

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-122017

(P2013-122017A)

(43) 公開日 平成25年6月20日(2013.6.20)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C08F 220/24 (2006.01)	C08F 220/24	4H020
C09K 3/18 (2006.01)	C09K 3/18 102	4J100
C08F 220/28 (2006.01)	C09K 3/18 103	4L033
D06M 15/27 (2006.01)	C08F 220/28	
D06M 15/277 (2006.01)	D06M 15/27	

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 35 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-271275 (P2011-271275)	(71) 出願人	502145313
(22) 出願日	平成23年12月12日 (2011.12.12)		ユニマテック株式会社
			東京都港区芝大門1-12-15
		(74) 代理人	100066005
			弁理士 吉田 俊夫
		(74) 代理人	100114351
			弁理士 吉田 和子
		(72) 発明者	金海 吉山
			茨城県北茨城市磯原町上相田831-2
			ユニマテック株式会社内
		Fターム(参考)	4H020 BA13 BA24
			4J100 AL04T AL08P AL08Q AL09R AL10T
			AM21S BA04S BA05Q BA08Q BB18P
			CA03 CA06 DA01 DA04 DA36
			FA03 FA04 HA53 HC51 JA20
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素共重合体およびそれを有効成分とする撥水撥油剤

(57) 【要約】

【課題】繊維布帛に対し有効な防汚加工・汚れ落とし加工を施すことが可能であり、かつ洗濯耐久性にすぐれた防汚型撥水撥油剤の有効成分として用いられる含フッ素共重合体およびそれを含有する撥水撥油剤を提供する。

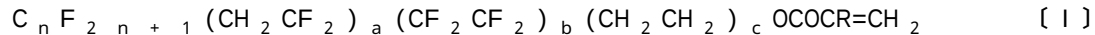
【解決手段】ポリフルオロアルキルアルコール(メタ)アクリル酸誘導体 $C_nF_{2n+1}(CH_2CF_2)_a(CF_2CF_2)_b(CH_2CH_2)_cOCOCR=CH_2$ ($R: H, CH_3, n: 1 \sim 6, a: 1 \sim 4, b: 1 \sim 3, c: 1 \sim 3$)および(メタ)アクリル酸ポリオキシアルキレンエステル $R^1(OR^2)_p(OR^3)_qOCOCR=CH_2$ ($R: H, CH_3, R^1: H, \text{アルキル基, 芳香族基}, R^2, R^3: C_1 \sim 6 \text{ のアルキレン基}, p: 2 \sim 50, q: 0 \text{ または } 1 \sim 50$)との共重合体およびそれを有効成分とする撥水撥油剤。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式



(ここで、Rは水素原子またはメチル基であり、nは1～6の整数であり、aは1～4の整数であり、bは1～3の整数であり、cは1～3の整数である)で表わされるポリフルオロアルキルアルコール(メタ)アクリル酸誘導体および一般式



(ここで、Rは水素原子またはメチル基であり、 R^1 は水素原子、 C_{1-30} の直鎖状または分岐状のアルキル基もしくは芳香族基であり、 R^2 、 R^3 は互いに異なる C_{1-6} の直鎖状または分岐状のアルキレン基であり、pは2～50の整数であり、qは0または1～50の整数である)で表わされる(メタ)アクリル酸ポリオキシアルキレンエステルとの共重合体よりなり、重量平均分子量Mwが1,000～1,000,000である含フッ素共重合体。

10

【請求項 2】

さらに架橋性基含有単量体を共重合させた請求項 1 記載の含フッ素共重合体。

【請求項 3】

架橋性基含有単量体が水酸基、アミド基またはエポキシ基含有単量体である請求項 2 記載の含フッ素共重合体。

【請求項 4】

請求項 1、2 または 3 記載の含フッ素共重合体を有効成分とする撥水撥油剤。

20

【請求項 5】

綿布帛または綿混紡布帛に適用される請求項 4 記載の撥水撥油剤。

【請求項 6】

架橋剤としてブロックダイソシアネートが添加された請求項 4 または 5 記載の撥水撥油剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、含フッ素共重合体およびそれを有効成分とする撥水撥油剤に関する。さらに詳しくは、洗濯耐久性にすぐれた防汚型撥水撥油剤の有効成分として用いられる含フッ素共重合体およびそれを含有する撥水撥油剤に関する。

30

【背景技術】

【0002】

従来から、繊維布帛を防汚加工したり、汚れ落とし加工したりするために、そこに親水性を付与する方法、フッ素系樹脂処理する方法などが行われている。親水性を付与する場合には、繊維に親水性モノマーをグラフト重合させたり、繊維表面を親水性ポリマーでコーティングする方法などがあり、これらの方法は主として合成繊維や合成繊維/綿混紡布帛などの親油性の強い布帛に対して適用されている。一方、フッ素系樹脂処理は、一般にフッ素系樹脂単独またはそれと繊維用樹脂加工剤との混合物を溶液として布帛に適用し、それを乾燥およびキュアリングする方法などによって行われている。

40

【0003】

また、これらの加工性能や洗濯耐久性を向上させるために、

- ・フッ素系樹脂溶液を布帛に適用する前に親水性樹脂で加工し、プラズマ処理を施す方法(特許文献 1)
- ・フッ素系樹脂溶液、無機塩およびポリエステルポリオキシアルキレンエーテルブロック重合体を含む分散液中に繊維製品を浸漬し、その状態のまま加熱処理する方法(特許文献 2)
- ・フッ素系樹脂とブロックダイソシアネート化合物からなる架橋剤で処理した後、さらに遠赤外線照射処理する方法(特許文献 3)

などの方法が適用されており、フッ素系樹脂としては親水性基を有するポリフルオロアル

50

キル基含有(メタ)アクリル酸エステル共重合体などが用いられている。

【0004】

しかしながら、親水性の高い綿布帛または綿混紡布帛に対しては、親水性の付与という形で防汚加工や汚れ落とし加工はできず、それを行うことによってかえって汚れ易くなったり、落ち難くなってしまう場合がみられる。また、フッ素系樹脂加工した場合には、汚れをはじいて付き難くする性能は付与されるが、それでも一旦染み付いた油汚れは洗濯しても落ちなくなるという問題がみられ、さらに合成繊維には効果があっても綿布帛や綿の混紡率の高い混紡布帛の場合には効果がなかったり、ある程度改善された汚れ落とし性能がみられても、洗濯耐久性が不十分であったりして、満足される性能を有する迄には至っていない。その上、これらの各種加工方法は、操作が煩雑であったり、装置設備面からみて大量処理ができないため、実用的ではないなどの欠点もみられる。

10

【0005】

また、繊維布帛は、洗濯時などの水分によって膨潤と収縮とを大きくくり返すという繊維の性質のため、樹脂などによる耐久性のある防汚加工は非常に困難であるとされており、さらに耐久性を改善するための重合性モノマーも種々検討されてはいるが、洗濯耐久性の点で改善された防汚・汚れ落とし加工性は、未だに上市されていないのが実情である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特公平7-30513号公報

20

【特許文献2】特公平2-19233号公報

【特許文献3】特開平5-59669号公報

【特許文献4】WO 2009/034773 A1

【特許文献5】WO 2010/101091 A1

【特許文献6】WO 2005/118737 A1

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

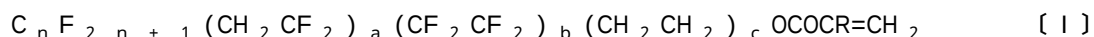
本発明の目的は、繊維布帛に対し有効な防汚加工・汚れ落とし加工を施すことが可能であり、かつ洗濯耐久性にすぐれた防汚型撥水撥油剤の有効成分として用いられる含フッ素共重合体およびそれを含有する撥水撥油剤を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

かかる本発明の目的は、一般式



(ここで、Rは水素原子またはメチル基であり、nは1~6の整数であり、aは1~4の整数であり、bは1~3の整数であり、cは1~3の整数である)で表わされるポリフルオロアルキルアルコール(メタ)アクリル酸誘導体および一般式



(ここで、Rは水素原子またはメチル基であり、R¹は水素原子、C₁~₃₀の直鎖状または分岐状のアルキル基もしくは芳香族基であり、R²、R³は互いに異なるC₁~₆の直鎖状または分岐状のアルキレン基であり、pは2~50の整数であり、qは0または1~50の整数である)で表わされる(メタ)アクリル酸ポリオキシアルキレンエステルとの共重合体よりなり、重量平均分子量Mwが1,000~1,000,000である含フッ素共重合体およびそれを有効成分とする撥水撥油剤によって達成される。ここで、(メタ)アクリル酸は、アクリル酸またはメタクリル酸を指している。

40

【発明の効果】

【0009】

本発明によって、一般式[I]で表わされるポリフルオロアルキルアルコール(メタ)アクリル酸誘導体と一般式[II]表わされる(メタ)アクリル酸ポリオキシアルキレンエステ

50

ルとの共重合体である新規含フッ素共重合体が提供される。

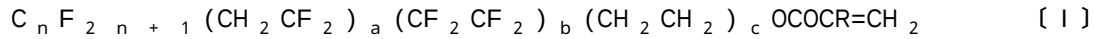
【 0 0 1 0 】

この新規含フッ素共重合体を有効成分として含有する撥水撥油剤は、繊維布帛、特に綿布帛や綿混紡布帛に適用したとき、有効な防汚加工・汚れ落とし加工を施すことが可能であり、しかも洗濯耐久性にすぐれた防汚型の撥水撥油剤を形成する。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 1 】

一般式



R：水素原子、メチル基

n：1～6の整数

a：1～4の整数

b：1～3の整数

cは1～3の整数

で表わされるポリフルオロアルキルアルコール(メタ)アクリル酸誘導体は、特許文献4～5に記載されている公知の化合物であり、例えば次のような化合物が例示される。



【 0 0 1 2 】

このポリフルオロアルキルアルコール(メタ)アクリル酸誘導体と共重合される、一般式



R：水素原子、メチル基

R^1 ：水素原子、 $C_1 \sim C_{30}$ の直鎖状または分岐状のアルキル基、芳香族基

R^2 、 R^3 ：互いに異なる $C_1 \sim C_6$ の直鎖状または分岐状のアルキレン基

p：2～50の整数

q：0または1～50の整数

で表わされる(メタ)アクリル酸ポリオキシアルキレンエステルは、末端水酸基、アルキル基または芳香族基を有するポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレートであり、末端アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、ヘキシル、2-エチルヘキシル、ラウリル、パルミチル、ステアリルなどの $C_1 \sim C_{30}$ の直鎖状または分岐状のアルキル基が例示され、末端芳香族基としてはフェニル基または

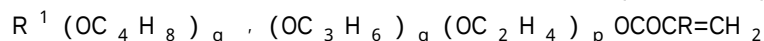
C₁ ~ C₃₀ のアルキル基で置換されたフェニル基が例示される。

【 0 0 1 3 】

また、R²、R³ は、互いに異なるC₁ ~ C₆ の直鎖状または分岐状のアルキレン基、例えば -CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH(CH₃)-、-CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂- などであり、好ましくは、R² はエチレン基であり、R³ はプロピレン基またはブチレン基である。R² がエチレン基の場合、p : 0が除外されているのは、これが2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート HOCH₂CH₂CR=CH₂ を形成し、架橋性基含有単量体を形成するためである。したがって、p : 2 ~ 50の整数とされ、一方q : 0または1 ~ 50の整数とされ、q : 0の場合にはポリエチレングリコールのみの誘導体を形成させる。

【 0 0 1 4 】

実際には、市販品、例えば日油製品ブレンマー(登録商標)



をそのまま、単独であるいは混合して用いることができる。

ブレンマー	化学名	
PME-100	メトキシポリエチレングリコール(p : 約2)モノメタクリレート	
PME-200	メトキシポリエチレングリコール(p : 約4)モノメタクリレート	
PME-400	メトキシポリエチレングリコール(p : 約9)モノメタクリレート	
PME-550	メトキシポリエチレングリコール(p : 約12)モノメタクリレート	
PME-1000	メトキシポリエチレングリコール(p : 約23)モノメタクリレート	20
PME-4000	メトキシポリエチレングリコール(p : 約90)モノメタクリレート	
50POEP-800B	2-エチルヘキトキシポリエチレングリコール(p : 約80) ポリプロピレングリコール(q : 約6)モノメタクリレート	
PLE-200	ラウロキシポリエチレングリコール(p : 約4)モノメタクリレート	
PSE-400	ステアロキシポリエチレングリコール(p : 約9)モノメタクリレート	
PSE-1300	ステアロキシポリエチレングリコール(p : 約30)モノメタクリレート	
PAE-50	フェノキシポリエチレングリコール(p : 1)モノメタクリレート	
PAE-100	フェノキシポリエチレングリコール(p : 2)モノメタクリレート	
43PAPE-600B	フェノキシポリエチレングリコール(p : 約6)ポリプロピレン グリコール(q : 約6)モノメタクリレート	30
AME-400	メトキシポリエチレングリコール(p : 約9)モノアクリレート	
ALEシリーズ	ラウロキシポリエチレングリコールモノアクリレート	
ANE-1300	ノニルフェノキシポリエチレングリコール(p : 約30) モノアクリレート	
ANP-300	ノニルフェノキシポリプロピレングリコール(p : 約5) モノアクリレート	
75ANEP-600	ノニルフェノキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコール モノアクリレート	
AAE-50	フェノキシポリエチレングリコール(p : 1)モノアクリレート	40
AAE-300	フェノキシポリエチレングリコール(p : 約5.5)モノアクリレート	
PE-90	ポリエチレングリコール(p : 約2)モノメタクリレート	
PE-200	ポリエチレングリコール(p : 約4.5)モノメタクリレート	
PE-350	ポリエチレングリコール(p : 約8)モノメタクリレート	
PE-350G	PE-350の60%水希釈品(特殊添加剤配合)	
PP-1000	ポリプロピレングリコール(q : 約4~6)モノメタクリレート	
PP-500	ポリプロピレングリコール(q : 約9)モノメタクリレート	
PP-800	ポリプロピレングリコール(q : 約13)モノメタクリレート	
50PEP-300	ポリエチレングリコール(p : 約3.5)ポリプロピレングリコール	50

