



(10) 申请公布号 CN 119317748 A

(43) 申请公布日 2025.01.14

(21) 申请号 202380044955.4

(22) 申请日 2023.09.13

(30) 优先权数据

2022-146319 2022.09.14 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.12.04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/033331 2023.09.13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/058204 JA 2024.03.21

(71) 申请人 大金工业株式会社

地址 日本

申请人 国立大学法人福井大学

(72) 发明人 坂卷达记 东昌弘 窟照夫

广垣和正 田畑功

(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 崔仁娜

(51) Int.Cl.

D06M 23/00 (2006.01)

C09K 3/18 (2006.01)

D06M 13/224 (2006.01)

D06M 13/425 (2006.01)

D06M 15/263 (2006.01)

D06M 15/643 (2006.01)

权利要求书5页 说明书51页

(54) 发明名称

拨液性纤维的制造方法

(57) 摘要

本发明要解决的技术问题是提供一种即使降低水和/或表面活性剂的量,优选即使不使用水和/或表面活性剂,也能够对纤维赋予拨液性的方法。通过包括纤维处理工序的拨液性纤维的制造方法,能够提供一种即使降低水和/或表面活性剂的量,优选即使不使用水和/或表面活性剂,也能够对纤维赋予拨液性的方法,上述纤维处理工序中使用超临界二氧化碳作为处理介质,利用含有拨液性化合物的拨剂对纤维基材进行处理。

1. 一种拨液性纤维的制造方法,其特征在于,  
包括纤维处理工序,该工序中使用超临界二氧化碳作为处理介质,利用含有拨液性化合物的拨剂对纤维基材进行处理。
2. 如权利要求1所述的拨液性纤维的制造方法,其特征在于,  
所述拨液性化合物的水接触角为 $35^{\circ}$ 以上。
3. 如权利要求1或2所述的拨液性纤维的制造方法,其特征在于,  
所述拨液性化合物具有以下式: $-X-R_n$ 所示的基团,  
式 $-X-R_n$ 中,  
X为价键或 $1+n$ 价的基团,  
R在每次出现时独立地为可以具有取代基的碳原子数6以上40以下的脂肪族烷基或聚硅氧烷基,  
n为1以上3以下。
4. 如权利要求3所述的拨液性纤维的制造方法,其特征在于,  
R为碳原子数6以上40以下的可以具有取代基的脂肪族烷基,R的碳原子数为12以上。
5. 如权利要求3或4所述的拨液性纤维的制造方法,其特征在于,  
X为由选自 $X^1$ 和 $X^2$ 中的一种以上构成的 $1+n$ 价的基团,其中,  
 $X^1$ 由选自价键、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-NR'-$ 、 $-C(OR')R'-$ 和 $-C(OR')(-)_2$ 中的一种以上构成,式中,R'在每次出现时独立地为氢原子或碳原子数1~4的烷基,  
 $X^2$ 为碳原子数1~40的烷基。
6. 如权利要求3~5中任一项所述的拨液性纤维的制造方法,其特征在于,  
X为 $-X^1-$ 或 $-X^1-X^2-X^1-$ 所示的基团,  
式 $-X^1-$ 、 $-X^1-X^2-X^1-$ 中,  
 $X^1$ 在每次出现时独立地为:  
价键、  
 $-O-$ 、  
 $-O-C(=O)-$ 、  
 $-O-C(=O)-O-$ 、  
 $-O-C(=O)-NR'-$ 、  
 $-NR'-$ 、  
 $-NR'-C(=O)-$ 、  
 $-NR'-C(=O)-O-$ 、  
 $-NR'-C(=O)-NR'-$ 、  
 $-C(=O)-$ 、  
 $-C(=O)-O-$ 、  
 $-C(=O)-NR'-$ 、  
 $-SO_2-$ 、  
 $-SO_2NR'-$ 、  
 $-C(OR')R'-$ 或  
 $-C(OR')(-)_2$ 所示的基团,

式中, R' 在每次出现时独立地为氢原子或碳原子数1~4的烃基,  
X<sup>2</sup>为碳原子数1~40的烃基。

7. 如权利要求1~6中任一项所述的拨液性纤维的制造方法, 其特征在于,

所述拨液性化合物具有源自以下式: CH<sub>2</sub>=C(-Q)-C(=O)-X-R<sub>n</sub>所示的化合物的重复单元,

式CH<sub>2</sub>=C(-Q)-C(=O)-X-R<sub>n</sub>中,

Q为氢原子、一价的有机基团或卤原子,

X为由选自X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>中的一种以上构成的1+n价的基团,

X<sup>1</sup>由选自价键、-O-、-C(=O)-、-S(=O)<sub>2</sub>-、-NR'-、-C(OR')R'-和-C(OR')(-)<sub>2</sub>中的一种以上构成, 式中, R' 在每次出现时独立地为氢原子或碳原子数1~4的烃基,  
X<sup>2</sup>为碳原子数1~40的烃基,

R为可以具有取代基的碳原子数6以上40以下的脂肪族烃基,  
n为1~3。

8. 如权利要求7所述的拨液性纤维的制造方法, 其特征在于,

X为以下式: -X<sup>1</sup>-或-X<sup>1</sup>-X<sup>2</sup>-X<sup>1</sup>-所示的基团,

式-X<sup>1</sup>-、-X<sup>1</sup>-X<sup>2</sup>-X<sup>1</sup>-中,

X<sup>1</sup>在每次出现时独立地为-O-、-NR'-、-C(=O)-NR'-、-NR'-C(=O)-或-NR'-C(=O)-NR'-, 其中, R' 为氢原子或碳原子数1~4的烃基,  
X<sup>2</sup>为碳原子数1~40的烃基。

9. 如权利要求1~6中任一项所述的拨液性纤维的制造方法, 其特征在于,

所述拨液性化合物是在母材化合物上修饰有以下式: -X-R<sub>n</sub>所示的基团的化合物, 其中,

所述母材化合物为选自单糖类、多糖类、醇、多元醇、羧酸、多元羧酸及其衍生物中的一种以上,

式-X-R<sub>n</sub>中,

X为价键或1+n价的基团,

R在每次出现时独立地为可以具有取代基的碳原子数6以上40以下的脂肪族烃基,  
n为1~3。

10. 如权利要求9所述的拨液性纤维的制造方法, 其特征在于,

所述母材化合物为选自淀粉、纤维素、凝胶多糖、普鲁兰多糖、卡拉胶、瓜尔胶、甲壳素、壳聚糖、刺槐豆胶、κ-卡拉胶、ι-卡拉胶、异麦芽糊精、黄原胶、结冷胶、罗望子胶、环链淀粉、葡萄糖、蔗糖、甘露醇、山梨糖醇、脱水山梨糖醇、麦芽糖醇、斯替维苷、糊精、环糊精、甘油、聚甘油、薄荷醇、木糖醇、三氯蔗糖、果糖、麦芽糖、海藻糖、乳果寡糖、赤藓糖醇、香草醛、胆固醇、葡萄糖胺、儿茶素、花色苷、槲皮素、柠檬酸、苹果酸、葡萄糖酸、藻酸、丁酸、乳酸、酒石酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、富马酸、马来酸、绿原酸、醛糖酸、糖醛酸、醛糖二酸、植酸、抗坏血酸及其衍生物中的一种以上。

11. 如权利要求9或10所述的拨液性纤维的制造方法, 其特征在于,

所述母材化合物为甘油聚合物或柠檬酸聚合物。

12. 如权利要求9~11中任一项所述的拨液性纤维的制造方法, 其特征在于,

所述母材化合物具有羟基，

所述羟基在所述拨液性化合物中形成以下式所示的基团：

—O—、

—O—C(=O)—、

—O—C(=O)—NR'—、或

—O—C=S—NR'—、

式中，R'为氢原子或碳原子数1~4的烷基。

13. 如权利要求9~12中任一项所述的拨液性纤维的制造方法，其特征在于，

所述母材化合物具有羧基，

所述羧基在所述拨液性化合物中形成以下式所示的基团：

—C(=O)—

—C(=O)—O—

—C(=O)—NR'—、或

—C(=O)—S—、

式中，R'为氢原子或碳原子数1~4的烷基。

14. 如权利要求1~6中任一项所述的拨液性纤维的制造方法，其特征在于，

所述拨液性化合物为以下式： $A(-X-R_n)_m$ 所示的化合物，

式 $A(-X-R_n)_m$ 中，

A为从可以具有取代基的芳香环或含氮杂环去除了m个氢原子的m价的基团，

X在每次出现时独立地为价键或1+n价的基团，

R在每次出现时独立地为可以具有取代基的碳原子数6以上40以下的脂肪族烷基，

n在每次出现时独立地为1以上3以下，

m为1以上6以下。

15. 如权利要求1~6中任一项所述的拨液性纤维的制造方法，其特征在于，

所述拨液性化合物为将以下式： $A(-X-R_n)_m$ 所示的化合物通过A所具有的取代基聚合而得到的化合物，

式 $A(-X-R_n)_m$ 中，

A为从可以具有取代基的芳香环或含氮杂环去除了m个氢原子的m价的基团，

X在每次出现时独立地为价键或1+n价的基团，

R在每次出现时独立地为可以具有取代基的碳原子数6以上40以下的脂肪族烷基，

n在每次出现时独立地为1以上3以下，

m为1以上6以下。

16. 如权利要求14或15所述的拨液性纤维的制造方法，其特征在于，

X为以下式： $-X^1-$ 或 $-X^1-X^2-X^1-$ 所示的基团，

式 $-X^1-$ 、 $-X^1-X^2-X^1-$ 中，

$X^1$ 在每次出现时独立地为：

价键、

—O—、

—O—C(=O)—、

$-O-C(=O)-O-$ 、  
 $-O-C(=O)-NR'-$ 、  
 $-NR'-$ 、  
 $-NR'-C(=O)-$ 、  
 $-NR'-C(=O)-O-$ 、  
 $-NR'-C(=O)-NR'-$ 、  
 $-C(=O)-$ 、  
 $-C(=O)-O-$ 、  
 $-C(=O)-NR'-$ 、  
 $-C(OR')R'-$ 、或  
 $-C(OR')(-)_2$ ，

其中，R'在每次出现时独立地为氢原子或碳原子数1~4的烷基，  
 $X^2$ 为碳原子数1~40的烷基。

17. 如权利要求1~6中任一项所述的拨液性纤维的制造方法，其特征在于，  
 所述拨液性化合物为含异氰酸酯基化合物与异氰酸酯反应性化合物的反应产物。

18. 如权利要求1~6中任一项所述的拨液性纤维的制造方法，其特征在于，  
 所述拨液性化合物具有聚硅氧烷基。

19. 如权利要求18所述的拨液性纤维的制造方法，其特征在于，  
 所述拨液性化合物在侧链具有所述聚硅氧烷基。

20. 如权利要求1~6中任一项所述的拨液性纤维的制造方法，其特征在于，  
 所述拨液性化合物是具有胺骨架和一个以上的以下式： $-X^N-R_n$ 所示的含脂肪族烃的  
 基团、并且至少一个所述含脂肪族烃的基团与所述胺骨架所具有的氮原子键合的胺修饰  
 体，

式 $-X^N-R_n$ 中，

$X^N$ 为价键或1+n价的基团，

R在每次出现时独立地为可以具有取代基的碳原子数6以上40以下的脂肪族烷基，  
 n为1以上3以下的整数。

21. 如权利要求20所述的拨剂，其特征在于，

所述胺骨架由1~3价的氨基、以及可以被氧原子和/或硫原子隔开的链状饱和脂肪族  
 烃基或芳香族烃基构成。

22. 如权利要求1~21中任一项所述的拨液性纤维的制造方法，其特征在于，  
 所述纤维为聚酯或聚酯混纺纤维。

23. 如权利要求1~22中任一项所述的拨液性纤维的制造方法，其特征在于，  
 对所述纤维基材进行处理的处理剂中的水浓度为0.001mol/L以下。

24. 一种组合物，其特征在于，

含有权利要求1~21中任一项所定义的拨液性化合物和超临界二氧化碳。

25. 一种拨剂，其特征在于，

含有权利要求1~21中任一项所定义的拨液性化合物和超临界二氧化碳。

26. 一种纤维，其特征在于，

其是利用含有权利要求1~21中任一项所定义的拨液性化合物的组合物或拨剂进行了拨水处理的纤维。

## 拨液性纤维的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及拨液性纤维的制造方法,特别是使用超临界二氧化碳作为处理介质的拨液性纤维的制造方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,在布帛的处理中应用超临界二氧化碳的技术的研究开发逐步进展。

[0003] 专利文献1中公开了一种纤维处理方法,其特征在于,在对纤维或纤维制品进行处理时,使用含有超临界二氧化碳或液化二氧化碳、水和表面活性剂、并且形成了逆胶束的纤维处理剂。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2004—76190号公报

### 发明内容

[0007] 发明要解决的技术问题

[0008] 但是,专利文献1并没有具体地公开对纤维赋予拨液性。并且必须同时使用水和表面活性剂,从生产率的观点出发,在工业上是不利的。并且,随着近年来环境问题的严重化,水是宝贵的资源,降低工业使用量和排水量也是重要的课题。

[0009] 本发明要解决的技术问题是提供一种即使降低水和/或表面活性剂的量,优选即使不使用水和/或表面活性剂,也能够对纤维赋予拨液性的新的方法。

[0010] 用于解决技术问题的技术方案

[0011] 本发明包括以下方式。

[0012] [项1]一种拨液性纤维的制造方法,其包括纤维处理工序,该工序中使用超临界二氧化碳作为处理介质,利用含有拨液性化合物的拨剂对纤维基材进行处理。

[0013] [项2]如项1所述的拨液性纤维的制造方法,其中,上述拨液性化合物的水接触角为 $35^\circ$ 以上。

[0014] [项3]如项1或2所述的拨液性纤维的制造方法,其中,上述拨液性化合物具有以下式: $-X-R_n$ 所示的基团。

[0015] [式 $-X-R_n$ 中,

[0016] X为价键或 $1+n$ 价的基团,

[0017] R在每次出现时独立地为可以具有取代基的碳原子数6以上40以下的脂肪族烷基或聚硅氧烷基,

[0018] n为1以上3以下。]

[0019] [项4]如项3所述的拨液性纤维的制造方法,其中,R为碳原子数6以上40以下的可以具有取代基的脂肪族烷基,R的碳原子数为12以上。

[0020] [项5]如项3或4所述的拨液性纤维的制造方法,其中,X为由选自 $X^1$ 和 $X^2$ 中的一种以

上构成的 $1+n$ 价的基团,

[0021]  $X^1$ 由选自价键、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-NR'-$ 、 $-C(OR')R'-$ 和 $-C(OR')(-)_2$ (式中, $R'$ 在每次出现时独立地为氢原子或碳原子数 $1\sim 4$ 的烃基)中的一种以上构成,

[0022]  $X^2$ 为碳原子数 $1\sim 40$ 的烃基。

[0023] [项6]如项3~5中任一项所述的拨液性纤维的制造方法,其中, $X$ 为 $-X^1-$ 或 $-X^1-X^2-X^1-$ 所示的基团。

[0024] [式 $-X^1-$ 、 $-X^1-X^2-X^1-$ 中,

[0025]  $X^1$ 在每次出现时独立地为:

[0026] 价键、

[0027]  $-O-$ 、

[0028]  $-O-C(=O)-$ 、

[0029]  $-O-C(=O)-O-$ 、

[0030]  $-O-C(=O)-NR'-$ 、

[0031]  $-NR'-$ 、

[0032]  $-NR'-C(=O)-$ 、

[0033]  $-NR'-C(=O)-O-$ 、

[0034]  $-NR'-C(=O)-NR'-$ 、

[0035]  $-C(=O)-$ 、

[0036]  $-C(=O)-O-$ 、

[0037]  $-C(=O)-NR'-$ 、

[0038]  $-SO_2-$ 、

[0039]  $-SO_2NR'-$ 、

[0040]  $-C(OR')R'-$ 、或

[0041]  $-C(OR')(-)_2$ 所示的基团,

[0042] (式中, $R'$ 在每次出现时独立地为氢原子或碳原子数 $1\sim 4$ 的烃基)

[0043]  $X^2$ 为碳原子数 $1\sim 40$ 的烃基。]

[0044] [项7]如项1~6中任一项所述的拨液性纤维的制造方法,其中,上述拨液性化合物具有源自以下式: $CH_2=C(-Q)-C(=O)-X-R_n$ 所示的化合物的重复单元。

[0045] [式 $CH_2=C(-Q)-C(=O)-X-R_n$ 中,

[0046]  $Q$ 为氢原子、一价的有机基团或卤原子,

[0047]  $X$ 为由选自 $X^1$ 和 $X^2$ 中的一种以上构成的 $1+n$ 价的基团,

[0048]  $X^1$ 由选自价键、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-NR'-$ 、 $-C(OR')R'-$ 和 $-C(OR')(-)_2$ (式中, $R'$ 在每次出现时独立地为氢原子或碳原子数 $1\sim 4$ 的烃基)中的一种以上构成,

[0049]  $X^2$ 为碳原子数 $1\sim 40$ 的烃基,

[0050]  $R$ 为可以具有取代基的碳原子数 $6$ 以上 $40$ 以下的脂肪族烃基,

[0051]  $n$ 为 $1\sim 3$ 。]

[0052] [项8]如项7所述的拨液性纤维的制造方法,其中, $X$ 为以下式: $-X^1-$ 或 $-X^1-X^2-$

$X^1$ —所示的基团。

[0053] [式— $X^1$ —、— $X^1-X^2-X^1$ —中，

[0054]  $X^1$ 在每次出现时独立地为—O—、—NR'—、—C(=O)—NR'—、—NR'—C(=O)—或—NR'—C(=O)—NR'—(R'为氢原子或碳原子数1~4的烃基)， $X^2$ 为碳原子数1~40的烃基。]

[0055] [项9]如项1~6中任一项所述的拨液性纤维的制造方法，其中，上述拨液性化合物是在母材化合物上修饰有以下式：—X— $R_n$ 所示的基团的化合物，

[0056] 上述母材化合物为选自单糖类、多糖类、醇、多元醇、羧酸、多元羧酸及其衍生物中的一种以上。

[0057] [式—X— $R_n$ 中，

[0058] X为价键或1+n价的基团，

[0059] R在每次出现时独立地为可以具有取代基的碳原子数6以上40以下的脂肪族烃基，

[0060] n为1~3。]

[0061] [项10]如项9所述的拨液性纤维的制造方法，其中，上述母材化合物为选自淀粉、纤维素、凝胶多糖、普鲁兰多糖、卡拉胶、瓜尔胶、甲壳素、壳聚糖、刺槐豆胶、κ-卡拉胶、ι-卡拉胶、异麦芽糊精、黄原胶、结冷胶、罗望子胶、环链淀粉、葡萄糖、蔗糖、甘露醇、山梨糖醇、脱水山梨糖醇、麦芽糖醇、斯替维昔、糊精、环糊精、甘油、聚甘油、薄荷醇、木糖醇、三氯蔗糖、果糖、麦芽糖、海藻糖、乳果寡糖、赤藓糖醇、香草醛、胆固醇、葡糖胺、儿茶素、花色苷、槲皮素、柠檬酸、苹果酸、葡糖酸、藻酸、丁酸、乳酸、酒石酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、富马酸、马来酸、绿原酸、醛糖酸(aldonic acid)、糖醛酸(uronic acid)、醛糖二酸、植酸、抗坏血酸及其衍生物中的一种以上。

[0062] [项11]如项9或10所述的拨液性纤维的制造方法，其中，上述母材化合物为甘油聚合物或柠檬酸聚合物。

[0063] [项12]如项9~11中任一项所述的拨液性纤维的制造方法，其中，上述母材化合物具有羟基，

[0064] 上述羟基在上述拨液性化合物中形成以下式所示的基团：

[0065] —O—、

[0066] —O—C(=O)—、

[0067] —O—C(=O)—NR'—、或

[0068] —O—C=S—NR'—。

[0069] [式中，R'为氢原子或碳原子数1~4的烃基。]

[0070] [项13]如项9~12中任一项所述的拨液性纤维的制造方法，其中，上述母材化合物具有羧基，

[0071] 上述羧基在上述拨液性化合物中形成以下式所示的基团：

[0072] —C(=O)—、

[0073] —C(=O)—O—、

[0074] —C(=O)—NR'—、或

[0075] —C(=O)—S—。

[0076] [式中，R'为氢原子或碳原子数1~4的烃基。]

[0077] [项14]如项1~6中任一项所述的拨液性纤维的制造方法,其中,上述拨液性化合物为以下式: $A(-X-R_n)_m$ 所示的化合物。

[0078] [式 $A(-X-R_n)_m$ 中,

[0079] A为从可以具有取代基的芳香环或含氮杂环去除了m个氢原子的m价的基团,

[0080] X在每次出现时独立地为价键或 $1+n$ 价的基团,

[0081] R在每次出现时独立地为可以具有取代基的碳原子数6以上40以下的脂肪族烷基,

[0082] n在每次出现时独立地为1以上3以下,

[0083] m为1以上6以下。]

[0084] [项15]如项1~6中任一项所述的拨液性纤维的制造方法,其中,上述拨液性化合物为将以下式: $A(-X-R_n)_m$ 所示的化合物通过A所具有的取代基聚合而得到的化合物。

[0085] [式 $A(-X-R_n)_m$ 中,

[0086] A为从可以具有取代基的芳香环或含氮杂环去除了m个氢原子的m价的基团,

[0087] X在每次出现时独立地为价键或 $1+n$ 价的基团,

[0088] R在每次出现时独立地为可以具有取代基的碳原子数6以上40以下的脂肪族烷基,

[0089] n在每次出现时独立地为1以上3以下,

[0090] m为1以上6以下。]

[0091] [项16]如项14或15所述的拨液性纤维的制造方法,其中,X为以下式: $-X^1-$ 或 $-X^1-X^2-X^1-$ 所示的基团。

[0092] [式 $-X^1-$ 、 $-X^1-X^2-X^1-$ 中,

[0093]  $X^1$ 在每次出现时独立地为:

[0094] 价键、

[0095]  $-O-$ 、

[0096]  $-O-C(=O)-$ 、

[0097]  $-O-C(=O)-O-$ 、

[0098]  $-O-C(=O)-NR'-$ 、

[0099]  $-NR'-$ 、

[0100]  $-NR'-C(=O)-$ 、

[0101]  $-NR'-C(=O)-O-$ 、

[0102]  $-NR'-C(=O)-NR'-$ 、

[0103]  $-C(=O)-$ 、

[0104]  $-C(=O)-O-$ 、

[0105]  $-C(=O)-NR'-$ 、

[0106]  $-C(OR')R'-$ 、或

[0107]  $-C(OR')(-)_2$ 、

[0108] ( $R'$ 在每次出现时独立地为氢原子或碳原子数1~4的烷基)

[0109]  $X^2$ 为碳原子数1~40的烷基。]

[0110] [项17]如项1~6中任一项所述的拨液性纤维的制造方法,其中,上述拨液性化合物为含异氰酸酯基化合物与异氰酸酯反应性化合物的反应产物。

[0111] [项18]如项1~6中任一项所述的拨液性纤维的制造方法,其中,上述拨液性化合

物具有聚硅氧烷基。

[0112] [项19]如项18所述的拨液性纤维的制造方法,其中,上述拨液性化合物在侧链具有上述聚硅氧烷基。

[0113] [项20]如项1~6中任一项所述的拨液制纤维的制造方法,其中,上述拨液性化合物是具有胺骨架和一个以上的以下式: $-X^N-R_n$ 所示的含脂肪族烃的基团、并且至少一个上述含脂肪族烃的基团与上述胺骨架所具有的氮原子键合的胺修饰体。

[0114] [式 $-X^N-R_n$ 中,

[0115]  $X^N$ 为价键或 $1+n$ 价的基团,

[0116] R在每次出现时独立地为可以具有取代基的碳原子数6以上40以下的脂肪族烃基,

[0117] n为1以上3以下的整数。]

