



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111032816 B

(45) 授权公告日 2023.02.28

(21) 申请号 201880049366.4
 (22) 申请日 2018.07.13
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 111032816 A
 (43) 申请公布日 2020.04.17
 (30) 优先权数据
 2017-148242 2017.07.31 JP
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2020.01.22
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/JP2018/026572 2018.07.13
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02019/026593 JA 2019.02.07
 (73) 专利权人 大金工业株式会社
 地址 日本大阪府
 专利权人 日油株式会社
 (72) 发明人 山本祐辉 上杉宪正 山本育男
 圆山圭一 福嶋光宏 饭塚宗明

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322
 专利代理师 龙淳

(51) Int.Cl.
 C09K 3/18 (2006.01)
 C08F 20/36 (2006.01)
 C08L 27/04 (2006.01)
 C08L 33/14 (2006.01)
 D06M 15/244 (2006.01)
 D06M 15/248 (2006.01)
 D06M 15/263 (2006.01)
 D06M 15/285 (2006.01)

(56) 对比文件
 JP S4985390 A, 1974.08.15
 JP H04222886 A, 1992.08.12
 JP 2015120895 A, 2015.07.02
 JP 2016183347 A, 2016.10.20
 US 2007009663 A1, 2007.01.11
 CN 106319965 A, 2017.01.11
 CN 105765025 A, 2016.07.13

审查员 胡新涛

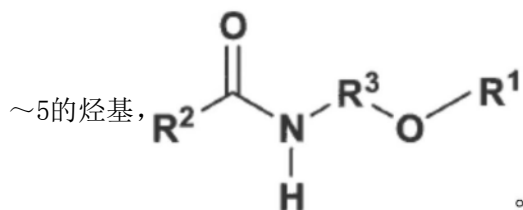
权利要求书2页 说明书22页

(54) 发明名称

拨水剂组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种不使用含氟单体、特别是不使用含有氟烷基的单体的拨水剂组合物。该拨水剂组合物含有：(1) 具有相对于聚合物为2~100重量%的、源自下式所示的含有酰胺基的单体(a)的重复单元的聚合物；和(2) 液状介质，下式中，R¹为具有烯属不饱和聚合性基团的有机残基，R²为碳原子数7~30的烷基，R³为碳原子数1

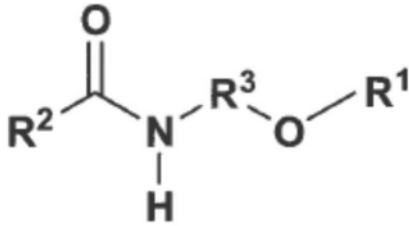


CN 111032816 B

1. 一种拨水剂组合物,其特征在于,含有:

(1) 具有源自相对于聚合物为2~100重量%的、下式所示的含有酰胺基的单体(a)的重复单元的聚合物;和

(2) 液状介质,



式中, R^1 为 $-\text{C}(=\text{O})\text{CR}^{11}=\text{CH}_2$,其中, R^{11} 为氢原子或甲基,

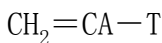
R^2 为碳原子数7~30的烃基,

R^3 为碳原子数1~5的烃基。

2. 如权利要求1所述的拨水剂组合物,其特征在于:

聚合物(1)中还具有源自单体(a)以外的聚合性单体的重复单元,

单体(a)以外的聚合性单体为下式所示的化合物:



式中,A为氢原子、甲基、氯原子、溴原子或碘原子,

T为氢原子、氯原子、溴原子、碘原子、碳原子数1~40的链状或环状的烃基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Q}$ 或 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{Q}$,其中,Q为碳原子数1~40的直链或支链的饱和或不饱和的脂肪族烃基、碳原子数4~40的饱和或不饱和的环状脂肪族基团、碳原子数6~40的芳香族烃基、碳原子数7~40的芳香脂肪族烃基。

3. 如权利要求2所述的拨水剂组合物,其特征在于:

单体(a)以外的聚合性单体为选自(b)丙烯酸酯单体、(c)非氟交联性单体和(d)卤代烯烃中的至少一种。

4. 如权利要求3所述的拨水剂组合物,其特征在于:

其他的丙烯酸酯单体(b)为选自(b1)具有脂肪族烃基的丙烯酸酯单体和(b2)具有环状烃基的丙烯酸酯单体中的至少一种。

5. 如权利要求3所述的拨水剂组合物,其特征在于:

非氟交联性单体(c)为具有至少2个烯属不饱和双键的化合物,或者为具有至少1个烯属不饱和双键和至少1个反应性基团的化合物。

6. 如权利要求3所述的拨水剂组合物,其特征在于:

卤代烯烃单体(d)为选自氯乙烯和偏氯乙烯中的至少一种。

7. 如权利要求3~6中任一项所述的拨水剂组合物,其特征在于:

在聚合物中,相对于单体(a)100重量份,重复单元(b)的量为0~200重量份,重复单元(c)的量为0~50重量份,重复单元(d)的量为0~100重量份。

8. 如权利要求1或2所述的拨水剂组合物,其特征在于:

液状介质(2)为水、有机溶剂或者水和有机溶剂的混合物。

9. 如权利要求1或2所述的拨水剂组合物,其特征在于:

其为外部处理剂或内部处理剂。

10. 一种处理基材的方法,其特征在于:

包括利用权利要求1~9中任一项所述的拨水剂组合物对基材进行处理的步骤。

11. 一种经过处理的纤维制品的制造方法,其特征在于:

利用权利要求1~9中任一项所述的拨水剂组合物对纤维制品进行处理。

拨水剂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种拨水剂组合物。

背景技术

[0002] 目前已知含有氟化合物的含氟拨水拨油剂。利用该拨水拨油剂对纤维制品等的基材进行处理后,会显示良好的拨水拨油性。

[0003] 在最近的研究结果[EPA报告《PRELIMINARY RISK ASSESSMENT OF THE DEVELOPMENTAL TOXICITY ASSOCIATED WITH EXPOSURE TO PERFLUOROOCANOIC ACID AND ITS SALTS》(<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoara.pdf>)]等中,对于长链氟烷基化合物的一种的PFOA(全氟辛酸,perfluorooctanoic acid)对环境的负荷的担忧逐渐得到揭示,2003年4月14日,EPA(美国环境保护局)发布要强化对PFOA的科学调查。

[0004] 另一方面,在美国联邦公报(Federal Register)(FR Vol.68, No.73/April 16, 2003[FRL-2303-8],<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoafr.pdf>)、EPA环境新闻(EPA Environmental News)FOR RELEASE:MONDAY APRIL 14,2003EPA INTENSIFIES SCIENTIFIC INVESTIGATION OF A CHEMICAL PROCESSING AID(<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoaprs.pdf>)中和EPAOPPT情况说明(EPA OPPT FACT SHEET)April 14, 2003(<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoafacts.pdf>)中,公布了调聚物(telomer)存在由于分解或代谢而生成PFOA的可能性(调聚物是指长链氟烷基)。另外还公布了调聚物用于赋予了拨水拨油性、防污性的泡沫灭火剂、护理制品、洗涤制品、地毯、织物、纸、皮革等众多的制品。含氟化合物在环境中的积累令人担忧。

[0005] 日本特开2006-328624号公报中公开了一种拨水剂,该拨水剂包含作为单体单元含有酯部分的碳原子数为12以上的(甲基)丙烯酸酯的非氟系聚合物,其中,相对于构成非氟系聚合物的单体单元的总量,(甲基)丙烯酸酯的构成比例为80~100质量%。

[0006] 然而,该拨水剂的拨水性差。

[0007] W02015/076347中公开了一种表面处理剂,其包含含有长链(甲基)丙烯酸酯单体的非氟聚合物和酰胺基胺表面活性剂,W02015/080026公开了一种表面处理剂,其含有长链(甲基)丙烯酸酯单体和具有环状烃基的(甲基)丙烯酸酯单体。在这些表面处理剂中,未使用含有氟烷基的单体。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开2006-328624号公报