	(q : 約2.5)モノメタクリレート	
70PEP-350B	ポリエチレングリコール(p : 約5)ポリプロピレングリコール	
	(q : 約2)モノメタクリレート	
PETシリーズ	ポリエチレングリコールポリブチレングリコールモノメタクリレート	
PPTシリーズ	ポリプロピレングリコールポリブチレングリコール	
	モノメタクリレート	
10PPB-500B	プロピレングリコールポリブチレングリコール(q' : 約6)	
	モノメタクリレート	

AE-90	ポリエチレングリコール(p : 約2)モノアクリレート	10
AE-200	ポリエチレングリコール(p : 約4.5)モノアクリレート	
AE-400	ポリエチレングリコール(p : 約10)モノアクリレート	
AP-150	ポリプロピレングリコール(q : 約3)モノアクリレート	
AP-400	ポリプロピレングリコール(q : 約6)モノアクリレート	
AP-550	ポリプロピレングリコール(q : 約9)モノアクリレート	

【 0 0 1 5 】

これらのポリフルオロアルキルアルコール(メタ)アクリル酸誘導体〔Ⅰ〕と(メタ)アクリル酸ポリオキシアルキレンエステル〔Ⅱ〕とは、任意の割合で共重合反応させることができ、より具体的には重量比で〔Ⅰ〕が1~99、好ましくは20~70に対し、〔Ⅱ〕が99~1、好ましくは80~30の割合で用いられる(ただし、両者の合計は100である)。これらの共重合割合は、含フッ素共重合体の示す撥水撥油性能および溶媒に対する溶解性の関係で決められる。ポリオキシアルキレンエステル〔Ⅱ〕の共重合割合がこれよりも少くなると、反応溶媒および希釈溶媒に対して難溶性となり、汚れ脱離効果が十分発揮されず、一方これよりも多い割合で用いられると、撥水撥油性が損なわれるようになる。得られた共重合体は、1,000~1,000,000、好ましくは2,000~500,000の重量平均分子量Mw(ポリスチレン換算)を有する。

【 0 0 1 6 】

これらの共重合体中には、フッ素原子非含有重合性単量体および/または他の含フッ素重合性単量体を共重合させることも可能であり、他の含フッ素重合性単量体が用いられる場合には、それが有するポリフルオロアルキル基、好ましくはパーフルオロアルキル基の炭素数は1~6、好ましくは2~4でなければならない。

【 0 0 1 7 】

ポリフルオロアルキルアルコール(メタ)アクリル酸誘導体〔Ⅰ〕および(メタ)アクリル酸ポリオキシアルキレンエステル〔Ⅱ〕と共重合されるフッ素原子非含有重合性単量体としては、下記一般式〔Ⅲ〕、〔Ⅳ〕および〔Ⅴ〕で表わされる(メタ)アクリル酸エステルの少くとも一種が好んで用いられる。



R¹ : H、メチル基

R³ : C₁ ~ C₃₀ の直鎖状、分岐状または脂環状のアルキル基、アラルキル基

R⁶ : C₁ ~ C₃₀ の直鎖状または分岐状のアルキレン基

R⁷ : C₁ ~ C₆ の直鎖状または分岐状のアルキレン基

R⁸ : H、C₁ ~ C₃₀ の直鎖状または分岐状のアルキル基、芳香族基

Y : 架橋性官能基

l : 1~50の整数

【 0 0 1 8 】

また、上記化合物〔Ⅲ〕、〔Ⅳ〕または〔Ⅴ〕を含むフッ素原子非含有重合性単量体としては、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、n-ヘキシル、2-エ

10

20

30

40

50

チルヘキシル、n-オクチル、ラウリル、ステアリル等のアルキル基、シクロヘキシル等のシクロアルキル基、ベンジル等のアラルキル基、メトキシメチル、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、2-ブトキシエチル、3-エトキシプロピル等のアルコキシアルキル基でエステル化されたアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル、フマル酸またはマレイン酸のモノメチル、ジメチル、モノエチル、ジエチル、モノプロピル、ジプロピル、モノブチル、ジブチル、モノ2-エチルヘキシル、ジ2-エチルヘキシル、モノオクチル、ジオクチル等のモノアルキルエステルまたはジアルキルエステル、酢酸ビニル、カプリル酸ビニル等のビニルエステルが挙げられ、好ましくは炭素数8以上の長鎖アルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート、具体的には2-エチルヘキシル、n-オクチル、ラウリル、ステアリル等のアルキル基、シクロヘキシル等のシクロアルキル基、ベンジル等のアラルキル基等でエステル化されたアクリル酸エステル、さらに好ましくは2-エチルヘキシル、ステアリル等のアルキル基でエステル化されたアクリル酸エステルとベンジル等のアラルキル基等でエステル化された(メタ)アクリル酸エステルとの組み合わせが、撥水性、撥油性のバランス上好んで用いられる。

10

【0019】

含フッ素重合性単量体としては、一般式



R：水素原子またはメチル基

R⁹：炭素数1～6の直鎖状または分岐状アルキレン基

R¹⁰：炭素数1～4の低級アルキル基

20

Rf：炭素数1～6、好ましくは2～4のポリフルオロアルキル基、
好ましくはパーフルオロアルキル基

m：0または1

で表わされるものが用いられ、例えば特許文献4段落〔0018〕に例示されるようなポリフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレート単量体が表示される。ただし、末端ポリフルオロアルキル基の炭素数nは1～6でなければならず、R⁹基がポリフルオロアルキレン基の場合には、末端パーフルオロアルキル基との合計炭素数が1～6でなければならない。

【0020】

また、必要に応じて、多官能性単量体またはオリゴマーを共重合体中10重量%以下の割合で共重合させることもできる。かかる多官能性単量体またはオリゴマーとしては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA・エチレンオキサイド付加物ジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、グリセリンメタクリレートアクリレート、3-アクリロイルオキシグリセリンモノメタクリレート等が挙げられる。

30

【0021】

コスト的にみればフッ素原子非含有重合性共単量体との共重合体が有利であり、フッ素原子非含有重合性単量体を、共重合体中約30重量%以下、好ましくは約1～30重量%、特に好ましくは約1～10重量%共重合させると、撥水撥油性およびコストの両面からみて好ましい。

40

【0022】

さらに、架橋性基含有単量体、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、(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-メトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、グリシジル(メタ)アクリレート等を加え、共重合体中約10重量%以下、好ましくは約0.5～10重量%を占めるような割合で共重合させることができる。これらの架橋性基含有単量体をさらに共重合させると、繊維表面の水酸基と架橋したりあるいは自己架橋して、撥水撥油剤

50

の耐久性を高めることができる。

【0023】

共重合反応は、乳化重合法、けん濁重合法によっても行われるが、好ましくは溶液重合法によって行われる。溶液重合法の反応溶媒としては、アルコール系溶媒、エステル系溶媒、ケトン系溶媒、グリコール系溶媒等が用いられる。これらの溶媒は、1種または2種以上混合しても用いられる。

【0024】

アルコール系溶媒の例としては、炭素数1~8の直鎖状または分岐状アルカノールが挙げられ、アルカノールは1-アルカノール以外に2-アルカノール等であってもよい。エステル系溶媒の例としては、酢酸のメチル、エチル、プロピル、ブチルエステル、プロピオン酸メチル、乳酸のメチル、エチル、ペンチルエステル等が挙げられる。ケトン系溶媒の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘキサノン等が挙げられる。また、グリコール系溶媒としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールまたはそのモノメチルエーテル、トリプロピレングリコール等が挙げられる。

10

【0025】

重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、第3ブチルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、第3ブチルパーオキシピバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、第3ブチルパーベンゾエート、1-ヒドロキシシクロヘキシルヒドロパーオキシド、3-カルボニルプロピオニルパーオキシド、過酸化アセチル、アゾビス(イソブチルアミジン)・二塩酸塩、アゾビス(イソブチロニトリル)、アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、過酸化ナトリウム、過酸化カリウム、過酸化アンモニウム等の油溶性または水溶性過酸化物またはアゾビス化合物が、共単量体総量に対して約0.01~5重量%、好ましくは約0.1~5重量%の割合で用いられる。これらの重合開始剤は、反応溶媒の一部を用いた重合開始剤溶液として反応系に添加される。

20

【0026】

また、分子量の調整を行うため、必要に応じて連鎖移動剤を用いることもでき、連鎖移動剤としては、例えばn-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、第3ドデシルメルカプタン等のアルキルメルカプタン類、ジメチルエーテル、メチル第3ブチルエーテル、C₁~C₆のアルカン類、メタノール、エタノール、2-プロパノール、シクロヘキサン、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、メタン、酢酸エチル、マロン酸エチル、アセトン等が挙げられる。

30

【0027】

共重合反応は、これらの反応溶媒、反応開始剤等を用いて約0~100℃、好ましくは約5~70℃、特に好ましくは約40~65℃の反応温度で行われる。反応終了後、固形分濃度が約5~30重量%の共重合体溶液が得られ、この反応混合物から溶媒を除去することにより、含フッ素共重合体を得られるが、一般にはこの共重合体溶液をさらに水または有機溶媒で希釈し、必要に応じてその固形分濃度を約0.05~10重量%、好ましくは約0.1~5重量%に希釈した上で、これを撥水撥油剤の調製に用いることができる。ここで、有機溶媒としては、前記の如きアルコール系、エステル系、ケトン系、グリコール系有機溶媒が挙げられ、ここで用いられる有機溶媒は重合反応溶媒と異なるものであってもよい。

40

【0028】

得られた希釈共重合体溶液には、架橋剤としてブロックダイソシアネートが、共重合溶液の固形分重量に対して、0.05~3.0、好ましくは0.2~2.0の重量比割合で添加される。ブロックダイソシアネートは、綿等の天然繊維に対してもすぐれた撥水性と高い洗濯耐久性を付与することができる。ブロックダイソシアネートが、これより少ない割合で用いられると、洗濯耐久性が低下するようになり、一方これ以上の割合で用いられると布の風合いを損なうようになる。(特許文献6参照)

【0029】

ここでブロックダイソシアネートとは、ブロックされたイソシアネート基を1個以上有

50

し、かつ重合性炭素-炭素不飽和結合を有しない化合物であり、イソシアネート基がブロック化剤でブロックされた構造の化合物である。このようなブロックドイソシアネートとしては、ポリイソシアネートと分子内に活性水素原子を2個以上有する化合物とを反応させた化合物のイソシアネート基をブロック化剤でブロックした構造が好ましい。

【0030】

ポリイソシアネートとしては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等の芳香族イソシアネート類、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1,2-プロパンジイソシアネート、1,2-ブタンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネート類およびこれらのイソシアヌレート変性体、プレポリマー変性体、ビュレット変性体、アロファネート変性体等が挙げられる。

10

【0031】

また分子内に活性水素原子を2個以上有する化合物としては、多価アルコールまたは多価アミンが好ましく、多価アルコールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール類、ペンタンジオール類、ヘキサジオール類、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールA、キシリレングリコール等またはこれらアルコール類の変性体の少なくとも一種が、また多価アミンとしては、ヘキサメチレンジアミン、3,3'-イミノビスプロピルアミン等が挙げられる。ここで、多価アルコールはポリエステルポリオールでも良く、ポリエステルポリオールとしては多価アルコールとフタル酸、アジピン酸、フマル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、脂肪族ジカルボン酸等の多価カルボン酸またはこれらの誘導体との反応により得られるエステル結合を有するものが用いられる。

20

【0032】

イソシアネートのブロック化剤としては、アルキルケトンオキシム類、フェノール類、アルコール類、β-ジケトン類、ラクタム類が、好ましくはメチルエチルケトンオキシム、ε-カプロラクタム、フェノール、クレゾール、アセチルアセトン、マロン酸ジエチル、イソプロピルアルコール、第3ブチルアルコール、マレイン酸イミド等が、さらに好ましくはメチルエチルケトンオキシム等のジアルキルケトンオキシム類、ε-カプロラクタム等のラクタム類等によって代表される解離温度が120~180℃の化合物が用いられる。

30

【0033】

ブロックドイソシアネートは、上述した如くイソシアネート化合物に多価アルコールを反応させた後、ブロック化剤を反応させて得られるが、反応はケトン類、エーテル類、炭化水素類等の非水系溶媒中で行うのが好ましい。また、イソシアネート化合物、活性水素原子を2個以上有する化合物およびブロック化剤の当量数は、全反応が完了した時点では等しくなることが好ましい。

