

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92128594

※申請日期：92 年 10 月 15 日

※IPC 分類：C09K3/18

壹、發明名稱：

(中) 拒水拒油劑組成物

(外) 撥水撥油劑組成物

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 旭硝子股份有限公司

(英) ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED

代表人：(中) 1. 石津進也

(英)

地 址：(中) 日本國東京都千代田區有樂町一丁目一二番一號

(英)

國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 5 人)

1. 姓 名：(中) 杉本修一郎

(英) SUGIMOTO, SHUICHIRO

地 址：(中) 日本國神奈川縣橫濱市神奈川區羽沢町一一五〇番地 旭硝子株式
會社內

(英)

2. 姓 名：(中) 島田三奈子

(英) SHIMADA, MINAKO

地 址：(中) 日本國神奈川縣橫濱市神奈川區羽沢町一一五〇番地 旭硝子株式
會社內

(英)

3. 姓 名：(中) 島田豐通

(英) SHIMADA, TOYOMICHI

地 址：(中) 日本國神奈川縣橫濱市神奈川區羽沢町一一五〇番地 旭硝子株式
會社內

(英)

4.姓 名：(中) 關隆司
(英) SEKI, RYUJI
地 址：(中) 日本國神奈川縣横浜市神奈川區羽沢町一一五〇番地 旭硝子株式
会社內
(英)

5.姓 名：(中) 前川隆茂
(英) MAEKAWA, TAKASHIGE
地 址：(中) 日本國神奈川縣橫濱市神奈川區羽澤町一一五〇番地 旭硝子株式
会社內
(英)

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2002/10/15 ; 2002-300325 ☒ 有主張優先權

4.姓 名：(中) 關隆司
(英) SEKI, RYUJI
地 址：(中) 日本國神奈川縣横浜市神奈川區羽沢町一一五〇番地 旭硝子株式
会社内
(英)

5.姓 名：(中) 前川隆茂
(英) MAEKAWA, TAKASHIGE
地 址：(中) 日本國神奈川縣横濱市神奈川區羽澤町一一五〇番地 旭硝子株式
会社内
(英)

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2002/10/15 ; 2002-300325 ☒ 有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關拒水拒油劑組成物。本發明之拒水拒油劑組成物為，既使低溫下加工仍能具有優良之拒水拒油性，又，對因應基材種類而需有的摩擦、洗濯等步驟具有優良耐久性，且可維持初期之拒水拒油性。

【先前技術】

同時使表面具有拒水性及拒油性的技術如，使用具有分子內含聚氟烷基（以下將聚氟烷基稱為 R^f 基）之聚合性單體（以下稱為 R^f 單體）的聚合單位之聚合物，或其與其他單體之共聚物（以下亦統稱為含 R^f 基聚合物）的有機溶液或水性分散液處理物品之技術。

該拒水拒油性係起因於，利用塗布膜之 R^f 基的表面定向，而於表面形成臨界表面張力較低之「低表面能量的表面」。為了使拒水性及拒油性同時存在，需注重表面之 R^f 基定向，又，為了實現 R^f 基之表面定向，聚合物需存在來自 R^f 基之微結晶熔點。因此，均聚物需使用具有來自 R^f 基之微結晶熔點的 R^f 基單體（含結晶性 R^f 基單體）。

以具有上述含結晶性 R^f 基單體之聚合單位的聚合物（以下亦稱為結晶性聚合物）為有效成分之組成物，雖能得到目的之拒水拒油性，但其他實用上之機能仍待改善。

例如，為了提升對洗濯、乾洗、摩擦等步驟之耐久性

，而同時使用含結晶性 R^f 基單體及賦予高硬度之單體或具有交聯反應基之單體，又，使用所得共聚物與被膜強度較高之聚合物的摻混物等。

另外曾檢討將較硬之觸感柔軟化，及低溫處理條件下爲了具有拒水性而降低 R^f 基之熔點。例如，已知之具廣泛鏈長範圍之含全氟烷基（以下將全氟烷基稱爲 R^F 基）單體與含烷基單體之共聚例，及已知之使用同樣含廣泛鏈長範圍之 R^F 基的聚矽氧烷等方法。

又如，添加氟系化合物及特定熔點之蠟的化粧用組成物（例如，參考特開平 7-173025 號公報）；以 R^F 基（甲基）丙烯酸酯及硬脂醯（甲基）丙烯酸酯及其他 2 種單體爲必須成分之 4 元共聚物（例如，參考特開平 10-237133 號公報）；氟系拒水拒油劑及特定鏈長之含 R^F 基醇或含全氟聚醚基醇之組合物（例如，參考特開平 10-81873 號公報）；含胺基聚矽氧烷與含 R^f 基酯化合物之反應物（例如，參考特開平 8-109580 號公報）等已知例。

另外，限定所使用之含 R^f 基單體鏈長的例子如，規定 R^F 基之鏈長分布的丙烯系 7 元共聚物（例如，參考特開昭 62-179517 號公報），但至少需含 40% 之結晶性含 R^f 基單體。

上述已知例所代表的技術領域爲，無損 R^f 原有之拒水性及拒油性下，就其他所要求之機能面改良物性。但，無法根本改良起因於主成分之含 R^f 基的結晶性聚合物之後述缺點。

(3)

爲了得到拒水拒油性，目前之拒水拒油劑所含的含結晶性 R^f 基單體中，需使用來自 R^f 基之微結晶熔點較高（一般爲 70°C 以上）的含結晶性 R^f 基單體。

但，使用含結晶性 R^f 基單體時，會因聚合物整體具有高結晶性，而使被覆該聚合物之加工物品變得非常硬。例如，使用於原本柔軟之羈纖維製品等會損及其柔軟觸感，又，塗布膜既硬且脆，因此，處理物品時的手印、石灰印等易傷害最終製品。

另外，使用拒水拒油劑進行加工之初期雖可具有高拒水拒油性，但，使用中摩擦過程或重覆洗濯過程會極端降低該性能，因此寄望於能安定維持初期性能之拒水拒油劑。又，寄望改善塗布膜表面易有的接著性不足、物品品質降低、割傷等問題。

以結晶性聚合物爲主成分時，爲了得到具有優良拒水拒油性之均勻塗布膜，一般需有塗布後進行微結晶熔點以上之高溫處理，而使聚合物熔解，再冷卻形成被膜之過程。但；該高溫處理會使極細纖維或異型剖面絲等材料所形成之纖維製品產生染色堅牢度降低、觸感硬化、變色等問題，而有損加工物品品質。

目前已知之解決結晶性聚合物問題的技術如，降低聚合物結晶性及使聚合物柔軟化。又，爲了低溫下造膜而使用造膜助劑，及將具有內部可塑效果之支化烷基的聚合性單體與含結晶性 R^f 基單體共聚合之技術。但，此時會破壞部分賦予拒水拒油性用之來自 R^f 基的結晶，而無法得

(4)

到拒水拒油性，且含有被膜強度不足，與基材之密合性不足、耐久性降低等問題。

又，使用以結晶聚合物為有效成分之拒水拒油劑進行加工的表面，含有接著性及觸感難兩立之問題。因此，即使對使用含聚合物之拒水拒油劑進行加工之纖維製品表面，進行賦予各種機能之接著加工，例如，賦予防水性能用薄膜層壓或接縫膠之接著加工，或賦予透濕防水性能用塗覆尿烷或丙烯酸樹脂之接著加工等，仍會因結晶性 R^f 基而阻礙接著性，故難確保充分接著性。使用含結晶性 R^f 基單體與氯乙烯等特定單體之共聚物時雖可改善接著性，但該方法會使纖維觸感更硬，故接著性及觸感難兩立。

另外，近年來重視作業環境及地球環境下，拒水拒油劑需求使用之媒體為，以水為主體之媒體（以下稱為水系媒體）、醇溶劑、稱為弱溶劑之石油系溶劑或氫氟化碳等對臭氧層影響較小的氟系溶劑。但，以先前結晶性聚合物為有效成分之拒水拒油劑就溶解性、分散性等觀點、需使用芳香族、酮系、酯系等強溶劑、氟系溶劑、氫氟化碳等對臭氧層影響較大之氟等溶劑，故無法顧全作業環境及地球環境。

本發明者們針對賦予拒水拒油性之機構詳細檢討後發現，使用以均聚物不具有來自 R^f 基之微結晶熔點，或具較低熔點，且均聚物之玻璃化點為 20°C 以上的先前拒水拒油塗布劑領域所未曾使用之特定 R^f 單體，及具有特定交聯官能基之單體為聚合單位的單體，可得到充分拒水拒

(5)

油性及實用上所需耐久性等功能。其係因促進 R^f 基之表面定向及 R^f 基固定化的相乘效果。

基於上述原理而得之拒水拒油劑為，可以比先前拒水拒油劑更低之溫度形成塗膜，又，所得塗膜柔軟且強韌，對基材具有優良密合性。

因此，可於無先前觸感硬、被膜脆等品質低之問題下，使物品得到拒水拒油性。又，所得物品即使以比先前更低之溫度進行加工，仍能得到充分之防水防油性，且歷經磨損或洗濯等過程，也不會降低性能。

另外，比先前拒水拒油劑可更進一步提升層壓加工、塗布加工時之接著性。又，本發明之共聚物因對醇溶劑、弱溶劑、氫氟化碳等對臭氟層影響較小之氟系溶劑等具有良好溶解性，故就環境、安全面，可使用問題點較少之溶劑為溶劑。

【發明內容】

發明之揭示

本發明係提供，以含有 80 質量%以上下列單體 (a) 之聚合單位及下列單體 (b) 之聚合單位的共聚物為必須成分之拒水拒油劑組成物。

單體 (a)：具有 R^f 基之單體中，單體之均聚物不存在來自 R^f 基之微結晶熔點，或為 55℃ 以下，且均聚物存在玻璃化點，該玻璃化點為 20℃ 以上的具有 R^f 基之單體。

(6)

單體 (b) : 不具 R^f 基而具有能交聯之官能基的單體。

本發明又提供，以含有 30 質量%以上低於 80 質量%的上述單體 (a) 之聚合單位及上述單體 (b) 之聚合單位，且含有下列單體 (c) 聚合單位的共聚物為必須成分之拒水拒油劑組成物。

單體 (c) : 單體 (b) 以外之不具 R^f 基的單體中；對單體 (c) 全量至少含有 50 質量%以上下列單體 (c1) 或下列單體 (c2) 中一種之單體。

單體 (c1) : 均聚物存在微結晶熔點，且該熔點為 30℃ 以上之單體。

單體 (c2) : 單體 (c1) 以外之單體中，單體之均聚物的玻璃化點為 -50℃ 以上 40℃ 以下之單體。

本發明重點之一為，含有均聚物不存在來自 R^f 基之微結晶熔點，或為 55℃ 以下，且均聚物存在玻璃化點，該玻璃化點為 20℃ 以上的具有 R^f 基之單體 (a) 的聚合單位。本發明之另一重點為，含有與單體 (a) 具共聚性，且具有能交聯之官能基的單體 (b) 之聚合單位。

實施發明之最佳形態

本發明中，單體 (a) 為 R^f 單體，又，該單體之均聚物不存在來自 R^f 基之微結晶熔點，或為 55℃ 以下，且均聚物存在玻璃化點，該玻璃化點為 20℃ 以上之具 R^f 基單體。所使用之單體 (a) 可為，2 種以上 R^f 單體之混合物

