

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

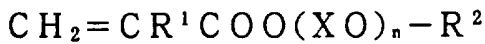


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

| | | |
|---|-----------|---|
| <p>(51) 国際特許分類6 C09K 3/00, 3/18, D06M 15/277</p> | <p>A1</p> | <p>(11) 国際公開番号 WO96/12775 (43) 国際公開日 1996年5月2日(02.05.96)</p> |
| <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP95/02174 (22) 国際出願日 1995年10月23日(23.10.95)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平6/257998 1994年10月24日(24.10.94) JP</p> <p>(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)</p> <p>(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) 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)</p> <p>(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)</p> | | <p>(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p> |
| <p>(54) Title : ANTISOILING COMPOSITION AND ANTISOILING METHOD</p> <p>(54) 発明の名称 防汚加工用組成物およびその防汚加工方法</p> <p>(57) Abstract</p> <p>An antisoiling composition capable of imparting an excellent soil resistance to cellulosic textile products and comprising: (a) a copolymer comprising: (a-1) repeating units derived from a fluoroalkylated monomer and (a-2) repeating units derived from a fluorine-free monomer represented by the general formula $CH_2=CR^1COO(XO)_nR^2$, and (b) a solvent having a solubility parameter of 5.5 to 12.0 and a permittivity of less than 20 at 20 °C.</p> | | |

(57) 要約

(a) (a-1) フルオロアルキル基含有単量体から誘導される繰り返し単位、および (a-2) 一般式:



示される非フッ素系単量体から誘導される繰り返し単位を有する共重合体、ならびに

(b) 溶解度パラメータが5.5~12.0でありかつ誘電率(20℃)が20未満である溶剤

を含んでなる防汚加工用組成物は、セルロース系繊維製品に対して非常に良好な汚れ離脱性を付与できる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

| | | | | | | | |
|----|-----------|----|-------------|----|-------------------|----|------------|
| AL | アルバニア | DK | デンマーク | LK | スリランカ | PT | ポルトガル |
| AM | アルメニア | EE | エストニア | LR | リベリア | RO | ルーマニア |
| AT | オーストリア | ES | スペイン | LS | レソト | RU | ロシア連邦 |
| AU | オーストラリア | FI | フィンランド | LT | リトアニア | SD | スーダン |
| AZ | アゼルバイジャン | FR | フランス | LV | ラトヴィア | SE | スウェーデン |
| BG | ブルガリア | GB | イギリス | MC | モナコ | SG | シンガポール |
| BB | バルバドス | GA | ガボン | MD | モルドバ | SI | スロベニア |
| BE | ベルギー | GE | グルジア | MG | モザンビーク | SK | スロバキア共和国 |
| BF | ブルキナ・ファソ | GN | ギニア | MK | マケドニア | SN | セネガル |
| BJ | ブルンジ | GR | ギリシャ | | マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国 | SZ | スワジランド |
| BR | ブラジル | HU | ハンガリー | ML | マリ | TD | チャド |
| BY | ベラルーシ | IE | アイルランド | | モリタニア | TG | トーゴ |
| CA | カナダ | IT | イタリア | MR | モリタニア | TJ | タジキスタン |
| CF | 中央アフリカ共和国 | JP | 日本 | MN | モンゴル | TM | トルクメニスタン |
| CG | コンゴ | KE | ケニア | MW | マラウイ | TR | トルコ |
| CH | スイス | KG | キルギスタン | MX | メキシコ | TT | トリニダード・トバゴ |
| CI | コート・ジボアール | KR | 朝鮮民主主義人民共和国 | NE | ニジェール | UA | ウクライナ |
| CM | カメルーン | KZ | 大韓民国 | NL | オランダ | UG | ウガンダ |
| CN | 中国 | LI | リヒテンシュタイン | NO | ノルウェー | US | 米国 |
| CZ | チェコ共和国 | | | NZ | ニュージーランド | UZ | ウズベキスタン共和国 |
| DE | ドイツ | | | PL | ポーランド | VN | ヴェトナム |

明 細 書

防汚加工用組成物および防汚加工方法

産業上の利用分野

本発明は、防汚加工用組成物および防汚加工方法に関し、さらに詳しくは、セルロース系繊維製品に対し、優れた防汚性と撥水撥油性を付与する防汚加工用組成物および防汚加工方法に関する。