[0118] [项21]如项20所述的拨剂,其中,上述胺骨架由1~3价的氨基、以及可以被氧原子和/或硫原子隔开的链状饱和脂肪族烃基或芳香族烃基构成。

[0119] [项22]如项1~21中任一项所述的拨液性纤维的制造方法,其中,上述纤维为聚酯或聚酯混纺纤维。

[0120] [项23]如项1~22中任一项所述的拨液性纤维的制造方法,其中,对上述纤维基材进行处理的处理剂中的水浓度为 $0.001\text{mol/L}$ 以下。

[0121] [项24]一种含有项1~21中任一项所定义的拨液性化合物和超临界二氧化碳的组合物。

[0122] [项25]一种含有项1~21中任一项所定义的拨液性化合物和超临界二氧化碳的拨剂。

[0123] [项26]一种利用含有项1~21中任一项所定义的拨液性化合物的组合物或拨剂进行了拨水处理的纤维。

[0124] 发明效果

[0125] 根据本发明的拨液性纤维的制造方法,即使降低水和/或表面活性剂的量,优选即使不使用水和/或表面活性剂,也能够使用各种拨液性化合物对纤维赋予拨液性。

## 具体实施方式

[0126] <术语的定义>

[0127] 在本说明书中使用时,“n价的基团”意指具有n个价键的基团、即形成n个键的基团。另外,“n价的有机基团”意指含碳的n价基团。作为这样的有机基团,没有特别限定,可以是烃基或其衍生物。所谓烃基的衍生物,是指在烃基的末端或分子链中具有1个或1个以上的N、O、S、Si、酰胺基、磺酰基、硅氧烷基、羰基、羧基等的基团。

[0128] 在本说明书中使用时,“烃基”是含碳和氢的基团,是指从烃脱离了氢原子的基团。作为该烃基,没有特别限定,可以列举 $C_{1-20}$ 烃基、例如脂肪族烃基、芳香族烃基等。上述“脂肪族烃基”可以为直链状、支链状或环状的任一种,也可以为饱和或不饱和的任一种。另外,烃基可以包含1个或1个以上的环结构。烃基也可以被1个或1个以上的取代基取代。

[0129] 在本说明书中,不管是否明确记载了“在每次出现时独立地”、“彼此分别独立地”、“分别独立地”或与其同样的表述,除非另外声明其例外,在定义了化学结构中可能多次出现的术语(符号)时,在每次出现时均独立地适用该定义。

[0130] <拨剂>

[0131] 本发明的拨剂是能够对纤维基材赋予拨液性的物质,能够发挥选自拨水剂、拨油剂、耐油剂和耐水剂中的至少一种的功能。根据本发明,即使减少拨剂中的水和/或表面活性剂的量,也能够良好地对纤维基材赋予拨液性,因而从工业上的观点和/或环境保护上的观点出发是有利的。

[0132] 本发明的拨剂含有拨液性化合物。本发明的拨剂可以单独为拨液性化合物。本发明的拨剂也可以除了含有拨液性化合物以外,还含有作为处理介质的超临界二氧化碳和/或其它成分。

[0133] 本发明的拨剂可以不含有选自具有碳原子数8以上的氟代烷基的化合物、具有碳原子数8以上的全氟烷基的化合物、具有碳原子数4以上的氟代烷基的化合物、具有碳原子数4以上的全氟烷基的化合物、具有全氟烷基的化合物、具有氟代烷基的化合物和具有氟原子的化合物中的任一种。本发明的拨剂即使不含这些氟化合物,也能够对基材赋予拨液性。

[0134] (拨液性化合物)

[0135] 本发明的拨液性化合物能够附着在纤维基材上从而对纤维基材赋予拨液性。

[0136] 拨液性化合物的水接触角可以为 $35^{\circ}$ 以上、 $40^{\circ}$ 以上、 $45^{\circ}$ 以上、 $50^{\circ}$ 以上、 $55^{\circ}$ 以上、 $65^{\circ}$ 以上、 $75^{\circ}$ 以上、 $85^{\circ}$ 以上、 $90^{\circ}$ 以上或 $100^{\circ}$ 以上。拨液性化合物的水接触角可以为 $160^{\circ}$ 以下、 $140^{\circ}$ 以下、 $130^{\circ}$ 以下、 $120^{\circ}$ 以下、 $110^{\circ}$ 以下、 $100^{\circ}$ 以下或 $90^{\circ}$ 以下。通过拨液性化合物具有上述的下限以上的水接触角,能够很好地对纤维基材赋予拨液性(特别是拨水性)。所谓水接触角,如实施例所示,是指对拨液性化合物的旋涂膜的静态接触角,通过在旋涂膜上滴加 $2\mu\text{L}$ 的水,并测定滴落1秒后的接触角而得到。

[0137] 拨液性化合物的溶解度参数(SP值)可以为6以上、7以上、7.5以上、8以上、8.5以上、9以上、9.5以上、10以上、10.5以上、11以上、11.5以上或12以上,优选为8以上、更优选为9以上。拨液性化合物的溶解度参数(SP值)可以为18以下、16以下、15.5以下、15以下、14.5以下、14以下、13.5以下、13以下、12.5以下、12以下、11.5以下或11以下,优选为14以下、更优选为12以下。溶解度参数由内聚能除以摩尔分子容积而得到的内聚能密度的平方根定义。

[0138] 拨液性化合物对于超临界二氧化碳(25MPa、 $120^{\circ}\text{C}$ )的溶解量可以为 $0.001\text{mg/mL}$ 以上、 $0.005\text{mg/mL}$ 以上、 $0.01\text{mg/mL}$ 以上、 $0.05\text{mg/mL}$ 以上、 $0.1\text{mg/mL}$ 以上、 $0.5\text{mg/mL}$ 以上或 $1\text{mg/mL}$ 以上,优选为 $0.005\text{mg/mL}$ 以上、更优选为 $0.01\text{mg/mL}$ 以上。拨液性化合物对于超临界二氧化碳(25MPa、 $120^{\circ}\text{C}$ )的溶解量可以为 $50\text{mg/mL}$ 以下、 $10\text{mg/mL}$ 以下、 $5\text{mg/mL}$ 以下、 $1\text{mg/mL}$ 以下、 $0.5\text{mg/mL}$ 以下或 $0.1\text{mg/mL}$ 以下,优选为 $5\text{mg/mL}$ 以下、更优选为 $1\text{mg/mL}$ 以下。

[0139] 拨液性化合物的吸尘率可以为40%以上、50%以上、60%以上、70%以上、80%以上或90%以上,优选为50%以上、更优选为80%以上、特别优选为90%以上。在此,所谓吸尘率,是纤维上所附着的拨液性化合物的重量除以在处理过程中溶解于超临界二氧化碳的拨液性化合物的重量再乘以100而得到的百分率。

[0140] 拨液性化合物的熔点可以为 $60^{\circ}\text{C}$ 以上、 $80^{\circ}\text{C}$ 以上、 $100^{\circ}\text{C}$ 以上、 $110^{\circ}\text{C}$ 以上、 $120^{\circ}\text{C}$ 以上、 $130^{\circ}\text{C}$ 以上、 $140^{\circ}\text{C}$ 以上或 $150^{\circ}\text{C}$ 以上,优选拨液性化合物的熔点高于处理温度。

[0141] 作为拨液性化合物的示例,没有限定,可以例示以下详细说明书的丙烯酸聚合物型拨液性化合物、母材修饰型拨液性化合物、环修饰型拨液性化合物、异氰酸酯系拨液性化合

物、含聚硅氧烷基的拨液性化合物等。拨液性化合物可以为多种(例如2种或3种)拨液性化合物的组合。

[0142] 在本发明中,拨液性化合物优选具有可以具有取代基的碳原子数6以上40以下的一价烃基。烃基可以为芳香族烃基或脂肪族烃基,优选为脂肪族烃基,更优选为脂肪族烃基、特别是饱和的脂肪族烃基(烷基)。烃基可以为环状、直链状、支链状,优选为直链状。烃基的碳原子数可以为6以上、8以上、10以上、12以上、14以上、16以上或18以上,优选为10以上,更优选为12以上。烃基的碳原子数可以为40以下、35以下、30以下、25以下、20以下、15以下或10以下,优选为30以下,更优选为25以下。其中,在此所说的可以具有取代基的碳原子数6以上40以下的一价烃基可以相当于以下说明的R。

[0143] 本发明中的可以具有取代基的碳原子数6以上40以下的烃基可以为具有取代基的烃基,但也可以为无取代的烃基。在此,作为取代基的例子,可以列举 $-OR'$ 、 $-N(R')_2$ 、 $-COOR'$ 和卤原子等(式中, $R'$ 在每次出现时独立地为氢原子或碳原子数1~4的烃基)。取代基可以具有活泼氢,也可以不具有。取代基数可以为6个以下、5个以下、4个以下、3个以下、2个以下、1个以下或0。在具有取代基的烃基中,碳原子的量相对于碳原子和杂原子的合计量可以为70mol%以上、80mol%以上、90mol%以上、95mol%以上或99mol%以上,优选为75mol%以上。在具有取代基的烃基中,碳原子的量相对于碳原子和杂原子的合计量可以为95mol%以下、90mol%以下、85mol%以下或80mol%以下。例如,碳原子数6以上40以下的基团可以(例如在末端以外)具有1~3个(例如1个) $-OR'$ (特别是 $-OH$ )作为取代基。

[0144] 拨液性化合物在每一个分子中可以具有2个以上、5个以上、10个以上、25个以上、50个以上、75个以上、100个以上、300个以上或500个以上的烃基,优选具有10个以上的烃基。拨液性化合物在每一个分子中可以具有1000个以下、500个以下、300个以下、100个以下、75个以下或50个以下的烃基。

[0145] 可以具有取代基的碳原子数6以上40以下的烃基(特别是脂肪族烃基)的量在拨液性化合物中可以为1重量%以上、3重量%以上、5重量%以上、10重量%以上、20重量%以上或30重量%以上,优选为5重量%以上。可以具有取代基的碳原子数6以上40以下的烃基(特别是脂肪族烃基)的量在拨液性化合物中可以为80重量%以下、70重量%以下、60重量%以下、50重量%以下、40重量%以下、30重量%以下或25重量%以下,优选为70重量%以下。

[0146] 本发明中的拨液性化合物也可以不具有选自碳原子数8以上的氟代烷基、碳原子数8以上的全氟烷基、碳原子数4以上的氟代烷基、碳原子数4以上的全氟烷基、全氟烷基、氟代烷基和氟原子中的任一种。拨液性化合物即使不含这些含氟基,也能够对基材赋予拨液性。

[0147] 本发明中的拨液性化合物优选具有以下式: $-X-R_n$ 所示的基团。

[0148] [式 $-X-R_n$ 中,

[0149] X为价键或 $1+n$ 价的基团,

[0150] R在每次出现时独立地为可以具有取代基的碳原子数6以上40以下的脂肪族烃基,

[0151] n为1以上3以下。]

[0152] 通过拨液性化合物具有该基团,能够很好地对纤维基材赋予拨液性。

[0153] [X]

[0154] X为价键或 $1+n$ 价的基团。n可以为1~3、2~3、1~2、1、2或3。

[0155] X的分子量可以为3000以下、2500以下、2000以下、1500以下、1000以下、750以下或500以下。X的分子量可以为10以上、50以上、100以上、200以上、300以上、500以上或750以上。

[0156] X可以为由选自 $X^1$ 和 $X^2$ 中的一种以上构成的 $1+n$ 价的基团。其中, $X^1$ 由选自价键、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-NR'-$ 、 $-C(OR')R'-$ 和 $-C(OR')(-)_2$ (式中, $R'$ 在每次出现时独立地为氢原子或碳原子数1~4的烃基)中的一种以上构成, $X^2$ 为碳原子数1~40的烃基。其中,在本说明书中,记作X的基团的右侧与R键合。

[0157] [ $X^1$ ]

[0158]  $X^1$ 为非烃连接基。

[0159]  $X^1$ 为价键或二价以上的基团。 $X^1$ 的价数可以为2~4、2~3或2。优选 $X^1$ 不只为价键。

[0160]  $X^1$ 的分子量可以为2000以下、1500以下、1000以下、750以下或500以下。 $X^1$ 的分子量可以为10以上、50以上、100以上、200以上、300以上或500以上。

[0161]  $X^1$ 由选自 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-NR'-$ 、 $-$

[0162]  $C(OR')R'-$ 和 $-C(OR')(-)_2$ (式中, $R'$ 在每次出现时独立地为氢原子或碳原子数1~4的烃基)中的一种以上构成。作为 $X^1$ 的例子,可以列举:

[0163] 价键、

[0164]  $-O-$ 、

[0165]  $-O-C(=O)-$ 、

[0166]  $-O-C(=O)-O-$ 、

[0167]  $-O-C(=O)-NR'-$ 、

[0168]  $-NR'-$ 、

[0169]  $-NR'-C(=O)-$ 、

[0170]  $-NR'-C(=O)-O-$ 、

[0171]  $-NR'-C(=O)-NR'-$ 、

[0172]  $-C(=O)-$ 、

[0173]  $-C(=O)-O-$ 、

[0174]  $-C(=O)-NR'-$ 、

[0175]  $-SO_2-$ 、

[0176]  $-SO_2NR'-$ 、

[0177]  $-C(OR')R'-$ 、

[0178]  $-C(OR')(-)_2$ 等。

[0179] (式中, $R'$ 在每次出现时独立地为氢原子或碳原子数1~4的烃基。)

[0180] [ $X^2$ ]

[0181]  $X^2$ 是烃的连接基,为碳原子数1~40的烃基。

[0182]  $X^2$ 为二价以上的基团。 $X^2$ 的价数可以为例如2~4、2~3或2。

[0183]  $X^2$ 的碳原子数可以为1以上、2以上、3以上、4以上、6以上、8以上、10以上、12以上、14以上、16以上或18以上。 $X^2$ 的碳原子数可以为40以下、35以下、30以下、25以下、20以下、15以下、10以下或5以下。

[0184]  $X^2$ 可以为环状、支链或直链的烃基。 $X^2$ 可以为芳香族烃基或脂肪族烃基,例如可以

为脂肪族烃基(例如饱和的脂肪族烃基)。

[0185] 作为 $X^2$ 的例子,可以列举:

[0186]  $-(CH_2)_p-$  (p为1~40、例如1~10)、

[0187] 碳原子数1~40、例如1~10的具有不饱和键的直链状烃基、

[0188] 碳原子数1~40、例如1~10的具有分支结构的烃基、

[0189]  $-(CH_2)_q-C_6H_4-(CH_2)_r-$  (q和r分别独立地为0~40、例如1~10,  $-C_6H_4-$ 为亚苯基)等。

[0190] [X的例子]

[0191] 对X的例子进行说明。其中,在下文中, $R'$ 在每次出现时独立地为氢原子或碳原子数1~4的烃基。

[0192] 作为X的优选例,可以列举 $-X^1-$ 或 $-X^1-X^2-X^1-$ 。

[0193] X优选为 $-X^1-$ 或 $-X^1-X^2-X^1-$ 所示的基团。

[0194] [式中,

[0195]  $X^1$ 在每次出现时独立地为:

[0196] 价键、

[0197]  $-O-$ 、

[0198]  $-O-C(=O)-$ 、

[0199]  $-O-C(=O)-O-$ 、

[0200]  $-O-C(=O)-NR'-$ 、

[0201]  $-NR'-$ 、

[0202]  $-NR'-C(=O)-$ 、

[0203]  $-NR'-C(=O)-O-$ 、

[0204]  $-NR'-C(=O)-NR'-$ 、

[0205]  $-C(=O)-$ 、

[0206]  $-C(=O)-O-$ 、

[0207]  $-C(=O)-NR'-$ 、

[0208]  $-SO_2-$ 、

[0209]  $-SO_2NR'-$ 、

[0210]  $-C(OR')R'-$ 、或

[0211]  $-C(OR')(-)_2$ 所示的基团,

[0212] (式中, $R'$ 在每次出现时独立地为氢原子或碳原子数1~4的烃基。)

[0213]  $X^2$ 为碳原子数1~40的烃基。]

[0214] X可以具有酰胺基、脲基或氨基酯基。作为这样的X的具体例,可以列举:

[0215]  $-O-C(=O)-NR'-$ 、

[0216]  $-NR'-C(=O)-$ 、

[0217]  $-NR'-C(=O)-O-$ 、

[0218]  $-NR'-C(=O)-NR'-$ 、

[0219]  $-C(=O)-NR'-$ 等。

[0220] 作为X的例子,在X为二价时,可以列举 $-X^1-$ 、 $-X^1-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-$

$X^1 -$ 、 $-X^1 - C(=0) -$  $X^1 -$ 、 $-X^1 - X^2 -$ 、 $-X^1 - X^2 - X^1 -$ 、 $-X^1 - X^2 - X^1 - C(=0) -$ 、 $-X^1 - X^2 - C(=0) - X^1 -$ 、 $-X^1 - X^2 - X^1 - C(=0) - X^1 -$ 、 $-X^1 - X^2 - X^1 - X^2 -$ 等。

[0221] 作为X的例子,在X为三价时,可以列举 $-X^1(-)_2$ 、 $-X^1 - X^1(-)_2$ 、 $-X^1 - X^2(-X^1 -)_2$ 、 $-X^2(-X^1 -)_2$ 、 $-X^2(-X^1 - C(=0) -)_2$ 、 $-X^2(-C(=0) - X^1 -)_2$ 、 $-X^2(-X^1 - C(=0) - X^1 -)_2$ 、 $-X^2(-X^1 - X^2 -)_2$ 、 $-X^2(-X^1 - X^2 - X^1 -)_2$ 、 $-X^2(-X^1 - X^2 - X^1 - C(=0) -)_2$ 、 $-X^2(-X^1 - X^2 - C(=0) - X^1 -)_2$ 、 $-X^2(-X^1 - X^2 - X^1 - C(=0) - X^1 -)_2$ 、 $-X^2(-X^1 - X^2 - X^1 - X^2 -)_2$ 等。

[0222] 作为X的例子,在X为四价时,可以列举 $-X^1 - X^2(-X^1 -)_3$ 、 $-X^2(-X^1 -)_3$ 、 $-X^2(-X^1 - C(=0) -)_3$ 、 $-X^2(-C(=0) - X^1 -)_3$ 、 $-X^2(-X^1 - C(=0) - X^1 -)_3$ 、 $-X^2(-X^1 - X^2 -)_3$ 、 $-X^2(-X^1 - X^2 - X^1 -)_3$ 、 $-X^2(-X^1 - X^2 - X^1 - C(=0) -)_3$ 、 $-X^2(-X^1 - X^2 - C(=0) - X^1 -)_3$ 、 $-X^2(-X^1 - X^2 - X^1 - C(=0) - X^1 -)_3$ 、 $-X^2(-X^1 - X^2 - X^1 - X^2 -)_3$ 等。

[0223] 作为X的具体例,在X为二价时,可以列举 $-0 -$ 、 $-0 - C(=0) -$ 、 $-0 - C(=0) - 0 -$ 、 $-0 - C(=0) - NR' -$ 、 $-0 - X^2 - S(=0)_2 - NR' -$ 、 $-0 - X^2 - NR' -$ 、 $-0 - X^2 - NR' - S(=0)_2 -$ 、 $-0 - X^2 - NR' - C(=0) -$ 、 $-0 - X^2 - NR' - C(=0) - 0 -$ 、 $-0 - X^2 - NR' - C(=0) - NR' -$ 、 $-0 - X^2 - NR' - X^2 -$ 、 $-0 - X^2 - 0 -$ 、 $-0 - X^2 - 0 - C(=0) -$ 、 $-0 - X^2 - 0 - C(=0) - NR' -$ 、 $-0 - X^2 - C(=0) - 0 -$ 、 $-0 - X^2 - C(=0) - NR' -$ 、 $-0 - X^2 - 0 - X^2 -$ 、 $-0 - X^2 -$ 、 $-NR' -$ 、 $-NR' - C(=0) -$ 、 $-NR' - C(=0) - 0 -$ 、 $-NR' - C(=0) - NR' -$ 、 $-NR' - X^2 - S(=0)_2 - NR' -$ 、 $-NR' - X^2 - NR' -$ 、 $-NR' - X^2 - NR' - S(=0)_2 -$ 、 $-NR' - X^2 - NR' - C(=0) -$ 、 $-NR' - X^2 - NR' - C(=0) - 0 -$ 、 $-NR' - X^2 - NR' - C(=0) - NR' -$ 、 $-NR' - X^2 - NR' - X^2 -$ 、 $-NR' - X^2 - 0 -$ 、 $-NR' - X^2 - 0 - C(=0) -$ 、 $-NR' - X^2 - 0 - C(=0) - NR' -$ 、 $-NR' - X^2 - 0 - X^2 -$ 、 $-NR' - X^2 - C(=0) - 0 -$ 、 $-NR' - X^2 - C(=0) - NR' -$ 、 $-NR' - X^2 -$ 、 $-C(=0) -$ 、 $-C(=0) - 0 -$ 、 $-C(=0) - NR' -$ 、 $-C(=0) - S -$ 、 $-SO_2 -$ 、 $-SO_2 NR' -$ 、 $-C(OR')(R')(-)$ 等。

[0224] 作为X的具体例,在X为三价时,可以列举 $-X^2(-0 -)_2 -$ 、 $-X^2(-0 - C(=0) -)_2 -$ 、 $-X^2(-0 - C(=0) - 0 -)_2 -$ 、 $-X^2(-0 - C(=0) - NR' -)_2 -$ 、 $-X^2(-0 - X^2 - S(=0)_2 - NR' -)_2 -$ 、 $-X^2(-0 - X^2 - NR' -)_2 -$ 、 $-X^2(-0 - X^2 - NR' - S(=0)_2 -)_2 -$ 、 $-X^2(-0 - X^2 - NR' - C(=0) -)_2 -$ 、 $-X^2(-0 - X^2 - NR' - C(=0) - 0 -)_2 -$ 、 $-X^2(-0 - X^2 - NR' - C(=0) - NR' -)_2 -$ 、 $-X^2(-0 - X^2 - NR' - X^2 -)_2 -$ 、 $-X^2(-0 - X^2 - 0 -)_2 -$ 、 $-X^2(-0 - X^2 - 0 - C(=0) -)_2 -$ 、 $-X^2(-0 - X^2 - 0 - C(=0) - NR' -)_2 -$ 、 $-X^2(-0 - X^2 - C(=0) - 0 -)_2 -$ 、 $-X^2(-0 - X^2 - C(=0) - NR' -)_2 -$ 、 $-X^2(-0 - X^2 - 0 - X^2 -)_2 -$ 、 $-X^2(-0 - X^2 -)_2 -$ 、 $-X^2(-NR' -)_2 -$ 、 $-X^2(-NR' - C(=0) -)_2 -$ 、 $-X^2(-NR' - C(=0) - 0 -)_2 -$ 、 $-X^2(-NR' - C(=0) - NR' -)_2 -$ 、 $-X^2(-NR' - X^2 - S(=0)_2 - NR' -)_2 -$ 、 $-X^2(-NR' - X^2 - NR' -)_2 -$ 、 $-X^2(-NR' - X^2 - NR' - S(=0)_2 -)_2 -$ 、 $-X^2(-NR' - X^2 - NR' - C(=0) -)_2 -$ 、 $-X^2(-NR' - X^2 - NR' - C(=0) - 0 -)_2 -$ 、 $-X^2(-NR' - X^2 - NR' - C(=0) - NR' -)_2 -$ 、 $-X^2(-NR' - X^2 - NR' - X^2 -)_2 -$ 、 $-X^2(-NR' - X^2 - 0 -)_2 -$ 、 $-X^2(-NR' - X^2 - 0 - C(=0) -)_2 -$ 、 $-X^2(-NR' - X^2 - 0 - C(=0) - NR' -)_2 -$ 、 $-X^2(-NR' - X^2 - 0 - X^2 -)_2 -$ 、 $-X^2(-NR' - X^2 - C(=0) - 0 -)_2 -$ 、 $-X^2(-NR' - X^2 - C(=0) - NR' -)_2 -$ 、 $-X^2(-NR' - X^2 -)_2 -$ 、 $-X^2(-C(=0) - 0 -)_2 -$ 、 $-X^2(-C(=0) - NR' -)_2 -$ 、 $-X^2(-C(=0) - S -)_2 -$ 、 $-X^2(-SO_2 -)_2 -$ 、 $-X^2(-SO_2 NR' -)_2 -$ 、 $-X^2(-C(OR')(R')(-))_2 -$ 、 $-C(OR')$