又，可利用差示熱量測定（JIS-K-7121-1987、K-7122-1987 所記載之 DSC 測定法）確認有無來自 R^f 基之微結晶熔點。該方法為，當微結晶因熔解、凝固而產生之熱量為 3kJ/mol 以下時，判定為不具有含 R^f 基聚合物之微結晶。

另外，可利用補助性廣角或小角 X 線散射法，觀察自我填料時所得之峰值，以確認有無來自 R^f 基之微結晶存在。當聚合物中存在微結晶時，一般觀測而得之特性化填料間隔為 $5\text{\AA}$ 。

R^f 單體係指，具有 R^f 基及聚合性不飽和基之化合物。該 R^f 基為，烷基之部分或全部氫原子受氟原子取代之基，其碳數較佳為 1 至 20，更佳為 1 至 12。 R^f 基較佳為，烷基中至少 20 至 80% 的氫原子受氧原子取代之基。又，殘餘之部分或全部氫原子可受氯原子取代。該 R^f 基可為直鏈狀或支鏈狀，且支鏈狀時較佳為，遠離鍵結手之末端或附近具有短支鏈。

上述較佳之 R^f 基中，又以 $F(CF_2)_h$ （ h 為 1 至 20 之整數）所示直鏈狀 R^f 基，或 $C_jF_{2i+1}(CM^1M^2CM^3M^4)_4$ （ M^1 、 M^2 、 M^3 、及 M^4 各自獨立為氫原子、氟原子或氯原子，且其中一個為氟原子， j 及 i 各自為 1 以上之整數，且符合 $20 \geq (j+2 \times i) \geq 6$ ）所示之基為佳，特佳為碳數 6 以下之 R^f 基。

因 R^f 基的碳數較少之物的均聚物不易出現來自 R^f 基

(8)

之微結晶，且共聚物可形成柔軟之被膜而為佳。又， R^f 基可為，具有 1 個以上碳-碳不飽和雙鍵等不飽和基之鏈狀聚氟烴基。

具體之 R^f 基如下列所示，但非限於該例。

$F(CF_2)_4-$ 、 $F(CF_2)_5-$ 、 $F(CF_2)_6-$ 、 $(CF_3)_2CF(CF_2)_2-$ 、
 $H(CF_2)_6-$ 、 HCF_2CF_2- 、 $Cl(CF_2)_4-$ 、 $F(CF_2)_4(CH_2CF_2)_3-$ 、
 $F(CF_2)_5(CH_2CF_2)_3-$ 、 $F(CF_2)_4(CFC_1CF_2)_2-$ 、
 $CF_3CF=CF CF_2CF=CF-$ 、 $CF_3CF_2C(CF_3)-CF(CF_3)(CF_2CF_3)$ 、
 $C_kF_{2k+1}O[CF(CF_3)CF_2O]_e-CF(CF_3)-$ 、
 $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_e(CF_2)_k-$ (k 為 3 至 6 之整數， e 為 0 至 3 之整數)。

R^f 基與聚合性不飽和基可以單鍵鍵結，或介有 2 價有機基鍵結。該 2 價有機基較佳為，含伸烷基之基。該伸烷基可為直鏈或具有支鏈之基，且 2 價有機基可含有 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CD^1=CD^2-$ (D^1 及 D^2 各自獨立為氫原子或甲基) 等，2 價有機基又以伸烷基為佳。

上述 2 價有機基較佳為 $-R^M-Q-R^N$ 所示之基 (R^M 及 R^N 各自獨立為單鍵，可含 1 個以上氧原子之碳數 1 至 22 的飽和或不飽和烴基， Q 為單鍵、 $-OCONH-$ 、 $-CONH-$ 、 $-SO_2NH-$ 或 $-NHCONH-$)。

2 價有機基之具體例較佳如， $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2)_{11}-$ 、 $-CH_2CH_2CH(CH_3)-$ 、 $-CH=CHCH_2-$ 、 $-(CH_2CHR^2O)_pCH_2CH_2-$ (p 為 1 至 10 之整數、 R^2 為氫原子或甲基) 、 $-C_2H_4OCONHC_2H_4-$ 、 $-C_2H_4OCOOC_2H_4-$ 、

COOC₂H₄-等。

聚合性不飽和基較佳為乙烯性聚合性不飽和基，即，烯烴類殘基、乙烯醚類殘基、乙烯酯類殘基、（甲基）丙烯酸酯類殘基、馬來酸酯類殘基、富馬酸酯類殘基等。該烯烴類殘基係指 $-\text{CR}=\text{CH}_2$ ，乙烯酯類殘基係指 $-\text{COOCR}=\text{CH}_2$ ，乙烯醚類殘基係指 $-\text{OCR}=\text{CH}_2$ ，（甲基）丙烯酸酯類殘基係指 $-\text{OCOCR}=\text{CH}_2$ ，馬來酸或富馬酸酯類殘基係指 $-\text{OCOCH}=\text{CHCOO}-$ 所示之基。其他如， $-\text{OCH}_2-\varnothing-\text{CR}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{OCH}=\text{CH}_2$ 等（ $\varnothing$ 為伸苯基）。

但，為了不妨礙聚合性，上述 R 較佳為氫原子、鹵原子（氟原子、氯原子等）或碳數 1 至 3 之短鏈狀烷基（特佳為甲基）。又，考量共聚物之聚合性下，X 較佳為（甲基）丙烯酸酯類殘基、馬來酸或富馬酸酯類殘基，就對溶劑之溶解性或乳化聚合之容易性等觀點，特佳為（甲基）丙烯酸酯類殘基，最佳為甲基丙烯酸酯殘基。

單體（a）較佳為 $(\text{Z}-\text{Y})_n\text{X}$ 所示之化合物。式中，Z 為碳數 6 以下之 R^{F} 基，n 為 1 或 2，又，n 為 2 時， $(\text{Z}-\text{Y})$ 可相同或相異，n 為 1 時，X 為 $-\text{CR}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{COOCR}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{OCOCR}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{OCH}_2-\varnothing-\text{CR}=\text{CH}_2$ 或 $-\text{OCH}=\text{CH}_2$ ，n 為 2 時，X 為 $=\text{CH}(\text{CH}_2)_m\text{CR}=\text{CH}_2$ 、 $=\text{CH}(\text{CH}_2)_m\text{COOCR}=\text{CH}_2$ 、 $=\text{CH}(\text{CH}_2)_m\text{OCOCR}=\text{CH}_2$ 或 $-\text{OCOCH}=\text{CHCOO}-$ （R 為氫原子、甲基或鹵原子、 $\varnothing$ 為伸苯基，m 為 0 至 4 之整數）。Y 為 2 價有機基或單鍵。

就與其他單體之聚合性，所形成之被膜柔軟性、對基

(10)

材之接著性、對溶劑之溶解性、乳化聚合之容易性等觀點，單體 (a) 較佳為，具有 R^f 基之 (甲基) 丙烯酸酯，更佳為具有 R^f 基之甲基丙烯酸酯。該單體 (a) 可為各種單體，又，可使用已知之單體。

R^f 基為 R^F 基，且 Y 為 $-(CH_2)-$ 、 $-(CH_2CH_2)-$ 或 $-(CH_2)_3-$ 之 (甲基) 丙烯酸酯時，當 R^F 基之碳數為 7 以上時，會使微結晶之熔點高於 $55^\circ C$ ，而難得到目的機能，因此不納入本發明所使用之單體 (a) 中。此時， R^f 基較佳為，碳數 6 以下之 R^F 基，最佳為碳數 4 至 6 之直鏈狀 R^F 基。

Y 為 $-CH_2CH_2CH(CH_3)-$ 或 $-CH=CH-CH_2-$ ，且 X 為 (甲基) 丙烯酸酯時， R^f 基之碳數較佳為 1 至 10，更佳為 4 至 9。

本發明之單體 (b) 為，不具 R^f 基而具有能交聯之官能基的單體。該能交聯之官能基較佳為，具有共鍵、離子鍵或氫鍵中任何一個以上之鍵結，或利用該鍵之相互作用可形成交聯構造的官能基。

單體 (b) 之官能基較佳如，異氰酸酯基、封端基異氰酸酯基、烷氧基矽烷基、胺基、烷氧基甲基醯胺基、矽烷醇基、胺基、醯胺基、環氧基、羥基、噁唑啉基、羧基、鏈烯基、磺酸基等。特佳如，封端基異氰酸酯基、烷氧基矽烷基或胺基。

單體 (b) 較佳為，(甲基) 丙烯酸酯類、乙烯醚類或乙烯酯類。單體 (b) 可為 2 種以上之混合物。單體 (b)

）又以下列化合物爲佳。

2-異氰酸根合乙基（甲基）丙烯酸酯、3-異氰酸根合丙基（甲基）丙烯酸酯、4-異氰酸根合丁基（甲基）丙烯酸酯、2-異氰酸根合乙基（甲基）丙烯酸酯之 2-丁酮肟加成物、2-異氰酸根合乙基（甲基）丙烯酸酯吡啶加成物、2-異氰酸根合乙基（甲基）丙烯酸酯之 3,5-二甲基吡啶加成物、2-異氰酸根合乙基（甲基）丙烯酸酯之 3-甲基吡啶加成物、2-異氰酸根合乙基（甲基）丙烯酸酯之 ϵ -己內醯胺加成物、3-異氰酸根合丙基（甲基）丙烯酸酯之 2-丁酮肟加成物、3-異氰酸根合丙基（甲基）丙烯酸酯之吡啶加成物。

3-異氰酸根合丙基（甲基）丙烯酸酯之 3,5-二甲基吡啶加成物、3-異氰酸根合丙基（甲基）丙烯酸酯之 3-甲基吡啶加成物、3-異氰酸根合丙基（甲基）丙烯酸酯之 ϵ -己內醯胺加成物、4-異氰酸根合丁基（甲基）丙烯酸酯之 2-丁酮肟加成物、4-異氰酸根合丁基（甲基）丙烯酸酯之吡啶加成物、4-異氰酸根合丁基（甲基）丙烯酸酯之 3,5-二甲基吡啶加成物、4-異氰酸根合丁基（甲基）丙烯酸酯之 3-甲基吡啶加成物、4-異氰酸根合丁基（甲基）丙烯酸酯之 ϵ -己內醯胺加成物。

甲氧基甲基（甲基）丙烯醯胺、乙氧基甲基（甲基）丙烯醯胺、丁氧基甲基（甲基）丙烯醯胺、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、三甲氧基乙烯基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、二甲基胺基乙基（甲基）丙烯醯胺、二乙基

胺基乙基（甲基）丙烯酸酯、二甲基胺基丙基（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯酸鹽嗎啉、（甲基）丙烯酸鹽氧基乙基三甲基銨氯化物、（甲基）丙烯酸鹽氧基丙基三甲基銨氯化物、（甲基）丙烯酸鹽胺乙基三甲基銨氯化物、（甲基）丙烯酸鹽胺丙基三甲基銨氯化物。

