



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116547352 A

(43) 申请公布日 2023.08.04

(21) 申请号 202180083680.6

(22) 申请日 2021.12.23

(30) 优先权数据

2020-217682 2020.12.25 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.06.12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/047984 2021.12.23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/138853 JA 2022.06.30

(71) 申请人 大金工业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 盐谷优子 饭田真由美

相原麻里奈 田中义人 东昌弘

高桥可奈子 上杉宪正

(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 程采

(51) Int.Cl.

G08L 33/04 (2006.01)

权利要求书7页 说明书38页

(54) 发明名称

具有防滑效果的拨水性有机微粒

(57) 摘要

本发明提供一种能够赋予基材以优异防滑性的有机微粒和防滑剂组合物。有机微粒含有具有由疏水性单体(I)和根据需要的交联性单体(II)形成的重复单元的聚合物,其中,上述疏水性单体(I)具有1个烯属不饱和双键和至少1个碳原子数3~40的支链状烷基或环状烷基,上述交联性单体(II)具有至少2个烯属不饱和双键。防滑剂组合物含有(A)有机微粒和(B)水性介质。

1. 一种有机微粒,其特征在於:
其是能够以具有颗粒形状的状态存在于基材上的有机微粒,所述有机微粒在基材上发挥防滑效果。
2. 如权利要求1所述的有机微粒,其特征在於:
在基材上的防滑性为8.0mm以下。
3. 如权利要求1或2所述的有机微粒,其特征在於:
满足以下(i)~(iii)中的至少一个,
(i) 在附着于布的情况下,附着有有机微粒的布的水接触角为120度以上,
(ii) 在附着于布的情况下,附着有有机微粒的布的滑落速度为100mm/s以上,
(iii) 在附着于布的情况下,附着有有机微粒的布的拨水性试验为80分以上。
4. 如权利要求1~3中任一项所述的有机微粒,其特征在於:
在布上能够观测到的微粒的粒径为50~700nm。
5. 如权利要求1~4中任一项所述的有机微粒,其特征在於:
含有具有由疏水性单体(I)形成的重复单元的聚合物,
所述疏水性单体(I)是具有1个烯属不饱和双键和至少1个碳原子数3~40的烃基的疏水性单体。
6. 一种有机微粒,其特征在於:
含有具有由疏水性单体(I)和交联性单体(II)形成的重复单元的聚合物,
所述疏水性单体(I)是具有1个烯属不饱和双键和至少1个碳原子数3~40的支链状烃基或环状烃基的疏水性单体,
所述交联性单体(II)是具有至少2个烯属不饱和双键的交联性单体。
7. 一种有机微粒,其特征在於:
含有具有由疏水性单体(I)形成的重复单元的聚合物,
所述疏水性单体(I)是具有1个烯属不饱和双键和至少1个碳原子数3~40的支链状烃基或环状烃基的疏水性单体,
疏水性单体(I)之中,含有20摩尔%以上的均聚物的玻璃化转变温度为100℃以上的高玻璃化转变温度单体。
8. 如权利要求5~7中任一项所述的有机微粒,其特征在於:
聚合物还具有由选自反应性-亲水性单体(III)或含短链烃单体(III)、和/或(甲基)丙烯酸单体(IV)中的至少一种单体形成的重复单元,
所述反应性-亲水性单体(III)是具有1个烯属不饱和双键和至少1个反应性基团和/或亲水性基团的反应性-亲水性单体,所述含短链烃单体(III)是具有1个烯属不饱和双键和至少1个碳原子数1或2的烃基的含短链烃单体,
所述(甲基)丙烯酸单体(IV)是具有碳原子数3~40的直链状烃基或聚二甲基硅氧烷基的(甲基)丙烯酸单体。
9. 如权利要求5~8中任一项所述的有机微粒,其特征在於:
在疏水性单体(I)中,支链状烃基的碳原子数为3~11,环状烃基的碳原子数为4~15。
10. 如权利要求5~9中任一项所述的有机微粒,其特征在於:
疏水性单体(I)为式: $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{R}^{12})-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}^{11}(\text{R}^{11})_k$ 或 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{R}^{14})-\text{Y}^{12}(\text{H})_{5-1}$

(R¹³)₁所示的单体，

式中，R¹¹和R¹³分别独立地为碳原子数3~40的支链状烃基或环状烃基，

R¹²和R¹⁴为氢原子、一价的有机基团或卤原子，

Y¹¹为—O—、—或—NR'—，其中R'为H或碳原子数1~4的烃基，

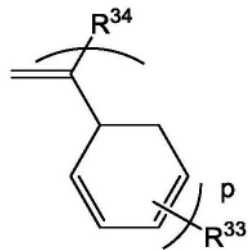
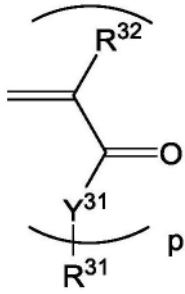
Y¹²为苯环，

H为氢原子，

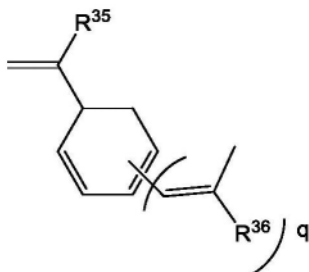
H和R¹³分别与Y¹²直接键合，

k为1~3、l为0~3；

交联性单体(II)为式：



或



所示的单体，

式中，R³¹和R³³分别独立地为价键、由选自碳原子数1~20的烃基、—(CH₂CH₂O)_r—、—C₆H₄—、—O—或—NR'—中的至少1个以上构成的2~4价的基团，其中，碳原子数1~20的烃基可以包含具有—OH基的烃部位，—(CH₂CH₂O)_r—中的r为1~10的整数，—NR'—中的R'为H或碳原子数1~4的烃基，

R³²、R³⁴、R³⁵和R³⁶分别独立地为氢原子、一价的有机基团或卤原子，

Y³¹为—O—或—NR'—，其中R'为H或碳原子数1~4的烃基，

p为2~4，

q为1~5；

反应性-亲水性单体(III)为式：CH₂=C(—R⁴²)—C(=O)—Y⁴¹—(R⁴³)_o(R⁴¹)_t或CH₂=C(—R⁴⁵)—Y⁴²—(H)_{5-n}(R⁴⁴)_v所示的单体，

式中，R⁴¹和R⁴⁴分别独立地为反应性基团或亲水性基团，

R^{42} 和 R^{45} 为氢原子、一价的有机基团或卤原子，

Y^{41} 为价键、 $-O-$ 或 $-NR'-$ ，其中 R' 为H或碳原子数1~4的烃基，

R^{43} 为价键、 $-O-$ 或2~4价的具有碳原子数1~10的烃基的基团，其中，碳原子数1~10的烃基可以包含具有 $-OH$ 基的烃部位，

Y^{42} 为苯环，

H为氢原子，

H和 R^{44} 分别与 Y^{42} 直接键合，

t和u为1~3，

o为0或1；或者

含短链烃单体(III)为式： $CH_2=C(-R^{47})-C(=O)-Y^{43}-R^{46}$ 所示的单体，

式中， R^{46} 为碳原子数1或2的烃基，

R^{47} 为氢原子、一价的有机基团或卤原子，

Y^{43} 为价键、 $-O-$ 或 $-NR'-$ ，其中 R' 为H或碳原子数1~4的烃基；

(甲基)丙烯酸单体(IV)为式： $CH_2=C(-R^{52})-C(=O)-Y^{51}(R^{51})_s$ 所示的具有碳原子数3~40的直链状烃基的(甲基)丙烯酸单体、或者式： $CH_2=C(-R^{62})-C(=O)-Y^{61}-R^{61}$ 所示的具有聚二甲基硅氧烷基的(甲基)丙烯酸单体，

式中， R^{51} 分别独立地为碳原子数3~40的直链状烃基，

R^{52} 为氢原子、一价的有机基团或卤原子，

Y^{51} 为由选自2~4价的碳原子数1的烃基、 $-C_6H_4-$ 、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 或 $-NR'-$ 中的至少1个以上构成的2~4价的基团，但不包括仅有2价烃基的情况，其中 R' 为H或碳原子数1~4的烃基，

s为1~3，

R^{61} 为具有聚二甲基硅氧烷基的基团，

R^{62} 为氢原子、一价的有机基团或卤原子，

Y^{61} 为由选自2~4价的碳原子数1的烃基、 $-C_6H_4-$ 、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 或 $-NR'-$ 中的至少1个以上构成的2~4价的基团，其中 R' 为H或碳原子数1~4的烃基。

11. 如权利要求8~10中任一项所述的有机微粒，其特征在于：

反应性单体(III)中，反应性基团为环氧基、氯甲基、溴甲基、碘甲基、封端异氰酸酯基，亲水性基团为选自羟基、氨基、羧酸基、磺酸基、磷酸基、羧酸、磺酸、磷酸的碱金属或碱土金属盐基、以氯、溴或碘离子为平衡阴离子的铵盐基、乙二醇基、聚乙二醇基、具有丙酮骨架的基团 $-C(=O)-CH_3$ 中的至少一种基团，其中氨基包括与N结合的H转换成甲基、乙基、丙基或丁基的基团，或者

反应性-亲水性单体(III)为侧链具有碳原子数6以下的短链烃基的(甲基)丙烯酰胺。

12. 如权利要求5~11中任一项所述的有机微粒，其特征在于：

疏水性单体(I)为选自(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、2,6,8-三甲基壬烷-4-基=丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸冰片酯、(甲基)丙烯酸金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸二环戊基酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯基酯、(甲基)丙烯酸苯酯、丙烯酸萘酯、丙烯酸苄酯、叔丁基苯乙烯、甲基苯乙烯、苯乙烯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸环戊酯、(甲基)丙烯酸环丁酯、(甲基)丙烯酸环庚酯、2,4-二叔丁基苯乙烯、2,4,6-

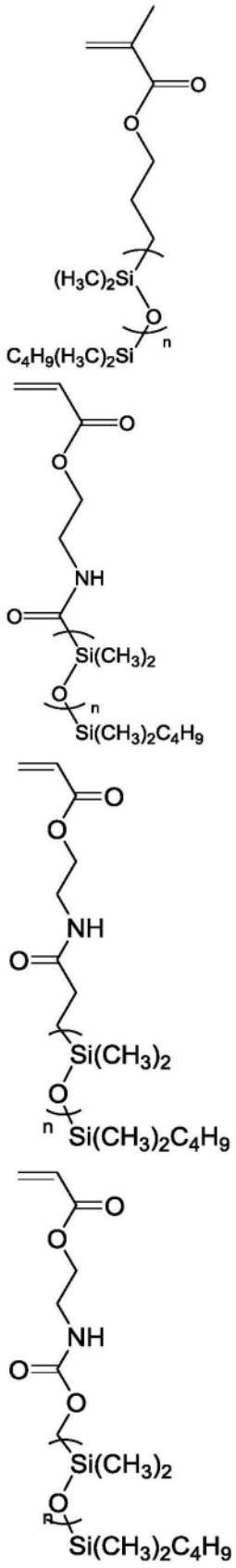
三甲基苯乙烯中的至少一种单体，

交联性单体(II)为选自二乙烯基苯、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、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、亚甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚四亚甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯、二羟甲基三环癸烷二(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷酯、二(甲基)丙烯酸金刚烷基酯、二(甲基)丙烯酸甘油酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸二环戊基酯、5-羟基-1,3-金刚烷二(甲基)丙烯酸酯中的至少一种单体；

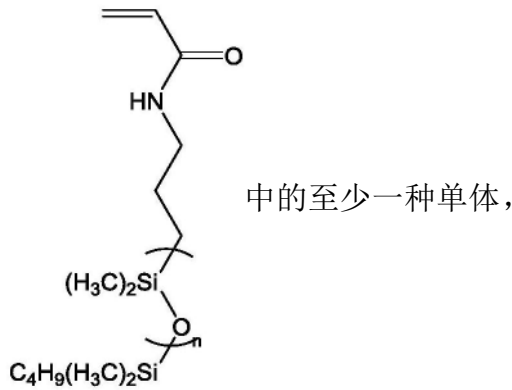
反应性-亲水性单体(III)为选自(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸甘油酯、羟甲基(甲基)丙烯酸酯、羟乙基(甲基)丙烯酸酯、3-羟丙基(甲基)丙烯酸酯、2-羟丙基(甲基)丙烯酸酯、2,3-二羟丙基(甲基)丙烯酸酯、3-氯-2-羟丙基(甲基)丙烯酸酯、3-羟丁基(甲基)丙烯酸酯、4-羟丁基(甲基)丙烯酸酯、2-羟丁基(甲基)丙烯酸酯、2-乙酰乙酰氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、4-羟丁基丙烯酸酯缩水甘油醚、丙烯酸、甲基丙烯酸、三甲基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯、2-(三甲基甲硅烷氧基)乙基(甲基)丙烯酸酯、2-(二甲基氨基)乙基(甲基)丙烯酸酯、2-(叔丁基氨基)乙基(甲基)丙烯酸酯、二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯季化物、四氢呋喃基(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、二丙酮(甲基)丙烯酰胺、异丙基(甲基)丙烯酰胺、叔丁基(甲基)丙烯酰胺、乙基(甲基)丙烯酰胺、甲基(甲基)丙烯酰胺、和4-羟甲基苯乙烯、4-羟乙基苯乙烯、4-氨基甲基苯乙烯、4-氨基乙基苯乙烯、2-(4-乙烯基苯基)环氧乙烷、2-(4-乙烯基苯甲酰基)环氧乙烷中的至少一种单体；

含短链烃基单体(III)为选自甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、 α -氯丙烯酸甲酯、 α -氯丙烯酸乙酯中的至少一种单体；

(甲基)丙烯酸单体(IV)为选自(甲基)丙烯酸硬脂基酯、硬脂酰胺乙基(甲基)丙烯酸酯、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_4\text{NHC}(=\text{O})\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_4\text{NHSO}_2\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_4\text{NHC}(=\text{O})\text{OC}_{18}\text{H}_{37}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}(=\text{O})\text{NHC}_{18}\text{H}_{37}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_4\text{NHC}(=\text{O})\text{NHC}_{18}\text{H}_{37}$ 、式：



或



式中, n 为 1~500 的数。

13. 如权利要求 5~12 中任一项所述的有机微粒, 其特征在于:

至少满足 (i)~(iii) 中的至少一个,

(i) 疏水性单体 (I) / 反应性-亲水性单体和/或含短链烷基单体 (III) 的摩尔比为 100/0~50/50,

(ii) 相对于疏水性单体 (I)、反应性-亲水性单体和/或含短链烷基单体 (III)、以及(甲基)丙烯酸单体 (IV) 的合计 100 摩尔份, 交联性单体 (II) 为 0.1~30 摩尔份,

(iii) 相对于疏水性单体 (I)、以及反应性-亲水性单体和/或含短链烷基单体 (III) 的合计 100 摩尔份, (甲基)丙烯酸单体 (IV) 为 0~30 摩尔份。

14. 一种防滑剂, 其特征在于:

含有权利要求 1~13 中任一项所述的有机微粒。

15. 权利要求 1~13 中任一项所述的有机微粒作为防滑剂的用途。

16. 一种防滑剂组合物, 其特征在于:

含有 (A) 权利要求 1~13 中任一项所述的有机微粒和 (B) 水性介质。

17. 如权利要求 16 所述的防滑剂组合物, 其特征在于:

相对于防滑剂组合物, 有机微粒 (A) 的量为 50 重量% 以下。

18. 如权利要求 16 或 17 所述的防滑剂组合物, 其特征在于:

还含有 (C) 粘合剂树脂、(D) 表面活性剂和 (E) 交联剂中的任一种以上。

19. 如权利要求 18 所述的防滑剂组合物, 其特征在于:

粘合剂树脂 (C) 为选自侧链具有碳原子数 3~40 的烷基的非氟聚合物、和侧链具有碳原子数 1~20 的氟代烷基的含氟聚合物中的至少一种聚合物。

20. 如权利要求 18 或 19 所述的防滑剂组合物, 其特征在于:

粘合剂树脂 (C) 为丙烯酸聚合物、聚氨酯聚合物、聚烯烃、聚酯、聚醚、聚酰胺、聚酰亚胺、聚苯乙烯、硅酮聚合物以及它们的组合。

21. 如权利要求 18~20 中任一项所述的防滑剂组合物, 其特征在于:

粘合剂树脂 (C) / 有机微粒 (A) 的重量比为 20/80~99/1, 或者将粘合剂树脂 (C) 和有机微粒 (A) 的重量合计设为 100 的情况下, 粘合剂树脂 (C) 的量为 30~99 重量%。

22. 一种防滑剂组合物的制造方法, 其特征在于:

所述防滑剂组合物为权利要求 16~21 中任一项所述的防滑剂组合物,

所述制造方法包括在水性介质中, 在相对于单体 100 重量份存在 30 重量份以下的表面活性剂的条件下, 使单体聚合而得到有机微粒 (A) 的水分散体的工序。

23. 如权利要求22所述的制造方法,其特征在于:

还包括通过在有机微粒(A)的水分散体中加入粘合剂树脂(C)的水分散体、或者通过在有机微粒(A)的水分散体中使粘合剂树脂用的单体聚合而得到粘合剂树脂(C)、或者通过在粘合剂树脂的水分散体中使有机微粒用的单体聚合,得到分散有有机微粒(A)和粘合剂树脂(C)的水分散体的工序。

24. 一种纤维制品的处理方法,其特征在于:

将含有权利要求16~21中任一项所述的防滑剂组合物的处理液应用于纤维制品。

25. 一种纤维制品,其特征在于:

该纤维制品应用了权利要求16~21中任一项所述的防滑剂组合物。

26. 如权利要求25所述的纤维制品,其特征在于:

防滑性为8.0mm以下。

27. 如权利要求25或26所述的纤维制品,其特征在于:

纤维制品为衣物、户外用品、体育用品用的布。

具有防滑效果的拨水性有机微粒

技术领域

[0001] 本发明涉及具有防滑效果的拨水性有机微粒,尤其是非氟的有机微粒。

背景技术

[0002] 目前,为了对基材、尤其是布等纤维制品赋予拨水性,需要对基材应用拨水剂。由于拨水剂,纤维的滑移性增高,纤维制品有时会出现纹理错位。纹理错位容易在纤维制品受力时、例如在缝制纤维制品时和穿着纤维制品时发生。对能够赋予拨水性、并且具有防止纹理错位的防滑效果(防滑性)的拨水剂进行着研究。

[0003] 专利文献1公开了利用拨水剂组合物来抑制缝合缝滑脱性,该拨水剂组合物含有通过40重量%以上且低于80重量%的(甲基)丙烯酸酯和10重量%以上且低于50重量%的聚合性单体聚合而成的丙烯酸系共聚物,该(甲基)丙烯酸酯具有碳原子数12~24的不具有环状构造的烷基,该聚合性单体含有碳原子数6~12的芳香环或具有取代基的芳香环、或者碳原子数5~12的环烷烃或具有取代基的环烷烃。

[0004] 虽然使用了防滑剂,但常规市售的防滑剂都是无机的二氧化硅系颗粒。然而,二氧化硅系颗粒会使拨水性降低。寻求能够赋予防滑效果而不降低拨水性的防滑剂。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开2015/178471号

发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

[0009] 本发明提供能够赋予基材以优异防滑性(滑移防止性)的拨水性有机微粒。

[0010] 用于解决课题的技术方案

[0011] 本发明涉及能够以具有颗粒形状的状态存在于基材上的有机微粒,该有机微粒能够在基材上赋予基材以良好的防滑性。有机微粒也能够提供良好的拨水性。有机微粒能够以具有颗粒形状的状态附着于基材。

[0012] 在本发明中,所展现的防滑性优选为8.0mm以下。

[0013] 在本发明中,所展现的拨水性意指以下(i)~(iii)中的至少一个以上。

[0014] (i)在附着于布的情况下,附着有有机微粒的布的水接触角为120度以上,

[0015] (ii)在附着于布的情况下,附着有有机微粒的布的滑落速度为100mm/s以上,

[0016] (iii)在附着于布的情况下,附着有有机微粒的布的拨水性试验为80分以上。

[0017] 本发明涉及含有(A)有机微粒和(B)水性介质的拨水剂组合物。

[0018] 并且,本发明涉及含有具有由疏水性单体(I)形成的重复单元的聚合物的有机微粒,上述疏水性单体(I)是具有1个烯属不饱和双键和至少1个碳原子数3~40的支链状烷基或环状烷基的疏水性单体。

[0019] 构成有机微粒的聚合物中,除了由单体(I)形成的重复单元之外,还可以具有由交

联性单体 (II) 形成的重复单元, 上述交联性单体 (II) 是具有至少 2 个烯属不饱和双键的交联性单体。

[0020] 构成有机微粒的聚合物中, 还可以具有由选自反应性-亲水性单体 (III) 或含短链烃单体 (III)、和 (甲基) 丙烯酸单体 (IV) 中的至少一种单体形成的重复单元, 上述反应性-亲水性单体 (III) 是具有 1 个烯属不饱和双键和至少 1 个反应性基团和/或亲水性基团的反应性-亲水性单体, 上述含短链烃单体 (III) 是具有 1 个烯属不饱和双键和至少 1 个碳原子数 1 或 2 的烃基的含短链烃单体, 上述 (甲基) 丙烯酸单体 (IV) 是具有碳原子数 3~40 的直链状烃基或聚二甲基硅氧烷基的 (甲基) 丙烯酸单体。

[0021] 本发明的优选方式如下。

[0022] 方式 1: 一种有机微粒, 其是能够以具有颗粒形状的状态存在于基材上的有机微粒, 上述有机微粒在基材上发挥防滑效果。

[0023] 方式 2: 如方式 1 所述的有机微粒, 其中, 在基材上的防滑性为 8.0mm 以下。

[0024] 方式 3: 如方式 1 或方式 2 所述的有机微粒, 其中,

[0025] 满足以下 (i) ~ (iii) 中的至少一个,

[0026] (i) 在附着于布的情况下, 附着有有机微粒的布的水接触角为 120 度以上,

[0027] (ii) 在附着于布的情况下, 附着有有机微粒的布的滑落速度为 100mm/s 以上,

[0028] (iii) 在附着于布的情况下, 附着有有机微粒的布的拨水性试验为 80 分以上。

[0029] 方式 4: 如方式 1~3 中任一项所述的有机微粒, 其中, 在布上能够观测到的微粒的粒径为 50~700nm。

[0030] 方式 5: 如方式 1~4 中任一项所述的有机微粒, 其含有具有由疏水性单体 (I) 形成的重复单元的聚合物, 上述疏水性单体 (I) 是具有 1 个烯属不饱和双键和至少 1 个碳原子数 3~40 的烃基的疏水性单体。

[0031] 方式 6: 一种有机微粒, 其含有具有由疏水性单体 (I) 和交联性单体 (II) 形成的重复单元的聚合物, 上述疏水性单体 (I) 是具有 1 个烯属不饱和双键和至少 1 个碳原子数 3~40 的支链状烃基或环状烃基的疏水性单体, 上述交联性单体 (II) 是具有至少 2 个烯属不饱和双键的交联性单体。

[0032] 方式 7: 一种有机微粒, 其含有具有由疏水性单体 (I) 形成的重复单元的聚合物, 上述疏水性单体 (I) 是具有 1 个烯属不饱和双键和至少 1 个碳原子数 3~40 的支链状烃基或环状烃基的疏水性单体, 疏水性单体 (I) 之中, 含有 20 摩尔% 以上的均聚物的玻璃化转变温度为 100℃ 以上的高玻璃化转变温度单体。

[0033] 方式 8: 如方式 5~7 中任一项所述的有机微粒, 其中, 聚合物还具有由选自反应性-亲水性单体 (III) 或含短链烃单体 (III)、和/或 (甲基) 丙烯酸单体 (IV) 中的至少一种单体形成的重复单元, 上述反应性-亲水性单体 (III) 是具有 1 个烯属不饱和双键和至少 1 个反应性基团和/或亲水性基团的反应性-亲水性单体, 上述含短链烃单体 (III) 是具有 1 个烯属不饱和双键和至少 1 个碳原子数 1 或 2 的烃基的含短链烃单体, 上述 (甲基) 丙烯酸单体 (IV) 是具有碳原子数 3~40 的直链状烃基或聚二甲基硅氧烷基的 (甲基) 丙烯酸单体。

[0034] 方式 9: 如方式 5~8 中任一项所述的有机微粒, 其中, 在疏水性单体 (I) 中, 支链状烃基的碳原子数为 3~11, 环状烃基的碳原子数为 4~15。

[0035] 方式 10: 如方式 5~9 中任一项所述的有机微粒, 其中,

[0036] 疏水性单体(I)为式： $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{R}^{12})-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}^{11}(\text{R}^{11})_k$ 或 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{R}^{14})-\text{Y}^{12}(\text{H})_{5-1}(\text{R}^{13})_1$ 所示的单体，

[0037] 式中， R^{11} 和 R^{13} 分别独立地为碳原子数3~40的支链状烷基或环状烷基，

[0038] R^{12} 和 R^{14} 为氢原子、一价的有机基团或卤原子，

[0039] Y^{11} 为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{R}')_2-$ 或 $-\text{NR}'-$ ，其中 R' 为H或碳原子数1~4的烷基，

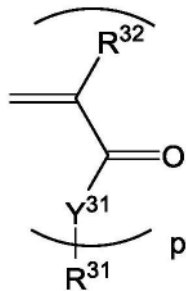
[0040] Y^{12} 为苯环，

[0041] H为氢原子，

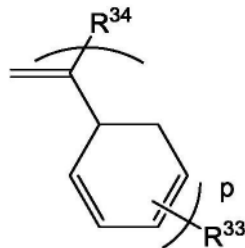
[0042] H和 R^{13} 分别与 Y^{12} 直接键合，

[0043] k为1~3、l为0~3；

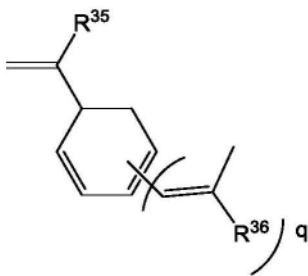
[0044] 交联性单体(II)为式：



[0045]



或



[0046]

所示的单体，

[0047] 式中， R^{31} 和 R^{33} 分别独立地为价键、由选自碳原子数1~20的烷基、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_r-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NR}'-$ 中的至少1个以上构成的2~4价的基团，其中，碳原子数1~20的烷基可以包含具有 $-\text{OH}$ 基的醇部位， $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_r-$ 中的r为1~10的整数， $-\text{NR}'-$ 中的 R' 为H或碳原子数1~4的烷基，

[0048] R^{32} 、 R^{34} 、 R^{35} 和 R^{36} 分别独立地为氢原子、一价的有机基团或卤原子，

[0049] Y^{31} 为 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NR}'-$ ，其中 R' 为H或碳原子数1~4的烷基，

[0050] p为2~4，

[0051] q为1~5；

[0052] 反应性-亲水性单体(III)为式： $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{R}^{42})-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}^{41}-(\text{R}^{43})_o(\text{R}^{41})_t$ 或 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{R}^{45})-\text{Y}^{42}-(\text{H})_{5-n}(\text{R}^{44})_u$ 所示的单体，

- [0053] 式中, R^{41} 和 R^{44} 分别独立地为反应性基团或亲水性基团,
- [0054] R^{42} 和 R^{45} 为氢原子、一价的有机基团或卤原子,
- [0055] Y^{41} 为价键、 $-O-$ 或 $-NR'-$,其中 R' 为H或碳原子数1~4的烃基,
- [0056] R^{43} 为价键、 $-O-$ 或2~4价的具有碳原子数1~10的烃基的基团,其中,碳原子数1~10的烃基可以包含具有 $-OH$ 基的烃部位,
- [0057] Y^{42} 为苯环,
- [0058] H为氢原子,
- [0059] H和 R^{44} 分别与 Y^{42} 直接键合,
- [0060] t和u为1~3,
- [0061] o为0或1;或者
- [0062] 含短链烃单体(III)为式: $CH_2=C(-R^{47})-C(=O)-Y^{43}-R^{46}$ 所示的单体,
- [0063] 式中, R^{46} 为碳原子数1或2的烃基,
- [0064] R^{47} 为氢原子、一价的有机基团或卤原子,
- [0065] Y^{43} 为价键、 $-O-$ 或 $-NR'-$,其中 R' 为H或碳原子数1~4的烃基;
- [0066] (甲基)丙烯酸单体(IV)为式: $CH_2=C(-R^{52})-C(=O)-Y^{51}(R^{51})_s$ 所示的具有碳原子数3~40的直链状烃基的(甲基)丙烯酸单体、或者式: $CH_2=C(-R^{62})-C(=O)-Y^{61}-R^{61}$ 所示的具有聚二甲基硅氧烷基的(甲基)丙烯酸单体,
- [0067] 式中, R^{51} 分别独立地为碳原子数3~40的直链状烃基,
- [0068] R^{52} 为氢原子、一价的有机基团或卤原子,
- [0069] Y^{51} 为由选自2~4价的碳原子数1的烃基(尤其是一 CH_2- 、 $-CH=$ 和 $-C\equiv$)、 $-C_6H_4-$ 、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 或 $-NR'-$ (R' 为H或碳原子数1~4的烃基)中的至少1个以上构成的2~4价的基团(但不包括仅有2价烃基的情况),
- [0070] s为1~3,
- [0071] R^{61} 为具有聚二甲基硅氧烷基的基团,
- [0072] R^{62} 为氢原子、一价的有机基团或卤原子,
- [0073] Y^{61} 为由选自2~4价的碳原子数1的烃基、 $-C_6H_4-$ 、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 或 $-NR'-$ 中的至少1个以上构成的2~4价的基团,其中 R' 为H或碳原子数1~4的烃基。
- [0074] 方式11:如方式8~10中任一项所述的有机微粒,其中,
- [0075] 反应性单体(III)中,反应性基团为环氧基、氯甲基、溴甲基、碘甲基、封端异氰酸酯基,亲水性基团为选自羟基、氨基、羧酸基、磺酸基、磷酸基、羧酸、磺酸、磷酸的碱金属或碱土金属盐基、以氯、溴或碘离子为平衡阴离子的铵盐基、乙二醇基、聚乙二醇基、具有丙酮骨架的基团 $-C(=O)-CH_3$ 中的至少一种基团,其中氨基包括与N结合的H转换成甲基、乙基、丙基或丁基的基团,或者
- [0076] 反应性-亲水性单体(III)为侧链具有碳原子数6以下的短链烃基的(甲基)丙烯酰胺。
- [0077] 方式12:如方式5~11中任一项所述的有机微粒,其中,
- [0078] 疏水性单体(I)为选自(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、2,6,8-三甲基壬烷-4-基=丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸冰片酯、(甲基)丙烯酸金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸二环戊基酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯基酯、(甲基)丙烯酸苯酯、

丙烯酸萘酯、丙烯酸苄酯、叔丁基苯乙烯、甲基苯乙烯、苯乙烯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸环戊酯、(甲基)丙烯酸环丁酯、(甲基)丙烯酸环庚酯、2,4-二叔丁基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯中的至少一种单体,

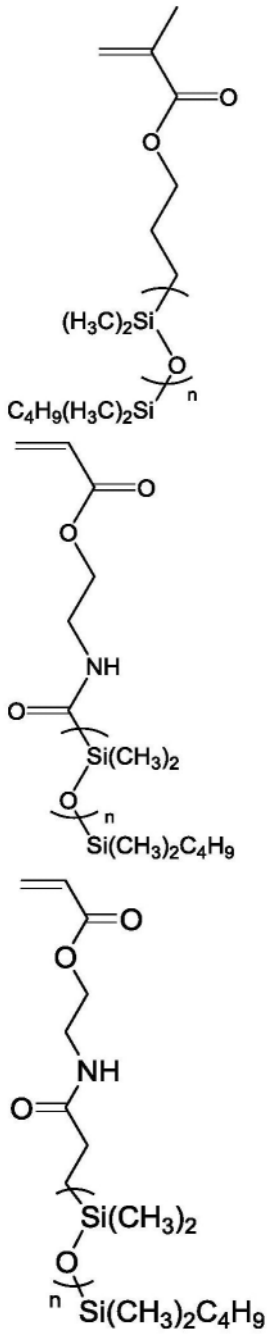
[0079] 交联性单体(II)为选自二乙烯基苯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、亚甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚四亚甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯、二羟甲基三环癸烷二(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷酯、二(甲基)丙烯酸金刚烷基酯、二(甲基)丙烯酸甘油酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸二环戊基酯、5-羟基-1,3-金刚烷二(甲基)丙烯酸酯中的至少一种单体;

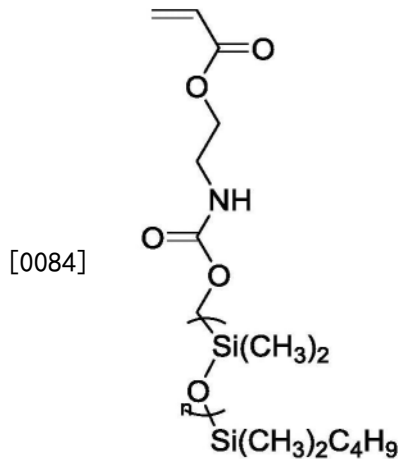
[0080] 反应性-亲水性单体(III)为选自(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸甘油酯、羟甲基(甲基)丙烯酸酯、羟乙基(甲基)丙烯酸酯、3-羟丙基(甲基)丙烯酸酯、2-羟丙基(甲基)丙烯酸酯、2,3-二羟丙基(甲基)丙烯酸酯、3-氯-2-羟丙基(甲基)丙烯酸酯、3-羟丁基(甲基)丙烯酸酯、4-羟丁基(甲基)丙烯酸酯、2-羟丁基(甲基)丙烯酸酯、2-乙酰乙酰氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、4-羟丁基丙烯酸酯缩水甘油醚、丙烯酸、甲基丙烯酸、三甲基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯、2-(三甲基甲硅烷氧基)乙基(甲基)丙烯酸酯、2-(二甲基氨基)乙基(甲基)丙烯酸酯、2-(叔丁基氨基)乙基(甲基)丙烯酸酯、二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯季化物、四氢呋喃基(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、二丙酮(甲基)丙烯酰胺、异丙基(甲基)丙烯酰胺、叔丁基(甲基)丙烯酰胺、乙基(甲基)丙烯酰胺、甲基(甲基)丙烯酰胺、和4-羟甲基苯乙烯、4-羟乙基苯乙烯、4-氨基甲基苯乙烯、4-氨基乙基苯乙烯、2-(4-乙烯基苯基)环氧乙烷、2-(4-乙烯基苯甲酰基)环氧乙烷中的至少一种单体;

[0081] 含短链烃基单体(III)为选自甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、 α -氯丙烯酸甲酯、 α -氯丙烯酸乙酯中的至少一种单体;