従来技術

フルオロアルキル基含有単量体と $\text{CH}_2 = \text{CRCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}'$ (Rは水素原子またはメチル基、R'はアルキル基である。)なる構造を有する単量体から得られた共重合体を含んでなる防汚加工剤はすでに知られている(特公昭52-35033号公報、特公昭63-474号公報、米国特許3,574,791号)。これらは綿、麻も処理し得ると記載しているが、例えば、米国特許3,574,791号の実施例にはポリエステルと綿の混紡しか記載されていない。

特開平4-68006号公報には綿に対する防汚性の指標として汚れ離脱性の試験結果が示されているが、ポリエステルやナイロンに比較して劣る結果となっている。

特開昭59-98113号公報にはセルロース系材料に対して有効なフルオロケミカルコポリマーが示されているが、撥水撥油性にすぐれた食品用紙容器に関するもので汚れが洗濯により容易に除去できる機能については記載されていない。また、紡績繊維についても記されており、撥油性、撥水性についての効果は記されているが、付着した汚れの洗濯による除去性については述べられていない。

また、特公昭53-18346号公報には、汚れ離脱型撥水撥油剤の有機溶液組成物が記載されているが、高誘電率有機溶剤を媒体としており、かつ実施例にはポリエステル布しか記載されていない。

従来、セルロース系繊維に対しては、十分な汚れ離脱性を与える防汚加工剤または防汚加工方法は、知られていなかった。

発明の要旨

本発明の目的は、これまで十分な汚れ離脱性が付与できなかったセルロース系繊維製品に対して非常に良好な汚れ離脱性を付与することにある。

本発明は、

(a) (a-1) フルオロアルキル基含有単量体から誘導される繰り返し単位5~95重量%、および

(a-2) 一般式：



[式中、R¹は水素原子またはメチル基、

Xは-CH₂CH₂-、-C(CH₃)H-CH₂-または
-CH₂-C(CH₃)H-

R²は水素原子または炭素数1~8のアルキル基、

nは1~50の数である。]

で示される非フッ素系単量体から誘導される繰り返し単位95~5重量%を有する共重合体、ならびに

(b) 溶解度パラメータが5.5~12.0でありかつ誘電率(20℃)が20未満である溶剤

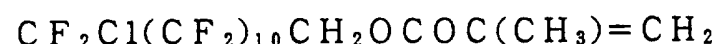
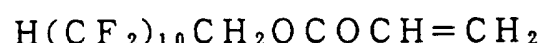
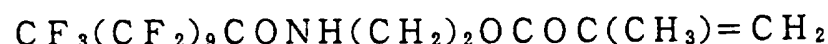
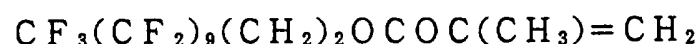
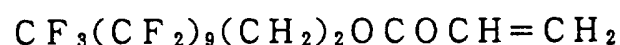
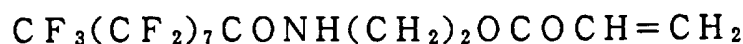
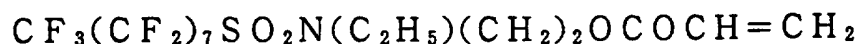
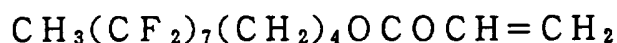
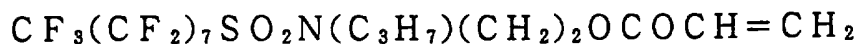
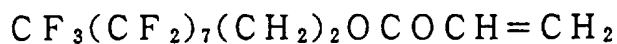
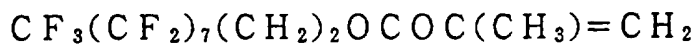
を含んでなる防汚加工用組成物を提供する。

さらに、本発明は、前記防汚加工用組成物でセルロース系繊維製品を処理することを特徴とする防汚加工方法をも提供する。

本発明においては、特に、付着した汚れの洗濯による除去性がすぐれている。

発明の詳細な説明

フルオロアルキル基含有単量体 (a-1) は、フルオロアルキル基を有する (メタ) アクリレートエステルであることが好ましい。フルオロアルキル基含有単量体 (a-1) の好適な具体例は次の通りである。



