



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201538703 A

(43) 公開日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 16 日

(21) 申請案號：103112502

(22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 04 月 03 日

(51) Int. Cl. :

*C09K3/18 (2006.01)**C08L57/08 (2006.01)**C08L33/06 (2006.01)**D06M15/277 (2006.01)*

(71) 申請人：台氟科技股份有限公司 (中華民國) (TW)

臺中市西屯區工業區七路 28 號

(72) 發明人：黃若渝 HUANG, JO YU (TW)；邱人仁 CHIOU, REN REN (TW)；何日興 HO, JIH HSIH (TW)

(74) 代理人：廖鈺達

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：0 共 26 頁

(54) 名稱

撥水撥油劑 (一)

(57) 摘要

一種撥水撥油劑，係透過混合含氟聚合物與不含氟聚合物，且該含氟聚合物係由含氟單體、非氟支鏈型單體、非氟交聯性單體以及烯烴類單體所聚合而成，該不含氟聚合物係由非氟非交聯性單體、非氟交聯性單體以及烯烴類單體所聚合而成；藉此，可達到良好的撥水撥油效果，且可改善其在輥上的黏著性的問題，另可降低氟素使用量來減少對環境及人體的傷害。

201538703

201538703

發明摘要

※ 申請案號： 103112502

※ 申請日： 103. 4. 03

※IPC 分類：

C09K3/18(2006.01)
C08L57/08(2006.01)
C08L33/06(2006.01)
D06M15/277(2006.01)

【發明名稱】 撥水撥油劑(一)

【中文】

一種撥水撥油劑，係透過混合含氟聚合物與不含氟聚合物，且該含氟聚合物係由含氟單體、非氟支鏈型單體、非氟交聯性單體以及烯烴類單體所聚合而成，該不含氟聚合物係由非氟非交聯性單體、非氟交聯性單體以及烯烴類單體所聚合而成；藉此，可達到良好的撥水撥油效果，且可改善其在輥上的黏著性的問題，另可降低氟素使用量來減少對環境及人體的傷害。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖（ ）。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無代表圖及元件符號

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

發明專利說明書

【發明名稱】 撥水撥油劑(一)

【技術領域】

【0001】 本發明係與撥水撥油劑有關；特別是指一種有氟無氟混合型聚合物之撥水撥油劑。

【先前技術】

【0002】 含氟素化合物常被當作表面處理劑，廣泛用於基材的表面處理，例如紡織品、木材、金屬、混凝土等，可顯現出較佳效果的基材為紡織品，其種類包含天然纖維、合成纖維與半合成纖維，該含氟素的化學品可使纖維表面具有防水性與防油性。過去以來，在纖維製品中賦予撥水性或防污性的目的下，都是使用具有 8 個碳數以上之全氟烷基的撥水撥油性成分，如右式 $H_2C=C(X)C(=O)-Y-Z-R_f$ 所指的全氟丙烯酸烷基乙酯，當 R_f 具有 8 個碳原子的氟烷基時，適用於製造防水、防油之表面處理劑。當 R_f 縮減為 4~6 個碳原子的氟烷基時，該表面處理劑之防水防油功能變差，必須使用氯乙烯或偏二氯乙烯改善其效果；然而，使用氯乙烯或偏二氯乙烯之烯烴類單體於甲基丙烯酸全氟烷基乙酯之混合物，應用於紡織加工纖維有效的防水性以及良好的耐水效果，仍存在對於輥上的黏著性的問題。

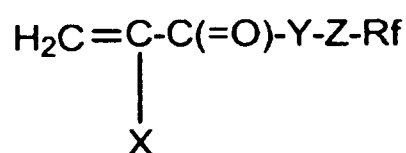
【發明內容】

【0003】 有鑑於此，本發明之目的在於提供一種撥水撥油劑，係具有良好的撥水撥油效果，且可改善其在輥上的黏著性的問題，另可降低氟素使用量來減少對環境及人體的傷

害。

【0004】 緣以達成上述目的，本發明所提供撥水撥油劑，係至少由含氟聚合物與不含氟聚合物所混合而成，其中，該含氟聚合物係至少由含氟單體、非氟支鏈型單體、非氟交聯性單體以及烯烴類單體所聚合而成，該不含氟聚合物係至少由非氟非交聯性單體、非氟交聯性單體以及烯烴類單體所聚合而成。

【0005】 於一實施例中，含氟單體的一般式為：



其中，X 為氫原子、單價有機基團、鹵素原子、氟基，或是具有 1~21 個碳原子的線性或分支氟烷基；Y 為氧原子、硫原子或 2°胺；Z 為直鏈烷類、二價有機基團、碳數為 1~10 的脂肪族基、碳數為 6~18 的芳香族或脂環族基；以及，R_f 為具有 4~6 個碳原子的線性或分支氟烷基。

【0006】 於一實施例中，該非氟非交聯性單體的一般式為： $\text{H}_2\text{C}=\text{CACOOA}'$

其中，A 為氫原子或甲基；A' 為 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n=3\sim30$) 之烷基。