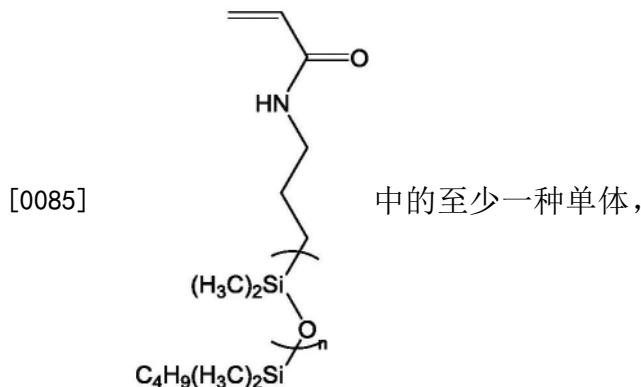
[0082] (甲基)丙烯酸单体(IV)为选自(甲基)丙烯酸硬脂基酯、硬脂酰胺乙基(甲基)丙烯酸酯、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_4\text{NHC}(=\text{O})\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_4\text{NHSO}_2\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_4\text{NHC}(=\text{O})\text{OC}_{18}\text{H}_{37}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}(=\text{O})\text{NHC}_{18}\text{H}_{37}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_4\text{NHC}(=\text{O})\text{NHC}_{18}\text{H}_{37}$ 、式:

[0083]





或



[0086] 式中, n为1~500的数。

[0087] 方式13: 如方式5~12中任一项所述的有机微粒, 其中,

[0088] 至少满足(i)~(iii)中的至少一个,

[0089] (i) 疏水性单体(I)/反应性-亲水性单体和/或含短链烷基单体(III)的摩尔比为100/0~50/50,

[0090] (ii) 相对于疏水性单体(I)、反应性-亲水性单体和/或含短链烷基单体(III)、以及(甲基)丙烯酸单体(IV)的合计100摩尔份, 交联性单体(II)为0.1~30摩尔份,

[0091] (iii) 相对于疏水性单体(I)、以及反应性-亲水性单体和/或含短链烷基单体(III)的合计100摩尔份, (甲基)丙烯酸单体(IV)为0~30摩尔份。

[0092] 方式14: 一种防滑剂, 其含有方式1~13中任一项所述的有机微粒。

[0093] 方式15: 方式1~13中任一项所述的有机微粒作为防滑剂的用途。

[0094] 方式16: 一种防滑剂组合物, 其含有(A)方式1~13中任一项所述的有机微粒和(B)水性介质。

[0095] 方式17: 如方式16所述的防滑剂组合物, 其中, 相对于防滑剂组合物, 有机微粒(A)的量为50重量%以下。

[0096] 方式18: 如方式16或方式17所述的防滑剂组合物, 其中, 还含有(C)粘合剂树脂、(D)表面活性剂和(E)交联剂中的任一种以上。

[0097] 方式19: 如方式18所述的防滑剂组合物, 其中, 粘合剂树脂(C)为选自侧链具有碳原子数3~40的烷基的非氟聚合物、和侧链具有碳原子数1~20的氟代烷基的含氟聚合物中

的至少一种聚合物。

[0098] 方式20:如方式18或方式19所述的防滑剂组合物,其中,粘合剂树脂(C)为丙烯酸聚合物、聚氨酯聚合物、聚烯烃、聚酯、聚醚、聚酰胺、聚酰亚胺、聚苯乙烯、硅酮聚合物以及它们的组合。

[0099] 方式21:如方式18~20中任一项所述的防滑剂组合物,其中,粘合剂树脂(C)/有机微粒(A)的重量比为20/80~99/1,或者将粘合剂树脂(C)和有机微粒(A)的重量合计设为100的情况下,粘合剂树脂(C)的量为30~99重量%。

[0100] 方式22:一种方式16~21中任一项所述的防滑剂组合物的制造方法,其中,上述制造方法包括在水性介质中,在相对于单体100重量份存在30重量份以下的表面活性剂的条件下,使单体聚合而得到有机微粒(A)的水分散体的工序。

[0101] 方式23:如方式22所述的制造方法,其中,还包括通过在有机微粒(A)的水分散体中加入粘合剂树脂(C)的水分散体、或者通过在有机微粒(A)的水分散体中使粘合剂树脂用的单体聚合而得到粘合剂树脂(C)、或者通过在粘合剂树脂的水分散体中使有机微粒用的单体聚合,得到分散有有机微粒(A)和粘合剂树脂(C)的水分散体的工序。

[0102] 方式24:一种纤维制品的处理方法,其将含有方式16~21中任一项所述的防滑剂组合物的处理液应用于纤维制品。

[0103] 方式25:一种应用了方式16~21中任一项所述的防滑剂组合物的纤维制品。

[0104] 方式26:如方式25所述的纤维制品,其中,防滑性为8.0mm以下。

[0105] 方式27:如方式25或方式26所述的纤维制品,其中,纤维制品为衣物、户外用品、体育用品用的布。

[0106] 发明效果

[0107] 本发明的防滑剂(有机微粒或拨水剂组合物)能够赋予纤维制品等基材以优异的防滑性。

[0108] 本发明的防滑剂能够赋予优异的拨水性(接触角和滑落速度)。现有的防滑剂会使拨水性降低,但本发明的防滑剂不会使拨水性降低。

具体实施方式

[0109] 防滑剂含有有机微粒。防滑剂可以仅由有机微粒构成,也可以除了有机微粒之外,还含有其他成分。

[0110] 拨水剂组合物作为防滑剂发挥功能。

[0111] 拨水剂组合物(即,防滑剂)含有(A)有机微粒和(B)水性介质。

[0112] 拨水剂组合物可以进一步含有(C)粘合剂树脂和/或(D)表面活性剂。

[0113] 通过含有粘合剂树脂(C),可以得到更高的拨水性。

[0114] 在优选的方式中,拨水剂组合物含有以下成分。

[0115] 有机微粒(A)、

[0116] 有机微粒(A)+水性介质(B)、

[0117] 有机微粒(A)+水性介质(B)+粘合剂树脂(C)、

[0118] 有机微粒(A)+水性介质(B)+表面活性剂(D)、有机微粒(A)+水性介质(B)+粘合剂树脂(C)+表面活性剂(D)

- [0119] 有机微粒(A)+水性介质(B)+粘合剂树脂(C)+交联剂(E)、或
- [0120] 有机微粒(A)+水性介质(B)+粘合剂树脂(C)+表面活性剂(D)+交联剂(E)
- [0121] (A)有机微粒
- [0122] 有机微粒起到发挥拨水性和防滑性的有效成分的作用。有机微粒优选由非氟聚合物形成。
- [0123] 从防滑性和水分散体的稳定性的观点出发,有机微粒的平均粒径可以为30~1000nm,优选40~700nm或45~300nm。平均粒径是通过动态光散射法(DLS)测定的颗粒的平均粒径。
- [0124] 有机微粒在基材上保持颗粒形状,能够展现拨水性,同时展现防滑性。
- [0125] 关于所展现的防滑性,在使有机微粒附着于布的情况下,与仅使用不含氟的拨水剂的情况相比,滑脱阻力试验的值提高0.5mm以上即可,例如,在仅附着有不含有有机微粒的拨水剂的布的滑脱阻力试验的值为9.5mm的情况下,本发明的值优选为9.0mm以下、8.5mm以下、更优选8.0mm以下、进一步优选7.0mm以下、6.0mm以下。另外,防滑性不是与不附着有机微粒的情况的对比,而是作为滑脱阻力试验的值优选为8.0mm以下、7.0mm以下、6.0mm以下,进一步优选4.0mm以下。
- [0126] 表示防滑性的滑脱阻力试验的值可以为8.0mm以下、6.0mm以下、4.0mm以下、3.0mm以下、2.0mm以下、1.5mm以下或1.0mm以下(下限0mm)。防滑性依照JIS L 1096(缝合缝滑脱B法)测定。具体而言,关于有机微粒附着时的防滑性,将布、例如PET布(白色)浸渍在含有有机微粒的组合物中后,通过轧布机,以170℃、1分钟的方式通过针式拉幅机,准备附着有有机微粒的PET布,按照JIS L 1096(缝合缝滑脱B法)进行测定。将利用拨水剂处理过的聚酯布(白色)的10cm×17cm的试验片在纵向和横向上分别取5片,将该试验片的正面以中部为界对折,将折痕裁断,以平缝方式、按照缝合数5目/cm,使用聚酯单丝78dex×3的线、使用普通针11的缝纫机针将距裁断端1cm处缝合。使用拉伸试验机,利用抓夹法以夹具间隔7.62cm、每1分钟30cm的拉伸强度施加规定的荷重(49.0N(5kgf))后,从夹具取下试验片,放置1小时后,测量缝合缝附近的松弛消失的程度的荷重的滑移的最大孔的大小(mm),由此求得。
- [0127] 防滑性(即,滑脱阻力试验的值)最优选与未处理的布为同等程度,即2.0mm以下,但与仅使用了不含氟的拨水剂的情况相比,滑脱阻力试验的值提高0.5mm以上即可,更优选为8.0mm以下、7.0mm以下、6.0mm以下、例如5.0mm以下。
- [0128] 所展现的拨水性是指:
- [0129] (i)在附着于布的情况下,附着有有机微粒的布的水接触角为120度以上,或
- [0130] (ii)在附着于布的情况下,附着有有机微粒的布的滑落速度为100mm/s以上,或
- [0131] (iii)在附着于布的情况下,附着有有机微粒的布的拨水性试验为80分以上。
- [0132] 在附着有含有有机微粒的组合物的布上,水接触角(附着有有机微粒的布上的水接触角或者附着有有机微粒和粘合剂(和其他成分)的布上的水接触角)优选为120度以上,更优选为130度以上,进一步优选为140度以上。具体而言,布上的水接触角通过如下操作求出:将PET布(单位面积重量:88g/m²、70旦尼尔、灰色)浸渍在含有有机微粒的组合物中后,通过扎布机,以170℃、1分钟的方式通过针式拉幅机,准备附着有有机微粒的PET布,在该PET布上滴加2μL的水,利用全自动接触角计(协和界面科学制Drop Master 701)测定滴落1

秒后的静态接触角。

[0133] 在布(PET布)上,水的滑落速度优选为100mm/s以上,例如为130mm/秒以上,进一步优选为150mm/秒以上或200mm/秒以上。滑落速度是使用微量注射器向带有30度倾斜的基材滴加20 μ L水,滑落约40mm距离的平均滑落速度。具体而言,将PET布(单位面积重量:88g/m²、70旦尼尔、灰色)浸渍在含有有机微粒的组合物中后,通过扎布机,以170 $^{\circ}$ C、1分钟的方式通过针式拉幅机,准备附着有有机微粒的PET布,利用全自动接触角计(协和界面科学制Drop Master701),使用微量注射器向带有30度倾斜的PET布滴加20 μ L水,利用高速摄像机(Keyence公司制VW-9000)测定滴加的水滑落的样子,将约40mm距离的平均滑落速度作为滑落速度。

[0134] 拨水性试验优选为80分以上或90分以上。

[0135] 拨水性试验依照JIS-L-1092(AATCC-22)的喷雾法进行。拨水性试验的详细情况在本申请说明书的实施例中进行说明。

[0136] 能够用激光显微镜或扫描型电子显微镜观察到微粒在基材上的凹凸。在基材上涂布颗粒后,在加热(例如,在170 $^{\circ}$ C、1分钟)前后,优选在加热后该颗粒的平均直径(平均粒径)为加热前的50%以上,更优选60%以上。或者在布上能够观测到的微粒的平均粒径优选为30~1000nm,更优选为40~700nm或50~500nm。该平均粒径通常是在基材上涂布颗粒后、加热(170 $^{\circ}$ C、1分钟)后的平均粒径。

[0137] 在一些方式中,有机微粒是含有具有由疏水性单体(I)形成的重复单元的聚合物,并且含有具有或不具有由交联性单体(II)形成的重复单元的聚合物。其中,上述疏水性单体(I)是具有1个烯属不饱和双键和至少1个碳原子数3~40的支链状烷基或环状烷基的疏水性单体,所述交联性单体(II)是具有至少2个烯属不饱和双键的交联性单体。

[0138] 在一些方式中,有机微粒含有进一步具有由反应性-亲水性单体(III)或含短链烃单体(III)、和/或(甲基)丙烯酸单体(IV)形成的重复单元的聚合物,其中,所述反应性-亲水性单体(III)是具有1个烯属不饱和双键和至少1个反应性基团和/或亲水性基团的反应性-亲水性单体,所述含短链烃单体(III)是具有1个烯属不饱和双键和至少1个碳原子数1或2的烷基的含短链烃单体,所述(甲基)丙烯酸单体(IV)是具有碳原子数3~40的直链状烷基或聚二甲基硅氧烷基的(甲基)丙烯酸单体。

[0139] 单体(I)~(IV)(以及其他单体(V))各自可以具有2种以上的单体。

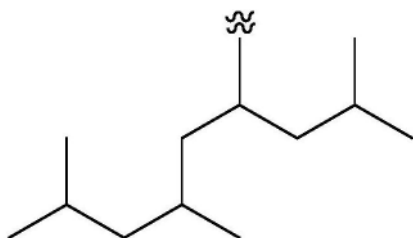
[0140] 构成有机微粒的聚合物优选为非氟聚合物。

[0141] (I)疏水性单体

[0142] 疏水性单体(I)具有至少1个烯属不饱和双键和至少1个碳原子数3~40的支链状烷基或环状烷基。

[0143] 疏水性单体(I)优选具有支链状烷基(例如支链状烷基),尤其是叔丁基或异丙基、以下式所示的多分支结构的基团。

[0144]



[0145] 疏水性单体(I)优选为含有碳原子数3~40的支链状烃基或环状烃基的丙烯酸酯化合物、丙烯酰胺化合物或苯乙烯化合物。即,疏水性单体(I)优选为含有碳原子数3~40的支链状烃基或环状烃基的丙烯酸酯化合物、含有碳原子数3~40的支链状烃基或环状烃基的丙烯酰胺化合物、含有碳原子数3~40的支链状烃基或环状烃基(不包括苯环)的苯乙烯化合物。疏水性单体(I)优选为非氟单体。

[0146] 疏水性单体(I)优选为式: $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{R}^{12})-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}^{11}(\text{R}^{11})_k$ 或 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{R}^{14})-\text{Y}^{12}(\text{H})_{5-1}(\text{R}^{13})_1$ 所示的单体。

[0147] [式中, R^{11} 和 R^{13} 分别独立地为碳原子数3~40的支链状烃基或环状烃基,

[0148] R^{12} 和 R^{14} 为氢原子、一价的有机基团或卤原子,

[0149] Y^{11} 为 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NR}'-$ (R' 为H或碳原子数1~4的烃基)、或者具有选自 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NR}'-$ 中的至少1个基团的2价~4价的连结基团,

[0150] Y^{12} 为苯环,

[0151] H为氢原子,

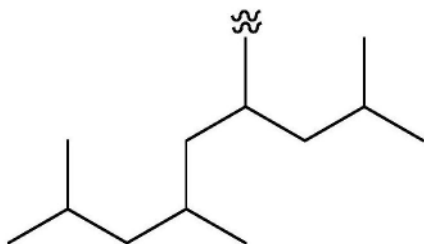
[0152] H和 R^{13} 分别与 Y^{12} 直接键合,

[0153] k为1~3, l为1~5。]

[0154] R^{11} 和 R^{13} 是支链状烃基或环状烃基。支链状烃基(例如碳原子数3~11(尤其是3~8或4~6)或12~30)优选脂肪族烃基,尤其是饱和的脂肪族烃基,特别是烷基。环状烃基可以为脂肪族烃基,尤其是饱和的脂肪族烃基、芳香族烃基或芳香脂肪族烃基。 $-\text{CH}_3$ 基与 $-\text{CH}_2-$ 相比,由于表面自由能低,因而容易呈现拨水性。因此,优选分支多、 $-\text{CH}_3$ 基多的结构。在支链状烃基中, $-\text{CH}_3$ 基的个数可以为2~15,例如为3~10、3~9、4~8或4~6。

[0155] 支链状烃基(例如,支链状烷基)可以是碳原子数3或4的烷基,尤其是叔丁基或异丙基、或碳原子数5~30的多分支结构的烃基(尤其是烷基),例如,以下式所示的多分支结构的基团。

[0156]



[0157] 环状烃基可以是饱和或不饱和的烃基,可以是单环基、多环基、桥环基等。环状烃基优选为饱和烃基。环状烃基的碳原子数优选为4~20(例如6~15或6~10)。作为环状烃基,可以列举碳原子数4~20、尤其是5~12的环状脂肪族基团、碳原子数6~20的芳香族基团、碳原子数7~20的芳香脂肪族基团。环状烃基的碳原子数可以为15以下、例如为10以下。环状烃基的环上的碳原子可以与(甲基)丙烯酸酯基中的酯基直接键合,也可以介由烃的间隔基结合。在 R^{11} 中,环状烃基优选饱和的环状脂肪族基团。

[0158] 环状烃基的具体例有环己基、环戊基、环丁基、二环戊基、二环戊烯基、金刚烷基、异冰片基、萘基、冰片基、三环癸基、苯基、联苯基、三苯基。

[0159] R^{12} 和 R^{14} 可以为氢原子、甲基、卤原子、取代或非取代的苄基、取代或非取代的苯基或者 $-\text{CF}_3$ 基。 R^{12} 和 R^{14} 的例子有氢原子、甲基、氯原子、溴原子、碘原子、氰基。 R^{12} 和 R^{14} 优选氢

