9		
(c) C6FA												
(c) αCIC6												
(c) C8FA				49.1								
(e) STA									35.9	110.3		
(a) BeA	165.8	165.9	137.9	165.6	273.1	204.1	69.0					
(a) BeMA												
(b) VCM	58.0	58.0	57.9	58.0					24.8	24.8		56.0
(b) VdCl												
(d) D-BI									11.0			
(e) DOM												16.8
(d) NMAM	7.5	7.5	7.4									7.2
(d) HEMA	2.8			2.8	2.8	2.8	2.8	2.8		2.8		
(d) FM-4		2.8										
— NR1	1.2											
— nDOSH		2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.7
s ¹ PEO-20	69.1	69.0	69.0	69.0	69.0	69.0	69.0	69.0	69.0	69.0	69.0	96.0
s ¹ SFY465												10.7
s ⁷ TMAC	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	
s ³ P-204	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.3
— VA-061A	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.3
— 水	82.9	82.8	82.8	82.8	82.8	82.8	82.8	82.8	82.8	82.8	82.8	80.0
— DPG	328.9	328.5	328.3	328.5	328.3	328.3	328.3	328.3	328.3	328.3	328.3	317.3

[0160] [表4]

		例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
単量体混合物(100質量%)のうちの各単量体の割合(質量%)													
(a)		59	39	0	77	60	60	0	60	60	60	68.5	60.6
(b)		40	40	40	20	21	21	20	21	21	21	21	21.2
(c)		0	20	59	0	18	18	79	15	15	18	7.8	15.5
(d)		1	1	1	3	1	1	1	4	4	1	2.7	2.7
(e)		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(a)+(b)		99	79	40	97	81	81	20	81	81	81	89.5	81.8
共重合体中の全構成単位(100質量%)のうちの各構成単位の割合(質量%)													
(c)				53.1			16.6		15.9	14.6	15.8	7.4	
AA				0.5			58		60.3	61.8	64.2	64.8	
(b)				46.5			25.4		23.8	23.6	20	27.9	
回収方法				A			A		B	A	A		
回収率(%)				83			89		87	90	90		
Mn		17158	18963	12660		15211	13097	28478	13300	14416	27040	11121	
Mw		102207	119556	70189		73084	45027	54990	64549	118018	144456	64448	
Mw/Mn		6.0	6.3	5.5		4.8	3.4	1.9	4.9	8.2	5.3	5.8	

[0161] [表5]

		例										
		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
単量体混合物(100質量%)のうちの各単量体の割合(質量%)												
(a)		60	60	50	60	99	74	25	0	0	0	0
(b)		21	21	21	21	0	0	0	0	9	9	21
(c)		15	15	26	18	0	25	74	99	74	50	70
(d)		4	4	3	1	1	1	1	1	4	1	3
(e)		0	0	0	0	0	0	0	0	13	40	6
(a)+(b)		81	81	71	81	99	74	25	0	9	9	21
共重合体中の全構成単位(100質量%)のうちの各構成単位の割合(質量%)												
(c)					18.1		23.5	72.3				
AA					57.2		76.5	27.7				
(b)					24.7		0	0				
回収方法					A		A	A				
回収率(%)					87		91	71				
Mn				12340	14270	10327	9482	5915	20972	15756	11490	
Mw				67105	73775	25961	18389	8992	31291	27861	27783	
Mw/Mn				5.4	5.2	2.5	1.9	1.5	1.5	1.8	2.4	

[0162] <試験布の評価>

例1~23の共重合体のエマルジョンを蒸留水で希釈し、固形分濃度を1.0質量%に調整した後、熱硬化剤であるトリメチロールメラミン樹脂(大日本インキ化学工業社製、ベッカミンM-3)および熱硬化触媒である有機アミン塩触媒(大日本インキ化学

工業社製、キャタリストACX)を、それぞれの濃度が0.3質量%となるように添加し、さらに、表5に示す併用助剤を、濃度が0.8質量%となるように添加し、撥水剤組成物を得た。

なお、TP-10は、ブロックダイソシアネート(明成化学工業社製、メーカネートTP-10)であり、S-7は、特表2002-511507号公報の実施例4に基づいて合成したHDIヌレートタイプの架橋剤である。

[0163] 撥水剤組成物に、染色済みナイロン布を浸漬し、ウェットピックアップが60質量%となるように絞った。これを110°Cで90秒間乾燥した後、170°Cで60秒間乾燥したものを試験布とした。該試験布について、撥水性(風乾後撥水性)、撥油性、動的撥水性、摩擦耐久性を評価した。結果を表6および表7に示す。