十一丁基（甲基）丙烯酸鹽胺磺酸、（甲基）丙烯酸鹽胺、N-甲基（甲基）丙烯酸鹽胺、N-羥甲基（甲基）丙烯酸鹽胺、二丙酮（甲基）丙烯酸鹽胺、環氧丙基（甲基）丙烯酸酯、2-羥基乙基（甲基）丙烯酸酯、2-羥基丙基（甲基）丙烯酸酯、4-羥基丁基（甲基）丙烯酸酯、3-氯-2-羥基丙基甲基丙烯酸酯、聚氧化烷二醇單（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯酸、2-（甲基）丙烯酸鹽氧基乙基琥珀酸、2-（甲基）丙烯酸鹽氧基六氫酞酸、2-（甲基）丙烯酸鹽氧基乙基酸性磷酸酯、烯丙基（甲基）丙烯酸酯、2-乙烯基-2-噁唑啉、2-乙烯基-4-甲基-（2-乙烯基噁唑啉）。

本發明之單體（c）為，單體（b）以外之不具 R^f 基的單體中，對單體（c）含有 50 質量%以上 1）均聚物存在微結晶熔點，且該熔點為 30℃ 以上之單體（c1），或 2）單體（c1）以外之單體，且該單體之均聚物的玻璃化點為 -50℃ 以上 40℃ 以下的單體（c2）中至少 1 種之單體。又，單體（c）可為 2 種以上之混合物。

單體（c1）之均聚物之微結晶熔點係指，來自該均聚物之烷基等有機基的微結晶熔點。又，可利用差示熱量測定（JIS-k-7121-1987、k-7122-1987 所記載之 DSC 測定）

確認有無來自該有機基之微結晶熔點。該方法為，當微結晶因熔解、凝固而產生之熱量為 3kJ/mol 以下時，判定為均聚物不含微結晶。

單體 (c1) 較佳如，(甲基)丙烯酸酯類、乙烯酯類或乙烯醚類。又，單體 (c1) 較佳為，具有碳數 14 以上之羥基的單體，更佳為具有碳數 16 至 40 之飽和烴基的單體，特佳為具有碳數 16 至 40 之烷基的 (甲基)丙烯酸酯。單體 (c1) 又以硬脂醯 (甲基)丙烯酸酯，山箭 (甲基)丙烯酸酯為佳。特別是含有單體 (c1) 之聚合單位的共聚物可使纖維具有優良之拒水拒油性。

單體 (c) 較佳為，具有良好造膜性，且可得均勻共聚物溶液或分散液之單體。特別是含有單體 (c2) 之聚合單位的共聚物可使紙類具有優良之拒水拒油性。單體 (c2) 較佳如，甲基丙烯酸酯、乙基丙烯酸酯、丙基丙烯酸酯、丁基甲基丙烯酸酯、環己基丙烯酸酯、2-乙基己基 (甲基)丙烯酸酯、N-己基 (甲基)丙烯酸酯、環己基丙烯酸酯、乙酸乙烯、丙烯乙烯或氯化亞乙烯，更佳如，甲基丙烯酸酯、丁基甲基丙烯酸酯、2-乙基己基甲基丙烯酸酯、乙酸乙烯、氯化亞乙烯。

單體 (c) 中，除了單體 (c1) 及單體 (c2) 以外，可含有其他單體 (c3)，該其他單體 (c3) 如下列所示單體。

丁烯、異戊二烯、丁二烯、乙烯、丙烯、乙烯基乙烯、戊烯、乙基-2-丙烯、丁基乙烯、環己基丙基乙烯、癸

基 乙 烯、十 二 基 乙 烯、己 烯、異 己 基 乙 烯、新 戊 基 乙 烯、
 (1,2-二 乙 氧 基 羰 基) 乙 烯、(1,2-二 丙 氧 基 羰 基) 乙 烯
 、甲 氧 基 乙 烯、乙 氧 基 乙 烯、丁 氧 基 乙 烯、2-甲 氧 基 丙 烯
 、戊 基 氧 基 乙 烯、環 戊 醯 氧 基 乙 烯、環 戊 基 乙 醯 氧 基 乙 烯
 、苯 乙 烯、 α -甲 基 苯 乙 烯、p-甲 基 苯 乙 烯、己 基 苯 乙 烯
 、辛 基 苯 乙 烯、壬 基 苯 乙 烯、氯 丁 二 烯、氯 乙 烯、氟 化 亞
 乙 烯。

N，N-二 甲 基 (甲 基) 丙 烯 醯 胺、乙 烯 基 烷 基 醚、鹵
 化 烷 基 乙 烯 醚、乙 烯 基 烷 基 酮、丁 基 丙 烯 酸 酯、丙 基 甲 基
 丙 烯 酸 酯、環 己 基 甲 基 丙 烯 酸 酯、苄 基 (甲 基) 丙 烯 酸 酯
 、辛 基 (甲 基) 丙 烯 酸 酯、癸 基 甲 基 丙 烯 酸 酯、十 二 基 丙
 烯 酸 酯、環 十 二 基 丙 烯 酸 酯、月 桂 基 (甲 基) 丙 烯 酸 酯、
 3-乙 氧 基 丙 基 丙 烯 酸 酯、甲 氧 基 -丁 基 丙 烯 酸 酯、2-乙 基 丁
 基 丙 烯 酸 酯、1,3-二 甲 基 丁 基 丙 烯 酸 酯、2-甲 基 戊 基 丙 烯
 酸 酯、氮 雜 環 丙 基 乙 基 (甲 基) 丙 烯 酸 酯、2-乙 基 己 基 聚
 環 氧 化 烯 烴 (甲 基) 丙 烯 酸 酯、聚 氧 化 烯 烴 二 (甲 基) 丙
 烯 酸 酯。

巴 豆 酸 烷 基 酯、馬 來 酸 烷 基 酯、富 馬 酸 烷 基 酯、檸 康
 酸 烷 基 酯、中 康 酸 烷 基 酯、三 烯 丙 基 氰 尿 酸 酯、乙 酸 烯 丙
 酯、N-乙 烯 基 吡 啶、馬 來 醯 亞 胺、N-甲 基 馬 來 醯 亞 胺、支
 鏈 具 有 聚 矽 氧 烷 之 (甲 基) 丙 烯 酸 酯、具 有 尿 烷 鏈 之 (甲
 基) 丙 烯 酸 酯，具 有 末 端 為 碳 數 1 至 4 之 烷 基 的 聚 氧 化 烯
 烴 鏈 之 (甲 基) 丙 烯 酸 酯、伸 烷 基 二 (甲 基) 丙 烯 酸 酯 等

。

其他單體（c3）特佳為，氯乙烯、2官能性之聚環氧乙烷二（甲基）丙烯酸酯、乙二醇二（甲基）丙烯酸酯。該其他單體（c3）可改良組成物對基材之密合性，及改良被膜強度，共聚物中，其他單位（c3）之聚合單位對共聚物的比率較佳為低於20質量%。

本發明之共聚物為，含有80質量%以上的單體（a）之聚合單位及單體（b）之聚合單位的共聚物時，單體（a）之聚合單位/單體（b）之聚合單位的質量比率較佳為70.0至99.9/0.1至30.0，更佳為70至99.5/0.5至25。該範圍組成而得的拒水拒油劑組成物具有優良之拒水拒油性及耐久性，且可於充分維持被膜柔軟性下，對基材具有優良密合性。該共聚物較佳為，另含有上述單體（c）之聚合單位的共聚物。共聚物中，單體（c）之聚合單位的比率較佳為1至20質量%，更佳為1至15質量%。含有單體（c）之聚合單位時，可具有更優良之拒水性、拒油性、耐久性及柔軟性。

又，本發明之共聚物，含有30質量%以上低於80質量%的單體（a）之聚合單位及單體（b）之聚合單位，且含有單體（c）之聚合單位的共聚物時，單體（a）之聚合單位/單體（b）之聚合單位/單體（c）之聚合單位的質量比較佳為1.0至78.8/0.1至30.0/1.0至50，更佳為60.0至78.8/0.1至20.0/1.0至40.0。該範圍組成而得的拒水拒油劑組成物具有優良之拒水拒油性及耐久性，又，可於充分維持被膜柔軟性下，對基材具有優良密合性及保持硬度，

且具有良好觸感。該共聚物中，單體（a）之聚合單位、單體（b）之聚合單位及單體（c）之聚合單位的合計量較佳為 80 質量%以上。

本發明中，所使用之共聚物為，含有 80 質量%以上單體（a）之聚合單位及單體（b）之聚合單位時，可得拒水拒油性能，又，所使用之共聚物為，含有 30 質量%以上低於 80 質量%的單體（a）之聚合單位及單體（b）之聚合單位，且對單體（c）全量含有 50 質量%以上之單體（c1）或單體（c2）中至少一種之單體（c）的聚合單位時，可發揮拒水拒油性能。

本發明之共聚物較佳為，實質由單體（a）之聚合單位及單體（b）之聚合單位所形成的共聚物。又，本發明之共聚物較佳為，實質由單體（a）之聚合單位、單體（b）之聚合單位及單體（c）之聚合單位所形成的共聚物。本發明又以該共聚物中，單體（c）聚合單位的比率為 10 質量%以上 30 質量%以下為佳。

本發明之拒水拒油劑組成物中，共聚物之含量較佳為 1 至 40 質量%，更佳為 5 至 35 質量%，特佳為 10 至 30 質量%。

本發明之拒水拒油劑組成物較佳為含有媒體。該媒體較佳如，水、醇、二元醇、二元醇醚、鹵化合物、烴、酮、酯、醚、氮化合物、硫化合物、無機溶劑、有機酸等，又，就溶解性，處理容易性等觀點更佳為，水、乙醇、二醇、二元醚醚及二元醇酯群中所選出 1 種以上之媒體。下

面為較佳之媒體具體例。

較佳之醇如，甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基丙醇、1,1-二甲基乙醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、1,1-二甲基丙醇、3-甲基-2-丁醇、1,2-二甲基丙醇、1-己醇、2-甲基-1-戊醇、4-甲基-2-戊醇、2-乙基-1-丁醇、1-庚醇、2-庚醇、3-庚醇等。

較佳之二元醇、二元醇醚如，乙二醇、乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、乙二醇單丁基醚、乙二醇單甲基醚乙酸酯、乙二醇單乙基醚乙酸酯或乙二醇單丁基醚乙酸酯，較佳之丙二醇、二元醇醚如，丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、丙二醇二甲基醚、二丙二醇、二丙二醇單甲基醚、二丙二醇二甲基醚、二丙二醇單乙基醚、三丙二醇、三丙二醇單甲基醚、聚丙二醇、己二醇等。

較佳之鹵化合物如，鹵化烴、鹵化醚等。鹵化烴如，氫氯氟化碳、氫氟化碳、氫溴化碳等。較佳之氫氯氟化碳如， $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ 、 $\text{CHCl}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CHClFCF}_2\text{CClF}$ 等。

較佳之氫氟化碳如， $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CHF}_2\text{CHFCH}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CHF}_2\text{CHFCH}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHFCH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{CHFCH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、

$\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、
 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CHF}_2\text{CHF}\text{CF}_2\text{CHFCHF}_2$ 、
 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHFCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、
 $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{F}$ 、
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ 、
 $\text{CF}_3\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CHFCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CF}_3$ 、
 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 CH_2CF_3 、
 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 等。

較佳之氫溴化碳如， CH_2Br_2 、 $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{CH}_3$ 、
 $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{BrCHBrCH}_3$ 等，較佳之鹵化醚如，氫氟
 醚等，較佳之氫氟醚如，分離型氫氟醚、非分離型氫氟醚
 等。分離型氫氟醚為，介有醚性氧原子鍵結全氟烷基或全
 氟伸烷基及烷基或伸烷基之化合物。非分離型氫氟醚為，
 含有部分氟化烷基或伸烷基之氫氟醚。