【0007】 於一實施例中，該非氟支鏈型單體的一般式為： $\text{H}_2\text{C}=\text{CACOOA}'$

其中，A 為氫原子或甲基；A' 為 1 級至 3 級支鏈型烷基，且為 C_nH_m ($n=3\sim10$ ， $m=7\sim30$) 之烷基。

【0008】 於一實施例中，該非氟支鏈型單體係選自由甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、3,5,5-三甲基己基丙烯酸酯、丙烯酸異冰片酯、甲基丙烯酸異冰片酯、異丁烯酸環己酯、甲基丙烯酸苄基酯、丙烯酸苄基酯以及 2-甲基丙烯酸環己酯所組成之群組中的至

少之一者。

【0009】 於一實施例中，該非氟交聯性單體係為具有兩個以上反應官能基的交聯性單體。

【0010】 於一實施例中，該非氟交聯性單體係選自由 3-氯-2-羥基丙基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸-2-羥乙酯、甲基丙烯酸羥丙酯、甲基丙烯酸環氧丙酯、甲基丙烯酸甲氧基乙酯、甲基丙烯酸乙氧基乙酯、雙丙酮丙烯酸酰胺、4-羥基丁基丙烯酸酯、1,4-環己烷二甲醇單丙烯酸酯以及 4-羥基丁基丙烯酸酯縮水甘油基醚所組成之群組中的至少之一者。

【0011】 於一實施例中，該烯烴類單體為鹵化烯烴單體。

【0012】 於一實施例中，該烯烴類單體為氯乙烯或偏二氯乙烯。

【0013】 於一實施例中，該不含氟聚合物的添加比例為 30~70%。

【0014】 於一實施例中，該含氟聚合物中的含氟單體之重量百分比為 45~80%。

【0015】 於一實施例中，該含氟聚合物中的非氟支鏈型單體之重量百分比為 1~30%。

【0016】 於一實施例中，該含氟聚合物中的非氟交聯性單體之重量百分比為 1~10%。

【0017】 於一實施例中，該含氟聚合物中的烯烴類單體之重量百分比為 10~50%。

【0018】 於一實施例中，該不含氟聚合物中的非氟非交聯性單體之重量百分比為 45~80%。

【0019】 於一實施例中，該不含氟聚合物中的非氟交聯性單體之重量百分比為 1~30%。

【0020】 於一實施例中，該不含氟聚合物中的烯烴類單

體之重量百分比為 10~50%。

【0021】 於一實施例中，撥水撥油劑係應用於纖維製品的加工。

【0022】 於一實施例中，撥水撥油劑係為水性的撥水撥油劑。

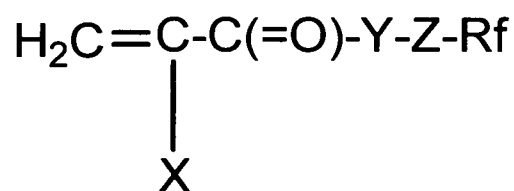
【圖式簡單說明】

【0023】 無

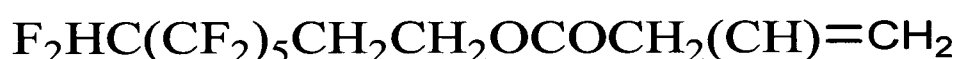
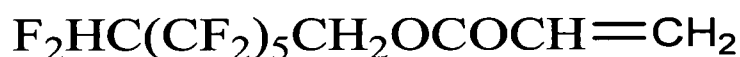
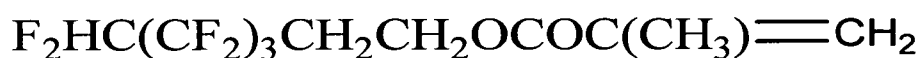
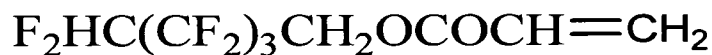
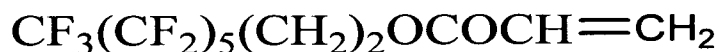
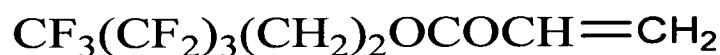
【實施方式】

【0024】 本發明較佳實施例用於形成含氟聚合物的撥水撥油劑，係由含氟聚合物與不含氟聚合物所混合而成；其中，該含氟聚合物係由含氟單體、非氟支鏈型單體、非氟交聯性單體以及烯烴類單體所聚合而成，該不含氟聚合物係由非氟非交聯性單體、非氟交聯性單體以及烯烴類單體所聚合而成。其中：

【0025】 含氟單體的一般式為：



其中，X 為氫原子、單價有機基團、鹵素原子、氰基，或是具有 1 至 21 個碳原子的線性或分支氟烷基；Y 為氧原子、硫原子或 2° 胺；Z 為直鏈烷類、碳數為 1~10 的脂肪族基、碳數為 6~18 的芳香族或脂環族基；R_f 為具有 4~6 個碳原子的線性或分支氟烷基。茲舉例如下，但不限於此：



