



(51) 国際特許分類6 D06M 13/195, B01J 13/00, C09K 3/18, C08G 18/80, C09D 75/04	A1	(11) 国際公開番号 WO97/37076 (43) 国際公開日 1997年10月9日(09.10.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/01059 (22) 国際出願日 1997年3月27日(27.03.97) (30) 優先権データ 特願平8/76265 1996年3月29日(29.03.96) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES LTD.)(JP/JP) 〒530 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP) 武田薬品工業株式会社 (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)(JP/JP) 〒541 大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号 Osaka, (JP) ガンツ化成株式会社(GANZ CHEMICAL CO., LTD.)(JP/JP) 〒555 大阪府大阪市西淀川区大和田1丁目3番30号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 久保元伸(KUBO, Motonobu)(JP/JP) 山名雅之(YAMANA, Masayuki)(JP/JP) 榎本孝司(ENOMOTO, Takashi)(JP/JP) 〒566 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP)		坂井昭夫(SAKAI, Akio)(JP/JP) 〒669-33 兵庫県氷上郡柏原町柏原3216-13 Hyogo, (JP) 尾松浩良(OMATSU, Hiroyoshi)(JP/JP) 〒669-41 兵庫県氷上郡春日町野上野1808 Hyogo, (JP) 辻 正明(TSUJI, Masaaki)(JP/JP) 〒525 滋賀県草津市南笠町536-122 Shiga, (JP) (74) 代理人 弁理士 青山 葆, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP) (81) 指定国 BR, CA, CN, JP, KR, MX, RU, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: WATER- AND OIL-REPELLENT COMPOSITION (54)発明の名称 撥水撥油剤組成物 (57) Abstract A water- and oil-repellent composition which is so stable as not to cause settling for a prolonged period can be prepared by mixing a water- and oil-repellent with a blocked isocyanate emulsion comprising a blocked isocyanate, a surfactant and a liquid medium wherein the weight ratio of the blocked isocyanate to the surfactant ranges from 60:40 to 90:10 and the particles of the emulsion have a mean diameter of 250 nm or below.		

(57) 要約

ブロックイソシアネート、界面活性剤および液状媒体を含むブロックイソシアネート乳化液であって、ブロックイソシアネートと界面活性剤の重量比が60/40~90/10、エマルジョン粒子の平均粒子径が250nm以下であるブロックイソシアネート乳化液は、撥水撥油剤と混合しても、長期間沈降のない安定な撥水撥油剤組成物を与える。

参考情報

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FJ	フィジー	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボスニア・エルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャード
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	ML	マリ	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TR	トルコ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	US	米国
CG	コンゴ	IT	イタリア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	JP	日本	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PT	ポルトガル		
CU	キューバ	KR	大韓民国	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	RU	ロシア連邦		
DE	ドイツ	LC	セントルシア	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LK	スリランカ				

明 細 書

撥水撥油剤組成物

発明の属する技術分野

本発明は、ブロックイソシアネート乳化液、撥水撥油剤組成物、および該撥水撥油剤組成物で処理した繊維製品に関する。

従来の技術

従来から洗濯耐久性、防汚加工性などを改善するためにパーフルオロアルキル基含有成分を撥水撥油成分とする撥水撥油剤に、ブロックイソシアネート化合物を添加して用いることが提案されている（特開昭56-165072号公報、特公昭64-11239号公報など）。

しかしながら、撥水撥油剤乳化液と、ブロックイソシアネート乳化液を混合し、処理液を作った際、混合時の安定性が悪いため、撥水撥油剤成分あるいはブロックイソシアネート化合物が沈降し、この沈降物が布に付着したりあるいは撥水撥油性が低下するという問題があった。

発明の要旨

本発明の目的は、撥水撥油剤とブロックイソシアネート乳化物を混合しても長期間沈降のない安定な撥水撥油剤組成物を提供することにある。

本発明は、ブロックイソシアネート、少なくとも1種のカチオン界面活性剤を含む界面活性剤および液状媒体を含むブロックイソシアネート乳化液であって、ブロックイソシアネートと界面活性剤の重量比が60/40～90/10、エマルション粒子の平均粒子径が250nm以下であるブロックイソシアネート乳化液を提供する。

加えて、本発明は、前記ブロックイソシアネート乳化液、およびポリフ

ルオロアルキル基を有する撥水撥油性成分を含んでなる撥水撥油剤組成物を提供する。

さらに、本発明は、前記撥水撥油剤組成物により処理した繊維製品をも提供する。

発明の詳細な説明

本発明で用いられるブロックイソシアネート乳化液は、ブロックイソシアネート、界面活性剤および液状媒体を含み、ブロックイソシアネートと界面活性剤の重量比が60/40～90/10、エマルション粒子の平均粒子径が250nm以下である。