較佳之分離型氫氟醚如， $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$ 、
 $(\text{CF}_3)_2\text{CFOCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$ 、
 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}\text{CF}_2\text{OCH}_3$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{COCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、
 $(\text{CF}_3)\text{CF}\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$ 、
 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCH}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、
 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、
 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{OCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、
 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCH}_3$ 等。

較佳之非分離型氫氟醚如， $\text{CHF}_2\text{OCF}_2\text{OCHF}_2$ 、

$\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{OCHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CHF}_2$ 、
 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCHF}_2$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CHF}_2$ 、
 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$ 、
 $\text{HF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$
 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ 、
 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ 、
 $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{CH}_2\text{OCHF}_2$ 、
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CHCF}_2\text{OCH}_3$ 、
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ 、
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{OCHF}_2$ 、
 $\text{CHF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCHF}_2$ 、 $\text{CHF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCHF}_2$ 、
 $\text{CHF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCHF}_2$ 等。

較佳之烴如，脂肪族烴、脂環式烴、芳香族烴等。較佳之脂肪族烴如，戊烷、2-甲基丁烷、3-甲基戊烷、己烷、2,2-二甲基丁烷、2,3-二甲基丁烷、庚烷、辛烷、2,2,4-三甲基戊烷、2,2,3-三甲基己烷、癸烷、十一烷、十二烷、2,2,4,6,6-五甲基庚烷、十三烷、十四烷、十六烷等。

較佳之脂環式烴如，環戊烷、甲基環戊烷、環己烷、甲基環己烷、乙基環己烷等。較佳之芳香族烴如，苯、甲苯、二甲苯等。較佳之酮如，丙酮、甲基乙基酮、2-戊酮、3-庚酮、2-己酮、甲基異丁基酮等。

較佳之酯如，乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酸甲酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸戊酯等，較佳之醚如，二異丙基醚、二噁烷、四氫呋喃等。

較佳之氮化合物如，吡啶、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮等。較佳之硫化合物如，二甲基亞碲、環丁碲等。較佳之無機溶劑如二氧化碳。較佳之有機酸如，乙酸、丙酸、蘋果酸、乳酸等。

本發明所使用之媒體可為，2種以上混合使用，又，2種以上混合時較佳為，與水混合。使用混合媒體時，易控制共聚物之溶解性及分散性，且加工時易控制對基材之浸透性、濕潤性、溶劑乾燥速度等而為佳。拒水拒油劑組成物中媒體之含量較佳為60至95質量%，更佳為70至90質量%。

為了使共聚物易分散於媒體中，本發明之拒水拒油劑組成物較佳為，含有表面活性劑（S）。

所使用之表面活性劑（S）可為，烴系或氟系表面活性劑，又，陰離子性、非離子性、陽離子性或兩性表面活性劑。就分散安定性之觀點，又以非離子表面活性劑為佳，特佳為併用非離子性表面活性劑及其他離子性表面活性劑。該併用之表面活性劑較佳為，陽離子性表面活性劑或兩性表面活性劑。最佳為併用非離子性表面活性劑及陽離子性表面活性劑。併用非離子表面活性劑及陽離子性表面活性劑時，因可減少親水性而對基材具有優良拒水拒油性。

非離子性表面活性劑較佳為，下列表面活性劑 S^1 至 S^6 群中所選出1種以上之非離子性表面活性劑。

表面活性劑 S^1 ：聚氧化烯烴單烷基醚、聚氧化烯烴單

鏈烯基醚、聚氧化烯烴單烷烴多烯基醚或聚氧化烯烴單聚氟烷基醚。

表面活性劑 S^2 ：由分子中具有 1 個以上碳-碳三鍵及 1 個以上羥基之化合物所形成的非離子性表面活性劑。

表面活性劑 S^3 ：由連續連結 2 個以上環氧乙烷之聚環氧乙烷鏈（以下稱為 POE），及連續連結 2 個以上碳數 3 以上之氧化烯烴的鏈連結而成，且兩末端為羥基之化合物所形成的非離子性表面活性劑。

表面活性劑 S^4 ：分子中具有氧化胺部分之非離子性表面活性劑。

表面活性劑 S^5 ：由聚環氧乙烷單（取代苯基）醚之縮合物或聚環氧烷單（取代苯基）醚所形成的非離子性表面活性劑。

表面活性劑 S^6 ：由聚醇之脂肪酸酯所形成的非離子性表面活性劑。

表面活性劑 S^1 之烷基、鏈烯基、烷烴多烯基或聚氟烷基（以下稱為 R^s 基）較佳為碳數 4 至 26。 R^s 基可為直鏈狀或支鏈狀。支鏈構造較佳為，2 級烷基、2 級鏈烯基或 2 級烷烴多烯基。又，部分或全部氫原子可受氟原子取代。

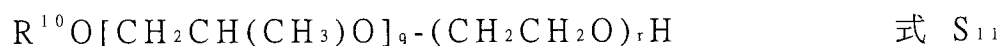
上述 R^s 基之具體例如，辛基、十二基、十四基、十六基、十八基、十六基、山箭基（二十二基）及油烯基（9-十八烯基）、十七基氟辛基、十三基氟己基、1H,1H,2H,2H-十三基氟辛基、1H,1H,2H,2H-九氟己基等。

(22)

較佳之表面活性劑 S^1 如，聚氧化烯烴單烷基醚、聚氧化烯烴單鏈烯基醚、聚氧化烯烴單聚氟烷基醚。 R^1 可單獨使或 2 種以上併用。

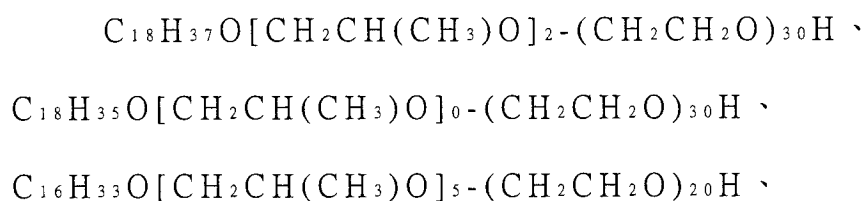
表面活性劑 S^1 之聚氧化烯烴鏈（以下稱為 POA）較佳為，連結 2 個以上 POE 及/或聚環氧丙烷鏈（以下稱為 POP）之鏈。POA 可單獨使用或 2 種以上併用。又，由 2 種所形成時，其連結方式較佳為嵌段狀。

表面活性劑 S^1 更佳為，下列式 S^{11} 所示化合物。

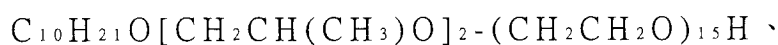
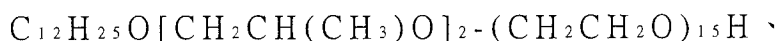


式中， R^{10} 為碳數 8 以上之烷基或碳數 8 以上之鏈烯基， s 為 5 至 50 之整數， q 為 0 或 1 至 20 之整數。 q 及 r 為 2 以上時，式 S^{11} 中 POE 及 POP 之連結方式較佳為嵌段狀。 R^{10} 較佳為直鏈構造或支鏈構造， r 較佳為 10 至 30 之整數， q 較佳為 0 或 1 至 10 之整數。 r 為 4 以下或 q 為 21 以上時對水為難溶性，因此無法均勻溶解於水系媒體中，而降低拒水拒油劑組成物對被處理物之滲透效果。又， r 為 51 以上時會提高親水性，而降低拒水性。

式 S^{11} 所示化合物之具體例如下列所示化合物。但，POE 與 POP 係以嵌段狀連結。

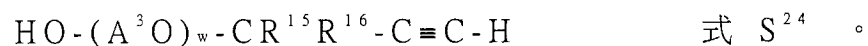
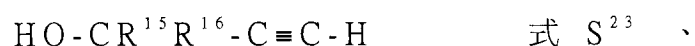
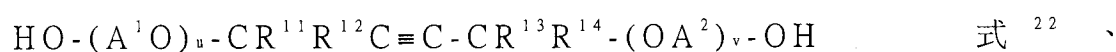
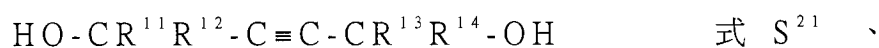


(23)



表面活性劑 S^2 較佳為，分子中具有 1 個碳-碳三鍵及 1 個或 2 個羥基之化合物的非離子性表面活性劑。又，表面活性劑 S^2 之分子中可具有 POA。該 POA 可為，無規狀連結 POE、POP、POE 及 POP 之鏈或嵌段狀連結 POE 及 POP 之鏈。

表面活性劑 S^2 之具體例較佳為，下列式 S^{21} 、式 S^{22} 、式 S^{23} 或式 S^{24} 所示化合物。



式中， A^1 、 A^2 及 A^3 各自獨立為伸烷基， u 及 v 各自為 0 以上之整數，且 $(u+v)$ 為 1 以上之整數， w 為 1 以上之整數。 u 、 v 或 w 各自為 2 以上時， A^1 、 A^2 及 A^3 可單獨使用或 2 種以上併用。

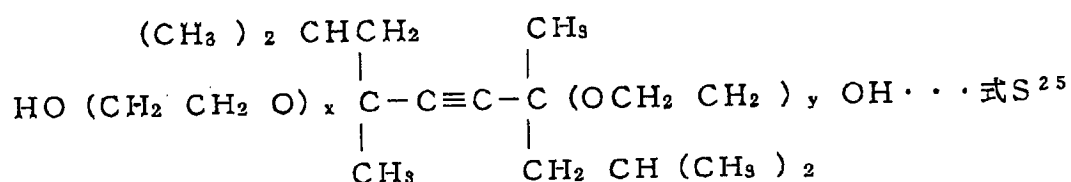
R^{11} 至 R^{16} 各自獨立為氫原子或烷基。烷基較佳為碳數

(24)

1 至 12 之烷基，更佳為碳數 1 至 4 之烷基。具體例如，甲基、乙基、丙基、丁基及異丁基等。

POA 較佳為，含有 POE、POP 或 POE 及 POP 之鏈，POA 之重覆單位數較佳為 1 至 50。

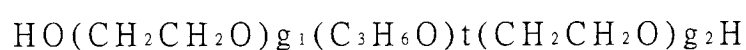
表面活性劑 S^2 較佳為，下列式 S^{25} 所示非離子性表面活性劑。式中， x 及 y 各自為 0 或 1 至 100 之整數。 S^{25} 所示非離子性表面活性劑可單獨使用或 2 種以上併用。



式 S^{25} 之非離子性表面活性劑較佳為， x 及 y 為 0，且 x 及 y 之和平均為 1 至 4 或 x 及 y 之和平均為 10 至 30 的非離子性表面活性劑。

