



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108017745 B

(45) 授权公告日 2021.12.10

(21) 申请号 201610933454.3

C08F 220/18 (2006.01)

(22) 申请日 2016.11.01

D06M 15/277 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

D06M 15/256 (2006.01)

申请公布号 CN 108017745 A

D06M 15/248 (2006.01)

(43) 申请公布日 2018.05.11

D06M 101/32 (2006.01)

D06M 101/34 (2006.01)

(73) 专利权人 大金工业株式会社

(56) 对比文件

地址 日本大阪府

CN 87104448 A, 1988.02.24

(72) 发明人 南晋一 福森正树 榎本孝司

TW 201321442 A, 2013.06.01

吉冈拓也 山本育男 周斌 朱敏

TW 201236741 A, 2012.09.16

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

JP 特開平6-235831 A, 1994.08.23

代理人 龙淳 王磊

JP 平1-223104 A, 1989.09.06

JP 特開2012-46674 A, 2012.03.08

CN 105765026 A, 2016.07.13

(51) Int. Cl.

审查员 孔艳月

C08F 214/18 (2006.01)

C08F 220/22 (2006.01)

权利要求书2页 说明书20页

(54) 发明名称

含氟聚合物和表面处理剂组合物

(57) 摘要

本发明提供一种能够对纤维赋予优异的洗涤耐久性和拨水拨油性的含氟聚合物。该含氟聚合物具有源自含有第一含氟单体(a1)和第二含氟单体(a2)的含氟单体(a)的重复单元,第一含氟单体(a1)由 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{X}^1)-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}^1-\text{Z}^1-\text{Rf}^1$ 表示,式中, X^1 为卤原子, Y^1 为-O-或-NH-, Z^1 为价键或二价的有机基团, Rf^1 为碳原子数1~20的氟烷基,第二含氟单体(a2)由 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{X}^2)-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}^2-\text{Z}^2-\text{Rf}^2$ 表示,式中, X^2 为一价的有机基团或氢原子, Y^2 为-O-或-NH-, Z^2 为价键或二价的有机基团, Rf^2 为碳原子数1~20的氟烷基。

1. 一种表面处理剂组合物,其特征在于,含有:

(1) 含氟聚合物和(2) 液态介质,所述液态介质为水系介质,

所述含氟聚合物为具有源自含有第一含氟单体(a1) 和第二含氟单体(a2) 的含氟单体(a) 以及非氟单体(b) 的重复单元的含氟聚合物,

第一含氟单体(a1) 为式 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{X}^1)-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}^1-\text{Z}^1-\text{Rf}^1$ 表示的化合物,式中, X^1 为氯原子, Y^1 为-O-或-NH-, Z^1 为价键或二价的有机基团, Rf^1 为碳原子数1~6的全氟烷基,

第二含氟单体(a2) 为式 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{X}^2)-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}^2-\text{Z}^2-\text{Rf}^2$ 表示的化合物,式中, X^2 为一价的有机基团或氢原子, Y^2 为-O-或-NH-, Z^2 为价键或二价的有机基团, Rf^2 为碳原子数1~6的全氟烷基,

非氟单体(b) 含有(b1) 式 $\text{CH}_2=\text{CA}-\text{T}$ 表示的非氟非交联性单体,

式中,A为氢原子、甲基或氟原子以外的卤原子,

T为氢原子、氟原子以外的卤原子、碳原子数1~30的链状或环状的烃基或者具有酯键的链状或环状的碳原子数1~30的有机基团,

第一含氟单体(a1) 和第二含氟单体(a2) 的重量比(a1):(a2) 为20:80~45:55或50:50~75:25。

2. 根据权利要求1所述的表面处理剂组合物,其特征在于:

在第一含氟单体(a1) 中, X^1 为氯原子,在第二含氟单体(a2) 中, X^2 为氢原子。

3. 根据权利要求1或2所述的表面处理剂组合物,其特征在于:

在第一含氟单体(a1) 和第二含氟单体(a2) 中,

Y^1 和 Y^2 分别为-O-,

Z^1 和 Z^2 分别相同或不同,为价键、碳原子数1~10的脂肪族基团、碳原子数6~18的芳香族基团或环状脂肪族基团、式 $-\text{R}^2(\text{R}^1)\text{N}-\text{SO}_2-$ 或 $-\text{R}^2(\text{R}^1)\text{N}-\text{CO}-$ 表示的基团、式 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^3)\text{CH}_2-(\text{Ar}-\text{O})_p-$ 表示的基团、式 $-(\text{CH}_2)_r-\text{Ar}-(\text{O})_q-$ 表示的基团或者式 $-(\text{CH}_2)_m-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_n-$ 或 $-(\text{CH}_2)_m-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-$ 表示的基团,在式 $-\text{R}^2(\text{R}^1)\text{N}-\text{SO}_2-$ 和 $-\text{R}^2(\text{R}^1)\text{N}-\text{CO}-$ 中, R^1 为碳原子数1~10的烷基, R^2 为碳原子数1~10的直链亚烷基或支链状亚烷基,式 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^3)\text{CH}_2-(\text{Ar}-\text{O})_p-$ 中, R^3 表示氢原子或碳原子数1~10的酰基,Ar表示亚芳基,p表示0或1,式 $-(\text{CH}_2)_r-\text{Ar}-(\text{O})_q-$ 中,Ar为亚芳基,q为0或1,r为0~10,式 $-(\text{CH}_2)_m-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_n-$ 和 $-(\text{CH}_2)_m-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-$ 中,m为1~10,n为0~10。

4. 根据权利要求1或2所述的表面处理剂组合物,其特征在于:

在液态介质中,有机溶剂的量相对于液态介质为30重量%以下。

5. 根据权利要求1或2所述的表面处理剂组合物,其特征在于:

非氟非交联性单体(b1) 为丙烯酸酯单体(b1-1) 或者卤代烯烃单体(b1-2) 中的至少1种,

丙烯酸酯单体(b1-1) 由式 $\text{CH}_2=\text{CA}^{21}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{A}^{22}$ 表示,式中, A^{21} 为氢原子、甲基或氟原子以外的卤原子, A^{22} 为碳原子数1~30的烃基,

卤代烯烃单体(b1-2) 为取代有1~10的氯原子、溴原子或碘原子的碳原子数2~20的烯烃。

6. 根据权利要求5所述的表面处理剂组合物,其特征在于:

丙烯酸酯单体(b1-1) 中的 A^{22} 为碳原子数12~30的非环式的脂肪族烃基。

7. 根据权利要求5所述的表面处理剂组合物,其特征在于:
卤代烯烃单体(b1-2)为氯乙烯或偏氯乙烯。
8. 根据权利要求1或2所述的表面处理剂组合物,其特征在于:
相对于含氟单体(a)和非氟单体(b)的合计,含氟单体(a)的量为20~90重量%,非氟单体(b)的量为10~80重量%。
9. 根据权利要求1或2所述的表面处理剂组合物,其特征在于,还包含:
(3)表面活性剂。
10. 根据权利要求9所述的表面处理剂组合物,其特征在于:
表面处理剂组合物还含有(4)固化剂,固化剂为封端化多异氰酸酯化合物。
11. 根据权利要求9所述的表面处理剂组合物,其特征在于:
含氟聚合物(1)的量相对于表面处理剂组合物为0.01~60重量%,液态介质(2)的量相对于表面处理剂组合物为30~99.5重量%,表面活性剂(3)的量相对于含氟聚合物100重量份为0.1~50重量份。
12. 一种经处理的纤维制品的制造方法,其特征在于,包括:
将权利要求1~11中任一项所述的表面处理剂组合物应用于纤维制品的工序。
13. 根据权利要求12所述的制造方法,其特征在于:
纤维制品为无纺布,含氟聚合物中的重复单元(a1)和重复单元(a2)的重量比(a1):(a2)为20:80~45:55。
14. 根据权利要求12所述的制造方法,其特征在于:
纤维制品为纺织布,含氟聚合物中的重复单元(a1)和重复单元(a2)的重量比(a1):(a2)为50:50~75:25。
15. 一种经处理的纤维制品,其特征在于:
通过利用权利要求1~11中任一项所述的表面处理剂组合物进行处理而得到。

含氟聚合物和表面处理剂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种含氟聚合物以及含有其的拨水拨油剂组合物等表面处理剂组合物。具体而言,本发明涉及一种能够对纤维制品(例如毯子)、纸、无纺布、石材、静电过滤器、防尘面罩、燃料电池的部件赋予优异的拨水性、拨油性、防污性的拨水拨油剂组合物。

背景技术

[0002] 目前,提出了各种含氟化合物。含氟化合物具有耐热性、耐氧化性、耐候性等特性优异的优点。利用含氟化合物的自由能低、即难以附着的特性,含氟化合物例如被作为拨水拨油剂和防污剂使用。

[0003] 作为可以用作拨水拨油剂的含氟化合物,可以列举以具有氟烷基的(甲基)丙烯酸酯为构成单体的含氟聚合物。在表面处理剂对纤维的实用处理中,由迄今为止的各种研究结果显示:作为其表面特性,重要的不是静态的接触角,而是动态接触角,特别是后退接触角。即,显示:水的前进接触角不依赖于氟烷基的侧链碳原子数,但与侧链的碳原子数8以上相比,如果为7以下,则水的后退接触角显著地变小。与其对应,X射线分析显示:如果侧链的碳原子数为7以上,则发生侧链的结晶化。已知实用的拨水性与侧链的结晶性具有相关关系以及表面处理剂分子的运动性为表现实用性能的重要原因(例如前川隆茂、ファインケミカル(译文:精细化学)、Vol23, No.6, P12(1994))。根据上述理由,具有侧链的碳原子数短至7(特别是6以下)以下的氟烷基的(甲基)丙烯酸酯系聚合物存在如下问题:由于侧链的结晶性低,因此,不能直接满足实用性能。另外,在拨水拨油加工中,存在如下问题:有很多与柔软剂、防静电剂的助剂并用加工,在这些药剂的并用时不能满足实用性能。

[0004] 日本特开2013-151651号公报中公开有一种包含含氟聚合物的含氟组合物,该含氟聚合物具有源自(A)作为具有氟烷基的 α -氯丙烯酸酯的含氟单体、(B)不具有氟烷基、具有直链状或支链状的烃基的单体和(C)不具有氟烷基、具有环状烃基的单体的重复单元。但是,关于洗涤耐久性,没有充分地进行研究。另外,日本特表2010-534740号公报中公开有多种氟化单体,但关于氟化单体的并用,没有特别进行记载、研究。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2013-151651号公报

[0008] 专利文献2:日本特表2010-534740号公报

发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 本发明的一个目的在于提供一种能够对纤维赋予优异的洗涤耐久性和拨水拨油性的含氟聚合物和表面处理剂组合物。

[0011] 用于解决课题的方法

[0012] 本发明涉及一种(1)含氟聚合物,其具有源自含有第一含氟单体(a1)和第二含氟

单体 (a2) 的含氟单体的重复单元。

[0013] 本发明提供一种含氟聚合物, 其为 (1) 具有源自含有第一含氟单体 (a1) 和第二含氟单体 (a2) 的含氟单体的重复单元的含氟聚合物, 第一含氟单体 (a1) 为式 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{X}^1)-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}^1-\text{Z}^1-\text{Rf}^1$ 表示的化合物, [式中, X^1 为卤原子, Y^1 为 -O- 或 -NH-, Z^1 为价键或二价的有机基团, Rf^1 为碳原子数 1~20 的氟烷基。], 第二含氟单体 (a2) 为式 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{X}^2)-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}^2-\text{Z}^2-\text{Rf}^2$ 表示的化合物, [式中, X^2 为一价的有机基团或氢原子, Y^2 为 -O- 或 -NH-, Z^2 为价键或二价的有机基团, Rf^2 为碳原子数 1~20 的氟烷基。]。

[0014] 发明的效果

[0015] 根据本发明, 可得到优异的拨水性、拨油性、防污性和污垢脱离性、例如拨水拨油性优异的耐久性。

[0016] 本发明的表面处理剂组合物能够作为拨水拨油剂组合物、防污剂组合物和/或污垢脱离剂组合物使用。

[0017] 本发明的表面处理剂组合物即使被处理物的热处理温度低, 也能够对被处理物赋予良好的拨水性、拨油性、防污性和污垢脱离性。

具体实施方式

[0018] 表面处理剂组合物含有:

[0019] (1) 含氟聚合物、

[0020] (2) 液态介质、和

[0021] (3) 表面活性剂。

[0022] 表面处理剂组合物还可以含有:

[0023] (4) 固化剂。

[0024] 表面处理剂组合物还可以含有 (5) 其它成分。

[0025] (1) 含氟聚合物

[0026] 含氟聚合物具有源自含有含氟单体的单体的重复单元。含氟聚合物可以仅具有源自含氟单体 (a) 的重复单元。含氟聚合物除具有源自含氟单体的重复单元之外, 优选还具有源自非氟单体 (b) 的重复单元。

[0027] (a) 含氟单体

[0028] 含氟单体 (a) 包含含有氟烷基和在 α 位上具有卤代基的丙烯酸基的第一含氟单体 (a1) 与含有氟烷基和在 α 位上具有一价的有机基团或氢原子的丙烯酸基的第二含氟单体 (a2) 的组合。含氟单体 (a) 可以含有第一含氟单体 (a1) 和第二含氟单体 (a2) 以外的其它含氟单体, 但优选仅由第一含氟单体 (a1) 和第二含氟单体 (a2) 构成。

