



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202115226 A

(43) 公開日：中華民國 110 (2021) 年 04 月 16 日

(21) 申請案號：109129766

(22) 申請日：中華民國 109 (2020) 年 08 月 31 日

(51) Int. Cl. : C09K3/18 (2006.01)

C08L27/12 (2006.01)

D06M15/256 (2006.01)

(30) 優先權：2019/10/02 日本

2019-182132

(71) 申請人：日商 A G C 股份有限公司 (日本) AGC INC. (JP)

日本

(72) 發明人：塩田由紀子 SHIOTA, YUKIKO (JP) ; 原弘之 HARA, HIROYUKI (JP)

(74) 代理人：劉法正；尹重君

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 32 頁

(54) 名稱

撥水撥油劑組成物、其製造方法及物品

(57) 摘要

本發明提供一種可獲得撥水性及其耐久性優異之物品的撥水撥油劑組成物。

一種撥水撥油劑組成物，包含含氟聚合物，該含氟聚合物具有：以式(1)： $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}^f$ (R^f 為碳數 1~8 之全氟烷基)所示含氟烯烴為主體之單元、以具有碳數 12 以上烷基之羧酸乙烯酯為主體之單元及以前述含氟烯烴以外之鹵化烯烴或其衍生物為主體之單元；並且，相對於構成前述含氟聚合物之總單元，以前述含氟烯烴為主體之單元的比率為 15~35 莫耳%，以前述羧酸乙烯酯為主體之單元的比率為 30~60 莫耳%，以前述鹵化烯烴或其衍生物為主體之單元的比率為 5~55 莫耳%。



202115226

【發明摘要】

【中文發明名稱】

撥水撥油劑組成物、其製造方法及物品

【中文】

本發明提供一種可獲得撥水性及其耐久性優異之物品的撥水撥油劑組成物。

一種撥水撥油劑組成物，包含含氟聚合物，該含氟聚合物具有：以式(1)： $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}^f$ (R^f 為碳數 1~8 之全氟烷基)所示含氟烯烴為主體之單元、以具有碳數 12 以上烷基之羧酸乙烯酯為主體之單元及以前述含氟烯烴以外之鹵化烯烴或其衍生物為主體之單元；並且，相對於構成前述含氟聚合物之總單元，以前述含氟烯烴為主體之單元的比率為 15~35 莫耳%，以前述羧酸乙烯酯為主體之單元的比率為 30~60 莫耳%，以前述鹵化烯烴或其衍生物為主體之單元的比率為 5~55 莫耳%。

【指定代表圖】 (無)

【代表圖之符號簡單說明】

(無)

【特徵化學式】

(無)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

撥水撥油劑組成物、其製造方法及物品

【技術領域】

【0001】 本發明涉及一種撥水撥油劑組成物、其製造方法及物品。

【先前技術】

【0002】 賦予物品(纖維製品等)表面撥水撥油性之方法，周知有使用撥水撥油劑組成物來處理物品之方法，該撥水撥油劑組成物包含含氟共聚物且該含氟共聚物具有以具全氟烷基之(甲基)丙烯酸酯為主體之單元。但，以(甲基)丙烯酸酯為主體之單元的酯鍵易因鹼等之水解而斷裂。所以，會有含氟聚合物失去全氟烷基而使物品之撥水撥油性降低之情況。

【0003】 可藉由鹼等獲得撥水撥油性難以降低之物品的撥水撥油劑組成物，周知有一種包含含氟聚合物之撥水撥油劑組成物且該含氟聚合物不具有以具全氟烷基之(甲基)丙烯酸酯為主體之單元。不具有以具全氟烷基之(甲基)丙烯酸酯為主體之單元的含氟聚合物，周知有具有以(全氟烷基)乙烯為主體之單元的含氟聚合物。

【0004】 專利文獻1中記載了一種具有聚合物之分散液且該聚合物包含以(全氟烷基)乙烯為主體之單元。並且，就可與(全氟烷基)乙烯聚合之單體，揭示了硬脂酸乙烯酯、氯乙烯、4-羥丁基乙烯基醚等各種單體。於實施例之例10中揭示了(全氟己基)乙烯(49.8莫耳%)與硬脂酸乙烯酯之共聚物，於例29中揭示了(全氟己基)乙烯(40莫耳%)、乙酸乙烯酯與氯乙烯之共聚物。

【0005】 專利文獻2中記載了一種包含含氟聚合物而成之表面處理劑組成物，且該含氟聚合物具有以含氟烯烴為主體之單元及以烴系乙烯酯為主體之單元。並且就烴系乙烯酯揭示了硬脂酸乙烯酯。又，就任意單體揭示了鹵化乙烯

及乙烯基烷基醚等非氟非交聯性單體、非氟交聯性單體。並於實施例18中揭示了(全氟己基)乙烯(15莫耳%)與硬脂酸乙烯酯的共聚物。

先前技術文獻

專利文獻

【0006】 專利文獻1：國際公開第2019/138680號

專利文獻2：國際公開第2013/058333號

【發明內容】

【0007】 發明欲解決之課題

但，經專利文獻1、2之實施例中記載之包含含氟聚合物之撥水撥油劑組成物處理的物品，撥水性及其耐久性不夠充分。

【0008】 本發明提供一種可獲得撥水性及其耐久性優異之物品的撥水撥油劑組成物、其製造方法、以及撥水性及其耐久性優異的物品。

【0009】 用以解決課題之方法

本發明具有下述態樣。

[1]一種撥水撥油劑組成物，包含含氟聚合物，該含氟聚合物具有：以下式(1)所示含氟烯烴為主體之單元、以具有碳數12以上烷基之羧酸乙烯酯為主體之單元、及以前述含氟烯烴以外之鹵化烯烴或其衍生物為主體之單元；

相對於構成前述含氟聚合物之總單元，以前述含氟烯烴為主體之單元的比率為15~35莫耳%，以前述羧酸乙烯酯為主體之單元的比率為30~60莫耳%，且以前述鹵化烯烴或其衍生物為主體之單元的比率為5~55莫耳%；



惟， R^f 為碳數1~8之全氟烷基。

[2]如前述[1]之撥水撥油劑組成物，其中前述式(1)中之 R^f 為碳數1~6之全氟烷基。

[3]如前述[1]或[2]之撥水撥油劑組成物，其中前述羧酸乙烯酯具有碳數12以上之直鏈烷基。

[4]如前述[1]或[2]之撥水撥油劑組成物，其中前述羧酸乙烯酯具有碳數12~30之烷基。

[5]如前述[1]或[2]之撥水撥油劑組成物，其中前述羧酸乙烯酯具有碳數16~20之烷基。

[6]如前述[1]~[5]中任一項之撥水撥油劑組成物，其中以前述含氟烯烴以外之鹵化烯烴或其衍生物為主體之單元係以氯乙烯或二氯亞乙烯為主體之單元。

[7]如前述[1]~[6]中任一項之撥水撥油劑組成物，其中前述含氟聚合物更具有以具反應性基之交聯性單體為主體之單元，並且

相對於構成前述含氟聚合物之總單元，以前述交聯性單體為主體之單元的比率為0.1~20莫耳%。

[8]如前述[7]之撥水撥油劑組成物，其中前述反應性基為羥基、環氧基或胺基。

[9]如前述[7]或[8]之撥水撥油劑組成物，其中前述交聯性單體為乙基醚或烯丙基醚。

[10]一種撥水撥油劑組成物之製造方法，係在包含水性介質、單體成分、界面活性劑及聚合引發劑之乳化液中使前述單體成分聚合而製造包含含氟聚合物之撥水撥油劑組成物的方法；