原子、甲基或氯原子。 R^{12} 更优选甲基。通过 R^{12} 为甲基,能够得到更高的防滑性。尤其是从反应性的观点出发, R^{14} 优选氢原子。

[0160] Y^{11} 优选为2价基团。 Y^{11} 优选为 $-O-$ 或 $-NH-$ 。

[0161] Y^{12} 为苯环。具有 Y^{12} 的单体具有苯乙烯基。在具有 Y^{12} 的单体中,在苯环上结合有1~3个 R^{13} 基和2~4个氢原子。

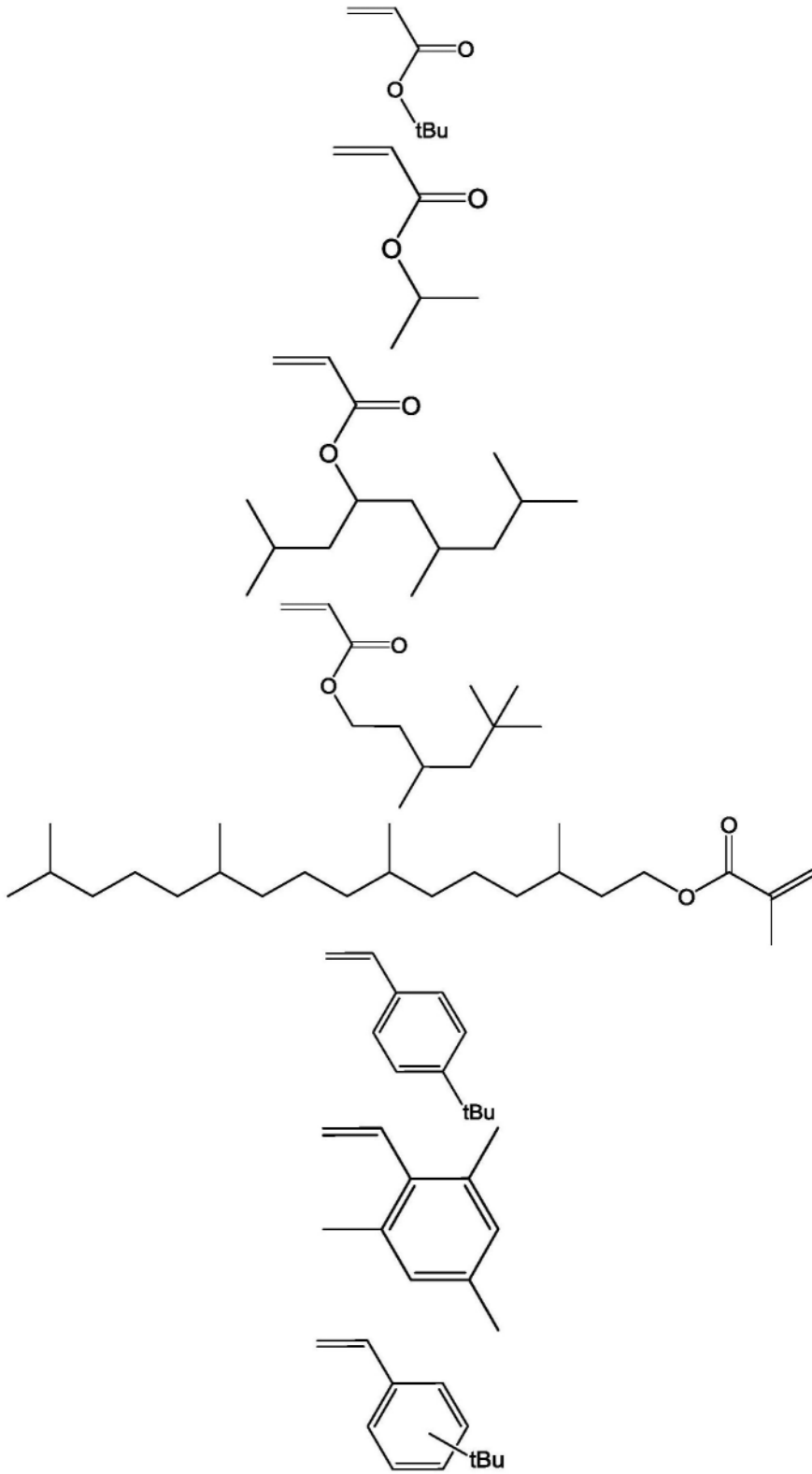
[0162] k 优选为1。

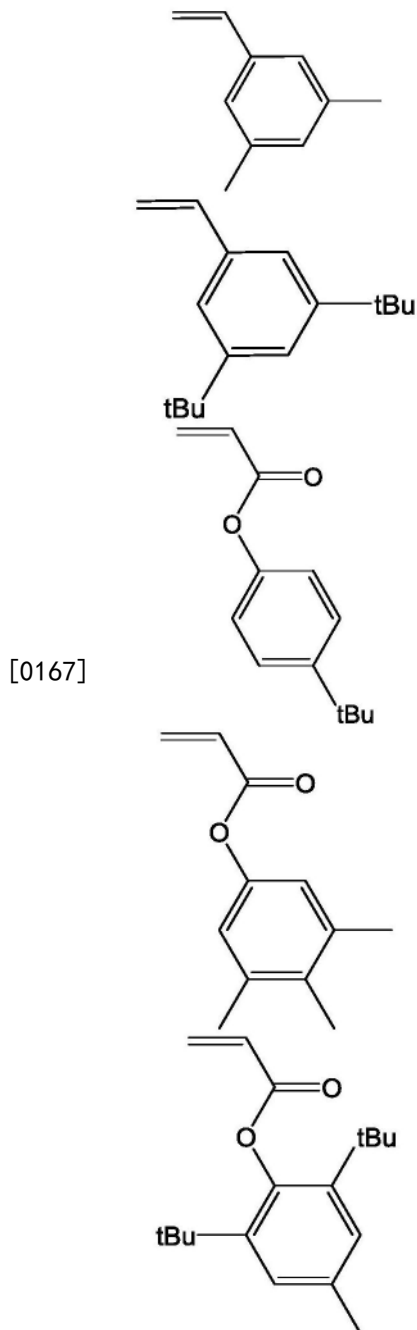
[0163] l 可以为1~3,优选为1或2。

[0164] 疏水性单体可以为具有支链状烃基的单体与具有环状烃基的单体的组合、或者具有单环的环状烃基的单体与具有多环或桥环的环状烃基的单体的组合。在疏水性单体中,具有支链状烃基的单体与具有环状烃基的单体的重量比、以及具有单环的环状烃基的单体与具有多环或桥环的环状烃基的单体的重量比可以为10/90~90/10、30/70~70/30或40/60~60~40。

[0165] 疏水性单体的具体例如下。以下化学式的化合物是 α 位为氢原子的丙烯酸化合物,但具体例也可以是 α 位为甲基的甲基丙烯酸化合物和 α 位为氯原子的 α 氯丙烯酸化合物,优选 α 位为甲基的甲基丙烯酸化合物。另外,在苯乙烯衍生物中,以下化学式的化合物是 α 位为氢原子的丙烯酸化合物,但具体例也可以是 α 位为甲基的 α 甲基苯乙烯化合物和 α 位为氯原子的 α 氯苯乙烯化合物,优选 α 位为氢原子的苯乙烯化合物。

[0166]





[0168] [式中, tBu为叔丁基。]

[0169] 作为具有环状烃基的单体的具体例,可以列举(甲基)丙烯酸环丁酯、(甲基)丙烯酸环丙酯、(甲基)丙烯酸环戊酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸环庚酯、(甲基)丙烯酸环辛酯、(甲基)丙烯酸叔丁基环己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸二环戊基酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯基酯、(甲基)丙烯酸二环戊氧基乙酯、(甲基)丙烯酸三环戊基酯、(甲基)丙烯酸金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸-2-甲基-2-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基-2-金刚烷基酯等。

[0170] 疏水性单体(I)的优选的具体例有(甲基)丙烯酸叔丁酯、叔丁基苯乙烯、甲基苯乙烯、苯乙烯、(甲基)丙烯酸异丙酯、2,6,8-三甲基壬烷-4-基=丙烯酸酯、2,4-二叔丁基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯、(甲基)丙烯酸环丁酯、(甲基)丙烯酸环丙酯、(甲基)丙烯酸环戊酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸环庚酯、(甲基)丙烯酸环辛酯、(甲基)丙烯酸

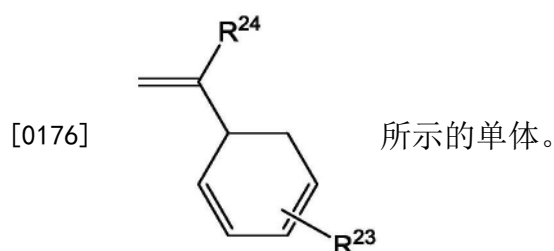
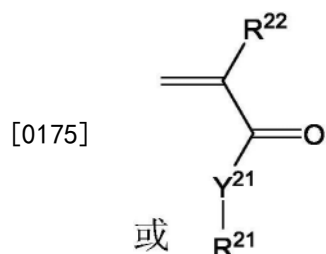
异冰片酯、(甲基)丙烯酸-4-叔丁基苯酯、(甲基)丙烯酸-2,3,4-甲基苯酯。

[0171] 疏水性单体(I)的更优选的具体例有(甲基)丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸环己酯、叔丁基苯乙烯、(甲基)丙烯酸环戊酯、(甲基)丙烯酸环庚酯、(甲基)丙烯酸金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基-2-金刚烷基酯。

[0172] 疏水性单体(I)可以为高玻璃化转变温度单体(高T_g单体)。在有机微粒不含交联性单体(II)的情况下,疏水性单体(I)优选为高T_g单体。高T_g单体是指其均聚物的T_g为50℃以上的单体。单体(I)之中,高T_g单体(I-a)的玻璃化转变温度为50℃以上,优选100℃以上。均聚物的玻璃化转变温度例如为120℃以上,尤其可以为150℃以上,可以为250℃以下。

[0173] 均聚物的玻璃化转变温度(玻璃化转变点)通过差示扫描量热测定(DSC)算出。通过使试样10mg以10℃/min升温,得到DSC曲线,作为DSC曲线的二次转变前后的各个基线的延长线与DSC曲线的拐点处的切线的交点的中间点所表示的温度求出。有机微粒中作为疏水性单体,可以仅具有1种单体,也可以具有2种以上,高T_g的疏水性单体(I-a)和/或非高T_g的疏水性单体(I)可以分别独立地含有。

[0174] 高玻璃化转变温度单体可以为式:



[0177] [式中,R²¹和R²³为由选自碳原子数1~30的烃基、-C₆H₄-、-O-或-NR'- (R'为H或碳原子数1~4的烃基)中的至少1个以上构成的基团,

[0178] R²²和R²⁴为氢原子、一价的有机基团或卤原子,

[0179] Y²¹为-O-或-NR'- (R'为H或碳原子数1~4的烃基)。]

[0180] R²¹和R²³的例子有环己基、二环戊基、二环戊烯基、金刚烷基、异冰片基、萘基、冰片基、三环癸基、苯基。

[0181] R²²和R²⁴可以为氢原子、甲基、除氟原子外的卤原子、取代或非取代的苄基、取代或非取代的苯基或者-CF₃基。R²²和R²⁴的例子有氢原子、甲基、氯原子、溴原子、碘原子、氟原子、-CF₃基、氰基。R²²和R²⁴优选为氢原子、甲基、氯原子。R²²更优选为甲基。通过R²²为甲基,能够得到更高的拨水性和更高的防滑性。另一方面,尤其是从反应性的观点出发,R²⁴优选为氢原子,但从拨水性和防滑性的观点出发,优选为甲基,R²⁴优选兼顾其反应性和拨水性来选择。

[0182] Y²¹优选为-O-或-NH-。

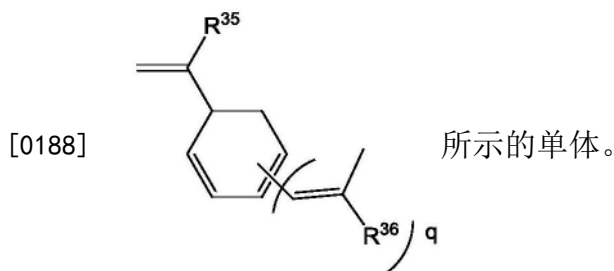
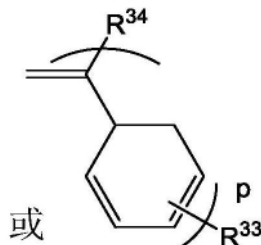
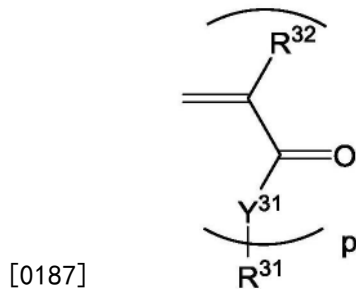
[0183] 高玻璃化转变温度单体的具体例有(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片

酯、(甲基)丙烯酸冰片酯、(甲基)丙烯酸金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸二环戊基酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯基酯、(甲基)丙烯酸三环癸酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸萘酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸-2-叔丁基苯酯、(甲基)丙烯酸萘酯等丙烯酸酯、以及苯乙烯、 α 甲基苯乙烯、苯乙烯衍生物等。

[0184] (II) 交联性单体

[0185] 交联性单体 (II) 是具有至少2个 (尤其是2个、3个或4个) 烯属不饱和双键的化合物。交联性单体 (II) 优选为非氟单体。

[0186] 交联性单体 (II) 优选式:



[0189] [式中, R^{31} 和 R^{33} 分别独立地为价键、或者由选自碳原子数1~20的烃基 (可以包含具有一OH基的烃部位)、 $-(CH_2CH_2O)_r-$ (r 为1~10的整数)、 $-C_6H_4-$ 、 $-O-$ 或 $-NR'-$ (R' 为H或碳原子数1~4的烃基) 中的至少1个以上构成的2~4价的基团,

[0190] R^{32} 、 R^{34} 、 R^{35} 和 R^{36} 分别独立地为氢原子、一价的有机基团或卤原子,

[0191] Y^{31} 为 $-O-$ 或 $-NR'-$ (R' 为H或碳原子数1~4的烃基),

[0192] p 为2~4,

[0193] q 为1~5.]

[0194] R^{31} 和 R^{33} 的例子有价键、可以被氧原子隔断和/或氢原子可以被OH基取代的2~4价 (例如2~3价) 的碳原子数1~20 (或2~10) 的烃基、乙二醇基、丙二醇基、丙三醇基、环己基、二环戊基、金刚烷基、异冰片基、萘基、冰片基、三环癸基和苯基, 或者包含这些基团中的任意基团的基团。 R^{31} 和 R^{33} 可以是聚合物基团, 构成聚合物基团的结构单元可以是上述所例示的基团 (例如乙二醇基)。 R^{31} 和 R^{33} 优选为2价的基团。

[0195] Y^{31} 优选为 $-O-$ 或 $-NH-$ 。

[0196] R^{32} 、 R^{34} 、 R^{35} 和 R^{36} 分别独立地为氢原子、甲基、卤原子、取代或非取代的苄基、取代或非取代的苯基。或者也可以为 $-CF_3$ 基。 R^{32} 、 R^{34} 、 R^{35} 和 R^{36} 的例子有氢原子、甲基、氯原子、溴原子、碘原子、氟原子、 $-CF_3$ 基、氰基。 R^{32} 、 R^{34} 、 R^{35} 和 R^{36} 优选为氢原子、甲基或氯原子。 R^{32} 更优选为甲基。通过 R^{32} 为甲基,能够得到更高的拨水性和更高的防滑性。尤其是从反应性的观点出发, R^{34} 、 R^{35} 和 R^{36} 优选为氢原子。

[0197] p为2或3,尤其可以为2。

[0198] q为1~3,尤其可以为1。

[0199] 交联性单体(II)的具体例有二乙烯基苯、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、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、亚甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚四亚甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯、二羟甲基三环癸烷二(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷酯、二(甲基)丙烯酸金刚烷基酯、二(甲基)丙烯酸甘油酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸二环戊基酯、5-羟基-1,3-金刚烷二(甲基)丙烯酸酯。

[0200] 交联性单体(II)优选为二(甲基)丙烯酸酯化合物、二乙烯基苯。

[0201] (III)反应性-亲水性单体或含短链烃基单体

[0202] 反应性-亲水性单体(III)具有1个烯属不饱和双键与至少1个反应性基团和/或亲水性基团。含短链烃基单体(III)具有1个烯属不饱和双键和至少1个碳原子数1或2的烃基。

[0203] 反应性基团的例子有环氧基(例如缩水甘油基)、氯甲基、溴甲基、碘甲基、封端异氰酸酯基。

[0204] 亲水性基团的例子有羟基、氨基(包括N所键合的H被转化成甲基、乙基、丙基或丁基的基团)、羧酸基、磺酸基、磷酸基、羧酸、磺酸、磷酸的碱金属或碱土金属盐基、以氯或溴、碘离子作为平衡阴离子的铵盐基、乙二醇基、聚乙二醇基、具有丙酮骨架的基团($-C(=O)-CH_3$)。

[0205] 反应性-亲水性单体(III)还包括不仅具有上述的反应性基团和亲水性基团,还具有赋予比疏水性单体(I)高的亲水性的基团的化合物。反应性-亲水性单体(III)与疏水性单体(I)相比,具有更高的分配到水中的辛醇/水分配系数,因此,也包括不含上述那样的反应性基团和亲水性基团的单体。例如,可以列举侧链具有碳原子数6以下的短链烃基的(甲基)丙烯酰胺。具体有甲基(甲基)丙烯酰胺、乙基(甲基)丙烯酰胺、正丁基(甲基)丙烯酰胺、叔丁基(甲基)丙烯酰胺、丙基(甲基)丙烯酰胺、异丙基(甲基)丙烯酰胺。