(一)<sub>2</sub>等。

[0225] 作为X的具体例,在X为四价时,可以列举 $-X^2(-O-)_3-$ 、 $-X^2(-O-C(=O)-)_3-$ 、 $-X^2(-O-C(=O)-O-)_3-$ 、 $-X^2(-O-C(=O)-NR'-)_3-$ 、 $-X^2(-O-X^2-S(=O)_2-NR'-)_3-$ 、 $-X^2(-O-X^2-NR'-)_3-$ 、 $-X^2(-O-X^2-NR'-S(=O)_2-)_3-$ 、 $-X^2(-O-X^2-NR'-C(=O)-)_3-$ 、 $-X^2(-O-X^2-NR'-C(=O)-O-)_3-$ 、 $-X^2(-O-X^2-NR'-C(=O)-NR'-)_3-$ 、 $-X^2(-O-X^2-NR'-X^2-)_3-$ 、 $-X^2(-O-X^2-O-)_3-$ 、 $-X^2(-O-X^2-O-C(=O)-)_3-$ 、 $-X^2(-O-X^2-O-C(=O)-NR'-)_3-$ 、 $-X^2(-O-X^2-C(=O)-O-)_3-$ 、 $-X^2(-O-X^2-C(=O)-NR'-)_3-$ 、 $-X^2(-O-X^2-O-X^2-)_3-$ 、 $-X^2(-O-X^2-)_3-$ 、 $-X^2(-NR'-)_3-$ 、 $-X^2(-NR'-C(=O)-)_3-$ 、 $-X^2(-NR'-C(=O)-O-)_3-$ 、 $-X^2(-NR'-C(=O)-NR'-)_3-$ 、 $-X^2(-NR'-X^2-S(=O)_2-NR'-)_3-$ 、 $-X^2(-NR'-X^2-NR'-)_3-$ 、 $-X^2(-NR'-X^2-NR'-S(=O)_2-)_3-$ 、 $-X^2(-NR'-X^2-NR'-C(=O)-)_3-$ 、 $-X^2(-NR'-X^2-NR'-C(=O)-O-)_3-$ 、 $-X^2(-NR'-X^2-NR'-C(=O)-NR'-)_3-$ 、 $-X^2(-NR'-X^2-NR'-X^2-)_3-$ 、 $-X^2(-NR'-X^2-O-)_3-$ 、 $-X^2(-NR'-X^2-O-C(=O)-)_3-$ 、 $-X^2(-NR'-X^2-O-C(=O)-NR'-)_3-$ 、 $-X^2(-NR'-X^2-O-X^2-)_3-$ 、 $-X^2(-NR'-X^2-C(=O)-O-)_3-$ 、 $-X^2(-NR'-X^2-C(=O)-NR'-)_3-$ 、 $-X^2(-NR'-X^2-)_3-$ 、 $-X^2(-C(=O)-)_3-$ 、 $-X^2(-C(=O)-O-)_3-$ 、 $-X^2(-C(=O)-NR'-)_3-$ 、 $-X^2(-C(=O)-S-)_3-$ 、 $-X^2(-SO_2-)_3-$ 、 $-X^2(-SO_2NR'-)_3-$ 、 $-X^2(-C(OR')(R'))_3-$ 等。

[0226] [R]

[0227] R为可以具有取代基的碳原子数6以上40以下的一价脂肪族烃基。R可以为环状、支链状、直链状,优选为支链状或直链状,更优选为直链状。R优选为可以具有取代基的饱和脂肪族烃基(烷基)。

[0228] R的碳原子数可以为6以上、8以上、10以上、12以上、14以上、16以上或18以上,优选为10以上,更优选为12以上。R的碳原子数可以为40以下、35以下、30以下、25以下、20以下、15以下或10以下,优选为30以下,更优选为25以下。

[0229] [丙烯酸聚合物型拨液性化合物]

[0230] 拨液性化合物可以为丙烯酸聚合物(丙烯酸聚合物型拨液性化合物)。丙烯酸聚合物型拨液性化合物包含源自以下所示的烃系单体的重复单元。还可以包含源自交联性单体、卤代烯烃单体和/或其它单体的重复单元。

[0231] (烃系单体)

[0232] 丙烯酸聚合物型拨液性化合物可以是具有源自以下式: $CH_2=C(-Q)-C(=O)-X-R_n$ 所示的烃系单体的重复单元的聚合物。

[0233] [式 $CH_2=C(-Q)-C(=O)-X-R_n$ 中,

[0234] Q为氢原子、一价的有机基团或卤原子,

[0235] X为由选自 $X^1$ 和 $X^2$ 中的一种以上构成的1+n价的基团,

[0236] 其中, $X^1$ 由选自价键、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-NR'-$ 、 $-C(OR')R'-$ 和 $-C(OR')(-)_2$ (式中, $R'$ 在每次出现时独立地为氢原子或碳原子数1~4的烃基)中的一种以上构成,

[0237]  $X^2$ 为碳原子数1~40的烃基,

[0238] R为可以具有取代基的碳原子数6以上40以下的脂肪族烃基,

[0239] n为1~3。]

[0240] 并且,可以将烃系单体本身用作拨液性化合物。

[0241] 对于X、R和n的说明沿用上述的(拨液性化合物)中的说明。

[0242] 特别是在丙烯酸聚合物型拨液性化合物中,X可以为以下式: $-X^1-$ 或 $-X^1-X^2-X^1-$ 所示的基团。

[0243] [式 $-X^1-$ 、 $-X^1-X^2-X^1-$ 中,

[0244]  $X^1$ 在每次出现时独立地为 $-O-$ 、 $-NR'-$ 、 $-C(=O)-NR'-$ 、 $-NR'-C(=O)-$ 或 $-NR'-C(=O)-NR'-$ ( $R'$ 为氢原子或碳原子数1~4的烃基), $X^2$ 为碳原子数1~40的烃基。]

[0245] Q为氢原子、一价的有机基团或卤原子。作为一价的有机基团的例子,可以列举氰基、碳原子数1~6的脂肪族烃基(例如烷基、烯基等)和碳原子数5~12的芳香族基团等。作为卤原子的例子,可以列举氟、氯、溴、碘等。Q可以为氢原子、卤原子、甲基、氰基、取代或非取代的苄基、取代或非取代的苯基,例如为氢原子、甲基、氯原子、溴原子、碘原子、氰基,优选为氢原子、甲基、氯原子,特别是氢原子或甲基。

[0246] 从拨液性的观点出发,烃系单体可以包含X中具有酰胺基、脲基或氨基酯基的烃系单体。烃系单体也可以为具有酰胺基、脲基或氨基酯基的烃系单体与不具有酰胺基、脲基或氨基酯基的烃系单体的组合。

[0247] 烃系单体可以仅为含非环状烃基的单体,也可以包含含环状烃基的单体。含环状烃基的单体为具有环状烃基的单体,可以为具有一个烯属不饱和双键和环状烃基的单体。

[0248] 含环状烃基的单体优选作为烯属不饱和双键具有(甲基)丙烯酸基,例如,作为烯属不饱和双键,可以具有(甲基)丙烯酸酯基或(甲基)丙烯酰胺基。

[0249] 环状烃基可以为脂环族或芳香族,优选为脂环族。环状烃基可以饱和或不饱和,优选饱和。环状烃基可以为单环基、多环基、桥环基,优选为桥环基。环状烃基可以具有链状基团(例如直链状或支链状的烃基)。

[0250] 环状烃基的碳原子数可以为4以上、6以上或8以上,可以为30以下、26以下、22以下、18以下或14以下。

[0251] 作为环状烃基的具体例,可以列举环己基、叔丁基环己基、金刚烷基、2-甲基-2-金刚烷基、2-乙基-2-金刚烷基、冰片基、异冰片基、降冰片基、二环戊基、二环戊烯基、苄基、苯基、萘基、2-叔丁基苯基、从这些基团去掉了1个以上氢原子的残基(例如亚环己基、亚金刚烷基、亚苯基、亚萘基等)和作为它们的取代体的基团等。

[0252] 作为含环状烃基的单体的具体例,可以列举环己基(甲基)丙烯酸酯、叔丁基环己基(甲基)丙烯酸酯、苄基(甲基)丙烯酸酯、异冰片基(甲基)丙烯酸酯、二环戊基(甲基)丙烯酸酯、二环戊烯基(甲基)丙烯酸酯、二环戊基氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、三环戊基(甲基)丙烯酸酯、金刚烷基(甲基)丙烯酸酯、2-甲基-2-金刚烷基(甲基)丙烯酸酯、2-乙基-2-金刚烷基(甲基)丙烯酸酯、将这些丙烯酸酯取代为丙烯酰胺的化合物等。它们可以单独使用,或者也可以并用两种以上。

[0253] 烃系单体的具体例如下。以下化学式的化合物是 $\alpha$ 位为氢原子的丙烯酸化合物,但 $\alpha$ 位也可以为其它的Q,例如可以是 $\alpha$ 位为甲基的甲基丙烯酸化合物和 $\alpha$ 位为氯原子的 $\alpha$ 氯丙烯酸化合物等。

- [0254]  $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{=O})\text{OC}_p\text{H}_{2p}\text{NHC}(\text{=O})\text{C}_q\text{H}_{2q+1}$
- [0255]  $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{=O})\text{OC}_2\text{H}_4\text{NHC}(\text{=O})\text{C}_{17}\text{H}_{35}$
- [0256]  $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{=O})\text{OC}_2\text{H}_4\text{NHC}(\text{=O})\text{C}_{15}\text{H}_{31}$
- [0257]  $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{=O})\text{OC}_2\text{H}_4\text{NHC}(\text{=O})\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ 与 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{=O})\text{OC}_2\text{H}_4\text{NHC}(\text{=O})\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ 的混合物
- [0258]  $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{=O})\text{OC}_q\text{H}_{2q+1}$
- [0259]  $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{=O})\text{OC}_{18}\text{H}_{37}$
- [0260]  $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{=O})\text{OC}_{16}\text{H}_{33}$
- [0261]  $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{=O})\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{=O})\text{NHC}_q\text{H}_{2q+1}$
- [0262]  $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{=O})\text{OC}_2\text{H}_4\text{NHC}(\text{=O})\text{OC}_q\text{H}_{2q+1}$
- [0263]  $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{=O})\text{OC}_2\text{H}_4\text{NHC}(\text{=O})\text{NHC}_q\text{H}_{2q+1}$
- [0264]  $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{=O})\text{OC}_4\text{H}_8\text{OC}(\text{=O})\text{NHC}_q\text{H}_{2q+1}$
- [0265]  $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{=O})\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{=O})\text{NHC}_{18}\text{H}_{37}$
- [0266]  $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{=O})\text{OC}_2\text{H}_4\text{NHC}(\text{=O})\text{OC}_{18}\text{H}_{37}$
- [0267]  $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{=O})\text{NHC}_p\text{H}_{2p}\text{OC}(\text{=O})\text{NHC}_q\text{H}_{2q+1}$
- [0268]  $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{=O})\text{OC}_p\text{H}_{2p-1}(\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{C}_q\text{H}_{q+1})(\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{C}_q\text{H}_{q+1})$
- [0269]  $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{=O})\text{OC}_p\text{H}_{2p-1}(\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{C}_{17}\text{H}_{35})(\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{C}_{17}\text{H}_{35})$
- [0270]  $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{=O})\text{OC}_p\text{H}_{2p-1}(\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{NHC}_q\text{H}_{q+1})(\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{NHC}_q\text{H}_{q+1})$
- [0271]  $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{=O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{NHC}_{18}\text{H}_{37})(\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{NHC}_{18}\text{H}_{37})$
- [0272] [上述式中, p为1~40(例如1~6), q为6~40(例如12~30)。]

[0273] (卤代烯烃单体)

[0274] 丙烯酸聚合物型拨液性化合物可以具有源自卤代烯烃单体的重复单元。卤代烯烃单体优选不具有氟原子。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、特别是具有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。因拨水性(特别是拨水性的耐久性)提高而优选氯乙烯。通过存在源自卤代烯烃单体的重复单元,丙烯酸聚合物型拨液性化合物所赋予的洗涤耐久性提高。

[0275] (交联性单体)

[0276] 丙烯酸聚合物型拨液性化合物可以具有源自交联性单体的重复单元。交联性单体是能够对聚合物赋予交联性的单体,可以具有选自反应性基团和烯属碳-碳双键中的至少两种。交联性单体可以为具有至少两个烯属不饱和双键的化合物、或者具有至少一个烯属不饱和双键和至少一个反应性基团的化合物。

[0277] 交联性单体优选作为烯属不饱和双键具有(甲基)丙烯酸基,例如,作为烯属不饱和双键,可以具有(甲基)丙烯酸酯基或(甲基)丙烯酰胺基。

[0278] 作为反应性基团的例子,可以列举羟基、环氧基、氯甲基、封端异氰酸酯基、氨基、羧基、羰基、异氰酸酯基等。

[0279] 作为交联性单体的具体例,可以列举二丙酮(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、羟乙基(甲基)丙烯酰胺、环氧丙基(甲基)丙烯酸酯、羟甲基(甲基)丙烯酸酯、羟乙基(甲基)丙烯酸酯、2,3-二羟丙基(甲基)丙烯酸酯、3-氯-2-羟丙基(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、一氯乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸乙烯酯、环氧丙基(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯等。它们可以单独使用,或者也可以并用两种以上。它们可以单独使用,或者也可以并用两种以上。

[0280] (其它单体)

[0281] 丙烯酸聚合物型拨液性化合物可以包含源自上述单体以外的其它单体的重复单元。

[0282] 作为其它单体的具体例,可以包含例如丙烯腈、烷氧基聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯、二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、含有机硅氧烷的(甲基)丙烯酸酯、乙酸乙烯酯、乙烯基烷基醚等。其它单体不限定于这些例子。它们可以单独使用,或者也可以并用两种以上。

[0283] (组成等)

[0284] 源自烃系单体的重复单元的量相对于丙烯酸聚合物型拨液性化合物可以为5重量%以上、15重量%以上、20重量%以上、25重量%以上、35重量%以上、45重量%以上、55重量%以上或65重量%以上。源自烃系单体的重复单元的量相对于丙烯酸聚合物型拨液性化合物可以为98重量%以下、95重量%以下、90重量%以下、80重量%以下、70重量%以下或60重量%以下。烃系单体中,具有酰胺基、脲基或氨基酯基的烃系单体可以为1重量%以上、3重量%以上、5重量%以上、10重量%以上、20重量%以上、30重量%以上、50重量%以上或75重量%以上。烃系单体中,具有酰胺基、脲基或氨基酯基的烃系单体可以为80重量%以下、60重量%以下、40重量%以下或20重量%以下。烃系单体中,含环状烃基的单体可以为1重量%以上、3重量%以上、5重量%以上、10重量%以上、20重量%以上、30重量%以上、50重量%以上或75重量%以上。烃系单体中,含环状烃基的单体可以为80重量%以下、60重量%以下、40重量%以下或20重量%以下。

[0285] 源自卤代烯烃单体的重复单元的量相对于丙烯酸聚合物型拨液性化合物可以为3重量%以上、5重量%以上、10重量%以上、15重量%以上、或20重量%以上、25重量%以上、35重量%以上。源自卤代烯烃单体的重复单元的量相对于丙烯酸聚合物型拨液性化合物可以为80重量%以下、70重量%以下、60重量%以下、50重量%以下、40重量%以下、30重量%以下、20重量%以下或10重量%以下,优选为60重量%以下。

[0286] 源自含环状烃基的单体的重复单元的量相对于丙烯酸聚合物型拨液性化合物可以为0.5重量%以上、1重量%以上、3重量%以上或4重量%以上。源自卤代烯烃单体的重复单元的量相对于丙烯酸聚合物型拨液性化合物可以为30重量%以下、20重量%以下、15重量%以下、10重量%以下、7.5重量%以下或5重量%以下。

[0287] 源自交联性单体的重复单元的量相对于丙烯酸聚合物型拨液性化合物可以为0.5重量%以上、1重量%以上、3重量%以上、5重量%以上、10重量%以上或20重量%以上。源自交联性单体的重复单元的量相对于丙烯酸聚合物型拨液性化合物可以为70重量%以下、60重量%以下、50重量%以下、40重量%以下、30重量%以下或20重量%以下。

[0288] 源自其它单体的重复单元的量相对于丙烯酸聚合物型拨液性化合物可以为0.5重量%以上、1重量%以上、3重量%以上、5重量%以上、10重量%以上或20重量%以上。源自其它单体的重复单元的量相对于丙烯酸聚合物型拨液性化合物可以为70重量%以下、60重

量%以下、50重量%以下、40重量%以下、30重量%以下或20重量%以下。

[0289] 丙烯酸聚合物型拨液性化合物的重均分子量可以为500以上、1000以上、2500以上、5000以上、10000以上、25000以上或50000以上,优选为5000以上。丙烯酸聚合物型拨液性化合物的重均分子量可以为1000000以下、500000以下、250000以下、100000以下、50000以下、25000以下或10000以下,优选为100000以下。

[0290] (聚合方法)

[0291] 丙烯酸聚合物型拨液性化合物可以按照公知的聚合方法制造,并且聚合反应的条件也可以任意选择。作为这样的聚合方法的例子,可以列举溶液聚合、悬浮聚合、乳化聚合、缩合聚合。

[0292] 在溶液聚合中,可以采用在聚合引发剂的存在下,将单体溶解在有机溶剂中,在氮置换后,以30~120℃的范围进行1~10小时加热搅拌的方法。作为聚合引发剂,例如可以列举偶氮双异丁腈、过氧化苯甲酰、二叔丁基过氧化物、月桂基过氧化物、过氧化氢异丙苯、叔丁基过氧化新戊酸酯、过氧化二碳酸二异丙酯等。相对于单体100重量份,聚合引发剂的用量为0.01~20重量份、例如0.01~10重量份的范围。

[0293] 有机溶剂是对单体而言为非活性且能够溶解它们的物质,例如可以为酯(例如碳原子数2~40的酯、具体为乙酸乙酯、乙酸丁酯)、酮(例如碳原子数2~40的酮、具体为甲乙酮、二异丁基酮、甲基异丁基酮)、醇(例如碳原子数1~40的醇、具体为乙醇、丁醇、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、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、二异丁基酮、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。相对于单体合计100重量份,有机溶剂的用量为10~3000重量份、例如50~2000重量份的范围。

[0294] 在乳化聚合中,可以采用在聚合引发剂和乳化剂的存在下,使单体在水中乳化,在氮置换后以50~80℃的范围搅拌1~20小时使其聚合的方法。聚合引发剂可以使用:过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化苯甲酸叔丁酯、1-羟基环己基过氧化氢、3-羧基丙酰基过氧化物、过氧化乙酰、偶氮双异丁基脒-二盐酸盐、过氧化钠、过硫酸钾、过硫酸铵等的水溶性物质;和偶氮双异丁腈、过氧化苯甲酰、二叔丁基过氧化物、月桂基过氧化物、过氧化氢异丙苯、叔丁基过氧化新戊酸酯、过氧化二碳酸二异丙酯等的油溶性物质。相对于单体100重量份,聚合引发剂的用量为0.01~10重量份的范围。

[0295] 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或超声波均化器之类的能够提供强力的破碎能的乳化装置,使单体在水中微粒化并聚合。另外,作为乳化剂,可以使用阴离子性、阳离子性或非离子性的各种乳化剂,用量相对于单体100重量份为0.5~20重量份的范围。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,优选添加使这些单体充分相容的增容剂,例如水溶性有机溶剂或低分子量的单体。通过添加增容剂,能够提高乳化性和共聚性。

[0296] 作为水溶性有机溶剂,可以使用上述的有机溶剂。例如可以列举丙酮、甲乙酮、乙酸乙酯、丙二醇、二丙二醇单甲醚、二丙二醇、三丙二醇、乙醇等,其用量相对于水100重量份可以为1~50重量份、例如10~40重量份的范围。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、甲基丙烯酸-2,2,2-三氟乙酯等,其用量相对于单

体总量100重量份可以为1~50重量份、例如10~40重量份的范围。

[0297] 聚合时可以使用链转移剂。对应于链转移剂的使用量,能够使聚合物的分子量变化。链转移剂的例子有月桂基硫醇、硫代甘醇、硫代甘油等含硫醇基的化合物(特别是(例如碳原子数1~40的)烷基硫醇)、次磷酸钠、亚硫酸氢钠等无机盐等。链转移剂的使用量相对于单体总量100重量份可以为0.01~10重量份、例如0.1~5重量份的范围。

[0298] [母材修饰型拨液性化合物]

[0299] 拨液性化合物可以是在母材化合物上修饰有可以具有取代基的碳原子数6以上40以下的羟基的拨液性化合物(母材修饰型拨液性化合物)。

[0300] 母材修饰型拨液性化合物可以是在母材化合物上修饰有以下式: $-X-R_n$ 所示的基团的化合物。其中,母材化合物为选自单糖类、多糖类、醇、多元醇、羧酸、多元羧酸中的一种以上的化合物及其衍生物中的一种以上。

[0301] [式 $-X-R_n$ 中,

[0302] X为价键或 $1+n$ 价的基团,

[0303] R在每次出现时独立地为可以具有取代基的碳原子数6以上40以下的脂肪族烷基,

[0304] n为1以上3以下。]

[0305] 作为母材化合物的例子,可以列举选自淀粉、纤维素、凝胶多糖、普鲁兰多糖、卡拉胶、瓜尔胶、甲壳素、壳聚糖、刺槐豆胶、 $\kappa$ -卡拉胶、 $\iota$ -卡拉胶、异麦芽糊精、黄原胶、结冷胶、罗望子胶、环链淀粉、葡萄糖、蔗糖、甘露醇、山梨糖醇、脱水山梨糖醇、麦芽糖醇、斯替维苷、糊精、环糊精、甘油、聚甘油、薄荷醇、木糖醇、三氯蔗糖、果糖、麦芽糖、海藻糖、乳果寡糖、赤藓糖醇、香草醛、胆固醇、葡糖胺、儿茶素、花色苷、槲皮素、柠檬酸、苹果酸、葡糖酸、藻酸、丁酸、乳酸、酒石酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、富马酸、马来酸、绿原酸、醛糖酸、糖醛酸、醛糖二酸、植酸、抗坏血酸中的一种以上的化合物及其衍生物等。

[0306] 母材化合物也可以是上述例示的化合物的聚合物(例如缩合体或交联体)。作为优选的聚合物的例子,可以列举甘油聚合物或柠檬酸聚合物。

[0307] 用于得到聚合物的缩合反应或交联反应没有限定,可以采用在母材化合物的官能团上发生聚合的公知的方法,可以使用公知的催化剂、脱水缩合剂、交联剂等。作为能够使用的催化剂、脱水缩合剂、交联剂的例子,可以列举:对甲苯磺酸、乙酸、三氟乙酸、盐酸、硫酸、氟硼酸等酸;乙酰氯、丙酰氯、苯甲酰氯等酰卤;甲醇钠、叔丁醇钾、氢化钠、碳酸钾、碳酸铯、三乙胺、二异丙胺等碱;四丁基溴化铵、乙酸钠、伯吉斯试剂(Burgess reagent)、N,N'-二环己基碳二亚胺、1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺(WSC)或其盐酸盐、N,N'-羰基二咪唑、1H-苯并三唑-1-基氧基三(二甲基氨基)磷六氟磷酸盐(BOP)、O-(7-氮杂苯并三唑-1-基)-1,1,3,3-四甲基脒六氟磷酸盐(HATU)、2-氯-1,3-二甲基咪唑鎓氯化物、三吡咯烷基溴化磷六氟磷酸盐(PyBrop)、氰基磷酸二乙酯(Diethyl Phosphorocyanidate, DEPC)、叠氮磷酸二苯酯(二苯基磷酸基叠氮化物, DPPA)、4-(4,6-二甲氧基[1,3,5]三嗪-2-基)-4-甲基吗啉盐酸盐(DMTMM)等缩合剂;劳森试剂(Lawesson's reagent)等。

[0308] 关于X、R和n的说明沿用上述的(拨液性化合物)中的说明。

[0309] 母材化合物可以具有羟基。此时,该羟基在母材修饰型拨液性化合物中可以形成以下式: $-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-NR'-$ 或 $-O-C=S-NR'-$ [式中R'为氢原