本発明で使用されるブロックイソシアネートは、公知の多官能イソシアネートをブロック剤でブロックしたものである。

多官能イソシアネートの例としては、トリレンジイソシアネート（例えば2,4-または2,6-トリレンジイソシアネート）、ジフェニルメタンジイソシアネート（4,4'の対称型以外に2,4'構造、3,4'構造等の異性体を含むMDI、更には3以上の多核体も含むいわゆるポリメリックMDI等も含む）、トリフェニルメタントリイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、これらの二量体または三量体若しくはこれらの三量体等とポリオール類のアダクト、更にはトリメチロールプロパン/トリレンジイソシアネートアダクト、トリメチロールエタン/トリレンジイソシアネートアダクト、グリセリン/トリレンジイソシアネートアダクトなどが挙げられる。

ブロック剤としてはメチルエチルケトオキシムなどのオキシム類、フェノール類、アルコール類、ε-カプロラクタムなどが挙げられる。

ブロックイソシアネートを乳化させる界面活性剤としては、ノニオン界

面活性剤およびカチオン界面活性剤が好ましい。

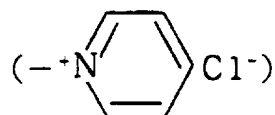
ノニオン界面活性剤は、水中でイオン解離しない水酸基OHやエーテル結合-O-などを親水基として持っている界面活性剤である。

おもにポリエチレングリコール型と多価アルコール型があり、ポリエチレングリコール型としては、高級アルコールエチレンオキシド付加物、アルキルフェノールエチレンオキシド付加物、脂肪酸エチレンオキシド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルエチレンオキシド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキシド付加物、脂肪酸アミドのエチレンオキシド付加物、油脂のエチレンオキシド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキシド付加物などがあり、多価アルコール型としてはグリセロールの脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールの脂肪酸エステル、ソルビトールおよびソルビタンの脂肪酸エステル、ショ糖の脂肪酸エステル、多価アルコールのアルキルエーテル、アルカノールアミン類の脂肪酸アミドなどがあげられる。また、酸性水溶液中ではカチオン型として挙動するが、アミノキシド（例えば、 $-N^+(CH_3)_2-O^-$ ）、スルホキシド（例えば、 $-S^+(CH_3)-O^-$ ）、アミンイミド（例えば、 $-N^+(CH_3)_2-N^-CO^-$ ）などの種類もあげられる。また、疎水基としてシロキサン基、親水基としてポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシドなどのポリエーテル基を有するシリコーン系界面活性剤や、疎水基としてのフルオロアルキル基を有するフッ素系界面活性剤もあげられる。

ノニオン界面活性剤の例は、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチ

ルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリエーテル変性シリコンオイル（商品名：SH3746、SH3748、SH3749、SH3771（東レ・ダウコーニング・シリコン(株)製））、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物（商品名：ユニダインDS-401、DS-403（ダイキン工業(株)製））、フルオロアルキルエチレンオキシド付加物（商品名：ユニダインDS-406（ダイキン工業(株)製））、パーフルオロアルキルオリゴマー（商品名：ユニダインDS-451（ダイキン工業(株)製））などである。

カチオン界面活性剤とは、疎水基として長鎖アルキル基、親水基として水溶液中でカチオンとして電離する基を有する界面活性剤をいい、一般に、アミン塩、4級アンモニウム塩（ $-N^+(CH_3)_3X^-$ （Xはハロゲンまたは $OCOCH_3$ ））、ピリジニウム塩



スルホニウム塩（ $-S^+(CH_3)_2Cl^-$ ）、ホスホニウム塩（ $-P^+(CH_3)_3Cl^-$ ）、ポリエチレンポリアミン（ $-NH(C_2H_4NH)_mH$ ）という親水基

を含んでいる。

カチオン界面活性剤の例は、ジアルキル ($C_{12} \sim C_{22}$) ジメチルアンモニウムクロライド、アルキル(ヤシ)ジメチルベンジルアンモニウムクロライド、オクタデシルアミン酢酸塩、テトラデシルアミン酢酸塩、牛脂アルキルプロピレンジアミン酢酸塩、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキル(牛脂)トリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキル(ヤシ)トリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキル(牛脂)イミダゾリン4級塩、テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、オクタデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライド、ポリオキシエチレンドデシルモノメチルアンモニウムクロライド、ポリオキシエチレンアルキル ($C_{12} \sim C_{22}$) ベンジルアンモニウムクロライド、ポリオキシエチレンラウリルモノメチルアンモニウムクロライド、1-ヒドロキシエチル-2-アルキル(牛脂)イミダゾリン4級塩、疎水基としてシロキサン基を有するシリコーン系カチオン界面活性剤、疎水基としてフルオロアルキル基を有するフッ素系カチオン界面活性剤(商品名: ユニダインDS-202(ダイキン工業(株)製))などである。

