

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-150693

(P2010-150693A)

(43) 公開日 平成22年7月8日(2010.7.8)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
DO 6M 15/256 (2006.01)	DO 6M 15/256	4 L O 3 3
DO 6M 15/643 (2006.01)	DO 6M 15/643	
DO 6M 13/358 (2006.01)	DO 6M 13/358	
DO 6M 13/395 (2006.01)	DO 6M 13/395	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2008-329462 (P2008-329462)	(71) 出願人	000003159
(22) 出願日	平成20年12月25日 (2008.12.25)		東レ株式会社
			東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
		(72) 発明者	柄澤 留美
			滋賀県大津市大江1丁目1番1号 東レ株
			式会社瀬田工場内
		(72) 発明者	竹田 恵司
			滋賀県大津市大江1丁目1番1号 東レ株
			式会社瀬田工場内
		Fターム(参考)	4L033 AA07 AB05 AC03 AC04 AC10
			BA58 BA69 CA17 CA22

(54) 【発明の名称】 繊維構造物およびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 環境問題に配慮したフッ素系撥水剤を使用し、その耐久性に優れた繊維構造物を提供する。

【解決手段】 高速液体クロマトグラフィー質量分析計 (LC-MS) で測定したときのパーフルオロオクタン酸および／またはパーフルオロオクタンスルホン酸の濃度が5 ng/g未満であるフッ素系撥水化合物が単繊維表面に固着しており、更に層状に該フッ素系化合物が固着していることを特徴とする撥水性を有する繊維構造物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高速液体クロマトグラフィー質量分析計（LC-MS）で測定したときのパーフルオロオクタン酸および／またはパーフルオロオクタンスルホン酸の濃度が 5 ng/g 未満であるフッ素系撥水化合物が単繊維表面に固着しており、更に層状に外層として該フッ素系化合物が固着していることを特徴とする繊維構造物。

【請求項 2】

該外層としてのフッ素系撥水化合物が、シリコン化合物を混合していることを特徴とする請求項 1 に記載の繊維構造物。

【請求項 3】

該外層としてのフッ素系撥水剤とシリコン化合物との混合比が固形分重量比で $1.0 : 0.001 \sim 1.0 : 1.0$ であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の撥水性を有する繊維構造物。

【請求項 4】

該外層としてのフッ素系撥水化合物がトリアジン環含有化合物および／またはイソシアネート系化合物を含有していることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の繊維構造物。

【請求項 5】

該フッ素系撥水化合物を $40 \sim 140^\circ\text{C}$ の浴中で繊維表面に吸着させた後、該撥水化合物上に更に該フッ素系撥水化合物を固着させることを特徴とする繊維構造物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、環境問題に配慮したフッ素系撥水剤の耐久撥水性能を改善した繊維構造物およびその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

繊維製品からなる衣料用品、産業資材用品に撥水性を付与するのに、古くからフッ素系化合物からなる撥水剤が広く使用されている。

【0003】

昨今、かかるフッ素系撥水剤に生活環境、生物に影響を及ぼす可能性のある化合物、例えばパーフルオロオクタン酸（以降 PFOA）、パーフルオロオクタンスルホン酸（以降 PFOS）等が含まれていることが判明している。該化合物を含まないか、あるいはできるだけ含有量の少ないフッ素系撥水剤を使用した繊維製品が要望されている。該環境配慮型フッ素系撥水剤として 2、3 種類の化合物が提案されているが、従来のフッ素系撥水剤と性能を比較した場合、洗濯後の撥水性能の低下が大きく、改善が緊急の課題となっている。

【0004】

これら耐久性を向上させる方法として、高速液体クロマトグラフィー質量分析計（LC-MS）で測定したときの PFOA および／または PFOS の濃度が 5 ng/g 以上であるフッ素系撥水化合物を一定量混合する方法が提案されている（引用文献 1 参照）。しかしながら、この方法は生活環境、生物に影響を及ぼす可能性のある化合物をなるべく少なくするという本来の目的からは外れるものであり好ましくない。

【0005】

また、かかる PFOA および／または PFOS の濃度が 5 ng/g 未満であるフッ素系撥水化合物とフッ素元素を含まない撥水性化合物を混合する方法も提案されている（引用文献 2 参照）。

【0006】

しかし、大幅な耐久性向上には至っていないのが現状である。

【0007】

10

20

30

40

50

PFOAおよび／またはPFOSの濃度が5 ng/g以上である通常のフッ素系化合物においても耐久性を向上させるためや風合いを改善させるために、同様の方法がとられている。