【0034】

ブロックドイソシアネートは、上記のブロック化反応を行った後、水およびノニオン系乳化剤、ノニオン/カチオン系乳化剤またはノニオン/アニオン系乳化剤、特にノニオン/カチオン系乳化剤を加えて乳化するのが好ましい。この溶媒は、必要に応じて乳化した後、除去される。

40

【0035】

このようなブロックドイソシアネートとしては、市販品、例えばRudolf社製品RucoGuard XTS、同社製品RucoGuard WEB、日華化学製品NKアシスト-NY、同社製品NKアシスト-V、同社製品NKアシスト-FU、ガンツ化成製品プロミネート XC-830、同社製品プロミネート XC-915、同社製品プロミネート XC-950、第一工業製薬製品エラストロンBN-69等をそのまま用いることができる。

【0036】

共重合体溶液中には、さらに他の添加剤としてメラミン樹脂、尿素樹脂等のブロックド

50

イソシアネート以外の架橋剤、重合体エクステンダー、シリコーン樹脂またはオイル、ワックス等の他の撥水剤、防虫剤、帯電防止剤、染料安定剤、防皺剤、ステインブロッカー等の撥水撥油剤用途にとって必要な添加剤を添加することができる。

【0037】

このようにして得られるブロックドイソシアネートを添加した共重合体溶液は、繊維、布、織布、紙、フィルム、カーペットあるいはフィラメント、糸、繊維等から作られた布帛製品等に撥水撥油剤として有効に適用される。適用方法としては、塗布、浸漬、吹き付け、パディング、ロールコーティングあるいはこれらの組合せ方法が用いられ、例えば浴の固形分濃度を約0.1~10重量%とすることにより、パッド浴として使用される。このパッド浴に被処理材料をパッドし、次いで絞りロールで過剰の液を取り除いて乾燥し、被処理材料に対する付着含フッ素共重合体量が約0.01~10重量%の割合になるように付着せしめる。その後、被処理材料の種類にもよるが、一般には約100~200 の温度で約1分間乃至約2時間程度の乾燥が行われ、撥水撥油処理が終了する。

10

【実施例】

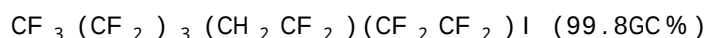
【0038】

次に、実施例について本発明を説明する。なお、カッコ内の百分率は重量%である。

【0039】

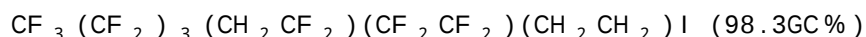
合成例 1

(1) 攪拌機および温度計を備えた容量1200mlのオートクレーブに、



20

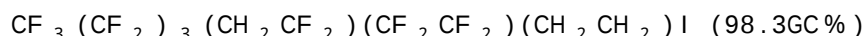
603g(1.17モル)およびジ第3ブチルパーオキサイド7gを仕込み、真空ポンプでオートクレーブを脱気した。内温を80 ℃迄加熱したところで、エチレンを逐次的に導入し、内圧を0.5MPaとした。内圧が0.2MPa迄下がったら、再びエチレンを導入して0.5MPaとし、これをくり返した。内温を80~115 ℃に保ちながら、約3時間かけてエチレン49g(1.7モル)を導入した。内温50 ℃以下で内容物を回収し、



635g(収率98.8%)を得た。

【0040】

(2) コンデンサおよび温度計を備えた容量200mlの三口フラスコに、上記(1)で得られた



30

100g(0.18モル)とN-メチルホルムアミド100g(1.68モル)を仕込み、150 ℃で4時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を水30mlで洗浄し、その下層(82.8g)を15重量%p-トルエンスルホン酸水溶液83gと混合し、80 ℃で8時間攪拌した。反応混合物を静置後、下層として常温で無色透明の液体である反応生成物(78.4GC%)を60g(収率62.6%)得た。

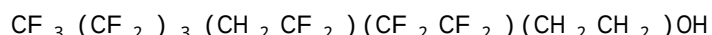
【0041】

反応生成物について、内圧0.2kPa、内温100~144 ℃、塔頂温度58~59 ℃の条件下で減圧蒸留を行い、精製反応生成物(95.4GC%)43.7g(蒸留収率88.2%)を得た。

【0042】

得られた精製反応生成物は、 ^1H -NMRおよび ^{19}F -NMRの結果から、次式で示される化合物であることが確認された。

40



【0043】

(3) 上記(2)で得られた反応生成物(95.4GC%)40.0g(0.09モル)、トルエン21g、p-トルエンスルホン酸1.7gおよびヒドロキノン0.05gを、コンデンサおよび温度計を備えた容量100mlの三口フラスコに仕込み、内温を100 ℃迄加熱した後アクリル酸10.2g(0.14モル)を加え、内温115 ℃で2時間攪拌した。反応終了後、冷却して72gの反応液を回収し、エバポレータでトルエンを除去した残渣44.5gを水道水で洗浄し、下層として常温で無色透明の液体である反応生成物(86.3GC%)を40.9g(収率82.6%)得た。

【0044】

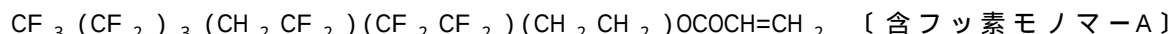
この反応生成物について、内圧0.2kPa、内温103~143 ℃、塔頂温度60~61 ℃の条件下で

50

減圧蒸留を行い、精製反応生成物(99.2GC%)15.7g(蒸留収率44.1%)を得た。

【0045】

得られた精製反応生成物は、 ^1H -NMRおよび ^{19}F -NMRの結果から、次式で示される化合物であることが確認された。



【0046】

合成例2

(1) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{I}$ (99.9GC%)

529g(0.86モル)およびジ第3ブチルパーオキサイド5gを用い、エチレン34g(1.2モル)を導入する反応を、合成例1の(1)と同様に行った。その結果、



550g(収率99.4%)を得た。

【0047】

(2) コンデンサおよび温度計を備えた容量200mlの三口フラスコに、上記(4)で得られた



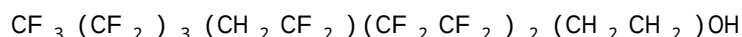
150g(0.24モル)とN-メチルホルムアミド105g(1.78モル)を仕込み、150℃で5時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を水40mlで洗浄し、その下層(132.3g)を15重量%p-トルエンスルホン酸水溶液135gと混合し、80℃で7時間攪拌した。反応混合物を静置後、下層として白色の固体である反応生成物(65.5GC%)を103g(収率53.5%)得た。

【0048】

反応生成物について、内圧0.2kPa、内温121~163℃、塔頂温度76~77℃の条件下で減圧蒸留を行い、精製反応生成物(95.3GC%)66.9g(蒸留収率94.2%)を得た。

【0049】

得られた精製反応生成物は、 ^1H -NMRおよび ^{19}F -NMRの結果から、次式で示される化合物であることが確認された。



【0050】

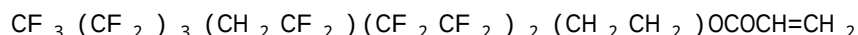
(3) 上記(2)で得られた反応生成物(95.4GC%)60.0g(0.11モル)、トルエン29g、p-トルエンスルホン酸1.6gおよびハイドロキノン0.07gを、コンデンサおよび温度計を備えた容量100mlの三口フラスコに仕込み、内温を100℃迄加熱した後アクリル酸10g(0.14モル)を加え、内温118℃で3時間攪拌した。反応終了後、冷却して82gの反応液を回収し、エバポレータでトルエンを除去した残渣63.9gを水道水で洗浄し、下層として常温で無色透明の液体である反応生成物(89.3GC%)を60.8g(収率86.4%)得た。

【0051】

この反応生成物について、内圧0.2kPa、内温125~155℃、塔頂温度84~86℃の条件下で減圧蒸留を行い、精製反応生成物(99.4GC%)42.2g(蒸留収率77.2%)を得た。

【0052】

得られた精製反応生成物は、 ^1H -NMRおよび ^{19}F -NMRの結果から、次式で示される化合物であることが確認された。



[含フッ素モノマーB]

【0053】

合成例3

合成例2(2)で得られた反応生成物(95.4GC%)60.0g(0.11モル)、トルエン29g、p-トルエンスルホン酸1.6gおよびハイドロキノン0.07gを、コンデンサおよび温度計を備えた容量100mlの三口フラスコに仕込み、内温を100℃迄加熱した後メタクリル酸12g(0.14モル)を加え、内温118℃で3時間攪拌した。反応終了後、冷却して82gの反応液を回収し、エバポレータでトルエンを除去した残渣64gを水道水で洗浄し、下層として常温で無色透明の液体である反応生成物(89GC%)を60.8g(収率86%)得た。

【0054】

10

20

30

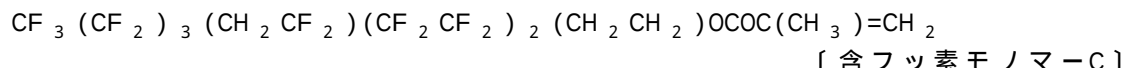
40

50

この反応生成物について、内圧0.2kPa、内温125～155、塔頂温度84～86の条件下で減圧蒸留を行い、精製反応生成物(99.4GC%)42.2g(蒸留収率77.2%)を得た。

【0055】

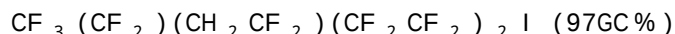
得られた精製反応生成物は、 ^1H -NMRおよび ^{19}F -NMRの結果から、次式で示される化合物であることが確認された。



【0056】

合成例4

(1) 攪拌機および温度計を備えた容量1200mlのオートクレーブに、



603g(1.17モル)およびジ第3ブチルパーオキサイド7gを仕込み、真空ポンプでオートクレーブを脱気した。内温を80迄加熱したところで、エチレンを逐次的に導入し、内圧を0.5MPaとした。内圧が0.2MPa迄下がったら、再びエチレンを導入して0.5MPaとし、これをくり返した。内温を80～115に保ちながら、約3時間かけてエチレン49g(1.7モル)を導入した。内温50以下で内容物を回収し、



630g(収率98.8%)を得た。

【0057】

(2) コンデンサおよび温度計を備えた容量200mlの三口フラスコに、上記(1)で得られた



100g(0.18モル)とN-メチルホルムアミド100g(1.68モル)を仕込み、150で4時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を水30mlで洗浄し、その下層(82.8g)を15重量%p-トルエンスルホン酸水溶液83gと混合し、80で8時間攪拌した。反応混合物を静置後、下層として常温で無色透明の液体である反応生成物(78GC%)を60g(収率62%)得た。

【0058】

反応生成物について、内圧0.2kPa、内温100～144、塔頂温度58～59の条件下で減圧蒸留を行い、精製反応生成物(95GC%)43g(蒸留収率88%)を得た。

【0059】

得られた精製反応生成物は、 ^1H -NMRおよび ^{19}F -NMRの結果から、次式で示される化合物であることが確認された。



【0060】

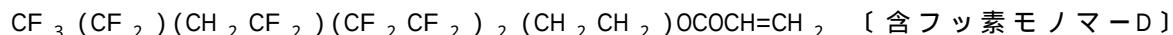
(3) 上記(2)で得られた反応生成物(95GC%)40.0g(0.09モル)、トルエン21g、p-トルエンスルホン酸1.7gおよびヒドロキノン0.05gを、コンデンサおよび温度計を備えた容量100mlの三口フラスコに仕込み、内温を100迄加熱した後アクリル酸10.2g(0.14モル)を加え、内温115で2時間攪拌した。反応終了後、冷却して72gの反応液を回収し、エバポレータでトルエンを除去した残渣44.5gを水道水で洗浄し、下層として常温で無色透明の液体である反応生成物(86GC%)を41g(収率82%)得た。

【0061】

この反応生成物について、内圧0.2kPa、内温103～143、塔頂温度60～61の条件下で減圧蒸留を行い、精製反応生成物(99GC%)16g(蒸留収率44%)を得た。

【0062】

得られた精製反応生成物は、 ^1H -NMRおよび ^{19}F -NMRの結果から、次式で示される化合物であることが確認された。



【0063】

実施例1

(1) $\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{CF}_2\text{CF}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 41.0g (45.6%)

〔含フッ素モノマーA〕

PEG(n : 3.5)PPG(n : 2.5)モノメタクリレート (日油製品ブレンマー50PEP-300)	41.0g (45.6%)
2-ヒドロキシエチルアクリレート	4.0g (4.4%)
N-n-ブトキシメチルアクリルアミド	4.0g (4.4%)
連鎖移動剤(n-ドデシルメルカプタン)	0.5g
溶剤エタノール	194.5g
アゾビス(イソブチロニトリル)〔AIBN〕	3.0g
AIBN溶液調製用エタノール	12.0g
(全仕込量 300.0g)	

以上の各成分中、AIBNエタノール溶液を除く各成分を内容量500mlのガラス製反応器に入れて混合し、窒素ガスで30分間置換した後、反応器内温度を徐々に上げ、40 になったらAIBNエタノール溶液(重合開始剤溶液)15gを投入し、さらに内温を徐々に65 迄上げ、その温度で24時間反応させた。なお、重合反応は、攪拌回転数400rpmの攪拌条件で行われた。

