

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97102792

608F >>0/>> (2006.01)

※申請日期：97.1.25

※IPC 分類：

608F >>0/54 (2006.01)

608F >>0/26 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

D06M 15/>>7 (2006.01)

具有優異洗濯耐久性之含氟共聚物及污穢脫離劑

FLUORINE-CONTAINING COPOLYMER AND DIRT REMOVING AGENT HAVING
EXCELLENT ENDURANCE AGAINST WASHING

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

大金工業股份有限公司

DAIKIN INDUSTRIES, LTD.

代表人：(中文/英文) 岡野幸義 / OKANO, YUKIYOSHI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國大阪府大阪市北區中崎西2丁目4番12號 梅田中央大樓

Umeda Center Building, 4-12, Nakazaki-Nishi 2-Chome, Kita-ku,

Osaka-shi, Osaka, JAPAN

國 籍：(中文/英文) 日本國 / JAPAN

三、發明人：(共1人)

姓 名：(中文/英文)

上杉憲正 / UESUGI, NORIMASA

國 籍：(中文/英文)

日本國 / JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本國；2007 年 02 月 02 日；特願 2007-023666（主張優先權）

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

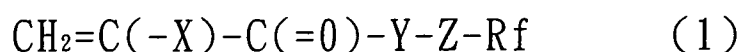
國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

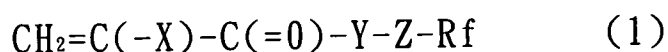
由：以(a)具有氟化烷基的含氟單體、(b)聚烷二醇(甲基)丙烯酸酯、(c)具有乙醯乙醯基的單體及(d)具有陽離子供應基的單體作為必要成分的含氟共聚合物，與交聯劑作為必要成分而形成的污穢脫離劑組成物，其對纖維織物等的基材，可在維持洗濯耐久性的同時，也賦與優異的撥油性、防污性及污穢脫離性。理想的單體(a)為下式(1)所示者。



[式中，X 為氫原子、碳數 1 至 21 的直鏈狀或分枝狀之烷基、氟原子、氯原子等；Y 為-O-或-NH-；Z 為碳數 1 至 10 的脂肪族基、碳數 6 至 18 的芳香族基或環狀脂肪族基等；Rf 為碳數 1 至 21 的直鏈狀或分枝狀之氟化烷基。]

六、英文發明摘要：

This invention provides a dirt removing composition containing as necessary components a fluorine-containing copolymer and a cross linking agent, wherein the fluorine-containing copolymer contains as necessary components (a) a fluorine-containing monomer having a fluoroalkyl group, (b) a polyalkynene glycol (metha) acrylate, (c) a monomer having an acetoacetyl group, and (d) a monomer having a cation donating group. The dirt removing composition renders excellent oil repellent property, dirt resisting property and dirt removing property to the matrix of fabrics while an endurance against washing is maintained. A preferred monomer (a) is represented by the following formula (1):



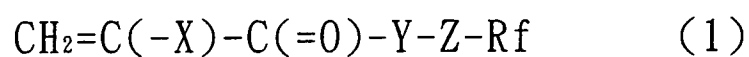
wherein X is a hydrogen atom, an alkyl group of straight chain or branched chain having a number of carbon atoms of 1 to 21, a fluorine atom, or a chlorine atom; Y is -O- or -NH-; Z is an aliphatic group having a number of carbon atoms of 1 to 10, an aromatic group or a cyclic aliphatic group having a number of carbon atoms of 6 to 18; Rf is a fluoro alkyl group of straight chain or branch chain having a number of carbon atoms of 1 to 21.

七、指定代表圖：無

(一)本案指定代表圖為：第()圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



九、發明說明：

【發明所屬的技術領域】

本發明是有關可賦與纖維製品等的被處理物品優異之撥油性、防污性、污穢脫離性，並且有優異撥油性、防污性及污穢脫離性的洗濯耐久性之含氟共聚合物以及此等之組成物。

【先前技術】

作為對纖維織物等賦與撥水撥油性，且可藉由洗濯等而使附著在纖維上的污垢易於去除之防污加工劑，已知有具氟化烷基之(甲基)丙烯酸酯(以下也可稱為含氟化合物)與含親水性基化合物的含氟共聚合物(參照日本特開昭 53-134786 號公報、日本特開昭 59-204980 號公報、日本特開昭 62-7782 號公報)。

然而，經這些含氟共聚合物處理過的纖維織物等，並不一定是可滿足洗濯耐久性者，而且，也未必有對頑垢污穢(例如，使用過的引擎油等廢油)賦與充分且可滿足的污穢脫離性之傾向。

在欲得到充分的污穢脫離性時，係以撥油性與 flip-flop(轉換)性為重，在空氣中使全氟化烷基(以下簡稱 Rf 基)定向在表面上後，一邊顯示有高撥油性，一邊在水中則與此相反，Rf 基後退而親水性基定向在表面上，可使污垢容易掉落。所謂 flip-flop 性，是指表面分子結構可因應在空氣中與在水中之環境而變化的性質，係由 Sherman 等所倡導。[P. Sherman, S. Smith, B. Johannessen, Textile

Research Journal, 39, 499(1969)]。

Rf 基在鏈長較短時 Rf 的結晶性下降，同時，撥油性也有降低的傾向，而容易使被處理物受到油污的污染。因此，實質上 Rf 基的碳數是使用 8 以上者。(參照特開昭 53-134786 號公報、特開 2000-290640 號公報)。

日本特表 2004-526042(對應於 WO 02/090402)是揭示，由氟單體、含羥乙基鏈的單體、供應陽離子的單體與第四單體的 N-羥烷基丙烯醯胺及／或含羥乙基鏈的二(甲基)丙烯酸酯而形成的含氟聚合物。

美國專利 6326447 係揭示，由氟單體、供應陽離子的單體與第三單體的縮水甘油基(甲基)丙烯酸酯及／或 3-氯-2-甲基丙烯酸羥丙酯而形成的含氟聚合物。

WO2005/090423(對應於 EP1728806A1)係揭示，由氟單體、含羥烯基鏈的單體及供應陽離子的單體而形成的含氟聚合物。

然而，在特表 2004-526042、美國專利 6326447 及 WO2005/090423 中所揭示的含氟聚合物，具有撥油性、防污性及污穢脫離性的洗濯耐久性較低之缺點。

並且，關於最近藉由短鏈聚合(Telomerization)而得含碳數 8 之 Rf 基的化合物，在 Federal Register(FR Vol. 68, No. 73/April 16, 2003[FRL-2303-8])
(<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoaprs.pdf>)
或 EPA Environmental News FOR RELEASE: MONDAY APRIL 14, 2003

EPA INTENSIFIES SCIENTIFIC INVESTIGATION OF A
CHEMICAL PROCESSING AID

(<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoaprs.pdf>)

或

EPA OPPT FACT SHEET April 14, 2003(<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoafacts.pdf>), 已公開發表

Telomer(短鏈聚物)可藉由分解或代謝而生成全氟化辛酸(perfluorooctanoic acid)(以下簡稱「PFOA」)的可能性。

對於 PFOA, EPA(美國環境保護署)已發表必須加強科學性調查。(參照 EPA 報告 “PRELIMINARY RISK ASSESSMENT OF THE DEVELOPMENTAL TOXICITY ASSOCIATED WITH EXPOSURE TO PERFLUOROOCTANOIC ACID AND ITS SALTS” (<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoara.pdf>))。

[專利文獻 1]日本特開昭 53-134786 號公報

[專利文獻 2]日本特開昭 59-204980 號公報

[專利文獻 3]日本特開昭 62-7782 號公報

[專利文獻 4]日本特開 2000-290640 號公報

[專利文獻 5]日本特表 2004-526042 號公報

[專利文獻 6]美國專利 6326447 號公報

[專利文獻 7]WO 2005/090423 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決的問題)

