



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104508074 B

(45)授权公告日 2016.09.21

(21)申请号 201380040712.X

(22)申请日 2013.07.29

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104508074 A

(43)申请公布日 2015.04.08

(30)优先权数据

2012-171133 2012.08.01 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.01.30

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/070512 2013.07.29

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/021277 JA 2014.02.06

(73)专利权人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

(72)发明人 岛田三奈子 大森勇一

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

31100

代理人 胡烨

(51)Int.Cl.

C09K 3/18(2006.01)

B32B 27/30(2006.01)

(56)对比文件

W0 2009041650 A1, 2009.04.02,

W0 2009041648 A1, 2009.04.02,

JP 特开2009-155591 A, 2009.07.16,

JP 特开2009-215370 A, 2009.09.24,

W0 2009148098 A1, 2009.12.10,

W0 2011096491 A, 2011.08.11,

审查员 高志纯

权利要求书2页 说明书24页

(54)发明名称

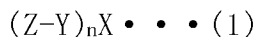
拒水拒油剂组合物以及物品

(57)摘要

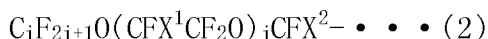
本发明能得到具有拒水拒油处理面和透湿防水膜的多孔质基材,该多孔质基材的拒水拒油性和洗涤耐久性良好、用于形成透湿防水膜的涂布液的渗透得到抑制、且透湿防水膜的剥离得到了抑制。拒水拒油剂组合物,其包含共聚物(A)、共聚物(B)和介质(C),所述共聚物(A)具有60~95质量%的基于具有碳数为6以下的 R^F 基的单体的单元和5~40质量%的基于偏氯乙烯的单元,共聚物(B)具有50~95质量%的基于卤代烯烃的单元和5~50质量%的具有能交联的官能团的单体的单元,共聚物(A)的比例为70~90质量%,共聚物(B)的比例为10~30质量%。

1. 一种拒水拒油剂组合物,其包含共聚物(A)、共聚物(B)和介质(C),所述共聚物(A)具有60~95质量%的基于下述单体(a1)的单元和5~40质量%的基于下述单体(a2)的单元,所述共聚物(B)具有50~95质量%的基于下述单体(b1)的单元和5~50质量%的基于下述单体(b2)的单元,所述共聚物(A)和所述共聚物(B)的总计100质量%中,所述共聚物(A)的比例为70~90质量%,所述共聚物(B)的比例为10~30质量%,

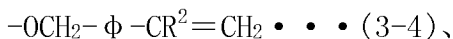
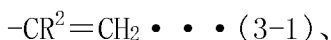
单体(a1):以下式(1)表示的化合物,



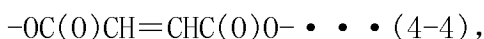
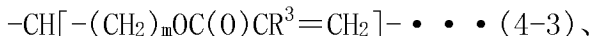
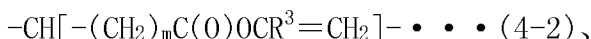
其中,Z为碳数1~6的多氟烷基或以下式(2)表示的基团,Y为不具有氟原子的2价有机基团或单键,n为1或2,n为1时,X为以下式(3-1)~(3-5)表示的基团的任一个,n为2时,X为以下式(4-1)~(4-4)表示的基团的任一个;



其中,i为1~6的整数,j为0~10的整数, X^1 和 X^2 分别为氟原子或三氟甲基;



其中, R^2 为氢原子、甲基或卤原子, ϕ 为亚苯基;



其中, R^3 为氢原子、甲基或卤原子,m为0~4的整数;

单体(a2):偏氯乙烯;

单体(b1):卤代烯烃;

单体(b2):不具有多氟烷基但具有能交联的官能团的单体。

2. 如权利要求1所述的拒水拒油剂组合物,其特征在于,所述Z为碳数4~6的全氟烷基。

3. 如权利要求1或2所述的拒水拒油剂组合物,其特征在于,所述Y为碳数2~4的亚烷基,所述n为1,且所述X为以式(3-3)表示的基团。

4. 如权利要求1或2所述的拒水拒油剂组合物,其特征在于,所述共聚物(A)还具有基于下述单体(a3)的单元,

单体(a3):不具有多氟烷基但具有能交联的官能团的单体。

5. 如权利要求4所述的拒水拒油剂组合物,其特征在于,所述单体(a3)中的能交联的官能团是羟基、封端异氰酸酯基、氨基、N-羟甲基酰胺基、环氧基或羧基。

6. 如权利要求4所述的拒水拒油剂组合物,其特征在于,所述共聚物(A)具有65~89.9质量%的基于所述单体(a1)的单元、10~34.9质量%的基于所述单体(a2)的单元以及0.1~25质量%的基于所述单体(a3)的单元。

7. 如权利要求5所述的拒水拒油剂组合物,其特征在于,所述共聚物(A)具有65~89.9质量%的基于所述单体(a1)的单元、10~34.9质量%的基于所述单体(a2)的单元以及0.1

～25质量%的基于所述单体(a3)的单元。

8.如权利要求1或2所述的拒水拒油剂组合物,其特征在于,所述单体(b1)为氯乙烯。

9.如权利要求1或2所述的拒水拒油剂组合物,其特征在于,所述共聚物(B)还具有基于作为所述单体(b1)和所述单体(b2)以外的单体的单体(b3)的单元。

10.如权利要求9所述的拒水拒油剂组合物,其特征在于,所述单体(b3)是所述单体(a1)或具有碳数1～22的烷基的单体。

11.如权利要求9所述的拒水拒油剂组合物,其特征在于,在共聚物(B)中的全部基于单体的单元100质量%中,基于所述单体(b3)的单元的比例为2～40质量%。

12.如权利要求10所述的拒水拒油剂组合物,其特征在于,在共聚物(B)中的全部基于单体的单元100质量%中,基于所述单体(b3)的单元的比例为2～40质量%。

13.一种物品,其为具有多孔质基材的物品,其特征在于,所述多孔质基材在其至少一面具有利用权利要求1～12中任一项所述的拒水拒油剂组合物处理而得的拒水拒油处理面,在一侧的面上具有透湿防水膜。

14.如权利要求13所述的物品,其特征在于,所述多孔质基材为布帛。

15.一种具有拒水拒油处理面和透湿防水膜的多孔质基材的制造方法,其特征在于,利用权利要求1～12中任一项所述的拒水拒油剂组合物对多孔质基材的至少一面进行处理而形成拒水拒油处理面,接着,在所述多孔质基材的一侧的面上涂布包含透湿防水膜的材料涂布液而形成透湿防水膜。

拒水拒油剂组合物以及物品

技术领域

[0001] 本发明涉及拒水拒油剂组合物以及利用该拒水拒油剂组合物对表面进行处理后的物品。

背景技术

[0002] 作为对布帛等基材的表面赋予拒水拒油性的方法,已知将含有基于具有碳数为8以上的多氟烷基(以下将多氟烷基记作 R^F 基)的单体的单元的共聚物分散于水性介质而得到乳液,使用由该乳液构成的拒水拒油剂组合物处理基材的方法。

[0003] 然而,最近EPA(美国国家环境保护局)指出,具有碳数为7以上的全氟烷基(以下,将全氟烷基记作 R^F 基)的化合物在环境中、生物体内分解,分解产物有可能蓄积、即对环境造成的负荷高。为此,要求使用了具备基于具有碳数为6以下的 R^F 基的单体的单元、不含有基于具有碳数为7以上的 R^F 基的单体的单元的共聚物的拒水拒油剂组合物。

[0004] 作为包含这样的共聚物的拒水拒油剂组合物,提出了例如下述(1)、(2)的拒水拒油剂组合物。

[0005] (1)拒水拒油剂组合物,其包含具有基于下述单体(a)的单元、基于下述单体(b)的单元以及基于下述单体(c)的单元的共聚物和介质,基于单体(b)的单元与基于单体(c)的单元的摩尔比((b)/(c))为1以上(专利文献1)。

[0006] 单体(a):具有碳数为6以下的 R^F 基的单体。

[0007] 单体(b):氯乙烯。

[0008] 单体(c):不具有 R^F 基但具有能交联的官能团的乙烯基醚。

[0009] (2)拒水拒油剂组合物,其包含共聚物和介质;所述共聚物具有基于下述单体(α)的单元、基于下述单体(β)的单元以及根据需要含有的基于下述单体(γ)的单元,且质均分子量在40000以上(专利文献2)。

[0010] 单体(α):具有碳数为6以下的 R^F 基的单体。

[0011] 单体(β):偏氯乙烯。

[0012] 单体(γ):不具有 R^F 基但具有能交联的官能团的单体。

[0013] 由利用(1)、(2)的拒水拒油剂组合物对表面进行处理后的布帛等构成的纤维制品,被认为在洗涤后不强制加热的情况下进行干燥后的拒水性(以下记作洗涤耐久性)良好。