[0029] (a1) 第一含氟单体

[0030] 第一含氟单体 (a1) 优选为式 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{X}^1)-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}^1-\text{Z}^1-\text{Rf}^1$ 表示的化合物。[式中, X^1 为卤原子, Y^1 为 -O- 或 -NH-, Z^1 为价键或二价的有机基团, Rf^1 为碳原子数 1~20 的氟烷基。]

[0031] X^1 优选为氟原子、氯原子、溴原子或碘原子。 X^1 的代表的具体例为 Cl、Br、I、F, X^1 优选为 Cl。

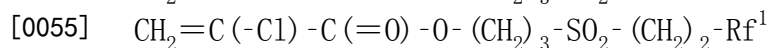
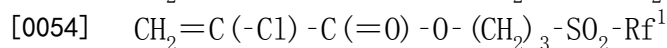
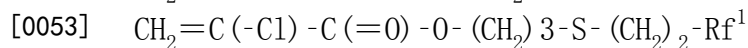
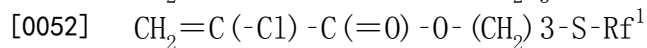
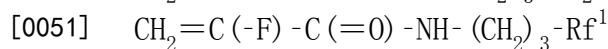
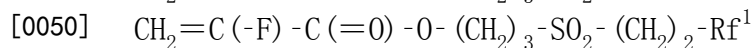
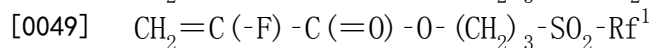
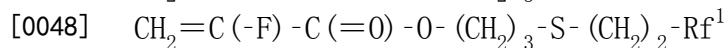
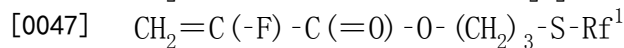
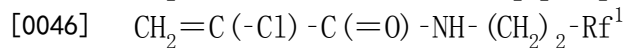
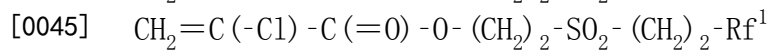
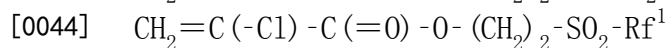
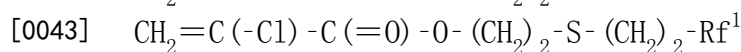
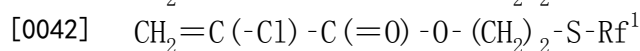
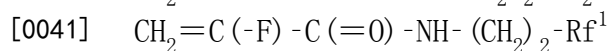
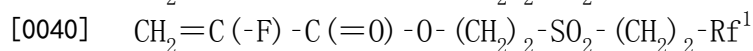
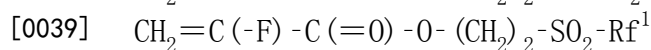
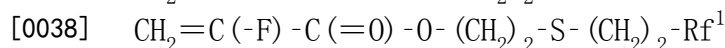
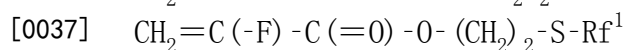
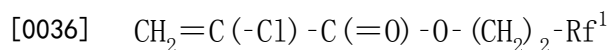
[0032] Y^1 优选为 -O-。

[0033] Z^1 的例子为价键、碳原子数 1~10 的脂肪族基团、碳原子数 6~18 的芳香族基团或

环状脂肪族基团、式- $R^2(R^1)N-SO_2$ -或- $R^2(R^1)N-CO$ -表示的基团(式中, R^1 为碳原子数1~10的烷基, R^2 为碳原子数1~10的直链亚烷基或支链状亚烷基。)、式- $CH_2CH(OR^3)CH_2-(Ar-O)_p$ - (式中, R^3 表示氢原子或碳原子数1~10的酰基(例如甲酰基或乙酰基等),Ar表示根据需要具有取代基的亚芳基,p表示0或1。)表示的基团、式- $(CH_2)_r-Ar-(O)_q$ - (式中,Ar为根据需要具有取代基的亚芳基,q为0或1,r为0~10。)表示的基团或者式- $(CH_2)_m-SO_2-(CH_2)_n$ -或- $(CH_2)_m-S-(CH_2)_n$ - (式中,m为1~10,n为0~10)表示的基团。脂肪族基团优选为亚烷基(特别是碳原子数为1~4、例如1或2。)。芳香族基团或环状脂肪族基团可以为取代或非取代的。S基或 SO_2 基可以直接键合于 Rf^1 基。

[0034] 单体(a1)中, Rf^1 基优选为全氟烷基。 Rf^1 基的碳原子数优选为1~12,例如优选为1~6,特别优选为4~6,进一步优选为6。 Rf^1 基的例子为- CF_3 、- CF_2CF_3 、- $CF_2CF_2CF_3$ 、- $CF(CF_3)_2$ 、- $CF_2CF_2CF_2CF_3$ 、- $CF_2CF(CF_3)_2$ 、- $C(CF_3)_3$ 、- $(CF_2)_4CF_3$ 、- $(CF_2)_2CF(CF_3)_2$ 、- $CF_2C(CF_3)_3$ 、- $CF(CF_3)CF_2CF_2CF_3$ 、- $(CF_2)_5CF_3$ 、- $(CF_2)_3CF(CF_3)_2$ 、- $(CF_2)_4CF(CF_3)_2$ 、- C_8F_{17} 等。

[0035] 作为单体(a1)的具体例,可以例示例如以下的化合物,但并不限定于这些。



[0056] (a2) 第二含氟单体

[0057] 第二含氟单体(a2)优选为式 $CH_2=C(-X^2)-C(=O)-Y^2-Z^2-Rf^2$ 表示的化合物。[式中, X^2 为一价的有机基团或氢原子, Y^2 为-O-或-NH-, Z^2 为价键或二价的有机基团, Rf^2 为碳原子数1~20的氟烷基。]

[0058] X^2 优选为碳原子数2~21的直链状或支链状的烷基、或氢原子。 X^2 的代表性的例子为甲基、氢原子,特别优选氢原子。

[0059] Y^2 优选为-O-。

[0060] Z^2 的例子为价键、碳原子数1~10的脂肪族基团、碳原子数6~18的芳香族基团或环状脂肪族基团、式- $R^2(R^1)N-SO_2$ -或式- $R^2(R^1)N-CO$ -表示的基团(式中, R^1 为碳原子数1~10的烷基, R^2 为碳原子数1~10的直链亚烷基或支链状亚烷基。)、或者式- $CH_2CH(OR^3)CH_2-(Ar-O)_p$ - (式中, R^3 表示氢原子或碳原子数1~10的酰基(例如甲酰基或乙酰基等),Ar表示根据需要具有取代基的亚芳基,p表示0或1。)表示的基团、或者式 $(CH_2)_n-Ar-O)_p$ - (式中,Ar为根据需要具有取代基的亚芳基、q为0或1。)表示的基团、- $(CH_2)_m-SO_2-(CH_2)_n$ -基或- $(CH_2)_m-S-(CH_2)_n$ -基(其中,m为1~10,n为0~10。)。脂肪族基团优选为亚烷基(特别是碳原子数为1~4、例如1或2。)。芳香族基团或环状脂肪族基团可以为取代或非取代的。S基或 SO_2 基可以直接键合于 Rf^2 基。