本發明的目的是對於纖維織物等的基材，其中尤其是對於以棉為主的天然纖維或混紡纖維，提供可一邊維持洗

濯耐久性，一邊可賦與優異撥油性、防污性、污穢脫離性的污穢脫離劑，並且即使 Rf 基的碳數不到 8 或比過去還少時，也同樣的可提供優異的污穢脫離劑。

(解決問題的方法)

本發明可提供一種含氟共聚合物，其係含有由下述單體衍生而成的重複單元作為必要成分：

- (a) 具有氟化烷基的含氟單體、
- (b) 聚烷二醇(甲基)丙烯酸酯、
- (c) 具有乙醯乙醯基(acetoacetyl)的單體，及
- (d) 具有陽離子供應基的單體。

並且可提供以(I)前述含氟共聚合物與(II)交聯劑作為必要成分的組成物。

本發明的含氟共聚合物有作為污穢脫離劑之活性成分的機能。

(發明的效果)

應用本發明，可賦與纖維織品等優異的撥油性、防污性與污穢脫離性，且可加工而使其撥油性、防污性與污穢脫離性的洗濯耐久性優異。尤其對於如棉的天然纖維或其之混紡纖維，此效果顯著。

並且，即使含氟共聚合物中的全氟化烷基之碳數不到 8 時，也可得到具有上述優異性能的污穢脫離劑。

在過去的技术，當 Rf 基的碳數不到 8 時，會使污穢脫離性降低，但依本發明，使用具有碳數不到 8 的 Rf 基之聚合性單體，則可兼具高轉換(flip-flop)性與維持空氣中的

撥油性，而得到優異的污穢脫離性。

【實施方式】

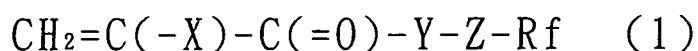
本發明的含氟共聚物係含有下述重複單元作為必要成分的含氟共聚物：

- (A) 由前述氟單體(a)衍生成的重複單元及
- (B) 由前述聚烷二醇(甲基)丙烯酸酯(b)衍生成的重複單元及
- (C) 由具有前述乙醯乙醯基之單體(c)衍生成的重複單元及
- (D) 由具有前述陽離子供應基之單體(d)衍生成的重複單元。

並且可配合必要性，也可以具有(E)可與前述單體(a)、(b)、(c)、(d)共聚合的不飽和雙鍵、具有由單體(a)、(b)、(c)、(d)之外的單體(e)所衍生之重複單元。

單體(b)、(c)、(d)及(e)中通常是不含氟原子。

重複單元(A)是以由(a)通式(1)所示的含氟單體組成者為佳。



[式中，X為氫原子、碳數1至21的直鏈狀或分枝狀之烷基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、 CFX^1X^2 基(但， X^1 及 X^2 係氫原子、氟原子、氯原子、溴原子或碘原子。)、氰基、碳數1至21的直鏈狀或分枝狀之氟化烷基、取代或無取代的苯甲基、取代或無取代的苯基；

Y係-O-或-NH-；

Z 為碳數 1 至 10 的脂肪族基、碳數 6 至 18 的芳香族基或環狀脂肪族基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^1)\text{SO}_2-$ 基(但, R^1 為碳數 1 至 4 的烷基。)或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OZ}^1)\text{CH}_2-$ 基(但, Z^1 為氫原子或乙醯基。)或 $-(\text{CH}_2)_m-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_n-$ 基或 $-(\text{CH}_2)_m-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-$ 基(但, m 為 1 至 10、 n 為 0 至 10)、

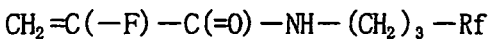
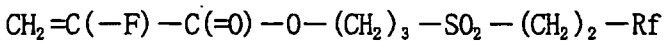
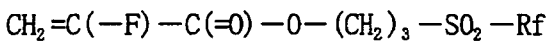
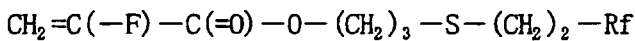
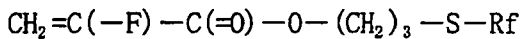
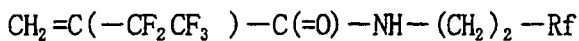
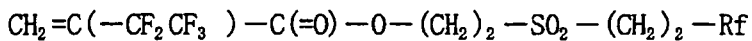
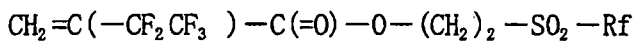
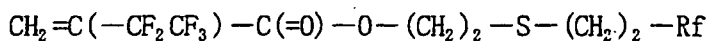
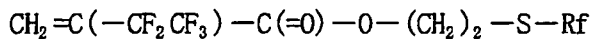
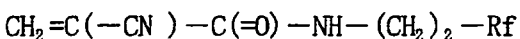
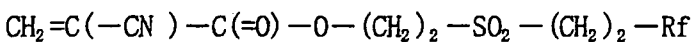
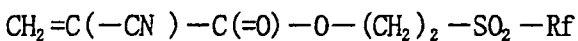
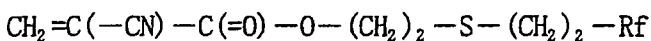
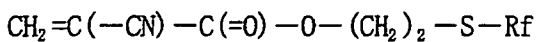
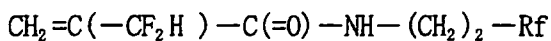
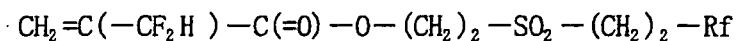
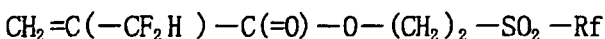
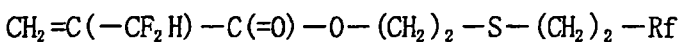
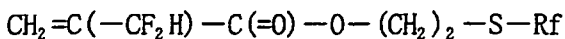
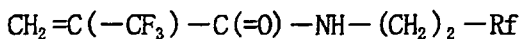
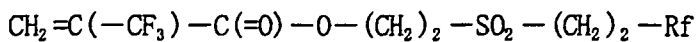
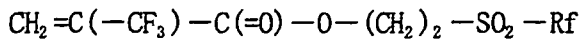
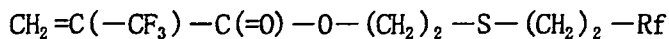
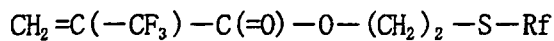
Rf 係碳數 1 至 21 的直鏈狀或分枝狀之氟化烷基。]

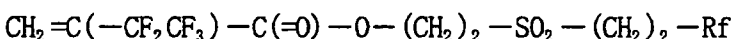
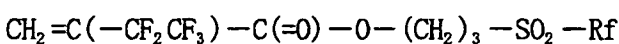
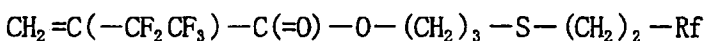
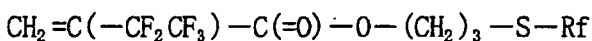
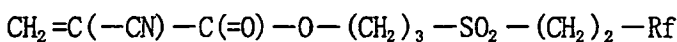
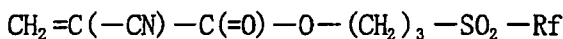
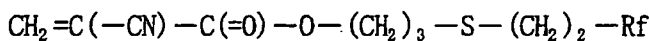
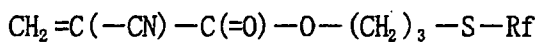
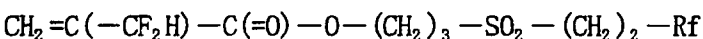
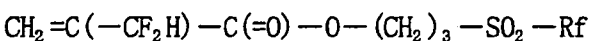
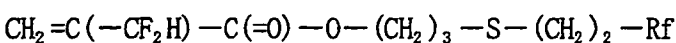
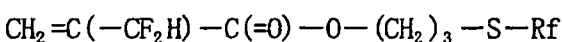
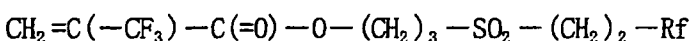
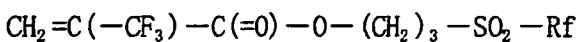
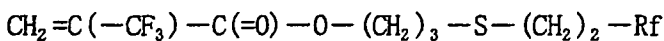
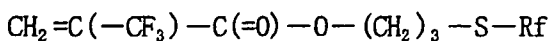
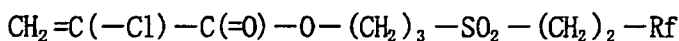
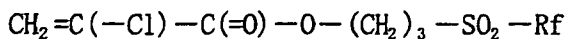
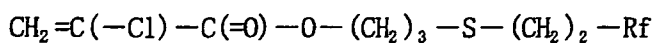
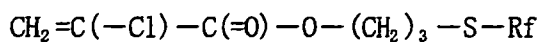
含氟單體(a)係丙烯酸酯或(甲基)丙烯酸酯的 α 位已被鹵原子等取代者。因此, 在式(1)中, X 宜為碳數 2 至 21 的直鏈狀或分枝狀之烷基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、 CFX^1X^2 基(但, X^1 及 X^2 為氫原子、氟原子、氯原子、溴原子或碘原子。)、氰基、碳數 1 至 21 的直鏈狀或分枝狀之氟化烷基、取代或無取代的苯甲基、取代或無取代的苯基。