[0206] 反应性-亲水性单体(III)优选为非氟单体。

[0207] 反应性-亲水性单体(III)优选式: $CH_2=C(-R^{42})-C(=O)-Y^{41}-(R^{43})_o(R^{41})_t$ 或 $CH_2=C(-R^{45})-Y^{42}-(H)_{5-n}(R^{44})_u$ 所示的单体。

[0208] [式中, R^{41} 和 R^{44} 分别独立地为反应性基团或亲水性基团,

[0209] R^{42} 和 R^{45} 为氢原子、一价的有机基团或卤原子,

[0210] Y^{41} 为价键、 $-O-$ 或 $-NR'-$ (R' 为H或碳原子数1~4的烃基),

[0211] R^{43} 为价键、 $-O-$ 或2~4价的具有碳原子数1~10(可以包含具有 $-OH$ 基的烃部位)的烃基的基团,

[0212] Y^{42} 为苯环,

- [0213] H为氢原子，
- [0214] H和R⁴⁴分别与Y⁴²直接键合，
- [0215] t和u为1~3，
- [0216] o为0或1。]
- [0217] 含短链烃基单体(III)优选下式所示的单体。
- [0218] $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{R}^{47})-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}^{43}-\text{R}^{46}$
- [0219] [式中，R⁴⁶为碳原子数1或2的烃基，
- [0220] R⁴⁷为氢原子、一价的有机基团或卤原子，
- [0221] Y⁴³为价键、-O-或-NR'- (R'为H或碳原子数1~4的烃基)。]
- [0222] R⁴¹和R⁴⁴为一价的基团。在R⁴¹和R⁴⁴中，反应性基团或亲水性基团的例子如上(环氧基等、或羟基等)。
- [0223] R⁴⁶为碳原子数1或2的烃基，作为例子可以列举甲基和乙基。优选甲基。
- [0224] R⁴²、R⁴⁵和R⁴⁷可以为氢原子、甲基、卤原子、取代或非取代的苄基、取代或非取代的苯基。或者，也可以为-CF₃基。R⁴²、R⁴⁵和R⁴⁷的例子有氢原子、甲基、氯原子、溴原子、碘原子、氟原子、-CF₃基、氰基。R⁴²、R⁴⁵和R⁴⁷优选氢原子、甲基、氯原子。R⁴²和R⁴⁷更优选甲基。通过R⁴²和R⁴⁷为甲基，能够得到更高的拨水性和更高的防滑性。尤其是从反应性的观点出发，R⁴⁵优选为氢原子。
- [0225] Y⁴¹和Y⁴³优选为-O-或-NH-。
- [0226] R⁴³优选为2~4价的碳原子数1~10的烃基(可以包含具有-OH基的烃部位)。2~4价的碳原子数1的烃基的例子有-CH₂-、具有分支结构的-CH=和具有分支结构的-C≡。R⁴³优选为2价的亚烷基，例如-(CH₂)_r- (r为1~5的数)、或者2价、3价或4价的烷基，例如-(CH₂)_r-(CH-)_s-H(r为1~5的数，s为1、2或3，CH₂基和CH-基的位置也可以不是记载的顺序)。更优选为2价的亚烷基(例如碳原子数1~4)。
- [0227] Y⁴²为苯环。具有Y⁴²的单体具有苯乙烯基。在具有Y⁴²的单体中，1~3个R⁴⁴基和2~4个氢原子与苯环结合。
- [0228] o优选为1。
- [0229] t优选为1。
- [0230] u可以为1~3，优选为1或2。
- [0231] 反应性-亲水性单体(III)的具体例有(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸甘油酯、羟甲基(甲基)丙烯酸酯、羟乙基(甲基)丙烯酸酯、3-羟丙基(甲基)丙烯酸酯、2-羟丙基(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、3-羟丁基(甲基)丙烯酸酯、4-羟丁基(甲基)丙烯酸酯、2-羟丁基(甲基)丙烯酸酯、2-乙酰乙酰氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、4-羟丁基丙烯酸酯缩水甘油醚、丙烯酸、甲基丙烯酸、三甲基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯、2-(三甲基甲硅烷氧基)乙基(甲基)丙烯酸酯、2-(二甲基氨基)乙基(甲基)丙烯酸酯、2-(叔丁基氨基)乙基(甲基)丙烯酸酯、二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯季化物、四氢吡喃基(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、二丙酮(甲基)丙烯酰胺、异丙基(甲基)丙烯酰胺、叔丁基(甲基)丙烯酰胺、乙基(甲基)丙烯酰胺、甲基(甲基)丙烯酰胺；和4-羟甲基苯乙烯、4-羟乙基苯乙烯、4-氨基甲基苯乙烯、4-氨基乙基苯乙烯、2-(4-乙基苯基)环氧乙烷、2-(4-乙基苯甲酰基)环氧乙烷。

[0232] 含短链烃基单体(III)的具体例有(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、 α -氯丙烯酸甲酯、 α -氯丙烯酸乙酯。

[0233] (IV) (甲基)丙烯酸单体

[0234] (甲基)丙烯酸单体(IV)具有碳原子数3~40的直链状烃基或聚二甲基硅氧烷基。

[0235] (甲基)丙烯酸单体(IV)可以是具有碳原子数3~40的直链状烃基的(甲基)丙烯酸单体。

[0236] (甲基)丙烯酸单体(IV)优选下式所示的单体。

[0237] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{---R}^{52})-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}^{51}(\text{R}^{51})_s$

[0238] [式中, R^{51} 分别独立地为碳原子数3~40的直链状烃基,

[0239] R^{52} 为氢原子、一价的有机基团或卤原子,

[0240] Y^{51} 为由选自2~4价的碳原子数1的烃基(尤其是一 CH_2 —、— $\text{CH}=\text{}$ 和— $\text{C}\equiv$)、— C_6H_4 —、— O —、— $\text{C}(=\text{O})$ —、— $\text{S}(=\text{O})_2$ —或— NR' —(R' 为H或碳原子数1~4的烃基)中的至少1个以上构成的2~4价的基团(但不包括仅有2价烃基的情况),

[0241] s 为1~3。]

[0242] R^{51} 为直链状烃基。 R^{51} 的碳原子数优选为12~24或16~22。 R^{51} 的具体例有正月桂基、正硬脂基、正山嵛基。

[0243] s 为1、2或3。 s 优选为1或2。

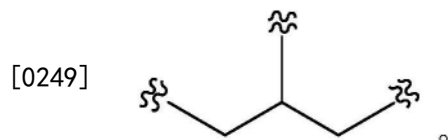
[0244] s 为1、2或3。其中,在 Y^{51} 具有4价的碳原子数1的烃基(具体为具有分支结构的一 $\text{C}\equiv$)等情况下, $s=3$ 。在 Y^{51} 具有3价的碳原子数1的烃基(例如具有分支结构的一 $\text{CH}=\text{}$)等情况下, $s=2$ 。在 Y^{51} 不具有3价和4价的碳原子数1的烃基的情况(例如 Y^{51} 具有(例如1~6个)2价的碳原子数1的烃基(一 CH_2 —)的情况)下, $s=1$ 。

[0245] R^{52} 可以为氢原子、甲基、卤原子、取代或非取代的苄基、取代或非取代的苯基、或者— CF_3 基。 R^{52} 的例子有氢原子、甲基、氯原子、溴原子、碘原子、氰基。 R^{52} 优选为氢原子、甲基或氯原子。 R^{52} 更优选为甲基。通过 R^{52} 为甲基,能够得到更高的防滑性。

[0246] Y^{51} 为2价的基团或3价的基团,尤其优选为2价的基团。

[0247] 2~4价的碳原子数1的烃基的例子有一 CH_2 —、具有分支结构的一 $\text{CH}=\text{}$ 和具有分支结构的一 $\text{C}\equiv$ 。

[0248] Y^{51} 为2价基团的情况下,可以具有一 CH_2 —,或者也可以不具有。 Y^{51} 为3价基团的情况下,优选具有分支结构一 $\text{CH}=\text{}$,特别优选具有一 CH_2 —(— $\text{H}(\text{C}—)$ —)一 CH_2 —,即,



[0250] Y^{51} 可以为— Y' —、— Y' — Y' —、— Y' — $\text{C}(=\text{O})$ —、— $\text{C}(=\text{O})$

[0251] — Y' —、— Y' — $\text{C}(=\text{O})$ — Y' —、— Y' — X' —、— Y' — X' — Y' —、— Y' — X' — Y' — $\text{C}(=\text{O})$ —、— Y' — X' — $\text{C}(=\text{O})$ — Y' —、— Y' — X' — Y' — $\text{C}(=\text{O})$ — Y' —或— Y' — X' — Y' — X' —。

[0252] [式中, Y' 分别独立地为价键、— O —、— NR' —(R' 为H或碳原子数1~4的烃基)或— $\text{S}(=\text{O})_2$ —,

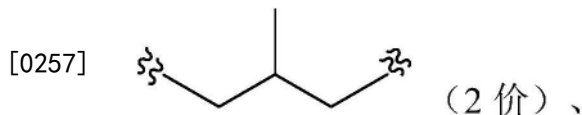
[0253] X' 为— $(\text{CH}_2)_m$ —(m 为1~5的整数)、碳原子数1~5的具有不饱和键的直链状烃基、

碳原子数1~5或3~5的具有分支结构的烃基或 $-(CH_2)_1-C_6H_4-(CH_2)_1-$ (1分别独立地为0~5的整数, $-C_6H_4-$ 为亚苯基)。

[0254] 碳原子数3~5的具有分支结构的烃基可以为2价、3价或4价。

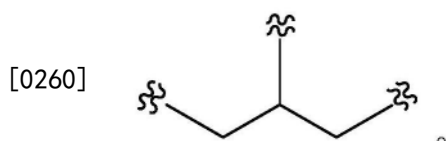
[0255] 碳原子数3~5的具有分支结构的烃基的具体例有:

[0256] $-CH(CH_3)-CH_2-$ (2价)、



[0258] $-CH_2-(-H(C-))-CH_2-$ (3价)、

[0259] 即,



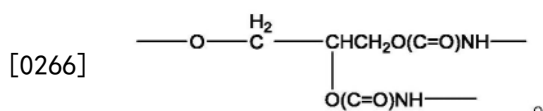
[0261] 作为2价基团的 Y^{51} 的具体例有 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-NH-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-C(=O)-O-$ 、 $-NH-C(=O)-NH-$ 、 $-O-C_6H_4-$ 、 $-NH-C_6H_4-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-O-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-C(=O)-$ 、 $-O-(CH_2)_m-C(=O)-O-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-O-C(=O)-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-C(=O)-O-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-C(=O)-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-O-$ 、 $-O-(CH_2)_m-C(=O)-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-C_6H_4-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-S(=O)_2-$ 、 $-O-(CH_2)_m-S(=O)_2-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-S(=O)_2-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-S(=O)_2-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-O-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-C(=O)-O-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-C(=O)-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-O-C_6H_4-$ 或 $-NH-(CH_2)_m-NH-C_6H_4-$ 。[式中,m为1~5的整数,尤其是2或4。]

[0262] 作为2价基团的 Y^{51} 优选为 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-C(=O)-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-C(=O)-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-O-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-S(=O)_2-$ 或 $-O-(CH_2)_m-S(=O)_2-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-O-C(=O)-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-C(=O)-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-O-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-C(=O)-O-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-C(=O)-NH-$ 。[式中,m为1~5的整数,尤其是2或4。]

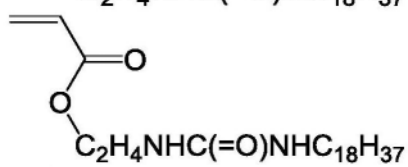
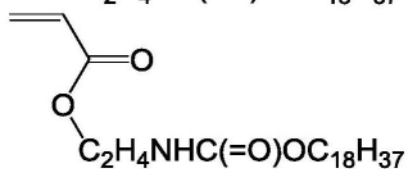
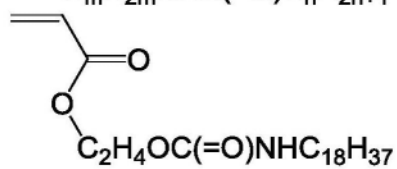
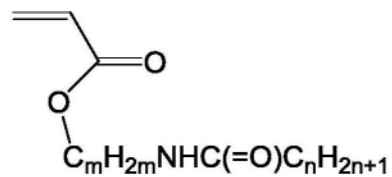
[0263] 作为2价基团的 Y^{51} 更优选为 $-O-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-C(=O)-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-O-$ 或 $-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-S(=O)_2-$ 或 $-O-(CH_2)_m-S(=O)_2-NH-$,尤其是 $-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-$ 。[式中,m为1~5的整数,尤其是2或4。]

[0264] Y^{51} 特别优选为 $-O-$ 。

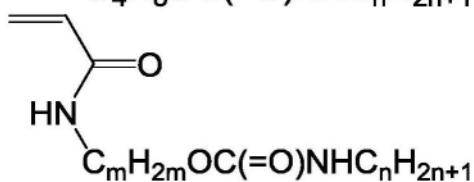
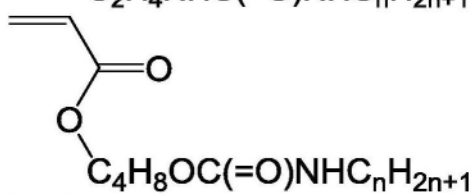
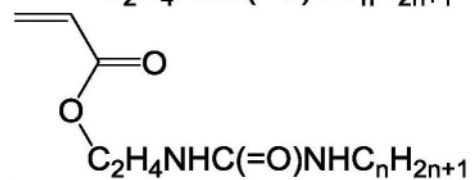
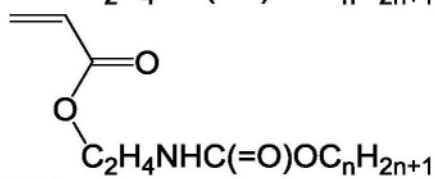
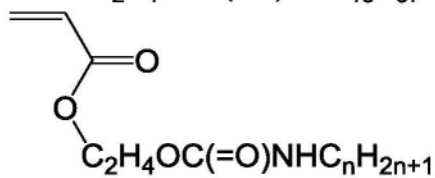
[0265] 作为3价基团的 Y^{51} 优选为

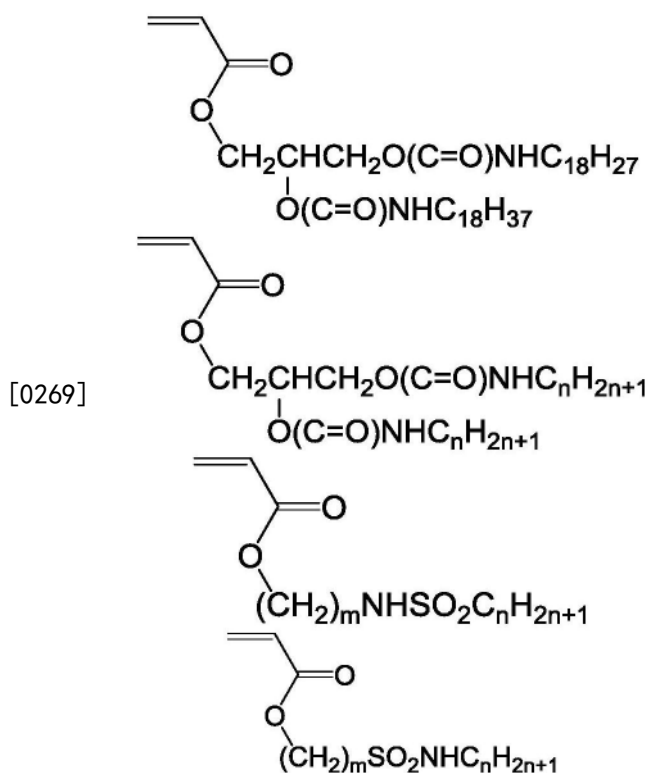


[0267] 具有碳原子数3~40的直链状烷基的(甲基)丙烯酸单体(IV)的具体例如下。



[0268]





[0270] [上述式中, n 为 3~40 的数, m 为 1~5 的数。]

[0271] 具有碳原子数 3~40 的直链状烃基的 (甲基) 丙烯酸单体的优选的具体例有 (甲基) 丙烯酸正月桂酯、(甲基) 丙烯酸正硬脂基酯、(甲基) 丙烯酸正山萘基酯、硬脂酰胺乙基 (甲基) 丙烯酸酯、正月桂基 (甲基) 丙烯酰胺、正硬脂基 (甲基) 丙烯酰胺、正山萘基 (甲基) 丙烯酰胺、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_4\text{NHSO}_2\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_4\text{NHC}(=\text{O})\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_4\text{NHC}(=\text{O})\text{OC}_{18}\text{H}_{37}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}(=\text{O})\text{NHC}_{18}\text{H}_{37}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_4\text{NHC}(=\text{O})\text{NHC}_{18}\text{H}_{37}$ 。上述结构式示出了 α 位为氢的丙烯酸和丙烯酰胺, 但也包括 α 位为甲基的甲基丙烯酸、甲基丙烯酰胺。