[0011] 专利文献2:W02015/076347(日本专利申请2013-241865号)

[0012] 专利文献3:W02015/080026(日本专利申请2013-241980号)

发明内容

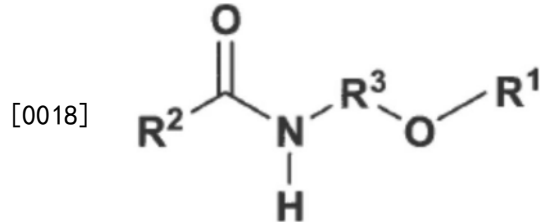
[0013] 发明要解决的技术问题

[0014] 本发明的目的在于提供一种赋予优异的拨水性、且不使用含有氟烷基的单体、优选不使用含氟单体的拨水剂组合物。

[0015] 用于解决技术问题的技术方案

[0016] 本发明涉及一种具有源自下式所示的含有酰胺基的单体的重复单元的聚合物，

[0017] 式：



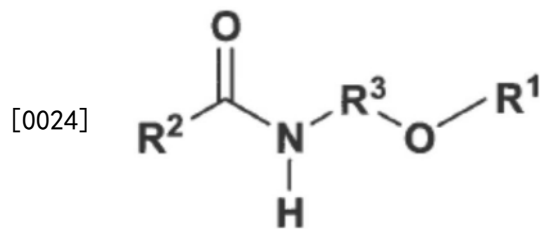
[0019] [式中，R¹为具有烯属不饱和聚合性基团的有机残基，

[0020] R²为碳原子数7~30的烃基，

[0021] R³为碳原子数1~5的烃基。]

[0022] 根据一个要点，本发明提供一种拨水剂组合物，其含有：

[0023] (1) 具有源自相对于聚合物为2~100重量%的、下式所示的含有酰胺基的单体 (a) 的重复单元的聚合物，



[0025] [式中，R¹为具有烯属不饱和聚合性基团的有机残基，

[0026] R²为碳原子数7~30的烃基，

[0027] R³为碳原子数1~5的烃基。]；和

[0028] (2) 液状介质。

[0029] 发明的效果

[0030] 本发明的拨水剂组合物由于不使用含有氟烷基的单体，因此没有含氟化合物在环境中累积的担忧。本发明的拨水剂组合物对基材赋予优异的拨水性。

[0031] 本发明的拨水剂组合物的稳定性(乳液的稳定性)良好。本发明的拨水剂组合物的拨水拨油性(特别是拨水性)的耐久性(特别是洗涤耐久性)优异。进而，拨水剂处理时的加工稳定性优异。

具体实施方式

[0032] 拨水剂组合物含有(1)聚合物和(2)液状介质。拨水剂组合物中，还可以含有(3)表面活性剂。

[0033] (1) 聚合物

[0034] 本发明的聚合物为不具有氟烷基的聚合物。本发明的聚合物优选为不具有氟原子的非氟聚合物。

[0035] 本发明中，聚合物含有源自含有酰胺基的单体 (a) 的重复单元。

[0036] 聚合物中,还可以具有源自含有酰胺基的单体(a)以外的聚合性单体、优选源自单体(a)以外的非氟聚合性单体的重复单元。

[0037] 单体(a)以外的聚合性单体可以是非氟非交联性单体或非氟交联性单体。

[0038] 非氟非交联性单体可以是下式所示的化合物:

[0039] $\text{CH}_2=\text{CA}-\text{T}$

[0040] [式中,A为氢原子、甲基、或氟原子以外的卤素原子(例如氯原子、溴原子和碘原子),

[0041] T为氢原子、氟原子以外的卤素原子(例如氯原子、溴原子和碘原子)、碳原子数1~40的链状或环状的烃基、或具有酯键的链状或环状的碳原子数2~41的有机基团。]

[0042] 碳原子数1~40的链状或环状的烃基的例子有:碳原子数1~40的直链或支链的饱和或不饱和(例如烯属不饱和)的脂肪族烃基、碳原子数4~40的饱和或不饱和(例如烯属不饱和)的环状脂肪族基团、碳原子数6~40的芳香族烃基、碳原子数7~40的芳香脂肪族烃基。

[0043] 具有酯键的链状或环状的碳原子数2~41的有机基团的例子有: $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Q}$ 和 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{Q}$ (其中,Q为碳原子数1~40的直链或支链的饱和或不饱和(例如烯属不饱和)的脂肪族烃基、碳原子数4~40的饱和或不饱和(例如烯属不饱和)的环状脂肪族基团、碳原子数6~40的芳香族烃基、碳原子数7~40的芳香脂肪族烃基)。

[0044] 非氟交联性单体为如后面的说明。

[0045] 单体(a)以外的聚合性单体的例子如下。

[0046] (b) 丙烯酸酯单体、

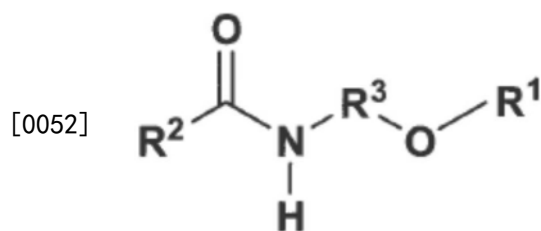
[0047] (c) 非氟交联性单体、和

[0048] (d) 卤代烯烃。

[0049] 聚合物虽然也可以具有氟原子,但是优选不具有氟原子。即,聚合物优选为非氟聚合物,优选全部的单体为非氟单体。

[0050] (a) 含有酰胺基的单体

[0051] 含有酰胺基的单体为下式所示的化合物:



[0053] [式中, R^1 为具有烯属不饱和聚合性基团的有机残基,

[0054] R^2 为碳原子数7~30的烃基,

[0055] R^3 为碳原子数1~5的烃基。]

[0056] 含有酰胺基的单体不具有氟烷基。

[0057] R^1 为具有烯属不饱和聚合性基团的有机残基,只要有碳碳之间的双键就没有特别限定。具体可以列举 $-\text{C}(=\text{O})\text{CR}^{11}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CHR}^{11}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHR}^{11}=\text{CH}_2$ 等具有烯属不饱和聚合性基团的有机残基, R^{11} 可以列举氢原子或碳原子数1~4的烷基。另外, R^1 可以除烯属不饱和聚合性基团以外还具有各种有机性基团,例如可以列举链式烃基、环式烃基、聚氧化烯

基、聚硅氧烷基等的有机性基团,这些有机性基团可以被各种取代基取代。

[0058] R^2 为碳原子数7~30的烃基,可以列举链式烃基、环式的烃基等。其中,优选为链式烃基,特别优选为直链状的饱和烃基。 R^2 的碳原子数为7~30,优选为11~27,特别优选为15~23。

[0059] R^3 为碳原子数1~5的烃基。碳原子数1~5的烃基可以为直链状或支链状的任意种,可以含有不饱和键,但优选为直链状。 R^3 的碳原子数优选为2~4,特别优选为2。 R^3 优选为亚烷基。

[0060] 含有酰胺基的单体可以是 R^2 为单独一种的单体(例如,仅有 R^2 为碳原子数17的化合物)、或 R^2 为多种组合的单体(例如, R^2 的碳原子数为17的化合物和 R^2 的碳原子数为15的化合物的混合物)。

[0061] 作为含有酰胺基的单体的具体例,可以列举棕榈酰胺乙基(甲基)丙烯酸酯、硬脂酰胺乙基(甲基)丙烯酸酯、山萘酰胺乙基(甲基)丙烯酸酯、肉豆蔻酰胺乙基(甲基)丙烯酸酯、月桂酰胺乙基(甲基)丙烯酸酯、异硬脂酸乙基酰胺(甲基)丙烯酸酯、油酸乙基酰胺(甲基)丙烯酸酯、叔丁基环己基己酸酰胺乙基(甲基)丙烯酸酯、金刚烷羧酸乙基酰胺(甲基)丙烯酸酯、萘甲酰胺乙基(甲基)丙烯酸酯、蒽甲酰胺乙基(甲基)丙烯酸酯、棕榈酰胺丙基(甲基)丙烯酸酯、硬脂酰胺丙基(甲基)丙烯酸酯、棕榈酰胺乙基乙烯基醚、硬脂酰胺乙基乙烯基醚、棕榈酰胺乙基烯丙基醚、硬脂酰胺乙基烯丙基醚或它们的混合物。