[0164] [表6]

基布 評価 洗濯回数	併用 助剤	ナイロン						ブンデスマン試験								
		撥油性			撥水性			0			5			20		
		0	20	50	0	20	50	0	5	10	0	5	10	0	5	10
例1	TP-10	1	0	0	5-	3+	3	4.5	3.5	3	4.5	3.5	3	4.5	3.5	3
例2	TP-10	2	0	0	5-	4+	4	4.5	4-	4	4.5	4-	4	4.5	4-	3+
例3	TP-10	4-	3-	2-	5-	4	4	3-	2.5	4	3-	2.5	4	3-	2.5	-
例4	TP-10	0	0	0	5-	4	3	4+	4	4	3	4+	4	4+	4	4
例5	TP-10	3	0	0	4+	4	4	5-	4	4	4	5-	4	4	4	4+
例6	TP-10	2	0	0	5-	4-	3	3+	3-	3	3+	3-	3-	3-	-	-
例7	TP-10	4-	3-	2-	5-	4	3+	3.6	2.5	4	3.6	2.5	4	3.6	2.5	-
例8	TP-10	2	1-	0	5	5-	4	5-	4.5	4	5-	4.5	4+	5-	4.5	4+
例9	TP-10	1	0	0	5-	4	4-	4.5	4+	4	4-	4.5	4+	4.5	4+	4
例10	TP-10	3	1-	0	5	4+	3-	4.5	3	3	4.5	3	3	4.5	3	2
例11	TP-10	0	0	0	5-	4+	4	4.5	4-	4	4.5	4-	4	4.5	4-	4-
例12	S-7	2-	0	0	5-	4	3-	5-	4.5	4	3-	4.5	4	5-	4.5	4
例13	S-7	2	0	0	5-	4	4	5-	4.5	4	4	5-	4.5	5-	4.5	4+
例14	TP-10	3-	2-	0	5	3	3	4+	4-	3	4+	4-	4-	4+	4-	4-
例15	TP-10	5-	2-	1-	5	4+	4-	4	4--	4	4	4--	4--	4	4--	3.5
例16	TP-10	1	0	0	5-	4	4-	4	4	4	4-	4	4	4	4	-
例17	TP-10	2--	0	0	4	2	0	2-	1	0	2-	1	0	2-	1	-
例18	TP-10	3-	0	0	5-	4-	2+	4-	2.5	4	4-	2.5	4	4-	2.5	-
例19	TP-10	4-	2-	2-	5	4	3	4-	2.5	3	4-	2.5	4	4-	2.5	-
例20	TP-10	3	1-	0	5--	2--	1	4-	1.2	1	4-	1.2	1	4-	1.2	-
例21	TP-10	6-	4-	2-	5-	4+	4-	4-	2.5	4	4-	2.5	4	4-	2.5	-
例22	S-7	3-	2-	0	5-	4	3+	3	2	4	3+	2	4	3	2	-
例23	--	5-	3-	2-	5	5-	4	5	4.5	4	5	4.5	4	5	4.5	4+

[0165] [表7]

	ブンデスマン試験	
	湿摩擦 500回	摩擦 1000回
例8	4+	5
例23	4	4+

産業上の利用可能性

- [0166] 本発明の共重合体および撥水剤組成物は、繊維製品（衣料物品（スポーツウェア、コート、ブルゾン、作業用衣料、ユニフォーム等。）、かばん、産業資材等。）、不織布、皮革製品、石材、コンクリート系建築材料、等の撥水剤として有用である。また、濾過材料用コーティング剤、表面保護剤として有用である。さらに、ポリプロピレン、ナイロン等と混合して成形、繊維化することにより撥水性を付与する用途にも有用である。
- なお、2008年3月12日に出願された日本特許出願2008-062541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。

請求の範囲

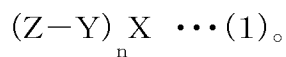
- [1] 下記単量体(a)に基づく構成単位と下記単量体(b)に基づく構成単位とを有し、前記単量体(a)に基づく構成単位の割合が、全構成単位(100質量%)のうち、5～95質量%であり、
前記単量体(b)に基づく構成単位の割合が、全構成単位(100質量%)のうち、5～60質量%であり、
前記単量体(a)に基づく構成単位と前記単量体(b)に基づく構成単位の含有割合の合計が、全構成単位(100質量%)の65質量%以上である、ことを特徴とする共重合体。