ノニオン界面活性剤とカチオン界面活性剤の組み合わせを使用してよい。ノニオン界面活性剤とカチオン界面活性剤との重量比は、5 : 95 ~ 95 : 5、例えば、10 : 90 ~ 90 : 10であってよい。

ノニオン界面活性剤とカチオン界面活性剤の特に好ましい組み合わせは、例えば、次のとおりである。

- (i) ジアルキル(硬化牛脂)ジメチルアンモニウムクロライドと
ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、

(i i) ジアルキル(硬化牛脂)ジメチルアンモニウムクロライドと

ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーおよび／またはポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、

(i i i) ジアルキル(硬化牛脂)ジメチルアンモニウムクロライドと

ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーおよび／またはポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルおよび／またはポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート。

液状媒体は水、または水と水に対して10重量%以下の有機溶剤との混合物である。有機溶剤の例は、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチルなどのエステル類、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオールなどのアルコール類、パークロルエチレン、トリクレン、1,1-ジクロロ-2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパン、1,3-ジクロロ-1,2,2,3,3-ペンタフルオロプロパン、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタンなどのハロゲン化炭化水素、オクタン、石油、トルエン、キシレンなどの炭化水素、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコール、トリエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコール、エチレングリコールである。

ブロックイソシアネート乳化液は、例えば、次のようにして製造することができる。ブロックイソシアネート化合物を有機溶剤（トルエン、メチルイソブチルケトンなど）に溶解し、さらに乳化剤（例えばカチオン乳化剤およびノニオン乳化剤）を溶解し、そこへ攪拌しながら徐々に水を添加していくことで乳化させる。有機溶剤は、乳化後、減圧で留去することも

できる。また、水を加えて転相乳化が終了した後、ホモミキサーや高圧乳化機で均一化することもできる。

ブロックイソシアネートと界面活性剤の重量比は、60/40～90/10、好ましくは60/40～85/15である。界面活性剤量が40重量%を超えると洗濯耐久性が低下する。逆に10重量%より少なくなると撥水撥油剤と混合した時の安定性が低下する。

乳化液に分散している粒子の平均粒径は250nm以下、例えば50～250nmである。粒径が250nmを超えるとブロックイソシアネート乳化液の安定性が低下する。平均粒径は、大塚電子（株）製、レーザー粒径解析システムLPA-3000/3100を用いて測定している。

ゼーター電位は、0mVを越えて、100mV以下であることが好ましい。ゼータ電位が0mVよりマイナス側の場合、撥水撥油剤と混合した時の安定性が低い。ゼータ電位は、大塚電子（株）製、電気泳動光散乱光度計ELS-800を用いて測定している。

乳化液をpH7.0±0.3のKCl 1mMの水溶液で希釈し、25℃でゼーター電位の測定を行う。

X線回折によれば、ブロックイソシアネートの結晶ピークは、5本以下であることが好ましい。

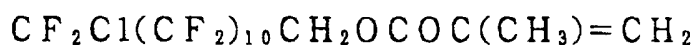
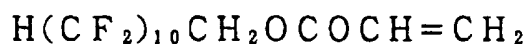
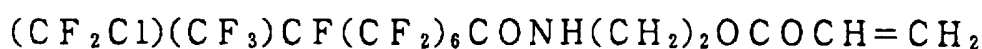
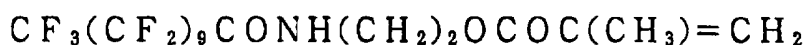
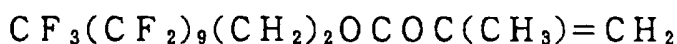
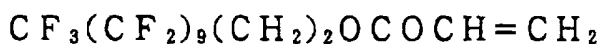
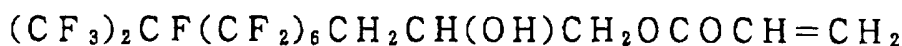
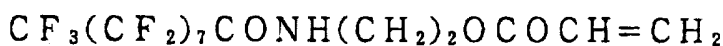
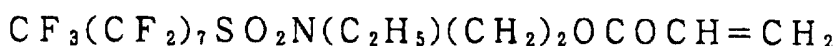
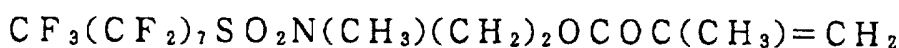
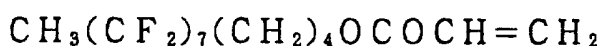
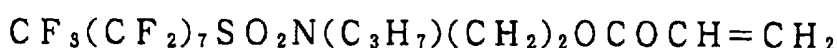
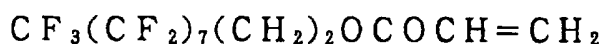
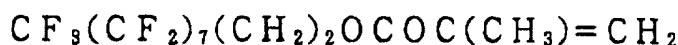
理学電機（株）製 X線回折装置 RAD-RA型を用い反射法にてX線回折を測定する。