[0061] 单体(a2)中, Rf^2 基优选为全氟烷基。 Rf^2 基的碳原子数优选为1~12,例如优选为1~6,特别优选为4~6,进一步优选为6。 Rf^2 基的例子为- CF_3 、- CF_2CF_3 、- $CF_2CF_2CF_3$ 、- $CF(CF_3)_2$ 、- $CF_2CF_2CF_2CF_3$ 、- $CF_2CF(CF_3)_2$ 、- $C(CF_3)_3$ 、- $(CF_2)_4CF_3$ 、- $(CF_2)_2CF(CF_3)_2$ 、- $CF_2C(CF_3)_3$ 、- $CF(CF_3)CF_2CF_2CF_3$ 、- $(CF_2)_5CF_3$ 、- $(CF_2)_3CF(CF_3)_2$ 、- $(CF_2)_4CF(CF_3)_2$ 、- C_8F_{17} 等。

[0062] 作为单体(a2)的具体例,可以例示例如以下的化合物,但并不限定于这些。

[0063] $CH_2=C(-H)-C(=O)-O-(CH_2)_2-Rf^2$

[0064] $CH_2=C(-H)-C(=O)-O-C_6H_4-Rf^2$

[0065] $CH_2=C(-H)-C(=O)-O-(CH_2)_2N(-CH_3)SO_2-Rf^2$

[0066] $CH_2=C(-H)-C(=O)-O-(CH_2)_2N(-C_2H_5)SO_2-Rf^2$

[0067] $CH_2=C(-H)-C(=O)-O-CH_2CH(-OH)CH_2-Rf^2$

[0068] $CH_2=C(-H)-C(=O)-O-CH_2CH(-OCOCH_3)CH_2-Rf^2$

[0069] $CH_2=C(-H)-C(=O)-O-(CH_2)_2-S-Rf^2$

[0070] $CH_2=C(-H)-C(=O)-O-(CH_2)_2-S-(CH_2)_2-Rf^2$

[0071] $CH_2=C(-H)-C(=O)-O-(CH_2)_3-SO_2-Rf^2$

[0072] $CH_2=C(-H)-C(=O)-O-(CH_2)_2-SO_2-(CH_2)_2-Rf^2$

[0073] $CH_2=C(-H)-C(=O)-NH-(CH_2)_2-Rf^2$

[0074] $CH_2=C(-CH_3)-C(=O)-O-(CH_2)_2-Rf^2$

[0075] $CH_2=C(-CH_3)-C(=O)-O-C_6H_4-Rf^2$

[0076] $CH_2=C(-CH_3)-C(=O)-O-(CH_2)_2N(-CH_3)SO_2-Rf^2$

[0077] $CH_2=C(-CH_3)-C(=O)-O-(CH_2)_2N(-C_2H_5)SO_2-Rf^2$

[0078] $CH_2=C(-CH_3)-C(=O)-O-CH_2CH(-OH)CH_2-Rf^2$

[0079] $CH_2=C(-CH_3)-C(=O)-O-CH_2CH(-OCOCH_3)CH_2-Rf^2$

[0080] $CH_2=C(-CH_3)-C(=O)-O-(CH_2)_2-S-Rf^2$

[0081] $CH_2=C(-CH_3)-C(=O)-O-(CH_2)_2-S-(CH_2)_2-Rf^2$

[0082] $CH_2=C(-CH_3)-C(=O)-O-(CH_2)_3-SO_2-Rf^2$

[0083] $CH_2=C(-CH_3)-C(=O)-O-(CH_2)_2-SO_2-(CH_2)_2-Rf^2$

[0084] $CH_2=C(-CH_3)-C(=O)-NH-(CH_2)_2-Rf^2$

[0085] (b) 非氟单体

[0086] 非氟单体(b)为不具有氟原子的单体。非氟单体(b)为具有至少一个烯属不饱和双

键的化合物。

[0087] 非氟单体 (b) 可以为非氟非交联性单体 (b1) 或非氟交联性单体 (b2)。

[0088] (b1) 非氟非交联性单体

[0089] 非氟非交联性单体 (b1) 的例子可以为式 $\text{CH}_2=\text{CA}-\text{T}$ 表示的化合物。[式中, A 为氢原子、甲基或氟原子以外的卤原子 (例如氯原子、溴原子和碘原子), T 为氢原子、氟原子以外的卤原子 (例如氯原子、溴原子和碘原子)、碳原子数 1~30 的链状或环状的烃基或者具有酯键的链状或环状的碳原子数 1~30 的有机基团。]

[0090] 碳原子数 1~30 的链状或环状的烃基的例子为碳原子数 1~30 的直链或支链的饱和或不饱和 (例如烯属不饱和) 的脂肪族烃基、碳原子数 4~30 的饱和或不饱和 (例如烯属不饱和) 的环状脂肪族基团、碳原子数 6~30 的芳香族烃基、碳原子数 7~30 的芳香脂肪族烃基。

[0091] 具有酯键的链状或环状的碳原子数 1~30 的有机基团的例子为 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Q}$ 和 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{Q}$ (其中, Q 为碳原子数 1~20 的直链或支链的饱和或不饱和 (例如烯属不饱和) 的脂肪族烃基、碳原子数 4~20 的饱和或不饱和 (例如烯属不饱和) 的环状脂肪族基团、碳原子数 6~20 的芳香族烃基、碳原子数 7~20 的芳香脂肪族烃基)。

[0092] 非氟非交联性单体 (b1) 可以为丙烯酸酯单体 (b1-1) 和卤代烯烃单体 (b1-2) 等。

[0093] 丙烯酸酯单体 (b1-1) 的例子可以为 $\text{CH}_2=\text{CA}^{21}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{A}^{22}$ 表示的化合物。[式中, A^{21} 为氢原子、一价的有机基团或氟原子以外的卤原子, A^{22} 为碳原子数 1~30 的烃基。]

[0094] A^{21} 优选为氢原子、甲基或氯原子。

[0095] A^{22} (烃基) 可以为碳原子数 1~30 的非环式的脂肪族烃基和碳原子数 4~30 的含环状烃的基团等。非环式的脂肪族烃基的碳原子数优选为 12~30, 更优选为 18~25。非环式的脂肪族烃基的具体例为月桂基、十六烷基、硬脂基和山嵛基。环状烃基的具体例为环己基、叔丁基环己基、异冰片基、二环戊烷基、二环戊烯基和金刚烷基。

[0096] 具有非环式的脂肪族烃基的丙烯酸酯单体的具体例为 (甲基) 丙烯酸月桂酯、(甲基) 丙烯酸十六烷基酯、(甲基) 丙烯酸硬脂基酯、(甲基) 丙烯酸山嵛基酯等。