[0014] 此外,在利用拒水拒油剂组合物对表面进行处理后的物品(运动服等的纤维制品)中,为了赋予放来自身体的因发汗产生的水蒸气的功能和防止雨水侵入的功能,有时在里面设置透湿防水膜(专利文献3)。作为具有该透湿防水膜的布帛的制造方法,广泛已知层压法及涂布法。

[0015] 层压法是将多孔质聚氟乙烯膜及微孔质聚氨酯树脂膜通过粘合性成分等贴合在由拒水拒油剂组合物处理后的布帛的里面侧的方法。涂布法是将包含聚氨酯树脂及丙烯酸树脂等的涂布液涂布在由拒水拒油剂组合物处理后的布帛的里面侧的方法。该布帛的情况

下,要求贴合或涂布的树脂膜不容易剥离。

[0016] 还有,作为涂布液中所含的介质,在涂布后通过干燥而形成树脂膜的干式涂布的情况下,可使用甲乙酮、乙酸乙酯、甲苯、异丙醇等的挥发性高的溶剂。另一方面,通过使其在水中凝固而形成树脂膜的湿式涂布法的情况下,可使用N,N-二甲基甲酰胺(以下记作DMF)等的极性有机溶剂。

[0017] 现有技术文献

[0018] 专利文献

[0019] 专利文献1:国际公开第2010/047258号

[0020] 专利文献2:国际公开第2010/123042号

[0021] 专利文献3:日本专利特开平07-229070号公报

发明内容

[0022] 发明所要解决的技术问题

[0023] 但是,为了在利用(1)的拒水拒油剂组合物处理后的布帛的里面形成透湿防水膜而涂布涂布液时,涂布液渗透至布帛的表面侧,在布帛的表面侧也形成树脂膜,因此有时会损害物品的设计性。

[0024] 另一方面,为了在利用(2)的拒水拒油剂组合物对表面处理后的布帛的里面形成透湿防水膜而涂布涂布液时,可抑制涂布液渗透至布帛的表面侧。但是,利用(2)的拒水拒油剂组合物对表面处理后的布帛与透湿防水膜之间的密合性不充分,存在透湿防水膜容易剥离的问题。

[0025] 本发明可获得拒水拒油性和洗涤耐久性良好,用于形成透湿防水膜的涂布液的渗透得到抑制、且透湿防水膜的剥离得到了抑制的物品,此外,其目的在于提供环境负荷低的拒水拒油剂组合物及利用该拒水拒油剂组合物对布帛等多孔质基材的表面进行处理后的物品。

[0026] 解决技术问题所采用的技术方案

[0027] 本发明的拒水拒油剂组合物包含共聚物(A)、共聚物(B)和介质(C),上述共聚物(A)具有60~95质量%的基于下述单体(a1)的单元和5~40质量%的基于下述单体(a2)的单元,上述共聚物(B)具有50~95质量%的基于下述单体(b1)的单元和5~50质量%的基于下述单体(b2)的单元,

[0028] 上述共聚物(A)和上述共聚物(B)的总计(100质量%)中,上述共聚物(A)的比例为70~90质量%,上述共聚物(B)的比例为10~30质量%。

[0029] 单体(a1):以下式(1)表示的化合物,

[0030] $(Z-Y)_nX \cdots (1)$

[0031] 其中,Z为碳数1~6的多氟烷基或以下式(2)表示的基团,Y为不具有氟原子的2价有机基团或单键,n为1或2,n为1时,X为以下式(3-1)~(3-5)表示的基团的任一个,n为2时,X为以下式(4-1)~(4-4)表示的基团的任一个;

[0032] $C_iF_{2i+1}O(CFX^1CF_2O)_jCFX^2 \cdots (2)$

[0033] 其中,i为1~6的整数,j为0~10的整数, X^1 和 X^2 分别为氟原子或三氟甲基;

[0034] $-CR^2=CH_2 \cdots (3-1)$ 、

[0035] $-C(O)OCR^2=CH_2\cdots(3-2)$ 、

[0036] $-OC(O)CR^2=CH_2\cdots(3-3)$ 、

[0037] $-OCH_2-\phi-CR^2=CH_2\cdots(3-4)$ 、

[0038] $-OCH=CH_2\cdots(3-5)$ 、

[0039] 其中, R^2 为氢原子、甲基或卤原子, ϕ 为亚苯基;

[0040] $-CH[-(CH_2)_mCR^3=CH_2]\cdots(4-1)$ 、

[0041] $-CH[-(CH_2)_mC(O)OCR^3=CH_2]\cdots(4-2)$ 、

[0042] $-CH[-(CH_2)_mOC(O)CR^3=CH_2]\cdots(4-3)$ 、

[0043] $-OC(O)CH=CHC(O)O\cdots(4-4)$ 、

[0044] 其中, R^3 为氢原子、甲基或卤原子, m 为0~4的整数。

[0045] 单体(a2): 偏氯乙烯。

[0046] 单体(b1): 卤代烯烃。

[0047] 单体(b2): 不具有多氟烷基但具有能交联的官能团的单体。

[0048] 上述Z较好是碳数4~6的全氟烷基。

[0049] 上述Y较好是碳数2~4的亚烷基, 上述n较好是1, 且上述X较好是以式(3-3)表示的基团。

[0050] 此外, 上述共聚物(A)较好是还具有基于下述单体(a3)的单元, 该单体(a3)中的能交联的官能团较好是羟基、封端异氰酸酯基、氨基、N-羟甲基酰胺基、环氧基或羧基。

[0051] 单体(a3): 不具有多氟烷基但具有能交联的官能团的单体。

[0052] 上述共聚物(A)较好具有65~89.9质量%的基于上述单体(a1)的单元、10~34.9质量%的基于上述单体(a2)的单元以及0.1~25质量%的基于上述单体(a3)的单元。

[0053] 上述单体(b1)较好是氯乙烯。

[0054] 上述共聚物(B)较好还含有基于作为上述单体(b1)和上述单体(b2)以外的单体的单体(b3)的单元, 该单体(b3)较好是上述单体(a1)或具有碳数1~22的烷基的单体。在共聚物(B)中的全部的基于单体的单元(100质量%)中, 基于单体(b3)的单元的比例较好是2~40质量%。

[0055] 本发明还是具有多孔质基材的物品, 其中, 上述多孔质基材在其至少一面具有利用上述拒水拒油剂组合物处理后的拒水拒油处理面, 在一侧的面上具有透湿防水膜。上述多孔质基材较好是布帛。

[0056] 本发明还是一种具有拒水拒油处理面和透湿防水膜的多孔质基材的制造方法, 其特征是, 利用上述拒水拒油剂组合物对多孔质基材的至少一面进行处理而形成拒水拒油处理面, 接着, 在上述多孔质基材的一侧的面上涂布包含透湿防水膜的材料涂布液而形成透湿防水膜。

[0057] 发明的效果

[0058] 利用本发明的拒水拒油剂组合物, 可得到拒水拒油性和洗涤耐久性良好、用于形成透湿防水膜的涂布液的渗透得到抑制、且透湿防水膜的剥离得到了抑制的布帛等的多孔质基材。此外, 本发明的拒水拒油剂组合物的环境负荷低。

[0059] 本发明的具有实施上述处理后的多孔质基材的物品的拒水拒油性和洗涤耐久性良好, 由于用于形成透湿防水膜等的涂布液的渗透得到抑制而设计性优异, 且透湿防水膜

不易剥离,而且环境负荷低。

具体实施方式

[0060] 本说明书中,以式(1)表示的化合物记作“化合物(1)”。以其他式表示的化合物也同样如此记载。

[0061] 本说明书中,以式(2)表示的基团记作“基团(2)”。以其他式表示的基团也同样如此记载。

[0062] 本发明书中的“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

[0063] 本说明书中的单体表示具有聚合性不饱和基团的化合物。

[0064] 本说明书中的 R^f 基为烷基的氢原子的一部分或全部被氟原子取代了的基团; R^f 基为烷基的所有的氢原子被氟原子取代了的基团。

[0065] 本说明书中,可利用拒水拒油剂组合物进行拒水拒油处理的基材中,多孔质的基材记作“多孔质基材”。多孔质基材的代表例是布帛等片状的多孔质基材。

[0066] 本说明书中的构成聚合物的、来源于单体的部分记作“基于单体的单元”或“单体单元”。有时也在单体名后加以“单元”来表示基于该单体的单元。

[0067] 本发明中的共聚物中的单体单元的比例可通过NMR分析和元素分析算出。另外,无法根据NMR分析和元素分析算出时,也可根据共聚物在制造时的单体加入量算出。