非フッ素系単量体 (a-2) において、nは、1~50、好ましくは1

～35、より好ましくは1～25である。非フッ素系単量体(a-2)は1種以上の組み合わせでもよい。-(XO)_n-中のそれぞれのXが同一であっても異なってもよく、異なっている場合に-(XO)_n-はブロック共重合体、交互共重合体、ランダム共重合体のいずれの形態でもよい。非フッ素系単量体(a-2)としては、たとえば、CH₂=C(CH₃)COOCH₂CH₂OHとCH₂=CHCOO(CH₂CH₂O)₆₋₈H(好ましい重量比5:95～95:5)の組合せ、またはCH₂=CHCOOCH₂CH₂OHとCH₂=C(CH₃)COO(CH₂CH₂O)₁₈₋₂₃H(好ましい重量比5:95～95:5)との組み合わせなどが好適である。

共重合体(a)において、フルオロアルキル基含有単量体(a-1)/非フッ素系単量体(a-2)の重量比は5/95～95/5、好ましくは30/70～80/20、さらに好ましくは40/60～70/30である。フルオロアルキル基含有単量体(a-1)の量が95重量%を越えると汚れ離脱性が不十分である。一方、5重量%未満では撥油性が不十分である。

共重合体(a)の平均分子量は、通常1000～1000000、好ましくは2000～100000である。この平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定したものである(ポリスチレン換算)。

本発明において使用される溶剤(b)において、溶解度パラメーターは、5.5～12.0、好ましくは6.0～11.5、より好ましくは7.0～10.0であり、誘電率(20℃)は、20未満、好ましくは19.0～20、より好ましくは19.0～4.0である。

溶剤(b)の具体例は、
トリクロロエタン、クロロホルムなどの塩素系；

メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類
；

トルエン、ベンゼンなどの芳香族類；

酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；

1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン(141b)、1,1-ジクロロ-2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパン(225ca)、1,3-ジクロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン(225cb)、2,3-ジヒドロパーフルオロペンタン(4310mee)、1,4-ジヒドロパーフルオロブタン(338pcc)、1,2-ジヒドロパーフルオロシクロブタン(C-336ee)などの代替フロン類；

ヘキサン、ヘプタン、ミネラルターペンなどの石油類などである。アルコール類でも溶解度パラメータが比較的小さいイソプロピルアルコール（溶解度パラメーター：11.5）が使用できる。これらは単独だけではなく数液混合しても用いることができる。

溶剤（b）は単独でも用いられるが、溶解度パラメータ5.5～12.0以外または誘電率20以上の溶媒が、溶剤（b）100重量部当たり20重量部以下程度の量で、防汚加工用組成物中に存在していてもよい。

そのような溶媒は、たとえばメタノール、エタノール、エチレングリコール類、ジエチレングリコール類、プロピレングリコール類、ジプロピレングリコール類などである。

本明細書において、溶解度パラメーター（SP）の値は、蒸発潜熱を測定して求める方法およびスモールの文献（Small, Journal of Applied Chemistry, 3, 71-80, Feb(1953)）に記載されている定義にて計算した値である。

また誘電率の値は、A. Weissborger; Organic Solvents, 3rd Ed.

および J. A. Riddick, et al; Organic Solvents, 2nd Ed. に記載の値か、新実験化学講座、昭和51年10月2日発行（日本化学会）5巻 P 265 に記載の一般的な方法で求められる値である。

耐久性を必要とする場合には、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、グリシジル(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレンジ(メタ)アクリレート、トリメトキシシリル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸などの架橋性単量体を加えて共重合体(a)を重合してもよい。架橋性単量体の量は、共重合体(a)に対して、通常0~10重量%、好ましくは0~5重量%、より好ましくは0.1~5重量%である。

また、その他に、(メタ)アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、(メタ)アクリル酸のアルキル(C₁~C₁₈)エステル、スチレン、ベンジル(メタ)アクリレート、ビニルアルキルケトン、ビニルアルキルエーテル、イソプレン、ブタジエン、クロロプレン等のエチレン不飽和単量体も共重合体(a)に共重合することができる。これらの量は、共重合体(a)に対して0~40重量%、好ましくは0~20重量%である。

撥水性および撥油性をさらに向上させるために、撥水撥油剤を併用することも可能である。たとえば市販品のTG-652(ダイキン工業製)を本発明の共重合体溶液に任意の割合で混合できる。好ましくは本発明の共重合体/撥水撥油剤有効成分(重量比)=10/0~1/5である。

本発明の組成物は、イソシアネート化合物(c)を含有していてもよい。イソシアネート化合物(c)は、ブロックイソシアネートを包含する。イソシアネート化合物(c)を組成物に添加することによって、防汚性および汚れ離脱性の耐久性が向上する。イソシアネート化合物の具体例は、ト

ルエンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、フェニ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、リジンエステルトリイソシアネート、ヘキサメチレントリイソシアネートなどのポリイソシアネート；ポリイソシアネートと一価アルコール、多価アルコール、ポリオールとのアダクト体；さらにポリイソシアネートをオキシム、フェノール、アルコール等でブロックしたブロックイソシアネートなどである。イソシアネート化合物(c)の量は、共重合体(a)100重量部に対して、0~100重量部、好ましくは10~80重量部、より好ましくは20~80重量部である。

本発明の共重合体(a)を得るためには、種々の重合反応の方式や条件を任意に選択することができ、塊状重合、溶液重合、乳化重合、放射線重合など各種の重合方式のいずれも採用することができる。たとえば、共重合しようとする化合物の混合物を適当な有機溶媒の存在下に共重合させる方法が採用される。

重合開始源は使用する有機溶媒に可溶の過酸化物、アゾ化合物または電離性放射線などが用いられる。

この様にして得られた共重合体(a)は常法に従い溶液溶液、乳濁液、エアゾールなどの任意の形態に調製でき、防汚加工用組成物とすることができる。本発明の共重合体(a)は、被処理物の種類や前記調製形態(溶液溶液型、エアゾール型など)などに応じて、任意の方法で防汚加工剤として被処理物品に適用され得る。本発明の防汚加工用組成物は、通常、溶液溶液型である。浸漬塗布等のような被覆加工の既知の方法により、被処理物の表面に共重合体を付着させ乾燥する方法が採用され得る。また、必要ならば適当な架橋剤と共に適用しキュアリングを行っても良い。尚、エアゾール型の防汚加工剤は、これを単に噴射して被処理物に吹き付けるだ

けで良く、直ちに乾燥した後、十分な撥水撥油性や汚れ離脱性を発揮し得る。更に、本発明の共重合体は、他の重合体ブレンドを混合して防汚加工剤としても良い。他の撥水剤や撥油剤、防虫剤、難燃剤、帯電防止剤、染料安定剤および防シワ剤等を添加剤として適宜併用して防汚加工剤を得ることも勿論可能である。本発明の防汚加工用組成物において、共重合体(a)の量は、防汚加工用組成物100重量部当たり、50~0.01重量部、好ましくは30~0.5重量部である。

本発明の防汚加工方法は、セルロース系繊維製品に特に有効である。繊維製品とは、繊維、繊維から形成された糸および布を包含する。被処理物は、繊維、糸、布のいずれであってもよい。セルロース系繊維とは綿、麻、ビスコースレーヨン、銅アンモニアレーヨンを包含する。本発明の防汚加工方法は、セルロース系繊維が他の繊維と混紡、混織したものにも有効である。本発明において、「処理」とは、防汚加工用組成物中の有効成分(例えば、共重合体(a)およびイソシアネート化合物(c))を、繊維製品に付着させる操作、例えば、浸漬塗布、スプレー塗布などを意味する。

発明の好ましい態様

次に、実施例および比較例を挙げて本発明を更に詳しく説明する。ただし、%とあるのは特記しない限り重量%を表わす。

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は次のような尺度で表す。すなわち、撥水性はJIS L-1092のスプレー法による撥水性No. (表1参照)をもって表わし、撥油性は表2に示す試験溶液を試験布上、2ヶ所に数滴(径約4mm)たらし、30秒後の浸透状態により判定する(AATCC-TM118-1966)。

表 1

| <u>撥水性No.</u> | <u>状 態</u> |
|---------------|------------------|
| 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

| <u>撥油性</u> | <u>試験溶液</u> | <u>表面張力(dyne/cm 25℃)</u> |
|------------|--------------------------|--------------------------|
| 8 | n-ヘプタン | 20.0 |
| 7 | n-オクタン | 21.8 |
| 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 | 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 | - |

また、汚れ離脱性能(SR性)の試験は次の如く行った。即ち、水平に敷いた吸取り紙の上に試験布を広げ、ダーティーマーターオイル(SAE 20W-40、小型乗用車のエンジンに入れ、4000Km走行後排出したもの)を5滴滴下し、その上にポリエチレンシートをかけて、2kgの分銅をのせ、60秒後に分銅とポリエチレンシートを取りはずし、余分のオイルを拭き取り、室温で1時間放置した後、試験布にバラスト布を加えて1

kgとし、洗剤（スーパーザブ(商品名)、花王(株)製) 25gを用いて、電気洗濯機で、浴量35リットル、液温40℃として10分間処理し、濯ぎ、風乾する。乾燥した試験布の残存シミの状態を判定標準写真板と比較し、汚れ離脱性能を該当する判定級(表3参照)をもって表わす。なお、判定標準写真板はAATCC-テスト法130-1970のものを使用した。