[0272] (甲基) 丙烯酸单体 (IV) 可以为具有聚二甲基硅氧烷基的 (甲基) 丙烯酸单体。

[0273] (甲基) 丙烯酸单体 (IV) 可以在侧链具有聚二甲基硅氧烷基。

[0274] (甲基) 丙烯酸单体 (IV) 优选式: $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{R}^{62})-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}^{61}-\text{R}^{61}$ 所示的单体。

[0275] [式中, R^{61} 为具有聚二甲基硅氧烷基的基团,

[0276] R^{62} 为氢原子、一价的有机基团或卤原子,

[0277] Y^{61} 为选自 2~4 价的碳原子数 1 的烃基、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 或 $-\text{NR}'-$ (R' 为 H 或碳原子数 1~4 的烃基) 中的至少 1 个以上构成的 2~4 价的基团。]

[0278] R^{61} 为具有聚二甲基硅氧烷基的基团, 优选为平均式: $-(\text{SiR}_2\text{O})_a\text{SiR}_3$ 所示的基团。

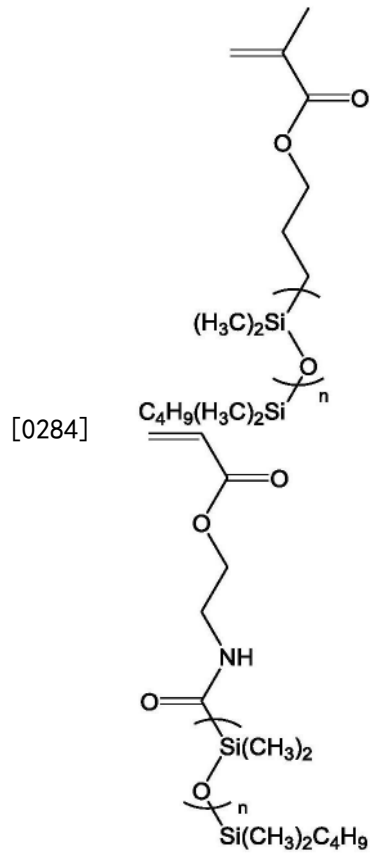
[0279] [式中, a 为 2~4000, 例如为 3~400,

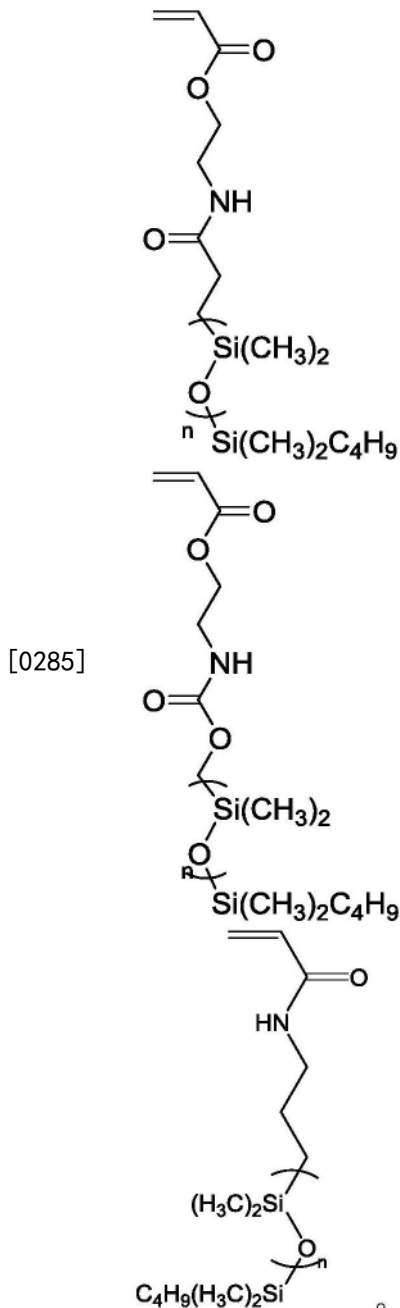
[0280] 各个 R 独立地为碳原子数 1~12 的一价烷基, 至少 2 个 R 为甲基。]

[0281] R^{62} 优选为氢原子、甲基或氯原子。

[0282] Y^{61} 优选为碳原子数 1~8 的烃基 (例如碳原子数 1~8 或 2~4 的亚烷基、尤其是一 C_3H_6-)、 $-\text{O}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_p-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_p-\text{NHC}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_q-$ 或 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_q-$ (p 为 1~5 的数, q 为 1~5 的数。)

[0283] 具有聚二甲基硅氧烷基的(甲基)丙烯酸单体的具体例有:





[0286] [式中, n为1~500的数。]

[0287] (V) 其他单体

[0288] 也可以使用单体(I)~(IV)以外的其他单体(V)。

[0289] 其他单体(V)的例子包括例如乙烯、乙酸乙烯酯、丙烯腈、氯乙烯、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯和乙烯基烷基醚。其他单体不限于这些例子。其他单体(V)优选为非氟单体。

[0290] 在本说明书中,“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,“(甲基)丙烯酰胺”是指丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺。

[0291] 单体(I)~(V)分别可以是单独1种,或者也可以是2种以上的混合物。

[0292] 在本发明中,聚合物中的单体的优选组合如下。

[0293] 单体(I)+单体(II)

- [0294] 单体(I)+单体(III)
- [0295] 单体(I)+单体(II)+单体(III)
- [0296] 单体(I)+单体(II)+单体(IV)
- [0297] 单体(I)+单体(III)+单体(IV)
- [0298] 单体(I)+单体(II)+单体(III)+单体(IV)
- [0299] 特别优选的组合如下。
- [0300] 单体(I)+单体(II)
- [0301] 单体(I)+单体(III)
- [0302] 单体(I)+单体(II)+单体(III)
- [0303] 单体(I)+单体(II)+单体(IV)
- [0304] 单体(I)+单体(II)+单体(III)+单体(IV)
- [0305] 上述各单体可以分别仅为1种,也可以为2种以上。例如可以为2种单体(I)、1种单体(II)和1种单体(III)的组合。
- [0306] 在聚合物中,疏水性单体(I)的量相对于聚合物可以为40~100重量%、50~99重量%、55~98重量%或58~97重量%。
- [0307] 在聚合物中,疏水性单体(I)/反应性-亲水性单体和/或含短链烷基单体(III)的摩尔比可以为50/50~100/0、80/20~99.5/0.5、85/15~98/2或90/10~99/1,或者40/60~90/10、55/45~85/15、58/42~80/20或60/40~78/22。由于含短链烷基单体(III)与反应性-亲水性单体(III)相比为疏水性,因此,疏水性单体(I)/含短链烷基单体(III)的摩尔比可以为100/0~0.05/99.95,99/1~1/99或98/2~2/98。
- [0308] 相对于疏水性单体(I)与反应性-亲水性单体和/或含短链烷基单体(II)的合计100摩尔,交联性单体(II)的量可以为0~30摩尔、0.5~25摩尔或1~20摩尔、或者0~15摩尔、0.2~10摩尔或0.5~5摩尔。
- [0309] 相对于疏水性单体(I)与反应性-亲水性单体和/或含短链烷基单体(II)的合计100摩尔,(甲基)丙烯酸单体(IV)的量可以为0~60摩尔、0.5~40摩尔、1~30摩尔或1~20摩尔。
- [0310] 其他单体(V)的量相对于合计100摩尔可以为0~30摩尔、0.5~25摩尔、1~20摩尔或1~10摩尔。
- [0311] 或者,相对于聚合物100摩尔,
- [0312] 疏水性单体(I)为40~99.5摩尔、50~99摩尔或60~99摩尔,
- [0313] 交联性单体(II)为0~30摩尔、0.5~25摩尔或1~20摩尔、或者0~10摩尔、0.2~6摩尔或0.5~4摩尔,
- [0314] 反应性-亲水性单体和/或含短链烷基单体(III)为0~50摩尔、0.5~40摩尔或1~20摩尔、或者0~15摩尔、0.2~10摩尔或0.5~5摩尔,
- [0315] (甲基)丙烯酸单体(IV)为0~50摩尔、1~40摩尔或1~30摩尔、或者0~15摩尔、0.2~10摩尔或0.5~5摩尔。
- [0316] 在不具有单体(II)的情况下,单体(I)之中的高Tg单体(I-a)可以为1~80摩尔、2~70摩尔或5~60摩尔。
- [0317] 拨水性聚合物可以为无规聚合物或嵌段共聚物,优选为无规聚合物。

[0318] 有机微粒(A)的量相对于防滑剂组合物为50重量%以下,例如为0.01~40重量%,尤其是0.05~30重量%或0.1~20重量%。

[0319] (B)水性介质

[0320] 防滑剂组合物(或拨水剂组合物)含有水性介质。水性介质为水、或水与有机溶剂的混合物。

[0321] 拨水剂组合物通常为聚合物分散于水性介质(水、或水与有机溶剂的混合物)的水性分散液。

[0322] 水性介质可以单独为水,或者为水与(水混合性)有机溶剂的混合物。有机溶剂的量相对于液态介质可以为30重量%以下、例如10重量%以下。水性介质优选单独为水。

[0323] 在将拨水性聚合物与水性介质的合计设为100重量份时,水性介质的量可以为50~99.5重量份、尤其是70~99.5重量份。

[0324] (C)粘合剂树脂

[0325] 粘合剂树脂发挥使有机微粒与基材结合的粘合剂的作用。作为粘合剂树脂,优选拨水性树脂。拨水性树脂也起到作为发挥拨水性的有效成分的作用。粘合剂树脂的例子有丙烯酸聚合物、聚氨酯聚合物、聚烯烃、聚酯、聚醚、聚酰胺、聚酰亚胺、聚苯乙烯、硅酮聚合物。

[0326] 拨水性树脂为侧链具有碳原子数3~40的烃基的非氟聚合物、或侧链具有碳原子数1~20的氟代烷基的含氟聚合物。拨水性树脂优选为非氟聚合物。

[0327] 在具有碳原子数3~40的烃基的非氟聚合物中,烃基优选为支链状烃基或长链(或者长链的直链状)烃基。

[0328] 拨水性树脂的例子有聚氨酯聚合物、硅酮聚合物、丙烯酸聚合物、聚苯乙烯。

[0329] 作为非氟聚合物的例子,有具有长链烃基的酰胺胺树枝状聚合物,记载于美国专利8,703,894号。将该文献的公开作为参照引入本说明书中。

[0330] 侧链具有碳原子数3~40的烃基的聚氨酯聚合物例如可以通过使含异氰酸酯基的化合物(例如单异氰酸酯或多异氰酸酯,具体为二异氰酸酯或三异氰酸酯)与具有碳原子数3~40的烃基的含羟基化合物反应来制造。

[0331] 侧链具有叔丁基、异丙基、2,6,8-三甲基壬烷-4-基等分支结构的聚氨酯例如可以通过使含异氰酸酯基的化合物(例如单异氰酸酯或多异氰酸酯,具体为二异氰酸酯或三异氰酸酯)与具有叔丁基、异丙基、2,6,8-三甲基壬烷-4-基等分支结构的含羟基化合物反应来制造。

[0332] 作为聚氨酯聚合物的例子,有包括三硬脂酸山梨糖醇酐酯、单硬脂酸山梨糖醇酐酯和多官能异氰脲酸酯的具有长链烃基的聚氨酯化合物,记载于美国专利公开2014/0295724。参照该文献的公开内容,并将其引入本说明书中。作为聚氨酯聚合物的例子,有具有长链烃基的聚氨酯,记载于日本特表2019-519653(国际公开2018/007549)。参照该文献的公开内容,并将其引入本说明书。

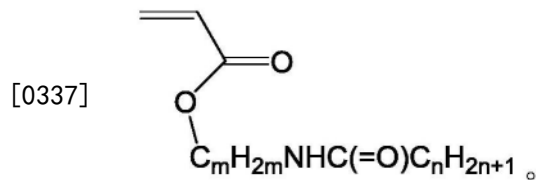
[0333] 侧链具有碳原子数3~40的烃基的硅酮聚合物,例如可以通过使包括具有碳原子数3~40的烃基的二氯硅烷的二氯硅烷化合物反应来制造。

[0334] 侧链具有叔丁基、异丙基、2,6,8-三甲基壬烷-4-基等分支结构的聚硅酮例如可以通过使包括具有叔丁基、异丙基、2,6,8-三甲基壬烷-4-基等分支结构的二氯硅烷

的二氯硅烷化合物反应来制造。

[0335] 作为硅酮聚合物的例子,有长链烷基改性聚二甲基硅氧烷。

[0336] 侧链具有碳原子数3~40的烃基的丙烯酸聚合物可以通过使包括侧链具有碳原子数3~40的烃基的丙烯酸单体的单体聚合来制造。丙烯酸单体的例子与上述的疏水性单体(I)中说明的相同。丙烯酸单体的具体例例如有(甲基)丙烯酸硬脂基酯、(甲基)丙烯酸山萆基酯、



[0338] (尤其是硬脂酰胺乙基(甲基)丙烯酸酯)

[0339] [上述式中,n为7~40的数,m为1~5的数。]

[0340] 侧链具有叔丁基、异丙基、2,6,8-三甲基壬烷-4-基等支链结构的丙烯酸聚合物可以通过使包括侧链具有叔丁基、异丙基、2,6,8-三甲基壬烷-4-基等支链结构的丙烯酸单体的单体聚合来制造。丙烯酸单体的例子与上述的疏水性单体(I)中说明的相同。丙烯酸单体的具体例例如有(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、2,6,8-三甲基壬烷-4-基=丙烯酸酯。

[0341] 作为丙烯酸聚合物的例子,有包含源自(甲基)丙烯酸山萆基酯或(甲基)丙烯酸硬脂基酯等具有长链烃基的丙烯酸单体的重复单元、和源自偏二氯乙烯和/或氯乙烯的重复单元的聚合物。

[0342] 作为丙烯酸聚合物的例子,有包含源自(甲基)丙烯酸山萆基酯或(甲基)丙烯酸硬脂基酯等具有长链烃基的丙烯酸单体的重复单元、源自偏二氯乙烯和/或氯乙烯的重复单元、和源自苯乙烯或 α -甲基苯乙烯的重复单元的聚合物,可以将该丙烯酸聚合物与石蜡混合使用。该例子记载于日本特表2012-522062(国际公开2010/115496)。将该文献的公开作为参照引入本说明书中。

[0343] 作为丙烯酸聚合物的例子,有包含源自(甲基)丙烯酸硬脂基酯等具有长链烃基的丙烯酸单体的重复单元、源自偏二氯乙烯和/或氯乙烯的重复单元、和源自聚氧亚烷基烯基醚等反应性乳化剂的重复单元的聚合物,记载于日本特开2017-25440(国际公开2017/014131)。将该文献的公开作为参照引入本说明书中。

[0344] 侧链具有碳原子数1~20的氟代烷基的含氟聚合物中,氟代烷基优选为全氟烷基。

[0345] 作为含氟拨水性树脂的例子,有包含由侧链具有碳原子数4~8的全氟烷基的(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸山萆基酯或(甲基)丙烯酸硬脂基酯等长链烷基(甲基)丙烯酸酯形成的重复单元的含氟丙烯酸聚合物。

[0346] 非氟聚合物和含氟聚合物的聚氨酯聚合物、硅酮聚合物、丙烯酸聚合物、聚苯乙烯中也可以使用其他单体。

[0347] 其他单体的例子例如包括乙烯、乙酸乙烯酯、丙烯腈、氯乙烯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、侧链具有聚二甲基硅氧烷的(甲基)丙烯酸酯和乙烯基烷基醚。其他单体不限于这些例子。

[0348] 粘合剂树脂(C)/有机微粒(A)的重量比可以为1/99~99/1、20/80~99/1或30/70~95/5、例如55/45~90/10。相对于粘合剂树脂(C)与有机微粒(A)的合计重量,粘合剂树脂(C)的量优选为30~99重量%,更优选50~98重量%,进一步优选60~97重量%。

[0349] (D)表面活性剂

[0350] 拨水剂组合物可以含有表面活性剂(乳化剂),或者也可以不含有。通常,为了使聚合中的颗粒稳定化、聚合后的水分散体稳定化,可以在聚合时添加少量(例如相对于单体100重量份为0.01~30重量份)的表面活性剂,或者也可以在聚合后添加表面活性剂。

[0351] 在被处理物为纤维制品的情况下,特别是在拨水剂组合物中,表面活性剂优选包含非离子性表面活性剂。另外,表面活性剂优选含有选自阳离子性表面活性剂、阴离子性表面活性剂和两性表面活性剂中的1种以上的表面活性剂。优选使用非离子性表面活性剂与阳离子性表面活性剂的组合。

[0352] 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各自可以为1种或2种以上的组合。

[0353] 相对于有机微粒(A)100重量份,表面活性剂的量可以为30重量份以下(例如0~15重量份或0.01~15重量份),优选为15重量份以下(例如0.1~10重量份)。通常如果添加表面活性剂,则水分散体的稳定性和对布的浸透性提高,但拨水性能降低。优选兼顾这些效果来选定表面活性剂的种类和量。

[0354] (E)交联剂

[0355] 交联剂(E)优选在用有机微粒的水分散体对布进行处理后进行加热时发生交联的物质。并且,交联剂优选其本身也分散于水中的物质。

[0356] 交联剂(E)的优选例有封端异氰酸酯化合物。封端异氰酸酯化合物可以通过使[可以为 $A(NCO)_m$ (式中,A为从多异氰酸酯除去异氰酸酯基后残留的基团,m为2~8的整数)]异氰酸酯与[可以为RH(式中,R可以为可以被氮原子或氧原子这样的杂原子取代的烃基,H为氢原子)]封端剂反应来制造。