[0097] 具有含环状烃的基团的丙烯酸酯单体的具体例为 (甲基) 丙烯酸环己酯、(甲基) 丙烯酸叔丁基环己酯、(甲基) 丙烯酸苯甲酯、(甲基) 丙烯酸异冰片酯、(甲基) 丙烯酸二环戊烷基酯、(甲基) 丙烯酸二环戊烯基酯、(甲基) 丙烯酸二环戊烷氧基乙基酯、(甲基) 丙烯酸三环戊烷基酯、(甲基) 丙烯酸金刚烷基酯、2-甲基-2-金刚烷基 (甲基) 丙烯酸酯、2-乙基-2-金刚烷基 (甲基) 丙烯酸酯等。

[0098] 卤代烯烃单体 (b1-2) 不具有氟原子。

[0099] 卤代烯烃单体可以为取代有 1~10 个氯原子、溴原子或碘原子的碳原子数 2~20 的烯烃。卤代烯烃单体优选为碳原子数 2~20 的氯化烯烃, 特别优选为具有 1~5 个氯原子的碳原子数 2~5 的烯烃。卤代烯烃单体 (b1-2) 的优选的具体例为卤代乙烯、例如氯乙烯、溴乙烯、碘乙烯、偏卤乙烯、例如偏氯乙烯、偏溴乙烯、偏碘乙烯。由于拨水拨油性 (特别拨水拨油性的耐久性) 高, 因此, 优选氯乙烯和偏氯乙烯, 特别优选氯乙烯。

[0100] (b2) 非氟交联性单体

[0101] 非氟交联性单体 (b2) 为不含氟原子的单体。非氟交联性单体可以是具有至少 2 个反应性基团和/或烯烃性碳-碳双键 (优选 (甲基) 丙烯酸酯基) 且不含氟的化合物。非氟交联

性单体可以是具有至少2个烯烃性碳-碳双键(优选(甲基)丙烯酸酯基)的化合物,或者是具有至少一个烯烃性碳-碳双键和至少一个反应性基团的化合物。反应性基团的例子为羟基、环氧基、氯甲基、封端异氰酸酯基、氨基、羧基等。

[0102] 非氟交联性单体可以为具有反应性基团的单(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸酯、单(甲基)丙烯酰胺或二(甲基)丙烯酰胺。或者,非氟交联性单体可以为二(甲基)丙烯酸酯或二(甲基)丙烯酰胺。

[0103] 优选的非氟交联性单体为式 $\text{CH}_2=\text{CE}^1-\text{C}(=\text{O})-\text{E}^2-\text{E}^3-\text{E}^4$ 表示的基团,[式中, E^1 为氢原子、甲基或氟原子以外的卤原子(例如氯原子、溴原子和碘原子), E^2 为 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NH}-$, E^3 为碳原子数1~20的有机基团、例如碳原子数1~20的直链状或支链状脂肪族基团(特别是亚烷基)、例如式 $-(\text{CH}_2)_x-$ (式中,x为1~10。) E^4 为羟基、环氧基、氯甲基、封端异氰酸酯基、氨基、羧基。]

[0104] 作为具有羟基的单体(b2),可例示例如:N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-2-羟丙基(甲基)丙烯酰胺、N-羟丁基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸羟基乙酯。

[0105] 作为非氟交联性单体(b2)的其它例子,可例示例如:(甲基)丙烯酸、二丙酮(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酰胺、3-氯-2-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯、2-乙酰乙酰氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯等。

[0106] (b3)其它非氟单体

[0107] 含氟聚合物可以含有单体(b1)和(b2)以外的其它非氟单体(b3)。

[0108] 其它非氟单体(b3)的例子中包括例如乙烯、醋酸乙烯酯、丙烯腈、苯乙烯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯和乙烯基烷基醚等。其它非氟单体并不限定于这些例子。

[0109] 单体(b)可以单独,或者可以为2种以上的组合。单体(a1)、(a2)、(b1)、(b1-1)、(b1-2)、(b2)和(b3)分别可以单独,或者可以为2种以上的组合。

[0110] 在含氟聚合物中,相对于含氟聚合物,含氟单体(a)的量(一般而言,为第一含氟单体(a1)和第二含氟单体(a2)的合计量)可以为10重量%以上,例如为40重量%以上。相对于含氟聚合物,含氟单体(a)的量可以为95重量%以下、例如80重量%以下、或者75重量%以下或70重量%以下。

[0111] 在含氟聚合物中,第一含氟单体(a1)和第二含氟单体(a2)的重量比(a1):(a2)可以为5:95~95:5、例如10:90~90:10、特别为15:85~85:15、特别为20:80~80:20。

[0112] 例如,第一含氟单体(a1)和第二含氟单体(a2)的重量比(a1):(a2)可以为5:95~75:25、优选10:90~50:50、更优选15:85~45:55,进一步优选为20:80~45:55、特别为20:80~40:60。该重量比在将含氟聚合物适用于无纺布的情况下特别优选。

[0113] 或者,第一含氟单体(a1)和第二含氟单体(a2)的重量比(a1):(a2)可以为25:75~95:5、优选35:65~85:15、更优选45:55~80:20,进一步优选为50:50~75:25,该重量比在将含氟聚合物适用于纺织品(针织品和机织品)、特别是纺织布(针织布和机织布)的情况下特别优选。

[0114] 在含氟聚合物中,相对于含氟单体(a)100重量份,非氟单体(b)的量可以为1~300重量份、优选10~200重量份。

[0115] 在含氟聚合物中,相对于含氟单体(a) 100重量份,非氟非交联性单体(b1)的量可以为1~200重量份、优选10~100重量份,非氟交联性单体(b2)的量可以为0~100重量份、例如1~30重量份,其它非氟单体(b3)的量可以为0~100重量份、例如1~30重量份。

[0116] 在含氟聚合物中,相对于含氟单体(a) 100重量份,单体(b1-1)的量可以为0~150重量份、优选1~70重量份,卤代烯烃单体(b1-2)的量可以为0~150重量份、优选1~60重量份,可以为其它非氟单体。

[0117] 或者,相对于含氟单体(a)和非氟单体(b)的合计(一般而言,相对于含氟聚合物),含氟单体(a)的量可以为20~90重量%、优选30~80重量%、更优选35~70重量%、特别为40~65重量%,非氟单体(b)的量可以为10~80重量%、优选20~70重量%、更优选30~65重量%、特别为35~60重量%。

[0118] 相对于含氟聚合物,非氟非交联性单体(b1)的量可以为20~70重量%、优选25~60重量%、特别为30~55重量%,非氟交联性单体(b2)的量可以为0~30重量份、例如1~10重量份,其它非氟单体(b3)的量可以为0~30重量份、例如1~10重量份。

[0119] 相对于含氟聚合物,丙烯酸酯单体(b1-1)的量可以为20~70重量%、优选25~60重量%、特别为30~55重量%,卤代烯烃单体(b1-2)的量可以为0~60重量%、例如5~50重量%、特别为10~40重量%。