【0008】

例えば、フッ素系撥水撥油剤とオルガノポリシロキサン系柔軟剤を併用する方法や（引用文献3参照）、フッ素系重合体とシリコン化合物を混合した撥水撥油剤組成物である（引用文献4参照）。これらは、風合いを改善させるものであり、撥水性能や耐久性を向上させるものではない。

【0009】

また、積層に固着させる方法としては、アニオン系フッ素撥水剤を固着させた後、カチオン系フッ素撥水剤を固着させるという方法である（引用文献5参照）。 10

【0010】

これらは、イオン性の異なる2種類のフッ素系撥水剤を固着させるものであるが、1段目に固着した撥水剤が均一被膜にならず、また1段目加工後に撥水性を示すため、2段目の撥水剤が固着されにくいといった問題があった。

【特許文献1】特開2007-247096

【特許文献2】特開2007-247091

【特許文献3】特開昭63-101472

【特許文献4】特許第3941146号

【特許文献5】特開2003-154307 20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、かかる現状に鑑み、環境問題に配慮したフッ素系撥水剤を使用し、その耐久性に優れた繊維構造物を提供せんとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、上記課題を解決するために、次のような手段を採用するものである。

(1) 高速液体クロマトグラフィー質量分析計（LC-MS）で測定したときのパーフルオロオクタン酸および／またはパーフルオロオクタンスルホン酸の濃度が5 ng/g未満であるフッ素系撥水化合物が単繊維表面に固着しており、更に層状に外層として該フッ素系化合物が固着していることを特徴とする繊維構造物。 30

(2) 該外層としてのフッ素系撥水化合物が、シリコン化合物を混合していることを特徴とする上記(1)に記載の繊維構造物。

(3) 該外層としてのフッ素系撥水剤とシリコン化合物との混合比が固形分重量比で1.0:0.001~1.0:1.0であることを特徴とする上記(1)または(2)に記載の撥水性を有する繊維構造物。

(4) 該外層としてのフッ素系撥水化合物がトリアジン環含有化合物および／またはイソシアネート系化合物を含有していることを特徴とする上記(1)~(3)のいずれかに記載の繊維構造物。 40

(5) 該フッ素系撥水化合物を40~140℃の浴中で繊維表面に吸着させた後、該撥水化合物上に更に該フッ素系撥水化合物を固着させることを特徴とする繊維構造物の製造方法。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、環境、生物に配慮したフッ素系撥水剤と、該撥水剤を使用して耐久性に優れた撥水性を有する繊維構造物を安定して供給することができる。本発明の繊維構造物は、衣料用途、産業資材用途に好適に使用できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明は、前記課題、つまり環境や生物に配慮したフッ素系撥水剤を使用しての耐久性に優れた撥水性を有する繊維構造物について鋭意検討した結果、P F O AやP F O Sの量が定量下限未満の撥水性化合物を繊維表面に積層状態で固着させることにより、かかる課題を一挙に解決することを究明したものである。

【0015】

本発明のフッ素系化合物は、環境負荷物のP F O AやP F O S対策を講じたフッ素系撥水剤を意味するものであり、かかる化合物に含有されるP F O Aおよび／またはP F O Sの量は高速液体クロマトグラフィー質量分析計（L C－M S）で測定したときに、定量下限の5 n g／g未満であり、好ましくは検出下限の1 n g／g未満のものである。P F O Aおよび／またはP F O Sの量が5 n g／g未満であるとは、P F O AまたはP F O Sのい

10

【0016】

かかるフッ素系化合物は新たな製造法を用いて前記の環境負荷物の発生を無くしたものや、従来の製造法の過程で、様々な手法を用いて環境負荷物を回収したもの等を使用することができ、炭素数が4以下のものが好ましく用いられる。市販品で言えば、旭硝子（株）製のフッ素系撥水剤であるアサヒガードEシリーズA G－E 0 6 1や住友スリーエム（株）製のスコッチガードP M 3 6 2 2、P M 4 9 0、P M 9 3 0、クラリアントジャパン（株）製のN U V A N 2 1 1 4、ダイキン工業（株）ユニダインT G－5 5 2 1などが例示

20

【0017】

本発明でいうフッ素系化合物は、環境付加物を含有しないようにするために、撥水性の強いパーフルオロアルキル基が炭素数8以上のものを使用しないで、炭素数4以下に調整することが好ましいが、その場合、一層のみであれば、撥水の耐久性が劣るという欠点を有している。