[0068] 共聚物的质均分子量(M_w)和数均分子量(M_n)是通过凝胶渗透色谱(GPC)测定的聚苯乙烯换算的分子量,具体而言,通过下述的方法测定。

[0069] 使共聚物溶解于氟类溶剂(旭硝子株式会社制、AK-225)/四氢呋喃(THF)=6/4(体积比)的混合溶剂中,制成0.5质量%的溶液,使其通过0.2 μ m的滤器,制成分析样品。对于该样品,以下述条件测定数均分子量(M_n)和质均分子量(M_w)。

[0070] 测定温度:37℃,

[0071] 注入量:50 μ L,

[0072] 流出速度:1mL/分钟,

[0073] 洗脱液:氟类溶剂(旭硝子株式会社制,AK-225)/四氢呋喃=6/4(体积比)的混合溶剂。

[0074] <拒水拒油剂组合物>

[0075] 本发明的拒水拒油剂组合物包含特定的共聚物(A)、特定的共聚物(B)和介质(C)作为必需成分,根据需要包含表面活性剂(D)、添加剂(E)。

[0076] (共聚物(A))

[0077] 共聚物(A)具有基于单体(a1)的单元和基于单体(a2)的单元。

[0078] 共聚物(A)优选还具有基于单体(a3)的单元,根据需要可以具有基于后述的单体(a4)的单元。

[0079] 单体(a1):

[0080] 单体(a)为化合物(1)。

[0081] $(Z-Y)_nX\cdots(1)$ 。

[0082] Z是碳数1~6的 R^f 基(其中,该 R^f 基可以包含醚性的氧原子)、或基团(2)。

[0083] $C_iF_{2i+1}O(CFX^1CF_2O)_jCFX^2\cdots(2)$ 。

- [0084] 其中, i 为 1~6 的整数, j 为 0~10 的整数, X^1 和 X^2 分别独立地为氟原子或三氟甲基。
- [0085] 作为 R^f 基, 优选 R^f 基。 R^f 基可以是直链状, 也可以是支链状, 优选直链状。作为 R^f 基, 特别优选碳数 4~6 的直链状 R^f 基。
- [0086] 作为 Z , 可例举下述基团:
- [0087] $F(CF_2)_4-$ 、 $F(CF_2)_5-$ 、 $F(CF_2)_6-$ 、 $(CF_3)_2CF(CF_2)_2-$ 、 $C_kF_{2k+1}O[CF(CF_3)CF_2O]_h-CF(CF_3)-$ 等。
- [0088] 其中, k 为 1~6 的整数, h 为 0~10 的整数。
- [0089] Y 为不具有氟原子的 2 价有机基团或单键。
- [0090] 作为 2 价有机基团, 优选亚烷基。亚烷基可以是直链状, 也可以是支链状, 其碳数优选为 1~6。上述 2 价有机基团可以是具有 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CD^1=CD^2-$ (其中, D^1 、 D^2 分别独立地为氢原子或甲基) 等的有机基团。特别优选 Y 为碳数 2~4 的直链状的亚烷基。
- [0091] 作为 Y , 可例举下述基团:
- [0092] $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-CH_2CH_2CH(CH_3)-$ 、 $-CH=CH-CH_2-$ 、 $-S-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-S-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-SO_2-CH_2CH_2-$ 、 $-W-OC(O)NH-V-NHC(O)O-(C_pH_{2p})-$ 等。
- [0093] 其中, p 为 2~30 的整数。
- [0094] V 优选为无支链的对称的亚烷基、亚芳基或亚芳烷基、 $-C_6H_{12}-$ 、 $-\phi-CH_2-\phi-$ 、 $-\phi-$ (其中, ϕ 是亚苯基)。
- [0095] W 是下述基团中的任一种:
- [0096] $-SO_2N(R^1)-C_dH_{2d}-$ 、 $-CONHC_dH_{2d}-$ 、 $-C_qH_{2q}-$ 。
- [0097] 其中, R^1 是氢原子或碳数 1~4 的烷基, d 是 2~8 的整数, q 是 1~20 的整数。
- [0098] n 为 1 或 2。 n 优选为 1。
- [0099] n 为 1 时, X 为基团 (3-1)~基团 (3-5) 中的任一个; n 为 2 时, X 为基团 (4-1)~基团 (4-4) 中的任一个。
- [0100] $-CR^2=CH_2\cdots(3-1)$ 、
- [0101] $-C(O)OCR^2=CH_2\cdots(3-2)$ 、
- [0102] $-OC(O)CR^2=CH_2\cdots(3-3)$ 、
- [0103] $-OCH_2-\phi-CR^2=CH_2\cdots(3-4)$ 、
- [0104] $-OCH=CH_2\cdots(3-5)$ 。
- [0105] 其中, R^2 为氢原子、甲基或卤原子, ϕ 为亚苯基。
- [0106] n 为 1 时, X 较好是基团 (3-3)。
- [0107] $-CH[-(CH_2)_mCR^3=CH_2]\cdots(4-1)$ 、
- [0108] $-CH[-(CH_2)_mC(O)OCR^3=CH_2]\cdots(4-2)$ 、
- [0109] $-CH[-(CH_2)_mOC(O)CR^3=CH_2]\cdots(4-3)$ 、
- [0110] $-OC(O)CH=CHC(O)O\cdots(4-4)$ 。
- [0111] 其中, R^3 为氢原子、甲基或卤原子, m 为 0~4 的整数。
- [0112] n 为 2 时, X 较好是基团 (4-3)。
- [0113] 作为化合物 (1), 从与其他单体的聚合性、包含共聚物 (A) 的皮膜的柔软性、共聚物 (A) 对基材的粘合性、在介质 (C) 中的分散性、乳液聚合的容易性等的角度考虑, 较好是具有碳数为 4~6 的 R^f 基的 (甲基) 丙烯酸酯。

[0114] 作为化合物(1),优选Z为碳数4~6的 R^f 基、Y为碳数1~4的亚烷基、n为1、X为基(3-3)的化合物。

[0115] 单体(a2):

[0116] 单体(a2)是偏氯乙烯。

[0117] 通过具有单体(a2)单元,共聚物(A)对基材的亲性和成膜性提高,因此即使是在将浸渍于拒水拒油剂组合物后的基材风干的情况下,共聚物(A)也会渗透至布帛中的纤维间那样的不易形成由共聚物(A)制成的皮膜的各个角落,认为能够形成由共聚物(A)制成的均匀且理想的皮膜。其结果是,认为能够赋予物品以充分的洗涤耐久性。

[0118] 单体(a3):

[0119] 单体(a3)是不具有 R^f 基但具有能交联的官能团的单体。

[0120] 通过具有单体(a3)单元,可抑制透湿防水膜的剥离。此外,可进一步提高物品的洗涤耐久性。

[0121] 作为能交联的官能团,较好是具有共价键、离子键或氢键中的至少1个以上的键的官能团或者通过该键的相互作用可形成交联结构的官能团。此外,也可以是分子内具有活性的有机基团、氢或卤素等元素的官能团。

[0122] 作为该官能团,优选羟基、异氰酸酯基、封端异氰酸酯基、烷氧基甲硅烷基、氨基、N-羟甲基酰胺基、N-烷氧基甲基酰胺基、硅烷醇基、胺基、酰胺基、环氧基、噁唑啉基、羧基、链烯基、磺基等,特别优选能与构成透湿防水膜的氨基甲酸酯树脂的异氰酸酯基、后述的热固化剂的氨基及异氰酸酯基直接或通过其他化合物(水等)进行反应的羟基、封端异氰酸酯基、氨基、N-羟甲基酰胺基、环氧基、羧基。

[0123] 作为单体(a3),优选(甲基)丙烯酸酯类、丙烯酰胺类、乙烯基醚类或乙烯基酯类。

[0124] 作为单体(a3),可例举下述的化合物。

[0125] (甲基)丙烯酸酯类:(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟丁酯、(甲基)丙烯酸3-氯-2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基丙酯、(甲基)丙烯酸羟基乙酯的聚己内酯(商品名“プラクセル”的FA、FM系列,大赛璐化学工业株式会社制)、(甲基)丙烯酸2-异氰根合乙酯、(甲基)丙烯酸3-异氰根合丙酯、(甲基)丙烯酸4-异氰根合丁酯、(甲基)丙烯酸2-异氰根合乙酯的2-丁酮肟加成物、(甲基)丙烯酸2-异氰根合乙酯的吡唑加成物、(甲基)丙烯酸2-异氰根合乙酯的3,5-二甲基吡唑加成物、(甲基)丙烯酸2-异氰根合乙酯的3-甲基吡唑加成物、(甲基)丙烯酸2-异氰根合乙酯的 ϵ -己内酰胺加成物、(甲基)丙烯酸3-异氰根合丙酯的2-丁酮肟加成物、(甲基)丙烯酸3-异氰根合丙酯的吡唑加成物、(甲基)丙烯酸3-异氰根合丙酯的3,5-二甲基吡唑加成物、(甲基)丙烯酸3-异氰根合丙酯的3-甲基吡唑加成物、(甲基)丙烯酸3-异氰根合丙酯的 ϵ -己内酯加成物、(甲基)丙烯酸4-异氰根合丁酯的2-丁酮肟加成物、(甲基)丙烯酸4-异氰根合丁酯的吡唑加成物、(甲基)丙烯酸4-异氰根合丁酯的3,5-二甲基吡唑加成物、(甲基)丙烯酸4-异氰根合丁酯的3-甲基吡唑加成物、(甲基)丙烯酸4-异氰根合丁酯的 ϵ -己内酯加成物。