[0120] 相对于含氟处理剂或表面处理剂组合物,含氟聚合物(固体成分)的量可以为约0.01~60重量%、优选约0.1~40重量%、更优选约5~35重量%的量。

[0121] 含氟聚合物可以以溶解于有机溶剂的溶液的形态存在,但优选以水系分散体的形态存在。

[0122] 本说明书中,在没有明确表示时,简称为“丙烯酸酯”或“丙烯酰胺”的情况下,不仅包含 α 位为氢原子的化合物,而且也包含 α 位被其它基团(例如包括甲基的一价的有机基团或卤原子)取代的化合物。本说明书中,“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,“(甲基)丙烯酰胺”是指丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺。

[0123] (2) 液态介质

[0124] 液态介质可以为水系介质。液态介质可以单独为水,或者水和(水混合性)有机溶剂的混合物。相对于液态介质,有机溶剂的量可以为30重量%以下、例如10重量%以下(优选0.1%以上)。液态介质优选单独为水。液态介质也可以仅为有机溶剂。

[0125] 相对于含氟处理剂(或表面处理剂组合物),液态介质的量可以为30~99.5重量%、特别为50~99重量%。

[0126] 水性介质可以在通过聚合来制造含氟聚合物之后进行添加。例如,将单体在有机溶剂的存在下进行聚合,制造含氟聚合物之后,添加水并蒸馏除去有机溶剂。也可以不蒸馏除去有机溶剂。表面活性剂可以在聚合前或聚合后添加,或者不添加。在不添加表面活性剂的情况下,也可得到含氟聚合物良好地分散于水性介质的水性分散液。

[0127] (3) 表面活性剂

[0128] 在表面处理剂组合物为水性分散液的情况下,可以含有表面活性剂。表面活性剂包含非离子性表面活性剂、阳离子性表面活性剂和阴离子表面活性剂中的至少1种。进而,表面活性剂可以包含两性表面活性剂。另外,也可以不含表面活性剂。

[0129] 在表面处理剂组合物为水性分散液的情况下,一般含有表面活性剂。在表面处理

剂组合物为水溶液的情况下,一般不含表面活性剂。

[0130] 非离子性表面活性剂为具有氧亚烷基的非离子性表面活性剂。氧亚烷基中的亚烷基的碳原子数优选为2~10。非离子性表面活性剂的分子中的氧亚烷基的数目一般优选为2~100。

[0131] 非离子性表面活性剂可以为直链状和/或支链状的脂肪族(饱和和/或不饱和)基团的环氧化物加成物、直链状和/或支链状脂肪酸(饱和和/或不饱和)的聚亚烷基二醇酯、聚氧乙烯(POE)/聚氧丙烯(POP)共聚物(无规共聚物或嵌段共聚物)、乙二醇的环氧化物加成物等。其中,优选环氧化物加成部分和聚亚烷基二醇部分的结构为聚氧乙烯(POE)、聚氧丙烯(POP)或POE/POP共聚物(可以为无规共聚物,也可以为嵌段共聚物)。

[0132] 另外,从环境上的问题(生物分解性、环境激素等)方面考虑,非离子性表面活性剂优选不含芳香族基团的结构。

[0133] 阳离子性表面活性剂可以为胺盐、季铵盐、氧化乙烯加成型铵盐。作为阳离子性表面活性剂的具体例,没有特别限定,可以列举:烷基胺盐、氨基醇脂肪酸衍生物、聚胺脂肪酸衍生物、咪唑啉等胺盐型表面活性剂、烷基三甲基铵盐、二烷基二甲基铵盐、烷基二甲基苄基铵盐、吡啶鎓盐、烷基异喹啉鎓盐、苄索氯铵等季铵盐型表面活性剂等。

[0134] 阳离子性表面活性剂的具体例中包含十二烷基三甲基乙酸铵、三甲基十四烷基氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵、三甲基十八烷基氯化铵、(十二烷基甲基苄基)三甲基氯化铵、苄基十二烷基二甲基氯化铵、甲基十二烷基二(氢化聚氧乙烯)氯化铵、苄基十二烷基二(氢化聚氧乙烯)氯化铵、N-[2-(二乙基氨基)乙基]油酰胺盐酸盐。

[0135] 作为阴离子性表面活性剂的例子,可以列举:脂肪酸盐(脂肪酸的碳原子数例如为8~30)、磺酸盐(例如烷基磺酸、烷基苯磺酸盐(烷基的碳原子数例如为8~30。))、硫酸酯盐(例如烷基硫酸酯盐(烷基的碳原子数例如为8~30。))。

[0136] 阴离子性表面活性剂的例子包含月桂基硫酸钠、月桂基硫酸三乙醇胺、聚氧乙烯月桂基醚硫酸钠、聚氧乙烯壬基苯基醚硫酸钠、聚氧乙烯月桂基醚硫酸三乙醇胺、椰油酰肌氨酸钠、N-椰油酰基甲基牛磺酸钠、聚氧乙烯椰油烷基醚硫酸钠、二醚己基磺基琥珀酸钠、 α -烯烴磺酸钠、月桂基磷酸钠、聚氧乙烯月桂基醚磷酸钠等。

[0137] 作为两性表面活性剂,可以列举:丙氨酸类、咪唑啉甜菜碱类、酰胺甜菜碱类、醋酸甜菜碱等,具体而言,可以列举:月桂基甜菜碱、硬脂基甜菜碱、月桂基羧基甲基羟乙基咪唑啉甜菜碱、月桂基二甲基氨基醋酸甜菜碱、脂肪酸酰胺丙基二甲基氨基醋酸甜菜碱等。

[0138] 非离子性表面活性剂、阳离子性表面活性剂、阴离子性表面活性剂和两性表面活性剂分别可以为1种或者2以上的组合。

[0139] 表面活性剂优选为阴离子性表面活性剂和/或非离子性表面活性剂。优选阴离子性表面活性剂和非离子性表面活性剂的组合。

[0140] 本发明中,在不使用表面活性剂的情况下,也能够形成含氟聚合物的分散液、特别是水性分散液。

[0141] 相对于含氟聚合物(或单体的合计)100重量份,表面活性剂的量可以为0.1~50重量份、例如1~30重量份。

[0142] [含氟聚合物的制造方法]

[0143] 本发明中的含氟聚合物用通常的聚合方法的任一种都可以制造,另外,聚合反应

的条件也可以任意地选择。作为这种聚合方法,可以列举:溶液聚合、悬浮聚合、乳液聚合。

[0144] 在溶液聚合中,可采用如下方法:在聚合引发剂的存在下,使单体溶解于有机溶剂,氮置换后,在30~120℃的范围内加热搅拌30分钟~48小时、例如3~24小时。作为聚合引发剂,可以列举例如:偶氮二异丁腈、过氧化苯甲酰、二叔丁基过氧化物、过氧化月桂酰、过氧化氢异丙苯、过氧化叔戊酸叔丁酯、过氧化二碳酸二异丙酯等。相对于单体100重量份,在0.01~20重量份、例如0.01~10重量份的范围内使用聚合引发剂。