上述式(1)中, Rf 基是以全氟化烷基為佳。Rf 基的碳數為 1 至 10, 例如 1 至 8, 尤其是 1 至 6, 特別以 4 或 6 為佳。Rf 基之例, 有 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_3\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-(\text{CF}_2)_4\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_5\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-(\text{CF}_2)_6\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-(\text{CF}_2)_9\text{CF}_3$ 等。

含氟單體(a)的具體例, 可舉例如下述例示者, 但並不侷限於這些單體。







[上述式中，Rf 是碳數 1 至 21，尤其是 1 至 6 的氟化烷基。]

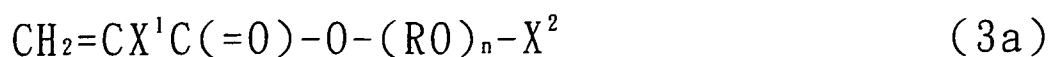
成分(a)也可以是二種以上的混合物。

相對於含氟共聚合物，單體(a)之量是 18 至 88 重量 %，例如可為 50 至 80 重量 %。

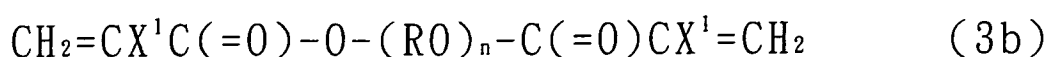
成分(b)為聚烷二醇單(甲基)丙烯酸酯及／或聚烷二醇二(甲基)丙烯酸酯。成分(b)的分子量為 200 以上，例如在 400 以上。成分(b)的分子量上限為 200,000，尤其以

20,000 為佳。

聚烷二醇單(甲基)丙烯酸酯及聚烷二醇二(甲基)丙烯酸酯，是以通式(3a)及(3b)所示者為佳。



及



[式中， X^1 係氫原子或甲基、

X^2 係氫原子或碳數 1 至 22 的不飽和或飽和烴基、

R 係碳數 2 至 6 的伸烷基、

n 為 2 至 90 的整數。]

n 尤其是以 2 至 30，例如 2 至 20 為佳。

成分(b)的通式(3a)及(3b)中之 R，尤其是以伸乙基為佳。

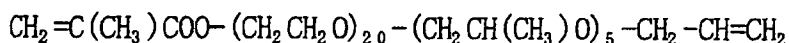
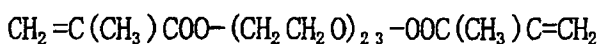
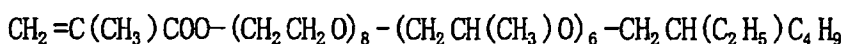
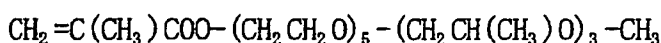
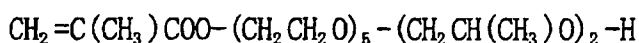
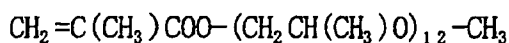
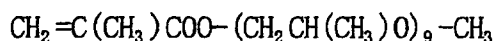
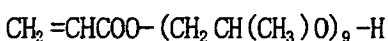
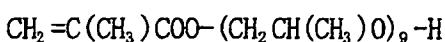
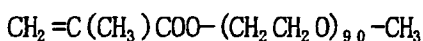
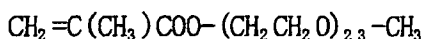
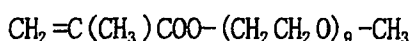
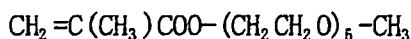
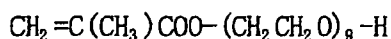
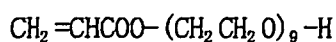
成分(b)的通式(3a)及(3b)中之 R，也可以是二種以上的伸烷基之組合。此時，以 R 的至少一個是伸乙基為佳。至於 R 之組合，可舉例如伸乙基／伸丙基之組合、伸乙基／伸丁基之組合。

成分(b)也可以是 2 種以上的混合物。此時成分(b)的至少一種，係以通式(3a)及(3b)中之 R 為伸乙基為佳。並且，在使用可以通式(3b)表示的聚烷二醇二(甲基)丙烯酸酯作為成分(b)時，單獨使用作為成分(b)並不佳，而以與成分(3a)併用時為佳。此時，在所使用的成分(b)中，以通式(3b)表示的化合物以不滿 30 重量%者為佳。

在含氟聚合物中，成分(b)之量為 10 至 80 重量%，並

以 15 至 50 重量% 為佳。其量在 10 至 80 重量% 時，可得較高之撥油性或污穢脫離性。

成分(b)之具體例，例如以下所例示者，但並不侷限於這些單體。



至於成分(c)，可列舉具有乙醯乙醯基及碳-碳雙鍵的化合物。成分(c)的乙醯乙醯基與被處理物之間的密著性優異，且因分子內具有活性伸甲基，故也可與交聯劑(例如，異氰酸酯化合物)充分反應後，提高洗濯耐久性。在含氟共聚合物中，成分(c)是以 0.5 至 10 重量% 為佳。當有 0.5 至 10 重量% 時，尤其可提高初期的污穢脫離性及洗濯耐久性。

成分(c)的具體例，可舉例如：丙烯酸乙醯乙醯氧基乙酯、甲基丙烯酸乙醯乙醯氧基乙酯、丙烯酸乙醯乙醯氧基丙酯、甲基丙烯酸乙醯乙醯氧基丙酯、N-(2-乙醯乙醯氧基乙基)丙烯醯胺、N-(2-乙醯乙醯氧基乙基)甲基丙烯醯胺、乙醯基醋酸乙烯酯及乙醯基醋酸烯丙酯等。並以(甲基)丙烯酸乙醯乙醯氧基乙酯及(甲基)丙烯酸乙醯乙醯氧基丙酯為佳。

成分(d)中的陽離子供應基之例，有三級胺基及四級胺基。

在三級胺基中，結合在氮原子上的 2 個基可為相同或不同者，以碳數 1 至 5 的脂肪族基(尤其是烷基)、碳數 6 至 20 的芳香族基(芳基)或碳數 7 至 25 的芳香脂肪族基(尤其是芳烷基，例如苯甲基($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-}$))為佳。在四級胺基中，結合在氮原子上的 3 個基可為相同或不同者，以碳數 1 至 5 的脂肪族基(尤其是烷基)、碳數 6 至 20 的芳香族基(芳基)或碳數 7 至 25 的芳香脂肪族基(尤其是芳烷基，例如苯甲基($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-}$))為佳。在三級胺基與四級胺基中，結合在氮原子上而殘留下的 1 個基，可具有碳-碳雙鍵。