前述單體成分包含下式(1)所示含氟烯烴、具有碳數12以上烷基之羧酸乙烯酯及前述含氟烯烴以外之鹵化烯烴或其衍生物；

相對於全體前述單體成分，前述含氟烯烴之比率為15~35莫耳%，前述羧酸乙烯酯之比率為30~60莫耳%，前述鹵化烯烴或其衍生物之比率為5~55莫耳%；



惟， R^f 為碳數1~8之全氟烷基。

[11]一種物品，係經使用如前述[1]~[9]中任一項之撥水撥油劑組成物處理者。

【0010】發明效果

根據本發明之撥水撥油劑組成物，可獲得撥水性及其耐久性優異的物品。

根據本發明之撥水撥油劑組成物之製造方法，可製造一種可獲得撥水性及其耐久性優異之物品的撥水撥油劑組成物。

本發明之物品於撥水性及其耐久性優異。

【實施方式】

【0011】本發明中之用語的意思、定義如下。

「以單體為主體之單元」係單體1分子聚合而直接形成之原子團及將該原子團之一部分進行化學轉換所得原子團的統稱。

「(甲基)丙烯酸酯」為丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯之統稱。同樣地，「(甲基)丙烯醯氧基」為丙烯醯氧基及甲基丙烯醯氧基之統稱。

聚合物之數量平均分子量(以下亦表記為「 M_n 」)及質量平均分子量(以下亦表記為「 M_w 」)，係利用標準聚甲基丙烯酸甲酯試料做成檢量曲線，使用該檢量曲線並以凝膠滲透層析(以下亦表記為「GPC」)進行測定，藉此而獲得的聚甲基丙烯酸甲酯換算分子量。

固體成分濃度係以加熱前之試料的質量作為試料質量，並以用120°C之對流式乾燥機將試料乾燥4小時後之質量作為固體成分質量，藉由(固體成分質量/試料質量) $\times 100$ 來計算。

【0012】[撥水撥油劑組成物]

本發明之撥水撥油劑組成物(以下亦表記為「本組成物」)包含特定含氟聚合物(以下亦表記為「聚合物(A)」)。

本組成物宜包含後述水性介質。

本組成物宜為包含聚合物(A)、水性介質與界面活性劑之聚合物分散液。

於本組成物中包含藉由後述本發明之聚合物(A)之製造方法獲得的分散液，並且，亦包含為了處理物品而進一步被稀釋在任意水性介質中之該分散液。

本組成物亦可視需求包含有其他成分。

【0013】 (聚合物(A))

聚合物(A)具有以下式(1)所示含氟烯烴(以下亦表記為「單體a」)為主體之單元(以下亦表記為「單元a」)、以具有碳數12以上烷基之羧酸乙烯酯(以下亦表記為「單體b」)為主體之單元(以下亦表記為「單元b」)、及以前述含氟烯烴以外之鹵化烯烴或其衍生物(以下亦表記為「單體c」)為主體之單元(以下亦表記為「單元c」)。



惟， R^f 為碳數1~8之全氟烷基。

聚合物(A)視需求更可具有以具反應性基之交聯性單體(以下亦表記為「單體d」)為主體之單元(以下亦表記為「單元d」)。

聚合物(A)視需求更可具有以單體a、單體b、單體c及單體d以外之其他單體(以下亦表記為「單體e」)為主體之單元(以下亦表記為「單元e」)。

【0014】 從轉化成聚合物(A)之轉化率容易變良好的觀點、原材料之取得性及處理之容易性的觀點來看，在單體a中， R^f 之碳數宜為1~6，且4~6較佳，6尤佳。

R^f 宜為直鏈狀。

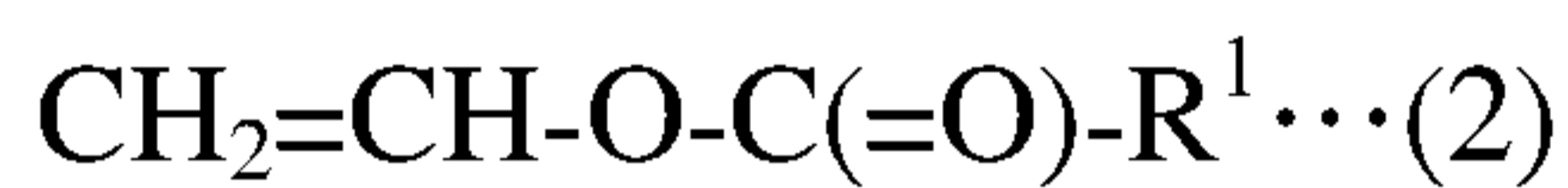
【0015】 單體 a 可舉如 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_5\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、

$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$ 。

單體 a 宜為 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ 及 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ ， $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ 及 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ 較佳， $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ 及 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ 更佳。

單體 a 亦可併用 2 種以上。

【0016】單體 b 宜為下式(2)所示單體。



惟， R^1 為碳數 12 以上烷基。

從撥水性及其耐久性優異的觀點來看，上述式(2)中之 R^1 之碳數為 12 以上，且 16 以上為佳。又，從取得性及處理性優異的觀點來看， R^1 之碳數宜為 30 以下，且 20 以下較佳。 R^1 宜為直鏈狀。

【0017】單體 b 可舉例如肉豆蔻酸乙烯酯、軟脂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、油酸乙烯酯。

單體 b 宜為肉豆蔻酸乙烯酯、軟脂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯，且硬脂酸乙烯酯較佳。

單體 b 亦可併用 2 種以上。

【0018】單體 c 中，鹵化烯烴可舉如鹵化乙烯、鹵化亞乙烯(vinylidene halide)、氟乙烯，具體上可舉氯乙烯、二氯亞乙烯、氟乙烯、二氟亞乙烯、三氟乙烯、氯三氟乙烯、四氟乙烯。

鹵化烯烴之衍生物可舉如全氟(烷基乙烯基醚)。全氟(烷基乙烯基醚)可舉如 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 。單體 c 宜為鹵化乙烯或鹵化亞乙烯，且氯乙烯或二氯亞乙烯較佳，氯乙烯更佳。

單體c亦可併用2種以上。

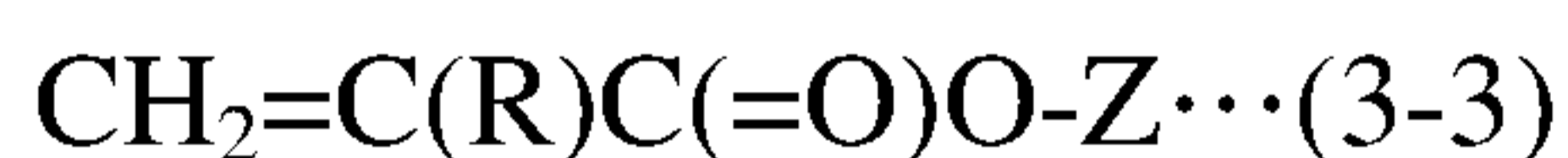
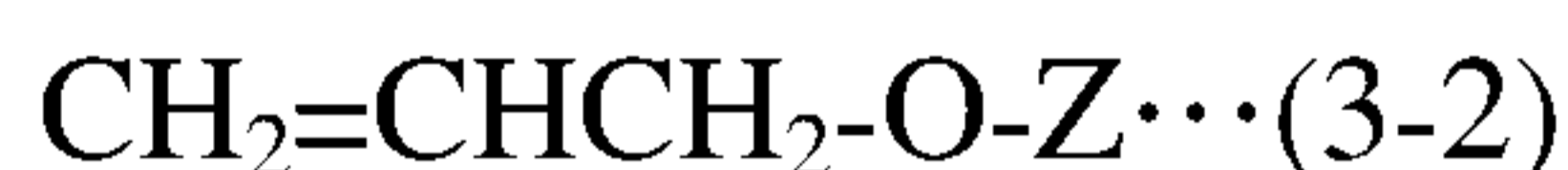
【0019】 在單體d中，反應性基只要是可利用與其他官能基(任意包含在本組成物中之交聯劑的官能基或存在於可被本組成物處理之物品表面上的官能基等)之反應來形成交聯結構者即可，可舉例如羥基、環氧基、胺基、單烷基胺基、二烷基胺基、羧基、異氰酸酯基、噁唑啉基、碳二亞胺基。單烷基胺基及二烷基胺基中之烷基的碳數例如為1~4。