10

【0064】

反応終了後、反応混合物を冷却し、固形分濃度28.60重量%のエタノール性分散液283.0g(回収率94.3%)を得た。この分散液をさらにエタノールで希釈し、固形分濃度を20重量%としたエタノール性分散液の粘度(25)を測定すると、21.8mPa・sという値が得られた。

【0065】

20

なお、得られたエタノール性分散液を120 の真空オープンに入れて溶媒を除去して単離した含フッ素重合体の重量平均分子量Mwは35,000、Mw/Mnの値は2.5であった。ここで、重量平均分子量Mwおよび数平均分子量Mnの測定は、Shodex GPC KD806+KD-802を用い、温度40 、溶出液である10mM THFの溶出速度を1ml/分としてGPC測定により行われ、検出器は視差屈折計、解析はSIC製Labchart180(ポリスチレン換算)によって行われた。

【0066】

(2) 希釈前のエタノール性分散液11.2gおよびブロックダイソシアネート架橋剤(ユニマテック製品CL-40;有効成分濃度60重量%)2.0gを水186.8g(合計量200.0g)中に投入して混合し、処理液を得た。

【0067】

30

この処理液中に、ポリエステル-綿(65:35)混紡布を浸漬し、マングル(2本ロール式絞り機)で絞って、布帛重量に対して100重量%となる量の処理液を付着させ、160 で120秒間加熱して、乾燥およびキュアリングを行った。

【0068】

(3) 得られたキュアリング混紡布について、次の各項目の測定を行った。

防汚・汚れ除去性能試験:

<初期性能評価>

処理布に、4000km走行のダーティモータオイルを1滴滴下し、7g/cm²の荷重を1分間かけた後1時間室温下に放置し、洗濯1の方法(40 の花王製品アタック洗剤水溶液(濃度0.67g/L)30Lを用い、洗濯機で15分間洗濯を行った後3分間脱水し、次いで15分間の濯ぎ、10分間の脱水および風乾または80 のオープン中で5分間の乾燥を行う)による洗濯を行い、乾燥した試験布を下記判定基準(ATCC-TM130-1966)で判定

40

判定基準1:著しく染みが残っている

" 2:相当に染みが残っている

" 3:僅かに染みが残っている

" 4:染みが目立たない

" 5:染みが残っていない

<洗濯耐久性評価>

初期性能評価と同様に、ダーティモータオイルで汚した処理布に、洗濯2の方法(洗濯1の方法において、洗剤水溶液量を20L(浴比1:30)に、洗濯時間を50分に、

50

最後の脱水時間を5分に、オープンでの乾燥時間を10分にそれぞれ変更)で洗濯を行った後、初期性能と同様に判定

汚れ除去度評価：

初期性能評価と洗濯耐久性評価に用いられた洗濯・乾燥後の試験布を、分光測色計(コニカミノルタセンシング製CM-1000)で反射率を測定し、白色係数(W.I%)を算出して、その数値の大小から汚れの除去程度を評価(白色係数が小さいもの程、汚れの程度が大きいと判定される)

撥水撥油性性能評価：

撥水性(JIS L1092準拠)および撥油性(AATCC-TM118-1992準拠)を測定した

なお、撥水性の評価基準は、前記JISの規定に従って行われた。

10

撥水度	状態
1 0 0	表面に湿潤や水滴の付着のないもの
9 0	表面にわずかに水滴付着を示すもの
8 0	表面に個々の部分的湿潤を示すもの
7 0	表面の半分に湿潤を示すもの
5 0	表面全体に湿潤を示すもの
0	表裏両面が完全に湿潤を示すもの

撥油性の評価基準は、前記AATCCの規定に従って、撥油処理された布上に1滴の試験液を滴下し、30秒間経過後の状態を観察し、滴下された試験液が布上に保持されている場合には、さらに数字の大きい試験液で試験し、そして布上に保持されるのに限界の試験液をもって、次表の撥油性評価に基づいて評価する(なお、100%ヌジョールを保持しない場合を0とする)

20

撥油性No.	試験溶液	表面張力 (mN/m, 25℃)
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	ヌジョール-n-ヘキサデカン (容積比65%：35%)	29.6
1	ヌジョール	31.2

30

【0069】

実施例2～5

実施例1において、

(1) 同じ攪拌回転数(400rpm)が用いられた以外は、各種成分量および重合条件が種々に変更された。

(2) 処理液の調製および処理液による処理が同様に行われた。ただし、実施例2では、アゾビス(2,4-ジメチルパレロニトリル)1.0gおよびポリプロピレングリコールモノメチルエーテル16.0gよりなる重合開始剤溶液が用いられ、重合時間は6時間に、重合温度は70にそれぞれ変更された。

40

(3) 得られたキュアリング混紡布について、同様の測定が行われた。

【0070】

以上の各実施例における各種成分量および重合条件、測定結果は、次の表1に示される。

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
〔初期仕込みモノマー〕					

50

	<u>g</u>	<u>%</u>	<u>g</u>	<u>%</u>	<u>g</u>	<u>%</u>	<u>g</u>	<u>%</u>	<u>g</u>	<u>%</u>	
含フッ素モノマーA	41.0	45.6							21.0	23.3	
含フッ素モノマーB			37.0	45.7							
含フッ素モノマーC					54.0	60.0					
含フッ素モノマーD							41.0	45.1			
FAMAC-6									20.0	22.2	
PPOEOMA	41.0	45.6			28.0	31.1	38.0	41.8	41.0	45.6	
PEOMA			40.0	49.4							
2HEA	4.0	4.4	4.0	4.9	4.0	4.4	4.0	4.4	4.0	4.4	
B-MAM	4.0	4.4			4.0	4.4	4.0	4.4	4.0	4.4	10
EHMA							4.0	4.4			
〔連鎖移動剤〕											
n-DMC (g)	0.5		1.2		0.5		0.3		0.5		
〔溶剤〕											
エタノール (g)	194.5				194.1		193.7		194.5		
DPGM (g)			200.8								
〔重合条件〕											
重合時間 (hr)	24		6		24		24		24		
重合温度 (°C)	65		70		65		65		65		
〔生成分散液〕											
固形分濃度 (%)	28.60		27.30		30.81		29.58		29.36		20
回収量 (kg)	283.0		285.7		266.0		275.8		287.6		
回収率 (%)	94.3		95.2		88.7		91.9		95.9		
粘度 (mPa・s)	21.8		2350.0		21.8		43.0		19.5		
〔共重合体〕											
Mw ($\times 10^3$)	35		350		33		68		28		
Mw / Mn	2.5		3.2		2.4		3.0		2.7		
性能試験											
〔処理液〕											
重合液 (g)	11.2		11.7		10.4		10.8		10.9		30
架橋剤 (g)	2.0		2.0		2.0		2.0		2.0		
水 (g)	186.8		186.3		187.6		187.2		187.1		
〔測定結果〕											
	<u>初期</u>	<u>洗濯</u>	<u>初期</u>	<u>洗濯</u>	<u>初期</u>	<u>洗濯</u>	<u>初期</u>	<u>洗濯</u>	<u>初期</u>	<u>洗濯</u>	
AATCC	5.0	4.5	5.0	4.5	5.0	4.5	5.0	4.5	4.5	4.0	
W.I (%)	94	93	94	92	92	90	93	91	90	88	
撥水性	70	70	70	70	70	70	70	70	70	50	
撥油性	7	6	7	6	6	5	6	5	6	6	40

注 1) 新品のAATCCは5.0、W.Iは95%であり、未処理品のAATCCは1、W.Iは62%であり、撥水性、撥油性は共に0である

注 2) AATCC値 4.5は、4と5との中間値を示している

注 3) 表 1 ~ 2 の略号の説明

含フッ素モノマーA: $C_4F_9(CH_2CF_2)(CF_2CF_2)(CH_2CH_2)OCOCH=CH_2$

含フッ素モノマーB: $C_4F_9(CH_2CF_2)(CF_2CF_2)_2(CH_2CH_2)OCOCH=CH_2$

含フッ素モノマーC: $C_4F_9(CH_2CF_2)(CF_2CF_2)_2(CH_2CH_2)OCOC(CH_3)=CH_2$

含フッ素モノマーD: $C_2F_5(CH_2CF_2)(CF_2CF_2)_2(CH_2CH_2)OCOCH=CH_2$

FAAC-8 : 2-(n-パーフルオロオクチル)エチルアクリレート
 FAMAC-6 : 2-(n-パーフルオロヘキシル)エチルメタクリレート
 FAAC-6 : 2-(n-パーフルオロヘキシル)エチルアクリレート
 PPOEOMA : 日油製品 プレンマー50PEP-300
 ポリエチレングリコール(n:3.5)ポリプロピレン
 グリコール(n:2.5)モノメタクリレート
 PEOMA : 日油製品 プレンマーPME-200
 メトキシポリエチレングリコール(n:4)モノメタクリレート
 2HEA : 2-ヒドロキシエチルアクリレート
 B-MAM : N-n-ブトキシメチルアクリルアミド
 EHMA : 2-エチルヘキシルメタクリレート
 n-DMC : n-ドデシルメルカプタン

10

【0071】

比較例1～4

実施例1において、

(1) 同量の溶媒エタノール(194.5g)が用いられ、また同量(3.0g、ただし比較例1は3.1g)の重合開始剤2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)が用いられ、同じ重合条件(24hr、65、400rpm)が用いられた。

(2) 処理液の調製および処理液による処理が同様に行われた。

(3) 得られたキュアリング混紡布について、同様の処理が行われた。

20

【0072】

比較例5

実施例1において、

PEG・PPGモノメタクリレートが用いられず、含フッ素モノマー量が82.0g(91.1%)に、連鎖移動剤量が0.4gに、またアゾビス(イソブチロニトリル)量が3.1gにそれぞれ変更されて用いられた。

得られた共重合体は、凝集沈殿してしまい、安定なエタノール性分散液を得ることができなかった。生成分散液および共重合体の性状、処理液および測定結果は表示することができない。

30

【0073】

比較例6

実施例2において、

メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレートの代りに、同量(40.0g; 49.4%)のステアリルアクリレートが用いられた。

得られた共重合体は、凝集沈殿してしまい、安定なエタノール性分散液を得ることができなかった。生成分散液および共重合体の性状、処理液および測定結果は表示することができない。

【0074】

比較例1～4における各種成分量および重合条件、測定結果は、次の表2に示される。

表2

40

	比較例 1		比較例 2		比較例 3		比較例 4	
〔初期仕込みモノマー〕								
	g	%	g	%	g	%	g	%
FAAC-8	41.0	45.6						
FAMAC-6			41.0	45.6			45.0	50.0
FAAC-6					41.0	45.6		
PPOEOMA	41.0	45.6	41.0	45.6	41.0	45.6	45.0	50.0
2HEA	4.0	4.4	4.0	4.4	4.0	4.4		
B-MAM	4.0	4.4	4.0	4.4	4.0	4.4		

〔連鎖移動剤〕

50

n-DMC (g)	0.4	0.5	0.5	0.5
〔生成分散液〕				
固形分濃度 (%)	27.04	28.50	27.72	26.50
回収量 (kg)	286.8	267.9	278.9	285.0
回収率 (%)	95.6	89.3	93.0	95.0
粘度 (mPa・s)	23.2	22.8	18.4	25.0
〔共重合体〕				
Mw ($\times 10^3$)	45	42	23	56
Mw / Mn	2.5	2.6	2.8	2.8

10

性能試験

〔処理液〕

重合液 (g)	11.8	11.2	11.5	12.1
架橋剤 (g)	2.0	2.0	2.0	2.0
水 (g)	186.2	186.8	186.5	185.9

〔測定結果〕

	初期	洗濯	初期	洗濯	初期	洗濯	初期	洗濯
AATCC	5.0	4.5	3.5	2.5	2.5	2.0	2.5	1.5
W. I (%)	95	93	88	82	81	78	78	65
撥水性	70	50	50	50	50	50	50	50
撥油性	7	6	6	5	5	5	4	2

20

【手続補正書】

【提出日】平成24年11月14日(2012.11.14)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、含フッ素共重合体およびそれを有効成分とする撥水撥油剤に関する。さらに詳しくは、洗濯耐久性にすぐれた防汚型撥水撥油剤の有効成分として用いられる含フッ素共重合体およびそれを含有する撥水撥油剤に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、繊維布帛を防汚加工したり、汚れ落とし加工したりするために、そこに親水性を付与する方法、フッ素系樹脂で処理する方法などが行われている。親水性を付与する場合には、繊維に親水性モノマーをグラフト重合させたり、繊維表面を親水性ポリマーでコーティングする方法などがあり、これらの方法は主として合成繊維布帛や合成繊維/綿混紡布帛などの親油性の強い布帛に対して適用されている。一方、フッ素系樹脂による処理は、一般にフッ素系樹脂単独またはそれと繊維用樹脂加工剤との混合物を溶液として布帛に適用し、それを乾燥およびキュアリングする方法などによって行われている。

【0003】

また、これらの加工性能や洗濯耐久性を向上させるために、

- ・フッ素系樹脂溶液を布帛に適用する前に親水性樹脂で加工し、プラズマ処理を施す方法(特許文献1)
- ・フッ素系樹脂溶液、無機塩およびポリエステルポリオキシアルキレンエーテルブロック重合体を含む分散液中に繊維製品を浸漬し、その状態のまま加熱処理する方法

(特許文献2)