至於成分(d)是可舉出具有陽離子供應基及碳-碳雙鍵的化合物。成分(d)的化合物在賦與含氟共聚合物陽離子性後，不僅可因此而提高與被處理物的纖維間的親和性，也可在成分(c)與異氰酸酯化合物反應時作為觸媒的作用，以促進反應，結果可提高含氟共聚合物皮膜與被處理物之間的密著性，進而明顯提高洗濯耐久性。

同時，在將含氟共聚物作為水分散體使用時，因其強力的親水性，而容易使含氟共聚物分散在水中，也可賦與含氟共聚物有自行乳化性。

在含氟共聚物中，成分(d)之含量為 0.1 至 10 重量%，並以 0.5 至 5 重量%為佳。其為 0.1 至 10 重量%時，尤其可提高初期的污穢脫離性。

成分(d)之具體例有以下例示之化合物，但並不侷限於這些例。

● $\text{CH}_2=\text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 及其鹽(例如醋酸鹽)、

$\text{CH}_2=\text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 及其鹽(例如醋酸鹽)、

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 及其鹽(例如醋酸鹽)、

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 及其鹽(例如醋酸鹽)、

$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{N}(\text{H})-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 及其鹽(例如醋酸鹽)、

● $\text{CH}_2=\text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(-\text{CH}_3)(-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ 及其鹽(例如醋酸鹽)、

● $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(-\text{CH}_2\text{CH}_3)(-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ 及其鹽(例如醋酸鹽)、

$\text{CH}_2=\text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ 、

$\text{CH}_2=\text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(-\text{CH}_3)_2(-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}^-$ 、

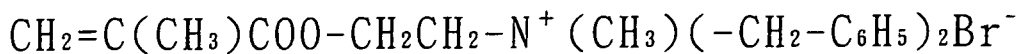
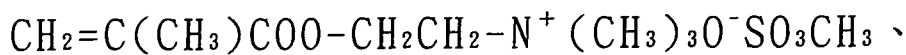
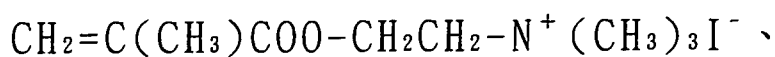
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ 、

$\text{CH}_2=\text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ 、

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ 、

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{N}^+(-\text{CH}_2\text{CH}_3)_2(-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}^-$ 、

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ 、



鹽係指與酸(有機酸或無機酸)之鹽。有機酸例如以碳數 1 至 20 的羧酸(尤其是醋酸、丙酸、酪酸、硬脂酸等的單羧酸)為佳。

以(甲基)丙烯酸二甲基胺基乙酯與(甲基)丙烯酸二乙基胺基乙酯及其鹽為佳。

本發明的含氟共聚合物中，在以提高污穢脫離性的耐久性、對有機溶劑的溶解性、賦與柔軟性、對被處理物的密著性等為目的時，也可導入其他的單體[成分(e)]，尤其是無氟單體。

相對於含氟共聚合物，成分(e)的共聚合比例為 0 至 20 重量%，並以 0 至 10 重量%為佳，例如可在 0.1 至 5 重量%。並且，成分(e)可為 2 種以上的混合物。

至於成分(e)的具體例，可舉例如二丙酮丙烯醯胺、(甲基)丙烯醯胺、N-羥甲基丙烯醯胺、(甲基)丙烯酸羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 3-氯-2-羥丙酯、丁二烯、氯丁二烯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、順丁烯二酸衍生物、如同氯化乙烯的鹵化乙烯、乙烯、如同氯化亞乙烯的鹵化亞乙烯、乙烯烷基醚、(甲基)丙烯酸丙三醇酯、苯乙烯、(甲基)丙烯酸烷酯、乙烯基四氫吡咯酮、如同甲基丙烯酸 2-異氰酸酯基乙酯的含有異氰酸酯基之(甲基)丙烯酸酯，或以甲基乙基酮肟等嵌段化劑將異氰酸酯基嵌段化的(甲基)丙烯酸酯等，

但並不侷限於這些化合物。

本發明的含氟共聚物之重量平均分子量為 1,000 至 1,000,000，並以 5,000 至 500,000 為佳。由於在 1,000 至 1,000,000，故可在維持耐久性的同時得到高的污穢脫離性，聚合物液的黏度可低至容易處理的程度。重量平均分子量係應用凝膠滲透層析儀以換算成聚苯乙烯而求得之值。

本發明的含氟共聚物(I)自身雖為優異的污穢脫離劑，但與交聯劑(II)組合後使用時，性能，尤其是洗濯耐久性會明顯提高。

交聯劑(II)係具有可與含氟共聚物(I)中的活性氫反應之基的化合物。可與活性氫反應之基的例，有異氰酸酯基、縮水甘油基、可以式： $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$ 表示的基(R基為氫原子或碳數 1 至 10 的脂肪族基(尤其是烷基))(尤其是羥甲基)。交聯劑以不具有碳-碳雙鍵者為佳。可與交聯劑(II)中的活性氫反應之基的個數，至少為 2，例如 2 至 5，尤其以 2 或 3 為佳。

交聯劑(II)之例，為具有異氰酸酯基及／或封閉型異氰酸酯基(blocked isocyanate)之化合物、具有縮水甘油基之化合物、具有 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$ 基的化合物。

具有異氰酸酯基之化合物及／或有封閉型異氰酸酯基的化合物之具體例，有甲苯二異氰酸酯、六伸甲基二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、離胺酸二異氰酸酯、萘二異氰酸酯、聯甲苯胺二異氰酸酯、二

甲苯二異氰酸酯、氫化二苯基甲烷二異氰酸酯、六伸甲基二異氰酸酯的三聚物等之聚異氰酸酯、聚異氰酸酯與一元醇、與多元醇的附加物、並以肟、酚、醇等使聚異氰酸酯封閉化後的封閉型異氰酸酯等，但並不侷限於這些化合物。

具有縮水甘油基的化合物之具體例，可舉例如乙二醇的二縮水甘油醚、多元醇的二及多縮水甘油醚、二羧酸的二縮水甘油酯、表氯烷與 A 型、F 型、S 型、K 型等雙酚的反應生成物之雙酚型(A 型、F 型、S 型、K 型)二縮水甘油醚樹脂、或萘型二縮水甘油醚樹脂、聯苯基二縮水甘油醚樹脂、酚醛型二縮水甘油醚樹脂等。

具有 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$ 基的化合物之具體例，有三羥甲基三聚氰胺、羥甲基末端的氫原子已為甲基取代的三羥甲基三聚氰胺、至少具有 2 個羥甲基的三聚氰胺樹脂等的三聚氰胺衍生物。

當交聯劑(II)為異氰酸酯或三聚氰胺類時，因單體(c)中的乙醯乙醯基，具有所謂的活性伸甲基及羧基的二處反應點，即交聯劑(II)可與具有乙醯乙醯基的單體(c)有良好的反應。

相對於含氟共聚物為 100 重量份時，交聯劑(II)的使用量為 3 至 30 重量份，並以 3 至 15 重量份為佳。只要其為 3 至 30 重量%，即可得充分的交聯，而提高洗濯耐久性，硬化的塗膜具有充分的柔軟性，進而得到高度污穢脫離性。

本發明的含氟共聚物可為無規共聚物，也可為嵌

段共聚合物。

欲得到本發明的共聚合物之聚合方法，並無特別的限定，可選擇嵌段聚合、溶液聚合、乳化聚合、放射線聚合等各種的聚合方法，例如一般可選擇使用有機溶劑的溶液聚合、或水或有機溶劑與水併用的乳化聚合，聚合後或以水稀釋，或加入乳化劑在水中乳化而調製成處理液。

有機溶劑，可舉例如丙酮、甲基乙基酮等的酮類、醋酸乙酯、醋酸甲酯等的酯類、丙二醇、二丙二醇單甲基醚、二丙二醇、三丙二醇、低分子量的聚乙二醇等的乙二醇類、乙醇、異丙醇等的醇類等。