從取得性及處理性優異的觀點來看，單體d中之反應性基宜為羥基、環氧基或胺基，且羥基尤佳。

【0020】 單體d可為具有1個聚合性碳-碳雙鍵之單官能單體，亦可為具有2個以上聚合性碳-碳雙鍵之多官能單體，從聚合性優異的觀點來看，以單官能單體為佳。

【0021】 單體d可舉如乙烯基醚、烯丙基醚、(甲基)丙烯酸酯、乙烯酯、(甲基)丙烯醯胺化合物。

乙烯基醚可舉下式(3-1)所示化合物。烯丙基醚可舉下式(3-2)所示化合物。(甲基)丙烯酸酯可舉下式(3-3)所示化合物。



惟，Z為具有反應性基之有機基。R為氫原子或甲基。

【0022】 Z可舉如具有反應性基之脂肪族烴基、具有反應性基之芳基、經反應性基取代之具有雜原子之環狀基。

脂肪族烴基可舉如烷基、烷基之碳原子間具有氧原子之基、烯基、烯基之碳原子間具有氧原子之基團、環烷基。烷基及烯基之碳數例如為1~6。形成環烷基之環的碳數例如為3~8。

雜原子可舉氮原子、氧原子、硫原子。具有雜原子之環狀基宜為飽和，以3~9員環為佳，3~6員環更佳。

Z宜為羥烷基。羥烷基之碳數宜為2~6。

【0023】 從與單體a~c之共聚性優異的觀點及難以被鹼等分解的觀點來看，單體d宜為乙烯基醚或烯丙基醚，且烯丙基醚較佳。

【0024】 單體d可舉如：具羥基之乙烯基醚(2-羥乙基乙烯基醚、3-羥丙基乙烯基醚、4-羥丁基乙烯基醚、二乙二醇單乙烯基醚、環己烷二甲醇單乙烯基醚等)、環氧丙基乙烯基醚等乙烯基醚；具羥基之烯丙基醚(乙二醇單烯丙基醚、二乙二醇烯丙基醚、甘油單烯丙基醚、新戊四醇三烯丙基醚、三羥甲丙烷二烯丙基醚等)、環氧丙基烯丙基醚等烯丙基醚；(甲基)丙烯酸羥烷基酯((甲基)丙烯酸2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸3-羥丙酯、(甲基)丙烯酸4-羥丁酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯等)、(甲基)丙烯酸環氧丙酯、2-[(3,5-二甲基吡唑基)羰基胺基]乙基(甲基)丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸酯；N-羥甲基丙烯醯胺等(甲基)丙烯醯胺化合物。

該等中又以具羥基之乙烯基醚、具羥基之烯丙基醚為佳，且4-羥丁基乙烯基醚、二乙二醇單乙烯基醚、環己烷二甲醇單乙烯基醚、乙二醇單烯丙基醚較佳。

單體d亦可併用2種以上。

【0025】 單體e只要是可與單體a~c共聚者即可，可舉如單體a~c以外之乙烯酯、烯丙酯、乙烯基醚、烯丙基醚、烯烴、(甲基)丙烯酸酯、N-乙烯基吡咯啉酮、N-乙烯基-ε -己內醯胺、乙基乙烯基硫醚。

【0026】 乙烯酯可舉如具有碳數11以下烷基之羧酸乙烯酯，具體例可舉乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯、己酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、氯乙酸乙烯酯、己二酸二乙烯酯。從可獲得撥油性、撥醇性及撥水性優異之物品的觀點來看，乙烯酯以乙酸乙烯酯或三甲基乙酸乙烯酯尤佳。

烯丙酯可舉如乙酸烯丙酯、己二酸二烯丙酯。

【0027】 乙烯基醚可舉如甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、異丁基乙烯基醚、三級丁基乙烯基醚、十八烷基乙烯基醚、1-氯甲基乙烯基醚、2-氯乙基乙烯基醚、氯丙基乙烯基醚、環己基乙烯基醚。

【0028】 烯丙基醚可舉如烯丙基乙基醚、二烯丙基醚、1,3-二烯丙基氧基-2-丙醇。

烯烴可舉如乙烯、丙烯。

【0029】 (甲基)丙烯酸酯可舉如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸三級丁酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸二十二酯等(甲基)丙烯酸烷基酯；(甲基)丙烯酸2-全氟己基乙酯等(甲基)丙烯酸氟烷基酯。從可獲得更難以因鹼等而降低撥水撥油性之物品的觀點來看，聚合物(A)宜不具有以具全氟烷基之(甲基)丙烯酸酯為主體之單元。所以，(甲基)丙烯酸酯宜為上述(甲基)丙烯酸烷基酯等不具有氟原子之(甲基)丙烯酸酯。

【0030】 相對於構成聚合物(A)之總單元，聚合物(A)中之單元a的比率為15~35莫耳%，18~32莫耳%為佳，20~30莫耳%較佳。單元a之比率只要在前述下限值以上，經本組成物處理之物品的撥油性便優異。單元a之比率只要在前述上限值以下，經本組成物處理之物品的撥水性便優異。

【0031】 相對於構成聚合物(A)之總單元，聚合物(A)中之單元b的比率為30~60莫耳%，32~58莫耳%為佳，34~56莫耳%較佳。單元b之比率只要在前述下限值以上，經本組成物處理之物品的撥水性及其耐久性便優異。單元b之比率只要在前述上限值以下，經本組成物處理之物品的撥水性之耐久性便優異。

【0032】 相對於構成聚合物(A)之總單元，聚合物(A)中之單元c的比率為5~55莫耳%，15~50莫耳%為佳，20~48莫耳%較佳。單元c之比率只要在前述下

限值以上，經本組成物處理之物品的撥油性、及撥水性之耐久性便優異。單元c之比率只要在前述上限值以下，經本組成物處理之物品的撥水性便優異。

【0033】 聚合物(A)包含單元d時，相對於構成聚合物(A)之總單元，聚合物(A)中之單元d的比率宜為0.1~8莫耳%，0.5~6莫耳%較佳，1~4莫耳%更佳。單元d之比率只要在前述下限值以上，經本組成物處理之物品的撥水性之耐久性便更優異。單元d之比率只要在前述上限值以下，經本組成物處理之物品的撥水性及其耐久性便更優異。