[0145] 有机溶剂为对单体不活泼且溶解这些单体的溶剂,例如可以为酯(例如碳原子数2~30的酯、具体而言、醋酸乙酯、醋酸丁酯)、酮(例如碳原子数2~30的酮、具体而言为甲基乙基酮、二异丁基酮)、醇(例如碳原子数1~30的醇、具体而言为异丙醇)。作为有机溶剂的具体例,可以列举:丙酮、氯仿、HCHC225、异丙醇、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、环己烷、苯、甲苯、二甲苯、石油醚、四氢呋喃、1,4-二噁烷、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、二异丁基酮、醋酸乙酯、醋酸丁酯、1,1,2,2-四氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、三氯乙烯、全氯乙烯、四氯二氟乙烷、三氯三氟乙烷等。相对于单体的合计100重量份,在10~2000重量份、例如50~1000重量份的范围内使用有机溶剂。

[0146] 在乳液聚合中,可采用如下方法:在聚合引发剂和乳化剂的存在下,使单体在水中乳化,氮置换后,在50~80℃的范围内搅拌30分钟~48小时、例如3~24小时而使其聚合。聚合引发剂可使用过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化苯甲酸叔丁酯、1-羟基环己基氢过氧化物、3-羧基丙酰基过氧化物、过氧化乙酰、偶氮二异丁基脒-二盐酸盐、偶氮二异丁腈、过氧化钠、过硫酸钾、过硫酸铵等水溶性的物质或偶氮二异丁腈、过氧化苯甲酰、二叔丁基过氧化物、过氧化月桂酰、过氧化氢异丙苯、过氧化叔戊酸叔丁酯、过氧化二碳酸二异丙酯等油溶性的物质。相对于单体100重量份,在0.01~10重量份的范围内使用聚合引发剂。

[0147] 为了得到放置稳定性优异的聚合物水分散液,优选使用高压匀浆器或超声波匀浆器那样的能够赋予强力的粉碎能量的乳化装置,将单体在水中进行微粒化并进行聚合。另外,作为乳化剂,可以使用阴离子性、阳离子性或非离子性的各种乳化剂,相对于单体100重量份,在0.5~20重量份的范围内使用。优选使用阴离子性和/或非离子性和/或阳离子性的乳化剂。单体不完全相溶的情况下,优选添加使这些单体充分地相溶的增容剂、例如水溶性有机溶剂、低分子量的单体。通过添加增容剂,能够提高乳化性和共聚性。

[0148] 作为水溶性有机溶剂,可以列举:丙酮、甲基乙基酮、醋酸乙酯、丙二醇、二丙二醇单甲基醚、二丙二醇、三丙二醇、乙醇等,相对于水100重量份,可以在1~50重量份、例如10~40重量份的范围内使用。另外,作为低分子量的单体,可以列举甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、2,2,2-三氟乙基甲基丙烯酸酯等,相对于单体的总量100重量份,可以在1~50重量份、例如10~40重量份的范围内使用。

[0149] 在聚合中,可以使用链转移剂。可以根据链转移剂的使用量使聚合物的分子量变化。链转移剂的例子为月桂基硫醇、硫代甘醇、硫代甘油等含巯基的化合物(特别是(例如碳原子数1~30的)烷基硫醇)、次磷酸钠、亚硫酸氢钠等无机盐等。就链转移剂的使用量而言,相对于单体的总量100重量份,可以在0.01~10重量份、例如0.1~5重量份的范围内使用。

[0150] 优选利用乳液聚合法或溶液聚合法制造含氟聚合物。

[0151] 在通过聚合来制造含氟聚合物之后,优选添加水(或水性介质),使含氟聚合物分散于水中。

[0152] 水(或水性介质)可以在通过聚合而制造含氟聚合物之后进行添加。例如,可以将单体在有机溶剂的存在下进行聚合,制造含氟聚合物之后,在聚合物混合物中添加水,蒸馏除去有机溶剂,使含氟聚合物分散于水中。有机溶剂也可以不蒸馏除去,表面活性剂可以在聚合前或聚合后添加,或者可以不添加。在不添加表面活性剂的情况下,也可得到良好的水性分散液。

[0153] 表面处理剂组合物可以含有(4)固化剂(活性氢反应性化合物或含活性氢的化合物)。一般而言,在制造含氟聚合物之后,加入固化剂(4)。

[0154] (4) 固化剂

[0155] 为了使含氟聚合物良好地固化,表面处理剂组合物可以含有固化剂(交联剂)。由于非氟交联性(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酰胺单体为含活性氢的单体或含活性氢反应性基团的单体,因此,含氟聚合物具有活性氢或活性氢反应性基团。为了与含氟聚合物的活性氢或活性氢反应性基团反应,固化剂为活性氢反应性化合物或含活性氢的化合物。

[0156] 活性氢反应性化合物的例子为多异氰酸酯化合物、环氧化合物、含氯甲基的化合物、含羧基的化合物和酰肼化合物。

[0157] 含活性氢的化合物的例子为含羟基的化合物、含氨基的化合物和含羧基的化合物、含酮基的化合物、酰肼化合物和三聚氰胺化合物。

[0158] 相对于含氟聚合物100重量份,固化剂的量可以为100重量份以下、例如0.01~30重量份。

[0159] 固化剂优选为多异氰酸酯化合物。

[0160] 多异氰酸酯化合物为1分子中具有2个以上异氰酸酯基的化合物。多异氰酸酯化合物作为交联剂起作用。多异氰酸酯化合物的例子可以列举:脂肪族多异氰酸酯、脂环族多异氰酸酯、芳香脂肪族多异氰酸酯、芳香族多异氰酸酯和这些多异氰酸酯的衍生物等。

[0161] 脂肪族多异氰酸酯的例子为三亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、1,2-亚丙基二异氰酸酯、1,2-亚丁基二异氰酸酯、2,3-亚丁基二异氰酸酯、1,3-亚丁基二异氰酸酯、2,4,4-或2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、2,6-二异氰酸根合甲基己酸酯的脂肪族二异氰酸酯和赖氨酸酯三异氰酸酯、1,4,8-三异氰酸根合辛烷、1,6,11-三异氰酸根合十一烷、1,8-二异氰酸根合-4-异氰酸根合甲基辛烷、1,3,6-三异氰酸根合己烷、2,5,7-三甲基-1,8-二异氰酸根合-5-异氰酸根合甲基辛烷等脂肪族三异氰酸酯等。

[0162] 脂环族多异氰酸酯的例子为脂环族二异氰酸酯和脂环族三异氰酸酯等。脂环族多异氰酸酯的具体例为1,3-环戊烯二异氰酸酯、3-异氰酸根合甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯(异佛尔酮二异氰酸酯)、1,3,5-三异氰酸根合环己烷。