[0062] 含有酰胺基的单体优选为硬脂酰胺乙基(甲基)丙烯酸酯。含有酰胺基的单体可以是含有硬脂酰胺乙基(甲基)丙烯酸酯的混合物。在含有硬脂酰胺乙基(甲基)丙烯酸酯的混合物中,相对于含有酰胺基的单体整体的重量,硬脂酰胺乙基(甲基)丙烯酸酯的量例如可以为55~99重量%、优选为60~85重量%、进一步优选为65~80重量%,剩余的单体例如可以为棕榈酰胺乙基(甲基)丙烯酸酯。

[0063] (b) 丙烯酸酯单体

[0064] 聚合物可以含有源自其他的丙烯酸酯单体的重复单元。

[0065] 其他的丙烯酸酯单体的例子如下:

[0066] (b1) 具有脂肪族烃基的丙烯酸酯单体;和

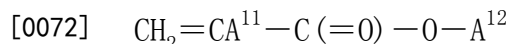
[0067] (b2) 具有环状烃基的丙烯酸酯单体。

[0068] 聚合物可以具有源自选自单体(b1)和单体(b2)中的至少一种单体的重复单元。

[0069] (b1) 具有脂肪族烃基的丙烯酸酯单体

[0070] 聚合物可以具有源自含脂肪族烃基的丙烯酸酯单体的重复单元。含脂肪族烃基的丙烯酸酯单体为(甲基)丙烯酸酯(即,丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯)。

[0071] 含脂肪族烃基的丙烯酸酯单体的优选例为下式所示的化合物:



[0073] [式中, A^{11} 为氢原子或甲基,

[0074] A^{12} 为碳原子数1~40的直链或支链的脂肪族烃基。]

[0075] 含脂肪族烃基的丙烯酸酯单体不具有氟烷基。含脂肪族烃基的丙烯酸酯单体虽然也可以含有氟原子,但是优选不含氟原子。

[0076] A^{12} 为直链状或支链状的烃基。直链状或支链状的烃基特别而言可以为直链状的烃基。直链状或支链状的烃基的碳原子数可以为1~40,例如为10~40,优选为18~40。直链状

或支链状的烃基的碳原子数优选为18~28,特别优选为18或22,一般优选饱和的脂肪族烃基,特别优选为烷基。

[0077] 作为含脂肪族烃基的丙烯酸酯单体的具体例,可以列举(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸山萘酯。

[0078] 通过存在含脂肪族烃基的丙烯酸酯,能够使质感更柔软。

[0079] (b2) 具有环状烃基的丙烯酸酯单体

[0080] 聚合物可以具有源自含有环状烃基的丙烯酸酯单体的重复单元。

[0081] 含有环状烃基的丙烯酸酯单体优选为下式所示的化合物:

[0082] $\text{CH}_2=\text{CA}^{21}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{A}^{22}$

[0083] [式中, A^{21} 为氢原子、甲基、卤原子、碳原子数2~21的直链状或支链状的烷基、 CFX^1X^2 基(其中, X^1 和 X^2 为氢原子、氟原子、氯原子、溴原子或碘原子。)、氰基、碳原子数1~21的直链状或支链状的氟烷基、取代或非取代的苄基、取代或非取代的苯基,

[0084] A^{22} 为碳原子数4~40的含有环状烃的基团。]

[0085] 含有环状烃基的丙烯酸酯单体优选其均聚物的玻璃化转变点高(例如为50℃以上、特别为80℃以上)的单体。

[0086] 含有环状烃基的丙烯酸酯单体不具有氟烷基。含有环状烃基的丙烯酸酯单体虽然也可以含有氟原子,但是优选不含氟原子。

[0087] A^{21} 的例子有氢原子、甲基、Cl、Br、I、F、CN、 CF_3 。 A^{21} 优选为氯原子。

[0088] A^{22} 为可以具有链状基团(例如直链状或支链状的烃基)的环状烃基。作为环状烃基,可以列举饱和或不饱和的、单环基、多环基、桥环基等。环状烃基优选为饱和环状烃基。环状烃基的碳原子数为4~40,优选为6~20。作为环状烃基,可以列举碳原子数4~20、特别为5~12的环状脂肪族基团、碳原子数6~20的芳香族基团、碳原子数7~20的芳香脂肪族基团。环状烃基的碳原子数特别优选为15以下,例如为12以下。环状烃基优选为饱和的环状脂肪族基团。环状烃基的具体例为环己基、叔丁基环己基、异冰片基、二环戊烷基、二环戊烯基。

[0089] 作为含有环状烃基的丙烯酸酯单体的具体例,可以列举:

[0090] 丙烯酸环己酯、丙烯酸叔丁基环己酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸二环戊酯、丙烯酸二环戊烯酯;和

[0091] 甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸叔丁基环己酯、甲基丙烯酸苄基酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸二环戊烷基酯、甲基丙烯酸二环戊烯酯。

[0092] 通过存在含有环状烃基的丙烯酸酯单体,能够改良加工稳定性,提高拨水性。

[0093] (c) 非氟交联性单体

[0094] 聚合物可以具有源自非氟交联性单体的重复单元。

[0095] 非氟交联性单体是不含氟原子的单体。非氟交联性单体可以是具有至少2个反应性基团和/或烯属碳-碳双键(优选为(甲基)丙烯酸酯基)、不含氟的化合物。非氟交联性单体可以是具有至少2个烯属碳-碳双键(优选为(甲基)丙烯酸酯基)的化合物,或者为具有至少1个烯属碳-碳双键和至少1个反应性基团的化合物。反应性基团的例子有羟基、环氧基、氯甲基、封端异氰酸酯基、氨基、羧基等。

[0096] 非氟交联性单体可以是具有反应性基团的单(甲基)丙烯酸酯、双(甲基)丙烯酸酯

或单(甲基)丙烯酸酰胺。或者非氟交联性单体可以是双(甲基)丙烯酸酯。

[0097] 非氟交联性单体的1个例子有:具有羟基的乙烯基单体。

[0098] 作为非氟交联性单体,例如可以列举:二丙酮(甲基)丙烯酸酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酸酰胺、羟乙基(甲基)丙烯酸酰胺、(甲基)丙烯酸羟基甲酯、(甲基)丙烯酸羟基乙酯、2,3-二羟基丙基(甲基)丙烯酸酯、3-氯-2-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯、2-乙酰乙酰氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯、单氯乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、1,4-丁二醇双(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇双(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇双(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇双(甲基)丙烯酸酯等,但不限于这些。

[0099] 通过存在非氟交联性单体,聚合物所赋予的洗涤耐久性变高。

[0100] (d) 卤代烯烃单体

[0101] 共聚物可以具有源自卤代烯烃单体的重复单元。

[0102] 卤代烯烃单体优选不具有氟原子。

[0103] 卤代烯烃单体优选为被1~10个氯原子、溴原子或碘原子取代的碳原子数2~20的烯烃。卤代烯烃单体优选为碳原子数2~20的氯代烯烃、特别优选为具有1~5个氯原子的碳原子数2~5的烯烃。卤代烯烃单体的优选的具体例有:卤代乙烯、例如氯乙烯、溴乙烯、碘乙烯、偏卤乙烯、例如偏氯乙烯、偏溴乙烯、偏碘乙烯。由于拨水性(特别是拨水性的耐久性)变高,优选氯乙烯。

[0104] 通过存在卤代烯烃,聚合物所赋予的洗涤耐久性变高。

[0105] (e) 其他的单体

[0106] 单体(a)~(d)以外的其他的单体(e),例如可以使用非氟非交联性单体。

[0107] 作为其他的单体的例子,例如包括乙烯、乙酸乙烯酯、丙烯腈、苯乙烯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、和乙烯基烷基醚。其他的单体不限于这些例子。