【0018】

本発明は、かかるフッ素系化合物が単繊維表面に固着した上に更に層状に、高速液体クロマトグラフィー質量分析計（L C－M S）で測定したときのパーフルオロオクタン酸および／またはパーフルオロオクタンスルホン酸の濃度が5 n g／g未満であるフッ素系化合物が固着しているものである。

30

【0019】

本発明は、かかる層状の外層として固着しているフッ素系撥水化合物がシリコーン系化合物を混合していることが好ましい。

【0020】

シリコーン系化合物は、公知の化合物を使用することができるが、好ましくはメチルハイドロジェンポリシロキサンからなるシリコーン化合物やアミノ変成シリコーン化合物、ジメチルシリコーン化合物などが挙げられ、これらの1種または2種以上をフッ素系撥水剤に混合する。

【0021】

かかるフッ素系化合物とシリコーン系化合物の混合比は、固形分重量比でフッ素系化合物1.0に対して0.001～1.0であることが好ましく、さらには0.01～0.5が好ましい。0.001より少ないと撥水性の耐久性が得られにくく、また1.0を越えると、逆に耐久性は低下する傾向がある。

40

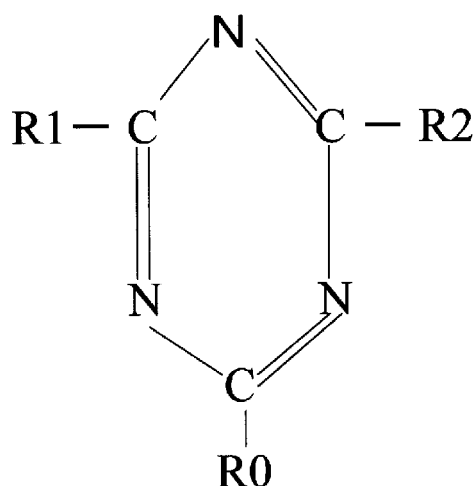
【0022】

また、かかる層状の外層に固着しているフッ素系撥水化合物は、トリアジン環含有化合物、イソシアネート系化合物の少なくとも1種を混合していることが好ましい。トリアジン環含有化合物とは、トリアジン環を含有し、かつ、重合性官能基を少なくとも2個含有する化合物であり、例えば下記式で示される化合物が挙げられる。

【0023】

50

【化 1】



10

式中、R0～R2: -H、-OH、-C₆H₅、-C_{n0}H_{2n0+1}(n₀: 1～2)、-COOC_{n1}H_{2n1+1}(n₁: 1～20)、-CONR₃R₄、-NR₃R₄ ただし、R₃、R₄: -H、-OC_{n3}H_{2n3+1}、-OC_{n3}H_{2n3+1}、-CH₂COOC_{n3}H_{2n3+1} (n₃: 1～20)、-CH₂OH、-CH₂CH₂OH、-CONH₂、-CONHCH₂OH-O-(X-O)_{n4}-R₆ (X: C₂H₄、C₃H₆、C₄H₈、n₄: 1～1500 R₅: -H、-CH₃、-C₃H₇)

20

【0024】

本発明では、上記一般式で表される化合物以外に、エチレン尿素系化合物との共重合体、ジメチロール尿素との共重合体や酸コロイド化合物等も使用することができる。

【0025】

イソシアネート系化合物としては、多官能性イソシアネート基含有ウレタン樹脂が好ましく使用され、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニールメタンジイソシアネート、水素添加ジフェニールメタンジイソシアネート、トリフェニールトリイソシアネート、キシレジンイソシアネート、ジクロヘキシルメタンジイソシアネート等が挙げられる。また、トリメチロールプロパントリレンジイソシアネートアダクト、フリセリントリレンジイソシアネートアダクトなどにブロッキング化合物（イソシアネートアダクトとともに70～200℃に加熱することで、イソシアネート基を再生させる化合物）である、フェノール、マロン酸ジエチルエステル、メチルエチルケトオキシム、重亜硫酸ソーダ、ε-カプロラクタムなどを反応させた多官能ブロックイソシアネートウレタン樹脂を挙げることができる。ブロックイソシアネートの熱分離速度の向上と熱分離温度の低下とを促進するために用いる解離触媒としてはジブチルスズジオレート、ジブチルスズステアレート、ステアリン亜鉛、有機アミン化合物が好ましい。