乳化聚合或聚合後，加入乳化劑使其於水中乳化時的乳化劑，可使用陰離子性、陽離子性、非離子性等各種一般乳化劑。

聚合起始劑，例如可使用過氧化物、偶氮化合物或過硫酸系的化合物而得。聚合起始劑通常是水溶性及／或油溶性。

油溶性聚合起始劑的具體例，可舉例如：2, 2'-偶氮雙(2-甲基丙腈)、2, 2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、2, 2'-偶氮雙(2, 4-二甲基戊腈)、2, 2'-偶氮雙(2, 4-二甲基 4-甲氧基戊腈)、1, 1'-偶氮雙(環己烷-1-羧腈)、二甲基 2, 2'-偶氮雙(2-甲基丙酸酯)、2, 2'-偶氮雙(2-異丁腈)、過氧化苯甲醯基、二-三級-過氧化丁基、過氧化十二基、氫過氧化異丙苯(cumen hydroper oxide)、過氧化三甲基乙酸第三丁酯(t-buty peroxy pivalate)、過氧化二異丙基二碳酸酯、

過三甲基乙酸第三-丁基酯等為佳。

同時，水溶性聚合起始劑的具體例，可舉例如 2, 2'-偶氮雙異丁基脒鹽酸鹽、2, 2'-偶氮雙(2-甲基丙脒)鹽酸鹽、2, 2'-偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]鹽酸鹽、2, 2'-偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]硫酸鹽水合物、2, 2'-偶氮雙[2-(5-甲基-2-咪唑啉-2-基)丙烷]鹽酸鹽、過硫酸鉀、過硫酸鋇、過硫酸銨、過氧化氫等為佳。

相對於單體為 100 重量份時，可使用聚合起始劑之量為 0.01 至 5 重量份的範圍內。

另外，為了調節分子量之目的，也可使用已周知的含硫醇基的化合物，其具體例為 2-硫醇乙醇、硫代丙酸、烷基硫醇等。相對於單體為 100 重量份時，可使用含硫醇基的化合物之量在 5 重量份以下，為 0.01 至 3 重量份的範圍內。

具體上，共聚合物可按照下述製造。

在溶液聚合時，可採用於聚合起始劑的存在下，使單體溶解於有機溶劑中，在取代氮後，以例如 50 至 120℃ 的範圍內加熱攪拌 1 至 10 小時的方法。聚合起始劑一般可為油溶性聚合起始劑。至於有機溶劑，係對於單體不具活性而可溶解者，可舉例如：丙酮、甲基乙基酮等的酮類、醋酸乙酯、醋酸甲酯等的酯類、丙二醇、二丙二醇單甲基醚、二丙二醇、三丙二醇、低分子量的聚乙二醇等的乙二醇類、乙醇、異丙醇等的醇類等。

相對於單體的合計為 100 重量份時，可使用的有機溶

劑之量為 50 至 1,000 重量份的範圍內。

在乳化聚合時，可採用於聚合起始劑及乳化劑的存在下，使單體溶於水並乳化，在取代氮後，例如以 50 至 80 °C 的範圍內攪拌 1 至 10 小時而共聚合的方法。聚合起始劑可為水溶性聚合起始劑及／或油溶性聚合起始劑。

在為了得到放置安定性優異的共聚合物水分散液時，最好是利用如同高壓均化器或超音波均化器的可賦與強大破碎能之乳化裝置，使單體在水中微粒子化後，使用水溶性聚合起始劑而聚合。至於乳化劑，可使用陽離子性、陰離子性及非離子性的各種乳化劑，相對於單體為 100 重量份時，其使用量在 0.5 至 10 重量份的範圍內。當單體不能完全相溶時，宜在這些單體中加入可使其充分相容的相溶化劑，例如水溶性有機溶劑或低分子量的單體。藉由相溶化劑的添加，而可能提高乳化性或共聚性。

至於水溶性有機溶劑，可舉例如：丙酮、甲基乙基酮、丙二醇、二丙二醇單甲基醚、二丙二醇、三丙二醇、乙醇等，在相對於水為 100 重量份時，宜使用 1 至 80 重量份，例如 5 至 50 重量份的範圍內。

如此而得的共聚合物，必要時可稀釋或分散在水或有機溶劑等之中後，可調製成乳懸濁液、有機溶劑溶液、氣霧劑(aerosol)等的任何形態，而可成為污穢脫離劑。共聚合物具有成為污穢脫離劑的有效成分之機能。污穢脫離劑含有由含氟共聚合物及媒體(尤其是液狀媒體)(例如有機溶劑及／或水)而形成。污穢脫離劑中的含氟共聚合物之濃

度，宜為例如 0.01 至 50 重量％。

本發明的污穢脫離劑，以含有含氟共聚合物及水性媒體而形成者為佳。本說明書中所謂的「水性媒體」是指僅由水而形成的媒體，也含有在水中加入有機溶劑（相對於水為 100 重量份時，有機溶劑的量為 80 重量份以下，例如 0.1 至 50 重量份，尤其是 5 至 30 重量份。）的媒體之意。

本發明的共聚合物是配合被處理物品的種類或前述調製形態（乳懸濁液、有機溶劑溶液、氣霧劑等）等，以任意的的方法作成污穢脫離劑以適應被處理物品而得。例如，為水性乳懸濁液或有機溶劑溶液時，可採用藉由如浸漬塗布、噴塗等的被覆加工之已知方法，使其附著在被處理物的表面上並乾燥的方法而得。此時，有必要時也可進行熱硬化(curing)等的熱處理。

並且，必要時也可併用其他的摻合劑(blender)。例如，撥水撥油劑、防皺劑、防縮劑、難燃劑、交聯劑、抗靜電劑、柔軟劑、聚乙二醇或聚乙烯醇等的水溶性高分子、蠟乳液、抗菌劑、顏料、塗料等。這些摻合劑也可添加在被處理物、處理時的處理浴中而使用，也可預先與本發明的共聚合物混合而使用。

至於被處理物品，並無特別的限定，除了纖維製品之外，其他可列舉如石材、過濾器（例如，靜電濾器）、防塵罩、玻璃、紙、木、皮革、毛皮、石棉、磚瓦、水泥、金屬及氧化物、窯業製品、塑膠、塗面及石膏等。對於纖維製品尤其有用。至於纖維製品，可舉出各種的例子。例如，

棉、麻、羊毛、絹絲等的動植物性天然纖維、聚醯胺、聚酯、聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚氯乙烯、聚丙烯等的合成纖維、縲紫、醋酸酯等的半合成纖維、玻璃纖維、碳纖維、石棉纖維等的無機纖維，或這些纖維的混合纖維。纖維製品也可為纖維、線、布等的任何形態。

本發明中是以污穢脫離劑處理被處理物品。所謂「處理」是指藉由浸漬、噴霧、塗布等而使處理劑適用於被處理物之意。經由處理後，可使處理劑的有效成分之含氟共聚合物浸透到被處理物內部，及／或附著在被處理物的表面上。

[實施例]

接著，舉出實施例、比較例及試驗例以詳細說明本發明。但是，本發明並不侷限於這些說明的範圍。

以下敘述中的份或％，無特別的限制時，係表示重量份或重量％。

試驗如下述進行。

污穢脫離試驗

污穢脫離試驗係依照美國的 AATCC Stain Release Management Performance Method 進行。試驗用的污穢是使用玉米油或礦物油或人造油。人造油是在由碳黑 16.7％、牛脂極度硬化油 20.8％、流動石蠟 62.5％組成的鑽石研磨劑(Dia Paste)1g 中，加入 100ml 的機械潤滑油(Daphne Mechanic oil，出光興產製)調製而成。