[0108] 在本说明书中,“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,“(甲基)丙烯酸酰胺”是指丙烯酸酰胺或甲基丙烯酸酰胺。

[0109] 单体(a)~(e)分别可以为单独1种,或者也可以为2种以上的混合物。

[0110] 关于单体(a)的量,相对于聚合物为2~100重量%。关于单体(a)的量的下限,相对于聚合物可以为3重量%,例如为5重量%,特别为10重量%,特别可以为15重量%。或者,关于单体(a)的量的下限,相对于聚合物可以为20重量%,例如为25重量%,特别为30重量%,特别可以为40重量%或50重量%。关于单体(a)的量的上限,相对于聚合物可以为95重量%,例如为80重量%,或者为75重量%,或者可以为70重量%。

[0111] 在聚合物中,相对于单体(a)100重量份,

[0112] 重复单元(b)的量可以为0~2000重量份,优选为0~200重量份,更优选为1~100重量份,例如为5~80重量份,

[0113] 重复单元(c)的量可以为0~50重量份,优选为1~10重量份,例如为2~8重量份,

[0114] 重复单元(d)的量可以为0~100重量份,优选为1~60重量份,例如为2~10重量份,

[0115] 重复单元(e)的量可以为0~100重量份,优选为1~30重量份,例如为2~10重量份。

[0116] 在聚合物中,关于单体 (b1) 和单体 (b2) 各自的量,相对于单体 (a) 100重量份,可以为0~150重量份,优选为1~100重量份,例如为2~50。

[0117] 或者,相对于聚合物,单体 (b)、单体 (c)、单体 (d) 和单体 (e) 的量可以为 (b) : (c) : (d) : (e) 为0~80重量% : 0~10重量% : 0~40重量% : 0~20重量%,例如为3~75重量% : 0.5~5重量% : 2~30重量% : 0~10重量%,特别可以为10~70重量% : 0.8~3重量% : 5~25重量% : 0~5重量%。

[0118] 聚合物的数均分子量 (Mn) 一般可以为1000~1000000,例如为5000~500000,特别可以为3000~200000。聚合物的数均分子量 (Mn) 一般利用GPC (凝胶渗透色谱法) 测定。

[0119] 在本发明中,使单体聚合,得到聚合物分散或溶解于液状介质的拨水剂组合物。

[0120] 本发明中使用的单体如下:

[0121] 单体 (a) ;

[0122] 单体 (a) + (b) ;

[0123] 单体 (a) + (b) + (c) ;

[0124] 单体 (a) + (b) + (d) ;或者

[0125] 单体 (a) + (b) + (c) + (d) 。

[0126] 除了上述之外,还可以使用单体 (e) 。单体 (b) 可以是单体 (b1) 和单体 (b2) 中的至少一种。

[0127] (2) 液状介质

[0128] 拨水剂组合物含有液状介质。液状介质为水、有机溶剂或水与有机溶剂的混合物。

[0129] 拨水剂组合物一般为溶液或分散液。溶液是聚合物溶解于有机溶剂的溶液。分散液是聚合物分散于水性介质 (水、或水与有机溶剂的混合物) 中的水性分散液。

[0130] 有机溶剂的例子有:酯 (例如碳原子数2~30的酯,具体而言为乙酸乙酯、乙酸丁酯)、酮 (例如碳原子数2~30的酮,具体而言为甲乙酮、二异丁酮)、醇 (例如碳原子数1~30的醇,具体而言为异丙醇)、芳香族系溶剂 (例如甲苯和二甲苯)、石油系溶剂 (例如碳原子数5~10的烷烃,具体而言为石脑油、煤油)。

[0131] 液状介质可以仅是水,或者是水与 (水混和性) 有机溶剂的混合物。关于有机溶剂的量,相对于液状介质,可以为30重量%以下,例如为10重量%以下 (优选为0.1重量%以上)。液状介质优选仅是水。

[0132] (3) 表面活性剂

[0133] 拨水剂组合物为水性分散液时,优选含有表面活性剂。

[0134] 本发明的拨水剂组合物中,表面活性剂含有非离子性表面活性剂。进而,表面活性剂优选含有选自阳离子性表面活性剂、阴离子性表面活性剂和两性表面活性剂中的1种以上的表面活性剂。优选使用非离子性表面活性剂与阳离子性表面活性剂的组合。

[0135] (3-1) 非离子性表面活性剂

[0136] 作为非离子性表面活性剂的例子,可以列举醚、酯、酯醚、烷醇酰胺、多元醇和氧化胺。

[0137] 醚的例子有具有氧亚烷基 (优选为聚氧亚乙基) 的化合物。

[0138] 酯的例子有醇与脂肪酸的酯。醇的例子有1~6元 (特别是2~5元) 的碳原子数1~50 (特别是碳原子数10~30) 的醇 (例如脂肪族醇)。脂肪酸的例子有碳原子数2~50、特别是

碳原子数5~30的饱和或不饱和脂肪酸。

[0139] 酯醚的例子有在醇与脂肪酸的酯中加成有环氧烷烃(特别是环氧乙烷)的化合物。醇的例子有1~6元(特别是2~5元)的碳原子数1~50(特别是碳原子数3~30)的醇(例如脂肪族醇)。脂肪酸的例子有碳原子数2~50、特别是碳原子数5~30的饱和或不饱和脂肪酸。

[0140] 烷醇酰胺的例子有由脂肪酸和烷醇胺形成的物质。烷醇酰胺可以是单烷醇酰胺或二烷醇氨基。脂肪酸的例子有碳原子数2~50、特别是碳原子数5~30的饱和或不饱和脂肪酸。烷醇胺可以是具有1~3个氨基和1~5个羟基的碳原子数2~50、特别是5~30的烷醇。

[0141] 多元醇可以是2~5元的碳原子数10~30的醇。

[0142] 氧化胺可以是胺(仲胺或优选为叔胺)的氧化物(例如碳原子数5~50)。

[0143] 非离子性表面活性剂优选为具有氧亚烷基(优选为聚氧亚乙基)的非离子性表面活性剂。氧亚烷基中的亚烷基的碳原子数优选为2~10。关于非离子性表面活性剂的分子中的氧亚烷基的个数,一般优选为2~100。

[0144] 非离子性表面活性剂优选为选自醚、酯、酯醚、烷醇酰胺、多元醇和氧化胺中的、具有氧亚烷基的非离子性表面活性剂。

[0145] 非离子性表面活性剂可以是直链状和/或支链状的脂肪族(饱和和/或不饱和)基的环氧烷烃加成物、直链状和/或支链状脂肪酸(饱和和/或不饱和)的聚亚烷基二醇酯、聚氧化乙烯(POE)/聚氧化丙烯(POP)共聚物(无规共聚物或嵌段共聚物)、乙炔二醇的环氧烷烃加成物等。这些之中,优选环氧烷烃加成部分和聚亚烷基二醇部分的结构为聚氧化乙烯(POE)或聚氧化丙烯(POP)或POE/POP共聚物(可以为无规共聚物也可以为嵌段共聚物)的聚合物。

[0146] 另外,关于非离子性表面活性剂,从环境上的问题(生物降解性、环境激素等)考虑,优选为不含芳香族基团的结构。

[0147] 非离子性表面活性剂可以是下式所示的化合物:



[0149] [式中, R^1 为碳原子数1~22的烷基或碳原子数2~22的烯基或酰基,

[0150] 各个 R^2 独立地相同或不同地为碳原子数3以上(例如3~10)的亚烷基,

[0151] R^3 为氢原子、碳原子数1~22的烷基或碳原子数2~22的烯基,

[0152] p 为2以上的数,

[0153] q 为0或1以上的数。]。

[0154] R^1 优选为碳原子数8~20、特别优选为10~18。作为 R^1 的优选的具体例,可以列举月桂基、十三烷基、油基。

[0155] R^2 的例子有亚丙基、亚丁基。

[0156] 非离子性表面活性剂中, p 可以为3以上的数(例如为5~200)。 q 可以为2以上的数(例如为5~200)。即, $-(R^2O)_q-$ 可以形成聚氧亚烷基链。