子或碳原子数1~4的烃基]所示的基团。

[0310] 母材化合物可以具有羧基。此时,该羧基在上述拨液性化合物中可以形成以下式: $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NR'-$ 或 $-C(=O)-S-$ [式中R'为氢原子或碳原子数1~4的烃基]所示的基团。

[0311] 母材化合物的重均分子量可以为500以上、1000以上、2500以上、5000以上、10000以上、25000以上、50000以上、100000以上或250000以上。丙烯酸聚合物型拨液性化合物的重均分子量可以为1000000以下、750000以下、500000以下、250000以下、100000以下、50000以下、25000以下或10000以下。

[0312] (母材修饰型拨液性化合物的制造方法)

[0313] 作为在母材化合物上修饰可以具有取代基的碳原子数6以上40以下的烃基的方法,没有特别限定。例如可以利用形成氨酯键的反应、形成脲键的反应、形成酯键的反应、形成酰胺键的反应和形成醚键的反应等方法。在形成键的反应中,可以适当使用酰化剂、缩合剂、催化剂等。

[0314] 作为在母材化合物上修饰可以具有取代基的碳原子数6以上40以下的烃基的方法,可以通过使其与含烃基的反应体反应来进行。所谓含烃基的反应体,是具有脂肪族烃基和能够与母材化合物的官能团反应的基团的化合物。

[0315] 含烃基的反应体的例子如下。

[0316]  $H_2N-R$

[0317]  $HO-R$

[0318]  $HO(O=)C-R$

[0319]  $G(O=)C-R$

[0320]  $RC(=O)OC(=O)R$

[0321]  $O=C=N-R$

[0322]  $S=C=N-R$

[0323]  $(CH_2OCH)CH_2OR$

[0324]  $G-R$

[0325] [式中,R为可以具有取代基的6以上40以下的脂肪族烃基,如上述定义。G为卤原子(特别是F、Cl、Br或I)。]

[0326] • 氨酯键的形成

[0327] 母材化合物与烃基可以通过氨酯键键合。氨酯键例如可以通过使含羟基的母材化合物与含脂肪族烃的异氰酸酯反应而形成。在反应时可以使用锡催化剂或胺作为催化剂。例如,通过使含羟基的母材化合物与含脂肪族烃基的异氰酸酯在有机溶剂中反应一定时间,羟基与异氰酸酯基发生反应,能够得到母材化合物与烃基通过氨酯键键合的母材修饰型拨液性化合物。

[0328] • 脲键的形成

[0329] 母材化合物与烃基可以通过脲键键合。脲键例如可以通过使含氨基的母材化合物与含脂肪族烃基的异氰酸酯基反应(或者使含异氰酸酯基的母材化合物与含脂肪族烃基的胺反应)而形成。反应时可以利用适当催化剂。例如,通过使含氨基的母材化合物与含脂肪族烃基的异氰酸酯在有机溶剂中反应一定时间,氨基与异氰酸酯基发生反应,能够得到母材

化合物与烃基通过脲键键合的母材修饰型拨液性化合物。

[0330] • 酯键的形成

[0331] 母材化合物与烃基可以通过酯键键合。酯键例如可以通过使含羟基的母材化合物与含脂肪族烃基的羧酸反应(或者使含羧酸的母材化合物与含脂肪族烃基的醇反应)而形成。反应时可以利用酰化催化剂或缩合剂等。例如,通过使含羟基的母材化合物与含脂肪族烃基的羧酸在有机溶剂中反应一定时间,羟基与羧酸发生反应,能够得到母材化合物与烃基通过酯键键合的母材修饰型拨液性化合物。

[0332] • 酰胺键的形成

[0333] 母材化合物与烃基可以通过酰胺键键合。酰胺键例如可以通过使含氨基的母材化合物与含脂肪族烃基的羧酸反应(或者使含羧酸的母材化合物与含脂肪族烃基的胺反应)而形成。反应时可以利用酰化催化剂或缩合剂等。例如,通过使含氨基的母材化合物与含脂肪族烃基的羧酸在有机溶剂中反应一定时间,氨基与羧酸发生反应,能够得到母材化合物与烃基通过酰胺键键合的母材修饰型拨液性化合物。

[0334] • 醚键的形成

[0335] 母材化合物与烃基可以通过醚键键合。醚键例如可以通过使含卤素的母材化合物与含脂肪族烃基的醇反应(或者使含羟基的母材化合物与含脂肪族烃基的卤化物反应)而形成。反应时可以利用酸催化剂、碱催化剂等。例如,通过使含卤素的母材化合物与含脂肪族烃基的醇在有机溶剂中在催化剂下加热进行反应,含脂肪族烃基的醇发挥作为亲核剂的作用,能够得到母材化合物与烃基通过醚键键合的母材修饰型拨液性化合物。

[0336] [环修饰型拨液性化合物]

[0337] 拨液性化合物可以是在芳香环或含氮杂环上修饰有可以具有取代基的碳原子数6以上40以下的脂肪族烃基的拨液性化合物(环修饰型拨液性化合物)。

[0338] 环修饰型拨液性化合物可以为以下式: $A(-X-R_n)_m$ 所示的化合物。

[0339] [式 $A(-X-R_n)_m$ 中,

[0340] A为可以具有取代基的芳香环或含氮杂环去掉了m个氢原子的m价的基团,

[0341] X在每次出现时独立地为价键或 $1+n$ 价的基团,

[0342] R在每次出现时独立地为可以具有取代基的碳原子数6以上40以下的脂肪族烃基,

[0343] n在每次出现时独立地为1以上3以下,

[0344] m为1以上6以下。]

[0345] 关于X、R和n的说明沿用上述的(拨液性化合物)中的说明。

[0346] A为m价的基团。m可以为1以上、2以上、3以上、4以上或5以上,优选为2以上。m可以为6以下、5以下、4以下、3以下或2以下,优选为4以下。

[0347] A为从可以具有取代基的芳香环或含氮杂环去掉了m个氢原子的m价基团。作为芳香环的例子,可以列举:苯环、萘环、蒽环、菲环等的芳香烃环;吡啶环、嘧啶环、喹啉环、咪唑环、吡咯环、吡唑环等的芳香杂环等。作为含氮杂环的例子,可以列举:吡咯烷、吡唑烷、三唑烷、噁唑烷、异噁唑烷、噻唑烷、异噻唑烷、哌啶、哌嗪、吗啉等的非芳香族含氮杂环;吡咯环、咪唑环、吡唑环、噁唑环、异噁唑环、噻唑环、异噻唑环、吡啶环、吡嗪环、嘧啶环、哒嗪环、三嗪环、噁嗪环、噻嗪环等的芳香族含氮杂环等。

[0348] 芳香环或含氮杂环可以具有取代基。可以具有取代基的芳香环或含氮杂环的例子

没有特别限定,例如可以列举选自 $-OR'$ 、 $-N(R')_2$ 、 $-COOR'$ (式中 $R'$ 为氢原子或碳原子数1~4的烃基)、卤原子、可以被1个或1以上的卤原子取代的、 $C_{1-6}$ 烷基、 $C_{2-6}$ 烯基、 $C_{2-6}$ 炔基、 $C_{3-10}$ 环烷基、 $C_{3-10}$ 不饱和环烷基、5~10元的杂环基、5~10元的不饱和杂环基、 $C_{6-10}$ 芳基和5~10元的杂芳基中的1个或1个以上的基团。

[0349] 芳香环或含氮杂环可以为4元环、5元环、6元环、7元环或8元环。芳香环或含氮杂环可以为包含2~5个(优选2~3个)4~8元环的稠合多环。

[0350] 环修饰型拨液性化合物可以是上述的环修饰型拨液性化合物的聚合物(例如缩合体或交联体)。在聚合物中可以通过A所具有取代基发生聚合。

[0351] 用于得到聚合物的缩合反应或交联反应没有限定,可以采用在A所具有的官能团上发生聚合的公知的方法,可以使用公知的催化剂、脱水缩合剂、交联剂等。作为能够使用的催化剂、脱水缩合剂、交联剂的例子,可以列举:对甲苯磺酸、乙酸、三氟乙酸、盐酸、硫酸、氟硼酸等酸;乙酰氯、丙酰氯、苯甲酰氯等酰卤;甲醇钠、叔丁醇钾、氢化钠、碳酸钾、碳酸铯、三乙胺、二异丙胺等碱;四丁基溴化铵、乙酸钠、伯吉斯试剂、 $N,N'$ -二环己基碳二亚胺、1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺(WSC)或其盐酸盐、 $N,N'$ -羰基二咪唑、1H-苯并三唑-1-基氧基三(二甲基氨基)磷六氟磷酸盐(BOP)、0-(7-氮杂苯并三唑-1-基)-1,1,3,3-四甲基脲六氟磷酸盐(HATU)、2-氯-1,3-二甲基咪唑鎓氯化物、三吡咯烷基溴化磷六氟磷酸盐(PyBrop)、氰基磷酸二乙酯(Diethyl Phosphorocyanidate, DEPC)、叠氮磷酸二苯酯(二苯基磷酸基叠氮化物, DPPA)、4-(4,6-二甲氧基[1,3,5]三嗪-2-基)-4-甲基吗啉盐酸盐(DMTMM)等缩合剂;劳森试剂等。

[0352] 在环修饰型拨液性化合物中,X可以为以下式: $-X^1-$ 或 $-X^1-X^2-X^1-$ 所示的基团。

[0353] [式 $-X^1-$ 、 $-X^1-X^2-X^1-$ 中,

[0354]  $X^1$ 在每次出现时独立地为:

[0355] 价键、

[0356]  $-O-$ 、

[0357]  $-O-C(=O)-$ 、

[0358]  $-O-C(=O)-O-$ 、

[0359]  $-O-C(=O)-NR'-$ 、

[0360]  $-NR'-$ 、

[0361]  $-NR'-C(=O)-$ 、

[0362]  $-NR'-C(=O)-O-$ 、

[0363]  $-NR'-C(=O)-NR'-$ 、

[0364]  $-C(=O)-$ 、

[0365]  $-C(=O)-O-$ 、

[0366]  $-C(=O)-NR'-$ 、

[0367]  $-C(OR')R'-$ 、或

[0368]  $-C(OR')(-)_2$ 、

[0369] [ $R'$ 在每次出现时独立地为氢原子或碳原子数1~4烃基。]

[0370]  $X^2$ 为碳原子数1~40的烃基。]

[0371] 由此,能够很好地对基材赋予拨液性。

[0372] (环修饰型拨液性化合物的制造方法)

[0373] 作为在芳香环或含氮杂环上修饰可以具有取代基的碳原子数6以上40以下的烃基的方法,没有特别限定。例如可以利用形成氨基键的反应、形成脲键的反应、形成酯键的反应、形成酰胺键的反应和形成醚键的反应等方法。在形成键的反应中,可以适当使用酰化剂、缩合剂、催化剂等。

[0374] 作为在芳香环或含氮杂环上修饰可以具有取代基的碳原子数6以上40以下的烃基的方法,可以通过使其与含烃基的反应体反应来进行。所谓含烃基的反应体,是具有脂肪族烃基和能够与芳香环或含氮杂环所具有的官能团反应的基团的化合物。

[0375] 含烃基的反应体的例子如下。

[0376]  $H_2N-R$

[0377]  $HO-R$

[0378]  $HO(O=)C-R$

[0379]  $G(O=)C-R$

[0380]  $RC(=O)OC(=O)R$

[0381]  $O=C=N-R$

[0382]  $S=C=N-R$

[0383]  $(CH_2OCH)CH_2OR$

[0384]  $G-R$

[0385] [式中,R为可以具有取代基的碳原子数6以上40以下的脂肪族烃基,如上述定义。G为卤原子(特别是F、Cl、Br或I)。]

[0386] • 氨基键的形成

[0387] 芳香环或含氮杂环与烃基可以通过氨基键键合。氨基键例如可以通过使含羟基的芳香环或含氮杂环与含脂肪族烃的异氰酸酯反应而形成。在反应时可以使用锡催化剂或胺作为催化剂。例如,通过使含羟基的芳香环或含氮杂环与含烃基的异氰酸酯在有机溶剂中反应一定时间,羟基与异氰酸酯基发生反应,能够得到芳香环或含氮杂环与烃基通过氨基键键合的环修饰型拨液性化合物。

[0388] • 脲键的形成

[0389] 芳香环或含氮杂环与烃基可以通过脲键键合。脲键例如可以通过使含氨基的芳香环或含氮杂环与含烃基的异氰酸酯基反应(或者使含异氰酸酯基的芳香环或含氮杂环与含烃基的胺反应)而形成。反应时可以适当利用催化剂。例如,通过使含氨基的芳香环或含氮杂环与含脂肪族烃的异氰酸酯在有机溶剂中反应一定时间,氨基与异氰酸酯基发生反应,能够得到芳香环或含氮杂环与烃基通过脲键键合的环修饰型拨液性化合物。

[0390] • 酯键的形成

[0391] 芳香环或含氮杂环与烃基可以通过酯键键合。酯键例如可以通过使含羟基的芳香环或含氮杂环与含烃基的羧酸反应(或者使含羧酸的芳香环或含氮杂环与含烃基的醇反应)而形成。反应时可以利用酰化催化剂或缩合剂等。例如,通过使含羟基的芳香环或含氮杂环与含烃基的羧酸在有机溶剂中反应一定时间,羟基与羧酸发生反应,能够得到芳香环

或含氮杂环与烃基通过酯键键合的环修饰型拨液性化合物。

[0392] • 酰胺键的形成

[0393] 芳香环或含氮杂环与烃基可以通过酰胺键键合。酰胺键例如可以通过使含氨基的芳香环或含氮杂环与含烃基的羧酸反应(或者使含羧酸的芳香环或含氮杂环与含烃基的胺反应)而形成。反应时可以利用酰化催化剂或缩合剂等。例如,通过使含氨基的芳香环或含氮杂环与含烃基的羧酸在有机溶剂中反应一定时间,氨基与羧酸发生反应,能够得到芳香环或含氮杂环与烃基通过酰胺键键合的环修饰型拨液性化合物。

[0394] • 醚键的形成

[0395] 芳香环或含氮杂环与烃基可以通过醚键键合。醚键例如可以通过使含卤素的芳香环或含氮杂环与含烃基的醇反应(或者使含羟基的芳香环或含氮杂环与含烃基的卤化物反应)而形成。反应时可以利用酸催化剂、碱催化剂等。例如,通过使含卤素的芳香环或含氮杂环与含烃基的醇在有机溶剂中在催化剂下加热进行反应,含烃基的醇发挥作为亲核剂的作用,能够得到芳香环或含氮杂环与烃基通过醚键键合的环修饰型拨液性化合物。

[0396] [异氰酸酯系拨液性化合物]

[0397] 拨液性化合物可以是作为含异氰酸酯基的化合物与异氰酸酯反应性化合物的反应产物的拨液性化合物(异氰酸酯系拨液性化合物),优选为具有可以具有取代基的碳原子数6以上40以下的烃基的异氰酸酯系拨液性化合物。

[0398] 作为成为异氰酸酯系拨液性化合物的原料的含异氰酸酯基的化合物的例子,可以列举包括异氰酸酯、二异氰酸酯、三异氰酸酯、聚合物异氰酸酯在内的高级官能性异氰酸酯。它们可以为脂肪族(包括脂环式)和环式(包括芳香族)。作为二异氰酸酯的例子,可以列举4,4'-亚甲基二亚苯基二异氰酸酯(MDI)、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、邻苯二甲基二异氰酸酯、间苯二甲基二异氰酸酯和对苯二甲基二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸酯基二苯醚、3,3'-二氯-4,4'-二异氰酸酯基二苯基甲烷、4,4'-二苯基二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸酯基联苳、3,3'-二甲氧基-4,4'-二异氰酸酯基联苳、3,3'-二甲基-4,4'-二异氰酸酯基联苳、2,2'-二氯-5,5'-二甲氧基-4,4'-二异氰酸酯基联苳、1,3-二异氰酸酯基苳、1,2-亚萘基二异氰酸酯、4-氯-1,2-亚萘基二异氰酸酯、1,3-亚萘基二异氰酸酯以及1,8-二硝基-2,7-亚萘基二异氰酸酯、3-异氰酸酯基甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯等的脂环式二异氰酸酯;3-异氰酸酯基甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、2,2,4-三甲基-1,6-六亚甲基二异氰酸酯和1,2-亚乙基二异氰酸酯等的脂肪族二异氰酸酯;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯等的环式二异氰酸酯。作为三异氰酸酯的例子,可以列举1,3,6-六亚甲基三异氰酸酯等的脂肪族三异氰酸酯和三-(4-异氰酸酯基苳)-甲烷等的芳香族三异氰酸酯。作为聚合物异氰酸酯的例子,可以列举多亚甲基多苳基异氰酸酯(PAPI)。

[0399] 异氰酸酯反应性化合物是具有异氰酸酯反应性基团的化合物,作为例子,可以列举单官能性、二官能性和多官能性的醇、硫醇及胺等。作为异氰酸酯反应性化合物的例子,可以列举:甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、正戊醇、叔戊醇、2-乙基己醇、缩水甘油、(异)硬脂醇、山萘醇等的烷醇、具有C6~C40烷基链的烷基醇等的直链或支链状长链烷醇;聚乙二醇的甲醚或乙醚、环氧乙烷和/或环氧丙烷与含聚硅氧烷(例如聚二甲

基硅氧烷)基的醇的无规共聚物或嵌段共聚物的羟基末端甲醚或乙醚等的包含聚(氧亚烷基)的醇。作为进一步的例子,可以列举1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1-10-癸二醇、4,4'-异亚丙基二苯酚(双酚A)、甘油、季戊四醇、二季戊四醇等的二元醇、三元醇和多元醇、聚己内酯二醇、脂肪酸二聚物二醇以及具有例如 $-OCH_2CH_2-$ 、 $-O(CH_2)_4-$ 、 $-OCH_2CH_2CH_2-$ 、 $-OCH(CH_3)CH_2-$ 和 $-OCH(CH_3)CH(CH_3)-$ 等的具有2~4个碳原子的氧亚烷基的聚(氧)亚烷基二醇(上述聚(氧亚烷基)中的氧亚烷基单元可以与聚丙二醇时相同,或者也可以以混合物的形式存在)、以及甘油单硬脂酸酯和含聚硅氧烷的二醇(例如含聚二甲基硅氧烷的二醇)等的酯二醇。作为异氰酸酯反应性化合物,可以列举十八烷基胺、二(十八烷基)胺、1,6-六亚甲基二胺等的含氨基的化合物、经过了氨基末端处理的聚环氧乙烷或聚环氧丙烷或者它们的共聚物、聚环氧乙烷或聚环氧丙烷或者它们的共聚物的经过了氨基末端处理的甲醚或乙醚、以及利用氨基进行了末端处理的聚硅氧烷、例如聚二甲基硅氧烷。

[0400] 关于异氰酸酯系化合物,异氰酸酯反应性化合物除了具有异氰酸酯反应性基团之外,优选还具有可以具有取代基的碳原子数6以上40以下的烃基(特别是可以具有取代基的碳原子数6以上40以下的脂肪族烃基(相当于上述R))。

[0401] 异氰酸酯系化合物可以是异氰酸酯与异氰酸酯反应性化合物连续反应得到的聚合物。

[0402] 异氰酸酯系液性化合物可以为以下式: $L(-X-R_n)_m$ 所示的化合物。

[0403] [式 $L(-X-R_n)_m$ 中,

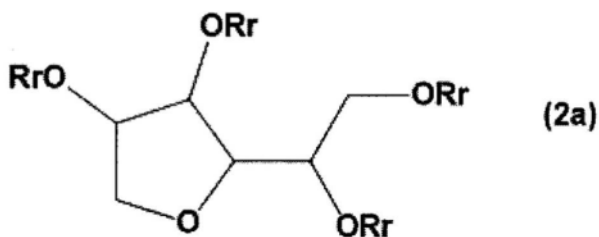
[0404] L是(a)选自异氰酸酯、二异氰酸酯和多异氰酸酯中的一种以上的含异氰酸酯基化合物与(b)选自以下通式(2a)、(2b)和(2c)所示的化合物中的一种以上的异氰酸酯反应性化合物的反应产物,为m价的氨酯/酰胺骨架,

[0405] X在每次出现时独立地为价键或 $1+n$ 价的基团,

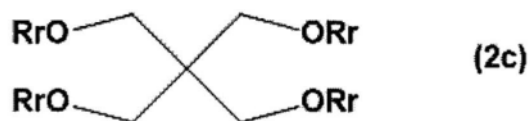
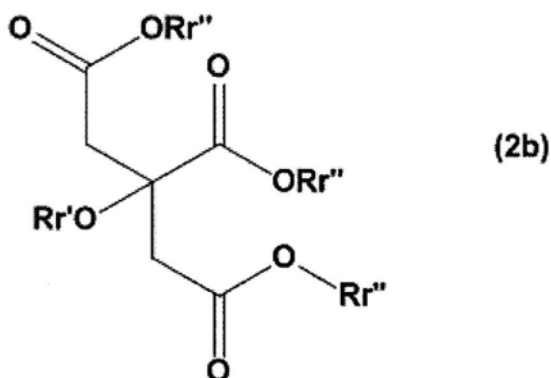
[0406] R在每次出现时独立地为可以具有取代基的碳原子数6以上40以下的脂肪族烃基,

[0407] n在每次出现时独立地为1以上3以下,

[0408] m为1以上6以下。]



[0409]



[0410] [通式 (2a) 和 (2c) 中,

[0411] Rr在每次出现时独立地为—H、—\*、—C(O)—\*、—(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>p</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O)<sub>q</sub>H、—(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>p</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O)<sub>q</sub>—\*或—(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>p</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O)<sub>q</sub>C(O)—\*,

[0412] p在每次出现时独立地为0~20,

[0413] q在每次出现时独立地为0~20,

[0414] p+q大于0,

[0415] 符号\*是L的价键,

[0416] 其中,在该异氰酸酯反应性化合物由通式 (2a) 或 (2c) 表示时,Rr的至少1个为—H或—(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>p</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O)<sub>q</sub>H,另外的Rr的至少1个为—\*、—C(O)—\*、—(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>p</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O)<sub>q</sub>—\*或—(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>p</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O)<sub>q</sub>C(O)—\*,

[0417] 通式 (2b) 中,

[0418] Rr'在每次出现时独立地为—H、—\*、—C(O)—\*、—(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>p</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O)<sub>q</sub>H、—(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>p</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O)<sub>q</sub>—\*或—(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>p</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O)<sub>q</sub>C(O)—\*,[0419] Rr''在每次出现时独立地为—H、—\*、—(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>p</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O)<sub>q</sub>H、—(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>p</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O)<sub>q</sub>—\*或—(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>p</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O)<sub>q</sub>C(O)—\*,

[0420] p'在每次出现时独立地为0~20,

[0421] q'在每次出现时独立地为0~20,

[0422] p'+q'大于0,

[0423] 符号\*是L的价键,

[0424] 其中,在该异氰酸酯反应性化合物由通式(2b)表示时, $R_{r'}$ 和 $R_{r''}$ 的至少1个为—H或 $-(CH_2CH_2O)_p$ , $(CH(CH_3)CH_2O)_q$ ,H,另外的 $R_{r'}$ 和 $R_{r''}$ 的至少1个为—\*、 $-C(O)-*$ 、 $-(CH_2CH_2O)_p$ , $(CH(CH_3)CH_2O)_q$ ,—\*或 $-(CH_2CH_2O)_p$ , $(CH(CH_3)CH_2O)_q$ , $C(O)-*$ 。]