- ・フッ素系樹脂とブロックダイソシアネート化合物からなる架橋剤で処理した後、さらに遠赤外線照射処理する方法(特許文献3)

などの方法が適用されており、フッ素系樹脂としては親水性基を有するポリフルオロアルキル基含有(メタ)アクリル酸エステル共重合体などが用いられている。

【0004】

しかしながら、親水性の高い綿布帛または綿混紡布帛に対しては、親水性の付与という形での防汚加工や汚れ落とし加工はできず、それを行うことによってかえって汚れ易くなったり、汚れが落ち難くなってしまう場合がみられる。また、フッ素系樹脂加工した場合には、汚れをはじいて付き難くする性能は付与されるが、それでも一旦染み付いた油汚れは洗濯しても落ちなくなるという問題がみられ、さらに合成繊維布帛には効果があっても綿布帛や綿の混紡率の高い混紡布帛の場合には効果がなかったり、ある程度改善された汚れ落とし性能がみられても、洗濯耐久性が不十分であったりして、満足される性能を有する迄には至っていない。その上、これらの各種加工方法は、操作が煩雑であったり、装置設備面からみて大量処理ができないため、実用的ではないなどの欠点もみられる。

【0005】

また、繊維布帛は、洗濯時などの水分によって膨潤と収縮とを大きくくり返すという繊維の性質のため、樹脂などによる耐久性のある防汚加工は非常に困難であるとされており、さらに耐久性を改善するための重合性モノマーも種々検討されてはいるが、洗濯耐久性の点で改善された防汚・汚れ落とし加工性は、未だに上市されていないのが実情である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特公平7-30513号公報

【特許文献2】特公平2-19233号公報

【特許文献3】特開平5-59669号公報

【特許文献4】WO 2009/034773 A1

【特許文献5】WO 2010/101091 A1

【特許文献6】WO 2005/118737 A1

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

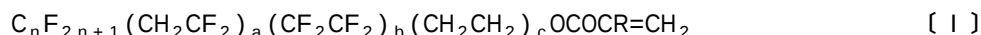
【0007】

本発明の目的は、繊維布帛、特に綿布帛や綿混紡布帛に対し有効な防汚加工・汚れ落とし加工を施すことが可能であり、かつ洗濯耐久性にすぐれた防汚型撥水撥油剤の有効成分として用いられる含フッ素共重合体およびそれを含有する撥水撥油剤を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

かかる本発明の目的は、一般式



(ここで、Rは水素原子またはメチル基であり、nは1~6の整数であり、aは1~4の整数であり、bは1~3の整数であり、cは1~3の整数である)で表わされるポリフルオロアルキルアルコール(メタ)アクリル酸誘導体および一般式



(ここで、Rは水素原子またはメチル基であり、R¹は水素原子、炭素数1~30の直鎖状または分岐状のアルキル基もしくは芳香族基であり、R²、R³は互いに異なる炭素数1~6の直鎖状または分岐状のアルキレン基であり、pは1~90の整数であり、qは0または1~50の整数であり、ただしp=1、q=0の場合にはR¹は前記アルキル基または芳香族基である)で表わされる(メタ)アクリル酸ポリオキシアルキレンエステルとの共重合体よりなり、重量平均分子量Mwが1,000~1,000,000である含フッ素共重合体およびそれを有効成分とする撥水撥油

剤によって達成される。ここで、(メタ)アクリル酸は、アクリル酸またはメタクリル酸を指している。

【発明の効果】

【0009】

本発明によって、一般式〔I〕で表わされるポリフルオロアルキルアルコール(メタ)アクリル酸誘導体と一般式〔II〕表わされる(メタ)アクリル酸ポリオキシアルキレンエステルとの共重合体である新規含フッ素共重合体が提供される。

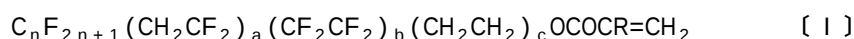
【0010】

この新規含フッ素共重合体を有効成分として含有する撥水撥油剤は、繊維布帛、特に綿布帛や綿混紡布帛に適用したとき、有効な防汚加工・汚れ落とし加工を施すことが可能であり、しかも洗濯耐久性にすぐれた防汚型の撥水撥油剤を形成する。

【発明を実施するための形態】

【0011】

一般式



R：水素原子、メチル基

n：1～6の整数

a：1～4の整数

b：1～3の整数

cは1～3の整数

で表わされるポリフルオロアルキルアルコール(メタ)アクリル酸誘導体は、特許文献4～5に記載されている公知の化合物であり、例えば次のような化合物が例示される。



およびこれらに対応するメタクリル酸誘導体

【0012】

このポリフルオロアルキルアルコール(メタ)アクリル酸誘導体と共重合される、一般式



R：水素原子、メチル基

R¹：水素原子、炭素数1～30の直鎖状または分岐状のアルキル基、芳香族基

R²、R³：互いに異なる炭素数1～6の直鎖状または分岐状のアルキレン基

p : 1 ~ 90 の整数

q : 0 または 1 ~ 50 の整数

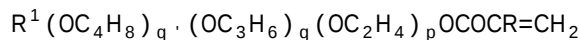
で表わされる (メタ) アクリル酸ポリオキシアルキレンエステルは、末端水酸基、アルキル基または芳香族基を有するポリアルキレングリコールモノ (メタ) アクリレートであり、末端アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、ヘキシル、2-エチルヘキシル、ラウリル、パルミチル、ステアリルなどの炭素数1~30の直鎖状または分岐状のアルキル基が例示され、末端芳香族基としてはフェニル基または炭素数1~30のアルキル基で置換されたフェニル基が例示される。

【 0 0 1 3 】

また、 R^2 、 R^3 は、互いに異なる炭素数1~6の直鎖状または分岐状のアルキレン基、例えば $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ などであり、好ましくは、 R^2 はエチレン基であり、 R^3 はプロピレン基またはブチレン基である。ただし p=1、q=0 の場合には R^1 は前記アルキル基または芳香族基である。かかる態様において、 R^1 が水素原子の場合には、これが架橋性基含有単量体である2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCR}=\text{CH}_2$ を形成するので、 R^1 はアルキル基または芳香族基に限定される。一方、q : 0 または 1 ~ 50 の整数とされ、q : 0 で R^2 がエチレン基の場合には (ポリ) エチレングリコールモノ (メタ) アクリレート誘導体を形成させる。

【 0 0 1 4 】

実際には、市販品、例えば日油製品 プレンマー (登録商標)



をそのまま、単独であるいは混合して用いることができる。

プレナー	化学名
PME-100	メトキシポリエチレングリコール (p : 約2) モノメタクリレート
PME-200	メトキシポリエチレングリコール (p : 約4) モノメタクリレート
PME-400	メトキシポリエチレングリコール (p : 約9) モノメタクリレート
PME-550	メトキシポリエチレングリコール (p : 約12) モノメタクリレート
PME-1000	メトキシポリエチレングリコール (p : 約23) モノメタクリレート
PME-4000	メトキシポリエチレングリコール (p : 約90) モノメタクリレート
50POEP-800B	2-エチルヘキトキシポリエチレングリコール (p : 約80) ポリプロピレングリコール (q : 約6) モノメタクリレート
PLE-200	ラウロキシポリエチレングリコール (p : 約4) モノメタクリレート
PSE-400	ステアロキシポリエチレングリコール (p : 約9) モノメタクリレート
PSE-1300	ステアロキシポリエチレングリコール (p : 約30) モノメタクリレート
PAE-50	フェノキシエチレングリコール (p : 1) モノメタクリレート
PAE-100	フェノキシポリエチレングリコール (p : 2) モノメタクリレート
43PAPE-600B	フェノキシポリエチレングリコール (p : 約6) ポリプロピレングリコール (q : 約6) モノメタクリレート
AME-400	メトキシポリエチレングリコール (p : 約9) モノアクリレート
ALEシリーズ	ラウロキシポリエチレングリコールモノアクリレート
ANE-1300	ノニルフェノキシポリエチレングリコール (p : 約30) モノアクリレート
ANP-300	ノニルフェノキシポリプロピレングリコール (p : 約5) モノアクリレート
75ANEP-600	ノニルフェノキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノアクリレート
AAE-50	フェノキシエチレングリコール (p : 1) モノアクリレート
AAE-300	フェノキシポリエチレングリコール (p : 約5.5) モノアクリレート

PE-90	ポリエチレングリコール(p: 約2)モノメタクリレート
PE-200	ポリエチレングリコール(p: 約4.5)モノメタクリレート
PE-350	ポリエチレングリコール(p: 約8)モノメタクリレート
PE-350G	PE-350の60%水希釈品(特殊添加剤配合)
PP-1000	ポリプロピレングリコール(q: 約4~6)モノメタクリレート
PP-500	ポリプロピレングリコール(q: 約9)モノメタクリレート
PP-800	ポリプロピレングリコール(q: 約13)モノメタクリレート
50PEP-300	ポリエチレングリコール(p: 約3.5)ポリプロピレングリコール (q: 約2.5)モノメタクリレート
70PEP-350B	ポリエチレングリコール(p: 約5)ポリプロピレングリコール (q: 約2)モノメタクリレート
PETシリーズ	ポリエチレングリコールポリブチレングリコールモノメタクリレート
PPTシリーズ	ポリプロピレングリコールポリブチレングリコール モノメタクリレート
10PPB-500B	プロピレングリコールポリブチレングリコール(q': 約6) モノメタクリレート

AE-90	ポリエチレングリコール(p: 約2)モノアクリレート
AE-200	ポリエチレングリコール(p: 約4.5)モノアクリレート
AE-400	ポリエチレングリコール(p: 約10)モノアクリレート
AP-150	ポリプロピレングリコール(q: 約3)モノアクリレート
AP-400	ポリプロピレングリコール(q: 約6)モノアクリレート
AP-550	ポリプロピレングリコール(q: 約9)モノアクリレート

【0015】

これらのポリフルオロアルキルアルコール(メタ)アクリル酸誘導体〔I〕と(メタ)アクリル酸ポリオキシアルキレンエステル〔II〕とは、任意の割合で共重合反応させることができ、より具体的には重量比で〔I〕が1~99、好ましくは20~70に対し、〔II〕が99~1、好ましくは80~30の割合で用いられる(ただし、両者の合計は100である)。これらの共重合割合は、含フッ素共重合体の示す撥水撥油性能および溶媒に対する溶解性の関係で決められる。ポリオキシアルキレンエステル〔II〕の共重合割合がこれよりも少くなると、反応溶媒および希釈溶媒に対して難溶性となり、汚れ脱離効果が十分発揮されず、一方これよりも多い割合で用いられると、撥水撥油性が損なわれるようになる。得られた共重合体は、1,000~1,000,000、好ましくは2,000~500,000の重量平均分子量Mw(ポリスチレン換算)を有する。

【0016】

これらの共重合体中には、フッ素原子非含有重合性単量体および/または他の含フッ素重合性単量体を共重合させることも可能であり、他の含フッ素重合性単量体を用いられる場合には、それが有するポリフルオロアルキル基、好ましくはパーフルオロアルキル基の炭素数は1~6、好ましくは2~4でなければならない。

【0017】

ポリフルオロアルキルアルコール(メタ)アクリル酸誘導体〔I〕および(メタ)アクリル酸ポリオキシアルキレンエステル〔II〕と共重合されるフッ素原子非含有重合性単量体としては、下記一般式〔III〕、〔IV〕および〔V〕で表わされる(メタ)アクリル酸エステルの少くとも一種が好んで用いられる。



R¹: H、メチル基

R³: 炭素数1~30の直鎖状、分岐状または脂環状のアルキル基、アラルキル基

R⁶ : 炭素数1~30の直鎖状または分岐状のアルキレン基

R⁷ : 炭素数1~6の直鎖状または分岐状のアルキレン基

R⁸ : H、炭素数1~30の直鎖状または分岐状のアルキル基、芳香族基

Y : 架橋性官能基

l : 1~50の整数

【0018】

また、上記化合物〔III〕、〔IV〕または〔V〕を含むフッ素原子非含有重合性単量体としては、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、n-ヘキシル、2-エチルヘキシル、n-オクチル、ラウリル、ステアリル等のアルキル基、シクロヘキシル等のシクロアルキル基、ベンジル等のアラルキル基、メトキシメチル、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、2-ブトキシエチル、3-エトキシプロピル等のアルコキシアルキル基でエステル化されたアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル、フマル酸またはマレイン酸のモノメチル、ジメチル、モノエチル、ジエチル、モノプロピル、ジプロピル、モノブチル、ジブチル、モノ2-エチルヘキシル、ジ2-エチルヘキシル、モノオクチル、ジオクチル等のモノアルキルエステルまたはジアルキルエステル、酢酸ビニル、カプリル酸ビニル等のビニルエステルが挙げられ、好ましくは炭素数8以上の長鎖アルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート、具体的には2-エチルヘキシル、n-オクチル、ラウリル、ステアリル等のアルキル基、シクロヘキシル等のシクロアルキル基、ベンジル等のアラルキル基等でエステル化されたアクリル酸エステル、さらに好ましくは2-エチルヘキシル、ステアリル等のアルキル基でエステル化されたアクリル酸エステルとベンジル等のアラルキル基等でエステル化された(メタ)アクリル酸エステルとの組み合わせが、撥水性、撥油性のバランス上好んで用いられる。