表面活性劑 S^3 中碳數 3 以上之 POA 較佳為，聚氧化四甲烯鏈（以下稱為 POT）及 / 或 POP。

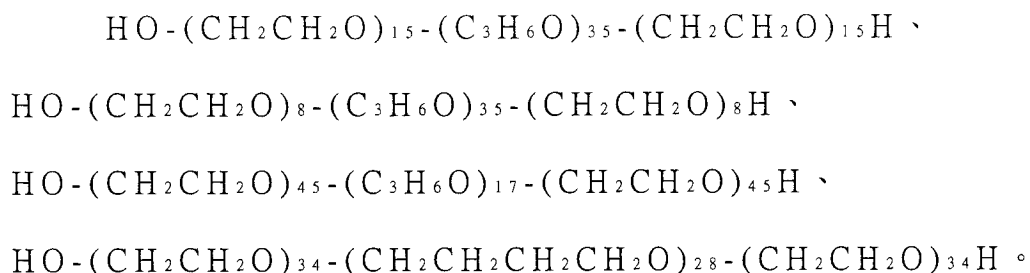
表面活性劑 S^3 較佳為，下列式 S^{31} 或 S^{32} 所示非離子性表面活性劑。式中， g^1 為 0 或 1 至 200 之整數， t 為 2 至 100 之整數， g^2 為 0 或 1 至 200 之整數。又， g^1 為 0 時， g^2 為 2 以上之整數， g^2 為 0 時， g^1 為 2 以上之整數。 $\text{-C}_3\text{H}_6\text{O-}$ 單位可混合存在 $\text{-CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{-}$ 、 $\text{-CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)-}$ 、 $\text{-CH(CH}_3\text{)CH}_2$ 及 $\text{-CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)-}$ 。POA 為嵌段狀。

式 S^{31} 、

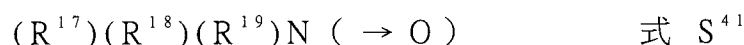
(25)



表面活性劑 S^3 之具體例如下列所示化合物。

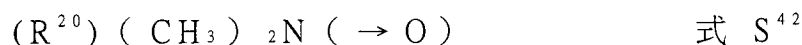


表面活性劑 S^4 較佳為，下列 $S^{4.2}$ 所示非離子性表面活性劑。



式中， R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 各自獨立為 1 價烴基。本發明中，將具有氧化胺（ $\text{N} \rightarrow \text{O}$ ）之表面活性劑納入非離子性表面活性劑。表面活性劑 S^4 可單獨使用或 2 種以上併用。

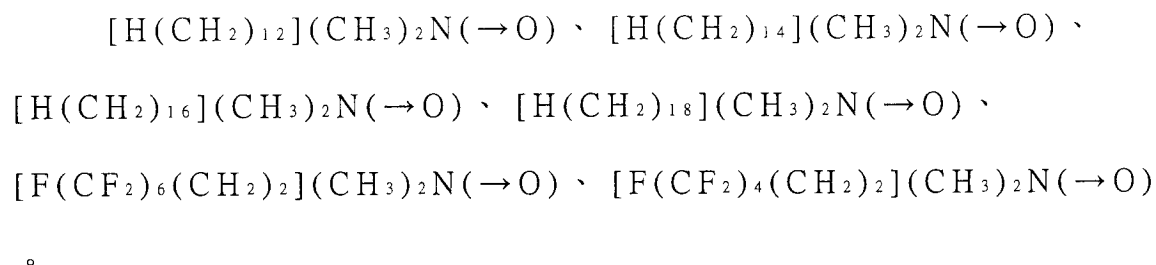
就聚合物之分散安定性，表面活性劑 S^4 較佳為，下列式 $S^{4.2}$ 所示非離子性表面活性劑。



R^{20} 為碳數 6 至 22 之烷基、碳數 6 至 22 之鏈烯基、鍵結烷基（碳數 6 至 22）之苯基、鍵結鏈烯基（碳數 6 至 22）之苯基、碳數 6 至 13 之氟烷基，又以碳數 8 至 22 之烷基、碳數 8 至 22 之鏈烯基或碳數 4 至 9 之聚氟烷基

爲佳。

式 $S^{4.2}$ 所示非離子性表面活性劑之具體例如下列所示化合物。



表面活性劑 S^5 之取代苯基較佳爲，受 1 價烴基取代之苯基，更佳爲受烷基、鏈烯基或苯乙烯基取代之苯基。

表面活性劑 S^5 較佳如，聚環氧乙烷單（烷基苯基）醚之縮合物、聚環氧乙烷單（鏈烯基苯基）醚之縮合物、聚環氧乙烷單（烷基苯基）醚、聚環氧乙烷單（鏈烯基苯基）醚或聚環氧乙烷〔（烷基）（苯乙烯）苯基〕醚。

聚環氧乙烷單（取代苯基）醚之縮合物或聚環氧乙烷單（取代苯基）醚之具體例如，聚環氧乙烷單（壬基苯基）醚之甲醛縮合物、聚環氧乙烷單（壬基苯基）醚、聚環氧乙烷單（辛基苯基）醚、聚環氧乙烷單（油基苯基）醚、聚環氧乙烷〔（壬基）（苯乙烯）苯基〕醚、聚環氧乙烷單〔（油基）（苯乙烯）苯基〕醚等。

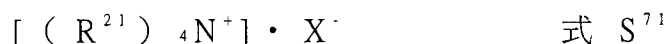
表面活性劑 S^6 之聚醇如，甘油、山梨糖醇酐、山梨糖醇、聚甘油、聚乙二醇、聚氧化乙二醇醚、聚環氧乙烷山梨糖醇酐醚、聚環氧乙烷山梨糖醇醚。

表面活性劑 S^6 如，硬脂酸與聚乙二醇之 1：1（莫耳比）酯、山梨糖醇及聚乙二醇之醚與油酸的 1：4（莫耳

(27)

比) 酯、聚氧化乙二醇及山梨糖醇酐之醚與硬脂酸的 1 : 1 (莫耳比) 酯、聚乙二醇及山梨糖醇酐之醚與油酸的 1 : 1 (莫耳比) 酯、月桂酸與山梨糖醇酐之 1 : 1 (莫耳比) 酯、油酸與十甘油之 1 : 1 或 2 : 1 (莫耳比) 酯、硬脂酸與十甘油之 1 : 1 或 2 : 1 (莫耳比) 酯。

本發明所使用之表面活性劑含有陽離子性表面活性劑 S^7 時，較佳為取代銨鹽型陽離子性表面活性劑，該取代銨鹽型陽離子性表面活性劑較佳為，具有 1 個以上鍵結於氮原子上之氫原子，且受烷基、鏈烯基或末端為羥基之 POA 取代的銨鹽，更佳為下列式 S^{71} 所示化合物。



式中， R^{21} 為氫原子、碳數 1 至 22 之烷基、碳數 2 至 22 之鏈烯基、碳數 1 至 9 之氟烷基或末端為羥基之 POA，且 4 個 R^{21} 可相同或相異，4 個 R^{21} 不同可時為氫原子。 X^- 為對離子。

R^{21} 較佳為碳數 6 至 22 之長鏈烷基、碳數 6 至 22 之長鏈鏈烯基或碳數 1 至 9 之氟烷基。 R^{21} 為長鏈烷基以外之烷基時，較佳為甲基或乙基。 R^{21} 為聚氧化烷基時，較佳為聚氧化乙基。 X^- 較佳為氯離子、乙基硫酸離子或乙酸離子。

式 S^{71} 所示化合物如，單十八基三甲基銨氯化物、單十八基二甲基單乙基銨乙基硫酸鹽、單(十八基)單甲基

二（聚乙二醇）鉍氯化物、單九氟己基三甲基鉍氯化物、二（牛脂烷基）二甲基鉍氯化物、二甲基單椰子胺乙酸鹽等。

本發明所使用之表面活性劑含有兩性表面活性劑 S^8 時，較佳為丙胺酸、咪唑啉鎘甜菜鹼類、醯胺甜菜鹼類或乙酸甜菜鹼等兩性表面活性劑。排水基之 R^{21} 較佳為，碳數 6 至 22 之長鏈烷基、碳數 6 至 22 之長鏈鏈烯基或碳數 1 至 9 之氟烷基。兩性表面活性劑 S^8 之具體例如，十二基甜菜鹼、十八基甜菜鹼、十二基羧甲基羥基乙基咪唑啉鎘甜菜鹼、十二基二甲基胺基乙酸甜菜鹼、脂肪酸醯胺丙基二甲基胺基乙酸甜菜鹼等。

又，表面活性劑（ S ）可為，由親水性單體及烴系排水性單體及/或氟系排水單體之嵌段聚合物、無規聚合物或親水性聚合物之排水性改性物所形成的高分子表面活性劑（ S^9 ）。

表面活性劑（ S^9 ）之具體例如，聚乙二醇（甲基）丙烯酸酯與長鏈烷基丙烯酸酯之嵌段或無規聚合物、聚乙二醇（甲基）丙烯酸酯與氟（甲基）丙烯酸酯之嵌段或無規聚合物、乙酸乙烯與長鏈烷基乙烯醚之嵌段或無規聚合物、乙酸乙烯與長鏈烷基乙烯酯之嵌段或無規聚合物、苯乙烯與馬來酸之聚合物、聚乙烯醇與硬脂酸之縮合物、聚乙烯醇與硬脂醯硫醇之縮合物、聚烯丙基胺與硬脂酸之縮合物、聚仲乙基亞胺與硬脂醇之縮合物、甲基纖維素、羥基丙基甲基纖維素、羥基乙基甲基纖維素等。

表面活性劑 (S⁹) 如，庫拉雷公司之 MP 聚合物 (商品號碼：MP-103、MP-203)、耶發特公司之 SMA 械脂、信越化學公司之美特洛、日本觸媒公司之耶波密 RP、歇密肯公司之撒弗隆 (商品號碼：S-381、S-393) 等。

又，媒體為有機溶劑或有機溶劑之混合量較多時，可使用親油性單體與氟系單體之嵌段共聚物或無規聚合物 (其聚氟烷基改性物) 所形成的高分子表面活性劑。具體例如，烷基丙烯酸酯與氟 (甲基) 丙烯酸酯之聚合物、烷基乙烯醚與氟烷基乙烯醚之聚合物等，又如，歇密肯公司之撒弗隆 (商品號碼：S-383、SC-100 系列)。

表面活性劑 (S) 之含量對共聚物 100 質量份較佳為 1 至 10 質量份，特佳為 3 至 8 質量份、表面活性劑含量為該範圍時，可得良好之乳膠安定性，且具有優良之拒水拒油性能耐久性及保有染色堅牢度。

所使用之表面活性劑 (S) 為，陽離子性表面活性劑 S⁷ 及 / 或兩性表面活性劑 S⁸ 時，較佳為併用非離子性表面活性劑 S¹ 至 S⁶、S⁹，又，陽離子性表面活性劑及 / 或兩性表面活性劑之量對共聚物 100 質量份各自較佳為 0.1 至 2 質量份。含量為該範圍時，可得良好之與染色加工助劑的併用性。

本發明之拒水拒油劑組成物中，有效成分用共聚物之調製方法並無特別限制。例如，可採用使用有機溶劑之溶液聚合法、非水分散聚合法、以水為分散媒之含有非離子性表面活性劑及 / 或兩性表面活性劑、非離子性表面活性

劑及 / 或陰離子性表面活性劑之分散聚合法、乳化聚合法、懸浮聚合法等一般聚合反應之方法。特佳為，於含水之媒體中利用乳化聚合法製得之共聚物。又，可直接使用所得聚合物之溶液、分散液或乳化液，或稀釋後使用。另外，可將共聚物分離再溶解、分散或乳化於溶劑、分散劑或乳化聚合媒體中。