在水平舖平的吸墨紙(Blotting paper)上展開 20cm

正方的試驗布，在試驗布上垂直滴下作為污垢的人造油 5 滴(約 0.2cc)。在其上鋪上玻璃紙(glassine paper)，並且放上 2,268g 的砝碼，放置 60 秒。60 秒後，拿走砝碼與玻璃紙，就這樣放置於室溫下 15 分鐘。經過 15 分鐘後，在試驗布上加上細麻手帕平布(ballast，音譯)而成為 1.8kg，使用 100g 的清洗劑(AATCC 標準的 WOB 清洗劑)，以 AATCC 標準的洗滌機(美國 Kenmore 公司製)、容量 64 公升、浴溫 38℃ 的條件下洗滌 12 分鐘，洗滌後，利用 AATCC 標準的顛動式(tumbler)乾燥機(美國 Kenmore 公司製)使試驗布乾燥。將乾燥後的試驗布之殘留斑點污穢的狀態與判定用標準照相板比較後，表示該污穢脫離性能的判定級(參照表 1)。判定用標準照相板係使用 AATCC-TM130-2000 (American Association of Textile Chemists and Colorists-Test Method 130-2000)者。

表 1 污穢脫離性能的判定級

判定級	判定基準
1.0	有明顯斑點殘留者
2.0	有相當多斑點殘留者
3.0	僅少數斑點殘留者
4.0	斑點不明顯者
5.0	無斑點殘留者

撥油性試驗

撥油性試驗是使用纖維製品並依照 AATCC-TM118-2000 進行。即，將試驗布水平地展開，如表 2 中所示的滴

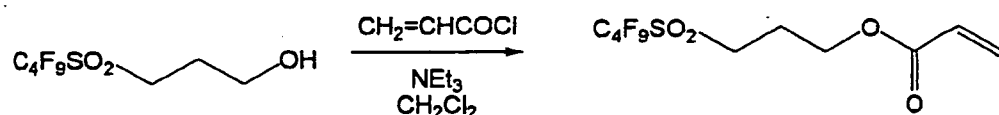
數滴落試驗溶液後，判定其在 30 秒後的浸透狀態。當撥油性較低時，由於在空氣中油污即進入被處理物品內而不易去除，故與污穢脫離性(SR 性)的試驗並列為重要的評估指標。

表 2 撥油性的判定級

撥油性	試驗溶液	表面張力 (dyne/cm 25°C)
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	十六烷 35/nujol 65 混合液	29.6
1	nujol(石蠟油)	31.2
0	不受 1 影響者	—

合成例 1 (9FSO2PA 單體)

丙烯酸 3-(全氟化丁基磺醯基)丙酯的合成



使 54.4g(159mmol)的 3-(全氟化丁基磺醯基)丙醇、33ml(238mmol)的三乙基胺、0.14g 的 4-第三-丁基兒茶酚、520ml 的二氯甲烷之溶液，於氯化鈣管裝著下冷卻至 0℃後，將 15.5ml(191mmol)的丙烯醯基氯化物在 40 分鐘內緩緩滴下。於室溫下攪拌 1 小時後，以 600ml 的 15%檸檬

酸、飽和食鹽水清洗後，以無水硫酸鎂乾燥，經過濾、減壓濃縮後，可得粗製的丙烯酸酯。將此殘渣以矽凝膠層析法(正己烷：醋酸乙酯=6：1)精製後，使濃縮後的透明液體真空乾燥後，可得 60.0g 的丙烯酸 3-(全氟化丁基磺醯基)丙酯。產率為 95.3%。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3; \text{內部標準 TMS } \delta \text{ ppm}): 6.45(\text{dd}, 1\text{H}, J_{\text{AB}}=1.1\text{Hz}, J_{\text{AX}}=17.3\text{Hz}, \text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}=\text{C}), 6.12(\text{dd}, 1\text{H}, J_{\text{AX}}=17.3\text{Hz}, J_{\text{BX}}=10.5\text{Hz}, \text{C}=\text{CH}_\text{X}), 5.95(\text{dd}, 1\text{H}, J_{\text{BX}}=10.5\text{Hz}, J_{\text{AB}}=1.1\text{Hz}, \text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}=\text{C}), 4.34(\text{t}, 2\text{H}, J_{\text{HH}}=6.0\text{Hz}, \text{OCH}_2), 3.41(\text{t}, 2\text{H}, J_{\text{HH}}=7.8\text{Hz}, \text{CH}_2\text{SO}_2), 2.36(\text{tt}, 2\text{H}, J_{\text{HH}}=7.8\text{Hz}, J_{\text{HH}}=6.0\text{Hz}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)$.

$^{19}\text{F NMR}(\text{CDCl}_3; \text{內部標準 CFCl}_3 \delta \text{ ppm}): -81.2(\text{m}, 3\text{F}, \text{CF}_3), -113.8(\text{m}, 2\text{F}, \text{CF}_2\text{SO}_2), -121.8(\text{m}, 2\text{F}, \text{CF}_2), -126.3(\text{m}, 2\text{F}, \text{CF}_2)$.

按照下述的步驟製得共聚合物。

實施例 1

在 100ml 的四口燒瓶中，裝入 14g 的丙烯酸 2-(全氟化己基)乙酯(13FA)、4.4g 的聚乙二醇單丙烯酸酯(E0 10mol)(AE-400)、0.6g 的丙烯酸 2-羥基乙酯(HEA)、0.4g 的(甲基)丙烯酸二甲基胺基乙酯(DMAEM)、0.6g 的(甲基)丙烯酸乙醯乙醯氧基乙酯(AAEM)與 30g 的異丙醇，並吹送氮氣 60 分鐘。使內溫上升至 75 至 80°C 後，添加 0.12g 的偶氮雙異丁腈，使其反應 8 小時。將所得之聚合液直接就以凝膠滲透層析法測定分子量時，來自單體的尖峰幾乎消失，由有產生來自共聚合物之尖峰來確認。同時，共聚合物的重量平均分子量為 16,000。(換算苯乙烯)最後，加入 0.153g 的醋酸中和後，加水稀釋使含氟共聚合物形成 20

% 的溶液。

實施例 2

將實施例 1 中的(甲基)丙烯酸二甲基胺基乙酯(DMAEM)替換成 2-甲基丙烯醯氧基乙基三甲基銨氯化物(DQ-100)後，進行與實施例 1 同樣的聚合與分析，最後調製成 20% 的含氟共聚合物溶液。共聚合物的組成及重量平均分子量如表 3 中所示。

實施例 3 至 6

以表 3 中所示的單體組成、重量比，重複進行與實施例 1 同樣的步驟，最後可得 20% 的含氟共聚合物溶液。必要時與實施例 1 同樣的以少量醋酸中和之。共聚合物的組成及重量平均分子量如表 3 中所示。

另外，在實施例 4 及 5 中調製 20% 的含氟共聚合物溶液時，有添加相對於共聚合物 1.5 重量% 的十八基三甲基銨氯化物。

實施例 7

使用由合成例 1 製得的 9FSO2PA 單體，以表 3 中所示的單體組成、重量比，重複進行與實施例 1 同樣的步驟，最後得到 20% 的含氟共聚合物溶液。共聚合物的組成及重量平均分子量如表 3 中所示。

實施例 8 至 13

以表 3 中所示的單體組成、重量比，重複進行與實施例 1 同樣的步驟，最後得到 20% 的含氟共聚合物溶液。必要時與實施例 1 同樣的以少量醋酸中和之。共聚合物的組

成及重量平均分子量如表 3 中所示。

比較例 1

在 100ml 的四口燒瓶中，裝入 14g 的丙烯酸 2-(全氟化己基)乙酯(13FA)、4.4g 的聚乙二醇單丙烯酸酯(E0 10mol)(AE-400)、0.6g 的丙烯酸 2-羥基乙酯(HEA)、0.4g 的 2-甲基丙烯酸鹽氧基乙基三甲基銨氯化物(DQ-100)、0.6g 的(甲基)丙烯酸 3-氯-2-羥基丙酯(TM)與 30g 的異丙醇，並吹送氮氣 60 分鐘。使內溫上昇至 75 至 80℃ 後，添加 0.12g 的偶氮雙異丁腈，使其反應 8 小時。將所得之聚合液直接就以凝膠滲透層析法測定分子量時，來自單體的尖峰幾乎消失，由有產生來自共聚合物之尖峰來確認。同時，共聚合物的重量平均分子量為 7,000。(換算苯乙烯)最後，以水稀釋此聚合物，而調製成 20% 的含氟共聚合物溶液。