【0034】 相對於構成聚合物(A)之總單元，聚合物(A)中之單元e的比率宜為10莫耳%以下，5莫耳%以下較佳，亦可為0莫耳%。

另，構成聚合物(A)之總單元為單元a、單元b、單元c、單元d及單元e之合計。

【0035】 各單元之比率可藉由¹H-NMR及氣相層析儀所得各單體成分之反應率來算出。製造聚合物(A)時，當單體成分轉化成聚合物(A)之轉化率高(例如90%以上)時，亦可根據單體成分之饋入量來算出各單元之比率。轉化率可藉由後述實施例中記載之方法來求得。

【0036】 聚合物(A)之Mn宜為10000以上，11000以上較佳，12000以上更佳。聚合物(A)之Mn宜為100000以下，70000以下較佳，50000以下更佳。聚合物(A)之Mn只要在前述下限值以上，經本組成物處理之物品的撥水撥油性便更優異。聚合物(A)之Mn只要在前述上限值以下，聚合物(A)之水分散性便更優異。

【0037】 聚合物(A)之Mw宜為10000以上，20000以上較佳，30000以上更佳。聚合物(A)之Mw宜為150000以下，120000以下較佳，100000以下更佳。聚合物(A)之Mw只要在前述下限值以上，經本組成物處理之物品的撥水撥油性便更優異。聚合物(A)之Mw只要在前述上限值以下，聚合物(A)之水分散性便更優異。

【0038】 (水性介質)

水性介質可舉水、及含水溶性有機溶劑之水。

水溶性有機溶劑係可以任意比率與水混合的有機溶劑。水溶性有機溶劑宜選自於由醇(惟，醚醇除外)、醚醇及非質子性極性溶劑所構成群組中之至少1種。醇可舉如三級丁醇、丙二醇。醚醇可舉如3-甲氧基甲基丁醇、二丙二醇、二丙二醇單甲基醚、三丙二醇。非質子性極性溶劑可舉如N,N-二甲基甲醯胺、二甲亞砜、四氫呋喃(以下亦表記為「THF」)、乙腈、丙酮、3-甲氧基-N,N-二甲基丙烷醯胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙烷醯胺、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇、三乙二醇二甲基醚、四乙二醇二甲基醚。從提升聚合物(A)與水性介質之相溶性而易於物品上製成均一的膜的觀點來看，液態介質為水性介質時之水溶性有機溶劑宜為醚醇，且二丙二醇、三丙二醇及二丙二醇單甲基醚較佳。

水性介質為含水溶性有機溶劑之水時，相對於水100質量份，水溶性有機溶劑之含量宜為1~80質量份，5~60質量份較佳。

【0039】(界面活性劑)

界面活性劑宜為不具有氟原子之界面活性劑。

界面活性劑可舉陰離子性界面活性劑、非離子性界面活性劑、陽離子性界面活性劑、兩性界面活性劑。

從包含聚合物(A)之水分散液的分散穩定性優異的觀點來看，界面活性劑宜單獨使用非離子性界面活性劑、併用非離子性界面活性劑與陽離子性界面活性劑或併用非離子性界面活性劑與兩性界面活性劑、或單獨使用陰離子性界面活性劑，且以併用非離子性界面活性劑與陽離子性界面活性劑較佳。

非離子性界面活性劑與陽離子性界面活性劑之比(非離子性界面活性劑/陽離子性界面活性劑)宜為100/0~40/60(質量比)，97/3~40/60(質量比)較佳。

在非離子性界面活性劑與陽離子性界面活性劑之特定組合中，可使界面活性劑之合計量相對於100質量份之聚合物(A)在5質量份以下，故可降低起因於界

面活性劑並對經本組成物處理之物品的撥水撥油性的不良影響。

【0040】非離子性界面活性劑之例可舉日本特開2009-215370號公報段落[0067]~[0095]中記載之界面活性劑s1~s6。

界面活性劑s1宜為聚氧伸乙基烷基醚。

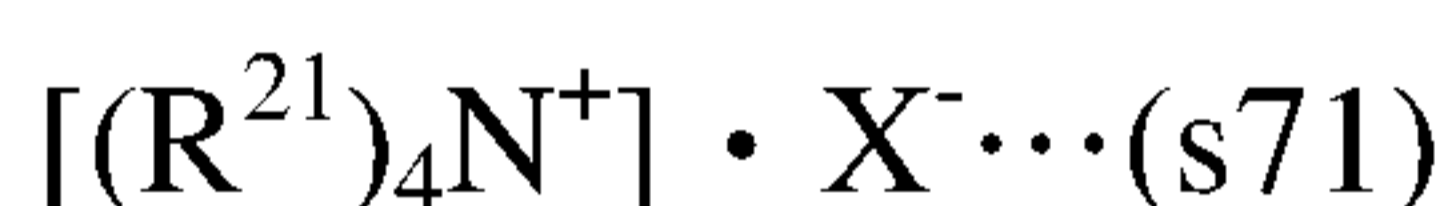
界面活性劑s2宜為乙炔二醇氧化乙烯加成物。

界面活性劑s3宜為氧化乙烯氧化丙烯聚合物。

非離子性界面活性劑亦可併用2種以上。

【0041】陽離子性界面活性劑之例可舉日本特開2009-215370號公報段落[0096]~[0100]中記載之界面活性劑s7。

界面活性劑s7宜為鍵結於氮原子之氫原子1個以上已被烷基、烯基或末端為羥基之聚氧伸烷基鏈所取代的銨鹽，且以下式(s71)所示化合物s71較佳。



R^{21} 為氫原子、碳數為1~22烷基、碳數為2~22之烯基、碳數為1~9氟烷基或末端為羥基之聚氧伸烷基鏈。4個 R^{21} 可相同亦可互異，惟4個 R^{21} 不會同時為氫原子。 X^- 為相對離子。

X^- 宜為氯離子、乙基硫酸根離子或乙酸根離子。

化合物s71可舉如單十八烷基三甲基銨氯化物、單十八烷基二甲基單乙基銨乙基硫酸鹽、單(十八烷基)單甲基二(聚乙二醇)銨氯化物、單氟己基三甲基銨氯化物、二(牛脂烷基)二甲基銨氯化物、二甲基單椰子胺乙酸鹽。

陽離子性界面活性劑亦可併用2種以上。

【0042】兩性界面活性劑之例可舉日本特開2009-215370號公報段落[0101]~[0102]中記載之界面活性劑s8。該等可使用1種亦可將2種以上併用。

【0043】從對經本組成物處理之物品的撥水撥油性的不良影響少的觀點、及包含聚合物(A)之分散液的分散穩定性優異的觀點來看，界面活性劑之組合宜

為：界面活性劑s1、界面活性劑s2與界面活性劑s7之組合，界面活性劑s1、界面活性劑s3與界面活性劑s7之組合，或界面活性劑s1、界面活性劑s2、界面活性劑s3與界面活性劑s7之組合，且以界面活性劑s7為化合物s71之前述組合較佳。

【0044】 (其他成分)

其他成分可舉如：聚合物(A)以外之含氟聚合物、非氟系聚合物、非氟系撥水撥油劑、水溶性高分子樹脂(例如，親水性聚酯及其衍生物、親水性聚乙二醇及其衍生物、親水性多胺及其衍生物)、交聯劑、滲透劑(例如於中央具有乙炔基且呈左右對稱結構的非離子性界面活性劑、日油公司製DISPANOL(註冊商標)系列)、膠質氧化矽(例如日產化學公司製SNOWTEX(註冊商標)系列、ADEKA公司製ADELITE系列)、消泡劑(例如日信化學公司製Olfine(註冊商標)系列、Dow Corning Toray Co. Ltd.製FS ANTIFOAM系列)、造膜助劑、防蟲劑、防黴劑、防腐劑、阻燃劑、抗靜電劑(例如明成化學公司製Delectol系列)、防皺劑、柔軟劑(例如矽氧乳液、聚乙烯蠟乳液、聚醯胺蠟乳液)、pH調整劑(例如二乙醇胺、三乙醇胺、乙酸、檸檬酸)。