30

40

【0026】

本発明の単繊維表面に固着したフッ素系化合物に更に層状に該フッ素系化合物を固着させるための方法については、限定されるものではないが、通常テキスタイルの加工で使用するスプレー法やパッディング法では、撥水剤が単繊維に固着するのではなく、繊維束に塊状に固着する傾向にある。このような状態でフッ素系化合物が層状固着しても、耐久性が向上するものではない。

【0027】

また、撥水剤を固着させるためには一旦、撥水剤を付与した布帛や構造物を乾燥させる必要があり、この段階で撥水性を示すこととなる。更に層状に、かかるフッ素系化合物を付与する場合に水系のエマルジョン液では、フッ素系化合物をはじいてしまい付与できな

50

いという問題がある。このような問題を解決するためには有機溶剤を使用する必要があり、作業性、環境的に好ましくない。

【0028】

単繊維表面にフッ素系化合物を固着させるためには、フッ素化合物の水系エマルジョン中の浴中で単繊維表面に吸着させる方法が好ましい。

【0029】

処理温度については、40～140℃が好ましい。40℃より低い温度では繊維表面にフッ素系化合物が吸着せず、また140℃を越えるとフッ素系化合物が分散破壊をおこし、繊維表面に固着しない。

【0030】

かかるフッ素系化合物の付着量は、繊維重量に対し化合物の固形分として0.5～5重量%付着させることが好ましい。

【0031】

0.5重量%より少ないと、層状に固着させても耐久性が十分に向上するものではなく、また5重量%より多いと、風合いが硬くなる上に、単繊維への固着ではなくパディングした場合と同様に繊維束に固着し、層状に固着させても耐久性が向上しにくい。

【0032】

フッ素系化合物は、浴中で繊維表面に固着させることにより単繊維表面に均一に付着する。

【0033】

このことにより、層状に固着したフッ素系化合物が脱落することを防止できる。

【0034】

また、浴中吸着処理し脱水後に、布帛または構造物が濡れた状態で更にフッ素系化合物を付与することができるため、層状に付着したフッ素化合物の接着性が高く、耐久性が向上するものである。

【0035】

本発明の層状に固着したフッ素系化合物の外層の化合物の繊維への付与方法は特に限定されないが、所定の濃度の水系処理液に浸漬した後、目的とする付着量になるようにマングルで絞った後、100～140℃の温度で乾燥し、150～200℃の温度で熱処理するか、また、処理液をスプレーで塗布した後、同様に乾燥、熱処理しても良い。

【0036】

本発明のフッ素系化合物には制電性化合物を混合してもよい。本発明に使用する制電性化合物としては、高級アルコール硫酸エステル塩、硫酸化油、スルホン酸塩、磷酸エステル塩などのアニオン系界面活性剤、アミン塩型、第4級アンモニウム塩、イミダリン型4級塩などのカチオン系界面活性剤、ポリエチレングリコール型、多価アルコールエステル型などの非イオン系界面活性剤、イミダリン型4級塩、アラニン型、ベタイン型などの両性界面活性剤、高分子化合物タイプとしては前述した制電性重合体、ポリアルキルアミンなどを少なくとも1種使用することができる。さらには、塩化リチウム、塩化マグネシウムなどの無機塩、塩酸グアニジンなどの有機塩を混合しても良い。

【0037】

本発明の繊維構造物を構成する繊維としては、特に限定されないが、ポリエステル系繊維、ポリエチレン系繊維、ポリプロピレン系繊維、ポリアミド系繊維、ポリビニルアルコール系繊維、ポリ塩化ビニル系繊維、ポリアクリロニトリル系繊維などの合成繊維、レーヨン、アセテートなどの半合成繊維、木綿、麻、絹、羊毛などの天然繊維等が挙げられる。これら繊維を単独あるいは2種以上を混合して使用することができるもので、短繊維、長繊維またはこれらを混合してもよい。

【0038】

ポリエステル系繊維としては、芳香族成分を含むポリエステル繊維や脂肪族系ポリエステル繊維が挙げられる。芳香族成分を含むポリエステル繊維としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレートあるいはこれ

10

20

30

40

50

らと第三成分、例えば、イソフタル酸、イソフタル酸スルホネート、アジピン酸およびポリエチレングリコールなどが共重合またはブレンドしたものを例示することができる。また、脂肪族系ポリエステル繊維としては、ポリL乳酸、ポリD乳酸およびポリD、L乳酸からなるホモポリマー、またはポリ乳酸-グリコール酸共重合体などを例示することができる。本発明で用いられる繊維には、原糸糸条の製造工程や加工工程での生産性や特性改善のために、通常使用されている各種添加剤を含んでも良い。例えば、熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、着色剤、平滑剤、可塑剤、抗菌剤、防かび剤および消臭剤などの添加剤を含有させることができる。