本発明で用いられる撥水撥油性成分はポリフルオロアルキル基を含む化合物であり、ポリフルオロアルキル基は3～21個、好ましくは6～16個の炭素原子を有するフルオロアルキル基を有する。このような化合物の例を挙げれば次のとおりである。

(1) 炭素数3～21のフルオロアルキル基を有するビニル単量体の単

独重合体またはフッ素を含まないビニル単量体との共重合体。

フルオロアルキル基を有するビニル単量体の例としては、次のものが挙げられる。



フッ素を含まないビニル単量体の例としてはエチレン、プロピレン、ブチレン、ブタジエン、イソプレン、クロロブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン、(メタ)アクリル酸のアルコールまたはアルキルアミン

(いずれも炭素数22以下)とのエステルまたはアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、アクリロニトリル、アクリルアミド、ビニルアセテート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、シロキサン結合を有するビニル化合物などがあげられる。いずれの単量体も混合して使用することもできる。

これらの単独重合体あるいは共重合体はビニル重合の公知の方法によって製造できるが、エマルジョン重合が一般的である。エマルジョン重合においては、媒体として、水、または水と有機溶媒との混合物を使用することができる。

本発明では、カチオン界面活性剤およびノニオン界面活性剤を用いてエマルジョン重合することが望ましい。

使用しうるカチオン界面活性剤としてはドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムアセテート、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルオクタデシルアンモニウムクロライド、ジメチルジオクタデシルアンモニウムクロライド、ジメチルヘキサデシルアンモニウムクロライド、(ドデシルメチルベンジル)トリメチルアンモニウムクロライドなどがあげられる。

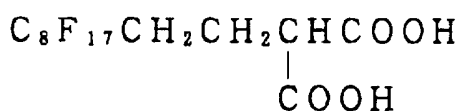
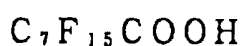
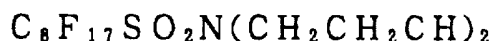
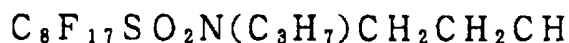
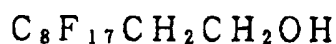
またノニオン界面活性剤としてはエチレンオキサイドとイソオクチルフェノール、ノニルフェノール、ヘキサデカノール、オレイン酸、アルキル(C₁₂~C₁₈)アミン等の縮合生成物などがあげられる。

カチオン界面活性剤とノニオン界面活性剤との好ましい重量比は、10:90~90:10である。

(2) 炭素数3~21のフルオロアルキル基含有の一価もしくは多価アルコールとフッ素化されていてもよい一価もしくは多価カルボン酸の(ポリ)エステル、およびフッ素化されていてもよい一価もしくは多価アルコ

ールと炭素数3～21のフルオロアルキル基を有する一価もしくは多価カルボン酸の(ポリ)エステル。

この場合使用される成分の例を次に挙げる。

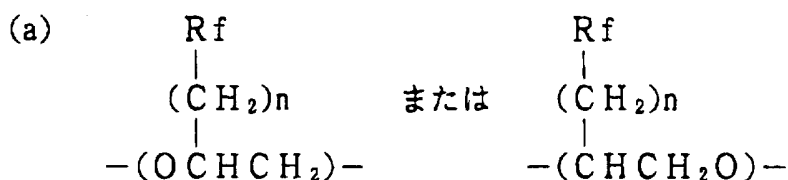


安息香酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、マレイン酸、トリメリット酸、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、ポリプロピレングリコール、2-エチルヘキサノール、ステアリルアルコール。

該(ポリ)エステルは分子量が1,000以上が好ましい。

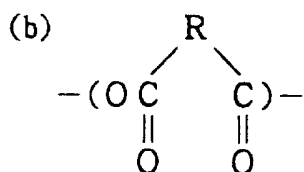
(3) 特開昭58-103550号に示されるような含フッ素ポリエステル共重合体。