[0126] 丙烯酰胺类:(甲基)丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、甲氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、乙氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、乙酰丙酮(甲基)丙烯酰胺。

[0127] 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、三甲氧基乙烯基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷。

[0128] (甲基)丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵、(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲基氯化铵、(甲基)丙烯酰胺乙基三甲基氯化铵、(甲基)丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵。

[0129] 乙烯基醚类:2-氯乙基乙烯基醚、2-羟基乙基乙烯基醚、3-羟基丙基乙烯基醚、2-羟基丙基乙烯基醚、2-羟基异丙基乙烯基醚、4-羟基丁基乙烯基醚、4-羟基环己基乙烯基醚、六亚甲基二醇单乙烯基醚、1,4-环己烷二甲醇单乙烯基醚、二乙二醇单乙烯基醚、三乙二醇单乙烯基醚、二丙二醇单乙烯基醚、缩水甘油基乙烯基醚、2-氨基乙基乙烯基醚、3-氨基丙基乙烯基醚、2-氨基丁基乙烯基醚、烯丙基乙烯基醚。

[0130] 作为单体(a3),其中优选(甲基)丙烯酸酯类、丙烯酰胺类,具体而言,优选(甲基)丙烯酸2-异氰根合乙酯的3,5-二甲基吡唑加成物、(甲基)丙烯酸2-异氰根合乙酯的2-丁酮肟加成物、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、3-氯-2-羟基丙基甲基丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸羟基乙酯的聚己内酯(商品名“プラクセル”的FA、FM系列,大赛璐化学工业株式会社制)。

[0131] 单体(a4):

[0132] 单体(a4)是除单体(a1)、单体(a2)和单体(a3)以外的其他单体。

[0133] 作为单体(a4),优选(甲基)丙烯酸酯类、不饱和羧酸酯类等。作为(甲基)丙烯酸酯类,优选具有碳数1~22的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯以及具有单环或多环的碳数5~16的环烷基的(甲基)丙烯酸环烷基酯。作为不饱和羧酸酯类,优选具有碳数1~12的烷基的不饱和单羧酸单烷基酯及不饱和二羧酸二烷基酯。还包括除此以外的化合物,作为单体(a4),例如可列举下述的化合物。

[0134] (甲基)丙烯酸酯类:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸鲸蜡醇酯、(甲基)丙烯酸硬脂醇酯、(甲基)丙烯酸二十二烷醇酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、二环戊基(甲基)丙烯酸酯、二环戊烯基(甲基)丙烯酸酯、侧链上具有硅氧烷键的重复结构的(甲基)丙烯酸酯、具有氨基甲酸酯键的(甲基)丙烯酸酯。

[0135] 不饱和羧酸酯类:丁烯酸烷基酯、马来酸二乙酯、马来酸二丙酯、马来酸二辛酯等马来酸烷基酯、富马酸二乙酯、富马酸二丙酯等富马酸烷基酯、柠康酸烷基酯、中康酸烷基酯、乙酸烯丙酯。

[0136] 其他:N-乙烯基吡唑、马来酰亚胺、N-甲基马来酰亚胺、乙烯基吡咯烷酮、氯乙烯。

[0137] 作为单体单元的组合,从拒水拒油性和洗涤耐久性的方面考虑,优选单体(a1):具有碳数4~6的R^F基的(甲基)丙烯酸酯单元,单体(a2):偏氯乙烯单元,以及上述的优选形态的单体(a3)单元的组合。

[0138] 从拒水拒油性和洗涤耐久性的方面考虑,单体(a1)单元的比例在共聚物(A)中的全部单体单元(100质量%)中占60~95质量%,优选65~89.9质量%,特别优选70~84.5质量%。

[0139] 从拒水拒油性和洗涤耐久性的方面考虑,单体(a2)单元的比例在共聚物(A)中的

全部单体单元(100质量%)中占5~40质量%,优选10~34.9质量%,特别优选15~29.5质量%。

[0140] 单体(a3)单元的比例在共聚物(A)中的全部单体单元(100质量%)中优选为0~35质量%,从与透湿防水膜的密合性和洗涤耐久性的方面考虑,更优选0.1~25质量%,特别优选0.5~15质量%。

[0141] 单体(a4)单元的比例在共聚物(A)中的全部单体单元(100质量%)中优选为0~35质量%,更优选0~30质量%,特别优选0~15质量%。

[0142] 共聚物(A)的质均分子量(Mw)优选为7万以上,更优选7.5万以上,特别优选8万以上。如果在上述的范围内,则在将用于形成透湿防水膜等的涂布液涂布在多孔质基材的里面时,可抑制涂布液渗透至表面侧。从成膜性、保存稳定性的方面考虑,共聚物(A)的质均分子量(Mw)优选20万以下,特别优选17万以下。

[0143] 共聚物(A)的数均分子量(Mn)优选3.2万以上,特别优选3.5万以上。共聚物(A)的数均分子量(Mn)优选10万以下,特别优选8万以下。

[0144] (共聚物(B))

[0145] 共聚物(B)具有基于单体(b1)的单元和基于单体(b2)的单元。

[0146] 共聚物(B)根据需要可以具有基于单体(b3)的单元。

[0147] 单体(b1):

[0148] 单体(b1)为卤代烯烃。

[0149] 通过具有单体(b1)单元,皮膜的强度提高,此外,与基材及透湿防水膜的密合性提高。

[0150] 作为卤代烯烃,优选氯代烯烃或氟代烯烃,具体而言,可例举氯乙烯、偏氯乙烯、四氟乙烯、偏氟乙烯。从与基材及透湿防水膜的密合性的方面考虑,更优选氯乙烯或偏氯乙烯,特别优选氯乙烯。

[0151] 单体(b2):

[0152] 单体(b2)是不具有R^f基但具有能交联的官能团的单体。

[0153] 通过具有单体(a2)单元,可抑制透湿防水膜的剥离。此外,可进一步提高物品的洗涤耐久性。

[0154] 作为能交联的官能团,可例举单体(a3)中例示的官能团,优选形态也相同。

[0155] 作为单体(b2),可例举单体(a3)中例示的化合物,优选形态也相同。

[0156] 单体(b3):

[0157] 单体(b3)是除单体(b1)和单体(b2)以外的其他单体。

[0158] 作为单体(b3),可例举上述的单体(a1)及上述的单体(a4)中例示的化合物。

[0159] 作为单体(b3),优选单体(a1)及单体(a4)。

[0160] 作为共聚物(B),从与共聚物(A)的相溶性的方面考虑,优选含有基于单体(b3)的单元、且该单体(b3)的至少一部分是上述的单体(a1)的共聚物(B)。

[0161] 作为单体单元的组合,从可抑制透湿防水膜的剥离的观点考虑,优选作为单体(b1)的氯乙烯单元或偏氯乙烯单元、上述的优选形态的单体(b2)单元、以及单体(b3)单元的组合。

[0162] 从可抑制透湿防水膜的剥离的方面考虑,单体(b1)单元的比例在共聚物(B)中的

全部单体单元(100质量%)中占50~95质量%,更优选55~95质量%,特别优选55~90质量%。

[0163] 从可抑制透湿防水膜的剥离的方面考虑,单体(b2)单元的比例在共聚物(B)中的全部单体单元(100质量%)中占5~50质量%,优选5~45质量%,更优选5~25质量%,特别优选10~20质量%。

[0164] 单体(b3)单元的比例在共聚物(B)中的全部单体单元(100质量%)中优选为0~45质量%,更优选2~40质量%,特别优选5~35质量%。

[0165] 共聚物(B)的质均分子量(Mw)优选为1万以上,更优选2万以上,特别优选3万以上。如果在上述的范围内,则拒水拒油性和洗涤耐久性优异。从成膜性、保存稳定性的方面考虑,共聚物(B)的质均分子量(Mw)优选100万以下,特别优选50万以下。

[0166] 共聚物(B)的数均分子量(Mn)优选5千以上,特别优选1万以上。共聚物(B)的数均分子量(Mn)优选为30万以下,特别优选15万以下。

[0167] (共聚物的制造方法)