【0019】

含フッ素重合性単量体としては、一般式



R : 水素原子またはメチル基

R⁹ : 炭素数1~6の直鎖状または分岐状アルキレン基

R¹⁰ : 炭素数1~4の低級アルキル基

Rf : 炭素数1~6、好ましくは2~4のポリフルオロアルキル基、
好ましくはパーフルオロアルキル基

m : 0または1

で表わされるものが用いられ、例えば特許文献4段落〔0018〕に例示されるようなポリフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレート単量体が表示される。ただし、末端ポリフルオロアルキル基の炭素数nは1~6でなければならず、R⁹基がポリフルオロアルキレン基の場合には、末端パーフルオロアルキル基との合計炭素数が2~6でなければならない。

【0020】

また、必要に応じて、多官能性単量体またはオリゴマーを共重合体中10重量%以下の割合で共重合させることもできる。かかる多官能性単量体またはオリゴマーとしては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA・エチレンオキサイド付加物ジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、グリセリンメタクリレートアクリレート、3-アクリロイルオキシグリセリンモノメタクリレート等が挙げられる。

【0021】

コスト的にみればフッ素原子非含有重合性共単量体との共重合体が有利であり、フッ素原子非含有重合性単量体を、共重合体中約30重量%以下、好ましくは約1~30重量%、特に好ましくは約1~10重量%共重合させると、撥水撥油性およびコストの両面からみて好

ましい。

【0022】

さらに、架橋性基含有単量体、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、(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-メトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、グリシジル(メタ)アクリレート等を加え、共重合体中約10重量%以下、好ましくは約0.5~10重量%を占めるような割合で共重合させることができる。これらの架橋性基含有単量体をさらに共重合させると、繊維表面の水酸基と架橋したりあるいは自己架橋して、撥水撥油剤の耐久性を高めることができる。

【0023】

共重合反応は、乳化重合法、けん濁重合法によっても行われるが、好ましくは溶液重合法によって行われる。溶液重合法の反応溶媒としては、アルコール系溶媒、エステル系溶媒、ケトン系溶媒、グリコール系溶媒等が用いられる。これらの溶媒は、1種または2種以上混合しても用いられる。

【0024】

アルコール系溶媒の例としては、炭素数1~8の直鎖状または分岐状アルカノールが挙げられ、アルカノールは1-アルカノール以外に2-アルカノール等であってもよい。エステル系溶媒の例としては、酢酸のメチル、エチル、プロピル、ブチルエステル、プロピオン酸メチル、乳酸のメチル、エチル、ペンチルエステル等が挙げられる。ケトン系溶媒の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘキサノン等が挙げられる。また、グリコール系溶媒としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールまたはそのモノメチルエーテル、トリプロピレングリコール等が挙げられる。

【0025】

重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、第3ブチルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、第3ブチルパーオキシビバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、第3ブチルパーベンゾエート、1-ヒドロキシシクロヘキシルヒドロパーオキシド、3-カルボニルプロピオニルパーオキシド、過酸化アセチル、アゾビス(イソブチルアミジン)・二塩酸塩、アゾビス(イソブチロニトリル)、アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、過酸化ナトリウム、過酸化カリウム、過酸化アンモニウム等の油溶性または水溶性過酸化物またはアゾビス化合物が、共単量体総量に対して約0.01~5重量%、好ましくは約0.1~5重量%の割合で用いられる。これらの重合開始剤は、反応溶媒の一部を用いた重合開始剤溶液として反応系に添加される。

【0026】

また、分子量の調整を行うため、必要に応じて連鎖移動剤を用いることもでき、連鎖移動剤としては、例えばn-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、第3ドデシルメルカプタン等のアルキルメルカプタン類、ジメチルエーテル、メチル第3ブチルエーテル、炭素数1~6のアルカン類、メタノール、エタノール、2-プロパノール、シクロヘキサン、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、メタン、酢酸エチル、マロン酸エチル、アセトン等が挙げられる。

【0027】

共重合反応は、これらの反応溶媒、反応開始剤等を用いて約0~100℃、好ましくは約5~70℃、特に好ましくは約40~65℃の反応温度で行われる。反応終了後、固形分濃度が約5~30重量%の共重合体溶液が得られ、この反応混合物から溶媒を除去することにより、含フッ素共重合体を得られるが、一般にはこの共重合体溶液をさらに水または有機溶媒で希釈し、必要に応じてその固形分濃度を約0.05~10重量%、好ましくは約0.1~5重量%に希釈した上で、これを撥水撥油剤の調製に用いることができる。ここで、有機溶媒としては、前記の如きアルコール系、エステル系、ケトン系、グリコール系有機溶媒が挙げられ、ここで用いられる有機溶媒は重合反応溶媒と異なるものであってもよい。

【0028】

得られた希釈共重合体溶液には、架橋剤としてブロックダイソシアネートが、共重合溶液の固形分重量に対して、0.05～3.0、好ましくは0.2～2.0の重量比割合で添加される。ブロックダイソシアネートは、綿等の天然繊維に対してもすぐれた撥水性と高い洗濯耐久性を付与することができる。ブロックダイソシアネートが、これより少ない割合で用いられると、洗濯耐久性が低下するようになり、一方これ以上の割合で用いられると布の風合いを損なうようになる。（特許文献6参照）

【0029】

ここでブロックダイソシアネートとは、ブロックされたイソシアネート基を1個以上有し、かつ重合性炭素-炭素不飽和結合を有しない化合物であり、イソシアネート基がブロック化剤でブロックされた構造の化合物である。このようなブロックダイソシアネートとしては、ポリイソシアネートと分子内に活性水素原子を2個以上有する化合物とを反応させた化合物のイソシアネート基をブロック化剤でブロックした構造が好ましい。

【0030】

ポリイソシアネートとしては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等の芳香族イソシアネート類、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1,2-プロパンジイソシアネート、1,2-ブタンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネート類およびこれらのイソシアネート変性体、プレポリマー変性体、ビュレット変性体、アロファネート変性体等が挙げられる。

【0031】

また分子内に活性水素原子を2個以上有する化合物としては、多価アルコールまたは多価アミンが好ましく、多価アルコールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール類、ペンタンジオール類、ヘキサジオール類、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールA、キシリレングリコール等またはこれらアルコール類の変性体の少なくとも一種が、また多価アミンとしては、ヘキサメチレンジアミン、3,3'-イミノビスプロピルアミン等が挙げられる。ここで、多価アルコールはポリエステルポリオールでも良く、ポリエステルポリオールとしては多価アルコールとフタル酸、アジピン酸、フマル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、脂肪族ジカルボン酸等の多価カルボン酸またはこれらの誘導体との反応により得られるエステル結合を有するものが用いられる。

【0032】

イソシアネートのブロック化剤としては、アルキルケトンオキシム類、フェノール類、アルコール類、β-ジケトン類、ラクタム類が、好ましくはメチルエチルケトンオキシム、ε-カプロラクタム、フェノール、クレゾール、アセチルアセトン、マロン酸ジエチル、イソプロピルアルコール、第3ブチルアルコール、マレイン酸イミド等が、さらに好ましくはメチルエチルケトンオキシム等のジアルキルケトンオキシム類、ε-カプロラクタム等のラクタム類等によって代表される解離温度が120～180℃の化合物が用いられる。

【0033】

ブロックダイソシアネートは、上述した如くイソシアネート化合物に多価アルコールを反応させた後、ブロック化剤を反応させて得られるが、反応はケトン類、エーテル類、炭化水素類等の非水系溶媒中で行うのが好ましい。また、イソシアネート化合物、活性水素原子を2個以上有する化合物およびブロック化剤の当量数は、全反応が完了した時点では等しくなることが好ましい。

【0034】

ブロックダイソシアネートは、上記のブロック化反応を行った後、水およびノニオン系乳化剤、ノニオン/カチオン系乳化剤またはノニオン/アニオン系乳化剤、特にノニオン/カチオン系乳化剤を加えて乳化するのが好ましい。この溶媒は、必要に応じて乳化した後、除去される。

【 0 0 3 5 】

このようなブロックダイソシアネートとしては、市販品、例えばRudolf社製品RucoGuard XTS、同社製品RucoGuard WEB、日華化学製品NKアシスト-NY、同社製品NKアシスト-V、同社製品NKアシスト-FU、ガンツ化成製品プロミネート XC - 830、同社製品プロミネート XC - 915、同社製品プロミネート XC - 950、第一工業製薬製品エラストロンBN - 69等をそのまま用いることができる。

【 0 0 3 6 】

共重合体溶液中には、さらに他の添加剤としてメラミン樹脂、尿素樹脂等のブロックダイソシアネート以外の架橋剤、重合体エクステンダー、シリコーン樹脂またはオイル、ワックス等の他の撥水剤、防虫剤、帯電防止剤、染料安定剤、防皺剤、ステインブロッカー等の撥水撥油剤用途にとって必要な添加剤を添加することができる。

【 0 0 3 7 】

このようにして得られるブロックダイソシアネートを添加した共重合体溶液は、繊維、布、織布、紙、フィルム、カーペットあるいはフィラメント、糸、繊維等から作られた布帛製品等に撥水撥油剤として有効に適用される。適用方法としては、塗布、浸漬、吹き付け、パディング、ロールコーティングあるいはこれらの組合せ方法が用いられ、例えば浴の固形分濃度を約0.1～10重量%とすることにより、パッド浴として使用される。このパッド浴に被処理材料をパッドし、次いで絞りロールで過剰の液を取り除いて乾燥し、被処理材料に対する付着含フッ素共重合体量が約0.01～10重量%の割合になるように付着せしめる。その後、被処理材料の種類にもよるが、一般には約100～200 の温度で約1分間乃至約2時間程度の乾燥が行われ、撥水撥油処理が終了する。

【 実施例 】

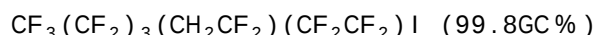
【 0 0 3 8 】

次に、実施例について本発明を説明する。なお、カッコ内の百分率は重量%である。

【 0 0 3 9 】

合成例 1

(1) 攪拌機および温度計を備えた容量1200mlのオートクレーブに、



603g(1.17モル)およびジ第3ブチルパーオキサイド7gを仕込み、真空ポンプでオートクレーブを脱気した。内温を80 ℃迄加熱したところで、エチレンを逐次的に導入し、内圧を0.5MPaとした。内圧が0.2MPa迄下がったら、再びエチレンを導入して0.5MPaとし、これをくり返した。内温を80～115 ℃に保ちながら、約3時間かけてエチレン49g(1.7モル)を導入した。内温50 ℃以下で内容物を回収し、



635g(収率98.8%)を得た。

【 0 0 4 0 】

(2) コンデンサおよび温度計を備えた容量200mlの三口フラスコに、上記(1)で得られた



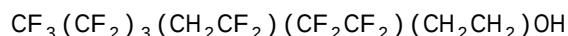
100g(0.18モル)とN-メチルホルムアミド100g(1.68モル)を仕込み、150 ℃で4時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を水30mlで洗浄し、その下層(82.8g)を15重量%p-トルエンサルホン酸水溶液83gと混合し、80 ℃で8時間攪拌した。反応混合物を静置後、下層として常温で無色透明の液体である反応生成物(78.4GC%)を60g(収率62.6%)得た。

【 0 0 4 1 】

反応生成物について、内圧0.2kPa、内温100～144 ℃、塔頂温度58～59 ℃の条件下で減圧蒸留を行い、精製反応生成物(95.4GC%)43.7g(蒸留収率88.2%)を得た。

【 0 0 4 2 】

得られた精製反応生成物は、¹H-NMRおよび¹⁹F-NMRの結果から、次式で示される化合物であることが確認された。



【 0 0 4 3 】

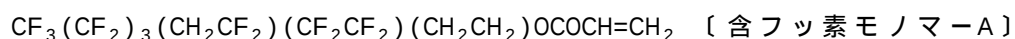
(3) 上記(2)で得られた反応生成物(95.4GC%)40.0g(0.09モル)、トルエン21g、p-トルエンスルホン酸1.7gおよびヒドロキノン0.05gを、コンデンサおよび温度計を備えた容量100mlの三口フラスコに仕込み、内温を100℃迄加熱した後アクリル酸10.2g(0.14モル)を加え、内温115℃で2時間攪拌した。反応終了後、冷却して72gの反応液を回収し、エバポレータでトルエンを除去した残渣44.5gを水道水で洗浄し、下層として常温で無色透明の液体である反応生成物(86.3GC%)を40.9g(収率82.6%)得た。

【0044】

この反応生成物について、内圧0.2kPa、内温103～143℃、塔頂温度60～61℃の条件下で減圧蒸留を行い、精製反応生成物(99.2GC%)15.7g(蒸留収率44.1%)を得た。

【0045】

得られた精製反応生成物は、 ^1H -NMRおよび ^{19}F -NMRの結果から、次式で示される化合物であることが確認された。

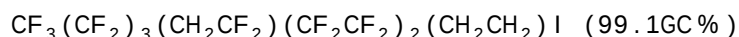


【0046】

合成例 2

(1) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{I}$ (99.9GC%)

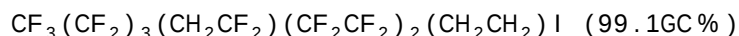
529g(0.86モル)およびジ第3ブチルパーオキサイド5gを用い、エチレン34g(1.2モル)を導入する反応を、合成例1の(1)と同様に行った。その結果、