表3

| 判定級 | 判定標準 |
|-----|---------------|
| 1.0 | 著しくシミが残っているもの |
| 2.0 | 相当にシミが残っているもの |
| 3.0 | 僅かにシミが残っているもの |
| 4.0 | シミが目立たないもの |
| 5.0 | シミが残らないもの |

実施例1

$\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ($n=3, 4, 5$ の化合物の重量比5:3:1の混合物) 20g、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$ ($m=6, 7$ および8の化合物の重量比20:60:20の混合物) 6g、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 6g、イソプロパノール 59gを四ッロフラスコに入れた。系内の酸素を窒素で十分に置換した後、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル) 0.17gを入れ、70℃で10時間攪拌しながら重合反応を行い、共重合体の分散液を得た。ガスクロマトグラフィーにより共重合反応の転化率が97%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が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。

更にメチルエチルケトン 82gを仕込み希釈した。得られた共重合体溶液は、18.5重量%の共重合体固体を含有していた。また、共重合体の

分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によれば15000（スチレン換算）であった。

この共重合体溶液を共重合体固体含量が0.75%になるようにメチルエチルケトンで希釈して、希釈液とした。希釈液に綿ブロード布を浸漬し、ロールで絞り、ウェットピックアップを40%とした。次いで4時間風乾し、さらに、160℃で1分間熱処理することにより撥水撥油防汚処理を完了した。このように処理された布について初期の撥水性、撥油性および汚れ離脱性能を測定した。結果を表4に示す。

実施例2～9

実施例1の共重合体分散液を表4に示す溶媒で希釈する以外は、実施例1と同様の手順を繰り返した。結果を表4に示す。

比較例1～3

実施例1の共重合体分散液を水、メタノール、エタノールで希釈する以外は、実施例1と同様の手順を繰り返した。結果を表4に示す。

表 4

| | 希 釈 溶 剤 | | | 溶解状態 | 撥水性 | 撥油性 | 汚れ離脱 性能 |
|-------|-------------|------------------|---------------|------|-----|-----|------------|
| | 種 類 | S P 値 (al/cc) | 誘電率 (20°C) | | | | |
| 実施例 1 | メチルエチルケトン | 9.3 | 18.5 | 透明 | 50 | 7 | 5 |
| " | トリクロエタン | 9.6 | 7.5 | " | 50 | 7 | 5 |
| " | 酢酸エチル | 9.1 | 6.0 | " | 50 | 6 | 5 |
| " | 酢酸ブチル | 8.5 | 5.0 | " | 50 | 6 | 5 |
| " | トルエン | 8.9 | 2.2 | " | 50 | 6 | 5 |
| " | ベンゼン | 9.2 | 2.3 | " | 50 | 6 | 5 |
| " | メチルイソブチルケトン | 8.4 | 13.1 | " | 50 | 7 | 5 |
| " | イソプロパノール | 11.5 | 18.3 | " | 50 | 5 | 4~5 |
| 比較例 1 | 水 | 21.0 | 81.0 | 若干白濁 | 0 | 1 | 1 |
| " | メタノール | 12.9 | 33.2 | 白濁 | 0 | 1 | 1 |
| " | エタノール | 11.2 | 27.0 | 白濁 | 0 | 1 | 1 |

実施例10～12

実施例1の共重合体分散液をメチルエチルケトンに溶解した後、イソシアネート [IPDI (実施例10), MDI (実施例11), コロネートL (実施例12)] を、共重合体に対して27重量%添加し、次いでメチルエチルケトンで希釈した後、実施例1のとおり綿ブロードに処理を行った。この布の初期および(汚れ離脱性能試験における時と同様の)洗濯を5回行った後の撥水性、撥油性および汚れ離脱性能を測定した。結果を表5に示す。イソシアネートを併用しない場合(即ち、実施例1)の結果も示す。