[0357] $A(NCO)_m$ 例如为甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)等。

[0358] 形成R基的封端剂的例子有脲、酚、醇、硫醇、酰胺、酰亚胺、咪唑、尿素、胺、亚胺、吡唑和活性亚甲基化合物。

[0359] 作为交联剂(E),优选脲封端甲苯二异氰酸酯、封端六亚甲基二异氰酸酯、封端二苯基甲烷二异氰酸酯等的封端异氰酸酯。

[0360] 相对于有机微粒(A)和粘合剂树脂(C)的合计100重量份,交联剂(E)的量可以为0~30重量份或0.01~20重量份,例如为0.1~18重量份。

[0361] (F)添加剂

[0362] 拨水剂组合物除了含有有机微粒(A)和水性介质(B)、以及根据需要的粘合剂树脂(C)、表面活性剂(D)和/或交联剂(E)以外,还可以含有添加剂(F)。

[0363] 添加剂的例子有其他拨水剂、拨油剂、干燥速度调整剂、成膜助剂、增溶剂、冻结防止剂、粘度调整剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、pH调整剂、消泡剂、质地调整剂、滑动性调整剂、抗静电剂、亲水化剂、抗菌剂、防腐剂、防虫剂、芳香剂、阻燃剂等。

[0364] 相对于有机微粒(A)和粘合剂树脂(C)的合计100重量份,添加剂的量可以为0~20

重量份或0.05~20重量份,例如为0.1~10重量份。

[0365] 聚合物(构成有机微粒的聚合物和构成粘合剂树脂的聚合物)可以通过通常的任意聚合方法制造,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,可以列举溶液聚合、悬浮聚合、乳液聚合。优选乳液聚合。

[0366] 从合成容易程度和微粒的稳定性的观点出发,有机微粒优选通过乳液聚合制造。

[0367] 只要能够得到水分散体形态的拨水剂组合物,聚合物的制造方法就没有限定。例如可以通过在存在或不存在表面活性剂的条件下,使有机微粒用的单体在水性介质中聚合,制造聚合物(有机微粒)。或者在通过溶液聚合制造聚合物后,进行表面活性剂和水的添加以及溶剂的除去,能够得到水分散体。

[0368] 在拨水剂组合物含有有机微粒和粘合剂树脂的情况下,可以单独地进行有机微粒的水分散体的制造和粘合剂树脂的水分散体的制造,再将有机微粒的水分散体与粘合剂树脂的水分散体混合,由此制造含有有机微粒和粘合剂树脂的拨水剂组合物。或者,也可以在有机微粒的水分散体中,使粘合剂树脂用的单体聚合,由此制造含有有机微粒和粘合剂树脂的拨水剂组合物。另外,还可以在粘合剂树脂的水分散体中,使有机微粒用的单体聚合,由此制造含有有机微粒和粘合剂树脂的拨水剂组合物。

[0369] 在不使用表面活性剂的乳液聚合中,优选在水性介质中使单体以低浓度(例如单体浓度1~30重量%、特别是1~15重量%)聚合。

[0370] 在使用表面活性剂和/或反应性乳化剂的乳液聚合中,优选追加少量(相对于单体整体100摩尔份为30摩尔份以下、例如0.1~20摩尔份)单体(I)中均聚物的水的静态接触角为90度以上的单体或单体(IV)。由此,能够以高浓度聚合,聚合物的拨水性提高。

[0371] 追加的单体的例子有叔丁基苯乙烯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯、(甲基)丙烯酸山嵛基酯、硬脂基(甲基)丙烯酰胺、2,6,8-三甲基壬烷-4-基=丙烯酸酯、2,4-二叔丁基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯、硬脂酰胺乙基(甲基)丙烯酸酯、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_4\text{NHSO}_2\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ 、(甲基)丙烯酸-4-叔丁基苯酯、(甲基)丙烯酸-2,3,4-甲基苯酯和作为具有聚二甲基硅氧烷基的(甲基)丙烯酸单体的 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{R}^{62})-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}^{61}-\text{R}^{61}$ 所示的单体。

[0372] [式中, R^{61} 为具有聚二甲基硅氧烷基的基团,

[0373] R^{62} 为氢原子、一价的有机基团或卤原子,

[0374] Y^{61} 为由选自2~4价的碳原子数1的烃基、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 或 $-\text{NR}'-$ (R' 为H或碳原子数1~4的烃基)中的至少1个以上构成的2~4价的基团。]

[0375] 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,在进行氮置换后在30~120°C的范围内加热搅拌1~10小时的方法。作为聚合引发剂,例如可以列举偶氮二异丁腈、过氧化苯甲酰、二叔丁基过氧化物、月桂基过氧化物、过氧化氢异丙苯、过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化二碳酸二异丙酯等。聚合引发剂可以以相对于单体100摩尔份为0.01~20摩尔份、例如0.01~10摩尔份的范围使用。

[0376] 有机溶剂为对单体不活泼且能够使它们溶解或均匀分散的物质,例如可以为酯(例如碳原子数2~30的酯、具体为乙酸乙酯、乙酸丁酯)、酮(例如碳原子数2~30的酮、具体为甲乙酮、二异丁基酮)、醇(例如碳原子数1~30的醇、具体为异丙醇、乙醇、甲醇)。作为有机溶剂的具体例,可以列举丙酮、氯仿、HCHC225、异丙醇、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、环己烷、

苯、甲苯、二甲苯、石油醚、四氢呋喃、1,4-二噁烷、甲乙酮、甲基异丁基酮、二异丁基酮、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。如果将单体和有机溶剂的合计设为100重量份,有机溶剂可以以其中的50~99.5重量份、例如70~99重量份的范围使用。

[0377] 在乳液聚合中,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,在氮置换后在30~80℃的范围搅拌1~10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、2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二盐酸盐、4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-羟基乙基)丙酰胺]、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]、过氧化钠、过硫酸钾、过硫酸铵等的水溶性的物质或偶氮二异丁腈、苯甲酰过氧化物、二叔丁基过氧化物、月桂基过氧化物、过氧化氢异丙苯、过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化二碳酸二异丙酯等的油溶性的物质。聚合引发剂可以以相对于单体100摩尔份为0.01~10摩尔份的范围使用。也可以根据需要并用甲醛化次硫酸氢钠、抗坏血酸、酒石酸、连二亚硫酸钠、异抗坏血酸、硫酸亚铁等的还原剂。

[0378] 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,相对于单体100重量份,可以以0.5~30重量份的范围使用。优选使用阴离子性和/或非离子性和/或阳离子性的乳化剂。在单体不完全相溶的情况下,也优选添加使这些单体充分相溶的增溶剂、例如水溶性有机溶剂。通过添加增溶剂,能够提高乳化性和共聚性。

[0379] 作为水溶性有机溶剂,可以列举丙酮、甲乙酮、乙酸乙酯、丙二醇、二丙二醇单甲醚、二丙二醇、三丙二醇、异丙醇、乙醇、甲醇等,相对于水100重量份,可以以0.1~50重量份、例如1~40重量份的范围使用。

[0380] 在聚合中,可以使用链转移剂。能够根据链转移剂的使用量来改变聚合物的分子量。作为链转移剂的例子,有月桂硫醇、硫代甘醇、硫代甘油等含巯基的化合物(特别是(例如碳原子数1~30的)烷基硫醇)、次磷酸钠、亚硫酸氢钠等的无机盐等。关于链转移剂的使用量,相对于单体的总量100重量份,可以以0.01~10重量份、例如0.1~5重量份的范围使用。

[0381] 拨水剂组合物通常优选为水性分散液。拨水剂组合物含有聚合物(拨水剂组合物的活性成分)和水性介质。水性介质的量例如相对于拨水剂组合物可以为50~99.9重量%、特别为70~99.5重量%。

[0382] 在拨水剂组合物中,聚合物的浓度可以为0.1~50重量%、例如0.5~40重量%。

[0383] 拨水剂组合物(和有机微粒的水分散体)可以作为外部处理剂(表面处理剂)或内部处理剂使用。拨水剂组合物(和有机微粒的水分散体)可以作为拨油剂、防污剂、污垢脱离剂、剥离剂或脱模剂使用。

[0384] 在拨水剂组合物为外部处理剂的情况下,可以通过现有已知的方法应用于被处理物。通常采用将该拨水剂组合物分散于有机溶剂或水中进行稀释,通过浸渍涂布、喷雾涂布、泡沫涂布等这样的已知方法,使其附着于被处理物的表面,再进行干燥的方法。另外,如果需要,也可以与适当的交联剂(例如封端异氰酸酯)一起使用,并进行固化。而且,在拨水剂组合物中,还可以添加并用防虫剂、柔软剂、抗菌剂、阻燃剂、抗静电剂、涂料固定剂、防皱

剂等。与基材接触的处理液中的聚合物的浓度可以为0.01~10重量% (特别是浸渍涂布的情况), 例如为0.05~10重量%。

[0385] 作为利用拨水剂组合物(和有机微粒的水分散体)处理的被处理物, 优选需求防滑性的物品。被处理物的例子可以列举纤维制品。作为纤维制品可以列举各种例子。例如可以列举绵、麻、羊毛、丝绸等动植物性天然纤维、聚酰胺、聚酯、聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚氯乙烯、聚丙烯等的合成纤维、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。

[0386] 纤维制品可以为纤维、布等形态中的任意种。

[0387] 拨水剂组合物也能够作为防污剂、剥离剂、脱模剂(例如内部脱模剂或外部脱模剂)使用。例如, 能够将基材的表面容易地从其他的表面(该基材的其他的表面、或者其他基材的表面)剥离。

[0388] 有机微粒可以通过用于利用液体对纤维制品进行处理任何已知的方法应用于纤维状基材(例如纤维制品等)。在纤维制品为布时, 可以将布浸在溶液中, 或者也可以将溶液附着或喷雾在布上。经过处理的纤维制品为了发挥拨水性而被干燥, 优选例如以100℃~200℃加热。

[0389] 或者, 有机微粒可以通过洗涤法应用于纤维制品, 例如在洗涤应用或干洗法等中应用于纤维制品。

[0390] 被处理的纤维制品典型地为布, 其中包括织物、编物和无纺布、衣料品形态的布和地毯, 也可以是纤维、纱或中间纤维制品(例如纤维条或粗纱等)。纤维制品材料可以为天然纤维(例如棉或羊毛等)、化学纤维(例如粘胶嫫素或Lyocell等)、或者合成纤维(例如聚酯、聚酰胺或丙烯酸纤维等)、或者纤维的混合物(例如天然纤维和合成纤维的混合物等)。

[0391] 有机微粒能够用于需求防滑性的用途。优选用途为衣物用的布、户外或体育用品用的布。

[0392] “处理”是指将处理剂通过浸渍、喷雾、涂布等应用于被处理物。通过处理, 处理剂的有效成分有机微粒附着于被处理物。通过处理, 有机微粒渗透至被处理物的内部和/或附着于被处理物的表面。

[0393] 以上, 对实施方式进行了说明, 但应当理解, 在不脱离专利请求的范围的主旨和范围的前提下, 能够对方式和详细内容进行多种变更。

[0394] 实施例

[0395] 下面举出实施例详细说明本发明, 但本发明不受这些实施例限定。

[0396] 下面, 份、%或比在没有特别说明的情况下表示重量份、重量%或重量比。

[0397] 试验的操作顺序如下。

[0398] (滑落速度试验)

[0399] 在滑落速度试验中, 将PET布(单位面积重量: 88g/m²、70旦尼尔、灰色)浸渍在有机微粒的水分散体或含有有机微粒和粘合剂树脂的组合物中后, 通过扎布机, 以170℃、1分钟的方式通过针式拉幅机, 准备附着有有机微粒的PET布, 利用全自动接触角计(协和界面科学制Drop Master 701), 使用微量注射器向带有30°倾斜的PET布滴加20μL水, 利用高速摄像机(Keyence公司制VW-9000)测定滴加的水滑落的样子, 将约40mm距离的平均滑落速度作为滑落速度。

[0400] (接触角测定)

[0401] 用有机微粒的水分散体或含有有机微粒和粘合剂树脂的组合物处理过的布(PET布)的水的静态接触角如下测定:将PET布(单位面积重量:88g/m²、70旦尼尔、灰色)浸渍在有机微粒的水分散体或含有有机微粒和粘合剂树脂的组合物中后,通过扎布机,以170℃、1分钟的方式通过针式拉幅机,准备附着有有机微粒的PET布,在该PET布上滴加2μL的水,利用全自动接触角计(协和界面科学制Drop Master701)测定滴落1秒后的静态接触角。布(PET布)上的有机微粒的接触角优选为120°以上,更优选为130°以上,进一步优选为140°以上。

[0402] 粘合剂树脂的水分散体的接触角如下测定:将粘合剂树脂的水分散体滴涂在玻璃基材(载玻片,钠钙玻璃制),以150℃加热3分钟,制作涂膜,在该涂膜上滴加2μL水,利用全自动接触角计(协和界面科学制Drop Master 701)测定滴落1秒后的静态接触角。

[0403] (固体分量测定)

[0404] 将所得到的有机微粒的水分散体1g放入铝杯中,以150℃干燥1小时。根据干燥前和干燥后的重量计算固体分量。

[0405] 固体分量% = (干燥前重量 - 干燥后重量) / 干燥前重量 × 100

[0406] (拨水性试验)

[0407] 将有机微粒的水分散体调制成规定的浓度,将布浸渍在该试验溶液中后,通过扎布机,利用经过热处理后的试验布评价拨水性。依照JIS-L-1092(AATCC-22)的喷雾法评价处理布的拨水性。如以下记载的表所示,利用拨水性No.表示。分数越大表示拨水性越好。数字后标注的“+”是指比该数字好,“-”表示比该数字差。使用聚酯布(PET)(单位面积重量:88g/m²、70旦尼尔、灰色)进行评价。

[0408] 拨水性试验优选为80分以上或90分以上。

	拨水性 No.	状态
	100	表面没有湿润或附着水滴的状态
	90	表面没有湿润,但附着有小水滴的状态
[0409]	80	在表面呈现小的各个水滴上的湿润的状态
	70	表面的一半呈现湿润,小的各个湿润浸透布的状态
	50	表面整体呈现湿润的状态
	0	表面和背面整体呈现湿润的状态

[0410] (强拨水性试验)

[0411] 在按照JIS-L-1092(AATCC-22)的喷雾法进行试验时,目测评价与布接触的水的排斥容易度和从布流下的速度。分数越大表示强拨水性越好。

强拨水性 状态	
No.	
5	与布接触的水以远离布的方式被弹开，在布上几乎不会形成水滴而立即流下的状态
4	与布接触的水以离开布的方式被弹开，水从布流下的速度比上述“5”慢的状态
[0412] 3	与布接触的水以略微从布面浮起的方式溅开，虽然布上形成水滴，但不会停留在布上而从布面滚落的状态
2	与布接触的水几乎不会离开布面，形成在布上的水滴滚落，但停留在布上的水滴比“3”多的状态
1	与布接触的水以在布面上散开的方式滚动，停留在布上的水滴也多的状态

[0413] (滑脱阻力(防滑性) 试验)

[0414] 依照JIS-L-1096B法进行滑脱阻力试验(防滑性试验)。将利用拨水剂处理过的聚酯布(白色)的10cm×17cm的试验片在纵向和横向上分别取5片,将该试验片的正面以中部为界对折,将折痕裁断,以平缝方式、按照缝合数5目/cm,使用聚酯单丝78dex×3的线、使用普通针11的缝纫机针将距裁断端1cm处缝合。使用拉伸试验机,利用抓夹法以夹具间隔7.62cm、每1分钟30cm的拉伸强度施加规定的荷重(49.0N(5kgf))后,从夹具取下试验片,放置1小时后,测量缝合缝附近的松弛消失的程度的荷重的滑移的最大孔的大小(mm)。

[0415] 滑脱阻力试验的值最优选与未处理的布为同等程度,即2.0mm以下,但与仅使用了不含氟的拨水剂的情况相比,滑脱阻力试验的值提高0.5mm以上即可,更优选为8.0mm以下、7.0mm以下、6.0mm以下、例如5.0mm以下。将仅使用了不含氟的拨水剂的情况的滑脱阻力试验的值(mm)设为100%时,滑脱阻力试验的值减少至95%以下即可,进一步优选90%以下、80%以下或70%以下。

[0416] (分散体的粒径测定)

[0417] 动态光散射(DLS)测定使用大塚电子株式会社制的nanoSAQLA,求得分散体中的颗粒的平均直径。用纯水将有机微粒的水分散体稀释成0.1%的固体成分浓度,在25℃进行测定。粒径分布的解析以散射强度基准进行。

[0418] (拨水性和强拨水性的洗涤耐久性(拨水性(洗涤后)和强拨水性(洗涤后)))

[0419] 反复进行20次根据JIS L-0217-103法的洗涤,评价之后的拨水性和强拨水性。优选在洗涤后拨水性为80分以上,强拨水性为2分以上。

[0420] 在实施例和比较例中,缩写符号的含义如下。

[0421] tBuMA:甲基丙烯酸叔丁酯

[0422] iBMA:甲基丙烯酸异冰片酯

[0423] CHMA:甲基丙烯酸环己酯

[0424] DVB:二乙烯基苯

[0425] GMA:甲基丙烯酸缩水甘油酯

[0426] MMA:甲基丙烯酸甲酯

[0427] DAAM:二丙酮丙烯酰胺

[0428] tBuAAM:叔丁基丙烯酰胺

[0429] DM:2-二甲氨基乙基-甲基丙烯酸酯

[0430] EGDMA:乙二醇二甲基丙烯酸酯

[0431] NPDMA:新戊二醇二甲基丙烯酸酯

[0432] GDMA:甘油二甲基丙烯酸酯

[0433] DCMA:二甲基丙烯酸二环戊基酯

[0434] 乳化剂1:聚乙二醇单油基醚(液体)