聚合反應開始前，又以利用高壓乳化機等進行前乳化（預先混合分散）為佳。例如，利用均混機或高壓乳化機等，將單體、表面活性劑及水系媒體所組成之混合物混合分散為佳。聚合開始前將原料混合物混合分散時，可提升最終所得聚合物之收穫率。

開始聚合反應時，又以使用熱、光、放射線、自由基性聚合引發劑、離子性聚合引發劑等為佳，特佳為使用水溶性或油溶性自由基聚合引發劑，又，可因應聚合溫度使用偶氮系聚合引發劑、過氧化物系聚合引發劑、氧化還原子引發劑等汎用引發劑。該聚合引發劑特佳為偶氮系化合物，又，於使用水之媒體中進行聚合時，更佳為偶氮系化合物之鹽。聚合溫度並無特別限制，較佳為 20 至 150℃。

聚合反應可使用分子量調整劑，該分子量調節劑較佳為，芳香族系化合物或硫醇類，特佳為烷基硫醇類。具體例如，n-辛基硫醇、n-月桂基硫醇、tert-月桂基、硬脂醯硫醇或 α -甲基苯乙烯二聚物（ $\text{CH}_2=\text{CPhCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$ 、Ph 為苯基）等。

本發明之拒水拒油劑組成物較佳爲，共聚物以粒狀分散於媒體中之物。分散於媒體中之共聚物的平均粒徑較佳爲 10 至 1000nm，更佳爲 10 至 300nm，最佳爲 10 至 200nm。平均粒徑爲該範圍時，無需使用大量表面活性劑、分散劑等，且可得良好之拒水拒油性，又，處理染色布帛類時不會褪色，且可以分散粒子安定存在於媒體中不會沈澱。本發明可利用動態光散射裝置、電子顯微鏡等測定平均粒徑。

必要時，本發明之拒水拒油劑組成物可添加浸透劑、消泡劑、吸水劑、防靜電劑、防皺劑、觸感調整劑、造膜助劑、聚丙烯醯胺或聚乙烯醇等水溶性高分子、三聚氰胺樹脂、尿烷樹脂等熱硬化劑等各種添加劑。

本發明之拒水拒油劑組成物可運用於運動服、外套、風衣、作業用衣料或製服等衣料物品、皮箱、產業資材等纖維製品、皮革製品、石材、混凝土系建築材料等之拒水拒油處理。又，可使用於存在有機溶劑液體或其蒸氣下之過濾材料用塗布劑、表面保護劑、電子用塗布劑、防污塗布劑等用途。另外可混合聚丙烯、尼龍等，成型及纖維化及可賦予拒水拒油性。

以本發明之拒水拒油劑組成物處理的物品並無特別限制，可爲天然纖維、合成纖維或其混紡纖維所形成之纖維、不織布、樹脂、紙、皮革、金屬、石、混凝土、石膏、玻璃等。

使用本發明之拒水拒油劑組成物處理物品時，可得柔

軟被膜，因此可使纖維製品具有柔軟觸感，及使物品得到高品質之拒水拒油性。又，可得優良之表面接著性，及即使低溫下處理仍能得到拒水拒油性。另外可減少摩擦或洗濯時降低性能，而安定維持加工初期性能。又，處理紙時，即使低溫乾燥條件下仍能使紙具有優良之尺寸性、拒水性及耐油性。處理樹脂、玻璃或金屬表面時，對基材可具有良好密合性，因此可形成造膜性優良之拒水拒油性被膜。

本發明之拒水拒油劑組成物中，因所含有共聚物之 R^f 基不存在特有的微結晶熔點，或為 55°C 以下，且玻璃化點為 20°C 以上，因此可使物品得到拒水拒油性。又，該組成物可形成柔軟被膜，故可於無損觸感等品質下，使物品得到拒水拒油性。另外，即使低溫加工，仍能得到比先前更優良之拒水拒油性。所得之被膜具有優良的被膜強度，且對基材具有優良密合性。因對摩擦或洗濯步驟具有優良耐久性，因此比先前物更能維持初期性能。又，可形成柔軟且不妨害接著性之被膜，故可於該被膜表面塗布其他機能性膜。

【實施方式】

實施例

下面將以實施例（例 2 至 5、9 至 11、13、14、16 至 18、21 至 23、26 至 34、37、38、42 至 48）、比較例（例 1、6 至 8、12、15、19、20、24、25、39 至 41、49）

(33)

、參考例（例 35、36）具體說明本發明，但本發明非限於該例。又，表中單體名稱後之符號（a）至（c3）為，上述單體（a）至（c3）之範疇內的單體，無符號之單體為其他單體。

[例 1]

將 $C_6F_{13}C_2H_4OCOC(CH_3)=CH_2$ （以下稱為 FMA，均聚物無微結晶熔點（以下稱為 T_m ），均聚物之玻璃化點（以下稱為 T_g ）為 $51.5^\circ C$ ）34.4g、乳化劑用聚環氧乙烷油醚（環氧乙烷約 20 莫耳加成物，以下稱為 PEO-25）1.1g、聚環氧乙烷-聚環氧丙烷-聚環氧乙烷嵌段共聚物（分子量 3300，聚環氧丙烷之比率為 60 質量%，以下稱為 PEPP-33）0.3g、硬脂醯三甲基銨氯化物（以下稱為 STMAC）0.3g、離子交換水 48.9g、二丙二醇（以下稱為 DPG）13.7g、正月桂基硫醇（以下稱為 nDSH）0.2g 放入 300 毫升玻璃製燒杯中， $50^\circ C$ 下加熱 30 分鐘，再利用均混機（日本精機製作所製，生物混合機）混合，得混合液。

將所得混合液保持於 $50^\circ C$ 下，利用高壓乳化機（APV 拉尼耶公司製迷你實驗機）以 40MPa 處理，得乳化液。將所得乳化液 80g 放入 100 毫升玻璃製安瓿中，冷卻至 $30^\circ C$ 以下以氮取代氣相，再加入引發劑用 2,2'-偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷（以下稱為 VA061）0.14g 及乙酸 0.1g，振動下以 $55^\circ C$ 進行聚合反應 12 小時，得固體成分

(34)

濃度 28.6%之乳膠。

[例 2 至 8]

除了依表 1 所示量（單位：g）使用表 1 所示單體外，其他同例 1 進行聚合反應，得乳膠。

表 1

	例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6	例 7	例 8
FMA(a)	34.4	32.3	32.3	32.3	33.0	-	-	-
FA	-	-	-	-	-	34.4	32.3	-
8FA	-	-	-	-	-	-	-	32.3
35DPBI(b)	-	2.1	-	-	-	-	2.1	2.1
BOBI(b)	-	-	2.1	-	-	-	-	-
BOIPBI(b)	-	-	-	2.1	-	-	-	-
GMA(b)	-	-	-	-	1.4	-	-	-
固體成分 濃度 %	28.6	30.7	29.3	30.3	28.2	29.1	29.6	27.5

表 1 之代號意義如下。

FA： $C_6F_{13}C_2H_4OCOCH=CH_2$ （無 T_m 、無 T_g ）

8FA： $C_8F_{17}C_2H_4OCOCH=CH_2$ （ $T_m 75^\circ C$ ，無 T_g ）

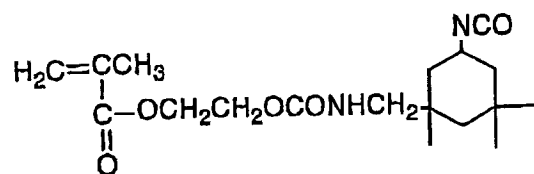
35DPBI：2-異氰酸根合乙基（甲基）丙烯酸酯之 3,5-二甲
基吡啶加成物

BOBI：2-異氰酸根合乙基（甲基）丙烯酸酯之 2-丁酮肟
加成物

GMA：環氧丙基甲基丙烯酸酯

BOIPBI：

(35)



[例 9]

將 FMA228.4g、硬脂醯丙烯酸酯（ $T_m 42^\circ\text{C}$ ，無 T_g ，以下稱爲 StA）61.8g、35DPBI 18.5g、PEO-25 9.6g、PEPP-33 2.8g、STMAC 2.8g、離子交換水 447.5g、DPG 123.6g 及 nDSH 2.2g 放入 1 升玻璃製燒杯中，同例 1 得混合液。

將所得混合液保持於 50°C 下，利用高壓乳化機（APV 葛林公司製 LAB60-10TBS）以 40MPa 處理，得乳化液。將所得乳化液 697.6g 放入不銹鋼製 1L 高壓鍋中，冷卻至 30°C 以下，再加入聚合引發劑用 VA061 1.4g 及乙酸 1.0g，其後進行氣相部氮取代。攪拌下以 55°C 進行聚合反應 12 小時，得固體成分濃度 35.5% 之乳膠。

[例 10 至 15]

除了依表 2 所示之量（單位：g）使用表 2 所示單體外，其他同例 9 進行聚合反應，得乳膠。

表 2

	例 9	例 10	例 11	例 12	例 13	例 14	例 15
FMA(a)	228.4	228.4	228.4	247.0	114.2	228.4	228.4
FPMA	-	-	-	-	114.2	-	-
35DPBI(b)	18.5	18.5	18.5	-	18.5	18.5	18.5
StA(c1)	61.8	-	30.9	61.8	61.8	46.4	-
VA(c1)	-	61.8	30.9	-	-	-	-
BA(c3)	-	-	-	-	-	15.4	81.8
固體成分	35.5	34.1	35.3	35.1	34.3	35.0	33.8
濃度 %							

表 2 之代號意義如下所示。

FPMA： $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_3\text{H}_6\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$

VA：山箭基丙烯酸酯（ $T_m 72^\circ\text{C}$ ，無 T_g ）

BA：丁基丙烯酸酯（無 T_m 、 $T_g - 54^\circ\text{C}$ ）

[例 16]

將 FMA 228.4g、StA 30.9g、35DPBI 18.5g、PEO-25 9.6g、PEPP-33 2.8g、STMAC 2.8g，離子交換水 447.5g、DPG 123.5g 及 nDSH 2.2g 放入 1 升玻璃製燒杯中，同例，得混合液。

使用所得混合液，同例 9 得乳化液，將所得乳化液 695.7g 放入不銹鋼製 1L 高壓鍋中，冷卻至 30°C 以下，再加入 UA061 2.4g 及乙酸 1.9g，其後進行氣相部氮取代。接著壓入氯乙烯（無 T_m ， $T_g 98^\circ\text{C}$ ，以下稱為 VCM）24.0g

(37)

，攪拌下以 55℃ 進行聚合反應 12 小時，得固體成分濃度 35.9% 之乳膠。

[例 17 至 20]

除了依表 3 所示之量（單位：g）使用表 3 所示單體外，其他同例 16 進行聚合反應，結果例 17 至 19 得乳膠，例 20 同例 16 得乳膠。

表 3

	例 16	例 17	例 18	例 19	例 20
FMA(a)	228.4	228.4	171.3	-	228.4
FPMA	-	-	57.1	-	-
				228.4	
8FA	-	-	-	18.5	-
35DPBI(b)	18.5	18.5	18.5	30.9	18.5
StA(c1)	30.9	-	30.9	-	-
VA(c1)	-	30.9	-	-	-
BA(c3)	-	-	-	24.0	30.9
VCM(c3)	24.0	24.0	24.0	34.0	24.0
固體成分 濃度 %	35.9	35.0	35.2		34.8