[0157] 非离子性表面活性剂可以是含有在中央具有亲水性的聚氧亚乙基链和疏水性的氧亚烷基链(特别是聚氧亚烷基链)的聚氧亚乙基亚烷基烷基醚。作为疏水性氧亚烷基链,可以列举氧亚丙基链、氧亚丁基链、苯乙烯链等,其中优选氧亚丙基链。

[0158] 作为非离子性表面活性剂的具体例,包含环氧乙烷与己基苯酚、异辛基苯酚、十六烷基醇、油酸、烷烃($C_{12}-C_{16}$)硫醇、脱水山梨糖醇单脂肪酸(C_7-C_{19})或烷基($C_{12}-C_{18}$)胺等

的缩合生成物。

[0159] 相对于非离子性表面活性剂(共聚物)的分子量,聚氧亚烷基嵌段的比例可以是5~80重量%,例如为30~75重量%,特别为40~70重量%。

[0160] 非离子性表面活性剂的平均分子量一般为300~5,000,例如为500~3,000。

[0161] 非离子性表面活性剂可以是单独1种,或者也可以是2种以上的混合物。

[0162] (3-2) 阳离子性表面活性剂

[0163] 阳离子性表面活性剂优选为不具有酰胺基的化合物。

[0164] 阳离子性表面活性剂可以是胺盐、季铵盐、氧乙烯加成型铵盐。作为阳离子性表面活性剂的具体例,没有特别限定,可以列举烷基胺盐、氨基醇脂肪酸衍生物、多胺脂肪酸衍生物、咪唑啉等胺盐型表面活性剂、烷基三甲基铵盐、二烷基二甲基铵盐、烷基二甲基苄基铵盐、吡啶鎓盐、烷基异喹啉鎓盐、苄索氯铵等季铵盐型表面活性剂等。

[0165] 阳离子性表面活性剂的优选例为下式所示的化合物:

[0166] $R^{21}-N^+(-R^{22})(-R^{23})(-R^{24})X^-$

[0167] [式中, R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 和 R^{24} 为碳原子数1~30的烃基,

[0168] X为阴离子性基团。]

[0169] R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 和 $-R^{24}$ 的具体例为烷基(例如甲基、丁基、硬脂基、棕榈基)。X的具体例为卤素(例如氯)、酸(例如盐酸、乙酸)。

[0170] 阳离子性表面活性剂特别优选为单烷基三甲基铵盐(烷基的碳原子数4~30)。

[0171] 阳离子性表面活性剂优选为铵盐。阳离子性表面活性剂可以为下式所示的铵盐:

[0172] $R^1_p-N^+R^2_qX^-$

[0173] [式中, R^1 为C12以上(例如C₁₂~C₅₀)的直链状和/或支链状的脂肪族(饱和和/或不饱和)基团,

[0174] R^2 为H或C1~4的烷基、苄基、聚氧亚乙基(氧亚乙基的个数例如为1(特别为2,特别为3)~50。)

[0175] (特别优选为CH₃、C₂H₅),

[0176] X为卤素原子(例如氯)、C₁~C₄的脂肪酸根,

[0177] p为1或2,q为2或3,p+q=4。] R^1 的碳原子数可以为12~50,例如为12~30。

[0178] 阳离子性表面活性剂的具体例中,包含十二烷基三甲基乙酸铵、三甲基十四烷基氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵、三甲基十八烷基氯化铵、(十二烷基甲基苄基)三甲基氯化铵、苄基十二烷基二甲基氯化铵、甲基十二烷基二(氢化聚氧亚乙基)氯化铵、苄基十二烷基二(氢化聚氧亚乙基)氯化铵、N-[2-(二乙基氨基)乙基]油酰胺盐酸盐。

[0179] 作为两性表面活性剂,可以列举丙氨酸类、咪唑啉甜菜碱类、酰胺甜菜碱类、乙酸甜菜碱等,具体可以列举月桂基甜菜碱、硬脂基甜菜碱、月桂基羧基甲基羟乙基咪唑啉甜菜碱、月桂基二甲基氨基乙酸甜菜碱、脂肪酸酰胺丙基二甲基氨基乙酸甜菜碱等。

[0180] 非离子性表面活性剂、阳离子性表面活性剂和两性表面活性剂分别可以为1种或2种以上的组合。

[0181] 相对于表面活性剂的总量,阳离子性表面活性剂的量可以为5重量%以上,优选为10重量%以上,更优选为20重量%以上。非离子性表面活性剂与阳离子性表面活性剂的重量比优选为95:5~20:80,更优选为85:15~40:60。

[0182] 相对于聚合物100重量份,阳离子性表面活性剂的量可以为0.05~10重量份,例如为0.1~8重量份。相对于聚合物100重量份,表面活性剂的合计量可以为0.1~20重量份,例如为0.2~10重量份。

[0183] (4) 添加剂

[0184] 本发明的拨水剂组合物中,除了含氟聚合物(1)和液状介质(2)和根据需要的(3)表面活性剂之外,还可以含有(4)添加剂。

[0185] 添加剂(4)的例子有:其他的拨水剂、拨油剂、干燥速度调节剂、交联剂、成膜助剂、相容剂、表面活性剂、冻结防止剂、粘度调节剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、pH调节剂、消泡剂、质感调节剂、滑性调节剂、抗静电剂、亲水化剂、抗菌剂、防腐剂、防虫剂、芳香剂、阻燃剂等等。

[0186] 添加剂(4)可以是含氟聚合物。

[0187] 本发明的拨水剂组合物中,作为聚合物(活性成分)可以仅含有上述的非氟聚合物,但除了上述的非氟聚合物,还可以含有含氟聚合物。一般在拨水剂组合物(特别,水性乳液)中,分别存在由非氟聚合物形成的颗粒、和由含氟聚合物形成的颗粒。即,优选分别制造非氟聚合物和含氟聚合物之后,混合非氟聚合物与含氟聚合物。一般优选分别制造非氟聚合物的乳液(特别是水性乳液)和含氟聚合物的乳液(特别是水性乳液)后,混合非氟聚合物的乳液和含氟聚合物的乳液。

[0188] 含氟聚合物是具有源自含氟单体的重复单元的聚合物。含氟单体优选为下述通式所示的丙烯酸酯或丙烯酰胺:

[0189] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{---X})-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}-\text{Z}-\text{Rf}$

[0190] [式中,X为氢原子、碳原子数1~21的直链状或支链状的烷基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、CFX¹X²基(其中,X¹和X²为氢原子、氟原子、氯原子、溴原子或碘原子。)、氰基、碳原子数1~21的直链状或支链状的氟烷基、取代或非取代的苜基、取代或非取代的苜基;

[0191] Y为-O-或-NH-;

[0192] Z为碳原子数1~10的脂肪族基团、碳原子数6~18的芳香族基团或环状脂肪族基团、

[0193] -CH₂CH₂N(R¹)SO₂-基(其中,R¹为碳原子数1~4的烷基。)或

[0194] -CH₂CH(OZ¹)CH₂-基(其中,Z¹为氢原子或乙酰基。)或

[0195] -(CH₂)_m-SO₂-(CH₂)_n-基或-(CH₂)_m-S-(CH₂)_n-基(其中,m为1~10、n为0~10),

[0196] Rf为碳原子数1~20的直链状或支链状的氟烷基。]

[0197] Rf基的碳原子数为1~6,特别优选为4~6,特别优选为6。

[0198] 含氟聚合物可以具有源自选自卤代烯烃单体、非氟非交联性单体和非氟交联性单体中的至少一种非氟单体的重复单元。

[0199] 卤代烯烃单体优选为被1~10个氯原子、溴原子或碘原子取代的碳原子数2~20的烯烃。卤代烯烃单体的具体例有卤乙烯、例如氯乙烯、溴乙烯、碘乙烯、偏卤乙烯、例如偏氯乙烯、偏溴乙烯、偏碘乙烯。