[0168] 共聚物(A)和共聚物(B)可通过例如在聚合引发剂的存在下,在介质中使包含上述的各单体的单体成分聚合而得到共聚物的溶液、分散液或乳液的方法来制造。

[0169] 作为聚合法,可例举溶液聚合法、分散聚合法、乳液聚合法、悬浮聚合法等,优选乳液聚合。此外,上述聚合法分别可以是一步聚合,也可以是多步聚合。

[0170] 作为共聚物(A)和共聚物(B)的制造方法,优选在表面活性剂和聚合引发剂的存在下,在水性介质中使包含上述各单体的单体成分进行乳液聚合而得到共聚物的乳液的方法。

[0171] 从提高共聚物的收率的方面考虑,优选在乳液聚合之前,将由单体、表面活性剂和水性介质构成的混合物预乳化。例如,用超声波搅拌装置、均相混合机或高压乳化机将由单体、表面活性剂和水性介质构成的混合物混合分散。

[0172] 聚合引发剂:

[0173] 作为聚合引发剂,可例举热聚合引发剂、光聚合引发剂、放射线聚合引发剂、自由基聚合引发剂、离子型聚合引发剂等,优选水溶性或油溶性的自由基聚合引发剂。

[0174] 作为自由基聚合引发剂,可以根据聚合温度使用偶氮类聚合引发剂、过氧化物类聚合引发剂、氧化还原类引发剂等常用引发剂。作为自由基聚合引发剂,特别优选偶氮类化合物,在水性介质中进行聚合时,更优选偶氮类化合物的盐。聚合温度优选为20~150℃。

[0175] 聚合引发剂的添加量相对于单体成分的100质量份,优选0.1~5质量份,更优选0.1~3质量份。

[0176] 分子量调整剂:

[0177] 在单体成分聚合时,可以使用分子量调整剂。作为分子量调整剂,优选芳香族类化合物、巯基醇类或者硫醇类,特别优选烷基硫醇类。

[0178] 分子量调整剂的添加量以使共聚物的Mw和Mn在上述的范围内的条件进行适当调整即可。

[0179] 介质:

[0180] 作为介质,可例举后述的介质(C),优选水性介质。

[0181] 作为水性介质,可例举与后述的水性介质同样的水性介质,优选形态也相同。

[0182] 表面活性剂:

[0183] 作为表面活性剂,可例举后述的表面活性剂(D),优选形态也相同。

[0184] 因为单体几乎100%聚合,所以单体成分中的各单体的比例与上述共聚物中的各单体单元的比例相同,优选形态也相同。

[0185] 在共聚物刚刚制造后,乳液的固体成分浓度在乳液(100质量%)中优选为20~40质量%。另外,该固体成分浓度是在共聚物之外还包括表面活性剂的浓度。在共聚物刚刚制造后,乳液中的共聚物的含有比例优选为18~40质量%。

[0186] 乳液的固体成分浓度可根据加热前的乳液的质量和用120℃的对流式干燥机干燥4小时后的质量进行计算。

[0187] (介质(C))

[0188] 作为介质(C),可例举水、醇(烷醇、亚烷基二醇、聚亚烷基二醇等)、多元醇的单烷基醚、卤素化合物、烃、酮、酯、醚、氮化合物、硫化合物、无机溶剂、有机酸等。

[0189] 作为醇,优选碳数6以下的烷醇、碳数4以下的二元醇(亚烷基二醇等)、碳数4以下的二元醇的多量体(二亚烷基二醇及三亚烷基二醇等)。作为多元醇的单烷基醚,优选碳数4以下的亚烷基二醇或作为其多量体的聚亚烷基二醇的、烷基的碳数为1~4的单烷基醚。

[0190] 作为介质(C),从溶解性、操作容易度的方面考虑,优选水性介质。

[0191] 作为水性介质,可例举水、或包含水溶性有机溶剂的水。

[0192] 作为水溶性有机溶剂,可例举叔丁醇、3-甲氧基甲基丁醇、丙二醇、二丙二醇、二丙二醇单甲基醚、三丙二醇等,优选二丙二醇、三丙二醇、二丙二醇单甲基醚。

[0193] 水性介质包含水溶性有机溶剂的情况下,水溶性有机溶剂的含量相对于100质量份的水,优选为1~80质量份,更优选10~60质量份。

[0194] (表面活性剂(D))

[0195] 作为表面活性剂(D),可例举烃类表面活性剂或者氟类表面活性剂,分别可例举阴离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂或者两性表面活性剂。作为表面活性剂(D),从与添加剂的相容性的方面考虑,优选同时使用非离子型表面活性剂和两性表面活性剂,从密合性的方面考虑,优选单独使用非离子型表面活性剂、或同时使用非离子型表面活性剂和阳离子型表面活性剂。优选非离子型表面活性剂和阳离子型表面活性剂的比(非离子型表面活性剂/阳离子型表面活性剂)为97/3~40/60(质量比)。

[0196] 作为非离子型表面活性剂,优选选自专利文献1、2中记载的表面活性剂 $s^1 \sim s^6$ 的1种以上的非离子型表面活性剂。

[0197] 表面活性剂(D)包含阳离子型表面活性剂时,作为该阳离子型表面活性剂,优选专利文献1、2中记载的表面活性剂 s^7 。

[0198] 表面活性剂(D)包含两性表面活性剂时,作为该两性表面活性剂,优选专利文献1、2中记载的表面活性剂 s^8 。

[0199] 此外,作为表面活性剂(D),可以使用专利文献1、2中记载的表面活性剂 s^9 (高分子表面活性剂)。

[0200] 表面活性剂(D)的优选形态与专利文献1、2中记载的优选形态相同。

[0201] (添加剂(E))

[0202] 作为添加剂(E),可例举渗透剂、消泡剂、吸水剂、防静电剂、抗静电聚合物、防皱

剂、手感调节剂、成膜助剂、水溶性高分子(聚丙烯酰胺或聚乙烯醇等)、热固化剂(三聚氰胺树脂、聚氨酯树脂、含三嗪环化合物、异氰酸酯类化合物等)、环氧固化剂(间苯二甲酸二酞肼、己二酸二酞肼、癸二酸二酞肼、十二烷二酸二酞肼、1,6-六亚甲基双(N,N-二甲基氨基脲)、1,1,1',1'-四甲基-4,4'-(亚甲基-二-对-亚苯基)二氨基脲、螺环二醇等)、热固化催化剂、交联催化剂(有机酸类、氯化铵等)、合成树脂、纤维稳定剂、无机微粒等。

[0203] 此外,本发明的拒水拒油剂组合物可根据需要含有共聚物(A)和共聚物(B)以外的能表现出拒水性和/或拒油性的共聚物(例如,市售的拒水剂、市售的拒油剂、市售的拒水拒油剂、市售的SR剂等)、不具有氟原子的拒水性化合物等。作为不具有氟原子的拒水性化合物,可例举链烷烃类化合物、脂肪族酰胺类化合物、烷基乙烯尿素化合物、有机硅类化合物等。

[0204] (拒水拒油剂组合物中的各成分的比例)

[0205] 共聚物(A)的比例在共聚物(A)和共聚物(B)的总计(100质量%)中占70~90质量%,优选75~90质量%,特别优选81~90质量%。如果共聚物(A)的比例在70质量%以上,则拒水拒油性和洗涤耐久性良好,且可抑制用于透湿防水膜的涂布液的渗透。如果共聚物(A)的比例在90质量%以下,则可抑制透湿防水膜的剥离。

[0206] 共聚物(B)的比例在共聚物(A)和共聚物(B)的总计(100质量%)中占10~30质量%,优选10~25质量%,特别优选10~19质量%。如果共聚物(B)的比例在10质量%以上,则可抑制透湿防水膜的剥离。如果共聚物(B)的比例在30质量%以下,则拒水拒油性和洗涤耐久性良好,且可抑制用于形成透湿防水膜的涂布液的渗透。

[0207] 表面活性剂(D)的量相对于共聚物(A)和共聚物(B)的总计(100质量份)优选为1~10质量份,更优选1~9质量份,特别优选1~7质量份。

[0208] 在基材的处理时,本发明的拒水拒油剂组合物的固体成分浓度优选在拒水拒油剂组合物(100质量%)中为0.2~5质量%。

[0209] 拒水拒油剂组合物的固体成分浓度可根据加热前的拒水拒油剂组合物的质量和用120℃的对流式干燥机干燥4小时后的质量进行计算。

[0210] (平均粒径)

[0211] 本发明的拒水拒油剂组合物中,共聚物较好是作为粒子分散在水性介质中。

[0212] 共聚物的平均粒径优选10~1000nm,更优选10~300nm,特别优选10~250nm。如果平均粒径在该范围内,则无需大量使用表面活性剂等,拒水性良好,对经染色的布帛进行处理时不会发生掉色,分散粒子可在水性介质中稳定存在,不会发生沉降。共聚物的平均粒径可通过动态光散射装置、电子显微镜等测定。