【0026】 非氟非交聯性單體，為下述式表示：

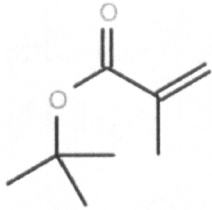
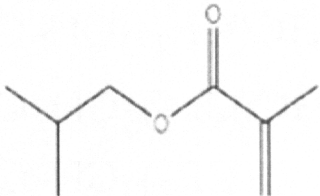
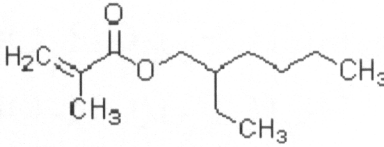
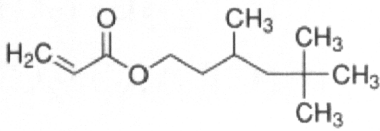
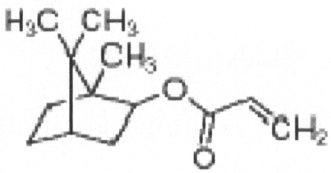
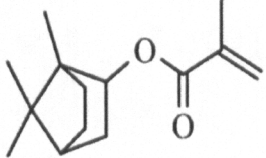
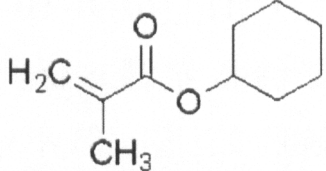
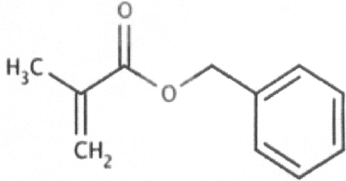


其中，A 為氫原子或甲基；A' 為 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ (n=3 至 30) 所示的烷基。

【0027】 非氟支鏈型單體的一般式為： $\text{H}_2\text{C}=\text{CACOOA}'$

其中，A 為氫原子或甲基；A' 為 1 級至 3 級支鏈型烷基，且為 C_nH_m (n=3~10, m=7~30) 之烷基；表 1 列舉具機能性非氟支鏈型單體，係可以由一項或者一項以上者所組成，具體實施例如下，但不限於此：

表 1. 非氟支鏈型單體

簡稱	中英文名稱	化學結構
TBMA	甲基丙烯酸叔丁酯 tert-butyl methacrylate	
IBMA	甲基丙烯酸異丁酯 iso-butyl methacrylate	
EHMA	甲基丙烯酸 2-乙基己酯 2-ethylhexyl methacrylate	
TMHA	3,5,5-三甲基己基丙烯酸酯 n-nonyl acrylate	
IBOA	丙烯酸異冰片酯 isobornyl acrylate	
IBOMA	甲基丙烯酸異冰片酯 isobornyl methacrylate	
CHMA	異丁烯酸環己酯 cyclohexyl methacrylate	
BZMA	甲基丙烯酸苄基酯 benzyl Methacrylate	

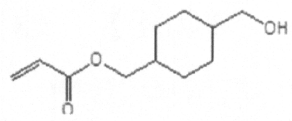

另外，除上述表列之單體外，丙烯酸苄基酯以及 2-甲基丙烯酸環己酯亦

可適用之。

【0028】 非氟交聯性單體，為具有兩個反應官能基以上的交聯性單體。表 2 列舉數個非氟功能性交聯單體為例，本實施例係可由當中一項以上者所組成，但不限於此：

表 2. 非氟交聯性單體

簡稱	中英文名稱	化學結構
CHPMA	3-氯-2-羥基丙基甲基丙烯酸酯 3-chloro-2-hydroxypropyl methacrylate	
HEMA	甲基丙烯酸-2-羥乙酯 2-hydroxyethyl methacrylate	
HPMA	甲基丙烯酸羥丙酯 2-hydroxypropyl methacrylate	
GMA	甲基丙烯酸環氧丙酯 Epoxypropyl methacrylate	
MEMA	甲基丙烯酸甲氧基乙酯 ethylene glycol methyl ether methacrylate	
EEMA	甲基丙烯酸乙氧基乙酯 ethyl methacrylate	
DAAM	雙丙酮丙烯酰胺 Diacetone acrylamide	
4HBA	4-羥基丁基丙烯酸酯 4-Hydroxybutyl acrylate	

CHDMM A	1,4-環己烷二甲醇單丙烯酸酯 1,4-Cyclohexane dimethanol monoacrylate	
4HBAGE	4-羥基丁基丙烯酸酯縮水甘油基醚 4-Hydroxybutyl acrylate glycidyl ether	

非氟交聯性單體，較佳係可為鹵化烯烴單體，例如可以是氯乙炔(vinyl chloride)或偏二氯乙炔(vinylidene chloride)。

【0029】 比較例 1，如表 3 所示，將全氟辛醇甲基丙烯酸酯(6FMA)75g、丙烯酸異冰片酯(IBOA)15g、2-甲基-2-丙烯酸-2,3-二羥基丙酯(GLA)2g、雙丙酮丙烯酸酰胺(DAAM)6g、正十二烷硫醇(0.75g)、二丙二醇甲醚 43.5g 與去離子水 300g 在 50°C 下攪拌 20 分鐘，在壓力 40MPa 下高壓均質得穩定的均質乳液，使用 UV 在波長 650nm 測其穿透度需大於 15 %T。將高壓均質乳液置入 1L 四頸玻璃反應瓶，添加 2,2'-偶氮二異丁基脒二鹽酸鹽 0.8g，偏二氯乙炔(VDC)45g，在 60°C 下反應 6 小時，獲得壓克力聚合物的水性分散液。