次の構成単位を有する含フッ素ポリエステル系共重合体



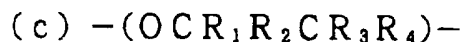
[Rfは炭素数3～21のパーフルオロアルキル基、nは0または1を示す。]

および

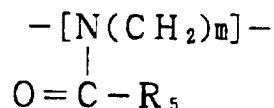


[Rは環状酸無水物から-COO-CO-を除いた残基を示す。]

並びに必要な応じ



[R₁ ~ R₄ はそれぞれ水素原子、アルキル基もしくは置換基を有するアルキル基またはアリール基もしくは置換基を有するアリール基を示す。]
および/または



[R₅ は水素原子、アルキル基またはアリール基、mは2または3の整数を示す。]

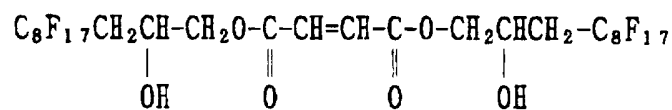
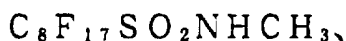
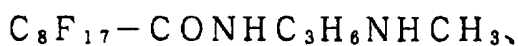
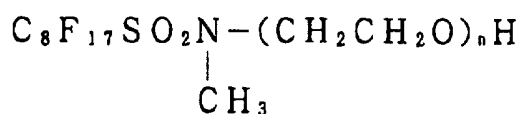
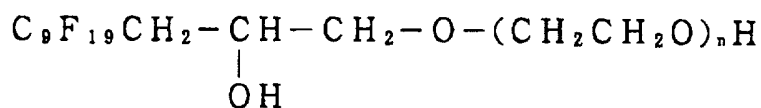
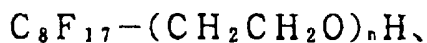
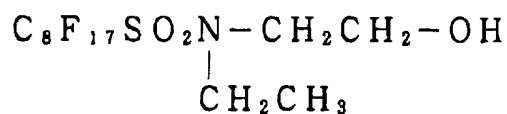
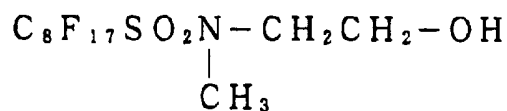
を使用できる。

(4) 炭素数3~21のフルオロアルキル基を有する一価または多価アルコール(場合によってはフッ素を含まない一価または多価アルコールを混ぜても良い)と一価または多価イソシアネート、例えばフェニルイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネートとの(ポリ)ウレタン。

該(ポリ)ウレタンは分子量が700以上のものが好ましい。

(5) イソシアネートと反応しうる反応基(水酸基、アミノ基、カルボキシル基など)を持つポリフルオロアルキル基を有する化合物。

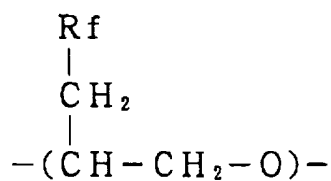
例えば、 $\text{C}_8\text{F}_{17}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{C}_{10}\text{F}_{21}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ 、



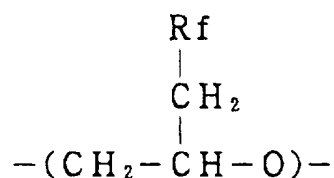
[nは、1～200、例えば2～30の数である。]

などがあり得る。

(6) (a) 式:



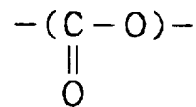
または



(ただし、Rfは炭素数3～21のパーフルオロアルキル基)

で表される置換オキシエチレン基および

(b) 式：



で表されるオキシカルボニル基を必須構成単位として有することを特徴とする含フッ素脂肪族ポリカーボネート。

なお、(2)～(6)のフルオロアルキル基含有化合物についても前述のカチオン界面活性剤およびノニオン界面活性剤を用いてエマルジョン化することが望ましい。

撥水撥油剤組成物において、ブロックイソシアネートの量は、撥水撥油性成分100重量部に対し5～600重量部が適当である。600重量部より多い場合は撥水撥油性が低下するし、5重量部より少ない場合は洗濯耐久性やドライクリーニング耐久性が劣る。

ブロックイソシアネートは、通常、撥水撥油剤と一液化した形態となるが、加工時にブロックイソシアネートを、撥水撥油剤を含む加工浴中に配合してもよい。どちらでも非常に安定である。