550g(収率99.4%)を得た。

【0047】

(2) コンデンサおよび温度計を備えた容量200mlの三口フラスコに、上記(1)で得られた



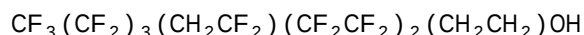
150g(0.24モル)とN-メチルホルムアミド105g(1.78モル)を仕込み、150℃で5時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を水40mlで洗浄し、その下層(132.3g)を15重量%p-トルエンスルホン酸水溶液135gと混合し、80℃で7時間攪拌した。反応混合物を静置後、下層として白色の固体である反応生成物(65.5GC%)を103g(収率53.5%)得た。

【0048】

反応生成物について、内圧0.2kPa、内温121～163℃、塔頂温度76～77℃の条件下で減圧蒸留を行い、精製反応生成物(95.3GC%)66.9g(蒸留収率94.2%)を得た。

【0049】

得られた精製反応生成物は、 ^1H -NMRおよび ^{19}F -NMRの結果から、次式で示される化合物であることが確認された。



【0050】

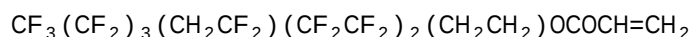
(3) 上記(2)で得られた反応生成物(95.4GC%)60.0g(0.11モル)、トルエン29g、p-トルエンスルホン酸1.6gおよびヒドロキノン0.07gを、コンデンサおよび温度計を備えた容量100mlの三口フラスコに仕込み、内温を100℃迄加熱した後アクリル酸10g(0.14モル)を加え、内温118℃で3時間攪拌した。反応終了後、冷却して82gの反応液を回収し、エバポレータでトルエンを除去した残渣63.9gを水道水で洗浄し、下層として常温で無色透明の液体である反応生成物(89.3GC%)を60.8g(収率86.4%)得た。

【0051】

この反応生成物について、内圧0.2kPa、内温125～155℃、塔頂温度84～86℃の条件下で減圧蒸留を行い、精製反応生成物(99.4GC%)42.2g(蒸留収率77.2%)を得た。

【0052】

得られた精製反応生成物は、 ^1H -NMRおよび ^{19}F -NMRの結果から、次式で示される化合物であることが確認された。



[含フッ素モノマーB]

【0053】

合成例 3

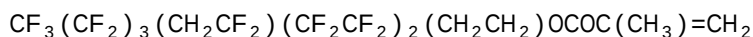
合成例 2 (2) で得られた反応生成物 (95.4GC%) 60.0g (0.11モル)、トルエン 29g、p-トルエンスルホン酸 1.6g およびヒドロキノン 0.07g を、コンデンサおよび温度計を備えた容量 100ml の三口フラスコに仕込み、内温を 100℃ 迄加熱した後メタクリル酸 12g (0.14モル) を加え、内温 118℃ で 3 時間攪拌した。反応終了後、冷却して 82g の反応液を回収し、エバポレータでトルエンを除去した残渣 64g を水道水で洗浄し、下層として常温で無色透明の液体である反応生成物 (89GC%) を 60.8g (収率 86%) 得た。

【 0 0 5 4 】

この反応生成物について、内圧 0.2kPa、内温 125 ~ 155℃、塔頂温度 84 ~ 86℃ の条件下で減圧蒸留を行い、精製反応生成物 (99.4GC%) 42.2g (蒸留収率 77.2%) を得た。

【 0 0 5 5 】

得られた精製反応生成物は、¹H-NMR および ¹⁹F-NMR の結果から、次式で示される化合物であることが確認された。

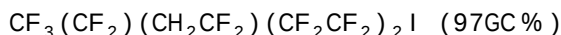


〔含フッ素モノマー C〕

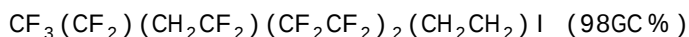
【 0 0 5 6 】

合成例 4

(1) 攪拌機および温度計を備えた容量 1200ml のオートクレーブに、



603g (1.17モル) およびジ第3ブチルパーオキサイド 7g を仕込み、真空ポンプでオートクレーブを脱気した。内温を 80℃ 迄加熱したところで、エチレンを逐次的に導入し、内圧を 0.5MPa とした。内圧が 0.2MPa 迄下がったら、再びエチレンを導入して 0.5MPa とし、これをくり返した。内温を 80 ~ 115℃ に保ちながら、約 3 時間かけてエチレン 49g (1.7モル) を導入した。内温 50℃ 以下で内容物を回収し、



630g (収率 98.8%) を得た。

【 0 0 5 7 】

(2) コンデンサおよび温度計を備えた容量 200ml の三口フラスコに、上記 (1) で得られた



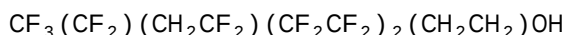
100g (0.18モル) と N-メチルホルムアミド 100g (1.68モル) を仕込み、150℃ で 4 時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を水 30ml で洗浄し、その下層 (82.8g) を 15 重量 % p-トルエンスルホン酸水溶液 83g と混合し、80℃ で 8 時間攪拌した。反応混合物を静置後、下層として常温で無色透明の液体である反応生成物 (78GC%) を 60g (収率 62%) 得た。

【 0 0 5 8 】

反応生成物について、内圧 0.2kPa、内温 100 ~ 144℃、塔頂温度 58 ~ 59℃ の条件下で減圧蒸留を行い、精製反応生成物 (95GC%) 43g (蒸留収率 88%) を得た。

【 0 0 5 9 】

得られた精製反応生成物は、¹H-NMR および ¹⁹F-NMR の結果から、次式で示される化合物であることが確認された。



【 0 0 6 0 】

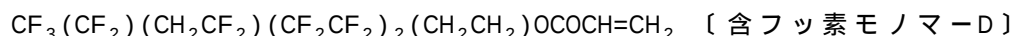
(3) 上記 (2) で得られた反応生成物 (95GC%) 40.0g (0.09モル)、トルエン 21g、p-トルエンスルホン酸 1.7g およびヒドロキノン 0.05g を、コンデンサおよび温度計を備えた容量 100ml の三口フラスコに仕込み、内温を 100℃ 迄加熱した後アクリル酸 10.2g (0.14モル) を加え、内温 115℃ で 2 時間攪拌した。反応終了後、冷却して 72g の反応液を回収し、エバポレータでトルエンを除去した残渣 44.5g を水道水で洗浄し、下層として常温で無色透明の液体である反応生成物 (86GC%) を 41g (収率 82%) 得た。

【 0 0 6 1 】

この反応生成物について、内圧 0.2kPa、内温 103 ~ 143℃、塔頂温度 60 ~ 61℃ の条件下で減圧蒸留を行い、精製反応生成物 (99GC%) 16g (蒸留収率 44%) を得た。

【 0 0 6 2 】

得られた精製反応生成物は、 ^1H -NMRおよび ^{19}F -NMRの結果から、次式で示される化合物であることが確認された。



【 0 0 6 3 】

実施例 1

(1) $\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{CF}_2\text{CF}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 〔含フッ素モノマーA〕	41.0g	(45.6重量%)
PEG(n: 3.5)PPG(n: 2.5)モノメタクリレート (日油製品ブレンマー50PEP-300)	41.0g	(45.6重量%)
2-ヒドロキシエチルアクリレート	4.0g	(4.4重量%)
N-n-ブトキシメチルアクリルアミド	4.0g	(4.4重量%)
連鎖移動剤(n-ドデシルメルカプタン)	0.5g	
溶剤エタノール	194.5g	
アゾビス(イソブチロニトリル)〔AIBN〕	3.0g	
AIBN溶液調製用エタノール	12.0g	
(全仕込量 300.0g)		

以上の各成分中、AIBNエタノール溶液を除く各成分を内容量500mlのガラス製反応器に入れて混合し、窒素ガスで30分間置換した後、反応器内温度を徐々に上げ、40 になったらAIBNエタノール溶液(重合開始剤溶液)15gを投入し、さらに内温を徐々に65 迄上げ、その温度で24時間反応させた。なお、重合反応は、攪拌回転数400rpmの攪拌条件で行われた。

【 0 0 6 4 】

反応終了後、反応混合物を冷却し、固形分濃度28.60重量%のエタノール性分散液283.0g(回収率94.3%)を得た。この分散液をさらにエタノールで希釈し、固形分濃度を20重量%としたエタノール性分散液の粘度(25)を測定すると、21.8mPa・sという値が得られた。

【 0 0 6 5 】

なお、得られたエタノール性分散液を120 の真空オープンに入れて溶媒を除去して単離した含フッ素重合体の重量平均分子量Mwは35,000、Mw/Mnの値は2.5であった。ここで、重量平均分子量Mwおよび数平均分子量Mnの測定は、Shodex GPC KD806+KD-802を用い、温度40 、溶出液である10mM THFの溶出速度を1ml/分としてGPC測定により行われ、検出器は視差屈折計、解析はSIC製Labchart180(ポリスチレン換算)によって行われた。

【 0 0 6 6 】

(2) 希釈前のエタノール性分散液11.2gおよびブロックドイソシアネート架橋剤(ユニマテック製品CL-40; 有効成分濃度60重量%)2.0gを水186.8g(合計量200.0g)中に投入して混合し、処理液を得た。

【 0 0 6 7 】

この処理液中に、ポリエステル-綿(65:35)混紡布を浸漬し、マングル(2本ロール式絞り機)で絞って、布帛重量に対して100重量%となる量の処理液を付着させ、160 で120秒間加熱して、乾燥およびキュアリングを行った。

【 0 0 6 8 】

(3) 得られたキュアリング混紡布について、次の各項目の測定を行った。

防汚・汚れ除去性能試験(AATCC判定値):

< 初期性能評価(“ 初期 ”と表示)>

処理布に、4000km走行のダーティモータオイルを1滴滴下し、 $7\text{gf}/\text{cm}^2$ (686Pa)の荷重を1分間かけた後1時間室温下に放置し、洗濯1の方法(40 の花王製品アタック洗剤水溶液(濃度0.67g/L)30L(浴比1:30; 布1kgに対する洗剤水溶液量が30L)を用い、洗濯機で15分間洗濯を行った後3分間脱水し、次いで15分間の濯ぎ、10分間の脱水および風乾または80 のオープン中で5分間の乾燥を行う)による洗濯を行い、乾燥した

試験布を下記判定基準(AATCC-TM130-1966準拠)で判定

判定基準 1 : 著しく染みが残っている

" 2 : 相当に染みが残っている

" 3 : 僅かに染みが残っている

" 4 : 染みが目立たない

" 5 : 染みが残っていない

<洗濯耐久性評価(“洗濯”と表示)>

初期性能評価と同様に、ダーティモータオイルで汚した処理布に、洗濯2の方法(洗濯1の方法において、洗剤水溶液量を20L(浴比1:30)に、洗濯時間を50分に、最後の脱水時間を5分に、オープンでの乾燥時間を10分にそれぞれ変更)で洗濯を行った後、初期性能と同様に判定

汚れ除去度評価(白色係数) :

初期性能評価(初期)と洗濯耐久性評価(洗濯)に用いられた洗濯・乾燥後の試験布を、分光測色計(コニカミノルタセンシング製CM-1000)で反射率を測定し、白色係数(W.I%)を算出して、その数値の大小から汚れの除去程度を評価(白色係数が小さいもの程、汚れの程度が大きいと判定される)

撥水撥油性性能評価 :

初期性能評価(初期)と洗濯耐久性評価(洗濯)に用いられた洗濯・乾燥後の試験布について、撥水性(JIS L1092準拠)および撥油性(AATCC-TM118-1992準拠)を測定した

なお、撥水性の評価基準は、前記JISの規定に従って行われた。

撥水度	状態
100	表面に湿潤や水滴の付着のないもの
90	表面にわずかに水滴付着を示すもの
80	表面に個々の部分的湿潤を示すもの
70	表面の半分に湿潤を示すもの
50	表面全体に湿潤を示すもの
0	表裏両面が完全に湿潤を示すもの

撥油性の評価基準は、前記AATCC-TM118の規定に従って、撥油処理された布上に1滴の試験液を滴下し、30秒間経過後の状態を観察し、滴下された試験液が布上に保持されている場合には、さらに数字の大きい試験液で試験し、そして布上に保持されるのに限界の試験液をもって、次表の撥油性評価に基づいて評価する(なお、100%ヌジョールを保持しない場合を0とする)

撥油性No.	試験溶液	表面張力 (mN/m, 25℃)
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	ヌジョール-n-ヘキサデカン (容積比65% : 35%)	29.6
1	ヌジョール	31.2

【0069】

実施例2～5

実施例1において、

(1) 各種成分量および重合条件が種々に変更された。ただし、実施例2では、アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)1.0gおよびポリプロピレングリコールモノメチルエーテル16.0gよりなる重合開始剤溶液が用いられ、重合時間は6時間に、重合温度は70℃にそれぞれ