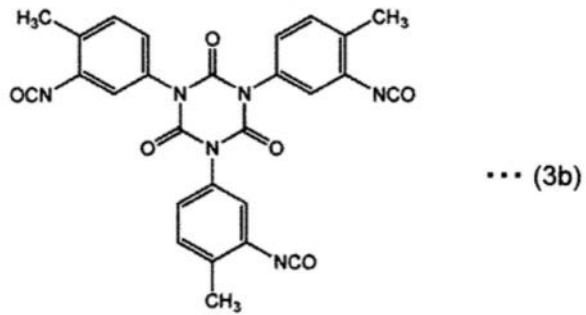
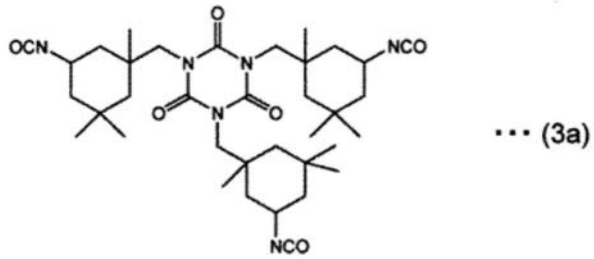
[0425] 其中,p、q、p'和q'在仅1个异氰酸酯系拨液性化合物中为0~20的整数,但在为多个异氰酸酯系拨液性化合物的集合体时,可以以平均值表示。

[0426] 此时,异氰酸酯系拨液性化合物的L是通过包括使含异氰酸酯基化合物(a)与异氰酸酯反应性化合物(b)反应的步骤的工艺制得的氨酯骨架,该氨酯/酰胺骨架通常可以是多价的,但并不限于此。在异氰酸酯反应性化合物(b)由通式(2a)或(2c)表示时,具有至少1个—OH基;在由通式(2b)表示时,具有至少1个—OH基或—COOH基。因此,通过使含异氰酸酯基化合物(a)与异氰酸酯反应性化合物(b)反应,能够得到它们以氨酯键或酰胺键键合的反应产物。这样的反应是已知的,可以在任意适当的条件下实施。

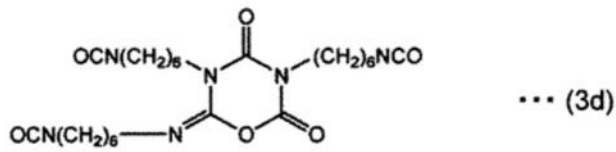
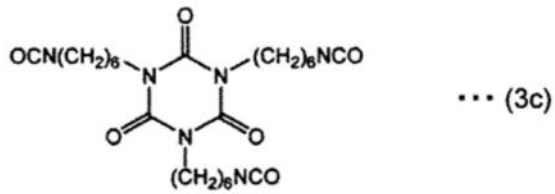
[0427] 在这样的异氰酸酯系拨液性化合物中,来自异氰酸酯反应性化合物(b)的部分所存在的m个价键(以符号\*表示)各自键合有 $-X-R_n$ (X与L的价键键合)。“ $-X-R_n$ ”的部分与反应前的异氰酸酯反应性化合物(b)所存在的价键(以符号\*表示)键合。异氰酸酯反应性化合物(b)可以为选自通式(2a)、(2b)和(2c)所示的化合物中的1种或任意2种以上的混合物,其中,优选通式(2a)所示的化合物。

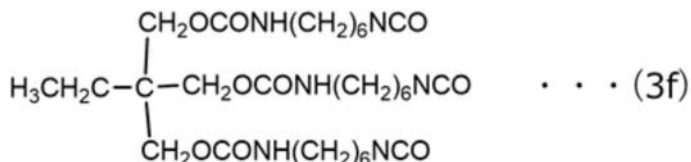
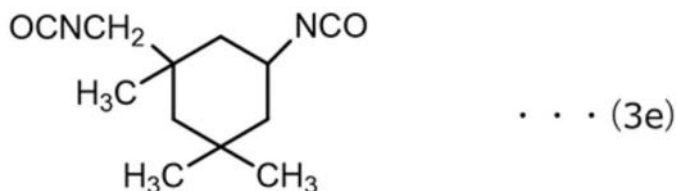
[0428] 含异氰酸酯基化合物(a)可以为选自异氰酸酯、二异氰酸酯和多异氰酸酯中的1种或任意2种以上的混合物。在含异氰酸酯基化合物(a)为二异氰酸酯和/或多异氰酸酯,且异氰酸酯反应性化合物(b)具有合计2个以上的—OH基和/或—COOH基的情况下,由它们得到的反应产物根据情况可以为高分子,但并不限于此。

[0429] 上述异氰酸酯、二异氰酸酯和多异氰酸酯基优选为选自以下式(3a)~(3h)所示的化合物中的一种以上。

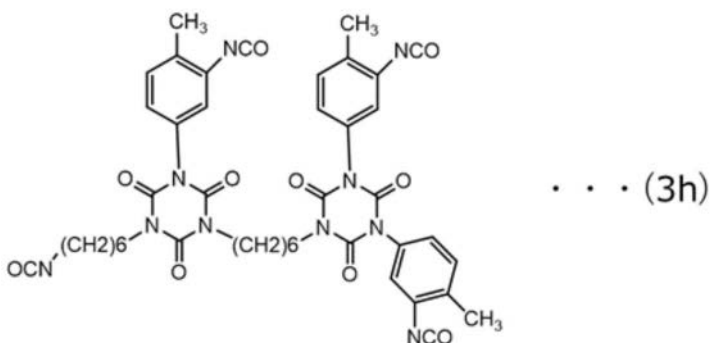
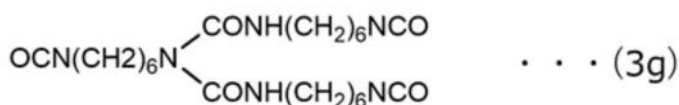


[0430]





[0431]



[0432] 作为异氰酸酯系拨液性化合物的例子,可以列举日本特开2022-33218(W02016/049278)、日本特许第6987847号(W02018/031534)、W02021/251302等记载的异氰酸酯系拨液性化合物。

[0433] [含聚硅氧烷基的拨液性化合物]

[0434] 拨液性化合物可以是具有聚硅氧烷基的拨液性化合物(含聚硅氧烷基的拨液性化合物)。与上述其它的拨液性化合物中的可以具有取代基的碳原子数6以上40以下的脂肪族烃基(R)同样,聚硅氧烷基能够对基材赋予拨液性。

[0435] 聚硅氧烷基可以由以下式:  $-\text{[Si}(\text{Rs}^1)_2\text{-O]}_a-$ 表示。

[0436] [式  $-\text{[Si}(\text{Rs}^1)_2\text{-O]}_a-$ 中,

[0437]  $\text{Rs}^1$ 在每次出现时独立地为碳原子数1~40的烃基或反应性基团,a为5以上10000以下。]

[0438]  $\text{Rs}^1$ 为碳原子数1~40的烃基或反应性基团。

[0439] 作为碳原子数1~40的烃基的例子,可以列举甲基、乙基、丙基、丁基、戊基等的碳原子数1~5的烃基(特别是脂肪族烃基、特别是烷基)以及可以具有取代基的碳原子数6以上40以下的烃基。

[0440] 可以具有取代基的碳原子数6以上40以下的烃基可以为芳香族烃基或脂肪族烃基,优选为脂肪族烃基,特别优选为饱和的脂肪族烃基(烷基)。烃基可以为环状、直链状、支

链状,优选为直链状。烃基的碳原子数可以为6以上、8以上、10以上、12以上、14以上、16以上或18以上,优选为10以上,更优选为12以上。烃基的碳原子数可以为40以下、35以下、30以下、25以下、20以下、15以下或10以下,优选为30以下,更优选为25以下。其中,在此所说的可以具有取代基的碳原子数6以上40以下的烃基可以相当于上述说明的R,沿用上述的可以具有取代基的碳原子数6以上40以下的烃基的说明。

[0441] 反应性基团的例子为具有官能团(例如羟基、氨基、巯基、环氧基、羧基、卤代烷基、乙烯基、(甲基)丙烯酸酯基和(甲基)丙烯酰胺基、与硅原子直接键合的氢原子等)的基团。这些官能团可以与硅原子直接键合,也可以与硅原子所直接键合的有机基团键合。有机基团可以为烃基,例如可以为亚烷基或2价的芳香族基团。烃基的碳原子数可以为2以上12以下,作为亚烷基,优选碳原子数2以上10以下。作为2价的芳香族基团,优选碳原子数6以上12以下。

[0442] a可以为5以上、10以上、30以上、50以上、100以上、500以上、1000以上、2000以上或3000以上。a可以为10000以下、7500以下、5000以下、3000以下、1500以下、1000以下、500以下、300以下、100以下或50以下。

[0443] 碳原子数1~40的烃基的量相对于 $Rs^1$ 的合计可以为20摩尔%以上、40摩尔%以上、60摩尔%以上或80摩尔%以上。碳原子数1~40的烃基的量相对于 $Rs^1$ 的合计可以为100摩尔%以下、90摩尔%以下、80摩尔%以下或70摩尔%以下。

[0444] 反应性基团的量(例如 $-OH$ 、 $-COOH$ 或 $-NR'_2$ 的量)相对于 $Rs^1$ 的合计可以为5摩尔%以上、10摩尔%以上、20摩尔%以上或30摩尔%以上。反应性基团的量(例如 $-OH$ 、 $-COOH$ 或 $-NR'_2$ 的量)相对于 $Rs^1$ 的合计可以为50摩尔%以下、40摩尔%以下、30摩尔%以下或20摩尔%以下。

[0445] 在含聚硅氧烷基的拨液性化合物中,聚硅氧烷基可以存在于主链、母核或侧链。例如,在含聚硅氧烷基的拨液性化合物的侧链存在聚硅氧烷基的情况下,含聚硅氧烷基的拨液性化合物可以为将上述其它的拨液性化合物(例如丙烯酸聚合物型拨液性化合物、母材修饰型拨液性化合物、异氰酸酯系拨液性化合物)中的部分或全部的可以具有取代基的碳原子数6以上40以下的脂肪族烃基(R)替换成聚硅氧烷基的化合物。

[0446] 聚硅氧烷基可以存在于含聚硅氧烷基的拨液性化合物的主链或母核。

[0447] 含聚硅氧烷基的拨液性化合物可以不具有聚硅氧烷基以外的结构,含聚硅氧烷基的拨液性化合物可以由下式: $(Rs^2)_3Si-O-[-Si(Rs^1)_2-O-]_a-Si(Rs^2)_3$ 表示。

[0448] [式 $(Rs^2)_3Si-O-[-Si(Rs^1)_2-O-]_a-Si(Rs^2)_3$ 中,

[0449]  $Rs^1$ 和a如上,

[0450]  $Rs^2$ 在每次出现时独立地为碳原子数1~40的烃基、碳原子数1~40的烷氧基或反应性基团。]

[0451] 聚硅氧烷基可以存在于含聚硅氧烷基的拨液性化合物的侧链(例如丙烯酸聚合物型拨液性化合物的侧链)。所谓侧链,是化合物的主链或母核以外的部分的结构,例如可以为末端结构。在聚硅氧烷基存在于侧链的情况下,聚硅氧烷基可以由下式: $-[-Si(Rs^1)_2-O-]_a-Si(Rs^2)_3$ 表示。

[0452] [式 $-[-Si(Rs^1)_2-O-]_a-Si(Rs^2)_3$ 中,

[0453]  $Rs^1$ 和a如上,

[0454]  $Rs^2$ 在每次出现时独立地为碳原子数1~40的烃基、碳原子数1~40的烷氧基或反应性基团。]

[0455]  $Rs^2$ 可以为碳原子数1~40的烃基或碳原子数1~40的烷氧基。 $Rs^2$ 中的碳原子数1~40的烃基优选为脂肪族烃基、优选烷基、优选碳原子数1~5。 $Rs^2$ 中的碳原子数1~40的烷氧基的碳原子数优选碳原子数1~5、1~3或1~2。在 $Rs^2$ 为反应性基团的情况下,反应性基团的例子与 $Rs^1$ 同样。

[0456] 含聚硅氧烷基的拨液性化合物可以按照现有公知的方法合成。例如,具有可以具有取代基的碳原子数6以上40以下的烃基的含聚硅氧烷基的拨液性化合物,其可以通过根据需要使用铂、钨等的化合物等催化剂,利用氢硅烷化反应,在甲基氢硅酮、或者二甲基硅氧烷与甲基氢硅氧烷的共聚物中的SiH上修饰 $\alpha$ -烯烃而得到。另外,含聚硅氧烷基的拨液性化合物也可以通过使含有聚硅氧烷基的丙烯酸单体聚合、或者使聚硅氧烷的反应性基团与母核化合物反应而得到。

[0457] [胺修饰体]

[0458] 拨液性化合物可以为胺修饰体。

[0459] 胺修饰体的分子量可以为200以上、300以上、350以上、400以上、500以上、550以上或750以上。胺修饰体的分子量可以为3000以下、2500以下、2000以下、1500以下、1000以下、900以下、800以下、750以下或500以下。

[0460] 本发明中的胺修饰体可以不具有含活泼氢的基团。作为含活泼氢的基团的例子,可以列举氨基(不与羰基邻接的氨基、例如伯氨基或仲氨基)、羟基和羧基。特别是本发明的胺修饰体可以不具有不与羰基邻接的伯氨基或仲氨基。

[0461] 胺修饰体可以为具有胺骨架和一个以上的式: $-X^N-R_n$ 所示的含脂肪族烃的基团、并且至少一个上述含脂肪族烃的基团与上述胺骨架所具有的氮原子键合的化合物。

[0462] [式 $-X^N-R_n$ 中,

[0463]  $X^N$ 为价键或 $1+n$ 价的基团,

[0464] R在每次出现时独立地为可以具有取代基的碳原子数6以上40以下的脂肪族烃基,

[0465] n为1以上3以下的整数。]

[0466] (胺骨架)

[0467] 本发明的胺修饰体具有胺骨架。所谓胺骨架,其具有从胺化合物去掉规定数目的原子或原子团(例如氢)而得到的、一个以上的具有规定数目的价键(价数)的氨基。胺骨架中的氨基,其意指选自 $-NH_2$ 、 $-NH-$ 和 $-N(-)_2$ 的基团,还包含酰胺基、氨基酯基、脲基、酰亚胺等所含的与羰基邻接的氨基。其中,胺骨架只要是具有一个以上氨基的脂肪族基团或芳香族基团即可,并不排除氮以外的杂原子的存在。

[0468] 胺骨架的分子量可以为30以上、50以上、100以上、200以上、300以上、400以上或500以上。胺骨架的分子量可以为2800以下、2500以下、2000以下、1500以下、1000以下、750以下、600以下、450以下、300以下或250以下。

[0469] 胺骨架的碳原子数可以为1以上、2以上、3以上、4以上、6以上、8以上、10以上、12以上、14以上、16以上或18以上。胺骨架的碳原子数可以为100以下、80以下、60以下、40以下、30以下、20以下、10以下或5以下,优选为50以下、特别是30以下。

[0470] 胺骨架具有一个以上的氨基。氨基是1~3价的氨基,为选自 $-NH_2$ 、 $-NH-$ 和 $-N$

(一)<sub>2</sub>中的一个以上的基团。胺骨架所具有的氨基数可以为1以上、2以上、3以上、4以上、5以上或6以上,优选为2以上。胺骨架所具有的氨基数可以为12以下、10以下、8以下、6以下、4以下、3以下、2以下或1。

[0471] 胺骨架具有烃基(脂肪族烃基或芳香族烃基)。烃基可以为环状、支链状或直链状。烃基可以为饱和或不饱和(例如饱和)。在此,烃基可以被氧原子和/或硫原子断开,也可以仅由碳原子、氮原子和氢原子构成。烃基可以为可以被氧原子和/或硫原子断开的烃基(例如链状饱和脂肪族烃基或具有1~2个芳香烃环的芳香族烃基),也可以为一般的烃基(例如链状饱和脂肪族烃基或具有1~2个芳香烃环的芳香族烃基)。在烃基被氧原子和/或硫原子断开的情况下,具有醚、硫醚、聚醚或聚硫醚的结构。胺骨架所具有的烃基数可以为1以上、2以上、3以上、4以上、5以上或6以上。胺骨架所具有的烃基数可以为12以下、10以下、8以下、6以下、4以下、3以下、2以下或1。

[0472] 胺骨架可以由1~3价的氨基、以及可以被氧原子和/或硫原子断开的链状饱和脂肪族烃基或芳香族烃基构成。

[0473] 胺骨架中的碳原子与氮原子的摩尔比(C/N比)可以为1以上、2以上、2.5以上、3以上、3.5以上或4以上。胺骨架中的碳原子与氮原子的摩尔比(C/N比)可以为8以下、7以下、6以下、5以下、4以下、3.5以下、3以下、2.5以下或2以下,优选为6以下或4以下。

[0474] • 原料胺化合物

[0475] 作为胺骨架的前体、即原料胺化合物的例子,可以列举:甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、二丁胺等的烷基胺;乙二胺、丙二胺、丁二胺、戊二胺、六亚甲基二胺、环己二胺、亚甲基双环己胺等的亚烷基二胺;二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、三(2-氨基乙基)胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、二亚丙基三胺、三亚丙基四胺、三(2-氨基丙基)胺、四亚丙基五胺、五亚丙基六胺、亚氨基双丙胺、二亚丁基三胺、双(2-氨基乙氧基)乙烷、双(2-氨基乙基)醚、双[2-(2-氨基乙氧基)乙基]醚、双[2-(3-氨基丙氧基)乙基]醚、精胺、亚精胺等的多亚烷基多胺;1-氨基丙二醇、2-氨基-1,3-丙二醇、3-氨基-1,2-丙二醇、聚氧亚丙基二胺、聚氧亚乙基二胺等的含氧或硫的脂肪族胺;苯胺、1-萘胺或2-萘胺、1-氨基蒽、2-氨基蒽或9-氨基蒽、9-氨基菲、2-氨基联苯、3-氨基联苯或4-氨基联苯等的芳香族单胺等;邻苯二胺、间苯二胺或对苯二胺、邻苯二甲胺、间苯二甲胺或对苯二甲胺、二氨基甲苯、2,3-二氨基甲苯、2,4-二氨基甲苯或2,5-二氨基甲苯等的单环式芳香族多胺;二氨基联苯、双氨基苯氧基苯基丙烷、二氨基二苯醚、二氨基二苯硫醚、二氨基二苯砜、二氨基二苯甲酮、二氨基二苯基甲烷、二氨基苯基丙烷、二氨基苯基六氟丙烷、二氨基苯基苯基乙烷、双氨基苯氧基苯、双氨基苯甲酰基苯、双氨基二甲基苄基苯、氨基苯氧基联苯、氨基苯氧基苯基酮、双氨基二-三氟甲基苄基苯、氨基苯氧基苯基砜、氨基苯氧基苯基醚、氨基苯氧基苯基丙烷、双(氨基苯氧基苯甲酰基)苯、双(氨基苯氧基- $\alpha$ , $\alpha$ -二甲基苄基)苯、双[(氨基芳氧基)苯甲酰基]二苯醚、双(氨基- $\alpha$ , $\alpha$ -二甲基苄基苯氧基)二苯甲酮、氨基苯氧基苯基硫醚、双[氨基- $\alpha$ , $\alpha$ -二甲基苄基苯氧基]二苯砜、4,4'-双[氨基苯氧基苯氧基]二苯砜、二氨基二芳氧基二苯甲酮、二氨基芳氧基二苯甲酮、3,3'-二甲氧基-4,4'-二氨基联苯、4,4'-二氨基三苯基甲烷、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、4,4'-亚甲基双苯胺、4,4'-氧二苯胺、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、4,4'-二氨基二苯醚、4,4'-双(氨基苯基)胺等的多环式芳香族多胺;2,2'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、1,

3-双(3-氨基苯氧基)苯、3,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯硫醚等的含氧或硫的多环式芳香族多胺等;2-羟乙基乙二胺、2-羟乙基丙二胺、二-2-羟乙基乙二胺、二-2-羟乙基丙二胺、2-羟丙基乙二胺、二-2-羟丙基乙二胺等的含羟基多胺。

[0476] (含脂肪族烃的基团)

[0477] 本发明中的胺修饰体具有一个以上的式:  $-X^N-R_n$  所示的含脂肪族烃的基团。

[0478] [式  $-X^N-R_n$  中,

[0479]  $X^N$  为价键或  $1+n$  价的基团,

[0480] R 在每次出现时独立地为可以具有取代基的碳原子数 6 以上 40 以下的脂肪族烃基,

[0481] n 为 1 以上 3 以下的整数。]

[0482] 胺修饰体所具有的含脂肪族烃的基团数可以为 1 以上、2 以上、3 以上、4 以上、5 以上或 6 以上, 优选为 2 以上。胺修饰体所具有的含脂肪族烃的基团数可以为 12 以下、10 以下、8 以下、6 以下、4 以下、3 以下、2 以下或 1。

[0483] 胺修饰体中的至少一个含脂肪族烃的基团与胺骨架所具有的氮原子键合。胺修饰体中的全部的含脂肪族烃的基团数中, 与胺骨架所具有的氮原子键合的含脂肪族烃的基团数的比例可以为 10% 以上、30% 以上、60% 以上、80% 以上或 100%。胺修饰体中的全部的含脂肪族烃的基团数中, 与胺骨架所具有的氮原子键合的含脂肪族烃的基团数的比例可以为 75% 以下、50% 以下或 25% 以下。不与胺骨架所具有的氮原子键合的含脂肪族烃的基团与胺骨架所具有的其它基团(例如烃基)键合。

[0484]  $\cdot X^N$

[0485]  $X^N$  为价键或  $1+n$  价的基团, 优选为  $1+n$  价的基团。 $X^N$  发挥将胺骨架与 n 个 R 相连的连接基的作用。

[0486] n 是与  $X^N$  键合的 R 的数目, 可以为 1 以上 3 以下的整数。n 可以为 1 以上、2 以上或 3 以上。n 可以为 3 以下、2 以下或 1 以下, 例如为 2 以下。

[0487]  $X^N$  可以为脂肪族基团(不饱和脂肪族基团或饱和脂肪族基团)或芳香族基团。

[0488]  $X^N$  的分子量可以为 10 以上、50 以上、100 以上、200 以上、300 以上、500 以上或 750 以上。 $X^N$  的分子量可以为 2000 以下、1500 以下、1000 以下、750 以下、500 以下或 300 以下。

[0489]  $X^N$  可以具有羰基。 $X^N$  可以具有选自酰胺基、脲基、氨基酯基和酰亚胺中的一种以上, 或者  $X^N$  也可以与胺骨架中的氨基一起形成选自酰胺基、脲基、氨基酯基和酰亚胺中的一种以上。作为这样的酰胺基、脲基、氨基酯基和酰亚胺的例子, 可以列举:

[0490]  $-O-C(=O)-NR'-$ 、

[0491]  $-NR'-C(=O)-$ 、

[0492]  $-NR'-C(=O)-O-$ 、

[0493]  $-NR'-C(=O)-NR'-$

[0494]  $-C(=O)-NR'-$

[0495]  $-C(=O)-NR'-C(=O)-$ 。

[0496] [式中, R' 为氢原子或碳原子数 1~4 的烃基。]

[0497]  $X^N$  优选通过  $-C(=O)-$  基与胺骨架的氮原子键合。

[0498]  $X^N$  可以为由选自价键、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=NR')$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-NR'-$ 、 $-C(OR')R'-$ 、 $-C(OR')(-)_2$ 、 $-N(-)_2$ 、2~4 价的碳原子数 1~20 的脂肪族烃基、2

~4价的芳香烃环和2~4价的杂环[式中,R'为氢原子或碳原子数1~4的烃基]中的一种以上构成的1+n价的基团。

[0499]  $X^N$ 可以为由选自 $X^{N1}$ 和 $X^{N2}$ 中的一种以上构成的1+n价的基团。其中, $X^{N1}$ 由选自价键、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=NR')$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-NR'-$ 、 $-C(OR')R'-$ 和 $-C(OR')(-)_2$ 、 $-N(-)_2$ (式中,R'在每次出现时独立地为氢原子或碳原子数1~4的烃基)中的一种以上构成; $X^{N2}$ 由选自2~4价的碳原子数1~20的脂肪族烃基、2~4价的芳香烃环和2~4价的杂环中的一种以上构成。其中,在本说明书中,记作 $X^N$ 的基团的左侧与胺骨架键合、右侧与R键合。

[0500]  $X^{N1}$

[0501]  $X^{N1}$ 是非烃的连接基。

[0502]  $X^{N1}$ 为价键或二价以上的基团。 $X^{N1}$ 的价数可以为2~4、2~3或2。优选 $X^{N1}$ 不仅为价键。

[0503]  $X^{N1}$ 的分子量可以为10以上、50以上、100以上、200以上、300以上或500以上。 $X^{N1}$ 的分子量可以为2000以下、1500以下、1000以下、750以下或500以下。