[0213] (作用效果)

[0214] 以上说明的本发明的拒水拒油剂组合物,因为以特定的比例包含具有60~95质量%的单体(a1)单元和5~40质量%的单体(a2)单元的共聚物(A),所以能够得到拒水拒油性和洗涤耐久性良好、且用于形成透湿防水膜的涂布液的渗透得到了抑制的多孔质基材。

[0215] 此外,本发明的拒水拒油剂组合物因为以特定的比例包含具有50~95质量%的单体(b1)单元和5~50质量%的单体(b2)单元的共聚物(B),所以能够得到透湿防水膜的剥离得到了抑制的物品。

[0216] 此外,本发明的拒水拒油剂组合物中,因为共聚物(A)和共聚物(B)不包含具有碳

数7以上的R^F基的单体单元,所以能够使对环境有影响的全氟辛酸(PFOA)和全氟辛烷磺酸(PFOS)及其前体、类似物的含量(固体成分浓度为20质量%时的含量)作为根据国际公开第2009/081822号记载的方法测定的LC-MS/MS的分析值在检出极限以下。

[0217] (用途)

[0218] 本发明的拒水拒油剂组合物能够用于基材的表面的处理。此外,可用于通过与聚丙烯、尼龙等混合成型、纤维化而赋予拒水拒油性的用途。

[0219] 作为可被处理的基材,可例举纤维(天然纤维、合成纤维、混纺纤维等)、布帛(纺织物、编织物、无纺布等)、各种纤维制品(衣料物品(运动服、外套、夹克衫、作业用衣料、制服等)、包、工业材料等)、树脂制品、纸、皮革、金属制品、石材制品、混凝土制品、石膏制品、玻璃制品等。

[0220] 作为基材,优选多孔质基材。作为多孔质基材,可例举布帛(纺织物、编织物、无纺布等)、衣料物品等多孔质纤维制品、多孔质树脂片、浮石、木材等。特别优选布帛。

[0221] 作为处理方法,例如可例举通过公知的涂布方法在基材上涂布含拒水拒油剂组合物的涂布液后进行干燥的方法,或在将基材浸渍在包含拒水拒油剂组合物的涂布液中之后进行干燥的方法。

[0222] 在利用本发明的拒水拒油剂组合物进行处理后,进一步进行防静电加工、柔软加工、抗菌加工、除臭加工、防水加工等。

[0223] <物品>

[0224] 本发明是具有多孔质基材的物品,该多孔质基材在一面上具有利用上述拒水拒油剂组合物进行处理而形成的拒水拒油处理面,在一侧的面上具有透湿防水膜。例如,可例举一侧的面是拒水拒油处理面,在另一侧的未进行拒水拒油处理的面上具有透湿防水膜的布帛或使用该布帛得到的衣料物品等。此外,也可以布帛的两面是拒水拒油处理面,在一侧的拒水拒油处理面上具有透湿防水膜的布帛或使用该布帛得到的衣料物品等。

[0225] 作为透湿性树脂,可例举微孔质聚氨酯树脂膜等。

[0226] 此外,本发明还是一种具有拒水拒油处理面和透湿防水膜的多孔质基材的制造方法,该方法是利用上述拒水拒油剂组合物对多孔质基材的至少一面进行处理而形成拒水拒油处理面,接着,在上述多孔质基材的一侧的面上涂布包含透湿防水膜的材料涂布液而形成透湿防水膜。

[0227] 具体而言,例如,通过对多孔质基材的一面进行拒水拒油处理,接着在未进行拒水拒油处理的面上形成透湿防水膜的方法,或者,对多孔质基材的两面进行拒水拒油处理,接着在一侧的经拒水拒油处理的面上形成透湿防水膜的方法等,从而制造具有拒水拒油处理面和透湿防水膜的多孔质基材。

[0228] 作为多孔质基材,优选布帛,作为透湿防水膜优选微孔质聚氨酯树脂膜。

[0229] 涂布液是包含透湿防水膜的材料、溶剂等的涂布液。

[0230] 作为透湿防水膜的材料,可采用使聚异氰酸酯成分和多元醇成分反应而得的目前公知的聚氨酯树脂。作为聚异氰酸酯成分,可单独或混合使用芳香族二异氰酸酯、脂肪族二异氰酸酯、脂环族二异氰酸酯等。具体而言,可使用甲苯-2,4-二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、1,6-己烷二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯等作为主成分,根据需要可以使用3官能以上的聚异氰酸酯。作为多元醇成分,可使用聚醚多元醇、聚酯多元醇等。作为聚

醚多元醇,可使用聚乙二醇、聚丙二醇、聚四乙二醇等。作为聚酯多元醇,可以使用乙二醇、丙二醇等二元醇与己二酸、癸二酸等二元酸的反应生成物、或己内酯等的开环聚合物,当然也可以使用羧基酸单体或其预聚物的聚合物。

[0231] 作为溶剂,优选使用极性有机溶剂,例如可例举N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N-二甲基乙酰胺、二甲亚砜、N-甲基吡咯烷酮、六亚甲基磷酰胺等。在聚氨酯树脂溶液中可以添加助剂、例如氟类拒水剂及交联剂。

[0232] 透湿防水膜可通过例如在多孔质基材的一侧的表面涂布涂布液,接着静置规定时间,接着在水中浸渍规定时间以除去溶剂,接着进行干燥来形成。作为涂布方法,可使用刮刀涂布、辊式刮刀涂布(日文:ナイフオーバーロールコーティング)、逆转辊涂布等的各种涂布方法。

[0233] 以上说明的本发明的多孔质基材的制造方法中,因为拒水拒油性和洗涤耐久性良好,用于形成透湿防水膜等的涂布液的渗透得到了抑制,所以能够得到设计性优异、透湿防水膜不易剥离且环境负荷低的具有拒水拒油处理面和透湿防水膜的多孔质基材。

[0234] 实施例

[0235] 以下,通过实施例对本发明进行详细说明,但本发明并不局限于这些实施例。

[0236] 例1~13是制造例,例15、22~26、28~30、32~37是实施例,例14、16~21、27、31是比较例。

[0237] <共聚物的物性>

[0238] 对于通过下述的回收方法回收的共聚物,进行了分子量的测定。

[0239] (回收方法)

[0240] 将6g乳液滴加在60g的2-丙醇(以下记作IPA)中,进行搅拌使固体析出。以3000rpm离心分离5分钟后,分离所得的固体。再次添加12g的IPA,进行充分搅拌。以3000rpm离心分离5分钟后,将得到的固体从上清液中分离,在35℃下真空干燥一晚,得到共聚物。

[0241] (分子量)

[0242] 将回收的共聚物溶解于氟类溶剂(旭硝子株式会社制,AK-225)/THF=6/4(体积比)的混合溶剂中,制成0.5质量%的溶液,使其通过0.2μm的滤器,制成分析样品。对于该样品,测定数均分子量(Mn)和质均分子量(Mw)。测定条件如下所述。

[0243] 装置:东曹株式会社(東ソー)制,HLC-8220GPC,

[0244] 柱:聚合物实验室(Polymer laboratories)公司制,将MIXED-C和100A串联连结而成的柱,

[0245] 测定温度:37℃,

[0246] 注入量:50μL,

[0247] 流出速度:1mL/分钟,

[0248] 标准试样:聚合物实验室公司制,EasiCal PS-2,

[0249] 洗脱液:氟类溶剂(旭硝子株式会社制,AK-225)/四氢呋喃=6/4(体积比)的混合溶剂。

[0250] <处理后的布帛的评价>

[0251] (拒水性)

[0252] 对于试验布,根据JIS L 1092-1998的喷雾试验评价拒水性。拒水性以1~5的5阶

段的等级表示。分数越高表示拒水性越好。3等级以上的分数视作表现出拒水性。等级记为+(-)的表示各自的性质与该等级的标准相比略好(差)。

[0253] (洗涤耐久性)

[0254] 对于试验布,根据JIS L 0217附表103的水洗法反复洗涤20次或50次。洗涤后,在室温25℃、湿度60%的房间内风干一晚后,评价上述拒水性。

[0255] (拒油性)

[0256] 对于试验布,根据AATCC-TM118-1966的试验方法评价了拒油性。拒油性以表1中所示的等级进行表示。等级记为+(-)的表示各自的性质略好(差)。

[0257] [表1]

拒油性 No.	试验溶液	表面张力(25℃) [mN/m]
8	正庚烷	20.0
7	正辛烷	21.8
6	正癸烷	23.5
5	正十二烷	25.0
4	正十四烷	26.7
3	正十六烷	27.3
2	医药用润滑油65份/ 十六烷35份	29.6
1	医药用润滑油	31.2
0	不足1的物质	—