【0045】 本組成物包含交聯劑時，容易提升與物品之接著性。

交聯劑宜為異氰酸酯系交聯劑、羥甲基系交聯劑、碳二亞胺系交聯劑及噁唑啉系交聯劑。

【0046】 異氰酸酯系交聯劑可舉如芳香族封端型異氰酸酯系交聯劑、脂肪族封端型異氰酸酯系交聯劑、芳香族非封端型異氰酸酯系交聯劑、脂肪族非封端型異氰酸酯系交聯劑。異氰酸酯系交聯劑宜為經界面活性劑乳化之水分散型或具有親水基之自水分散型。

【0047】 羥甲基系交聯劑可舉如脲或三聚氰胺與甲醛之縮合物或預縮合物、羥甲基-二羥乙烯-脲及其衍生物、羥甲基-乙烯-脲、羥甲基-丙烯-脲、羥甲基-三嗪酮、二氰二胺-甲醛縮合物、羥甲基-胺甲酸酯、羥甲基-(甲基)丙烯醯胺、

該等之聚合物。

【0048】 碳二亞胺系交聯劑係分子中具有碳二亞胺基之聚合物，為能與物品等之羧基、胺基、活性氫基展現優異反應性的交聯劑。

嘔啞啉系交聯劑係分子中具有嘔啞啉基之聚合物，為能與物品等之羧基展現優異反應性的交聯劑。

【0049】 又，其他交聯劑可舉如二乙烯基砒、聚醯胺及其陽離子衍生物、多胺及其陽離子衍生物、二環氧丙基丙三醇等環氧衍生物、(環氧基-2,3-丙基)三甲基銨氯化物、N-甲基-N-(環氧基-2,3-丙基)嗎福林鎊氯化物等鹵化物衍生物、乙二醇之氯甲基醚的吡啶鎊鹽、多胺-聚醯胺-表氯醇樹脂、聚乙烯醇或其衍生物、聚丙烯醯胺或其衍生物、乙二醛樹脂系防皺劑。

【0050】 本組成物包含羥甲基系交聯劑或乙二醛樹脂系防皺劑時，添加劑宜含觸媒。理想的觸媒可舉如無機胺鹽、有機胺鹽。無機胺鹽可舉如氯化銨。有機胺鹽可舉如胺醇鹽酸鹽、半卡胛鹽酸鹽。胺醇鹽酸鹽可舉如單乙醇胺鹽酸鹽、二乙醇胺鹽酸鹽、三乙醇鹽酸鹽、2-胺基-2-甲基丙醇鹽酸鹽。

【0051】 (各成分比率)

本組成物包含水性介質時，水性介質之含量可因應本組成物中所期望之固體成分濃度來適當選擇。

本組成物之固體成分濃度，在本組成物剛製成時宜為25~70質量%，30~60質量%較佳。

將本組成物用於處理物品時，本組成物之固體成分濃度宜為0.1~7質量%，0.2~5質量%較佳。

【0052】 本組成物中之界面活性劑含量在本組成物剛製成時，宜相對於聚合物(A)100質量份為1~6質量份。

【0053】 本組成物中之交聯劑含量在將本組成物用於處理物品時，宜相對

於聚合物(A)100質量份為1~50質量份。

【0054】 (作用機制)

以上說明之本組成物中，聚合物(A)具有單元a，所以經本組成物處理之物品的撥水撥油性難以因鹼等而降低。

而且，在本組成物中，構成聚合物(A)之單元a、單元b及單元c之比率在特定範圍內，所以經本組成物處理之物品的撥水性優異，並且撥水性難以因洗滌等而降低，耐久性優異。

【0055】 [撥水撥油劑組成物之製造方法]

本組成物例如可藉由在包含水性介質、單體成分、界面活性劑及聚合引發劑之乳化液中聚合前述單體成分而獲得包含含氟聚合物之撥水撥油劑組成物的方法來製造。藉由該方法，可提升單體成分轉化成聚合物(A)之轉化率，並且亦可提高所得聚合物(A)之數量平均分子量。

【0056】 單體成分包含單體a、單體b與單體c。單體成分亦可視需求更包含有單體d、單體e。

相對於全體單體成分，單體a之比率為15~35莫耳%，且18~32莫耳%為佳，20~30莫耳%較佳。單體a之比率只要在前述下限值以上，經本組成物處理之物品的撥油性便優異。單體a之比率只要在前述上限值以下，經本組成物處理之物品的撥水性便優異。

【0057】 相對於全體單體成分，單體b之比率為30~60莫耳%，且32~58莫耳%為佳，34~56莫耳%較佳。單體b之比率只要在前述下限值以上，經本組成物處理之物品的撥水性及其耐久性便優異。單體b之比率只要在前述上限值以下，經本組成物處理之物品的撥水性之耐久性便優異。

【0058】 相對於全體單體成分，單體c之比率為5~55莫耳%，且15~50莫耳%為佳，20~48莫耳%較佳。單體c之比率只要在前述下限值以上，經本組成物處

理之物品的撥油性及撥水性之耐久性便優異。單體c之比率只要在前述上限值以下，經本組成物處理之物品的撥水性便優異。

【0059】 單體成分包含單體d時，相對於全體單體成分，單體d之比率宜為0.1~8莫耳%，且0.5~6莫耳%較佳，1~4莫耳%更佳。單體d之比率只要在前述下限值以上，經本組成物處理之物品的撥水性之耐久性便更優異。單體d之比率只要在前述上限值以下，經本組成物處理之物品的撥水性及其耐久性便更優異。

【0060】 相對於全體單體成分，單體e之比率宜為10莫耳%以下，5莫耳%以下較佳，亦可為0莫耳%。

另，全體單體成分為單體a、單體b、單體c、單體d及單體e之合計。

【0061】 聚合引發劑可舉如熱聚合引發劑、光聚合引發劑、放射線聚合引發劑、自由基聚合引發劑、離子性聚合引發劑，且以自由基聚合引發劑為宜。自由基聚合引發劑可因應聚合溫度，使用譬如偶氮系聚合引發劑、過氧化物系聚合引發劑、氧化還原系引發劑。自由基聚合引發劑宜為偶氮系化合物，且偶氮系化合物之鹽較佳。聚合溫度宜為20~150°C。

聚合引發劑之添加量宜相對於單體成分100質量份為0.1~5質量份，且0.1~3質量份較佳。

【0062】 在單體成分聚合時，亦可使用分子量調整劑。分子量調整劑例如宜為芳香族化合物、巰醇類、巰羧酸、烷基硫醇，且以巰羧酸或烷基硫醇較佳。分子量調整劑可舉如巰乙醇、巰丙酸、正辛基硫醇、正十二烷基硫醇、三級十二烷基硫醇、十八烷基硫醇、 α -甲基苯乙烯二聚物(CH₂=C(Ph)CH₂C(CH₃)₂Ph，惟Ph為苯基)。