れ変更された。

(2) 処理液の調製および処理液による処理が同様に行われた。

(3) 得られたキュアリング混紡布について、同様の測定が行われた。

【 0 0 7 0 】

以上の各実施例における各種成分量および重合条件、測定結果は、次の表 1 に示される

。

表 1										
	実施例 1		実施例 2		実施例 3		実施例 4		実施例 5	
〔 初期仕込みモノマー 〕										
	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%
含フッ素モノマーA	41.0	45.6							21.0	23.3
含フッ素モノマーB			37.0	45.7						
含フッ素モノマーC					54.0	60.0				
含フッ素モノマーD							41.0	45.1		
FAMAC-6									20.0	22.2
PPOEOMA	41.0	45.6			28.0	31.1	38.0	41.8	41.0	45.6
PEOMA			40.0	49.4						
2HEA	4.0	4.4	4.0	4.9	4.0	4.4	4.0	4.4	4.0	4.4
B-MAM	4.0	4.4			4.0	4.4	4.0	4.4	4.0	4.4
EHMA							4.0	4.4		
〔 連鎖移動剤 〕										
n-DMC (g)	0.5		1.2		0.5		0.3		0.5	
〔 溶剤 〕										
エタノール (g)	194.5				194.1		193.7		194.5	
DPGM (g)			200.8							
〔 重合条件 〕										
重合時間 (hr)	24		6		24		24		24	
重合温度 ()	65		70		65		65		65	
〔 生成分散液 〕										
固形分濃度 (%)	28.60		27.30		30.81		29.58		29.36	
回収量 (kg)	283.0		285.7		266.0		275.8		287.6	
回収率 (%)	94.3		95.2		88.7		91.9		95.9	
粘度 (mPa・s)	21.8		2350.0		21.8		43.0		19.5	
〔 共重合体 〕										
Mw (× 10 ³)	35		350		33		68		28	
Mw / Mn	2.5		3.2		2.4		3.0		2.7	
性能試験										
〔 処理液 〕										
重合液 (g)	11.2		11.7		10.4		10.8		10.9	
架橋剤 (g)	2.0		2.0		2.0		2.0		2.0	
水 (g)	186.8		186.3		187.6		187.2		187.1	
〔 測定結果 〕										
	初期	洗濯	初期	洗濯	初期	洗濯	初期	洗濯	初期	洗濯
AATCC判定値	5.0	4.5	5.0	4.5	5.0	4.5	5.0	4.5	4.5	4.0
白色係数 (W.I %)	94	93	94	92	92	90	93	91	90	88
撥水性	70	70	70	70	70	70	70	70	70	50
撥油性	7	6	7	6	6	5	6	5	6	6

注 1) 新品(購入布)のAATCC判定値は5.0、W.I値は95%であり、未処理品(撥水撥油処理せずに、各種試験を行ったもの)の初期評価値を示すAATCC判定値は1、W.I値は62%であり、撥水性、撥油性は共に0である

注 2) AATCC判定値 4.5は、4と5との中間値を示している

注 3) 表 1 ~ 2 の略号の説明

含フッ素モノマーA: $C_4F_9(CH_2CF_2)(CF_2CF_2)(CH_2CH_2)OCOCH=CH_2$
 含フッ素モノマーB: $C_4F_9(CH_2CF_2)(CF_2CF_2)_2(CH_2CH_2)OCOCH=CH_2$
 含フッ素モノマーC: $C_4F_9(CH_2CF_2)(CF_2CF_2)_2(CH_2CH_2)OCOC(CH_3)=CH_2$
 含フッ素モノマーD: $C_2F_5(CH_2CF_2)(CF_2CF_2)_2(CH_2CH_2)OCOCH=CH_2$
 FAAC-8: 2-(n-パーフルオロオクチル)エチルアクリレート
 FAMAC-6: 2-(n-パーフルオロヘキシル)エチルメタクリレート
 FAAC-6: 2-(n-パーフルオロヘキシル)エチルアクリレート
 PPOEOMA: 日油製品ブレンマー50PEP-300
 ポリエチレングリコール(n:3.5)ポリプロピレン
 グリコール(n:2.5)モノメタクリレート
 PEOMA: 日油製品ブレンマーPME-200
 メトキシポリエチレングリコール(n:4)モノメタクリレート
 2HEA: 2-ヒドロキシエチルアクリレート
 B-MAM: N-n-ブトキシメチルアクリルアミド
 EHMA: 2-エチルヘキシルメタクリレート
 n-DMC: n-ドデシルメルカプタン

【 0 0 7 1 】

比較例 1 ~ 3

実施例 1 において、

(1) 含フッ素モノマーA~Cの代りにそれぞれ同量(41.0g)のFAAC-8、FAMAC-6またはFAAC-6が用いられ、また比較例 1 では連鎖移動剤量が0.4gに、重合開始剤量が3.1gにそれぞれ変更して用いられた。

(2) 処理液の調製および処理液による処理が同様に行われた。

(3) 得られたキュアリング混紡布について、同様の処理が行われた。

【 0 0 7 2 】

比較例 4

(1) 比較例 2 において、2HEAおよびB-MAMがそれぞれ用いられず、FAMAC-6量およびPPOEOMA量がそれぞれ45.0g(50.0重量%)に変更して用いられた。

(2) 処理液の調製および処理液による処理が同様に行われた。

(3) 得られたキュアリング混紡布について、同様の処理が行われた。

【 0 0 7 3 】

比較例 5

実施例 1 において、

PEG・PPGモノメタクリレートが用いられず、含フッ素モノマー量が82.0g(91.1%)に、連鎖移動剤量が0.4gに、またアゾビス(イソブチロニトリル)量が3.1gにそれぞれ変更されて用いられた。

得られた共重合体は、凝集沈殿してしまい、安定なエタノール性分散液を得ることができなかった。生成分散液および共重合体の性状、処理液および測定結果は表示することができない。

【 0 0 7 4 】

比較例 6

実施例 2 において、

メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレートの代りに、同量(40.0g; 49.4%)のステアリルアクリレートが用いられた。

得られた共重合体は、凝集沈殿してしまい、安定なエタノール性分散液を得ることがで

きなかったので、生成分散液および共重合体の性状、処理液および測定結果は表示することができない。

【 0 0 7 5 】

比較例 1 ～ 4 における各種成分量および重合条件、測定結果は、次の表 2 に示される。

表 2

	比較例 1		比較例 2		比較例 3		比較例 4	
〔 初期仕込みモノマー 〕								
	g	%	g	%	g	%	g	%
FAAC-8	41.0	45.6						
FAMAC-6			41.0	45.6			45.0	50.0
FAAC-6					41.0	45.6		
PPOEOMA	41.0	45.6	41.0	45.6	41.0	45.6	45.0	50.0
2HEA	4.0	4.4	4.0	4.4	4.0	4.4		
B-MAM	4.0	4.4	4.0	4.4	4.0	4.4		
〔 連鎖移動剤 〕								
n-DMC (g)	0.4		0.5		0.5		0.5	
〔 生成分散液 〕								
固形分濃度 (%)	27.04		28.50		27.72		26.50	
回収量 (kg)	286.8		267.9		278.9		285.0	
回収率 (%)	95.6		89.3		93.0		95.0	
粘度 (mPa・s)	23.2		22.8		18.4		25.0	
〔 共重合体 〕								
Mw (× 10 ³)	45		42		23		56	
Mw / Mn	2.5		2.6		2.8		2.8	

性能試験

〔 処理液 〕

重合液 (g)	11.8	11.2	11.5	12.1
架橋剤 (g)	2.0	2.0	2.0	2.0
水 (g)	186.2	186.8	186.5	185.9

〔 測定結果 〕

	初期	洗濯	初期	洗濯	初期	洗濯	初期	洗濯
AATCC 判定値	5.0	4.5	3.5	2.5	2.5	2.0	2.5	1.5
白色係数 (W.I %)	95	93	88	82	81	78	78	65
撥水性	70	50	50	50	50	50	50	50
撥油性	7	6	6	5	5	5	4	2

【 手続補正 2 】

【 補正対象書類名 】 特許請求の範囲

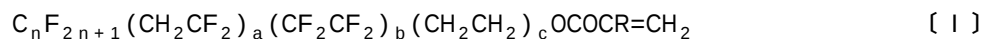
【 補正対象項目名 】 請求項 1

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 請求項 1 】

一般式



(ここで、Rは水素原子またはメチル基であり、nは1～6の整数であり、aは1～4の整数であり、bは1～3の整数であり、cは1～3の整数である)で表わされるポリフルオロアルキルアルコール(メタ)アクリル酸誘導体および一般式



(ここで、Rは水素原子またはメチル基であり、R¹は水素原子、炭素数1～30の直鎖状また

は分岐状のアルキル基もしくは芳香族基であり、 R^2 、 R^3 は互いに異なる炭素数1～6の直鎖状または分岐状のアルキレン基であり、 p は1～90の整数であり、 q は0または1～50の整数であり、ただし $p=1$ 、 $q=0$ の場合には R^1 は前記アルキル基または芳香族基である)で表わされる(メタ)アクリル酸ポリオキシアルキレンエステルとの共重合体よりなり、重量平均分子量 M_w が1,000～1,000,000である含フッ素共重合体。

【手続補正書】

【提出日】平成24年11月16日(2012.11.16)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

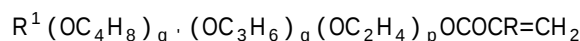
【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

実際には、市販品、例えば日油製品ブレンマー(登録商標)



をそのまま、単独であるいは混合して用いることができる。

ブレンマー	化学名
PME-100	メトキシポリエチレングリコール(p : 約2)モノメタクリレート
PME-200	メトキシポリエチレングリコール(p : 約4)モノメタクリレート
PME-400	メトキシポリエチレングリコール(p : 約9)モノメタクリレート
PME-550	メトキシポリエチレングリコール(p : 約12)モノメタクリレート
PME-1000	メトキシポリエチレングリコール(p : 約23)モノメタクリレート
PME-4000	メトキシポリエチレングリコール(p : 約90)モノメタクリレート
50POEP-800B	2-エチルヘキシルオキシポリエチレングリコール(p : 約80) ポリプロピレングリコール(q : 約6)モノメタクリレート
PLE-200	ラウロキシポリエチレングリコール(p : 約4)モノメタクリレート
PSE-400	ステアロキシポリエチレングリコール(p : 約9)モノメタクリレート
PSE-1300	ステアロキシポリエチレングリコール(p : 約30)モノメタクリレート
PAE-50	フェノキシエチレングリコール(p : 1)モノメタクリレート
PAE-100	フェノキシポリエチレングリコール(p : 2)モノメタクリレート
43PAPE-600B	フェノキシポリエチレングリコール(p : 約6)ポリプロピレングリコール(q : 約6)モノメタクリレート
AME-400	メトキシポリエチレングリコール(p : 約9)モノアクリレート
ALEシリーズ	ラウロキシポリエチレングリコールモノアクリレート
ANE-1300	ノニルフェノキシポリエチレングリコール(p : 約30) モノアクリレート
ANP-300	ノニルフェノキシポリプロピレングリコール(p : 約5) モノアクリレート
75ANEP-600	ノニルフェノキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコール モノアクリレート
AAE-50	フェノキシエチレングリコール(p : 1)モノアクリレート
AAE-300	フェノキシポリエチレングリコール(p : 約5.5)モノアクリレート
PE-90	ポリエチレングリコール(p : 約2)モノメタクリレート
PE-200	ポリエチレングリコール(p : 約4.5)モノメタクリレート
PE-350	ポリエチレングリコール(p : 約8)モノメタクリレート
PE-350G	PE-350の60%水希釈品(特殊添加剤配合)
PP-1000	ポリプロピレングリコール(q : 約4～6)モノメタクリレート

PP-500	ポリプロピレングリコール(q: 約9)モノメタクリレート
PP-800	ポリプロピレングリコール(q: 約13)モノメタクリレート
50PEP-300	ポリエチレングリコール(p: 約3.5)ポリプロピレングリコール (q: 約2.5)モノメタクリレート
70PEP-350B	ポリエチレングリコール(p: 約5)ポリプロピレングリコール (q: 約2)モノメタクリレート
PETシリーズ	ポリエチレングリコールポリブチレングリコールモノメタクリレート
PPTシリーズ	ポリプロピレングリコールポリブチレングリコール モノメタクリレート
10PPB-500B	プロピレングリコールポリブチレングリコール(q': 約6) モノメタクリレート

AE-90	ポリエチレングリコール(p: 約2)モノアクリレート
AE-200	ポリエチレングリコール(p: 約4.5)モノアクリレート
AE-400	ポリエチレングリコール(p: 約10)モノアクリレート
AP-150	ポリプロピレングリコール(q: 約3)モノアクリレート
AP-400	ポリプロピレングリコール(q: 約6)モノアクリレート
AP-550	ポリプロピレングリコール(q: 約9)モノアクリレート

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

含フッ素重合性単量体としては、一般式



R: 水素原子またはメチル基

R⁹: 炭素数1~6の直鎖状または分岐状アルキレン基、ポリフルオロアルキレン基R¹⁰: 炭素数1~4の低級アルキル基Rf: 炭素数1~6、好ましくは2~4のポリフルオロアルキル基、
好ましくはパーフルオロアルキル基

m: 0または1

で表わされるものが用いられ、例えば特許文献4段落〔0018〕に例示されるようなポリフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレート単量体が表示される。ただし、末端ポリフルオロアルキル基の炭素数nは1~6でなければならず、R⁹基がポリフルオロアルキレン基の場合には、末端パーフルオロアルキル基との合計炭素数が2~6でなければならない。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

D 0 6 M 15/277

F ターム(参考) 4L033 AA02 AB04 AC03 AC04 BA69 CA20 CA22