【0039】

本発明の繊維構造物としては、織物、編物および不織布などの布帛状物の形態のものを
10 使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【実施例】

【0040】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、実施例中の性能は次の方法で測定した。

(PFOAおよびPFOSの量)

次の条件で測定し、ng/gで表示した。

装置：LC-MS/MSタンデム型質量分析計TSQ-7000（サーモエレクトロン）

高速液体クロマトグラフLC-10Avp（島津製作所）

カラム：Capcellpak C8 100mm×2mm i.d. (5 μm)
20

移動層：A；0.5mmol/L酢酸アンモニウム

B；アセトニトリル

流速：0.2mL/min、試料注入量：3 μL

イオン化電圧：4.5kV、イオンマルチ：1300V

イオン化法：ESI-Negative

(撥水性)

JIS L 1092「繊維製品の防水性試験方法」（1998年）に規定される方法
でスプレー法により評価を行い級判定した。

【0041】

(洗濯耐久性)

自動反転渦巻き電気洗濯機に、JIS K 337に規定される弱アルカリ性合成洗剤
を0.2%の濃度になるように溶解し、浴比1：50で、40±2℃の温度で、強条件で
10分洗濯し、次いで排水しオーバーフロー水洗10分×2回をする工程を1回として、
これを20回繰り返した後、風乾した。

【0042】

(実施例1～13、比較例1～7)

ポリエチレンテレフタレートからなる84dtex、72フィラメントの仮撚り加工糸
をタテ糸、ヨコ糸に使用して平織物を製織したのち、該織物を95℃の温度で連続式精練
機で常法に従い精練、湯水洗し、次いで130℃で乾燥、180℃でピンテーターセット
した。引き続き、液流染色機で染色し、130℃で乾燥、170℃でピンテーターセット
して、タテ/ヨコ密度140/88本/2.54cmの紺色織物とした。
40

【0043】

該染色布を表1に示す通りの条件で調液し、次の方法で処理した。性能を評価した結
果を表1に示した。

<フッ素系化合物>

A：アサヒガードAG-E061（旭硝子（株）製、フッ素系化合物、固形分20重量%
)

B：ユニダインTG-5521（ダイキン工業（株）製、フッ素系化合物、固形分30重
量%）

<シリコン化合物>

10

20

30

40

50

C：TSW831（GE東芝シリコン(株)製、メチルヒドロジェンシリコン化合物、固形分30重量%）

D：KB-1000（明成化学工業(株)製、アミノ変性シリコン化合物、固形分20重量%）

E：松本シリコン#320（松本油脂製薬(株)製、ジメチルシリコン化合物、固形分20重量%）

浴中吸着処理は、フッ素系化合物による水系処理液をpH4～5に調整し、浴比1：30で液流染色機を使用し、130℃×40分間処理を行った。

【0044】

処理後、同様の液流染色機で湯洗い、水洗を行い、真空脱水機により水分量50%に脱水した。

【0045】

ついで、表1に調液したフッ素系化合物にかかる布帛を浸漬し、絞り率が100%になるようにマングルで絞り、120℃で乾燥し、170℃でピンテナーセットした。

【0046】

かかるフッ素系化合物処理液には、表1の化合物以外に架橋剤としてスミテックスレジンM-3（住友化学工業（株）製、トリメチロールメラミン固形分80重量%）を3g/L、スミテックスアクセレータACX（住友化学工業(株)製、固形分35重量%）を0.5g/L、スーパーフレッシュJB-7200（（株）京絹化成 製、多官能ブロックイソシアネート含有ウレタン樹脂、有効成分40重量%）を7g/Lを混合して使用した。

【0047】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
1段目処理 (浴中)	A. アサヒガードE-061	7g/l		7g/l	7g/l	7g/l	7g/l		7g/l
	B. ユニダインTG-5521		5g/l						
2段目処理	A. アサヒガードE-061	50g/l		50g/l	50g/l	50g/l		50g/l	
	B. ユニダインTG-5521		50g/l						
	C. TSW831			0.5g/l					50g/l
	D. KB-1000				0.7g/l				
	E. 松本シリコン#320					1.0g/l			
撥水性	洗濯0回	5級	5級	5級	5級	5級	3級	5級	4級
	洗濯20回(洗濯耐久性)	4級	4級	4級	4級	4級	1級	2級	2級

【0048】

表1から本発明によるものは、撥水性の耐久性が向上することがわかる。