また、処理布を柔軟にしたり、処理布の帯電を防止したり、撥水撥油性を改良したり、防縮性などを改善したりする目的で、帯電防止剤、アミノプラスト樹脂、アクリルポリマー、グリオキザール樹脂、メラミン樹脂、天然ワックス、シリコーン樹脂等を本発明の効果が阻害されない程度に配合することもさしつかえない。

本発明の撥水撥油加工は、浸漬法のほかにスプレー、コーティング法などでも実施できる。

本発明の撥水撥油剤組成物では繊維製品などの被処理物を処理するには、前記の如き種々の手段で撥水撥油剤組成物を適用後に、被処理物を100

℃以上の温度、好ましくは110～170℃程度の温度で10秒～60分間、好ましくは1～20分間程度で加熱処理することが耐久性向上のために実施される。かかる熱処理によって、ブロックイソシアネートが高活性な $-N=C=O$ 基に転化すると共に、各種基材に反応して撥水撥油主剤と共に密着する。従って、本発明では、 $-N=C=O$ 基と反応可能な、例えば活性水素基の如き官能基を含む被処理物への適用が特に好ましい。

本発明の撥水撥油剤組成物で処理され得る物品は、特に限定なく種々の例をあげることが出来る。例えば、繊維製品、ガラス、紙、木、皮革、毛皮、石綿、レンガ、セメント、金属および酸化物、窯業製品、プラスチック、塗面およびプラスターなどがある。而して、繊維製品としては、綿、麻、羊毛、絹などの動植物性天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレンの如き種々の合成繊維、レーヨン、アセテートの如き半合成繊維、ガラス繊維、アスベスト繊維の如き無機繊維、これらの混合繊維、ならびにこれら繊維から成る糸、布（織物、不織布、編物）があげられる。

発明の好ましい態様

以下、実施例および比較例を示し、本発明を具体的に説明する。「部」および「%」は特記しない限り重量に基づく。

なお、以下の実施例および比較例中に示す撥水性および撥油性については次の様な尺度で示してある。すなわち、撥水性はJISL-1092のスプレー法による撥水性No.（下記第1表参照）をもって表わし、撥油性は、下記第2表に示された試験溶液を試料布の上、1滴（径約5mm）置き、30秒間保持するか否かをもって撥油性No.として表してある（AATCC TM118-1992）。なお、撥水性No.に「+」印を付したものは性能がわずかに良好なもの、「-」印を付したものは性能がわず

かに劣るものを示している。

表 1

撥水性 No.	状 態
100	表面に付着湿潤のないもの
90	表面にわずかに付着湿潤を示すもの
80	表面に部分的湿潤を示すもの
70	表面に湿潤を示すもの
50	表面全体に湿潤を示すもの
0	表裏面が完全に湿潤を示すもの

表 2

撥油性	試 験 溶 液	表面張力 dyne/cm 25℃
8	n-ヘプタン	20.0
7	n-オクタン	21.3
6	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	n-ヘキサデカン 35/ ヌジョール 65 混合溶液	29.6
1	ヌジョール	31.2
0	1 に及ばないもの	

耐久性試験は次の様に行った。すなわち、耐洗濯性試験は、被処理試験布を洗剤（商品名：ハイトップ・ライオン株式会社）0.83g/lを含む水中で、温度40℃、浴比1：40（布：処理液（g：g））により家庭用洗濯機を用いて5分間洗濯し、次いで15分間すすいだ後、風乾する。こ

れを1サイクルとして10回、20回および30回くり返した後撥水撥油性を測定して耐洗濯性の値とした。

製造例 1

ブロックイソシアネート乳化液1（トリメチロールプロパン／トリレンジイソシアネートアダクトのメチルエチルケトオキシムブロック体の乳化液）の製造

トリメチロールプロパン／トリレンジイソシアネートアダクトのメチルエチルケトオキシムブロック体50部をメチルイソブチルケトン50部に溶解し、さらにジアルキル(硬化牛脂)ジメチルアンモニウムクロライド1.5部、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー7.4部を加え、攪拌を開始する。そこへ水72部を攪拌しながら徐々に添加し、添加終了後、ホモミキサーにかけてさらに分散させる。その後、減圧でメチルイソブチルケトンを留去し、固形分45%の乳化液を得た。

得られた乳化液において、ゼータ電位は+39mVであり、平均粒径は204nmであった。また、X線回折の結果、結晶ピークは認められなかった。

製造例 2

ブロックイソシアネート乳化液2（ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリオールアダクトのメチルエチルケトオキシムブロック体の乳化液）の製造