[0200] 优选的非氟非交联性单体为下式所示的化合物:

[0201] $\text{CH}_2=\text{CA}-\text{T}$

[0202] [式中,A为氢原子、甲基、或氟原子以外的卤素原子(例如氯原子、溴原子和碘原子),

[0203] T为氢原子、碳原子数1~20的链状或环状的烃基、或具有酯键的链状或环状的碳原子数1~20的有机基团。]。非氟非交联性单体的具体例有(甲基)丙烯酸烷基酯、乙烯、乙酸乙烯酯、丙烯腈、苯乙烯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯和乙烯基烷基醚。

[0204] 非氟交联性单体可以为具有至少2个碳-碳双键(例如,(甲基)丙烯酸基)的化合物,或者具有至少1个碳-碳双键和至少1个反应性基团的化合物。

[0205] 拨水剂组合物中的非氟聚合物和含氟聚合物的重量比可以为100:0~10:90,例如为90:10~20:80,优选为80:20~30:70。

[0206] 非氟聚合物与含氟聚合物分别可以为1种聚合物,也可以是2种以上聚合物的组合。

[0207] 在使用非氟聚合物和含氟聚合物的组合的情况下,能够得到与仅使用含氟聚合物的情况的同等或同等以上的性能(特别是拨水性)。

[0208] 本发明中的聚合物(不具有氟烷基的聚合物、特别是非氟聚合物、和含氟聚合物、特别是具有氟烷基的共聚物)能够通过任意的通常的聚合方法来制造,另外聚合反应的条件也能够任意选择。作为这样的聚合方法,可以列举溶液聚合、悬浮聚合、乳液聚合。优选乳液聚合。

[0209] 本发明的拨水剂组合物为水系乳液时,聚合物的制造方法没有限定。例如,利用溶液聚合制造聚合物后,通过去除溶剂和添加表面活性剂和水,能够得到水系乳液。

[0210] 溶液聚合中,能够采用在聚合引发剂的存在下将单体溶解于有机溶剂、进行氮置换后在30~120℃的范围进行1~10小时的加热搅拌的方法。作为聚合引发剂,例如可以列举偶氮二异丁腈、过氧化苯甲酰、二叔丁基过氧化物、十二烷基过氧化物、氢过氧化异丙苯、过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化二碳酸二异丙酯等。聚合引发剂相对于单体100重量份以0.01~20重量份、例如以0.01~10重量份的范围使用。

[0211] 有机溶剂是对于单体为非活性并且能够将其溶解的溶剂,例如可以为酯(例如碳原子数2~30的酯、具体而言为乙酸乙酯、乙酸丁酯)、酮(例如碳原子数2~30的酮、具体而言为甲乙酮、二异丁酮)、醇(例如碳原子数1~30的醇、具体而言为异丙醇)。作为有机溶剂的具体例,可以列举丙酮、氯仿、HCHC225、异丙醇、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、环己烷、苯、甲苯、二甲苯、石油醚、四氢呋喃、1,4-二噁烷、甲乙酮、甲基异丁基酮、二异丁酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、1,1,2,2-四氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、三氯乙烯、全氯乙烯、四氯二氟乙烷、三氯三氟乙烷等。有机溶剂相对于单体的合计100重量份以10~2000重量份、例如以50~1000重量份的范围使用。

[0212] 在乳液聚合中,可以采用在聚合引发剂和乳化剂的存在下将单体在水中乳化、进行氮置换后以50~80℃的范围进行1~10小时的搅拌使其聚合的方法。聚合引发剂可以使用过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过苯甲酸叔丁酯、1-羟基环己基氢过氧化物、3-羧基丙酰过氧化物、过氧化乙酰、偶氮二异丁腈二盐酸盐、偶氮二异丁腈、过氧化钠、过硫酸钾、过硫酸铵等水溶性的引发剂、以及偶氮二异丁腈、过氧化苯甲酰、二叔丁基过氧化物、月桂基过氧化物、氢过氧化异丙苯、过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化二碳酸二异丙酯等油溶性的引发

剂。聚合引发剂可以相对于单体100重量份以0.01~10重量份的范围使用。

[0213] 为了得到放置稳定性优异的聚合物水分散液,优选使用高压均化器、超声波均化器这种能够赋予强大的破碎能量的乳化装置使单体在水中微粒化后聚合。另外,作为乳化剂能够使用阴离子性、阳离子性或者非离子性的各种乳化剂,相对于单体100重量份,可以以0.5~20重量份的范围使用。优选使用阴离子性和/或非离子性和/或阳离子性的乳化剂。在单体不完全相容的情况下,优选向这些单体添加使其充分相容的相容剂,例如添加水溶性有机溶剂、低分子量的单体。通过添加相容剂,能够提高乳化性和共聚性。

[0214] 作为水溶性有机溶剂,可以列举丙酮、甲乙酮、乙酸乙酯、丙二醇、一缩二丙二醇单甲基醚、一缩二丙二醇、三丙二醇、乙醇等,相对于水100重量份,可以以1~50重量份、例如以10~40重量份的范围使用。另外,作为低分子量的单体,可以列举甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、2,2,2-三氟乙基甲基丙烯酸酯等,相对于单体的总量100重量份,可以以1~50重量份、例如以10~40重量份的范围使用。

[0215] 在聚合中,可以使用链转移剂。依据链转移剂的使用量,能够改变聚合物的分子量。链转移剂的例子有月桂硫醇、硫代甘醇、硫代甘油等含有巯基的化合物(特别是(例如碳原子数1~30的)烷基硫醇)、次磷酸钠、亚硫酸氢钠等的无机盐等。链转移剂的使用量相对于单体的总量100重量份,可以在0.01~10重量份,例如在0.1~5重量份的范围使用。

[0216] 本发明的拨水剂组合物可以是溶液、乳液(特别是水性分散液)或气溶胶的形态,优选为溶液或水性分散液。拨水剂组合物含有聚合物(拨水剂组合物的活性成分)和介质(特别是液状介质,例如为有机溶剂和/或水)。介质的量,例如相对于拨水剂组合物,可以为5~99.9重量%,特别为10~80重量%。

[0217] 在拨水剂组合物中,聚合物的浓度可以为0.01~95重量%,例如为5~50重量%。

[0218] 本发明的拨水剂组合物能够作为外部处理剂(表面处理剂)或内部处理剂使用。

[0219] 本发明的拨水剂组合物为外部处理剂时,能够通过现有已知的方法适用于被处理物。通常可以采用将该拨水剂组合物用有机溶剂或水进行分散来进行稀释后通过浸渍涂布、喷涂、泡沫涂布等已知的方法使其附着于被处理物的表面并进行干燥的方法。另外,如果需要,也可以一起使用适当的交联剂(例如,封端异氰酸酯),进行固化(curing)。此外,本发明的拨水剂组合物中也可以添加防虫剂、柔软剂、抗菌剂、阻燃剂、抗静电剂、涂料定着剂、防皱剂等一起使用。与基材接触的处理液中的聚合物的浓度为0.01~10重量%(特别是浸渍涂布的情况下),例如可以为0.05~10重量%。

[0220] 作为用本发明的处理剂组合物(拨水剂组合物)处理的被处理物,可以列举纤维制品、石材、过滤器(例如静电过滤器)、防尘口罩、燃料电池的部件(例如气体扩散电极和气体扩散支撑体)、玻璃、纸、木、皮革、毛皮、石棉、砖、水泥、金属和氧化物、窑业制品、塑料、涂面和石膏(plaster)等。作为纤维制品可以列举各种例子。例如可以列举绵、麻、羊毛、丝绸等动植物性天然纤维、聚酰胺、聚酯、聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚氯乙烯、聚丙烯等合成纤维、人造丝(rayon)、乙酸酯等半合成纤维、玻璃纤维、碳纤维、石棉纤维等无机纤维、或者它们的混合纤维。