相對於單體成分100質量份，分子量調整劑之添加量宜為5質量份以下，2質量份以下較佳，且亦可為0質量份。

【0063】 乳化液可將水性介質、單體成分及界面活性劑混合並以均質機、

高壓乳化機等進行分散後，添加聚合引發劑來調製。

乳化液中之單體成分濃度宜為20~60質量%，且30~50質量%較佳。乳化液中之單體成分濃度只要在前述範圍內，單體成分聚合時便可提升單體成分轉化成聚合物(A)之轉化率，並且同時可充分提高聚合物(A)之分子量。

【0064】 相對於單體成分100質量份，乳化液中之界面活性劑的合計量宜為1~6質量份。界面活性劑之合計量只要在前述範圍之下限值以上，乳化液之分散穩定性便優異。界面活性劑之合計量只要在前述範圍之上限值以下，對經本組成物處理之物品的撥水撥油性的不良影響便少。

【0065】 在乳化液中將單體成分聚合所得的聚合物(A)之分散液可直接作為本組成物，亦可以水性介質稀釋來調整固體成分濃度後作為本組成物。本組成物中亦可進一步添加其他成分。

【0066】 聚合結束時之單體成分轉化成聚合物(A)的轉化率宜為80%以上，90%以上較佳。藉由提高轉化率，亦能提高聚合物(A)之分子量，撥水撥油性能也會變好。並且藉由形成高轉化率，可抑制殘留單體導致性能降低的情況，同時聚合物(A)中所含氟原子量會變多，故撥水撥油性會變好。

使轉化率成為80%以上，宜進行乳化組成之最佳化及聚合時間之最佳化。

【0067】 (作用機制)

在以上說明之本組成物之製造方法中，係聚合有包含單體a之單體成分，因此可製造一能製作難以因鹼等而降低撥水撥油性之物品的本組成物。

且，本組成物之製造方法係在乳化液中使單體成分聚合，因此可提高聚合物(A)之分子量。所以，可製造一能製作撥水撥油性優異之物品的本組成物。

而且，在本組成物之製造方法中，單體成分中所含單體a、單體b及單體c之比率在特定範圍內，因此可製造一能製作撥水性及其耐久性優異之物品的本組成物。

【0068】 [物品]

本發明之物品係經使用本組成物處理之物品。

可以本組成物處理之物品可舉如：纖維、纖維布帛(纖維織物、纖維編物、不織布、起毛布等)、具備纖維布帛之纖維製品(滑雪衣、雨衣、大衣、束腰夾克、防風衣、羽絨衣、運動服飾、工作服、制服、防護衣等衣料，後背包、登山包、手提包、帳篷、簡易帳篷等)、玻璃、紙、木材、皮革、人工皮革、合成皮革、石材、混凝土、陶瓷、金屬、金屬氧化物、窯業製品、樹脂成形品、多孔質樹脂、多孔質纖維。多孔質樹脂譬如可作為濾器使用。多孔質樹脂之材料可舉如聚丙烯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚四氟乙烯。多孔質纖維之材料可舉如玻璃纖維、纖維素奈米纖維、碳纖維、乙酸纖維素。

【0069】 可處理之物品宜為纖維、纖維布帛、具備纖維布帛之纖維製品。

纖維的種類並無特別限定，可例示：棉、羊毛、絹料或纖維素等天然纖維；聚酯、聚醯胺、丙烯酸或芳醯胺等合成纖維；嫫縈、黏液嫫縈或溶解性纖維素(lyocell)等化學纖維；天然纖維與合成纖維的混紡纖維；天然纖維與化學纖維的混紡纖維。纖維基材為不織布時的纖維可例示聚乙烯、聚丙烯、聚烯烴、聚對苯二甲酸乙二酯、聚四氟乙烯、玻璃及嫫縈。

纖維布帛之厚度並無特別限定，通常為0.01~5mm。

【0070】 物品之處理方法只要是可使撥水撥油劑組成物附著於被處理物品上之方法即可，例如當本組成物包含液態介質時，可舉藉由塗佈、浸潤、浸漬、噴霧、刷塗、填充、施膠壓製(size press)、輥軋等公知的塗敷方法對物品處理本分散液後予以乾燥之方法。

附著於被處理物品之撥水撥油劑組成物中的固體成分之量並無特別限定，例如當被處理物品為纖維布帛時，相對於纖維布帛的單位質量，宜為0.001~1.0g/g，0.001~0.5g/g較佳，0.001~0.05g/g尤佳。

乾燥可在常溫下進行亦可加熱進行，且宜加熱。加熱時，加熱溫度宜為40~200°C。而且當撥水撥油劑組成物含有交聯劑時，如有必要，宜加熱至前述交聯劑之交聯溫度以上進行硬化。

【0071】 (作用機制)

以上所說明之本發明之物品業經使用包含具有單元a之聚合物(A)的本組成物處理，所以難以因鹼等而降低撥水撥油性。

而且，本發明之物品係經使用包含聚合物(A)且構成其之單元a、單元b及單元c之比率在特定範圍內)的本組成物處理，所以撥水性及其耐久性優異。

【0072】 實施例

以下，以實施例詳細說明本發明，惟本發明不受該等限定。

例1~13為實施例，例14~21為比較例。

【0073】 (單體單元之比率)

藉由從各例所得含氟聚合物分散液去除界面活性劑及溶劑後的¹H-NMR，以及各例中所得含氟聚合物分散液以氣相層析儀所得各單體之反應率，算出各單體單元相對於構成含氟聚合物之總單體的比率。

【0074】 (轉化率)

由從原料饋入量計算所得含氟聚合物分散液之固體成分濃度的理論值，以及含氟聚合物分散液之固體成分濃度的實測值，利用實測值/理論值×100求出單體成分轉化成含氟聚合物之轉化率。令轉化率為90%以上者為「A」(良)，在80%以上且低於90%者為「B」(可)，低於80%者為「C」(不良)。

【0075】 (平均分子量)

<回收含氟聚合物>

將各例所得含氟聚合物分散液6g滴至己烷6g與2-丁醇54g之混合液60g中後加以攪拌使固體析出。以3000rpm進行5分鐘離心分離後，將所得固體予以分離。

於分離的固體中加入異丙醇改質醇(Imazu公司製，產品名：95%IPA改質醇)30g與離子交換水30g，並均勻攪拌。以3000rpm進行5分鐘離心分離後，從上清液中分離出所得固體，在35°C下進行整晚真空乾燥而獲得含氟聚合物。

【0076】 <測定Mn及Mw>

使回收之含氟聚合物溶解於含氟溶劑(AGC公司製，AK-225)/四氫呋喃(以下表記為「THF」)=6/4(體積比)之混合溶劑中，做成固體成分濃度0.5質量%之溶液後，使其通過0.2 μ m之濾器而做出分析樣本。針對分析樣本，利用GPC測定測出Mn及Mw。測定條件如下。

裝置：東曹公司製，HLC-8320GPC；

管柱：Polymer laboratories公司製，MIXED-C，長度300mm，內徑7.5mm，膜厚5 μ m；

移動相：AK-225/THF=6/4(體積比)；

流速：1.0mL/分鐘；

烘箱溫度：37°C；

試料濃度：1.0質量%；

注入量：50 μ L；

檢測器：RI；

分子量標準：聚甲基丙烯酸甲酯(Mp=2136000、955000、569000、332800、121600、67400、31110、13300、7360、1950、1010及550)。

【0077】 (撥水性)

將製造出之試驗布的撥水性按JIS L 1092：1998之噴霧試驗，以1~5的5階段等級進行評估。等級愈大表示撥水性愈好。於等級附有+(-)記號者表示與該等級相較下，撥水性略好(差)。