比較例 2 至 8

以表 3 中所示的單體組成、重量比，重複進行與實施例 1 同樣的步驟，得到共聚合物溶液。必要時與實施例 1 同樣的以少量醋酸中和之。共聚合物的組成及重量平均分子量如表 3 中所示。

另外，在比較例 4 中調製含氟共聚合物的 20% 水分散液時，有添加相對於共聚合物 3 重量% 的十八基三甲基銨氯化物。

試驗例 1

加工處理液的調製

實施例 1 中所得的含氟共聚物之 20% 水分散液

11.0 份

NICCA Assist V2(MDI 系封閉型異氰酸酯，日華化學株式會社)

0.25 份

NICCA Sunmarina S-750(聚乙烯蠟水分散體，日華化學株式會社)

1.70 份

貝佳明(音譯)NS-19(乙二醛(glyoxal)樹脂，大日本油墨化學株式會社)

8.0 份

貝佳明(音譯)X-80(乙二醛(glyoxal)樹脂用觸媒，大日本油墨化學株式會社)

2.4 份

自來水

76.65 份

以上述比例，將實施例 1 中所得的含氟共聚物溶液與封閉型異氰酸酯等的試藥以水稀釋後，調製成加工處理液。在由此而得的處理液中浸漬 100% 棉的綾織(twill)布，以滾輪輾絞至濕塗層(wet pick up)成為 60mass%。接著，以 160℃ 使布經 3 分鐘的乾燥、熱處理後，即完成污穢脫離劑處理。測定這些布的污穢脫離性與撥油性。結果如表 5 中所示。

同時，為評估洗濯耐久性，而依照 AATCC 法以浴溫 40℃ 每次 12 分鐘(包含洗刷等之時間)的正常條件洗濯被處理布後，進行顛動式乾燥，作為一個循環，重複進行此循環後，測定被處理布的污穢脫離性與撥油性。結果如表 5 中所示。

試驗例 2 至 13 及比較試驗例 1 至 8

除了將含氟共聚合的 20% 水分散液個別變更成實施例 2 至 14 及比較例 1 至 7 中所得者之外，其餘與試驗 1 同樣的步驟調製處理液、處理布後，進行污穢脫離性、撥油性的測定。結果如表 5 中所示。

表 3

	單體組成	單體重量比 (%)	聚合物之重量 平均分子量
實施例1	13FA/AE-400/HEA/DMAEM/AAEM	70/22/3/2/3	18000
實施例2	13FA/AE-400/HEA/DQ-100/AAEM	70/22/3/2/3	8000
實施例3	13FA/AE-400/HEA/DMAEM/DQ-100/AAEM/TM	70/20/2.2/1.9/2.0/1.9/2.0	9000
實施例4	13FA/AE-400/DMAEM/AAEM	70/22/3/5	18000
實施例5	13FA/AE-400/HEA/DMAEA/AAEM	70/22/3/2/3	18000
實施例6	13FA/AE-400/HEA/DMAEM/DQ-100/AAEM/TM	75/15/2.2/1.9/2.0/1.9/2.0	8000
實施例7	9FSO2PA/AE-400/HEA/DMAEM/DQ-100/AAEM	70/20/3/2/2/3	8000
實施例8	9FSO2PA/AE-400/HEA/DMAEM/AAEM	70/20/2/5/3	10000
實施例9	9FSO2PA/AE-400/HEA/DMAEM/AAEM	75/18/2/2/3	13000
實施例10	9FSO2PA/AE-400/AE-400/HEA/DMAEA/AAEM	70/17/3/3/4/3	28000
實施例11	9FSO2PA/AE-400/M-230G/HEA/DMAEA/AAEM	70/10/10/3/4/3	15000
實施例12	9FSO2PA/PE-350/PP-800/HEA/DMAEA/AAEM	70/17/3/3/4/3	14000
實施例13	9FSO2PA/AE-400/70PEP-350B/HEA/DMAEA/AAEM	70/17/3/3/4/3	16000
比較例1	13FA/AE-400/HEA/DQ-100/TM	70/22/3/2/3	7000
比較例2	13FA/AE-400/HEA/DQ-100/DAAM	70/22/3/2/3	6000
比較例3	13FA/AE-400/HEA/DQ-100/N-MAM	70/22/3/2/3	8000
比較例4	13FA/AE-400/HEA/AAEM	70/22/5/3	18000
比較例5	9FSO2PA/AE-400/HEA/DMAEM/N-MAM	70/20/5/2/3	11000
比較例6	9FSO2PA/AE-400/HEA/DQ-100/DAAM	70/20/5/2/3	10000
比較例7	13FA/M-230G/HEMA/DQ-100	70/20/8/2	12000
比較例8	19FA/M-230G/PP-800/TM	55/25/10/10	31000

表 4 (表 3 中的簡稱說明)

簡稱	商品名	化學物質名	製造業者
M-230 G	NK ester M-230G	甲氧基聚乙二醇甲 基丙烯酸酯 (EO 23 莫耳)	新中村化學(株)
TM	ToporenM	甲基丙烯酸 3-氯 -2-羥基丙酯	新中村化學(株)
DQ-100	Light ester DQ-100	2-甲基丙烯酸醯氧乙 基三甲基銨氯化物	共榮社化學(株)
DMAEA		丙烯酸二甲基胺基 乙酯	興人株式會社
DMAEA	Light ester DM	丙烯酸二甲基胺基 乙酯	共榮社化學(株)
AAEM	AAEM	甲基丙烯酸乙醯乙 醯氧基乙酯	日本伊士曼化學 (株)
N-MAM		N-羥甲基丙烯酸醯胺	綜研化學株式會 社
DAAM		二丙酮丙烯酸醯胺	協和發酵株式會 社
HEA		丙烯酸 2-羥基乙酯	
ADE-400	Blemmer-ADE-400	聚乙二醇二丙烯酸 酯(EO 9 莫耳)	日本油脂(株)
AE-400	Blemmer-AE-400	聚乙二醇單丙烯酸 酯(EO 10 莫耳)	日本油脂(株)
PE-350	Blemmer-PE-350	聚乙二醇單甲基丙 烯酸酯(EO 8 莫耳)	日本油脂(株)
PP-800	Blemmer-PP-800	聚丙二醇單甲基丙 烯酸酯(PO 13 莫耳)	日本油脂(株)
70PEP-350B	Blemmer-70PEP- 350B	聚乙二醇聚丙二醇 單甲基丙烯酸酯 (EO 5, PO 2)	日本油脂(株)
9FS02PA		丙烯酸 2-(全氟化 丁磺醯基)丙酯	
13FA		丙烯酸 2-(全氟化 己基)乙酯	
19FA		丙烯酸 2-(全氟化 辛基)乙酯	