[0259] (洗涤耐久性)

[0260] 对于试验布,根据JIS L 0217附表103的水洗法反复洗涤20次。洗涤后,在室温25℃、湿度60%的房间内风干一晚后,评价上述拒油性。

[0261] (涂布液的渗透)

[0262] 使用色差计(柯尼卡美能达株式会社(コニカミノルタ社)制,CR310),在形成透湿防水膜之前,测定未形成透湿防水膜的一侧的试验布的表面的亮度,在形成透湿防水膜之后,测定未形成透湿防水膜的一侧的试验布的表面的亮度,算出它们的差(ΔL)。

[0263] (剥离强度)

[0264] 在试验布的透湿防水膜上通过热压粘贴热熔胶带。使用Tensilon万能试验机(岛津制作所株式会社(島津制作所社)制,AGS-X),测定2.5cm的胶带剥离时施加的力(剥离强度)。共进行3次测定,算出剥离强度的平均值。剥离强度越大,表示利用涂布液形成的透湿防水膜越不易剥离。

[0265] (缩略符号)

[0266] (单体)

[0267] $\text{CmFA:F}(\text{CF}_2)_m\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ (m为6~16的混合物,m为8以上的化合物为99质量%以上,m的平均值为9),

[0268] $\text{FMA:F}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$,

[0269] VCM:氯乙烯,

[0270] VDC:偏氯乙烯,

- [0271] STA:丙烯酸硬脂醇酯，
[0272] BeA:丙烯酸二十二烷基酯，
[0273] BMA:甲基丙烯酸正丁酯，
[0274] MMA:甲基丙烯酸甲酯，
[0275] CHMA:甲基丙烯酸环己酯，
[0276] DOM:马来酸二辛酯，
[0277] D-BI:甲基丙烯酸2-异氰根合乙酯的3,5-二甲基吡唑加成物，
[0278] NMAM:N-羟甲基丙烯酰胺，
[0279] HEMA:甲基丙烯酸-2-羟基乙酯，
[0280] GMA:甲基丙烯酸缩水甘油酯。
[0281] (表面活性剂(D))
[0282] PEO-20:聚氧乙烯油基醚(约26摩尔环氧乙烷的加成物)(花王株式会社(花王社)制,EMULGEN E430)的10质量%水溶液。
[0283] PEO-13:聚氧乙烯油基醚(约13摩尔环氧乙烷的加成物)(花王株式会社(花王社)制,EMULGEN E420)的10质量%水溶液。
[0284] SFY:2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇环氧乙烷加成物(环氧乙烷加成摩尔数30)(日信化学工业株式会社(日信化学工業社)制,Surfynol 485)的10质量%水溶液，
[0285] P204:环氧乙烷环氧丙烷聚合物(含有40质量%的环氧乙烷)(日油株式会社(日油社)制,プロノン204)的10%水溶液，
[0286] AM3130:椰油脂肪酸酰胺丙基二甲基氨基乙酸甜菜碱(日文:ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン)的10质量%水溶液、
[0287] AM301:月桂基二甲基氨基乙酸甜菜碱的10质量%水溶液，
[0288] TMAC:三甲基氯化铵(狮王公司(ライオン社)制,ARQUAD 18-63)的10质量%水溶液。
[0289] (介质(C))
[0290] DPG:二丙二醇，
[0291] 水:离子交换水。
[0292] (分子量调整剂)
[0293] nDoSH:正十二烷基硫醇，
[0294] StSH:硬脂酰硫醇。
[0295] (聚合引发剂)
[0296] VA061A:2,2'-偶氮二[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]乙酸盐的10质量%水溶液，
[0297] V-50:2,2'-偶氮二(2-甲基丙脒)·2盐酸盐的10质量%水溶液。
[0298] (添加剂)
[0299] KB1000:有机硅类柔软剂(明成化学工业株式会社(明成化学工業社)制,ハイソフターKB1000)，
[0300] DP9C:封端异氰酸酯(巴辛顿公司(バクセンデン社)制Trixene DP9C/214)，
[0301] TP-10:封端异氰酸酯(明成化学工业株式会社制,メイカネートTP-10)，
[0302] M-3:三聚氰胺树脂(DIC株式会社制,BECKAMINE M-3)，

[0303] ACX:交联催化剂(DIC株式会社制,アクセラレーターACX)。

[0304] <共聚物的制造>

[0305] (共聚物(A))

[0306] [例1]

[0307] 在玻璃制烧杯中添加218g的FMA、3g的HEMA、109g的PEO-13、96g的AM3130、82g的DPG、239g的水、0.3g的StSH,在60℃加温30分钟后,使用均相混合机(日本精机制作所株式会社制,BIO Mixer)进行混合,得到混合液。

[0308] 将所得的混合液的温度保持在60℃的同时用高压乳化机(APV拉尼埃公司(APVラニエ社)制造,ミニラボ)以40MPa进行处理而制得乳化液。将所得的乳化液投入不锈钢制的反应容器中,冷却至40℃以下。加入1.3g的V-50,对气相进行氮气置换后,导入49g的VDC,一边搅拌一边在60℃下进行15小时的聚合反应,得到共聚物(A-1)的乳液。固体成分为36.1质量%。各原料的投入量示于表2中。各单体单元的比例、分子量调整剂的添加量、分子量示于表3中。

[0309] [表2]

[0310]

投入量 (g)	例1
FMA	218
STA	
BeA	
BMA	
MMA	
CHMA	
DOM	
D-BI	
NMAM	
HEMA	3
GMA	
PEO-20	
PEO-13	109
SFY	
P204	
AM3130	96
AM301	
TMAC	
DPG	82
水	239
nDoSH	
SiSH	0.3
乳化液投入 量 g	699.7
VCM	
VDC	49
VA061A	
V-50	1.3
固体成分 (质量%)	36.9
共聚物	A-1

[0311] [表3]

[0312]

单体单元 (质量%)	例
	1
FMA	80
VCM	
VDC	19
STA	
BeA	
BMA	
CHMA	
DOM	
D-BI	
NMAM	
HEMA	1
GMA	
nDoSH	
StSH	0.1
Mn	3.8万
Mw	14万
共聚物	A-1

[0313] (共聚物(B))

[0314] [例2~13]

[0315] 除了将各原料的投入量改为表4所示的量以外,与例1同样地得到了共聚物(B-1)~(B-3)、(B'-4)~(B'-5)、(B-6)~(B-9)、(B'-10)~(B'-12)的乳液。另外,VCM的添加时机与VDC相同。各原料的投入量示于表4中。各单体单元的比例、分子量调整剂的添加量示于表5中。

[0316] [表4]

[0317]

投入量 (g)	例											
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
FMA	4	2	4	115	110	5		4	5	203	47	138
STA										19		127
BeA											158	
BMA			22									
MMA												
CHMA				77	69							
DOM											11	
D-BI	3	2	3			4	3			11		6
NMAM									4			6
HEMA	3	2	3			4	3	3	4		3	
GMA	11	6	11	82	69		11	11				
PEO-20	54		54	110	110	54	54	54	54	85	83	
PEO-13		24										
SFY												83
P204				27	27					25	14	
AM3130				14	14							
AM301		21										
TMAC	16		16			16	16	16	16	25	14	28
DPG	33	18	33	82	82	33	33	33	33	82	83	83
水	587	677	587	290	290	587	587	587	587	304	328	328
nDoSH										2.7	2.8	2.1
SiSH	0.5	0.3	0.5	1.1	1.1	0.5	0.5	0.5	0.5			
乳化液 投入量 g	668.5	704.7	688.5	749.2	723.2	659.5	664.5	665.5	659.5	709.7	696.3	749.3
VCM	81		61		26	90	85	84	90	39	53	
VDC		45										
VA061A	0.5	0.3	0.5	0.8	0.8	0.5	0.5	0.5	0.5	1.3	0.7	0.7
V-50												
固体成分 (质量%)	14.6	8.1	14.6	36.5	36.5	14.6	14.6	14.6	14.6	36.5	36.3	36.2
共聚物	B-1	B-2	B-3	B'-4	B'-5	B-6	B-7	B-8	B-9	B'-10	B'-11	B'-12

[0318] [表5]

[0319]

单体单元 (质量%)	例											
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
FMA	4	4	4	42	40	5		4	4	74	17	50
VCM	80		60		10	88.4	83.4	82.6	89.4	15	20.5	
VDC		80										
STA										7		46
BeA											57.5	
BMA			20									
CHMA				28	25							
DOM											4	
D-BI	3	3	3			3.3	3.1			4		2
NMAM									3.3			2
HEMA	3	3	3			3.3	3.1	3.1	3.3		1	
GMA	10	10	10	30	25		10.4	10.3				
nDoSH										1	1	0.75
StSH	0.5	0.5	0.5	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5			
共聚物	B-1	B-2	B-3	B'-4	B'-5	B-6	B-7	B-8	B-9	B'-10	B'-11	B'-12