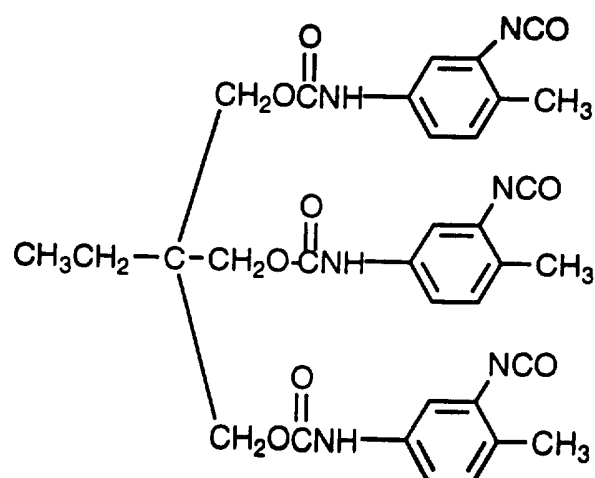
表5

| | 併用イソシアネート | 撥水性 | | 撥油性 | | 汚れ離脱性 | |
|-------|-----------|-----|-----|-----|-----|-------|-----|
| | | 初期 | 洗濯後 | 初期 | 洗濯後 | 初期 | 洗濯後 |
| 実施例10 | IPDI | 50 | 50 | 7 | 6 | 5 | 5 |
| " 11 | MDI | 50 | 50 | 7 | 6 | 5 | 5 |
| " 12 | コロネートL | 50 | 50 | 7 | 6 | 5 | 5 |
| 実施例1 | なし | 50 | 0 | 7 | 2 | 5 | 3 |

IPDI : イソホロンジイソシアネート

MDI : ジフェニルメタンジイソシアネート

コロネートL : 日本ポリウレタン工業(株)製



発明の効果

本発明によれば、これまで十分な汚れ離脱性が付与できなかったセルロース系繊維製品に対して、良好な撥水性、撥油性および防汚性ならびに非常に良好な汚れ離脱性を付与できる。特に、付着した汚れの洗濯による除去性がすぐれている。

請 求 の 範 囲

1. (a) (a-1) フルオロアルキル基含有単量体から誘導される繰り返し単位 5～95 重量%、および

(a-2) 一般式：



[式中、R¹は水素原子またはメチル基、

Xは-CH₂CH₂-、-C(CH₃)H-CH₂-または

-CH₂-C(CH₃)H-

R²は水素原子または炭素数 1～8 のアルキル基、

n は 1～50 の数である。]

で示される非フッ素系単量体から誘導される繰り返し単位 95～5 重量%を有する共重合体、ならびに

(b) 溶解度パラメータが 5.5～12.0 でありかつ誘電率(20℃)が 20 未満である溶剤

を含んでなる防汚加工用組成物。

2. (c) イソシアネート化合物をも含有する請求の範囲第 1 項に記載の防汚加工用組成物。

3. 請求の範囲第 1 項または第 2 項に記載の防汚加工用組成物でセルロース系繊維製品を処理することを特徴とする防汚加工方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/02174

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C09K3/00, C09K3/18, D06M15/277

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 C09K3/00, C09K3/18, D06M15/277

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

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. |
|-----------|--|-----------------------|
| X, Y | JP, 53-134787, A (Asahi Glass Co., Ltd.), November 24, 1978 (24. 11. 78) (Family: none) | 1, 3 2 |
| X, Y | JP, 4-68006, A (Daikin Industries, Ltd.), March 3, 1992 (03. 03. 92) (Family: none) | 1, 3 2 |
| Y | JP, 5-222149, A (Asahi Glass Co., Ltd.), August 31, 1993 (31. 08. 93) (Family: none) | 2 |

 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

December 13, 1995 (13. 12. 95)

Date of mailing of the international search report

January 16, 1996 (16. 01. 96)

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. Cl.⁶ C09K3/00, C09K3/18, D06M15/277

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. Cl.⁶ C09K3/00, C09K3/18, D06M15/277

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

国際調査で使用了電子データベース (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 |
|-----------------|---|------------------|
| X, Y | JP, 53-134787, A (旭硝子株式会社), 24. 11月. 1978 (24. 11. 78) (ファミリーなし) | 1, 3 2 |
| X, Y | JP, 4-68006, A (ダイキン工業株式会社), 3. 3月. 1992 (03. 03. 92) (ファミリーなし) | 1, 3 2 |
| Y | JP, 5-222149, A (旭硝子株式会社), 31. 8月. 1993 (31. 08. 93) (ファミリーなし) | 2 |

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 **13. 12. 95** 国際調査報告の発送日 **16.01.96**

名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 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)
藤原 浩子 
 4 H 9 1 5 5
 電話番号 03-3581-1101 内線 **3443**