[0504]  $X^{N1}$ 由选自价键、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=NR')$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-NR'-$ 、 $-C(OR')R'-$ 、 $-C(OR')(-)_2$ 、 $-N(-)_2$ (式中,R'在每次出现时独立地为氢原子或碳原子数1~4的烃基)中的一种以上构成。作为 $X^{N1}$ 的例子,可以列举:

[0505] 价键、

[0506]  $-O-$ 、

[0507]  $-O-C(=O)-$ 、

[0508]  $-O-C(=O)-O-$ 、

[0509]  $-O-C(=O)-NR'-$ 、

[0510]  $-NR'-$ 、

[0511]  $-NR'-C(=O)-$ 、

[0512]  $-NR'-C(=O)-O-$ 、

[0513]  $-NR'-C(=O)-NR'-$ 、

[0514]  $-C(=O)-$ 、

[0515]  $-C(=O)-O-$ 、

[0516]  $-C(=O)-NR'-$ 、

[0517]  $-C(=O)-NR'-C(=O)-$ 、

[0518]  $-C(=NR')$ 、

[0519]  $-S-$ 、

[0520]  $-SO_2-$ 、

[0521]  $-SO_2NR'-$ 、

[0522]  $-C(OR')R'-$ 、

[0523]  $-C(OR')(-)_2$ 、

[0524]  $-N(-)_2$ 等。

[0525] [式中,R'在每次出现时独立地为氢原子或碳原子数1~4的烃基。]

[0526] 其中,在 $X^{N1}$ 与胺骨架所具有的氮原子键合的情况下,该氮原子视为胺骨架的一部

分(氨基)。

[0527]  $X^{N2}$

[0528]  $X^{N2}$ 是烃或芳香族的连接基。

[0529]  $X^{N2}$ 可以为烃基或非烃基(含杂原子)。 $X^{N2}$ 可以为脂肪族或芳香族,优选为脂肪族。 $X^{N2}$ 可以为直链状、支链状、环状。 $X^{N2}$ 优选为链状。

[0530]  $X^{N2}$ 为二价以上的基团。 $X^{N2}$ 的价数例如可以为2~4、2~3或2。

[0531]  $X^{N2}$ 的碳原子数可以为1以上、2以上、3以上、4以上、6以上、8以上、10以上、12以上、14以上、16以上或18以上。 $X^{N2}$ 的碳原子数可以为40以下、35以下、30以下、25以下、20以下、15以下、10以下或5以下。

[0532]  $X^{N2}$ 由选自2~4价的碳原子数1~20的脂肪族烃基、2~4价的芳香烃环和2~4价的杂环中的一种以上构成。

[0533] 2~4价的碳原子数1~20的脂肪族烃基可以为环状、支链状或直链状的烃基,优选为链状烃基(特别是直链状烃基)。2~4价的碳原子数1~20的脂肪族烃基可以为饱和或不饱和(例如饱和)的脂肪族烃基。碳原子数1~20的脂肪族烃基的碳原子数可以为1以上、2以上、3以上、4以上、6以上、8以上或10以上。碳原子数1~20的脂肪族烃基的碳原子数可以为15以下、10以下或5以下。

[0534] 作为2~4价的芳香烃环的例子,可以列举从苯、萘、蒽、菲、并四苯(苯并蒽)、并五苯、芘、和六苯并苯等芳香烃环去掉了2~4个氢的基团。芳香烃环的成环原子数为3~20、4~16或5~12,优选为5~12。芳香烃环可以具有取代基,作为该取代基的例子,可以列举碳原子数1~6的烷基、碳原子数1~4的烷氧基、 $-N(R')_2$ (式中, $R'$ 为氢原子或碳原子数1~4的烃基)、羟基、羧基或卤原子等。芳香烃环的价数可以为2以上、3以上或4,可以为4以下、3以下或2。

[0535] 2~4价的杂环可以为脂肪族基团或芳香族基团。作为2~4价的杂环的例子,可以列举从吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪、三嗪、喹啉、异喹啉、喹唑啉、噌啉、酞嗪、喹喔啉、吡咯、吡啶、咪唑、苯并咪唑、三唑、噁唑、苯并噁唑、噻唑、苯并噻唑、异噻唑、苯并异噻唑、吡咯烷、哌啶、哌嗪、咪唑啉、噻唑啉等去掉了2~4个氢的基团。杂环的成环原子数为3~20、4~16或5~12,优选为5~12。杂环可以具有取代基,作为该取代基的例子,可以列举碳原子数1~6的烷基、碳原子数1~4的烷氧基、 $-N(R')_2$ (式中, $R'$ 为氢原子或碳原子数1~4的烃基)、羟基、羧基或卤原子等。杂环的价数可以为2以上、3以上或4,可以为4以下、3以下或2。

[0536] 作为 $X^{N2}$ 的例子,可以列举:

[0537]  $-Ali-$

[0538]  $-Cy-$

[0539]  $-Ali(-)_2$

[0540]  $-Cy(-)_2$

[0541]  $-Ali-Cy-$

[0542]  $-Cy-Ali-$

[0543]  $-Cy-Ali-Cy-$

[0544]  $-Ali-Cy-Ali-$ 等。

[0545] [式中,Al<sub>i</sub>为碳原子数1~20的脂肪族烃基,Cy为芳香烃环或杂环。]

[0546] 作为X<sup>N2</sup>的具体例,可以列举:

[0547]  $-(CH_2)_p-$  (p为1~20、例如1~10)、

[0548] 碳原子数1~40、例如1~10的具有不饱和键的直链状烃基、

[0549] 碳原子数1~40、例如1~10的具有分支结构的烃基、

[0550]  $-(CH_2)_q-Cy-(CH_2)_r-$  (q和r分别独立地为0~20、例如1~10,Cy为芳香烃环或杂环)等。

[0551] X<sup>N</sup>的例子

[0552] 对X<sup>N</sup>的例子进行说明。其中,下文中R'在每次出现时独立地为氢原子或碳原子数1~4的烃基。

[0553] 作为X<sup>N</sup>的例子,在X<sup>N</sup>为二价的情况下,可以列举 $-X^{N1}-$ 、 $-X^{N1}-X^{N2}-$ 、 $-X^{N1}-X^{N2}-X^{N1}-$ 、 $-X^{N1}-X^{N2}-X^{N1}-X^{N2}-$ 、 $-X^{N2}-$ 、 $-X^{N2}-X^{N1}-$ 、 $-X^{N2}-X^{N1}-X^{N2}-$ 、 $-X^{N2}-X^{N1}-X^{N2}-X^{N1}-$ 等。

[0554] 作为X<sup>N</sup>的例子,在X<sup>N</sup>为三价的情况下,可以列举 $-X^{N1}(-)_2$ 、 $-X^{N1}-X^{N2}(-)_2$ 、 $-X^{N1}-(X^{N2}-)_2$ 、 $-X^{N1}-X^{N2}-X^{N1}(-)_2$ 、 $-X^{N1}-X^{N2}(-X^{N1}-)_2$ 、 $-X^{N1}-(X^{N2}-X^{N1}-)_2$ 、 $-X^{N1}-X^{N2}-X^{N1}-X^{N2}(-)_2$ 、 $-X^{N1}-X^{N2}-X^{N1}-(X^{N2}-)_2$ 、 $-X^{N1}-X^{N2}-(X^{N1}-X^{N2}-)_2$ 、 $-X^{N1}-(X^{N2}-X^{N1}-X^{N2}-)_2$ ;

[0555]  $-X^{N2}(-)_2$ 、 $-X^{N2}-X^{N1}(-)_2$ 、 $-X^{N2}-(X^{N1}-)_2$ 、 $-X^{N2}-X^{N1}-X^{N2}(-)_2$ 、 $-X^{N2}-X^{N1}-(X^{N2}-)_2$ 、 $-X^{N2}-(X^{N1}-X^{N2}-)_2$ 、 $-X^{N2}-X^{N1}-X^{N2}-X^{N1}(-)_2$ 、 $-X^{N2}-X^{N1}-X^{N2}-(X^{N1}-)_2$ 、 $-X^{N2}-X^{N1}-(X^{N2}-X^{N1}-)_2$ 、 $-X^{N2}-(X^{N1}-X^{N2}-X^{N1}-)_2$ 等。

[0556] 作为X<sup>N</sup>的例子,在X<sup>N</sup>为4价的情况下,可以列举 $-X^{N1}(-)_3$ 、 $-X^{N1}-X^{N2}(-)_3$ 、 $-X^{N1}-(X^{N2}-)_3$ 、 $-X^{N1}-X^{N2}-X^{N1}(-)_3$ 、 $-X^{N1}-X^{N2}(-X^{N1}-)_3$ 、 $-X^{N1}-(X^{N2}-X^{N1}-)_3$ 、 $-X^{N1}-X^{N2}-X^{N1}-X^{N2}(-)_3$ 、 $-X^{N1}-X^{N2}-X^{N1}-(X^{N2}-)_3$ 、 $-X^{N1}-X^{N2}-(X^{N1}-X^{N2}-)_3$ 、 $-X^{N1}-(X^{N2}-X^{N1}-X^{N2}-)_3$ ;

[0557]  $-X^{N2}(-)_3$ 、 $-X^{N2}-X^{N1}(-)_3$ 、 $-X^{N2}-(X^{N1}-)_3$ 、 $-X^{N2}-X^{N1}-X^{N2}(-)_3$ 、 $-X^{N2}-X^{N1}-(X^{N2}-)_3$ 、 $-X^{N2}-(X^{N1}-X^{N2}-)_3$ 、 $-X^{N2}-X^{N1}-X^{N2}-X^{N1}(-)_3$ 、 $-X^{N2}-X^{N1}-X^{N2}-(X^{N1}-)_3$ 、 $-X^{N2}-X^{N1}-(X^{N2}-X^{N1}-)_3$ 、 $-X^{N2}-(X^{N1}-X^{N2}-X^{N1}-)_3$ 等。

[0558] 作为X<sup>N</sup>的优选例,可以列举 $-X^{N1}-$ 、 $-X^{N1}-X^{N2}-$ 、 $-X^{N1}-X^{N2}-X^{N1}-$ 、 $-X^{N1}-X^{N2}(-)_2$ 、 $-X^{N2}-$ 、 $-X^{N2}-X^{N1}-$ 、 $-X^{N2}-X^{N1}-X^{N2}-$ 、 $-X^{N2}-X^{N1}(-)_2$ 等。胺修饰体中一个以上的X<sup>N</sup>优选胺骨架侧末端为 $-(C=O)-$ 且与胺骨架中的氮原子键合。

[0559] X<sup>N</sup>优选为 $-X^{N1}-$ 、 $-X^{N1}-X^{N2}-$ 、 $-X^{N1}-X^{N2}-X^{N1}-$ 、 $-X^{N1}-X^{N2}(-)_2$ 、 $-X^{N2}-$ 、 $-X^{N2}-X^{N1}-$ 、 $-X^{N2}-X^{N1}-X^{N2}-$ 、 $-X^{N2}-X^{N1}(-)_2$ 所示的基团。

[0560] [式中,

[0561] X<sup>N1</sup>在每次出现时独立地为:

[0562] 价键、

[0563]  $-O-$ 、

[0564]  $-O-C(=O)-$ 、

[0565]  $-O-C(=O)-O-$ 、

[0566]  $-O-C(=O)-NR'-$ 、

- [0567] —NR'—、
- [0568] —NR'—C(=O)—、
- [0569] —NR'—C(=O)—O—、
- [0570] —NR'—C(=O)—NR'—、
- [0571] —C(=O)—、
- [0572] —C(=O)—O—、或
- [0573] —C(=O)—NR'—
- [0574] —C(=O)—NR'—C(=O)—、
- [0575] (式中,R'在每次出现时独立地为氢原子或碳原子数1~4的烃基。)
- [0576]  $X^{N2}$ 为碳原子数1~10的2~4价的脂肪族烃基、或2价的芳香族基团(例如2价的苯基、2价的三唑基。)]
- [0577] 由此,能够很好地对基材赋予拨液性。
- [0578] 作为 $X^N$ 的进一步的具体例,可以列举:
- [0579] \*—(C=O)—
- [0580] —O—(C=O)—NR'—等。
- [0581] [式中,\*意味着与胺骨架的氮原子键合,
- [0582] R'为氢原子或碳原子数1~4的烃基。]
- [0583] • R
- [0584] R为可以具有取代基的碳原子数6以上40以下的脂肪族烃基。R为支链状或直链状,更优选为直链状。R可以为饱和或不饱和。R优选为饱和的脂肪族烃基(烷基)。
- [0585] R的碳原子数可以为6以上、8以上、10以上、12以上、14以上、16以上或18以上,优选为10以上,更优选为12以上。R的碳原子数可以为40以下、35以下、30以下、25以下、20以下、15以下或10以下,优选为30以下,更优选为25以下。
- [0586] 烃基可以具有取代基,但优选无取代。作为取代基的例子,可以列举—OR'、—N(R')<sub>2</sub>、—COOR'和卤原子等(式中,R'在每次出现时独立地为氢原子或碳原子数1~4的烃基)。取代基可以具有活泼氢,也可以不具有。取代基数可以为6个以下、5个以下、4个以下、3个以下、2个以下、1个以下或0。在具有取代基的烃基中,碳原子的量相对于碳原子和杂原子的量可以为70mol%以上、80mol%以上、90mol%以上、95mol%以上或99mol%以上,优选为75mol%以上。在具有取代基的烃基中,碳原子的量相对于碳原子和杂原子的量可以为95mol%以下、90mol%以下、85mol%以下或80mol%以下。例如,烃基可以(例如在末端以外)具有1~3个(例如1个)—OR'(特别是—OH)作为取代基。
- [0587] (胺修饰体的例子)
- [0588] • 胺修饰体例1
- [0589] 作为胺修饰体的例子可以列举下式所示的化合物(胺修饰体例1)。
- [0590]  $N(-X^N-R_n)_p(-H)_q-L^1-[N(-X^N-R_n)_r(-H)_s-L^1]_t-N(-X^N-R_n)_p(-H)_q$
- [0591] [式中,
- [0592]  $X^N$ 在每次出现时独立地为价键或1+n价的基团,
- [0593] R在每次出现时独立地为可以具有取代基的碳原子数6以上40以下的脂肪族烃基,
- [0594]  $L^1$ 在每次出现时独立地为可以被氧原子和/或硫原子断开的碳原子数2~20的二

价的脂肪族烃基或芳香族烃基,

[0595] n在每次出现时独立地为1以上3以下的整数,

[0596] p在每次出现时独立地为0以上2以下的整数,

[0597] q在每次出现时独立地为0以上2以下的整数,

[0598] p+q在各 $N(-X^N-R_n)_p(-H)_q$ 中为2,

[0599] r在每次出现时独立地为0或1,

[0600] s在每次出现时独立地为0或1,

[0601] r+s在各 $N(-X^N-R_n)_r(-H)_s$ 中为1,

[0602] 所有的p与所有的r的合计为1以上,

[0603] t为0以上10以下的整数。]

[0604] 在胺修饰体例1中, $X^N$ 、R和n的详细情况沿用上述的说明。

[0605] 在胺修饰体例1中, $L^1$ 为可以被氧原子和/或硫原子断开的、碳原子数2~20的二价的脂肪族烃基或芳香族烃基,可以为环状、支链状或直链状的烃基,优选为链状烃基或芳香族烃基。作为 $L^1$ ,可以沿用上述的[胺骨架]的说明中的烃基,烃基可以被氧原子和/或硫原子断开,也可以仅由碳原子、氮原子和氢原子构成。 $L^1$ 例如可以为饱和或不饱和(例如饱和)的脂肪族烃基或具有1~2个芳香烃环的芳香族烃基。 $L^1$ 优选为同时具有环(例如芳香环)和链状结构(例如直链状结构、醚氧、硫醚硫)的环状基团,作为具体例,可以列举1,3-亚苯基双亚烷基、1,4-亚苯基双亚烷基、二苯醚二基、二苯硫醚二基等。 $L^1$ 的碳原子数可以为2以上、3以上、4以上、6以上、8以上、10以上或12以上。 $L^1$ 的碳原子数可以为20以下、18以下、16以下、14以下、12以下、10以下、8以下、6以下、4以下或3以下。

[0606] 在胺修饰体例1中,p在每次出现时独立地为0以上2以下的整数,q在每次出现时独立地为0以上2以下的整数,p+q在各 $N(-X^N-R_n)_p(-H)_q$ 中为2。优选p在每次出现时独立地为1以上,例如为2。

[0607] 在胺修饰体例1中,r在每次出现时独立地为0或1,s在每次出现时独立地为0或1,r+s在各 $N(-X^N-R_n)_r(-H)_s$ 中为1。优选p在每次出现时独立地为1以上,例如为2。

[0608] 所有的p与所有的r的合计为1以上,即,胺修饰体例1具有一个以上的 $-X^N-R_n$ 。所有的p与所有的r的合计可以为1以上、3以上、5以上、7以上、9以上、12以上(所有的q与所有的s的合计可以为0)。所有的p与所有的r的合计可以为14以下、12以下、10以下、8以下、6以下或4以下。

[0609] 在胺修饰体例1中,t为0以上10以下的整数。t可以为0以上、1以上、2以上、4以上或6以上,优选为0以上或2以上。t可以为8以下、6以下、4以下或3以下。

[0610] • 胺修饰体例2

[0611] 作为其它的胺修饰体的例子,可以列举下式所示的化合物(胺修饰体例2)。

[0612]  $N(-X^N-R_n)_p(-H)_q-L^2(-X^N-R_n)_u$

[0613] [式中,

[0614]  $X^N$ 在每次出现时独立地为价键或1+n价的基团,

[0615] R在每次出现时独立地为可以具有取代基的碳原子数6以上40以下的脂肪族烃基,

[0616]  $L^2$ 为可以被氧原子和/或硫原子断开的碳原子数2~20的1+u价的脂肪族烃基或芳香族烃基,

- [0617] n在每次出现时独立地为1以上3以下的整数,
- [0618] p为0以上2以下的整数,
- [0619] q为0以上2以下的整数,
- [0620] p+q为2,
- [0621] u为1以上3以下的整数,
- [0622] p与u的合计为1以上。]
- [0623] 在胺修饰体例2中, $X^N$ 、R和n的详细情况沿用上述的说明。
- [0624] 在胺修饰体例2中, $L^2$ 为可以被氧原子和/或硫原子断开的碳原子数2~20的1+u价的脂肪族烃基或芳香族烃基,可以为环状、支链状或直链状的烃基,优选为链状烃基或芳香族烃基。作为 $L^2$ ,可以沿用上述的[胺骨架]的说明中的烃基,烃基可以被氧原子和/或硫原子断开,也可以仅由碳原子、氮原子和氢原子构成。 $L^2$ 例如可以为饱和或不饱和(例如饱和)的脂肪族烃基或具有1~2个芳香烃环的芳香族烃基。 $L^2$ 优选为同时具有环(例如芳香环)和链状结构(例如直链状结构、醚氧、硫醚硫)的环状基团,作为具体例,可以列举1,3-亚苯基双亚烷基、1,4-亚苯基双亚烷基、二苯醚二基、二苯硫醚二基等。 $L^2$ 的碳原子数可以为2以上、3以上、4以上、6以上、8以上、10以上或12以上。 $L^2$ 的碳原子数可以为20以下、18以下、16以下、14以下、12以下、10以下、8以下、6以下、4以下或3以下。
- [0625] 在胺修饰体例2中,p为0以上2以下的整数,q为0以上2以下的整数,p+q为2。优选p为1以上,例如为2。
- [0626] 在胺修饰体例2中,u为1以上3以下的整数。u为1、2或3,例如为2或3。
- [0627] 在胺修饰体例2中,p与u的合计为1以上,即,胺修饰体例2具有一个以上的 $-X^N-R_n$ 。所有的p与u的合计可以为1以上、2以上、3以上、4以上或5以上(所有的q的合计可以为0)。p与u的合计可以为5以下、4以下、3以下或2以下。
- [0628] 胺修饰体可以为来自动物、植物油脂的合成蜡。合成蜡可以通过使来自动物、植物油脂的脂肪酸与脂肪族胺或含芳香族的胺缩合而得到。作为合成蜡的例子,可以列举羟基脂肪酸酰胺化合物、棕榈酰胺化合物、十八烷酰胺化合物、硬脂酰胺化合物、二十烷酰胺化合物、山萘酰胺化合物、二十四烷酰胺化合物、油酰胺化合物、亚油酰胺化合物、 $\alpha$ -亚麻酰胺化合物、 $\gamma$ -亚麻酰胺化合物、二十碳四烯酰胺化合物、二十碳五烯酰胺化合物、二十二碳六烯酰胺化合物等的脂肪酸酰胺化合物。
- [0629] (胺修饰体的制造方法)
- [0630] 作为胺修饰体的制造方法,没有限定,可以列举:使含R基的羧酸在根据需要的缩合剂的存在下与各种胺反应而合成的方法;使含R基的羧酸的酰氯、酸酐、异氰酸酯等与各种胺反应而合成的方法等。缩合剂可以为公知的缩合剂,例如可以列举DCC、EDCI、CDI、BOP、COMU、DMT-MM、DPPA、Py-Bop等。
- [0631] [拨液性化合物的量]
- [0632] 拨液性化合物的量可以为处理剂中的0.01重量%以上、0.5重量%以上、1重量%以上、3重量%以上、5重量%以上、10重量%以上、20重量%以上、30重量%以上。拨液性化合物的量可以为处理剂中的60重量%以下、50重量%以下、40重量%以下、30重量%以下、20重量%以下、10重量%以下、5重量%以下或3重量%以下。
- [0633] (超临界二氧化碳)

[0634] 本发明中的拨剂可以含有超临界二氧化碳。超临界二氧化碳是指处于超过临界温度(31.1℃)和临界压力(7.38MPa)的温度和压力下的二氧化碳。拨剂中的超临界二氧化碳起到作为处理介质的作用,含有超临界二氧化碳的拨剂能够用作对纤维基材进行处理的处理剂。超临界二氧化碳为不能说属于气相、液相的任何状态的流体状态,兼备对各种成分的优异的溶解性、以及容易渗透到纤维制品的细微部的流动性,因此本发明的拨剂(处理剂)能够很好地对纤维制品赋予拨液性。

[0635] (液态介质)

[0636] 本发明的拨剂可以含有液态介质。液态介质可以为水、有机溶剂、或水与有机溶剂的混合物。本发明的拨剂由于将超临界二氧化碳用作处理介质,因此拨剂中的液态介质可以为少量,拨剂也可以不含液态介质。

[0637] 有机溶剂的例子有酯(例如碳原子数2~40的酯、具体为乙酸乙酯、乙酸丁酯)、酮(例如碳原子数2~40的酮、具体为甲乙酮、二异丁基酮)、醇(例如碳原子数1~40的醇、具体为异丙醇)、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、具体为溶剂石脑油、灯油)。有机溶剂优选为水溶性有机溶剂。水溶性有机溶剂可以含有至少具有一个羟基的化合物(例如醇、二醇系溶剂等的多元醇、多元醇的醚体(例如单醚体)等)。它们可以单独使用,或者也可以并用两种以上。

[0638] [液态介质的量]

[0639] 液态介质的量相对于拨液性化合物1重量份(或者10重量份或100重量份)可以为0.1重量份以上、0.5重量份以上、1重量份以上、3重量份以上、5重量份以上、10重量份以上、20重量份以上、30重量份以上、40重量份以上或50重量份以上。液态介质的量相对于拨液性化合物1重量份(或者10重量份或100重量份)可以为200重量份以下、175重量份以下、150重量份以下、125重量份以下、100重量份以下、80重量份以下、60重量份以下、40重量份以下、20重量份以下、10重量份以下、5重量份以下、3重量份以下、1重量份以下、0.5重量份以下、0.1重量份以下或0,优选为40重量份以下,更优选为10重量份以下。

[0640] 液态介质的量在处理剂中可以为0.000001mol/L以上、0.000003mol/L以上、0.000005mol/L以上或0.00001mol/L以上。液态介质的量在处理剂中可以为0.001mol/L以下、0.0005mol/L以下、0.0001mol/L以下、0.00005mol/L以下、0.00001mol/L以下或0,优选为0.0001mol/L以下。