[0221] 纤维制品可以是纤维、布等的任意形态。

[0222] 本发明的拨水剂组合物也能够作为防污剂、剥离剂、脱模剂(例如内部脱模剂或外部脱模剂)使用。例如,能够将基材的表面从其他的表面(该基材的其他的表面、或者其他基

材的表面)容易地剥离。

[0223] 聚合物能够通过用于利用液体处理纤维制品的已知方法中的任意方法来适用于纤维状基材(例如纤维制品等)。在纤维制品为布的情况下,可以将布浸渍于溶液,或者可以对于布使溶液附着或进行喷雾。为了使经处理后的纤维制品显现拨水性,进行干燥,优选在例如100℃~200℃加热。

[0224] 或者,聚合物能够通过洗涤法适用于纤维制品,例如通过洗涤适用或干洗法等适用于纤维制品。

[0225] 经过处理的纤维制品典型的有布,其中,包含织物、编物和无纺布、衣料品形态的布和地毯,但也可以是纤维或纱或中间纤维制品(例如,纤维条(silver)或粗纱等)。纤维制品材料可以是天然纤维(例如绵或羊毛等)、化学纤维(例如粘胶丝(viscose rayon)或莱赛尔等)、或合成纤维(例如聚酯、聚酰胺或丙烯酸纤维等)、或者纤维的混合物(例如天然纤维和合成纤维的混合物等)。纤维制品优选为地毯。

[0226] 或者,纤维状基材也可以是皮革。为了使皮革具有疏水性和疏油性,在皮革加工的各种阶段中,例如在皮革的湿润加工过程中、或在皮革的最终处理过程中,可以将制造的聚合物从水溶液或水性乳化物适用于皮革。

[0227] 或者,纤维状基材也可以是纸。可以将制造聚合物适用于预先形成的纸,或者也可以在造纸的各种阶段中,例如在纸的干燥过程中适用。

[0228] “处理”是指将处理剂通过浸渍、喷雾、涂布等适用于被处理物。通过处理,使作为处理剂的有效成分的聚合物浸透至被处理物的内部和/或附着于被处理物的表面。

[0229] 拨水剂组合物为内部处理剂时,能够通过添加于树脂,例如添加于热塑性树脂中,对树脂赋予拨水性。在制造树脂的成型体时,能够使用拨水剂组合物。

[0230] 从含有聚合物的液体(溶液或分散液)中去除液状介质,得到聚合物。例如,将聚合物的分散液(水性分散液或有机溶剂分散液)利用水或有机溶剂再沉淀后,经过干燥,能够得到聚合物。

[0231] 能够通过例如包括混合树脂与聚合物得到树脂组合物的工序和将树脂组合物成型的工序的制造方法来制造成型体。优选使用挤出机等进行熔融混炼来制造成型体。

[0232] 一般而言,热塑性树脂与聚合物在熔融状态下具有相容性。混炼例如能够通过利用单轴挤出机、双轴挤出机、辊等现有公知的方法进行。将这样得到的树脂组合物通过挤出成型、注射成型、压缩成型、吹塑成型、压制等来成型。树脂组合物能够被成型为各种形状的成型体。对所得到的成型体在成型加工后可以进一步利用烘箱、干燥炉等施加加热处理。成型品可以为单层,也可以为2层~10层、例如为3层~5层的多层。

[0233] 成型体能够在使用热塑性树脂的用途,特别是在最好具有对于污垢的优异的擦去容易性和优异的耐受伤性的用途中使用。成型体的用途有汽车(外装部件和内装部件)(例如保险杠、仪表板、车门装饰件)、家庭电气制品(例如洗衣机和冰箱)(例如壳体、冰箱内的门、托盘、蔬菜室容器)、各种盒类、建筑物(内装和部件)(例如扶手、壁纸、桌几、椅子、便座和便座盖、浴缸)、电子设备(例如智能手机的外壳)、排水沟、管、餐具、地板材、汽油箱、燃料管、OA设备等。其中,进一步优选为汽车的内装部件、家庭电化制品的内装部件、建筑物。

[0234] 实施例

[0235] 下面,举出实施例对本发明进行详细说明,但本发明不限于这些实施例。

[0236] 在以下，“份”或“%”或“比”在没有特别说明时，表示“重量份”或“重量%”或“重量比”。

[0237] 测试的操作顺序如下。

[0238] 拨水性测试

[0239] 制备固体成分浓度1.5%的处理液，将布在该测试溶液中浸渍后通入压延机(mangle)，用在160℃进行2分钟的热处理后的测试布评价拨水性。按照JIS-L-1092(AATCC-22)的喷雾法评价处理布的拨水性。依据如下述记载的表中所示的拨水性No.进行表示。分数越大表示拨水性越良好。

[0240] 拨水性No. 状态

	100	表面不湿润、没有水滴附着
	90	表面虽然不湿润，但是有小水滴附着
	80	表面显示小的一个个水滴上的湿润
[0241]	70	表面一半显示湿润、小的一个个湿润示出浸透布料的状态
	50	表面整体显示湿润
	0	表面和背面整体显示湿润

[0242] 上胶率测试

[0243] 以聚合物分散液的固体成分浓度成为5重量%的方式，利用硬水B(硬度16:氯化钙1.9425g,氯化镁0.3975g,硫酸钠4.63g/水10L)制备了稀释液1000g,放入能够调温为40℃的浅盘中。在压延机中使宽度20cm和长度80cm的聚酯布成为环状以能够进行连续处理，利用压延机压力0.4MPa连续处理1小时。通过以下的算式求出上胶(gum up)率。

[0244] (对压延机的上胶量) = (聚酯布的处理前重量+处理前的稀释液固体成分重量) - (聚酯布的处理后重量+处理后的稀释液固体成分重量)

[0245] (上胶率) = 100X(对压延机的上胶量) / (处理前的稀释液固体成分重量)

[0246] 上胶率低于4%时，上胶得到抑制(加工稳定性好)。

[0247] 制造例1

[0248] 在具有氮导入管、温度计、搅拌棒、回流管的200cc的四口烧瓶中加入40g的C18SHA、0.04g的月桂硫醇、56g的甲苯，在氮气流下、以室温搅拌30分钟。之后，加入在4g的甲苯中溶解0.4g的AIBN(偶氮二异丁腈)的溶液，升温至80℃，进行8小时的聚合反应。聚合后，进一步追加甲苯，制备固体成分浓度为20%的甲苯溶液。

[0249] 制造例2~7

[0250] 以表1所示的组成、利用与制造例1同样的方法实施聚合，在聚合后利用甲苯稀释，制备固体成分浓度为20%的甲苯溶液。

[0251] 比较制造例1~2

[0252] 以表1所示的组成、利用与制造例1同样的方法实施聚合，在聚合后利用甲苯稀释，制备固体成分浓度为20%的甲苯溶液。

[0253] 制造例8

[0254] 在500ml的塑料容器中加入17g的三丙二醇、59g的C18SHA、1g的N-羟甲基丙烯酰

胺、136g的纯水、0.6g的二甲基双十八烷基氯化铵、1g的脱水山梨糖醇单油酸酯、2g的聚氧亚乙基十三烷基醚、2.4g的聚氧亚乙基月桂基醚,加热至80℃,使用均质机以1分、2000rpm进行搅拌后,使用超声波乳化分散15分钟。将乳化分散物转移至具有氮导入管、温度计、搅拌棒、回流管的500cc的四口烧瓶中,氮置换后,加入月桂硫醇0.1g,进行搅拌后,再添加0.6g的2,2-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐,升温至60℃,反应4小时,得到聚合物的水性分散液。之后,追加纯水,制备固体成分浓度为20%的水分散体。