ジフェニルメタンジイソシアネート／1,3-ブタンジオールアダクトのメチルエチルケトオキシムブロック体50部をメチルイソブチルケトン50部に溶解し、さらにジアルキル(硬化牛脂)ジメチルアンモニウムクロライド4.1部、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー8.2部を加えて攪拌を開始する。そこへ水76部を攪拌しながら徐

々に添加し、添加終了後ホモミキサーにかけ、さらに分散させる。その後、減圧でメチルイソブチルケトンを留去し、固形分45%の乳化液を得た。

得られた乳化液において、ゼータ電位は+30mVであり、平均粒径は168nmであった。また、X線回折の結果、結晶ピークは認められなかった。

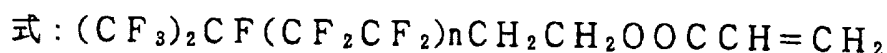
製造例3

ブロックイソシアネート乳化液3（ヘキサメチレンジイソシアネート三量体のメチルエチルケトオキシムブロック体の乳化液）の製造

該ブロック体50部をメチルイソブチルケトン50部に溶解し、さらにジアルキル(硬化牛脂)ジメチルアンモニウムクロライド1部、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー10部にした以外は製造例2と同じ方法で乳化し、固形分44.5%の乳化液を得た。得られた乳化液においてゼータ電位は+20mVであり、平均粒径は220nmであった。また、X線回折の結果、1本の結晶ピークが認められた。

製造例4

撥水撥油成分含有液Aの製造



(n = 3, 4, 5の化合物の重量比5 : 3 : 1の混合物)

で示される化合物60g、 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OOCCH}=\text{CH}_2$ 39g、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$ 1g、脱酸素した純水250g、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル30g、n-ドデシルメルカプタン0.2g、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド3gおよびポリオキシエチレンアルキルフェノール3gをフラスコに仕込み、窒素気流下に60℃で1時間攪拌した。次いで、アゾビスイソブチルアミン塩酸塩1gを水10gに溶かした溶液を添加し、更に窒素気流下に6

0℃で5時間攪拌して共重合反応を行った。ガスクロマトグラフィにより共重合反応の転化率は99%以上であることが示された。この転化率から、得られた共重合体中の各構成単位の割合は仕込んだ単量体の割合にほぼ一致していることがわかった。得られた乳化分散体（撥水撥油成分含有液）は固形分濃度25.9%を示す共重合体であった。

製造例 5

ブロックイソシアネート乳化液4（トリメチロールプロパン／トリレンジイソシアネートアダクトのメチルエチルケトオキシムブロック体の乳化液）の製造

乳化剤をポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー4.2部の1種類にした以外は製造例2と同じ方法で乳化し、固形分43%の乳化液を得た。

得られた乳化液において、ゼータ電位は±0mVであり、平均粒径は295nmであった。

製造例 6

ブロックイソシアネート乳化液5の製造

乳化剤を、ジアルキル(硬化牛脂)ジメチルアンモニウムクロライド2.5部、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー2.5部、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル3.7部、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート3.6部の混合物にした以外は、製造例2と同じ方法で乳化し、固形分45%の乳化液を得た。この乳化液においてゼータ電位は+35mV、平均粒径は160nmであった。

製造例 7

ブロックイソシアネート乳化液6の製造

乳化剤をポリオキシエチレンアルキル(硬化牛脂)ベンジルアンモニウム

クロライド6.2部、ポリオキシエチレンオクチルフェノール3.1部、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート3.1部の混合物にした以外は製造例2と同じ方法で乳化し、固形分45%の乳化液を得た。この乳化液においてゼータ電位は+30mV、平均粒径は230nmであった。

製造例8

ブロックイソシアネート乳化液7の製造

乳化剤をポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルサルフェートアンモニウム塩2.5部、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー9.8部の混合物にした以外は製造例2と同じ方法で乳化し、固形分45%の乳化液を得た。この乳化液においてゼータ電位は-10mV、平均粒径は350nmであった。

実施例1～5および比較例1～2

上記処方で製造した乳化液および撥水撥油成分含有液を、それぞれイオン交換水で固形分濃度が1.8%となるように希釈した。そして、この乳化液と撥水撥油性成分含有液を50重量部ずつ混合し撥水撥油剤組成物を得、撥水撥油剤組成物の40℃での安定性を調べた。

また、40℃で20日保存した撥水撥油剤組成物を水で希釈して固形分濃度1.8%の処理浴を調製した。これに綿100%ブロード織り布を浸漬し、ロールで絞り、110℃で3分間予備乾燥し、160℃で3分間熱処理して撥水撥油処理を行った。