[0320] <拒水拒油剂组合物的制备和布帛的处理>

[0321] [例14~17]

[0322] 将表6所示的共聚物(A)的乳液和共聚物(B)的乳液按照表6所示的质量比进行混合,接着用水稀释,将固体成分浓度调整为1.2质量%后,将表6所示的添加剂以各自的浓度达到表6所示的浓度的条件添加,得到拒水拒油剂组合物。

[0323] 通过轧染法(日文:パディング法)将基布(尼龙高密度塔夫绸)浸渍在拒水拒油剂组合物中后,以浸吸量为52质量%的条件进行拧绞。将其在110℃下加热90秒、在170℃下加热60秒,在25℃、湿度60%的房间内调整一晚,制成试验布。

[0324] 将50g的RESAMINE CU-4700(大日精化工工业株式会社制,氨基甲酸酯预聚物)、0.5g的CORONATE HL(日本聚氨酯工业株式会社制)、1.0g的SEIKASEVEN ALT#8000(大日精化工工业株式会社制)、25g的DMF混合,得到涂布液。

[0325] 使用涂布器(RK印刷涂布仪器有限公司(RK Print Coat Instruments Ltd.)),以干燥后的厚度达到40μm的条件,在涂布速度:0.1m/秒、涂布液温度:35℃的条件下,在试验布的里面涂布涂布液。将涂布后的试验布静置1分钟后,在20℃的水中浸渍2分钟,接着在40℃的水中浸渍2分钟,在120℃下干燥60秒,制成带透湿防水膜的试验布。对该试验布进行评价。结果示于表6。

[0326] [表6]

[0327]

		例			
		14	15	16	17
共聚物 (A)	种类	A-1	A-1	A-1	A-1
	(质量%)	100	80	80	80
共聚物 (B)	种类		B-1	B'-5	B'-4
	(质量%)		20	20	20
添加剂 (质量%)	KB1000				
	DP9C	0.5	0.5	0.5	0.5
	TP-10				
	M-3	0.3	0.3	0.3	0.3
	ACX	0.3	0.3	0.3	0.3
拒水性	初期	5	5	5	5
	洗涤20次	4	3+	4	4
	洗涤50次	3++	3+	3++	3++
拒油性	初期	3-	3	3	3
	洗涤20次	2	2+	2+	2+
涂布 适应性	渗透 (ΔL)	0.5	0.5	0.5	0.4
	剥离强度 (N)	6	8	4	<1

[0328] 例14~17是示出在共聚物(A)中添加共聚物(B)而产生的效果的例子。根据例14、15的结果可知,如果在共聚物(A)中添加本发明的范围内的共聚物(B),则透湿防水膜的剥离强度变高。根据例16、17的结果可知,如果在共聚物(A)中添加本发明的范围外的共聚物(B'),则透湿防水膜的剥离强度变低。

[0329] [例18~26]

[0330] 将表7所示的共聚物(A)的乳液和共聚物(B)的乳液按照表7所示的质量比进行混合,接着用水稀释,将固体成分浓度调整为1.2质量%后,将表7所示的添加剂以各自的浓度达到表7所示的浓度的条件添加,得到拒水拒油剂组合物。

[0331] 与例14~17同样地用拒水拒油剂组合物处理基布(尼龙高密度塔夫绸),得到试验布。

[0332] 例18~21与例14~17同样,得到带透湿防水膜的试验布。此外,例22~26中,除了将涂布后的试验布的静置时间改为5分钟以外,与例14~17同样,得到带透湿防水膜的试验布。对该试验布进行评价。结果示于表7。

[0333] [表7]

[0334]

		例								
		18	19	20	21	22	23	24	25	26
共聚物 (A)	种类	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	(质量%)	100	80	80	80	80	80	80	80	80
共聚物 (B)	种类		B'-10	B'-11	B'-12	B-1	B-6	B-7	B-8	B-9
	(质量%)		20	20	20	20	20	20	20	20
添加剂 (质量%)	KB1000	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	DP9C	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	TP-10									
	M-3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	ACX	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
拒水性	初期	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+
	洗涤20次	3	3	3	2+	3	3	3	3+	3+
	洗涤50次	3	2	2	2	3-	3-	3-	3	3
拒油性	初期	3-	3	2	2	3-	3-	3-	3-	3-
	洗涤20次	2-	2-	1	1	2-	2-	2-	1+	1+
涂布 适应性	渗透 (ΔL)	0.9	0.7	1.1	0.7	1.6	1.4	1.2	1.3	1.1
	剥离强度 (N)	3	5	3	2	7	7	7	7	7

[0335] 例18是单独使用了共聚物(A)的例子。

[0336] 例19~21是在共聚物(A)中添加了公知的环境负荷低的拒水拒油剂的例子。根据例18~21的结果可知,在共聚物(A)中即使添加作为公知的拒水拒油剂的共聚物(B'-10)~(B'-12),透湿防水膜的剥离强度也不会得到较大改善。

[0337] 例22~26是示出在共聚物(A)中添加共聚物(B)而产生的效果的例子。根据例22~26的结果可知,如果在共聚物(A)中添加本发明的范围内的共聚物(B),则可观察到因涂布后的静置时间长而产生的影响,涂布液的渗透虽然稍微增加,但透湿防水膜的剥离强度变高。

[0338] [例27~37]

[0339] 将表8~9所示的共聚物(A)的乳液和共聚物(B)的乳液按照表8~9所示的质量比进行混合,接着用水稀释,将固体成分浓度调整为1.2质量%后,将表8~9所示的添加剂以各自的浓度达到表8~9所示的浓度的条件添加,得到拒水拒油剂组合物。

[0340] 与例14~17同样地用拒水拒油剂组合物处理基布(尼龙高密度塔夫绸),得到试验布。

[0341] 除了将干燥后的厚度改为10 μ m、将涂布后的试验布的静置时间改为5分钟以外,与例14~17同样,得到带透湿防水膜的试验布。对该试验布进行评价。结果示于表8~9中。

[0342] [表8]

[0343]

		例							
		27	28	29	30	31	32	33	34
共聚物 (A)	种类	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	(质量%)	100	90	80	70	60	90	80	70
共聚物 (B)	种类		B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	B-2	B-2
	(质量%)		10	20	30	40	10	20	30
添加剂 (质量%)	KB1000	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	DP9C								
	TP-10	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	M-3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	ACX	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
拒水性	初期	4+	5-	5-	4+	4+	4+	4+	5-
	洗涤20次	4	4	4	3+	2	4	4	4
	洗涤50次	3+	3+	3+	3	2	3+	3+	3
拒油性	初期	3-	3-	2+	2+	2	2+	2+	2+
	洗涤20次	2	2+	2	1+	1-	1+	2-	2-
涂布 适应性	渗透 (ΔL)	2.6	2.5	2.5	2.9	3.4	2.1	2.1	2.2
	剥离强度 (N)	3	6	6	6	7	6	5	5

[0344] [表9]

[0345]

		例			
		27	35	36	37
共聚物 (A)	种类	A-1	A-1	A-1	A-1
	(质量%)	100	90	80	70
共聚物 (B)	种类		B-3	B-3	B-3
	(质量%)		10	20	30
添加剂 (质量%)	KB1000	1.5	1.5	1.5	1.5
	DP9C				
	TP-10	0.5	0.5	0.5	0.5
	M-3	0.3	0.3	0.3	0.3
	ACX	0.3	0.3	0.3	0.3
拒水性	初期	4+	5-	5-	4+
	洗涤20次	4	4	3+	3+
	洗涤50次	3+	3+	3	3
拒油性	初期	3-	2+	2+	2
	洗涤20次	2	1+	2	2-
涂布 适应性	渗透 (ΔL)	2.6	2.4	2.4	2.6
	剥离强度 (N)	3	6	5	6

[0346] 例27是单独使用了共聚物(A)的例子。

[0347] 例28~37是改变了共聚物(A)和共聚物(B)的质量比的例子。根据例28~37的结果可知,共聚物(A)的比例在70~90质量%、共聚物(B)的比例在10~30质量%的范围内,若抑制涂布液的渗透,则与透湿防水膜的剥离强度的平衡良好。

[0348] 产业上利用的可能性

[0349] 本发明的拒水拒油剂组合物可用作布帛(纺织物、编织物、无纺布等)、各种纤维制品(衣料物品(运动服、外套、夹克衫、作业用衣料、制服等)、包、工业材料等)等的拒水拒油剂。

[0350] 这里引用2012年8月1日提出申请的日本专利申请2012-171133号的说明书、权利要求书和摘要的全部内容作为本发明的说明书的揭示。