【0030】 比較例 2，如表 3 所示，將丙烯酸異冰片酯(IBOA)15g、2-甲基-2-丙烯酸-2,3-二羥基丙酯(GLA)2 g、雙丙酮丙烯酸酰胺(DAAM)6g、正十二烷硫醇(0.75g)、二丙二醇甲醚 43.5g 與去離子水 300g 在 50°C 下攪拌 20 分鐘，在壓力 40MPa 下高壓均質得穩定的均質乳液，使用 UV 在波長 650nm 測其穿透度需大於 15 %T。將高壓均質乳液置入 1L 四頸玻璃反應瓶，添加 2,2'-偶氮二異丁基脒二鹽酸鹽 0.8g，偏二氯乙炔(VDC)45g，在 60°C 下反應 6 小時，獲得不含氟聚合物的水性分散液。

【0031】 比較例 3，如表 3 所示，丙烯酸十八酯(SA)15g、甲基丙烯酸環氧丙酯(GMA)2.5g、雙丙酮丙烯酸酰胺

(DAAM)6g、正十二烷硫醇(0.75g)、二丙二醇甲醚 43.5g 與去離子水 300g 在 50°C 下攪拌 20 分鐘，在壓力 40MPa 下高壓均質之。將高壓均質乳液置入 1L 四頸玻璃反應瓶，添加 2,2'-偶氮二異丁基脒二鹽酸鹽 0.8g，偏二氯乙烯(VDC)45g，在 60°C 下反應 6 小時，獲得無氟聚合物的水性分散液。

【0032】 製造例 1，如表 3 所示，將丙烯酸異冰片酯(IBOA)15g、2-甲基-2-丙烯酸-2,3-二烴基丙酯(GLA)2 g、雙丙酮丙烯酸酰胺(DAAM)6g、正十二烷硫醇(0.75g)、二丙二醇甲醚 43.5g 與去離子水 300g 在 50°C 下攪拌 20 分鐘，在壓力 40MPa 下高壓均質得穩定的均質乳液，使用 UV 在波長 650nm 測其穿透度需大於 15 %T。將高壓均質乳液置入 1L 四頸玻璃反應瓶，添加 2,2'-偶氮二異丁基脒二鹽酸鹽 0.8g，偏二氯乙烯(VDC)45g，在 60°C 下反應 6 小時，獲得無氟聚合物的水性分散液。將上述無氟聚合物的水性分散液以 3 成比例混合到比較例 1 當中，可獲得有氟無氟混合型聚合物的水性分散液。

【0033】 製造例 2，如表 3 所示，丙烯酸十八酯(SA)15g、甲基丙烯酸環氧丙酯(GMA)2.5g、雙丙酮丙烯酸酰胺(DAAM)6g、正十二烷硫醇(0.75g)、二丙二醇甲醚 43.5g 與去離子水 300g 在 50°C 下攪拌 20 分鐘，在壓力 40MPa 下高壓均質之。將高壓均質乳液置入 1L 四頸玻璃反應瓶，添加 2,2'-偶氮二異丁基脒二鹽酸鹽 0.8g，偏二氯乙烯(VDC)45g，在 60°C 下反應 6 小時，獲得無氟聚合物的水性分散液。將上述無氟聚合物的水性分散液以 3 成比例混合到比較例 1 當中，可獲得有氟無氟混合型聚合物的水性分散液。

【0034】 製造例 3，如表 3 所示，將全氟辛醇甲基丙烯酸酯(6FMA)75g、丙烯酸異冰片酯(IBOA)15g、甲基丙烯酸環氧丙酯(GMA)2.5g、雙丙酮丙烯酸酰胺(DAAM)6g、正十二烷硫

醇 0.75g、二丙二醇甲醚 43.5g 與去離子水 300g 在 50°C 下攪拌 20 分鐘，在壓力 40MPa 下高壓均質之。將高壓均質乳液置入 1L 四頸玻璃反應瓶，添加 2,2'-偶氮二異丁基脒二鹽酸鹽 0.8g，偏二氯乙烯(VDC)28g，在 60°C 下反應 6 小時，獲得壓克力聚合物的水性分散液。將比較例 2 以 3 成比例混合至上述壓克力聚合物的水性分散液當中，可獲得有氟無氟混合型聚合物的水性分散液。

【0035】 製造例 4，如表 3 所示，將全氟辛醇甲基丙烯酸酯(6FMA)75g、丙烯酸異冰片酯(IBOA)24g、甲基丙烯酸環氧丙酯(GMA)2.5g、雙丙酮丙烯酰胺(DAAM)6g、正十二烷硫醇(0.75g)、二丙二醇甲醚 43.5g 與去離子水 300g 在 50°C 下攪拌 20 分鐘，在壓力 40MPa 下高壓均質之。將高壓均質乳液置入 1L 四頸玻璃反應瓶，添加 2,2'-偶氮二異丁基脒二鹽酸鹽 0.8g，偏二氯乙烯(VDC)45g，在 60°C 下反應 6 小時，獲得壓克力聚合物的水性分散液。將比較例 2 以 3 成比例混合至上述壓克力聚合物的水性分散液當中，可獲得有氟無氟混合型聚合物的水性分散液。