[製作試驗布]

使用例 1 至 29 所得之乳膠，以下列方法製作試驗布
A 再評估拒水性、拒油劑及洗濯耐久性。例 20 進行相同評估。結果如表 6 所示。

(38)

以離子交換水將所得乳膠稀釋為固體成分濃度 1.0 質量%以作為試驗液 A。將試驗液 A 浸漬塗布於染色後之聚酯布或未染色之棉布上，再各自擰乾為 90 質量%及 70 質量%。以 110℃ 乾燥 90 秒後，以 170℃ 再乾燥 60 秒，得試驗布 A。

又，使用例 9、例 16 所得之乳膠以下列方法製作試驗布 B，再評估摩擦耐久性。使用例 10 至 15、例 17 至 20 所得之乳膠以下列方法製作試驗布 B，再進行相同評估，結果如表 7 所示。

以離子交換水將所得乳膠稀釋為固體成分濃度 1.0 質量%，得試驗液 B。將該試驗液 B 浸漬塗布於染色後之棉布上，再擰乾為 70 質量%。以 110℃ 乾燥 90 秒後，以 170℃ 再乾燥 60 秒，得試驗布 B。

[評估拒水性]

利用 JIS L-1092-1992 之噴霧試驗評估，結果以表 4 所示拒水度表示。

表 4

拒水度	狀態
100	表面無濕潤及不附著水滴
90	表面僅少許水滴附著
80	表面少部分濕潤
70	表面半數濕潤
50	表面整體濕潤
0	表裏兩面完全濕潤

[評估拒油性]

利用 AATCC-TM 118-1966 評估，結果以表 5 所示拒油性號碼表示。

表 5

拒油性 號碼	試驗溶液	表面張力 mN/m (25℃)
8	n-庚烷	20.0
7	n-辛烷	21.8
6	n-癸烷	23.5
5	n-十二烷	25.0
4	n-十四烷	26.7
3	n-十六烷	27.3
2	石蠟 65 份 / 十六烷 35 份	29.6
1	石蠟	31.2
0	不到 1 之物	-----

(40)

[洗濯耐久性]

利用 JIS-L0217 另一表 103 之水洗法重覆洗濯 5 次或 10 次後風乾，再評估拒水性及拒油性。

[觸感試驗]

利用官能試驗（柔軟、稍微柔軟、中庸、稍微硬、硬之 5 階段）評估試驗布觸感。

[摩擦耐久性試驗]

利用東洋精機製起毛試驗機，以摩擦子摩擦試驗布 A、B 200 次後，評估拒水性及拒油性。

表 6

例	觸 感	聚 酯 薄 紗				棉 布			
		初 期		洗 濯 5 次		初 期		洗 濯 5 次	
		耐 久		耐 久		耐 久		耐 久	
		拒 油 性	拒 水 性	拒 油 性	拒 水 性	拒 油 性	拒 水 性	拒 油 性	拒 水 性
1	1	3	100	1	50	4	70	0	0
2	2	4	100	2	75	4	100	3	80
3	2	4	100	2	75	4	100	3	75
4	2	4	100	2	70	4	100	2	75
5	2	4	100	1	70	3	100	1	70
6	1	3	50	1	0	5	0	1	0
7	2	4	80	0	0	5	80	2	0
8	5	4	100	2	80	3	75	2	70
9	2	4	100	2	90	4	100	2	80
10	2	4	100	2	80	4	100	2	80
11	2	4	100	2	85	4	100	2	80
12	1	4	100	1	50	3	100	1	50
13	2	4	100	2	85	4	100	2	80
14	2	4	100	2	80	4	100	3	80
15	2	4	90	2	70	3	80	2	50
16	2	4	100	4	90	5	100	4	90
17	3	4	100	3	90	5	100	4	85
18	2	4	100	3	90	5	100	4	85
19	5	5	100	4	100	5	100	4	90
20	3	3	90	3	80	4	90	3	70

表 7

	初 期		摩 擦 200 次 後	
	拒 油 性	拒 油 性	拒 油 性	拒 水 性
9	4	100	4	95
10	4	100	3	95
11	4	100	4	95
12	3	95	3	90
12	4	100	4	90
14	4	100	4	90
15	3	80	3	70
16	5	100	4	95
17	5	100	3	90
18	5	100	4	95
19	5	100	4	80
20	4	90	3	70

[例 21]

將 FMA 38.8g、35DPBI 2.5g、乳化劑用聚環氧乙烷油醚（環氧乙烷約 26 莫耳加成物，以下稱為 PEO-30）1.9g、聚環氧乙烷油醚（環氧乙烷約 13 莫耳加成物，以下稱為 PEO-20）0.2g、水 59.9g、二丙二醇 16.5g、分子量調整劑用 t-月桂基硫醇（以下稱為 tDSH）0.3g 放入 300 毫升玻璃製燒杯中。

將燒杯放入 50℃ 溫水浴中加熱，再利用均混機（日

(43)

本精機製作所製生物混合機)混合內容物，得混合液。將所得混合液保持於 50℃ 下，利用高壓乳化機 (APV 拉尼耶公司製迷你實驗機) 以 40MPa 處理，得乳化液。將所得乳化液 80g 放入 100 毫升玻璃製安瓿中，冷卻至 30℃ 以下，再以氮取代氣相。其後加入 VA061 0.14g 及乙酸 0.1g，振動下以 55℃ 進行聚合反應 12 小時，得固體成分濃度 24.6% 之乳膠。

[例 22 至 36]

除了依表 8 至 10 所示之量 (單位：g) 使用表 8 至 10 所示單體外，其他同例 21 進行聚合反應，得乳膠。

表 8

	例 21	例 22	例 23	例 24	例 25	例 26
FMA(a)	38.8	40.5	40.5	35.1	35.1	32.2
35DPBI(b)	2.5	-	-	-	-	2.5
DEAEMA(b)	-	0.8	-	-	-	-
TMSiMA(b)	-	-	0.8	-	-	-
Vac (c2)	-	-	-	6.2	-	6.6
VdC1(c2)	-	-	-	-	6.2	-
PEO-30	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	0.1
PEO-20	0.2	0.2	0.2	-	-	-
SFY485	-	-	-	0.2	0.2	-
tDSH	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
水	59.9	59.9	59.9	59.9	59.9	59.9
DPG	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5
固 體 成 分 濃 度 %	24.6	25.2	26.1	22.0	22.0	25.7

表 9

	例 27	例 28	例 29	例 30	例 31	例 32
FMA(a)	33.3	38.4	33.8	32.6	32.6	32.6
35DPBI(b)	-	-	-	2.5	2.5	2.5
DEAEMA(b)	0.8	-	-	-	-	-
TMSiMA(b)	-	0.8	-	-	-	-
Vsi(b)	-	-	0.8	-	-	-
MA (c2)	-	-	-	-	-	6.2
BMA(c2)	-	-	-	6.2	-	-
Vac (c2)	6.6	2.1	6.6	-	-	-
VdC1(c2)	-	-	-	-	6.2	-
PEO-30	2.1	1.9	1.9	2.1	2.1	1.9
SFY485	-	0.2	0.2	-	-	0.2
tDSH	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
水	59.9	59.9	59.9	59.9	59.9	59.9
DPG	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5
固體成分濃度%	28.2	25.8	23.8	23.0	24.2	22.5

表 10

	例 33	例 34	例 35	例 36
FMA(a)	32.6	40.1	-	-
35DPBI(b)	2.5		-	-
TMSiMA(b)	-	0.8	-	0.8
DEAEMA(b)	-	1.4	-	-
2EHMA(c2)	6.2	-	-	-
Vac (c2)	-	-	41.3	40.5
PEO-30	1.9	-	1.9	1.9
PEO-25	-	1.3	-	-
SFY485	0.2	-	0.2	0.2
STMA	-	0.3	-	-
PEPP33	-	0.3	-	-
tDSH	0.3	0.3	0.3	0.3
水	59.9	59.9	59.9	59.9
DPG	16.5	16.5	16.5	16.5
固體成分濃度%	23.6	22.6	22.8	25.7

表 8 至 10 之代號意義如下所示。

DEAEMA：二乙基胺基乙基甲基丙烯酸酯

TMSiMA：3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷

VSi：乙烯基三甲氧基矽烷

VAc：乙酸乙烯（無 T_m 、 T_g 32℃）

VdCl：氯化亞乙烯（無 T_m ， T_g -18℃）

(47)

MA：甲基丙烯酸酯（無 T_m ， $T_g 10^\circ\text{C}$ ）

BMA：丁基甲基丙烯酸酯（無 T_m ， $T_g 20^\circ\text{C}$ ）

2EHMA：2-乙基己基甲基丙烯酸酯（無 T_m ， $T_g -10^\circ\text{C}$ ）

SFY485：四甲基癸二醇-環氧乙烷約 30 莫耳加成物

[例 37]

使用例 23 及 35 所得之乳膠，將例 23 之固體成分及例 35 之固體成分調整為質量比 85 對 15 後，以離子交換水稀釋為全體固體成分濃度為 1.5 質量%之分散液。

[例 38]

使用例 22 及 36 所得之乳膠，將例 22 之固體成分及例 36 之固體成分調整為質量比 85 對 15 後，以離子交換水稀釋為全體固體成分濃度為 1.5 質量%之分散液。

[例 39]

除了以 Vdc1 取代 FMA，及使用乳化劑 PEO-20 1.9g、SFY485 0.2g 外，其他同例 22 進行聚合反應，得固體成分濃度 26.1%之乳膠。

[例 40]

除了以 StA 16.5g 及 VdCl 24.8g 取代 VdCl 及 DEAEMA 外，其他同例 39 進行聚合反應，得固體成分濃度 25.2%之乳膠。

[例 41]

除了以 $C_wF_{2w+1}CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ (w 之平均值為 9, T_m 78°C, 無 T_g) 取代 FMA 外, 其他同例 24 進行聚合反應, 得固體成分 26.2%之乳膠。

[製作加工紙]

使用例 21 至 36、39 至 41 所得乳膠, 以離子交換水稀釋為固體成分濃度 1.5 質量%, 得處理浴。又, 以例 37、38 調整後之分散液作為處理液。將無尺寸紙(坪量 85g/m²) 浸漬於該處理浴中, 以尺寸加壓機擰乾為 75 質量%後, 以加溫至 100°C 或 80°C 之吹風機乾燥 60 秒, 得加工紙, 再評估所得加工紙之拒油度、拒水度。又, 以 100°C 乾燥時稱為高溫乾燥, 以 80°C 乾燥稱為低溫乾燥。結果如表 13 所示。

[評估加工紙之拒油度]

利用 TAPPI T 559cm-02 評估加工紙耐油度。所使用之組號試驗液如表 11 所示。將試驗液滴在加工紙表面上, 15 秒後以目視判斷有無浸濕加工紙。以無浸濕組號之最高值為拒油度, 各成分之單位為 mL。

表 11

組 號	蓖 麻 油	甲 苯	庚 烷
1	200	0	0
2	180	10	10
3	160	20	20
4	140	30	30
5	120	40	40
6	100	50	50
7	80	60	60
8	60	70	70
9	40	80	80
10	20	90	90
11	0	100	100
12	0	90	110

[評 估 加 工 紙 之 拒 水 度]