単量体(a):ポリフルオロアルキル基を有さず、炭素数が20～30のアルキル基を有する(メタ)アクリレート。

単量体(b):ハロゲン化オレフィン。

- [2] 下記単量体(c)に基づく構成単位をさらに有する、請求項1に記載の共重合体。
単量体(c):ポリフルオロアルキル基を有する単量体。

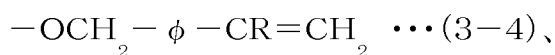
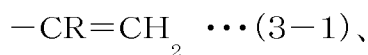
- [3] 前記単量体(c)が、下式(1)で表される化合物である、請求項2に記載の共重合体。



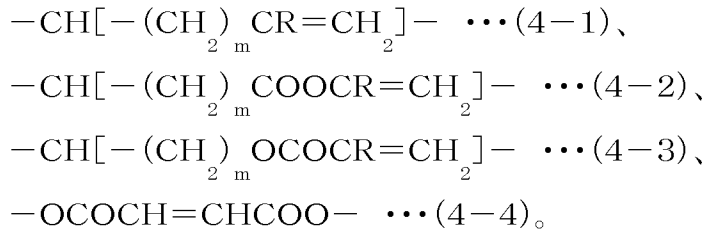
ただし、Zは、炭素数が1～6のポリフルオロアルキル基、または下式(2)で表される基であり、Yは、2価有機基または単結合であり、nは、1または2であり、Xは、nが1の場合は、下式(3-1)～(3-5)で表される基のいずれかであり、nが2の場合は、下式(4-1)～(4-4)で表される基のいずれかである。



ただし、iは、1～6の整数であり、jは、0～10の整数であり、X¹およびX²は、それぞれフッ素原子またはトリフルオロメチル基である。



ただし、Rは、水素原子、メチル基またはハロゲン原子であり、 ϕ はフェニレン基である。



ただし、Rは、水素原子、メチル基またはハロゲン原子であり、mは0～4の整数である。

- [4] 前記単量体(c)に基づく構成単位の割合が、全構成単位(100質量%)のうち、1～35質量%である、請求項2または3に記載の共重合体。
- [5] 前記単量体(b)が、塩化ビニルまたは塩化ビニリデンである、請求項1～4のいずれかに記載の共重合体。
- [6] 下記単量体(d)に基づく構成単位をさらに有する、請求項1～5のいずれかに記載の共重合体。
 単量体(d)：ポリフルオロアルキル基を有さず、架橋しうる官能基を有する単量体。
- [7] 前記単量体(d)に基づく構成単位の割合が、全構成単位(100質量%)のうち、0.1～8質量%である、請求項6に記載の共重合体。
- [8] 界面活性剤および重合開始剤の存在下、媒体中にて下記単量体(a)と下記単量体(b)とを含む単量体混合物を重合する共重合体の製造方法であって、
 前記単量体(a)の割合が、全単量体(100質量%)のうち、5～95質量%であり、
 前記単量体(b)の割合が、全単量体(100質量%)のうち、5～60質量%であり、
 、
 前記単量体混合物(100質量%)における前記単量体(a)と前記単量体(b)の含有割合の合計が65質量%以上である、共重合体の製造方法。
 単量体(a)：ポリフルオロアルキル基を有さず、炭素数が20～30のアルキル基を有する(メタ)アクリレート。
 単量体(b)：ハロゲン化オレフィン。
- [9] 前記単量体混合物が、さらに下記単量体(c)を含有し、

前記単量体(c)の割合が、全単量体(100質量%)のうち、1~35質量%である、請求項8に記載の共重合体の製造方法。

単量体(c):ポリフルオロアルキル基を有する単量体。

- [10] 前記単量体(b)が、塩化ビニルまたは塩化ビニリデンである請求項8または9に記載の共重合体の製造方法。
- [11] 請求項1~7のいずれかに記載の共重合体と媒体とを含む、撥水剤組成物。
- [12] ノニオン性界面活性剤およびカチオン性界面活性剤をさらに有する、請求項11に記載の撥水剤組成物。
- [13] 請求項11または12に記載の撥水剤組成物を用いて処理された物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/054692

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F220/68(2006.01) i, C08F214/00(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)
C08F20/00-22/40, C08F14/00-28, C09K3/18

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 63-54411 A (Kao Corp.), 08 March, 1988 (08.03.88), Claim 1; page 2, upper right column, line 15 to lower left column, line 10; page 3, lower column, example 2; page 4, examples 4 to 6 (Family: none)	1-4, 8, 9, 11-13 5, 10
P, X	WO 2008/136435 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 13 November, 2008 (13.11.08), Claims; Par. Nos. [0108], [0109], [0119] (Family: none)	1-5, 8-13
P, X	WO 2008/136436 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 13 November, 2008 (13.11.08), Claims; Par. Nos. [0111], [0112], [0125] (Family: none)	1-5, 8-13