【0036】 製造例 5，如表 3 所示，將全氟辛醇甲基丙烯酸酯(6FMA)100g、丙烯酸異冰片酯(IBOA)15g、甲基丙烯酸環氧丙酯(GMA)2.5g、雙丙酮丙烯酰胺(DAAM)6g、正十二烷硫醇(0.75g)、二丙二醇甲醚 43.5g 與去離子水 300g 在 50°C 下攪拌 20 分鐘，在壓力 40MPa 下高壓均質之。將高壓均質乳液置入 1L 四頸玻璃反應瓶，添加 2,2'-偶氮二異丁基脒二鹽酸鹽 0.8g，偏二氯乙烯(VDC)45g，在 60°C 下反應 6 小時，獲得壓克力聚合物的水性分散液。將比較例 2 以 3 成比例混合至上述壓克力聚合物的水性分散液當中，可獲得有氟無氟混合型聚合物的水性分散液。

【0037】 製造例 6，如表 3 所示，將全氟辛醇甲基丙烯酸

酸酯(6FMA)100g、丙烯酸異冰片酯(IBOA)15g、甲基丙烯酸2-乙基己酯(EHMA)21.5g、雙丙酮丙烯酸酰胺(DAAM)8.5g、正十二烷硫醇(0.75g)、二丙二醇甲醚 43.5g 與去離子水 350g 在 50°C 下攪拌 20 分鐘，在壓力 40MPa 下高壓均質之。將高壓均質乳液置入 1L 四頸玻璃反應瓶，添加 2,2'-偶氮二異丁基脒二鹽酸鹽 1g，偏二氯乙烯(VDC)30g，在 60°C 下反應 6 小時，獲得壓克力聚合物的水性分散液。將比較例 2 以 3 成比例混合至上述壓克力聚合物的水性分散液當中，可獲得有氟無氟混合型聚合物的水性分散液。

【0038】 製造例 7，如表 3 所示，將全氟辛醇甲基丙烯酸酯(6FMA)100g、丙烯酸異冰片酯(IBOA)15g、雙丙酮丙烯酸酰胺(DAAM)8.5g、正十二烷硫醇(0.75g)、二丙二醇甲醚 43.5g 與去離子水 350g 在 50°C 下攪拌 20 分鐘，在壓力 40MPa 下高壓均質之。將高壓均質乳液置入 1L 四頸玻璃反應瓶，添加 2,2'-偶氮二異丁基脒二鹽酸鹽 1g，偏二氯乙烯(VDC)30g，在 60°C 下反應 6 小時，獲得壓克力聚合物的水性分散液。將比較例 2 以 3 成比例混合至上述壓克力聚合物的水性分散液當中，可獲得有氟無氟混合型聚合物的水性分散液。

【0039】 製造例 8，如表 3 所示，將全氟辛醇甲基丙烯酸酯(6FMA)75g、丙烯酸異冰片酯(IBOA)24g、甲基丙烯酸環氧丙酯(GMA)3.5g、異丁烯酸環己酯(CHMA)2.2g、雙丙酮丙烯酸酰胺(DAAM)6.5g、正十二烷硫醇 0.75g、二丙二醇甲醚 43.5g 與去離子水 350g 在 50°C 下攪拌 20 分鐘，在壓力 40MPa 下高壓均質之。將高壓均質乳液置入 1L 四頸玻璃反應瓶，添加 2,2'-偶氮二異丁基脒二鹽酸鹽 1g，偏二氯乙烯(VDC)28g，在 60°C 下反應 6 小時，獲得壓克力聚合物的水性分散液。將比較例 2 以 3 成比例混合至上述壓克力聚合物的水性分散液當中，可獲得有氟無氟混合型聚合物的水性分

散液。

【0040】 製造例 9，如表 3 所示，將全氟辛醇甲基丙烯酸酯(6FMA)75g、丙烯酸異冰片酯(IBOA)24g、甲基丙烯酸環氧丙酯(GMA)2.5g、雙丙酮丙烯酸酰胺(DAAM)6g、正十二烷硫醇(0.75g)、二丙二醇甲醚 43.5g 與去離子水 300g 在 50℃ 下攪拌 20 分鐘，在壓力 40MPa 下高壓均質之。將高壓均質乳液置入 1L 四頸玻璃反應瓶，添加 2,2'-偶氮二異丁基脒二鹽酸鹽 0.8g，偏二氯乙烯(VDC)45g，在 60℃ 下反應 6 小時，獲得壓克力聚合物的水性分散液。將比較例 3 以 3 成比例混合至上述壓克力聚合物的水性分散液當中，可獲得有氟無氟混合型聚合物的水性分散液。

【0041】 製造例 10，如表 3 所示，將全氟辛醇甲基丙烯酸酯(6FMA)100g、丙烯酸異冰片酯(IBOA)15g、甲基丙烯酸 2-乙基己酯(EHMA)21.5g、雙丙酮丙烯酸酰胺(DAAM)8.5g、正十二烷硫醇(0.75g)、二丙二醇甲醚 43.5g 與去離子水 350g 在 50℃ 下攪拌 20 分鐘，在壓力 40MPa 下高壓均質之。將高壓均質乳液置入 1L 四頸玻璃反應瓶，添加 2,2'-偶氮二異丁基脒二鹽酸鹽 1g，偏二氯乙烯(VDC)30g，在 60℃ 下反應 6 小時，獲得壓克力聚合物的水性分散液。將比較例 3 以 3 成比例混合至上述壓克力聚合物的水性分散液當中，可獲得有氟無氟混合型聚合物的水性分散液。