【0078】 (撥水性之洗滌耐久性)

針對業經上述撥水性評估後之試驗布，按AATCC Monograph 6-2016之洗滌方法，重複洗滌10次或20次。洗滌後，按AATCC Monograph 6-2016之滾筒乾燥方法使其乾燥後，評估上述撥水性。

【0079】 (撥油性)

撥油性係靜置流動石蠟(nujol)滴液(直徑5mm)，以肉眼觀察60秒後之滴液的變化，並從有無滲入來判斷。60秒後液滴保持球形之情況評估為「A」，完全滲入試驗布之情況評估為「C」。

【0080】 (單體a)

C6OLF：CH₂=CH-(CF₂)₅CF₃(東京化成工業公司製)

(單體b)

StV：硬脂酸乙烯酯(東京化成工業公司製)

PaV：軟脂酸乙烯酯(東京化成工業公司製)

MyV：肉豆蔻酸乙烯酯(東京化成工業公司製)

(單體c)

VCM：CH₂=CHCl(Yokohama Chemical Co., Ltd.製)

(單體d)

4-HBVE：4-羥丁基乙基基醚(FUJIFILM和光純藥公司製)

EGMAE：乙二醇單烯丙基基醚(東京化成工業公司製)

(單體e)

LaV：月桂酸乙烯酯(東京化成工業公司製)

AcV：乙酸乙烯酯(東京化成工業公司製)

【0081】 (界面活性劑)

PEL-12：聚氧伸乙基月桂基醚(氧化乙烯約12莫耳加成物，PEL-12，花王公司製，EMULGEN 120)之10質量%水溶液

PEO-30：聚氧伸乙基油基醚(氧化乙烯約30莫耳加成物，PEO-30，花王公司製，EMULGEN 430)之10質量%水溶液

P104：氧化乙烯與氧化丙烯之聚合物(平均分子量1670，含有氧化乙烯40質量%，日油公司產品名，PLONON#104)之10質量%水溶液。

P204：氧化乙烯與氧化丙烯之聚合物(平均分子量3330，含有氧化乙烯40質量%，日油公司產品名，PLONON#204)

STMAC：氯化烷基(碳數：16~18)三甲基氯化銨(STMAC)之63質量%水及異丙醇溶液(Lion Specialty Chemicals Co., Ltd製，LIPOQUAD18-63)

【0082】 (介質)

水：離子交換水

DPG：二丙二醇

(聚合引發劑)

VA-061A乙酸鹽：2,2'-偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷](VA-061，FUJIFILM和光純藥公司製)乙酸鹽(VA-061A，VA-061：乙酸=1：0.8(質量比))之20質量%水溶液

【0083】 (例1~21)

於玻璃製容器中放入表1~2所示單體(惟AcV及VCM除外)、界面活性劑及介質，在55°C下加熱30分鐘後，用均質攪拌機(日本精機製作所公司製，Bio Mixer)加以混合而獲得混合液。將所得混合液保持在55°C，並使用高壓乳化機(APV Rannie公司製，Mini-Lab)在10MPa下進行預乳化後，在40MPa下處理而獲得乳化液。將所得乳化液放入不鏽鋼製反應器中，冷卻至30°C以下。於其中加入表1~2所示聚合引發劑，將氣相進行氮取代後，導入表1~2中所示量之AcV、VCM，一邊攪拌一邊使其於55°C下聚合24小時而獲得包含含氟聚合物之分散液。於表1~2顯示出單體轉化成含氟聚合物之轉化率、分散液之固體成分濃度、分散液中之

含氟聚合物的Mn及Mw。

表1~2中，單體b、e欄位中附加在各單體(羧酸乙烯酯)之右側的括號內數值為羧酸乙烯酯所具有的烷基碳數。界面活性劑及聚合引發劑之饋入量(g)係包含介質質量的總量。

【0084】以自來水稀釋含氟聚合物分散液而將固體成分濃度調整成2.0質量%後，添加異氰酸酯系交聯劑(明成化學工業公司製，Meikanate TP-10)使其濃度成為1.0質量%而獲得撥水撥油劑組成物。

將聚對苯二甲酸乙二酯(PET)仿毛塔夫塔綢(woolly taffeta)、尼龍塔斯隆(nylon taslan)塔夫塔綢或棉織布(cotton broad)浸漬於所得撥水撥油劑組成物中，並加以擰乾使浸滲量(wet pick up)在PET仿毛塔夫塔綢為50~60質量%，在尼龍塔斯隆塔夫塔綢為55~65質量%，在棉織布為60~65質量%。將之在110°C下加熱90秒後，在170°C下乾燥60秒，接著在23°C且濕度50%之房間靜置一晚，做出試驗布。

使用所製造之試驗布，利用上述評估方法來評估撥水性(初始)、撥水性之洗滌耐久性(洗滌10次後之撥水性(亦表記為「HL10」)、洗滌20次後之撥水性(亦表記為「HL20」))、撥油性(初始)。將評估結果顯示於表3~4。

【0085】 [表1]

	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10	例11	例12	例13
單體 a	C60LF	78.4	91.5	104.5	103.8	103.8	103.8	118.6	97.3	59.7	108.5	114.0	88.3
	StV (C17)	156.8	130.6	130.6	129.8	127.4	133.2	112.8	139.8	174.7	-	-	157.1
單體 b	PaV (C15)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	121.4	-	-
	MyV (C13)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	114.5	-
單體 e	LaV (C11)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	AcV (C1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
單體 c	VCM	26.1	39.2	26.1	26.0	26.0	27.2	25.8	20.2	22.8	27.2	28.6	12.2
	4-HBVE	-	-	-	2.7	-	-	-	-	-	-	-	-
單體 d	EGMAE	-	-	-	-	2.4	7.4	2.4	2.2	2.3	2.5	2.6	2.0
	PEL-12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PEO-30	78.4	78.4	78.4	77.9	77.9	77.9	77.9	77.9	77.9	77.9	77.9	77.9
	P104	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	P204	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
	STMAC	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
介質	水	378.6	378.6	378.6	355.4	355.4	355.4	355.4	355.4	355.4	355.4	355.4	355.4
	DPG	65.3	65.3	65.3	64.9	64.9	64.9	64.9	64.9	64.9	64.9	64.9	64.9
聚合 引發劑	VA-061 乙酸鹽	13.1	13.1	13.1	38.9	38.9	38.9	38.9	38.9	38.9	38.9	38.9	38.9
分子量	Mn	23000	20000	21000	22000	18000	17000	16000	18000	21000	17000	15000	22000
	Mw	63000	54000	48000	50000	47000	45000	46000	50000	55000	49000	47000	57000
	轉化率	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	B
分散液	固體成分濃度 [%]	33.2	33.5	33.2	33.8	33.2	33.9	31.1	33.1	33.3	33.3	33.4	31.6

饋入量
[g]

【0086】 [表2]