[0435] 乳化剂2:硬脂基三甲基氯化铵

[0436] 乳化剂3:西曲氯铵

[0437] 乳化剂4:聚氧亚烷基烯基醚(HLB13)

[0438] 交联剂1:脰封端甲苯二异氰酸酯

[0439] 交联剂2:封端二苯基甲烷二异氰酸酯

[0440] <合成例B1>

[0441] 在500ml的聚乙烯容器中加入三丙二醇30g、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_4\text{NHC}(=\text{O})\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ (C17AEA) 45g、StA 34g、N-烷基醇丙烯酰胺1g、三烷基氯化铵2g、山梨糖醇酐单烷基化物2g、聚氧亚乙基三烷基醚2.5g、聚氧亚乙基烷基醚3.5g、纯水180g,以80℃利用均质搅拌器以2000rpm搅拌1分钟,利用超声波分散15分钟。将乳化分散液转移至高压釜,在氮置换后添加烷基硫醇0.2g、氯乙烯20g,再添加偶氮系引发剂1g,以60℃加热搅拌20小时,由此得到聚合物的水分散体(粘合剂B1)。将乳化分散体涂布于玻璃基材而得到的膜的水接触角为109°。

[0442] <合成例B2>

[0443] 在氮置换后的反应容器内加入三硬脂酸山梨糖醇酐酯28.9g、单硬脂酸山梨糖醇酐酯0.31g、六亚甲基三异氰酸酯(双缩脲)7.5g、甲基异丁基酮37.5g、月桂酸二丁基锡0.03g,以80℃加热搅拌。在该溶液中加入三丙二醇9g、三硬脂酸山梨糖醇酐酯1.8g、聚乙二醇单油基醚0.75g、三甲基十八烷基氯化铵0.6g、纯水40g进行搅拌。利用蒸发器除去甲基异丁基酮,得到硬脂酸山梨糖醇酐酯与异氰酸酯的反应产物的水分散体(粘合剂B2)。再加入长链烷基修饰聚二甲基硅氧烷蜡的水分散体,得到混合物的水分散体。将分散体涂布于玻璃基材而得到的膜的水接触角为105°。

[0444] <合成例B3>

[0445] 在200ml的聚乙烯容器中加入三丙二醇10g、StA 20g、三烷基氯化铵0.05g、山梨糖醇酐单烷基化物2.0g、聚氧亚乙基烷基醚1.0g、纯水60g,用均质搅拌器以2000rpm搅拌1分钟,用超声波分散15分钟。将乳化分散液转移至高压釜,在氮置换后添加烷基硫醇0.05g、氯乙烯8.6g,再添加偶氮系引发剂0.5g,以60℃加热搅拌4小时,由此得到聚合物的水分散体(粘合剂B3)。将乳化分散体涂布于玻璃基材而得到的膜的水接触角为108°。

[0446] <合成例1>

[0447] 在氮置换后的反应容器内加入叔丁基苯乙烯(tBuSty)0.66g、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)0.39g、二乙烯基苯(DVB)0.018g、纯水33ml,进行分散。氮置换后,添加2,2'-偶氮双(2-甲基丙脞)二盐酸盐18.6mg,以65℃加热搅拌8小时,由此得到有机微粒的水分散体。固体成分量为2.23%。用有机微粒的水分散体处理过的PET(布)(单位面积重量:88g/m²、70旦尼尔、灰色)的水的静态接触角为143.1°,滑落速度为265mm/s。

[0448] <合成例2>

[0449] 在氮置换后的反应容器内加入甲基丙烯酸叔丁酯 (tBuMA) 0.50g、甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 0.20g、甲基丙烯酸异冰片酯 (iBMA) 0.47g、二乙烯基苯 (DVB) 0.091g、纯水 39ml, 进行分散。在氮置换后, 添加 2,2'-偶氮双(2-甲基丙脞)二盐酸盐 19.0mg, 以 65℃ 加热搅拌 8 小时, 由此得到有机微粒的水分散体。固体成分量为 2.32%。用有机微粒的水分散体处理过的 PET (布) (单位面积重量: 88g/m²、70 旦尼尔、灰色) 的水的静态接触角为 156.2°, 滑落速度为 227mm/s。

[0450] <合成例 3>

[0451] 在氮置换后的反应容器内加入甲基丙烯酸叔丁酯 (tBuMA) 0.39g、甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 0.16g、甲基丙烯酸异冰片酯 (iBMA) 0.37g、二乙烯基苯 (DVB) 0.072g、聚乙二醇单油基醚 (液体) 43mg、相对于全部单体为 1.5 重量% 的硬脂基三甲基氯化铵、纯水 19ml, 进行分散。氮置换后, 添加 2,2'-偶氮双(2-甲基丙脞)二盐酸盐 15.1mg, 以 65℃ 加热搅拌 8 小时, 由此得到有机微粒的水分散体。固体成分量为 4.71%。水分散体的粒径 (平均粒径) 为 71.1nm。以有机微粒的固体成分为 0.2%、合成例 B1 的固体成分为 0.8% 的方式制作有机微粒和合成例 B2 的水分散体。另外, 在该水分散体中, 相对于合成例 B2 的固体成分, 添加 17% 的固体成分的交联剂 1。用该水分散体处理过的 PET (布) (单位面积重量: 88g/m²、70 丹尼尔、灰色) 的滑落速度为 117mm/s, 拨水性试验为 95 分, 强拨水性试验为 3 分。

[0452] <合成例 4>

[0453] 在反应容器内加入叔丁基苯乙烯 (tBuSty) 9.61g、甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 11.37g、二乙烯基苯 (DVB) 0.52g、0.24g 的乳化剂 2、纯水 570ml, 进行分散。氮置换后, 添加 2,2'-偶氮双(2-甲基丙脞)二盐酸盐 54.2mg, 以 65℃ 加热搅拌。在 30 分钟后, 添加叔丁基苯乙烯 (tBuSty) 9.61g、甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 11.37g、二乙烯基苯 (DVB) 0.52g, 以 65℃ 加热搅拌 8 小时, 由此得到有机微粒的水分散体。固体成分量为 5.4%。水分散体的粒径 (平均粒径) 为 76nm。

[0454] <合成例 5>

[0455] 在反应容器内加入叔丁基苯乙烯 (tBuSty) 1.00g、二乙烯基苯 (DVB) 0.049g、52mg 的乳化剂 1、纯水 19ml, 进行分散。氮置换后, 添加 2,2'-偶氮双(2-甲基丙脞)二盐酸盐 16.9mg, 以 65℃ 加热搅拌 8 小时, 由此得到有机微粒的水分散体。固体成分量为 4.54%。水分散体的粒径 (平均粒径) 为 234nm。

[0456] <合成例 6~14>

[0457] 除了作为单体使用表 1 所示的单体以外, 重复与合成例 3 同样的步骤。将结果示于表 1。表 1 的单体摩尔比以相对于 2,2'-偶氮双(2-甲基丙脞)二盐酸盐 1 摩尔的摩尔当量表示。

[0458] [表 1]

	单体				单体摩尔比*			
	①	②	③	④	①	②	③	④
合成例6	tBuMA	CHMA	MMA	DVB	30	50	5	10
合成例7	-	CHMA	DAAM	DVB	-	80	5	10
合成例8	tBuMA	iBMA	MMA	NPDMA	50	30	5	2
合成例9	CHMA	iBMA	DAAM	GDMA	60	20	2	8
合成例10	tBuMA	CHMA	MMA	-	30	50	5	-
合成例11	CHMA	iBMA	DM	EGDMA	30	50	2	2
合成例12	CHMA	iBMA	tBuAAm	EGDMA	30	50	5	2
合成例13	tBuMA	iBMA	MMA	DCMA	50	30	5	2
合成例14	CHMA	iBMA	MMA	-	50	30	5	-

[0459]

[0460] <合成例15~17>

[0461] 除了作为单体使用表2所示的单体以外,重复与合成例3同样的步骤。将结果示于表2。表2的单体摩尔比以相对于2,2'-偶氮双(2-甲基丙脞)二盐酸盐1摩尔的摩尔当量表示。

[0462] [表2]

	单体				单体摩尔比*			
	①	②	③	④	①	②	③	④
合成例15	tBuMA	iBMA	GMA	DVB	45	28	18	9
合成例16	-	CHMA	MMA	-		3	97	
合成例17	-	CHMA	MMA	EGDMA		3	96	1

[0463]

[0464] <实施例1~35>

[0465] 制备将合成例1~14中合成的有机微粒和合成例B1~B2中合成的粘合剂分别调节成表3所示的固体成分比例的水分散体。另外,在该水分散体中添加相对于粘合剂的固体成分为17%的固体成分的交联剂1。实施例27~35中,使用等量的交联剂2代替交联剂1。将用制得的水分散体处理过的PET(布)(白色)的滑脱阻力试验的值和用相同水分散体处理过的PET(布)(单位面积重量:88g/m²、70丹尼尔、灰色)的拨水性试验和强拨水性试验示于表3。

[0466] <比较例1、2>

[0467] 将无机二氧化硅为主成分的颗粒(NIKOSOLT)和合成例B1中合成的粘合剂以表3所示的规定的固体成分的比例制备水分散体。另外,在该水分散体中添加相对于粘合剂的固体成分为17%的固体成分的交联剂1。将用制得的水分散体处理过的PET(布)(白色)的滑脱阻力试验的值和用相同水分散体处理过的PET(布)(单位面积重量:88g/m²、70丹尼尔、灰色)的拨水性试验和强拨水性试验示于表3。

[0468] <比较例3、4>

[0469] 将合成例B1和B2中合成的粘合剂以固体成分成为表3所示的规定量的方式制备水分散体。另外,在该水分散体中添加相对于粘合剂的固体成分为17%的固体成分的交联剂1。将用制得的水分散体处理过的PET(布)(白色)的滑脱阻力试验的值和用相同水分散体处理过的PET(布)(单位面积重量:88g/m²、70丹尼尔、灰色)的拨水性试验和强拨水性试验、拨水性试验和强拨水性试验的洗涤耐久性示于表3。

[0470] [表3]

	颗粒	粘合剂	水分散体组分		拨水性	强 拨水性	拨水性 (洗涤后)	强拨水性 (洗涤后)	滑脱阻力试验 [mm]
			颗粒固体成分%	B1固体成分%					
实施例1	合成例1	B1	0.1	0.9	95-	2.5	90+	-	8.0
实施例2	合成例1	B1	0.4	0.9	95-	2.5	85	-	6.0
实施例3	合成例1	B1	0.9	0.9	90+	2	80-	-	4.0
实施例4	合成例1	B1	2	0.9	95	2.5	80-	-	2.0
实施例5	合成例2	B1	0.4	0.9	95	-	-	-	6.5
实施例6	合成例2	B1	0.9	0.9	95	-	-	-	3.5
实施例7	合成例2	B1	1.5	0.9	90+	-	-	-	3.3
实施例8	合成例4	B1	0.4	0.9	90+	2.5	-	-	4.5
实施例9	合成例4	B1	0.9	0.9	90	2	-	-	3.5
实施例10	合成例4	B1	1.5	0.9	90+	2	-	-	3.0
实施例11	合成例4	B1	2	0.9	90-	2	-	-	2.0
实施例12	合成例5	B1	0.4	0.9	85+	-	-	-	7.0
实施例13	合成例5	B1	0.9	0.9	90	-	-	-	6.0
实施例14	合成例5	B1	1.5	0.9	85+	-	-	-	4.5
实施例15	合成例5	B1	2	0.9	85	-	-	-	4.5
实施例16	合成例1	B1	0.3	0.7	90+	2.5	-	-	7.0
实施例17	合成例1	B1	0.5	0.5	90	2	-	-	5.0
实施例18	合成例1	B1	0.7	0.3	90	2	-	-	3.5
实施例19	合成例4	B1	0.3	0.7	95-	-	-	-	6.5
实施例20	合成例5	B1	0.3	0.7	90	-	-	-	7.5
实施例21	合成例2	B1	0.3	0.7	90	-	-	-	6.5
实施例22	合成例1	B1	2	1	90	2	-	-	3.3
实施例23	合成例4	B1	1	1.5	90+	2	-	-	2.5
实施例24	合成例5	B1	1	2	90	-	-	-	4.5
实施例25	合成例2	B1	2	1	95-	2.5	-	-	3.5
实施例26	合成例3	B1	0.4	1.8	100	-	-	-	6.0
实施例27	合成例6	B1	0.2	0.9	95	2.5	90	2	7.0
实施例28	合成例7	B1	0.2	0.9	95	2.5	90	2	8.0
实施例29	合成例8	B1	0.2	0.9	95	2.5	90	2	7.5
实施例30	合成例9	B1	0.2	0.9	95	2.5	90	2	6.0
实施例31	合成例10	B1	0.2	0.9	95	2.5	90	2	8.0
实施例32	合成例11	B1	0.2	0.9	95	2.5	90	2	7.0
实施例33	合成例12	B1	0.2	0.9	95	2.5	90	2	7.0
实施例34	合成例13	B1	0.2	0.9	95	2.5	90	2	7.0
实施例35	合成例14	B1	0.2	0.9	95	2.5	90	2	9.0
比较例1	NIKOSOLTS12	B1	0.6	0.9	80背面浸透	1	80背面浸透	1	2.5
比较例2	NIKOSOLTS12	B1	0.4	0.9	90	2	85背面浸透	-	5.0
比较例3	-	B1	-	0.9	95-	2.5	85背面浸透	-	10.5
比较例4	-	B2	-	0.9	95-	2	85背面浸透	-	9.5

[0471] <实施例36~56>

[0473] 制备将合成例15~17中合成的有机微粒和合成例B1~B3中合成的粘合剂分别调节成表4所示的固体成分的比例的水分散体。另外,在该水分散体中添加相对于粘合剂的固体成分为17%的固体成分的交联剂2。将用制得的水分散体处理过的PET(布)(白色)的滑脱阻力试验的值和用相同水分散体处理过的PET(布)(单位面积重量:88g/m²、70丹尼尔、灰色)的拨水性试验和强拨水性试验示于表4。在滑脱阻力(防滑性)试验中,除了将规定的荷重设为60N以外,依照JIS-L-1096B法进行。

[0474] <比较例5、6>

[0475] 将合成例B1和B3中合成的粘合剂以固体成分成为表4所示的规定量的方式制备水分散体。另外,在该水分散体中添加相对于粘合剂的固体成分为17%的固体成分的交联剂2。将用制得的水分散体处理过的PET(布)(白色)的滑脱阻力试验的值和用相同水分散体处理过的PET(布)(单位面积重量:88g/m²、70丹尼尔、灰色)的拨水性试验和强拨水性试验、拨水性试验和强拨水性试验的洗涤耐久性示于表4。滑脱阻力试验将规定的荷重设为60N进行试验。

[0476] [表4]

[0477]

	颗粒	粘合剂	水分散体组分		拨水性	强拨水性	拨水性 (洗涤后)	强拨水性 (洗涤后)	滑脱阻力试验 [mm]
			颗粒固体成分%	B1固体成分%					
比较例 5	-	B1	-	0.9	100	-	-	-	21.0
实施例 3 6	合成例 16	B1	0.045	0.9	100	-	-	-	18.0
实施例 3 7	合成例 16	B1	0.09	0.9	100	-	-	-	17.0
实施例 3 8	合成例 16	B1	0.135	0.9	100	-	-	-	17.0
实施例 3 9	合成例 17	B1	0.045	0.9	100	-	-	-	17.0
实施例 4 0	合成例 17	B1	0.09	0.9	100	-	-	-	17.0
实施例 4 1	合成例 17	B1	0.135	0.9	100	-	-	-	14.0
比较例 6	-	B3	-	0.9	100	-	-	-	18.0
实施例 4 2	合成例 16	B3	0.045	0.9	100	-	-	-	17.0
实施例 4 3	合成例 16	B3	0.09	0.9	100	-	-	-	16.0
实施例 4 4	合成例 16	B3	0.135	0.9	100	-	-	-	16.0
实施例 4 5	合成例 17	B3	0.045	0.9	100	-	-	-	15.0
实施例 4 6	合成例 17	B3	0.09	0.9	100	-	-	-	15.0
实施例 4 7	合成例 17	B3	0.135	0.9	100	-	-	-	13.0
实施例 4 8	合成例 15	B1	0.09	0.81	100	-	90	-	13.0
实施例 4 9	合成例 15	B1	0.18	0.72	100	-	85	-	10.0
实施例 5 0	合成例 15	B1	0.27	0.63	100	-	85	-	10.0
实施例 5 1	合成例 16	B1	0.09	0.81	100	-	80	-	15.0
实施例 5 2	合成例 16	B1	0.18	0.72	100	-	80	-	15.0
实施例 5 3	合成例 16	B1	0.27	0.63	100	-	80	-	12.0
实施例 5 4	合成例 17	B1	0.09	0.81	100	-	90	-	15.0
实施例 5 5	合成例 17	B1	0.18	0.72	100	-	85	-	12.0
实施例 5 6	合成例 17	B1	0.27	0.63	100	-	80	-	11.0

[0478] 产业上的可利用性

[0479] 本发明的有机微粒能够用作具有防滑效果的拨水剂、拨油剂、防污剂、污垢脱离剂、剥离剂或脱模剂。本发明的有机微粒能够用作防滑剂。有机微粒的特别优选的用途是衣物用、户外或体育用品用的布。