【0042】 製造例 11，如表 3 所示，將全氟辛醇甲基丙烯酸酯(6FMA)75g、丙烯酸異冰片酯(IBOA)24g、甲基丙烯酸環氧丙酯(GMA)3.5g、異丁烯酸環己酯(CHMA)2.2g、雙丙酮丙烯酸酰胺(DAAM)6.5g、正十二烷硫醇 0.75g、二丙二醇甲醚 43.5g 與去離子水 350g 在 50℃ 下攪拌 20 分鐘，在壓力 40MPa 下高壓均質之。將高壓均質乳液置入 1L 四頸玻璃反應瓶，添加 2,2'-偶氮二異丁基脒二鹽酸鹽 1g，偏二氯乙烯

(VDC)28g，在 60°C 下反應 6 小時，獲得壓克力聚合物的水性分散液。將比較例 3 以 3 成比例混合至上述壓克力聚合物的水性分散液當中，可獲得有氟無氟混合型聚合物的水性分散液。上述實施例雖都以 3 成比例進行混合，然而較佳亦可以 3 成~7 成的比例進行混合，換言之，亦即不含氟聚合物的添加比例可以為 30~70%。

【0043】 單體組成重量比如下表所示。

表 3. 製造例組成表

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4	製造例 5	製造例 6	製造例 7	製造例 8	製造例 9	製造例 10	製造例 11
全氟辛醇甲基丙烯酸酯	75	-	-	52.5	52.5	52.5	52.5	70	70	70	52.5	52.5	70	52.5
丙烯酸異冰片酯	15	60	-	28.5	10.5	28.5	34.8	28.5	28.5	28.5	34.8	16.8	10.5	16.8
丙烯酸十八酯	-	-	60	-	18	-	-	-	-	-	-	18	18	18
甲基丙烯酸 2-乙基己酯	-	-	-	-	-	-	-	-	1.05	-	-	0	1.05	-
甲基丙烯酸環氧丙酯	-	-	2.5	-	0.75	1.75	1.75	1.75	-	-	2.45	2.5	0.75	3.2
2-甲基-2-丙烯酸-2,3-二氫基丙酯	2	2	-	2	1.4	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	-	-	-
異丁烯酸環己酯	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.54	-	-	1.54

雙丙酮 丙烯酸 胺	6	6	6	6	6	6	6	6	7.75	7.75	6.35	6	7.75	6.35
偏二氯 乙烯	45	60	60	49.5	49.5	37.6	49.5	49.5	39	39	37.6	49.5	39	37.6
正十二 烷硫醇	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
二丙二 醇甲醚	43.5	58.5	58.5	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48
2,2'-偶 氮二異 丁基脒 二鹽酸 鹽	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.94	0.94	0.8	0.8	0.94
去離子 水	300	300	300	300	300	300	300	300	335	335	335	300	335	335

【0044】 然並不以上述為限，在其他實施例中，含氟聚合物中的含氟單體的重量百分比較佳亦可介於 45~80%、非氟支鏈型單體的重量百分比較佳可介於 1~30%、該非氟交聯性單體的重量百分比較佳可介於 1~10%、烯烴類單體的重量百分比較佳可介於 10~50%。又，不含氟聚合物中的非氟非交聯性單體之重量百分比較佳亦可介於 45~80%、非氟交聯性單體的重量百分比較佳可介於 1~30%、烯烴類單體的重量百分比較佳可介於 10~50%。

【0045】 撥水劑組成物的撥水評估：

【0046】 含氟之壓克力短鏈共聚物的溶液或乳液可利用一般處理紡織品的習慣，將此應用於紡織品等類的人造合成纖維基材中。舉例來說，可為 0.5 至 25 重量%，或 1 至 10 重量%，更佳是 1 至 5 重量%。該紡織品之基材，則可以先將此織物浸置於溶液中，或經壓染將溶液壓出。該紡織品之基材乾燥過程，可經加熱烘乾的程序處理，例如在 100 至 200°C 下加熱 60 至 90 秒，更佳條件是在 150 至 200°C 下

加熱 60 至 90 秒，以可產生撥水性。

【0047】 典型上，可經處理的紡織品是人造合成纖維織布，包括布織布、針織布及不織布、各種成衣、外用衣形式的織布與毛毯，且也可為纖維或紗綿或綿條、粗紗等的中間紡織產物。紡織產品可為人造合成纖維，例如聚酯、聚醯胺或丙烯酸系列的合成纖維，或可為例如天然與合成纖維的混合物等的纖維混合物。本產品在使用例如尼龍或聚酯等的合成纖維織布具有疏水性方面特別有效。與未經處理的織布相較，由本發明之共聚產物處理織布，將賦予織布撥水性並且同時改善觸感。

【0048】 或者，該纖維基材為紙張類。該共聚物產品可施於預先成形的紙張，或在不同階段施加，例如在紙張乾燥期間。

【0049】 本發明的表面處理劑較佳的係呈現溶液型態。表面處理劑大多包含含氟聚合物及介質(例如有機溶劑或水)。此表面處理劑中的含氟聚合物濃度可為 0.1 至 50 重量%，較佳為 5 至 30 重量%。此表面處理劑可藉由浸入方式、進行。一般，表面處理劑都會利用有機溶劑或水加以稀釋，藉由例如浸入式的方式黏附於基材表面，再加熱乾燥。必要時，依產品需求可於表面處理劑中添加防蛀劑、柔軟劑、抗菌劑、耐燃劑、防靜電劑、固色劑、防繡劑等添加至表面處理劑。