		例14	例15	例16	例17	例18	例19	例20	例21
單體 a	C60LF	50.0	135.4	117.5	160.9	119.8	103.8	292.2	199.1
	StV (C17)	159.5	108.5	101.5	-	-	111.9	-	180.1
單體 b	PaV (C15)	-	-	-	-	-	-	-	-
	MyV (C13)	-	-	-	-	-	-	-	-
	LaV (C11)	-	-	-	-	107.1	-	-	-
單體 e	AcV (C1)	-	-	-	54.8	-	15.6	73.1	-
	VCM	47.1	13.6	37.9	40.2	30.0	26.0	25.8	-
單體 d	4-HBVE	-	-	-	-	-	-	-	-
	EGMAE	3.0	2.0	2.7	3.6	2.7	2.4	-	-
	PEL-12	-	-	-	-	-	-	29.3	-
界面 活性劑	PEO-30	77.9	77.9	77.9	77.9	77.9	77.9	-	37.9
	P104	-	-	-	-	-	-	19.6	-
	P204	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	-	1.9
	STMAG	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	-	1.5
介質	水	355.4	355.4	355.4	355.4	355.4	355.4	262.2	294.1
	DPG	64.9	64.9	64.9	64.9	64.9	64.9	78.2	66.4
聚合 引發劑	VA-061 乙酸鹽	38.9	38.9	38.9	38.9	38.9	38.9	19.6	19.0
	Mn	13000	19000	18000	20000	21000	20000	15000	12000
分子量	Mw	38000	40000	39000	39000	40000	38000	32000	35000
	轉化率	B	B	B	A	A	A	A	C
分散液	固體成分濃度 [%]	30.7	29.9	30.4	33.9	33.1	35.5	45.7	39.2

饋入量
[g]

分子量

轉化率

固體成分濃度 [%]

【0087】 [表3]

		例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10	例11	例12	例13	
含氟 聚合物	單元a	20	20	27	27	26	26	22	30	26	15	26	26	26	
	單元b	44	32	37	37	36	36	36	32	42	50	36	36	52	
	單元e	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	單元c	36	48	37	37	36	36	36	36	30	33	36	36	20	
	單元d	-	-	-	-	2	2	6	2	2	2	2	2	2	
評估 結果	PET 仿毛 塔夫塔綢	撥水性	初始	5	5	5	5	5	5	5	5	5-	4+	5	
		撥油性	HL20	4	4	4+	4	5-	4-	A	A	4-	A	4-	4
	Ny 塔斯隆	撥水性	初始	4+	4-	4-	4-	4-	3+	3-	4-	4	3	3-	4
		撥油性	HL10	3	3	3	3	3	3	3-	4-	3	3-	3-	3
	棉織布	撥水性	5	4	5	5	5	5	4	4	5	5	4	4	5
		撥油性	初始	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

【0088】 [表4]

			例14	例15	例16	例17	例18	例19	例20	例21		
含氟 聚合物	各單元 之比率 [莫耳%]	單元a	10	40	26	26	26	23	40	50		
		單元b	36	36	25	-	-	28	-	50		
		單元e	-	-	-	36	36	14	40	-		
		單元c	52	22	47	36	36	33	20	-		
		單元d	2	2	2	2	2	2	-	-		
評估 結果	PET 仿毛 塔夫塔綢	撥水性	初始	4+	3+	3+	4	3+	3+	4	3	
			HL20	4-	3	3	3-	2+	3+	3	2-	
		撥油性	初始	C	A	A	A	A	A	A	A	C
	Ny 塔斯隆	撥水性	初始	3+	2+	2	2-	2-	2+	2	3-	
			HL10	3-	2	1	1+	1	1+	2	2	
		撥油性	初始	C	A	A	A	A	A	A	A	C
	棉織布	撥水性	初始	4	3+	3	3	3	3+	3+	3-	
		撥油性	初始	C	A	A	A	A	A	A	C	

【0089】 例1~13之物品經使用包含以特定比率具有單元a、單元b及單元c之含氟聚合物的組成物處理，具有充分的撥油性，並且撥水性及其耐久性(撥水性之洗滌耐久性)優異。

例14中，含氟聚合物中之單元a小於15莫耳%，因此物品之撥油性比例1~13還差。

例15及21中，含氟聚合物中之單元a超過35莫耳%，因此物品之撥水性及其耐久性(撥水性之洗滌耐久性)不夠充分。

例21中，物品之撥油性比例1~13還差。

例16及19中，含氟聚合物中之單元b小於30莫耳%，因此物品之撥水性及其耐久性(撥水性之洗滌耐久性)不夠充分。

例17及18中，含氟聚合物具有以具有碳數小於12之烷基之羧酸乙烯酯為主體之單元來替代單元b，因此物品之撥水性及其耐久性(撥水性之洗滌耐久性)不夠充分。

例20中，含氟聚合物中之單元a超過35莫耳%，且含氟聚合物具有以具有碳數小於12之烷基之羧酸乙烯酯為主體之單元來替代單元b，因此物品之撥水性及其耐久性(撥水性之洗滌耐久性)不夠充分。

【0090】 另，在此係援引已於2019年10月2日提申之日本專利申請案2019-182132號之說明書、申請專利範圍、圖式及摘要之全部內容並納入作為本發明說明書之揭示。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種撥水撥油劑組成物，包含含氟聚合物，該含氟聚合物具有：以下式(1)所示含氟烯烴為主體之單元、以具有碳數12以上烷基之羧酸乙烯酯為主體之單元、及以前述含氟烯烴以外之鹵化烯烴或其衍生物為主體之單元；

相對於構成前述含氟聚合物之總單元，以前述含氟烯烴為主體之單元的比率為15~35莫耳%，以前述羧酸乙烯酯為主體之單元的比率為30~60莫耳%，且以前述鹵化烯烴或其衍生物為主體之單元的比率為5~55莫耳%；



惟， R^f 為碳數1~8之全氟烷基。

【請求項2】 如請求項1之撥水撥油劑組成物，其中前述式(1)中之 R^f 為碳數1~6之全氟烷基。

【請求項3】 如請求項1或2之撥水撥油劑組成物，其中前述羧酸乙烯酯具有碳數12以上之直鏈烷基。

【請求項4】 如請求項1或2之撥水撥油劑組成物，其中前述羧酸乙烯酯具有碳數12~30之烷基。

【請求項5】 如請求項1或2之撥水撥油劑組成物，其中前述羧酸乙烯酯具有碳數16~20之烷基。

【請求項6】 如請求項1至5中任一項之撥水撥油劑組成物，其中以前述含氟烯烴以外之鹵化烯烴或其衍生物為主體之單元係以氯乙烯或二氯亞乙烯為主體之單元。

【請求項7】 如請求項1至6中任一項之撥水撥油劑組成物，其中前述含氟聚合物更具有以具反應性基之交聯性單體為主體之單元，並且

相對於構成前述含氟聚合物之總單元，以前述交聯性單體為主體之單元的比率為0.1~20莫耳%。

【請求項8】 如請求項7之撥水撥油劑組成物，其中前述反應性基為羥基、環氧基或胺基。

【請求項9】 如請求項7或8之撥水撥油劑組成物，其中前述交聯性單體為乙烯基醚或烯丙基醚。

【請求項10】 一種撥水撥油劑組成物之製造方法，係在包含水性介質、單體成分、界面活性劑及聚合引發劑之乳化液中使前述單體成分聚合而製造包含含氟聚合物之撥水撥油劑組成物的方法；

前述單體成分包含下式(1)所示含氟烯烴、具有碳數12以上烷基之羧酸乙烯酯及前述含氟烯烴以外之鹵化烯烴或其衍生物；

相對於全體前述單體成分，前述含氟烯烴之比率為15~35莫耳%，前述羧酸乙烯酯之比率為30~60莫耳%，前述鹵化烯烴或其衍生物之比率為5~55莫耳%；



惟， R^f 為碳數1~8之全氟烷基。

【請求項11】 一種物品，係經使用如請求項1至9中任一項之撥水撥油劑組成物處理者。