[0641] 水的量相对于拨液性化合物1重量份(或者10重量份或100重量份)可以为0.1重量份以上、0.5重量份以上、1重量份以上、3重量份以上、5重量份以上、10重量份以上、20重量份以上、30重量份以上、40重量份以上或50重量份以上。有机溶剂的量相对于拨液性化合物1重量份(或者10重量份或100重量份)可以为200重量份以下、175重量份以下、150重量份以下、125重量份以下、100重量份以下、80重量份以下、60重量份以下、40重量份以下、20重量份以下、10重量份以下、5重量份以下、3重量份以下、1重量份以下、0.5重量份以下、0.1重量份以下或0,优选为40重量份以下,更优选为10重量份以下。

[0642] 水的量在处理剂中可以为0.000001mol/L以上、0.000003mol/L以上、0.000005mol/L以上或0.00001mol/L以上。水的量在处理剂中可以为0.001mol/L以下、0.0005mol/L以下、0.0001mol/L以下、0.00005mol/L以下、0.00001mol/L以下或0,优选为0.0001mol/L以下。

[0643] 有机溶剂的量相对于拨液性化合物1重量份(或者10重量份或100重量份)可以为1重量份以上、3重量份以上、5重量份以上、10重量份以上、20重量份以上、30重量份以上、40重量份以上或50重量份以上。有机溶剂的量相对于拨液性化合物1重量份(或者10重量份或100重量份)可以为200重量份以下、175重量份以下、150重量份以下、125重量份以下、100重量份以下、80重量份以下、60重量份以下、40重量份以下、20重量份以下、10重量份以下、5重量份以下、3重量份以下或0,优选为40重量份以下,更优选为10重量份以下。

[0644] 有机溶剂的量在处理剂中可以为0.000001mol/L以上、0.000003mol/L以上、0.000005mol/L以上或0.00001mol/L以上。有机溶剂的量在处理剂中可以为0.001mol/L以下、0.0005mol/L以下、0.0001mol/L以下、0.00005mol/L以下、0.00001mol/L以下或0,优选为0.0001mol/L以下。

[0645] (表面活性剂)

[0646] 拨剂可以含有表面活性剂。表面活性剂可以含有选自非离子性表面活性剂、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一种以上的表面活性剂。本发明的拨剂由于将超临界二氧化碳用作处理介质,所以能够使成分很好地分散,因此拨剂中的表面活性剂可以为少量,拨剂也可以不含表面活性剂。

[0647] [非离子性表面活性剂]

[0648] 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、多元醇和胺氧化物。

[0649] 醚的例子有具有氧亚烷基(优选聚氧亚乙基)的化合物。

[0650] 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的饱和或不饱和的脂肪酸。

[0651] 酯醚的例子有环氧烷(特别是环氧乙烷)与醇和脂肪酸的酯加成而成的化合物。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的饱和或不饱和的脂肪酸。

[0652] 烷醇酰胺的例子由脂肪酸和烷醇胺形成。烷醇酰胺可以为单烷醇酰胺或二烷醇酰胺。脂肪酸的例子有碳原子数2~50、特别是碳原子数5~30的饱和或不饱和的脂肪酸。烷醇胺可以为具有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。

[0653] 多元醇可以为2~5元的碳原子数10~30的醇。

[0654] 胺氧化物可以为胺(仲胺或优选叔胺)的氧化物(例如碳原子数5~50)。

[0655] 非离子性表面活性剂优选为具有氧亚烷基(优选聚氧亚乙基)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。非离子性表面活性剂的分子中的氧亚烷基数通常优选为2~100。

[0656] 非离子性表面活性剂优选为选自醚、酯、酯醚、烷醇酰胺、多元醇和胺氧化物、且具有氧亚烷基的非离子性表面活性剂。

[0657] 非离子性表面活性剂可以为直链状和/或支链状的脂肪族(饱和和/或不饱和)基团的环氧烷加成物、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、聚氧亚乙基(POE)/聚氧亚丙基(POP)共聚物(无规共聚物或嵌段共聚物)、炔二醇的环氧烷加成物等。这些之中,优选环氧烷加成部分和聚亚烷基二醇部分的结构为聚氧亚乙基(POE)、

聚氧亚丙基 (POP) 或 POE/POP 共聚物 (可以是无规共聚物也可以是嵌段共聚物) 的物质。

[0658] 另外,从环境上的问题 (生物降解性、环境激素等) 考虑,非离子性表面活性剂优选为不含芳香族基团的结构。

[0659] 非离子性表面活性剂可以为式:  $R^1O-(CH_2CH_2O)_p-(R^2O)_q-R^3$  所示的化合物。

[0660] [式  $R^1O-(CH_2CH_2O)_p-(R^2O)_q-R^3$  中,

[0661]  $R^1$  为碳原子数 1 ~ 22 的烷基、或者碳原子数 2 ~ 22 的烯基或酰基,

[0662]  $R^2$  各自独立,相同或不同,为碳原子数 3 以上 (例如 3 ~ 10) 的亚烷基,

[0663]  $R^3$  为氢原子、碳原子数 1 ~ 22 的烷基或碳原子数 2 ~ 22 的烯基, $p$  为 2 以上的数,

[0664]  $q$  为 0 或 1 以上的数。]

[0665]  $R^1$  优选碳原子数为 8 ~ 20、特别是 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。

[0666]  $R^2$  的例子有亚丙基、亚丁基。

[0667] 在非离子性表面活性剂中, $p$  可以为 3 以上的数 (例如 5 ~ 200)。 $q$  可以为 2 以上的数 (例如 5 ~ 200)。即,  $-(R^2O)_q-$  可以形成聚氧亚烷基链。

[0668] 非离子性表面活性剂可以为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。作为疏水性的氧亚烷基链,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。

[0669] 非离子性表面活性剂的具体例包括环氧乙烷与己基苯酚、异辛基苯酚、十六烷醇、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 ( $C_{12}-C_{18}$ ) 胺等的缩合产物。

[0670] 聚氧亚乙基嵌段的比例相对于非离子性表面活性剂 (共聚物) 的合计量可以为 5 ~ 80 重量%、例如 30 ~ 75 重量%、特别是 40 ~ 70 重量%。

[0671] 非离子性表面活性剂的平均分子量通常为 300 ~ 5,000、例如 500 ~ 3,000。

[0672] 非离子表面活性剂可以为 HLB (亲水性疏水性平衡) 小于 15 (特别是 5 以下) 的化合物与 HLB 为 15 以上的化合物的混合物。HLB 小于 15 的化合物的例子有脱水山梨糖醇脂肪酸酯。HLB 为 15 以上的化合物的例子有聚氧亚乙基烷基醚。HLB 小于 15 的化合物与 HLB 为 15 以上的化合物的重量比可以为 90:10 ~ 20:80、例如 85:15 ~ 55:45。

[0673] 非离子性表面活性剂可以为单独一种,或者也可以为两种以上的混合物。

[0674] [阳离子性表面活性剂]

[0675] 阳离子性表面活性剂优选为不具有酰胺基的化合物。

[0676] 阳离子性表面活性剂可以为胺盐、季铵盐、氧亚乙基加成型铵盐。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、苯扎氯铵、苜蓿素氯铵等季铵盐型表面活性剂等。

[0677] 阳离子性表面活性剂的优选例有化合物  $R^{21}-N^+(-R^{22})(-R^{23})(-R^{24})X^-$ 。

[0678] [式中, $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$  和  $R^{24}$  为碳原子数 1 ~ 40 的烃基,

[0679]  $X$  为阴离子性基团。]

[0680]  $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$  和  $-R^{24}$  的具体例有烷基 (例如甲基、丁基、硬脂基、棕榈基)。 $X$  的具体例有卤素 (例如氯)、酸 (例如盐酸、乙酸)。

- [0681] 阳离子性表面活性剂特别优选为单烷基三甲基铵盐(烷基的碳原子数为4~40)。
- [0682] 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式: $R_p^1-N^+R_q^2X^-$ 所示的铵盐。
- [0683] [式 $R_p^1-N^+R_q^2X^-$ 中,
- [0684]  $R^1$ 为C12以上(例如C<sub>12</sub>~C<sub>50</sub>)的直链状和/或支链状的脂肪族(饱和和/或不饱和)基团,
- [0685]  $R^2$ 为H或C1~4的烷基、苄基、聚氧亚乙基(氧亚乙基数例如为1(特别是2、尤其是3)~50)(特别优选CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>),
- [0686] X为卤原子(例如)、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>的脂肪酸根,
- [0687] p为1或2、q为2或3、且p+q=4。]
- [0688]  $R^1$ 的碳原子数可以为12~50、例如12~30。
- [0689] 阳离子性表面活性剂的具体例包括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(氢聚氧亚乙基)氯化铵、苄基十二烷基二(氢聚氧亚乙基)氯化铵、N-[2-(二乙基氨基)乙基]油酰胺盐酸盐。
- [0690] [阴离子性表面活性剂]
- [0691] 作为阴离子性表面活性剂的例子,可以列举烷基醚硫酸盐、烷基硫酸盐、烯基醚硫酸盐、烯基硫酸盐、烯基磺酸盐、烷烃磺酸盐、饱和或不饱和脂肪酸盐、烷基或烯基醚羧酸盐、 $\alpha$ -磺脂肪酸盐、N-酰基氨基酸型表面活性剂、磷酸单酯或二酯型表面活性剂、以及磺基琥珀酸酯。
- [0692] [两性表面活性剂]
- [0693] 作为两性表面活性剂的例子,可以列举丙氨酸类、咪唑啉鎓甜菜碱类、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、月桂基羧甲基羟乙基咪唑啉鎓甜菜碱、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。
- [0694] 表面活性剂中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。
- [0695] [表面活性剂的量]
- [0696] 表面活性剂的量相对于拨液性化合物100重量份可以为0.01重量份以上、0.1重量份以上、1重量份以上、3重量份以上、5重量份以上、10重量份以上、15重量份以上、20重量份以上、50重量份以上、100重量份以上、200重量份以上或300重量份以上。表面活性剂的量相对于拨液性化合物100重量份可以为500重量份以下、300重量份以下、200重量份以下、100重量份以下、75重量份以下、50重量份以下、30重量份以下、20重量份以下、10重量份以下、5重量份以下、3重量份以下、1重量份以下、0.5重量份以下、0.3重量份以下、0.1重量份以下或0,优选为10重量份以下、更优选为1重量份以下。
- [0697] (硅酮)
- [0698] 本发明的拨剂可以含有硅酮(聚有机硅氧烷)。通过含有硅酮,除了良好的拨液性之外,还能够兼备良好的手感和耐久性。
- [0699] 作为硅酮,可以使用公知的硅酮,作为硅酮的例子,可以列举聚二甲基硅氧烷、改性硅酮(氨基改性、环氧改性硅酮、羧基改性硅酮、甲基氢硅酮等)。硅酮可以为具有蜡状性

质的硅酮蜡。它们可以单独使用,或者也可以并用两种以上。

[0700] 硅酮的重均分子量可以为300以上、1000以上、10000以上或50000以上。硅酮的重均分子量可以为500000以下、2500000以下、100000以下或50000以下。

[0701] [硅酮的量]

[0702] 硅酮的量相对于拨液性化合物100重量份可以为0.1重量份以上、1重量份以上、3重量份以上、5重量份以上、10重量份以上、15重量份以上、20重量份以上、50重量份以上、100重量份以上、200重量份以上或300重量份以上。硅酮的量相对于拨液性化合物100重量份可以为500重量份以下、300重量份以下、200重量份以下、100重量份以下、75重量份以下、50重量份以下、40重量份以下、30重量份以下、20重量份以下、10重量份以下或5重量份以下。

[0703] (蜡)

[0704] 本发明的拨剂可以含有蜡。通过含有蜡,能够很好地对基材赋予拨液性。

[0705] 作为蜡的例子,可以列举石蜡、微晶蜡、费托合成蜡、聚烯烃蜡(聚乙烯蜡、聚丙烯蜡等)、氧化聚烯烃蜡、硅酮蜡、动植物蜡和矿物蜡等。优选石蜡。构成蜡的化合物的具体例有正烷烃(例如正二十三烷、正二十四烷、正二十五烷、正二十六烷、正二十七烷、正二十八烷、正二十九烷、正三十烷、正三十一烷、正三十二烷、正三十三烷、正三十四烷、正三十五烷、正三十六烷)、正烯烃(例如1-二十碳烯、1-二十二碳烯、1-二十三碳烯、1-二十四碳烯、1-二十五碳烯、1-二十六碳烯、1-二十七碳烯、1-二十八碳烯、正二十九烷、正三十烷、正三十一烷、正三十二烷、正三十三烷、正三十四烷、正三十五烷、正三十六烷)。构成蜡的化合物的碳原子数优选为20~60、例如25~45。蜡的分子量可以为200~2000、例如为250~1500、300~1000。它们可以单独使用,或者可以两种以上并用。

[0706] 蜡的熔点可以为50℃以上、55℃以上、60℃以上、65℃以上或70℃以上,优选为55℃以上,更优选为60℃以上。蜡的熔点可以依照JIS K2235-1991进行测定。

[0707] [蜡的量]

[0708] 蜡的量相对于拨液性化合物100重量份可以为0.1重量份以上、1重量份以上、3重量份以上、5重量份以上、10重量份以上、15重量份以上、20重量份以上、50重量份以上、100重量份以上、200重量份以上或300重量份以上。蜡的量相对于拨液性化合物100重量份可以为500重量份以下、300重量份以下、200重量份以下、100重量份以下、75重量份以下、50重量份以下、40重量份以下、30重量份以下、20重量份以下、10重量份以下、5重量份以下。

[0709] (有机酸)

[0710] 拨剂可以含有有机酸。作为有机酸,可以使用公知的物质。作为有机酸,优选列举羧酸、磺酸、亚磺酸等,特别优选羧酸。作为该羧酸,可以列举甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、草酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、苹果酸、柠檬酸等,特别优选甲酸或乙酸。在本发明中,有机酸可以使用一种,也可以两种以上组合使用。例如,可以将甲酸与乙酸组合使用。

[0711] [有机酸的量]

[0712] 有机酸的量相对于拨液性化合物100重量份可以为0.1重量份以上、1重量份以上、3重量份以上、5重量份以上、10重量份以上、15重量份以上、20重量份以上、50重量份以上、100重量份以上、200重量份以上或300重量份以上。有机酸的量相对于拨液性化合物100重量份可以为500重量份以下、300重量份以下、200重量份以下、100重量份以下、75重量份以

下、50重量份以下、40重量份以下、30重量份以下、20重量份以下、10重量份以下或5重量份以下。可以调整有机酸的量使得拨剂的pH达到3~10、例如5~9、特别是6~8。拨剂可以为酸性(pH7以下、例如6以下)。

[0713] (固化剂)

[0714] 拨剂可以含有固化剂(活泼氢反应性化合物或含活泼氢的化合物)。

[0715] 拨剂中的固化剂(交联剂)能够使拨液性化合物很好地固化。固化剂可以为与拨液性化合物所具有的活泼氢或活泼氢反应性基发生反应的活泼氢反应性化合物或含活泼氢的化合物。活泼氢反应性化合物的例子有异氰酸酯化合物、环氧化合物、含氯甲基的化合物、含羧基的化合物和酰肼化合物。含活泼氢的化合物的例子有含羟基的化合物、含氨基的化合物和含羧基的化合物、含酮基的化合物、酰肼化合物和三聚氰胺化合物。

[0716] 固化剂可以含有异氰酸酯化合物。异氰酸酯化合物可以为多异氰酸酯化合物。多异氰酸酯化合物是1个分子中具有2个以上异氰酸酯基的化合物。多异氰酸酯化合物起到交联剂的作用。多异氰酸酯化合物的例子可以列举脂肪族多异氰酸酯、脂环族多异氰酸酯、芳香脂肪族多异氰酸酯、芳香族多异氰酸酯和这些多异氰酸酯的衍生物等。异氰酸酯化合物可以为封端异氰酸酯化合物(例如封端多异氰酸酯化合物)。封端异氰酸酯化合物是利用封端剂阻挡异氰酸酯化合物的异氰酸酯基从而抑制了反应的化合物。

[0717] 脂肪族多异氰酸酯的例子有三亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、1,2-亚丙基二异氰酸酯、1,2-亚丁基二异氰酸酯、2,3-亚丁基二异氰酸酯、1,3-亚丁基二异氰酸酯、2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯或2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、2,6-二异氰酸酯基甲基己酸酯等的脂肪族二异氰酸酯;以及赖氨酸酯三异氰酸酯、1,4,8-三异氰酸酯基辛烷、1,6,11-三异氰酸酯基十一烷、1,8-二异氰酸酯基-4-异氰酸酯基甲基辛烷、1,3,6-三异氰酸酯基己烷、2,5,7-三甲基-1,8-二异氰酸酯基-5-异氰酸酯基甲基辛烷等的脂肪族三异氰酸酯等。它们可以单独使用,或者也可以并用两种以上。

[0718] 脂环族多异氰酸酯的例子有脂环族二异氰酸酯和脂环族三异氰酸酯等。脂环族多异氰酸酯的具体例有1,3-环戊烯二异氰酸酯、3-异氰酸酯基甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯(异佛尔酮二异氰酸酯)、1,3,5-三异氰酸酯基环己烷。它们可以单独使用,或者也可以并用两种以上。

[0719] 芳香脂肪族多异氰酸酯的例子有芳香脂肪族二异氰酸酯和芳香脂肪族三异氰酸酯。芳香脂肪族多异氰酸酯的具体例有1,3-苯二甲基二异氰酸酯或1,4-苯二甲基二异氰酸酯或者其混合物、1,3-双(1-异氰酸酯基-1-甲基乙基)苯或1,4-双(1-异氰酸酯基-1-甲基乙基)苯(四甲基苯二甲基二异氰酸酯)或者其混合物、1,3,5-三异氰酸酯基甲基苯。它们可以单独使用,或者也可以并用两种以上。

[0720] 芳香族多异氰酸酯基的例子有芳香族二异氰酸酯、芳香族三异氰酸酯、芳香族四异氰酸酯。芳香族多异氰酸酯的具体例有间苯二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯或4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯或者其混合物、2,4-甲苯二异氰酸酯或2,6-甲苯二异氰酸酯或者其混合物、三苯基甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯和4,4'-二苯基甲烷-2,2',5,5'-四异氰酸酯等。它们可以单独使用,或者也可以并用两种以上。

[0721] 多异氰酸酯的衍生物例如可以列举上述的多异氰酸酯化合物的二聚体、三聚体、缩二脲、脲基甲酸酯、碳二亚胺、脲二酮、脲亚胺、异氰脲酸酯、亚氨基噁二嗪二酮等的各种衍生物。它们可以单独使用,或者也可以并用两种以上。

[0722] 这些多异氰酸酯可以使用一种或两种以上组合使用。

[0723] 作为多异氰酸酯化合物,优选使用利用封端剂将多异氰酸酯化合物的异氰酸酯基封端的化合物、即封端化多异氰酸酯化合物(封端异氰酸酯)。由于在溶液中也比较稳定、能够在与拨剂相同的溶液中使用等理由,优选使用封端化多异氰酸酯化合物。

[0724] 封端剂将游离的异氰酸酯基封闭。通过将封端化多异氰酸酯化合物例如加热至100℃以上、例如130℃以上,异氰酸酯基再生,能够容易与羟基发生反应。封端剂的例子有酚系化合物、内酰胺系化合物、脂肪族醇系化合物、肟系化合物等。多异氰酸酯化合物可以单独使用或两种以上组合使用。

[0725] 环氧化合物是具有环氧基的化合物。环氧化合物的例子有具有聚氧亚烷基的环氧化合物,例如聚甘油聚缩水甘油醚和聚丙二醇二缩水甘油醚、以及山梨糖醇聚缩水甘油醚等。

[0726] 含氯甲基的化合物是具有氯甲基的化合物。含氯甲基的化合物的例子有氯甲基聚苯乙烯等。

[0727] 含羧基的化合物是具有羧基的化合物。含羧基的化合物的例子有(聚)丙烯酸、(聚)甲基丙烯酸等。

[0728] 作为含酮基的化合物的具体例,可以列举(聚)二丙酮丙烯酰胺、二丙酮醇等。

[0729] 作为酰肼化合物的具体例,可以列举肼、碳酰肼、己二酸二酰肼等。

[0730] 作为三聚氰胺化合物的具体例,可以列举三聚氰胺树脂、甲基醚化三聚氰胺树脂等。

[0731] [固化剂的量]

[0732] 固化剂的量相对于拨液性化合物100重量份可以为0.1重量份以上、1重量份以上、3重量份以上、5重量份以上、10重量份以上、15重量份以上、20重量份以上、50重量份以上、100重量份以上、200重量份以上或300重量份以上。固化剂的量相对于拨液性化合物100重量份可以为500重量份以下、300重量份以下、200重量份以下、100重量份以下、75重量份以下、50重量份以下、40重量份以下、30重量份以下、20重量份以下、10重量份以下、5重量份以下。

[0733] (其它成分)

[0734] 拨剂可以含有上述成分以外的其它成分。作为其它成分的例子,可以列举拨水和/或拨油剂、防滑剂、抗静电剂、防腐剂、紫外线吸收剂、抗菌剂、除臭剂、香料等。它们可以单独使用,或者也可以并用两种以上。除了上述成分以外,作为其它成分,有手感调整剂、柔软剂、抗菌剂、阻燃剂、涂料固定剂、防皱剂、干燥速度调整剂、交联剂、成膜助剂、增容剂、防冻剂、粘度调整剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、pH调节剂、防虫剂、消泡剂、防缩剂、洗涤防皱剂、形状保持剂、悬垂性保持剂、熨烫性提高剂、增白剂、白化剂、布质柔软化黏土、聚乙烯吡咯烷酮等防移染剂、高分子分散剂、污垢剥离剂、浮渣分散剂、4,4-双(2-磺基苯乙烯基)联苯二钠(汽巴精化生产的TINOPAL CBS-X)等的荧光增白剂、染料固定剂、1,4-双(3-氨基丙基)哌嗪等的防退色剂、去污剂、作为纤维表面改质剂的纤维素酶、淀粉酶、蛋白酶、脂肪

酶、角蛋白酶等的酶、抑泡剂、作为能够赋予水分吸收释放性等的丝绸的手感/功能的添加剂的蚕丝蛋白粉、这些的表面改性物、乳化分散液,具体可以配合K-50、K-30、K-10、A-705、S-702、L-710、FP系列(出光石油化学)、水解蚕丝液(上毛)、SILKGEN G Soluble S (ICHIMARU PHARCOS)、由对苯二甲酸亚烷基酯和/或间苯二甲酸亚烷基酯单元以及聚氧亚烷基单元构成的非离子性高分子化合物、例如互应化学工业制FR627、Clariant Japan制SRC-1等的防污染剂等。它们可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0735] [抗静电剂]

[0736] 作为抗静电剂的例子,可以列举:季铵盐、吡啶鎓盐、具有伯氨基、仲氨基、叔氨基等阳离子性官能团的阳离子型抗静电剂;磺酸盐或硫酸酯盐、膦酸盐、磷酸酯盐等的具有阴离子性官能团的阴离子型抗静电剂;烷基甜菜碱及其衍生物、咪唑啉及其衍生物、丙氨酸及其衍生物等的两性型抗静电剂;氨基醇及其衍生物、甘油及其衍生物、聚乙二醇及其衍生物等的非离子型抗静电剂等。也可以是将这些阳离子型、阴离子型、两性离子型的具有离子导电性基团的单体聚合或共聚而得到的离子导电性聚合物。它们可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0737] [防腐剂]

[0738] 防腐剂主要用于强化防腐能力和杀菌能力、在长期保存中保持防腐性能。作为防腐剂,例如可以列举异噻唑酮系有机硫化物、苯并异噻唑酮系有机硫化物、苯甲酸类、2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇等。

[0739] [紫外线吸收剂]

[0740] 紫外线吸收剂是具有防御紫外线的效果的制剂,是吸收紫外线、将其转换成红外线或可见光等并放出的成分。作为紫外线吸收剂,例如可以列举氨基苯甲酸衍生物、水杨酸衍生物、肉桂酸衍生物、二苯甲酮衍生物、氮杂茂系化合物、4-叔丁基-4'-甲氧基苯甲酰基甲烷等。