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 09 June, 2009 (09.06.09)	Date of mailing of the international search report 07 July, 2009 (07.07.09)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/054692

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2008/153075 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 18 December, 2008 (18.12.08), Claims; Par. No. [0131] (Family: none)	1-5, 8-13
A	WO 2002/083809 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 24 October, 2002 (24.10.02), Claims; page 10, line 10 to page 11, line 9; page 13, lines 3 to 13 & US 2003/0130457 A1 & EP 1298180 A1	1-5, 8-13
A	JP 10-114847 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 06 May, 1998 (06.05.98), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0077]; Par. No. [0078], example 16 & JP 6-192307 A	1-5, 8-13
A	JP 9-183806 A (BASF AG.), 15 July, 1997 (15.07.97), Claims 1, 8; Par. No. [0052] & EP 780401 A1 & DE 19548038 A & CN 1156727 A	1-5, 8-13
A	JP 3-88804 A (Hercules Inc.), 15 April, 1991 (15.04.91), Claim 1; page 3, lower right column, line 6 to page 4, upper left column, line 2 & US 5073282 A & EP 393693 A2	1-5, 8-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/054692

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The inventions of claims 1-13 of this application are divided into the following two groups of inventions.

Claims 1-5, 8-13

Claims 6, 7

The technical feature common to these groups of inventions is a copolymer defined in claim 1 which has repeating units derived from the monomers (a) and (b) at specific ratios. This copolymer, however, is disclosed in JP 63-54411 A.

Since there is no technical relationship between the above-mentioned two groups of inventions involving one or more of (continued to extra sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1-5, 8-13

Remark on Protest
the

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/054692

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

the same or corresponding special technical features, the groups of inventions are not considered so linked as to form a single general inventive concept.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08F220/68(2006.01)i, C08F214/00(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. C08F 20/00-22/40, C08F 14/00-28, 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 1971-2009年
 日本国実用新案登録公報 1996-2009年
 日本国登録実用新案公報 1994-2009年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 63-54411 A (花王株式会社) 1988.03.08, 特許請求の範囲1, 第2頁右上欄第15行-左下欄第10行, 第3頁下欄実施例2, 第4頁実施例4-6 (ファミリーなし)	1-4, 8, 9, 11-13 5, 10
P, X	WO 2008/136435 A1 (旭硝子株式会社) 2008.11.13, 請求の範囲, [0108], [0109], [0119] (ファミリーなし)	1-5, 8-13

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

<p>* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般の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</p>	<p>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</p>
---	---

国際調査を完了した日 09.06.2009	国際調査報告の発送日 07.07.2009
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) 久保田 英樹 電話番号 03-3581-1101 内線 3457
	4 J 3776

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
P, X	WO 2008/136436 A1 (旭硝子株式会社) 2008.11.13, 請求の範囲, [0111], [0112], [0125] (ファミリーなし)	1-5, 8-13
P, A	WO 2008/153075 A1 (旭硝子株式会社) 2008.12.18, 請求の範囲, [0131] (ファミリーなし)	1-5, 8-13
A	WO 2002/083809 A1 (旭硝子株式会社) 2002.10.24, 請求の範囲, 第10頁第10行-第11頁第9行, 第 13頁第3-13行 & US 2003/0130457 A1 & EP 1298180 A1	1-5, 8-13
A	JP 10-114847 A (株式会社日本触媒) 1998.05.06, 請求項1-3, 【0077】, 【0078】の実施例16 & JP 6-192307 A	1-5, 8-13
A	JP 9-183806 A (ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト) 1997.07.15, 請求項1, 8, 【0052】 & EP 780401 A1 & DE 19548038 A & CN 1156727 A	1-5, 8-13
A	JP 3-88804 A (ハーキュルス・インコーポレーテッド) 1991.04.15, 特許請求の範囲1, 第3頁右下欄第6行-第4頁左上 欄第2行 & US 5073282 A & EP 393693 A2	1-5, 8-13

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

この出願の請求の範囲1ないし13に係る発明は、以下の2つの発明群に区分される。

請求の範囲 1 - 5, 8 - 13

請求の範囲 6, 7

これらの発明群において共通する技術的特徴は、請求の範囲1に記載されている、単量体(a)及び(b)に基づく繰り返し単位を特定の割合で有する共重合体であるが、かかる共重合体は、JP 63-54411 A に開示されている。

したがって、上記2つの発明群は一又は二以上の同一の又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

1 - 5, 8 - 13

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。