[0255] 制造例9~11

[0256] 以表2所示的组成、利用与制造例8同样的方法实施聚合,聚合后再用纯水进行稀释,制备固体成分浓度为20%的水分散体。

[0257] 制造例12

[0258] 在500ml的塑料容器中加入30g的三丙二醇、45g的C18SHA、34g的丙烯酸硬脂酯、1g的N-羟甲基丙烯酰胺、180g的纯水、2g的三甲基十八烷基氯化铵、2g的脱水山梨糖醇单油酸酯、2.5g的聚氧亚乙基十三烷基醚、3.5g的聚氧亚乙基月桂基醚,加热至80℃,利用均质机以1分钟、2000rpm进行搅拌后,利用超声波乳化分散15分钟。将乳化分散物转移至500ml的高压釜,经过氮置换后,加入0.2g的月桂硫醇、20g的氯乙烯。进一步添加1g的2,2-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐,升温至60℃,反应4小时,得到聚合物的水性分散液。在将该分散液再利用纯水进行稀释,制备固体成分浓度为20%的水分散体。

[0259] 制造例13~16

[0260] 以表2所示的组成、利用与制造例12同样的方法实施聚合,聚合后,再用纯水进行稀释,制备固体成分浓度为20%的水分散体。

[0261] 比较制造例3~4

[0262] 以表2所示的组成、利用与制造例12同样的方法实施聚合,聚合后,再用纯水进行稀释,制备固体成分浓度为20%的水分散体。

[0263] 比较制造例5

[0264] 以表2所示的组成、利用与制造例8同样的方法实施聚合,聚合后,再用纯水进行稀释,制备固体成分浓度为20%的水分散体。

[0265] 简称的含义如下。

简称	化合物名	
C16SHA	棕榈酰胺乙基丙烯酸酯 (含有棕榈酰胺基的丙烯酸酯)	
C18SHA	硬脂酰胺乙基丙烯酸酯 (含有硬脂酰胺基的丙烯酸酯)	
StA	丙烯酸硬脂酯	
[0266] IBMA	甲基丙烯酸异冰片酯	
N-MAM	N-羟甲基丙烯酰胺	
AAEM	2-乙酰乙酰氧基乙基甲基丙烯酸酯	
HEAA	羟乙基丙烯酰胺	
VCM	氯乙烯	
AIBN	偶氮二异丁腈	
LSH	月桂硫醇	

[0267] [表1]

[0268]

表 1

	制造例 1	制造例 2	制造例 3	制造例 4	制造例 5	制造例 6	制造例 7	比较制造例 1	比较制造例 2
CI6SHA	40	20	35	20	40	20	12		
CI8SHA			5	5			28		5
IBMA				15				40	35
StA		20				20		0.04	0.04
LSH	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
甲苯	56	56	56	56	56	56	56	56	56
甲苯 (A I B N 稀释用)	4	4	4	4	4	4	4	4	4
ALBN	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4

表中的数字为重量 (克)

[0269]

[表2]

[0270]

表 2

	制造例 8	制造例 9	制造例 10	制造例 11	制造例 12	制造例 13	制造例 14	制造例 15	制造例 16	比较制 造例 3	比较制 造例 4	比较制 造例 5
C16SHA	59	30	30	40	45	45	13.5	20	5			
C18SHA						45	31.5					
IBMA			5			5	5		5		5	
StA		29	24	20	34	29	29	59	69	79	74	59
N-MAM	1	1			1	1	1	1	1	1	1	1
AAEM			1	0.5								
HEAA				0.5								
VCM					20	20	20	20	20	20	20	
2,2-偶氮双(2-脒基丙烷) 2盐	0.6	0.6	0.6	0.6	1	1	1	1	1	1	1	0.6
酸盐	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1
LSH	17	17	17	17	30	30	30	30	30	30	30	17
三丙二醇												
二甲基双十八烷基氯化铵	0.6	0.6	0.6	0.6								0.6
三甲基十八烷基氯化铵					2	2	2	2	2	2	2	
脱水山梨醇单油酸酯	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	1
聚氧亚乙基十三烷基醚	2	2	2	2	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2
聚氧亚乙基月桂基醚	2.4	2.4	2.4	2.4	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	2.4
纯水	136	136	136	136	180	180	180	180	180	180	180	136

表中的数字为重量(克)

[0271] 测试例1

[0272] 将在制造例1中制备的固体成分浓度为20%的甲苯溶液1利用甲苯进一步稀释,制备固体成分浓度为1.5%的处理液。在该处理液中浸渍聚酯布(灰色)、尼龙布(黑色)后,利

用离心脱水机进行10秒左右的轻度的处理。纤维吸液率为约65% (聚酯布)、约40% (尼龙布)。将该处理布在170℃的针式拉宽机中通入1分钟,进行干燥、固化。将该处理布在室温干燥一晚后,再在170℃的针式拉宽机中通入1分钟,进行热处理。将如此处理后的测试布利用参照JIS L-1092的喷雾法的拨水性测试评价拨水性。将拨水性的结果示于表3。

[0273] 测试例2~7

[0274] 将在制造例2~7中制备的固体成分浓度为20%的各甲苯溶液2~7以与测试例1同样的方式利用甲苯进行稀释(固体成分浓度1.5%),以与测试例1同样的方式对于布进行处理后进行拨水测试,将结果示于表3。

[0275] 比较测试例1~2

[0276] 将在比较制造例1~2中制备的固体成分浓度为20%的各甲苯溶液以与测试例1同样的方式利用甲苯进行稀释,以使固体成分浓度成为1.5%,以与测试例1同样的方式对于布进行处理后进行拨水测试,将结果示于表3。

[0277] 测试例8

[0278] 将在制造例8中制备的固体成分浓度为20%的水分散液8利用自来水进一步稀释,制备固体成分浓度为1.5%的处理液。在该处理液中浸渍聚酯布(灰色)、尼龙布(黑色)后,利用压延机挤出水分。纤维吸液率为约55% (聚酯布)、约35% (尼龙布)。将该处理布在170℃的针式拉宽机中通入1分钟,进行干燥、固化。

[0279] 将经过这样处理的测试布利用参照JIS L-1092的喷雾法的拨水性测试评价拨水性。将拨水性的结果示于表4。

[0280] 另外,按照JIS L-0217 103,洗涤10次后,将利用转鼓(60℃、30分钟)进行干燥后的测试布的拨水性的评价结果同样地示于表4。

[0281] 测试例9~16

[0282] 将在制造例9~16中制备的固体成分浓度为20%的水分散液以与测试例8同样地利用自来水进一步稀释到固体成分浓度成为1.5%,制备处理液。使用该处理液以与测试例8同样的方式对于布进行处理后,进行拨水测试,将结果示于表4。

[0283] 比较测试例3~5

[0284] 将在比较制造例3~5中制备的固体成分浓度20%的水分散体以与测试例8同样地利用自来水进一步稀释到固体成分浓度成为1.5%,制备处理液。使用该处理液以与测试例8同样的方式对于布进行处理后,进行拨水测试,将结果示于表4。

[0285] 上胶率的测定

[0286] 对制造例8~9和13、比较制造例3~5测定上胶率,将结果示于表4。

[0287] [表3]

[0288]

表 3

	试验例 1	试验例 2	试验例 3	试验例 4	试验例 5	试验例 6	试验例 7	比较试验例 1	比较试验例 2
拨水性	100	100	100	100	90-100	90-100	100	80	80
	100	90-100	100	90-100	90-100	90-100	90-100	70	80

[0289]

[表4]

[0290]

表 4

	试验例 8	试验例 9	试验例 10	试验例 11	试验例 12	试验例 13	试验例 14	试验例 15	试验例 16	比较试验 3	比较试验 4	比较试验 5
拨水性	100	100	100	90-100	100	100	100	100	90-100	90	90	90
	100	90-100	100	90-100	100	100	90-100	90-100	90-100	80	80	80
	80	80	80	80	80-90	80-90	80	80	80	70	70	50-70
洗涤10次后												
上胶率 (%)	1.6	1.9	-	-	-	2.3	-	-	-	-	6.7	4.2

[0291]

产业上的可利用性

[0292]

本发明的拨水剂组合物能够作为外部处理剂(表面处理剂)或内部处理剂使用。本

发明的处理剂能够很好地用于纤维制品和砌体等的基材,能够对基材赋予优异的拨水性。