【0050】 在表面處理劑與纖維織布基材或皮革基材或玻璃基材，在於基材接觸的工作液體當中，含氟化合物之濃度，以該處理液體為主要基準量，可為 0.01 至 20 重量%，舉例為，0.05 至 10 重量%，更佳濃度為 0.05 至 5 重量%。

【0051】 欲利用本發明之表面處理劑之疏水撥水劑處理較優的基材為紡織品。紡織品包括不同的種類，紡織品種

類包含：天然纖維，為動物性或植物性纖維，例如，棉、麻、毛料及絲綢；合成纖維，例如，尼龍、聚酯、聚醯胺、聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚氯乙烯以及聚丙烯；半合成纖維，例如，嫘縈及醋酸酯；無機纖維，例如，玻璃纖維、碳纖維以及石棉纖維；以及上列纖維的混合物。

【0052】 噴淋撥水性試驗(AATCC-22)：

【0053】 噴淋撥水性試驗(Shower water repellency test) 為根據 AATCC-22 下進行。噴淋撥水性是藉由噴淋撥水性號碼來表示，如下列說明，並請配合表 4。

【0054】 準備具有 250 毫升體積之塑膠漏斗及噴灑 250 毫升體積水的噴嘴，可持續噴灑時間為 20 至 30 秒之噴嘴。放置測試基材之試片架為直徑 15 公分之圓型試片架。準備待測樣品試片約 20 公分×20 公分大小的試片三片，舉例纖維織布基材裁切成 20 公分×20 公分大小。並且將該試片固定在試片架上，整理試片使該試片沒有皺摺。將噴灑器至於試片中央處，將 25℃ 室溫水(250 毫升)倒入該裝有噴嘴之塑膠漏斗中，並且噴灑在該試片上，時間歷時 20 至 30 秒。噴灑完將試片從臺上移開，將試片輕輕敲擊將水滴低落。以此試片的溼潤程度比較，依照撥水優良性至不良撥水性的順序分別給予 100、90、80、70、50、0 分的評分。所獲得的是三片試片的測量平均結果。

表 4

撥水性指標分數	狀態
100	沒有水分或水滴黏附在基材表面
90	沒有水分但有小水滴黏附於基材表面
80	表面有分散的小水滴狀的水分在基材表面
70	一半的表面上有水分而且有分散的小水分
50	滲透織布整整個基材表面上都有水分

0	正面與背面的整個表面上都有水分
---	-----------------

1. 選擇水洗條件和乾燥方法並紀錄之，或依廠商提供之喜歡選擇適當之喜誠進行試驗。
2. 進水至一定水位(18gal 約為 68L)，調整水溫。
3. 放進標準清潔劑 66±1g(型號為 1993AATCC，或同等級品)，試片及洗滌加重布總重量為 1.8±0.1Kg 投入洗衣機後進行洗滌。
4. 試樣水洗乾燥後置於標準溫溼度環境 20±2°C，65±2%R.H. 下 4 小時以上。

表 5. 撥水、撥油以及耐水洗效果測試

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4	製造例 5	製造例 6	製造例 7	製造例 8	製造例 9	製造例 10	製造例 11	
淋浴初期撥水	聚酯	1%	90	50	50	90	90	90	100	100	100	100	90	100	100	90
		0.75%	80	0	0	80	80	80	100	100	90	90	80	100	90	80
	尼龍	1%	90	50	50	90	90	80	100	100	90	90	90	100	90	90
		0.75%	80	0	0	80	80	80	100	100	80	80	80	100	80	80
耐洗工作液使用濃度 (%)		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
定型條件 (°C/秒)		170/90														
耐洗淋浴撥水	聚酯	HL0	100	50	50	100	100	100	100	100	100	100	90	100	100	90
		HL10	80	0	0	80	80	80	80	80	90	80	80	80	90	80
		HL20	80	0	0	70	80	70	70	70	80	70	50	70	80	50
耐洗撥油	聚酯	HL0	5	1	1	4	5	3	2	3	4	3	3	2	4	3
		HL10	3	0	0	2	3	2	1	2	3	2	2	1	3	2
		HL20	2	0	0	2	2	0	0	1	2	1	1	0	2	1

【0055】 粘輥狀態試驗：

【0056】 將成品稱重 4g 於 250ml 燒杯中，加入去離子水 196g 於 25°C 下混合後，將紡織品基材浸置於此溶液後，經由壓力 3kg 的壓染機將溶液壓出。當紡織品基材經過壓染

機的過程時，判斷紡織品基材與壓染機之滾軸之間的粘輥狀態。

○：完全無粘輥

△：小面積粘輥

×：大面積粘輥

本試驗是以三個紡織品基材進行粘輥狀態試驗所得之結果。

表 6. 粘輥狀態試驗

		粘輥狀態試驗
比較例	1	○
	2	○
	3	△
製造例	1	○
	2	△
	3	△
	4	○
	5	○
	6	○
	7	○
	8	×
	9	○
	10	○
	11	×