この被処理試験布を撥水撥油試験および洗濯による耐久性試験に供した。その結果を第3表に示す。

布のしみは、目視により判定した。

表 3

実施例 番号	撥水撥油 成分	フロッグイソジ ネット乳化液	安定性 40℃×20日	撥水撥油耐久性*				布の しみ
				0回	10回	20回	30回	
実施例 1	A	乳化液 1	○	100 ⁺ /4	90/1	80 ⁺ /0	80/0	なし
実施例 2	A	乳化液 2	○	100 ⁺ /4	90 ⁺ /2	90/0	80 ⁺ /0	なし
実施例 3	A	乳化液 3	○	100 ⁺ /4	90/1	80/0	70 ⁺ /0	なし
実施例 4	A	乳化液 5	○	100 ⁺ /4	90 ⁺ /1	80 ⁺ /0	80/0	なし
実施例 5	A	乳化液 6	○	100 ⁺ /3	90/1	80/0	70 ⁺ /0	なし
比較例 1	A	乳化液 4	×	90/0	0/0	0/0	0/0	あり
比較例 2	A	乳化液 7	×	80/0	0/0	0/0	0/0	あり

注)・安定性 ○＝良好、×＝沈降発生。

・撥水撥油耐久性の欄中、左の数値が撥水性を、右の数値が撥油性を示す。

* 40℃で20日保存した撥水撥油剤組成物を使用。

請 求 の 範 囲

1. ブロックイソシアネート、少なくとも1種のカチオン界面活性剤を含む界面活性剤および液状媒体を含むブロックイソシアネート乳化液であって、ブロックイソシアネートと界面活性剤の重量比が60/40～90/10、エマルション粒子の平均粒子径が250nm以下であるブロックイソシアネート乳化液。

2. ブロックイソシアネートが、X線回折による評価において結晶ピークが5本以下の低結晶性または非結晶性のブロックイソシアネートである請求の範囲第1項に記載のブロックイソシアネート乳化液。

3. 液状媒体が水、または水と水に対して10重量%以下の有機溶剤との混合物である請求の範囲第1項に記載のブロックイソシアネート乳化液。

4. 請求の範囲第1項に記載のブロックイソシアネート乳化液、およびポリフルオロアルキル基を有する撥水撥油性成分を含んでなる撥水撥油剤組成物。

5. 請求の範囲第4項に記載の撥水撥油剤組成物により処理した繊維製品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/01059

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ D06M13/195, B01J13/00, C09K3/18, C08G18/80, C09D75/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ D06M13/195, B01J13/00, C09K3/18, C08G18/80, C09D75/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1997
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1996
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 6-4842, B (Nippon Mektron, Ltd.), January 19, 1994 (19. 01. 94) (Family: none)	1 - 5
Y	JP, 6-316869, B (Kanebo, Ltd.), November 15, 1994 (15. 11. 94) (Family: none)	1 - 5
Y	JP, 8-188969, A (Unitika Ltd.), July 23, 1996 (23. 07. 96) (Family: none)	1 - 5
A	JP, 8-296175, A (Toray Industries, Inc., K.K. Kyokinu Kasei), November 12, 1996 (12. 11. 96) (Family: none)	1 - 5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

June 12, 1997 (12. 06. 97)

Date of mailing of the international search report

June 24, 1997 (24. 06. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁸ D 0 6 M 1 3 / 1 9 5, B 0 1 J 1 3 / 0 0, C 0 9 K 3 / 1 8, C 0 8 G 1 8 / 8 0, C 0 9 D 7 5 / 0 4

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁸ D 0 6 M 1 3 / 1 9 5, B 0 1 J 1 3 / 0 0, C 0 9 K 3 / 1 8, C 0 8 G 1 8 / 8 0, C 0 9 D 7 5 / 0 4

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1997年
日本国公開実用新案公報	1971-1996年
日本国登録実用新案公報	1994-1997年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 6-4842, B (日本メクトロン株式会社), 19. 1月. 1994 (19. 01. 94) (ファミリーなし)	1-5
Y	J P, 6-316869, B (鐘紡株式会社), 15. 11月. 1994 (15. 11. 94) (ファミリーなし)	1-5
Y	J P, 8-188969, A (ユニチカ株式会社), 23. 7月. 1996 (23. 07. 96) (ファミリーなし)	1-5
A	J P, 8-296175, A (東レ株式会社 & 株式会社京絹化成), 12. 11月. 1996 (12. 11. 96) (ファミリーなし)	1-5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 06. 97

国際調査報告の発送日

24.06.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松 縄 正 登

印

3 B

7 6 3 3

電話番号 03-3581-1101 内線 3320