[0741] [抗菌剂]

[0742] 抗菌剂是具有抑制细菌在纤维上增殖、进而防止因微生物的分解物而产生异味的效果的成分。作为抗菌剂,例如可以列举季铵盐等的阳离子性杀菌剂、双-(2-巯基吡啶-1-氧化物)锌、聚六亚甲基双胍盐酸盐、8-羟基喹啉、聚赖氨酸等。

[0743] [除臭剂]

[0744] 作为除臭剂,可以列举高支链环状糊精(Cluster Dextrin)、甲基- $\beta$ -环糊精、2-羟丙基- $\beta$ -环糊精、单乙酰基- $\beta$ -环糊精、酰基酰胺丙基二甲基胺氧化物、氨基酸系金属配合物(国际公开第2012/090580号记载的甲基甘氨酸二乙酸三钠的锌配合物)等。

[0745] [其它成分的量]

[0746] 其它成分的各量或总量相对于拨液性化合物100重量份可以为0.1重量份以上、1重量份以上、3重量份以上、5重量份以上、10重量份以上、15重量份以上、20重量份以上、50重量份以上、100重量份以上、200重量份以上或300重量份以上。其它成分的各量或总量相对于拨液性化合物100重量份可以为500重量份以下、300重量份以下、200重量份以下、100重量份以下、75重量份以下、50重量份以下、40重量份以下、30重量份以下、20重量份以下、10重量份以下、5重量份以下。

[0747] <拨液性纤维的制造方法>

[0748] 本发明的拨液性纤维的制造方法包括纤维处理工序,该工序中使用超临界二氧化碳作为处理介质,利用含有拨液性化合物的拨剂对纤维基材进行处理。

[0749] 对纤维基材进行处理的拨剂(处理剂)含有拨液性化合物和超临界二氧化碳。通过处理,作为拨剂有效成分的拨液性化合物渗透至基材的内部和/或附着在基材的表面。

[0750] 本发明的拨剂还可以根据需要进行进一步并用拨水和/或拨油剂、防滑剂、抗静电剂、手感调整剂、柔软剂、抗菌剂、阻燃剂、涂料固定剂、防皱剂、干燥速度调整剂、交联剂、成膜助剂、增容剂、防冻剂、粘度调整剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、pH调节剂、防虫剂、消泡剂等各种添加剂。作为各种添加剂的例子,可以与上述的拨水剂组合物中的“其它成分”中说明的物质相同。与基材接触的处理剂中的拨剂的浓度可以根据用途适当变更,可以为0.01~10重量%、例如0.05~5重量%。

[0751] 在本发明的拨液性纤维的制造方法中,在处理容器内将处理温度设定为二氧化碳的临界温度31.1℃以上(优选40℃以上)、并且将处理压力设定为二氧化碳的临界压力7.38MPa以上(优选10MPa以上),使用超临界二氧化碳作为处理介质,利用含有拨液性化合物的拨剂对配置在处理槽内的纤维基材进行处理。

[0752] 处理温度可以为31.1℃以上、40℃以上、50℃以上、60℃以上、70℃以上、80℃以上或100℃以上。处理温度可以为200℃以下、150℃以下、120℃以下、100℃以下、80℃以下或60℃以下。处理温度也因所使用的拨剂的种类和处理条件、预期的物性等而异。

[0753] 处理压力可以为7.38MPa以上、8MPa以上、10MPa以上、15MPa以上、20MPa以上或25MPa以上。处理压力可以为100MPa以下、75MPa以下、50MPa以下、30MPa以下、25MPa以下或20MPa以下。处理压力也因所使用的拨剂的种类和处理条件、预期的物性等而异。

[0754] 处理时间可以为10秒以上、1分以上、3分以上、5分以上、10分以上、20分以上或30分以上。处理时间可以为300分以下、240分以下、180分以下、120分以下、60分以下、30分以下、15分以下或5分以下。处理温度也因所使用的拨剂的种类和处理条件、预期的物性等而异。

[0755] (纤维基材)

[0756] 作为本发明中的纤维基材的例子,可以列举棉、麻、羊毛、丝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、醋酯纤维等半合成纤维、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。纤维制品包括机织物、针织物和无纺织物、服装面料形态的布和地毯,但也可以对制成布之前的状态的纤维、纱线、中间纤维制品(例如棉条或粗纱等)进行处理。作为本发明的优选的纤维基材的例子,可以列举聚酯或聚酯混纺纤维。

[0757] 作为纤维制品,也可以使用纸制品。作为纸制品的例子,可以列举由牛皮纸浆或亚硫酸盐纸浆等漂白或未漂白的化学纸浆、碎木纸浆、机械纸浆或热机械纸浆等漂白或未漂白的高收率纸浆、旧报纸、旧杂志、旧瓦楞纸或脱墨旧纸等旧纸纸浆等形成的纸、由纸制成的容器、由纸制成的成型体等。作为纸制品的具体例,有包装用纸、石膏板原纸、涂层原纸、中质纸、普通衬纸和中芯、中性纯白卷纸、中性衬纸、防锈衬纸和金属合纸、牛皮纸、中性印刷书写用纸、中性涂层原纸、中性PPC用纸、中性热敏用纸、中性压敏原纸、中性喷墨用纸和中性信息用纸、模塑纸(模塑容器)等。

[0758] (纤维制品的预处理)

[0759] 纤维制品可以在利用本发明的拨剂进行处理之前进行预处理。通过进行纤维制品的预处理,能够对利用拨剂处理后的纤维制品赋予优异的坚牢性。

[0760] 纤维制品的预处理的例子可以列举利用与反应性季铵盐的反应等进行的阳离子化处理、磺化、羧基化、磷酸化等阴离子化处理、阴离子化处理后的乙酰化处理、苯甲酰化处理、羧甲基化处理、接枝化处理、单宁酸处理、高分子涂层处理等。

[0761] 作为对纤维制品进行预处理的方法,没有限定,可以利用目前已知的方法对纤维制品进行预处理。可以为根据需要,将预处理液分散在有机溶剂或水中进行稀释,通过浸涂、喷涂、泡涂等已知的方法使其附着在纤维制品的表面,再进行干燥的方法。预处理液的pH和温度等可以对应于所需求的处理的程度进行调整。作为对纤维制品进行预处理的方法的一例,对利用烃系拨水剂对纤维制品进行预处理的方法进行详细说明。

[0762] 纤维制品的预处理方法可以包括对纤维提供选自 $-\text{SO}_3\text{M}^1$ (式中 $\text{M}^1$ 表示一价的阳离子)所示的1价基团、 $-\text{COOM}^2$ (式中 $\text{M}^2$ 表示一价的阳离子)所示的1价基团和 $-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OX}^1)(\text{OX}^2)$ (式中 $\text{X}^1$ 和 $\text{X}^2$ 分别独立地表示氢原子或碳原子数1~22的烷基)所示的1价基团中的一种以上的官能团(以下有时也称为“特定官能团”)的工序。

[0763] 作为 $\text{M}^1$ ,可以列举H、K、Na或可以具有取代基的铵离子。作为 $\text{M}^2$ ,可以列举H、K、Na或可以具有取代基的铵离子。在 $\text{X}^1$ 或 $\text{X}^2$ 为烷基时,优选为碳原子数1~22的烷基,更优选为碳原子数4~12的烷基。

[0764] 包含上述特定官能团的纤维(以下有时也称为“含官能团的纤维”)例如可以按照以下方法准备。

[0765] (i) 使具有上述特定官能团的化合物附着于纤维材料。其中,化合物的附着也可以是部分化合物与部分纤维在残留足够量的上述特定官能团的范围内发生化学结合的状态。

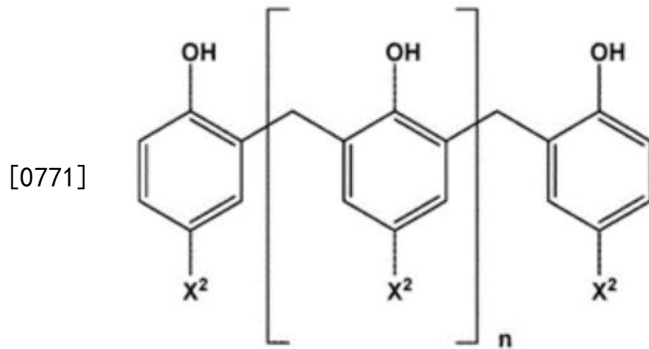
[0766] (ii) 准备在构成纤维的材料上直接导入了上述特定官能团的纤维。

[0767] 在(i)的情况下,例如可以通过利用含有一种以上的具有上述特定官能团的化合物的预处理液对纤维材料进行处理的官能团导入工序,得到含官能团的纤维。

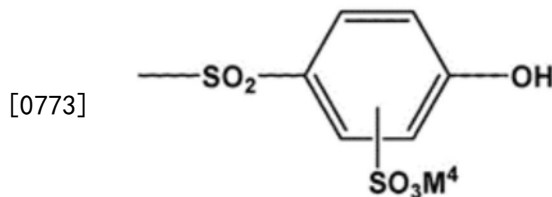
[0768] 作为纤维材料的原料,没有特别限制,可以列举棉、麻、丝、羊毛等天然纤维、人造丝、醋酸纤维等半合成纤维、聚酰胺(尼龙等)、聚酯、聚氨酯、聚丙烯等合成纤维以及它们的复合纤维、混纺纤维等。纤维材料的形态可以为纤维(纤维束、棉条等)、纱线、针织物(包括混合针织)、机织物(包括混合机织)、无纺布等的任意形态。

[0769] 在本实施方式中,从所得到的纤维制品的拨水性良好的观点出发,优选使用作为原料包含聚酰胺和聚酯的纤维材料,特别优选使用尼龙6、尼龙6,6等的尼龙、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸三甲酯、聚乳酸等的聚酯、以及含有它们的混合纤维。

[0770] 作为具有上述 $-\text{SO}_3\text{M}^1$ 的化合物,可以使用酚醛系高分子。作为这样的酚醛系高分子,例如,可以列举包含一个以上的以下通式所示的化合物的高分子。



[0772] [式中,  $X^2$  表示  $-SO_3M^3$  (式中  $M^3$  表示 1 价的阳离子) 或以下通式所示的基团,  $n$  为 20 ~ 3000 的整数。]



[0774] [式中,  $M^4$  表示 1 价的阳离子。]

[0775] 作为上述  $M^3$ , 可以列举 H、K、Na 或可以具有取代基的铵离子。

[0776] 作为上述  $M^4$ , 可以列举 H、K、Na 或可以具有取代基的铵离子。

[0777] 上述通式所示的化合物例如可以为苯酚磺酸的甲醛缩合物、磺化双酚 S 的甲醛缩合物。

[0778] 作为具有上述  $-COOM^2$  的化合物, 可以列举聚羧酸系聚合物。

[0779] 作为聚羧酸系聚合物, 例如可以列举使用丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸等作为单体, 利用现有公知的自由基聚合法合成的聚合物、或市售的聚合物。

[0780] 作为聚羧酸系聚合物的制造方法, 例如可以列举在上述单体和/或其盐的水溶液中添加自由基聚合引发剂, 以 30 ~ 150°C 加热 2 ~ 5 小时进行反应的方法。此时, 可以在上述单体和/或其盐的水溶液中添加甲醇、乙醇、异丙醇等醇类或丙酮等水性溶剂。作为自由基聚合引发剂, 例如可以列举过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵等过硫酸盐、过硫酸盐与亚硫酸氢钠等的组合的氧化还原系聚合引发剂、过氧化氢、水溶性偶氮系聚合引发剂等。这些自由基聚合引发剂可以单独使用, 或者也可以并用两种以上。并且, 在自由基聚合时, 还可以为了调整聚合度而添加链转移剂 (例如巯基乙酸辛酯)。

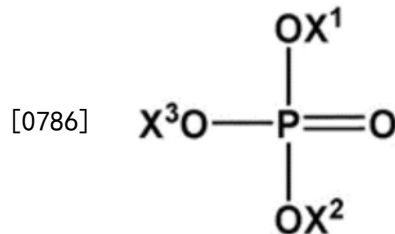
[0781] 自由基聚合除了可以使用上述单体之外, 还可以使用能够共聚的单体。作为能够共聚的单体, 可以列举乙烯、氯乙烯、乙酸乙烯酯等乙烯系单体、丙烯酰胺、丙烯酸酯类、甲基丙烯酸酯类等。丙烯酸酯类和甲基丙烯酸酯类优选具有可以具有羟基等取代基的碳原子数 1 ~ 3 的烃基。作为这样的丙烯酸酯类或甲基丙烯酸酯类, 可以列举丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸-2-羟基乙酯、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯等。这些能够共聚的单体可以单独使用, 或者也可以将两种以上并用。

[0782] 聚羧酸系聚合物中的羧基可以是游离的, 也可以被碱金属或胺系化合物等中和。作为碱金属, 可以列举钠、钾、锂等; 作为胺系化合物, 可以列举氨、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等。

[0783] 从所得到的纤维制品的拨水性良好的观点出发,聚羧酸系聚合物的重均分子量优选为1000~20000,更优选为3000~15000。

[0784] 聚羧酸系聚合物可以使用“NEOCRISTAL 770”(日华化学株式会社生产、商品名)、“Cellopole PC-300”(三洋化成工业株式会社生产、商品名)等的市售品。

[0785] 作为具有上述 $-O-P(O)(OX^1)(OX^2)$ 的化合物,例如可以列举以下通式所示的磷酸酯化合物。



[0787] [式中, $X^1$ 或 $X^2$ 的含义同上, $X^3$ 表示碳原子数1~22的烷基。]

[0788] 作为上述磷酸酯化合物,可以使用烷基酯部分为碳原子数1~22的烷基的磷酸单酯、二酯和三酯、以及它们的混合物。

[0789] 从所得到的纤维制品的拨水性良好的观点出发,优选使用磷酸月桂酯、磷酸癸酯。

[0790] 磷酸酯化合物例如可以使用“PHOSPHANOL ML-200”(东邦化学工业株式会社生产、商品名)等的市售品。

[0791] 含有一种以上的具有上述特定官能团的化合物的预处理液例如可以制成上述化合物的水溶液。并且,预处理液还可以含有酸、碱、表面活性剂、螯合剂等。

[0792] 作为利用上述预处理液对纤维材料进行处理的方法,例如可以列举填充处理、浸渍处理、喷雾处理、涂敷处理。作为填充处理,可以列举例如使用纤维染色加工辞典(昭和38年、日刊工业新闻社出版发行)的396~397页和色染化学III(1975年、实教出版株式会社出版发行)的256~260页中记载的填充装置的方法。作为涂敷处理,可以列举例如使用染色精加工设备总览(昭和56年、纤维社出版发行)的473~477页记载的涂敷机的方法。作为浸渍处理,可以列举例如使用染色精加工设备总览(昭和56年、纤维社出版发行)的196~247页记载的分批式染色机的方法,可以使用液流染色机、气流染色机、滚筒染色机、Wince染色机、洗涤染色机、筒纱染色机等。作为喷雾处理,可以列举例如采用利用压缩空气使处理液成为雾状吹出的空气喷射、或液压雾化方式的空气喷射的方法。此时处理液的浓度和施用后的热处理等的处理条件可以考虑其目的和性能等诸条件适当调整。另外,在预处理液含水的情况下,优选在附着于纤维材料后进行干燥以除去水。作为干燥方法,没有特别限制,可以为干热法、湿热法的任意方法。干燥温度也没有特别限制,例如可以以室温~200℃干燥10秒~数日。根据需要,可以在干燥后以100~180℃的温度加热处理10秒~5分钟左右。

[0793] 其中,在纤维材料为被染色纤维的情况下,利用预处理液进行的处理可以在染色前进行,也可以在与染色相同的浴液中进行,但在进行还原皂洗的情况下,在该过程中吸附的具有上述特定官能团的化合物(例如酚醛系高分子化合物等)可能会脱落,因此优选在染色后的还原皂洗后进行。

[0794] 浸渍处理时的处理温度可以设为60~130℃。处理时间可以设为5~60分钟。

[0795] 在利用预处理液导入官能团的工序中,优选以具有上述特定官能团的化合物的附着量相对于纤维材料100重量份达到1.0~7.0重量份的量进行处理。在该范围内时,能够以

高水平兼备耐久拨水性和手感。

[0796] 预处理液的pH优选调整为3~5。pH调整可以使用乙酸、苹果酸等pH调整剂。

[0797] 在预处理液中,为了利用盐析效应使纤维材料更有效地吸附具有上述特定官能团的化合物,还可以并用盐。作为能够使用的盐,例如可以列举氯化钠、碳酸钠、硫酸铵、硫酸钠。

[0798] 在利用预处理液导入官能团的工序中,优选将被过度处理的具有上述特定官能团的化合物除去。作为除去方法,可以列举利用水洗的方法。通过进行充分的除去,能够抑制在后续的拨水加工中拨水性的体现受到阻碍,并且所得到的纤维制品的手感良好。另外,所得到的含官能团的纤维优选在接触烃系拨水剂之前充分干燥。

[0799] (ii)作为在构成纤维的材料上直接导入了上述特定官能团的纤维,例如可以列举阳离子可染聚酯(CD-PET)。

[0800] 从所得到的纤维制品的拨水性良好的观点出发,含官能团的纤维的表面ZETA电位优选为 $-100 \sim -0.1\text{mV}$ ,更优选为 $-50 \sim -1\text{mV}$ 。纤维表面的ZETA电位例如可以利用ZETA电位-粒径测定系统ELSZ-1000ZS(大冢电子株式会社制)进行测定。

[0801] 以上对实施方式进行了说明,但应当理解,只要不超出请求保护的范围的要点和范围,方式和细节可以进行各种各样的变更。

[0802] 实施例

[0803] 以下列举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。

[0804] <试验方法>

[0805] 试验的步骤如下。

[0806] [水接触角]

[0807] 将拨液性化合物的固态成分浓度1.0%的溶液旋涂在硅晶片上,得到平滑的旋涂膜。在旋涂膜上滴加 $2\mu\text{L}$ 的水,将滴落1秒后的接触角作为拨液性化合物的水接触角。

[0808] [附着率]

[0809] 称量对纤维基材进行处理前和处理后的重量,用处理后的重量减去处理前的重量,用该重量差除以处理前的重量,由此算出附着量。

[0810] [拨水性能]

[0811] 对处理后的拨液性纤维滴加1滴水,判断水滴是否浸润蔓延。将水滴不发生浸润蔓延的情况评价为“O”,将水滴发生浸润蔓延的情况评价为“×”。

[0812] <化合物1>

[0813] 使用丙烯酸十八烷基酯(富士胶片和光纯药株式会社生产)。

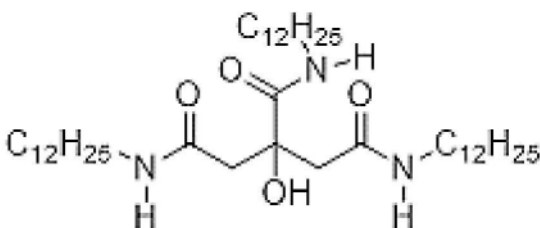
[0814] <化合物2>

[0815] 使用聚甘油脂肪酸酯(阪本药品工业株式会社生产、TS-3S)。

[0816] <化合物3的合成>

[0817] 在具有回流冷却器和Dean-Stark的反应容器内加入搅拌子、柠檬酸2.8g、十二烷基胺9.5g,加热至 $70^\circ\text{C}$ ,加入甲苯20ml。以 $135^\circ\text{C}$ 加热搅拌64小时。将反应容器冷却至室温,再加入甲苯20ml,依次利用丙酮、乙醇进行清洗,得到以下所示的化合物3。

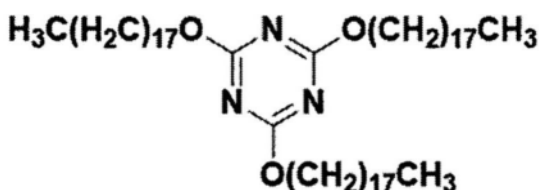
[0818]



[0819] &lt;化合物4的合成&gt;

[0820] 将硬脂醇4.69g溶解在脱水四氢呋喃80.0mL中后,添加氢氧化钠0.69g,在室温搅拌1小时。1小时后,添加三聚氰氨1.0g,以油浴温度66℃加热搅拌一晚。第二天早晨,用3N盐酸中和后进行过滤。利用水、甲醇、二乙醚对所得到的固体进行清洗,得到3.32g以下所示的化合物4。

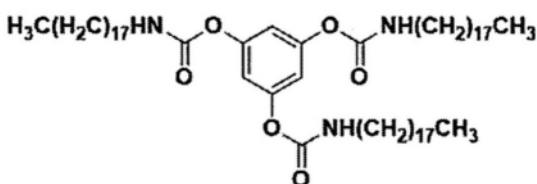
[0821]



[0822] &lt;化合物5的合成&gt;

[0823] 将间苯三酚0.5g溶解在脱水四氢呋喃20.0mL中后,依次添加异氰酸十八烷基酯3.75g、三乙胺1.71mL、二月桂酸二丁基锡3滴,以油浴温度60℃加热搅拌一晚。第二天早晨,冷却后进行过滤。利用丙酮、甲醇、二氯甲烷对所得到的固体进行清洗,得到3.27g以下所示的化合物5。

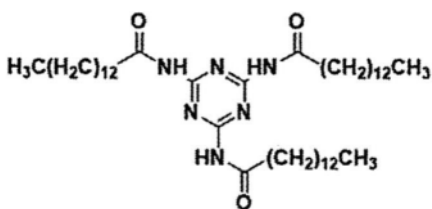
[0824]



[0825] &lt;化合物6的合成&gt;

[0826] 将三聚氰胺0.82g和肉豆蔻酸酐10g装入烧瓶内,以油浴温度200℃加热搅拌1小时。1小时后,冷却至室温后,利用丙酮、二乙醚对所得到的固体进行清洗,得到4.33g以下所示的化合物。

[0827]



[0828] 对化合物1~6测定水接触角。

[0829] &lt;实施例1&gt;

[0830] 将聚对苯二甲酸乙二醇酯布(单位面积重量88g/m<sup>2</sup>、70丹尼尔、灰色)切断,测量重量(约1g)。将化合物1负载在40mg玻璃过滤器上。将聚对苯二甲酸乙二醇酯布和负载有化合物1的玻璃过滤器收纳在10mL处理容器中,安装于超临界二氧化碳处理装置。之后,注入压力25MPa的超临界二氧化碳,以温度120℃处理30分钟。规定时间后,将超临界二氧化碳排出,得到拨液性纤维。计算此时拨剂在布上的附着率为0.65重量%。

[0831] <实施例2>

[0832] 除了使用化合物2代替化合物1以外,与实施例1同样进行处理,得到拨液性纤维。计算拨剂在布上的附着率为0.87重量%。

[0833] <实施例3>

[0834] 除了使用化合物3代替化合物1以外,与实施例1同样进行处理,得到拨液性纤维。计算拨剂在布上的附着率为0.73重量%。

[0835] <实施例4>

[0836] 除了使用化合物4代替化合物1以外,与实施例1同样进行处理,得到拨液性纤维。计算拨剂在布上的附着率为0.62重量%。

[0837] <实施例5>

[0838] 除了使用化合物5代替化合物1以外,与实施例1同样进行处理,得到拨液性纤维。计算拨剂在布上的附着率为0.28重量%。

[0839] <实施例6>

[0840] 除了使用化合物6代替化合物1以外,与实施例1同样进行处理,得到拨液性纤维。计算拨剂在布上的附着率为0.27重量%。

[0841] <比较例1>

[0842] 对未处理的纤维基材进行评价。

[0843] 对实施例1~5和比较例1的纤维基材实施拨水性能评价。

[0844] 将试验结果汇总于下表。

[0845]

	拨剂	水接触角/°	附着率/重量%	拨水性能
实施例1	化合物1	39	0.65	○
实施例2	化合物2	66	0.87	○
实施例3	化合物3	75	0.73	○
实施例4	化合物4	82	0.62	○
实施例5	化合物5	87	0.28	○
实施例6	化合物6	108	0.27	○
比较例1	-	-	-	×