表 5

	撥油性			SR 性								
				玉米油			礦物油			合成油		
	初期	HL10	HL20	初期	HL10	HL20	初期	HL10	HL20	初期	HL10	HL20
實施例1	5	5	3	5	5	4-5	5	5	4-5	3-4	3-4	3
實施例2	5	4-5	1	5	5	4-5	5	5	4	3-4	3-4	3
實施例3	5	4	3	5	5	4-5	5	5	4-5	4-5	4-5	3-4
實施例4	5	5	4	5	5	4-5	5	5	4	3-4	3	3
實施例5	5	5	2	5	4-5	4	5	4	4	4-5	3	3
實施例6	5	4-5	4-5	5	5	4-5	5	5	4-5	4	4	3-4
實施例7	5	4-5	2	5	4-5	4	5	5	4	3-4	3-4	3
實施例8	5	4	2	5	4-5	4	5	4-5	4	3-4	3-4	3
實施例9	5	4	2	5	5	4-5	5	4-5	4	3-4	3	3
實施例10	5	4-5	2	5	4-5	4	5	4-5	4	3-4	3-4	3
實施例11	5	4-5	2	5	5	4	5	4-5	4	3-4	3-4	3
實施例12	5	4	2	5	4-5	4	5	4-5	4	4	3-4	3
實施例13	5	4	2	5	5	4-5	5	5	4-5	3-4	3-4	3
比較例1	5	3	0	5	4-5	3	5	4-5	3	3	3	2-3
比較例2	5	2-3	0	5	4-5	2-3	5	4-5	3	3-4	3	2-3
比較例3	5	2	0	5	4-5	3-4	5	4-5	2-3	3	3	2-3
比較例4	4	2	0	5	4	3	5	3	2-3	2-3	2-3	2
比較例5	5	2	0	5	4	3	5	3-4	3	3-4	3	2
比較例6	5	2	0	5	4	3	5	3-4	3	3-4	2-3	2
比較例7	5	1	0	5	3-4	3	5	3-4	2-3	3	2-3	2-3
比較例8	5	1	0	5	3-4	2	3-4	2	2	3	2-3	2
未加工布	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1

註) 表中之數字 A-數字 B 是表示在 A 與 B 中間的性能之意思。

HL10、HL20 係各別洗滌 10 次後、20 次後之意思。

十、申請專利範圍：

1. 一種含氟共聚合物，其係含有由下述單體衍生而成的重複單元為必要成分：

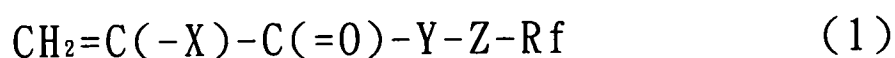
(a) 18 至 88 重量%之具有氟化烷基的含氟單體、

(b) 10 至 80 重量%之聚烷二醇(甲基)丙烯酸酯、

(c) 0.5 至 10 重量%之具有乙醯乙醯基(acetoacetyl)的單體，及

(d) 0.1 至 10 重量%之具有陽離子供應基的單體，該單體(c)係選自由丙烯酸乙醯乙醯氧基乙酯、甲基丙烯酸乙醯乙醯氧基乙酯、丙烯酸乙醯乙醯氧基丙酯、甲基丙烯酸乙醯乙醯氧基丙酯、N-(2-乙醯乙醯氧基乙基)丙烯醯胺、N-(2-乙醯乙醯氧基乙基)甲基丙烯醯胺、乙醯醋酸乙烯酯及乙醯醋酸烯丙酯所成群組者。

2. 如申請專利範圍第 1 項的含氟共聚合物，其中，單體(a)為以通式(1)表示之含氟單體：



[式中，X 為氫原子、碳數 1 至 21 的直鏈狀或分枝狀之烷基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、 CFX^1X^2 基(但， X^1 及 X^2 係氫原子、氟原子、氯原子、溴原子或碘原子)、氰基、碳數 1 至 21 的直鏈狀或分枝狀之氟化烷基、取代或無取代的苯甲基、取代或無取代的苯基；

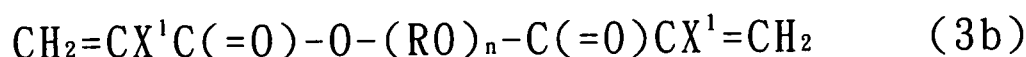
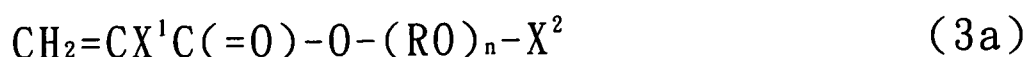
Y 係 -O- 或 -NH-；

Z 為碳數 1 至 10 的脂肪族基、碳數 6 至 18 的芳香族基或環狀脂肪族基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^1)\text{SO}_2-$ 基(但， R^1 為碳數 1

至 4 的烷基)或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OZ}^1)\text{CH}_2-$ 基(但, Z^1 為氫原子或乙醯基)或 $-(\text{CH}_2)_m-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_n-$ 基或 $-(\text{CH}_2)_m-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-$ 基(但, m 為 1 至 10、 n 為 0 至 10)、

Rf 係碳數 1 至 21 的直鏈狀或分枝狀之氟化烷基]。

3. 如申請專利範圍第 2 項的含氟共聚合物, 其中, 單體(a)中的氟化烷基(Rf 基)係全氟化烷基。
4. 如申請專利範圍第 2 項的含氟共聚合物, 其中, 單體(a)中的氟化烷基(Rf 基)係碳數 1 至 6 的全氟化烷基。
5. 如申請專利範圍第 1 項的含氟共聚合物, 其中, 單體(b)為以通式(3a)及通式(3b)表示之至少一種:



[式中, X^1 係氫原子或甲基、

X^2 係氫原子或碳數 1 至 22 的不飽和或飽和烴基、

R 係碳數 2 至 6 的伸烷基、

n 為 2 至 90 的整數]。

6. 如申請專利範圍第 1 項的含氟共聚合物, 其中, 單體(d)係具有陽離子供應基及碳-碳雙鍵的化合物。
7. 如申請專利範圍第 1 項的含氟共聚合物, 其中, 單體(d)中的陽離子供應基為三級胺基及四級胺基。
8. 如申請專利範圍第 1 項的含氟共聚合物, 其中單體(d)係選自由 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 及其鹽(例如醋酸鹽)、

$\text{CH}_2=\text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 及其鹽(例如醋酸鹽)、

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 及其鹽(例如醋酸鹽)、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 及其鹽(例如醋酸鹽)、
 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{N}(\text{H})-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 及其鹽(例如醋酸鹽)、
 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(-\text{CH}_3)(-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)$ 及其鹽(例如醋酸鹽)、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(-\text{CH}_2\text{CH}_3)(-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)$ 及其鹽
 (例如醋酸鹽)、
 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(-\text{CH}_3)_2(-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}^-$ 、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ 、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ 、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{N}^+(-\text{CH}_2\text{CH}_3)_2(-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}^-$ 、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ 、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{I}^-$ 、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{O}^-\text{SO}_3\text{CH}_3$ 、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)(-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}^-$ 所成群組
 之中者。

9. 如申請專利範圍第 1 項的含氟共聚合物，其中，含氟共聚合物的重量平均分子量為 1,000 至 1,000,000。
10. 一種污穢脫離劑組成物，其係以(I)申請專利範圍第 1 項的含氟共聚合物及(II)交聯劑為必要成分。
11. 如申請專利範圍第 10 項的組成物，其中，交聯劑(II)

係具有可與活性氫反應的基之化合物。

12. 如申請專利範圍第 10 項的組成物，其中，可與活性氫反應的基係選自由異氰酸酯基、縮水甘油基及 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$ 基(R 基係氫原子或碳數 1 至 10 的脂肪族基)所成群組之中者。
13. 如申請專利範圍第 10 項的組成物，其中，交聯劑(II)係具有異氰酸酯基、封閉型異氰酸酯基或羥甲基的化合物。
14. 如申請專利範圍第 10 項的組成物，其中，交聯劑(II)的量，係相對於含氟共聚合物(I)100 重量份為 3 至 30 重量份。
15. 一種污穢脫離劑，其係以申請專利範圍第 1 項的含氟共聚合物或申請專利範圍第 10 項的污穢脫離劑組成物為必要成分。
16. 如申請專利範圍第 15 項的污穢脫離劑，其中，亦含有水性媒體。
17. 一種處理基材的方法，其係包括採用如申請專利範圍第 15 項之污穢脫離劑進行處理之步驟。
18. 一種纖維製品，其係經由申請專利範圍第 15 項的污穢脫離劑處理者。