【0057】 由上述可知，本發明實施例之撥水撥油劑透過混合含氟聚合物與不含氟聚合物，且該含氟聚合物係由含氟單體、非氟支鏈型單體、非氟交聯性單體以及烯烴類單體所聚合而成，該不含氟聚合物係由非氟非交聯性單體、非氟交聯性單體以及烯烴類單體所聚合而成；藉此可達到良好的撥

水撥油效果，且可改善其在輥上的黏著性的問題，另可降低氟素使用量來減少對環境及人體的傷害。

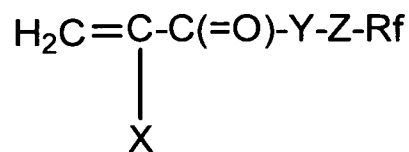
【0058】 以上所述僅為本發明較佳可行實施例而已，舉凡應用本發明說明書及申請專利範圍所為之等效變化，理應包含在本發明之專利範圍內。

【符號說明】

【0059】 無

申請專利範圍

1. 一種撥水撥油劑(一)，係至少由含氟聚合物與不含氟聚合物所混合而成，其中，該含氟聚合物係至少由含氟單體、非氟支鏈型單體、非氟交聯性單體以及烯烴類單體所聚合而成，該不含氟聚合物係至少由非氟非交聯性單體、非氟交聯性單體以及烯烴類單體所聚合而成。
2. 如請求項 1 所述之撥水撥油劑(一)，其中該含氟單體的一般式為：



其中，X 為氫原子、單價有機基團、鹵素原子、氰基，或是具有 1~21 個碳原子的線性或分支氟烷基；

Y 為氧原子、硫原子或 2°胺；

Z 為直鏈烷類、二價有機基團、碳數為 1~10 的脂肪族基、碳數為 6~18 的芳香族或脂環族基；以及

R_f 為具有 4~6 個碳原子的線性或分支氟烷基。

3. 如請求項 1 所述之撥水撥油劑(一)，其中該非氟非交聯性單體的一般式為： $\text{H}_2\text{C}=\text{CACOOA}'$

其中，A 為氫原子或甲基；A' 為 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n=3\sim30$)之烷基。

4. 如請求項 1 所述之撥水撥油劑(一)，其中該非氟支鏈型單體的一般式為： $\text{H}_2\text{C}=\text{CACOOA}'$

其中，A 為氫原子或甲基；A' 為 1 級至 3 級支鏈型烷基，且為 C_nH_m ($n=3\sim10$ ， $m=7\sim30$)之烷基。

5. 如請求項 4 所述之撥水撥油劑(一)，其中該非氟支鏈型單體係選自由甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、3,5,5-三甲基己基丙烯酸酯、丙烯酸異冰片酯、甲基丙烯酸異冰片酯、異丁烯酸環己酯、甲基丙烯酸苄基酯、丙烯酸苄基酯以及 2-甲基丙烯酸環己酯所組成之群組中的至少之一者。
6. 如請求項 1 所述之撥水撥油劑(一)，其中該非氟交聯性單體係為具有兩個以上反應官能基的交聯性單體。
7. 如請求項 6 所述之撥水撥油劑(一)，其中該非氟交聯性單體係選自由 3-氯-2-羥基丙基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸-2-羥乙酯、甲基丙烯酸羥丙酯、甲基丙烯酸環氧丙酯、甲基丙烯酸甲氧基乙酯、甲基丙烯酸乙氧基乙酯、雙丙酮丙烯酸酰胺、4-羥基丁基丙烯酸酯、1,4-環己烷二甲醇單丙烯酸酯以及 4-羥基丁基丙烯酸酯縮水甘油基醚所組成之群組中的至少之一者。
8. 如請求項 1 所述之撥水撥油劑(一)，其中該烯烴類單體為鹵化烯烴單體。
9. 如請求項 8 所述之撥水撥油劑(一)，其中該烯烴類單體為氯乙烯或偏二氯乙烯。
10. 如請求項 1 所述之撥水撥油劑(一)，其中該不含氟聚合物的添加比例為 30~70%。
11. 如請求項 1 所述之撥水撥油劑(一)，其中該含氟聚合物中的含氟單體之重量百分比為 45~80%。

12. 如請求項 1 所述之撥水撥油劑(一)，其中該含氟聚合物中的非氟支鏈型單體之重量百分比為 1~30%。
13. 如請求項 1 所述之撥水撥油劑(一)，其中該含氟聚合物中的非氟交聯性單體之重量百分比為 1~10%。
14. 如請求項 1 所述之撥水撥油劑(一)，其中該含氟聚合物中的烯烴類單體之重量百分比為 10~50%。
15. 如請求項 1 所述之撥水撥油劑(一)，其中該不含氟聚合物中的非氟非交聯性單體之重量百分比為 45~80%。
16. 如請求項 1 所述之撥水撥油劑(一)，其中該不含氟聚合物中的非氟交聯性單體之重量百分比為 1~30%。
17. 如請求項 1 所述之撥水撥油劑(一)，其中該不含氟聚合物中的烯烴類單體之重量百分比為 10~50%。
18. 如請求第 1 項至第 17 項所述之撥水撥油劑(一)，係應用於纖維製品的加工。
19. 如請求第 1 項所述之撥水撥油劑(一)，係為水性的撥水撥油劑(一)。
20. 如請求第 19 項所述之撥水撥油劑(一)，係應用於纖維製品的加工。

圖式