利 用 JAPAN TAPDI 紙 製 漿 試 驗 方 法 評 估 ， 結 果 以 表
12 所 示 拒 水 度 表 示 。

表 12

拒水度	結果
R ₀	具一定幅度之連續痕跡
R ₂	具幅度比水滴窄之連續痕跡
R ₄	到處出現幅度明顯比水滴窄之連續痕跡
R ₆	一半痕跡濕潤
R ₇	1/4 痕跡因延長型水滴而濕潤
R ₈	1/4 以上痕跡散布著球形小水滴
R ₉	到處散布著球形小水滴
R ₁₀	完全滴落

[製作試驗布]

使用例 21 至 23、27、28、39 至 41 所得乳膠以下列方法製作試驗布 D，再評估拒水性、拒油性、洗濯耐久性，結果如表 13 所示。

以離子交換水將所得乳膠稀釋為固體成分濃度 1.5 質量%後，加入各自為 0.3 質量%之羥甲基三聚氰胺樹脂（住友化學工業公司製，商品名「史密鐵 M-3」）及有機胺鹽觸媒（住友化學工業公司製，「史密鐵 ACX」），得試驗液 D。將試驗液 D 浸漬塗布於聚酯布上，再擰乾為 90 質量%。以 110℃ 乾燥 90 秒後，以 170℃ 再乾燥 60 秒，得試驗布 D。

[評估拒水性]

利用 JIS L-1092 之噴霧法評估，結果以表 4 所示拒水度表示。

[評估拒油性]

利用 AATCC-TM118-1966 評估，結果以表 5 所示拒油性號碼表示。

[洗濯耐久性]

以 JIS-L0217 另一表 103 之水洗法洗濯試驗布 D10 次後，以 75℃ 乾燥 5 分鐘，再評估拒水性及拒油性。

表 13

例	紙				布			
	高 溫 乾 燥		低 溫 乾 燥		初 期 性 能		洗 濯 耐 久 性	
	拒 油 度	拒 水 度	拒 油 度	拒 水 度	拒 油 度	拒 水 度	拒 油 度	拒 水 度
21	12	R ₁₀	12	R ₁₀	5	100	4	90
22	12	R ₁₀	11	R ₉	5	100	4	90
23	12	R ₁₀	12	R ₁₀	5	100	-	90
24	11	R ₆	11	R ₆	-	-	-	-
25	11	R ₆	11	R ₆	-	-	-	-
26	12	R ₈	12	R ₈	-	-	-	-
27	12	R ₈	12	R ₇	5	100	5	90
28	12	R ₉	12	R ₉	5	100	5	90
29	12	R ₉	11	R ₇	-	-	-	-
30	11	R ₉	11	R ₈	-	-	-	-
31	11	R ₈	11	R ₈	-	-	-	-
32	11	R ₈	11	R ₇	-	-	-	-
33	11	R ₈	11	R ₈	-	-	-	-
34	12	R ₈	11	R ₈	-	-	-	-
37	12	R ₉	12	R ₉	-	-	-	-
38	12	R ₉	12	R ₉	-	-	-	-
39	0	R ₀	0	R ₀	0	0	0	0
40	0	R ₂	0	R ₀	0	70	0	0
41	7	R ₄	5	R ₂	5	100	2	70

[例 42]

將聚合性單體 FMA 9.7g 及三甲氧基乙烯基矽烷 0.3g 放入 100 毫升玻璃製聚合安瓿中，再加入 1H-全氟己烷 30.0g 及 2,2'-偶氮雙（2-甲基丁腈）0.03g，以氮取代安瓿內氣體後，60℃ 下振動 24 小時以進行聚合反應，得組成物。將所得組成物乾燥，所測得之固體成分濃度為 25.0%。

[例 43]

除了放入聚合性單體 FMA 9.7g、TMSiMA 0.3g 及使用 $C_4F_9OCH_3$ 30.0g 外，其他同例 41 得組成物。所得固體成分濃度為 24.8%。

[例 44]

除了放入 FMA 8.0g、環己基甲基丙烯酸酯（無 T_m ， T_g 83℃）1.8g、GMA 0.2g 及使用二氯五氟丙烷 30g 外，其他同例 42 得組成物。所得固體成分濃度為 24.9%。

[例 45]

除了放入聚合性單體 FMA 7.5g、2-乙基己基丙烯酸酯（無 T_m ， T_g -50℃）2.0g、3-氯-2-羥基丙基甲基丙烯酸酯 0.5g 及使用二氯五氟丙烷 30g 外，其他同例 42 得組成物。所得固體成分濃度為 24.7%。

(54)

[例 46]

除了放入聚合性單體 FMA 5.5 g、VA 4.0 g、異氰酸根合乙基甲基丙烯酸酯 0.5 g 及使用己烷 30 g 外，其他同例 42 得組成物。所得固體成分濃度為 25.0%。

[例 47]

除了放入聚合性單體 FMA 6.0 g、乙基甲基丙烯酸酯（無 T_m 、 T_g 65℃）2.0 g、丙烯酸 2.0 g 及使用異丙醇 30 g 外，其他同例 42 得組成物。所得固體成分濃度為 24.7%。

[例 48]

除了放入聚合性單體 FMA 8.0 g、 $CH_3(OC(CH_3)CH_2)_nOCOC(CH_3)=CH_2$ （ n 之平均值為 9）1.5 g、N-羥甲基丙烯酸醯胺 0.5 g 及使用二丙二醇單甲基醚 30 g 外，其他同例 42 得組成物。所得固體成分濃度為 24.8%。

[例 49]

除了放入聚合性單體 C_8FA 8.0 g、環己基甲基丙烯酸酯 1.8 g、GMA 0.2 g 及使用二氯五氟丙烷 30 g 外，其他同例 42 得組成物。所得固體成分濃度為 24.8%。

[評估方法]

以下列方法製作試驗片，再評估拒水拒油性、被膜與基材之密合性、造膜性及被膜硬度，結果如表 14 所示。

[製作試驗片]

以聚合反應用之溶劑將例 42 至 49 所得之組成物稀釋為固體成分濃度 2 質量%，得試驗液 E。將玻璃片浸漬於試驗液 E 中，取出後以室溫乾燥。

[評估拒水拒油性]

拒水性之評估法為，將純水滴在試驗片上，再測定其接觸角。又，拒油性之評估法為，將 n-十六烷滴在試驗片上，再測定其接觸角。

[評估密合性、造膜性、被膜硬度]

利用鉛筆搔弄試驗評估被膜之密合性、造膜性、被膜硬度。

表 14

例	水 之 接 觸 角	n - 十 六 烷 之 接 觸 角	鉛 筆 搔 弄 試 驗
42	116°	76°	4H
43	116°	76°	4H
44	113°	70°	4H
45	110°	71°	2H
46	115°	70°	2H
47	108°	71°	2H
48	105°	70°	B
49	116°	78°	6B

產業上利用可能性

本發明之拒水拒油劑組成物的用途較佳為衣服等纖維製品。

伍、中文發明摘要

發明之名稱：拒水拒油劑組成物

本發明係提供，既使低溫下處理仍能使物品具有優良拒水拒油性，又，可進行觸感柔和之拒水拒油加工具有優良耐久性的拒水拒油劑組成物。即，以含有下列單體（a）之聚合單位及下列單體（b）之聚合單位的共聚物為必須成分之拒水拒油劑組成物。

單體（a）：均聚物不存在來自 R^f 基之微結晶熔點，或為 55°C 以下，且均聚物之玻璃化點為 20°C 以上的含 R^f 基單體。

單體（b）：具有能交聯之官能基的不含 R^f 基單體。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：

(1)

拾、申請專利範圍

第 92128594 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 95 年 7 月 3 日修正

1. 一種拒水拒油劑組成物，其特徵為，以含有 80 質量%以上下列單體 (a) 之聚合單位及下列單體 (b) 之聚合單位，且單體 (a) 之聚合單位與單體 (b) 之聚合單位之質量比率為 70.0 至 99.9/0.1 至 30.0 的共聚物為必須成分；

單體 (a) : $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ，

單體 (b) : 不具聚氟烷基，而具有以烷氧基矽烷基或下述嵌段化合物嵌合於異氰酸酯基所得之封端基異氰酸酯基的單體，

嵌段化合物：2-丁酮肟、吡唑、3-甲基吡唑、3，5-二甲基吡唑或 ϵ -己內醯胺。

2. 如申請專利範圍第 1 項之拒水拒油劑組成物，其中，該共聚物為含有下列單體 (c) 之聚合單位的共聚物；

單體 (c) : 不具有單體 (b) 以外之聚氟烷基的單體，其中，相對於單體 (c) 全量含有 50 質量%以上至少一種下列單體 (c1) 或下列單體 (c2) 之單體，

單體 (c1) : 存在均聚物微結晶熔點，且該熔點為 30℃ 以上之單體，

單體 (c2) : 單體 (c1) 以外之單體，其中，該單體

(2)

之均聚物的玻璃化點為 -50°C 以上 40°C 以下之單體。

3. 一種拒水拒油劑組成物，其特徵為，以含有 30 質量%以上不足 80 質量%的下列單體 (a) 之聚合單位及下列單體 (b) 之聚合單位，且含有下列單體 (c) 之聚合單位的共聚物，為必須成分；

單體 (a)：為 $(Z-Y)_nX$ 所示之化合物，又，式中記號之意義如下；

Z：碳數 6 以下之全氟烷基，

Y：2 價有機基或單鍵，

n：1 或 2，

X：聚合性不飽和基，但，n 為 1 時為 $-\text{CR}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{COOCR}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{OCOCR}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{OCH}_2-\text{ø}-\text{CR}=\text{CH}_2$ 或 $-\text{OCH}=\text{CH}_2$ ，n=2 時為 $=\text{CH}(\text{CH}_2)_m\text{CR}=\text{CH}_2$ 、 $=\text{CH}(\text{CH}_2)_m\text{COOCR}=\text{CH}_2$ 、 $=\text{CH}(\text{CH}_2)_m\text{OCOCR}=\text{CH}_2$ 或 $-\text{OCOCH}=\text{CHCOO}-$ ，

但 R：氫原子、甲基或鹵原子，

ø：伸苯基，

m：0 至 4 之整數，

單體 (b)：不具聚氟烷基，而具有以烷氧基矽烷基或下述嵌段化合物嵌合於異氰酸酯基所得之封端基異氰酸酯基的單體，

嵌段化合物：2-丁酮肟、吡啶、3-甲基吡啶、3, 5-二甲基吡啶或 ϵ -己內醯胺，

單體 (c)：不具有單體 (b) 以外之聚氟烷基的單體

(3)

，其中，相對於單體（c）全量含有 50 質量%以上之至少 1 種下列單體（c1）或下列單體（c2）之單體，

單體（c1）：存在均聚物微結晶熔點，且該熔點為 30℃ 以上之單體，

單體（c2）：單體（c1）以外之單體，其中，該單體之均聚物的玻璃化點為 -50℃ 以上 40℃ 以下之單體。

4. 如申請專利範圍第 1、2 或 3 項之拒水拒油劑組成物，其中，該拒水拒油劑組成物含有選自水、醇、二元醇、二元醇醚及二元醇酯群中 1 種以上之媒體。

5. 如申請專利範圍第 4 項之拒水拒油劑組成物，其中，該拒水拒油劑組成物含有選自水、醇、二元醇、二元醇醚及二元醇酯群中 1 種以上之媒體。

- 柒、 (一)、本案指定代表圖為：無
(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無