[0163] 芳香脂肪族多异氰酸酯的例子为芳香脂肪族二异氰酸酯和芳香脂肪族三异氰酸酯。芳香脂肪族多异氰酸酯的具体例为1,3-或1,4-苯二甲基二异氰酸酯或其混合物、1,3-或1,4-双(1-异氰酸根合-1-甲基乙基)苯(四甲基苯二甲基二异氰酸酯)或其混合物、1,3,5-三异氰酸根合甲基苯。

[0164] 芳香族多异氰酸酯的例子为芳香族二异氰酸酯、芳香族三异氰酸酯、芳香族四异氰酸酯。芳香族多异氰酸酯的具体例为间亚苯基二异氰酸酯、对亚苯基二异氰酸酯、4,4'-二苯基二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、2,4'-或4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯或其混合物、

2,4-或2,6-甲苯二异氰酸酯或其混合物、三苯基甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯和4,4'-二苯基甲烷-2,2',5,5'-四异氰酸酯等。

[0165] 多异氰酸酯的衍生物可以列举例如:上述的多异氰酸酯化合物的二聚物、三聚物、双缩脲、脲基甲酸酯、碳化二亚胺、脲二酮、脲酮亚胺(uretone imine)、异氰脲酸酯、亚氨基噁二嗪二酮等各种衍生物。

[0166] 这些多异氰酸酯可以使用1种或组合使用2种以上。

[0167] 作为多异氰酸酯化合物,优选使用作为将多异氰酸酯化合物的异氰酸酯基用封端剂进行了封端的化合物的封端化多异氰酸酯化合物(封端异氰酸酯)。从在水溶液中比较稳定、在与表面处理剂相同的水溶液中也能够使用等理由出发,优选使用封端化多异氰酸酯化合物。

[0168] 封端剂将游离的异氰酸酯基封闭。封端化多异氰酸酯化合物例如可以通过加热至100℃以上、例如130℃以上,将异氰酸酯基进行再生,能够与羟基容易地进行反应。封端剂的例子为酚系化合物、内酰胺系化合物、脂肪族醇系化合物、肟系化合物等。

[0169] 多异氰酸酯化合物可以单独使用或组合使用2种以上。

[0170] 环氧化合物为具有环氧基的化合物。环氧化合物的例子为具有聚氧亚烷基的环氧化合物、例如聚甘油聚缩水甘油醚和聚丙二醇二缩水甘油醚,以及山梨糖醇聚缩水甘油醚等。

[0171] 含氯甲基的化合物为具有氯甲基的化合物。含氯甲基的化合物的例子为氯甲基聚苯乙烯等。

[0172] 含羧基的化合物为具有羧基的化合物。含羧基的化合物的例子为(聚)丙烯酸、(聚)甲基丙烯酸等。

[0173] 含酮基的化合物为具有酮基的化合物。含酮基的化合物的例子为(聚)二丙酮丙酮酰胺、二丙酮醇等。

[0174] 酰肼化合物为具有酰肼基的化合物。酰肼化合物的例子为肼、碳酰肼、己二酸酰肼等。

[0175] 三聚氰胺化合物的例子为三聚氰胺树脂、甲基醚化三聚氰胺树脂等。

[0176] (5) 其它成分

[0177] 表面处理剂组合物可以含有上述成分(1)~(4)以外的其它成分(5)。一般而言,在制造含氟聚合物之后,加入其它成分(5)。其它成分的例子为非氟拨水性化合物。

[0178] 非氟拨水性化合物

[0179] 表面处理剂组合物有时含有不含氟原子的拨水性化合物(非氟拨水性化合物)。

[0180] 非氟拨水性化合物可以为非氟丙烯酸酯聚合物、饱和或不饱和的烃化合物或有机硅系化合物。

[0181] 非氟丙烯酸酯聚合物为由1种非氟丙烯酸酯单体构成的均聚物、或者由至少2种非氟丙烯酸酯单体构成的共聚物、或者由至少1种非氟丙烯酸酯单体和至少1种其它非氟单体(烯属不饱和化合物、例如乙烯、乙烯基系单体)构成的共聚物。

[0182] 构成非氟丙烯酸酯聚合物的非氟丙烯酸酯单体为式 $\text{CH}_2=\text{CA}-\text{T}$ 表示的化合物。[式中,A为氢原子,甲基或氟原子以外的卤原子(例如氯原子、溴原子和碘原子),T为氢原子、碳原子数1~30的链状或环状的烃基或具有酯键的链状或环状的碳原子数1~31的有机基

团。]

[0183] 碳原子数1~30的链状或环状的烃基的例子为碳原子数1~30的直链或支链的脂肪族烃基、碳原子数4~30的环状脂肪族基团、碳原子数6~30的芳香族烃基、碳原子数7~30的芳香脂肪族烃基。

[0184] 具有酯键的链状或环状的碳原子数1~31的有机基团的例子为-C(=O)-O-Q和-O-C(=O)-Q(其中,Q为碳原子数1~30的直链或支链的脂肪族烃基、碳原子数4~30的环状脂肪族基团、碳原子数6~30的芳香族烃基、碳原子数7~30的芳香脂肪族烃基)。

[0185] 非氟丙烯酸酯单体的例子中包含例如(甲基)丙烯酸烷基酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯。

[0186] 非氟丙烯酸酯单体优选为(甲基)丙烯酸烷基酯。烷基的碳原子的数目可以为1~30、例如6~30(例如10~30)。非氟丙烯酸酯单体的具体例为(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯和(甲基)丙烯酸山嵛基酯。

[0187] 非氟丙烯酸酯聚合物可以通过与含氟聚合物同样的聚合方法来制造。

[0188] 饱和或不饱和的烃系化合物优选为饱和的烃。在饱和或不饱和的烃系化合物中,碳原子数可以为15以上、优选20~300、例如25~100。饱和或不饱和的烃系化合物的具体例为石蜡等。

[0189] 有机硅系化合物一般被作为拨水剂使用。有机硅系化合物只要是显示拨水性的化合物,就没有限定。

[0190] 相对于含氟聚合物100重量份,非氟拨水性化合物的量可以为500重量份以下、例如、5~200重量份、特别是5~100重量份。

[0191] 本发明的处理剂组合物可以为溶液、乳液(特别是水性分散液)或气溶胶的形态,但优选为水性分散液。处理剂组合物含有聚合物(表面处理剂的活性成分)和介质(特别是液态介质、例如有机溶剂和/或水)。例如相对于处理剂组合物,介质的量可以为5~99.9重量%、特别为10~80重量%。

[0192] 在处理剂组合物中,聚合物的浓度可以为0.01~95重量%、例如5~50重量%。

[0193] 本发明的处理剂组合物可以通过现有已知的方法适用于被处理物。通常可采用如下方法:将该处理剂组合物分散于有机溶剂或水并进行稀释,利用浸渍涂布、喷雾涂布、泡沫涂布等之类的已知的方法,使其附着于被处理物的表面并进行干燥。另外,如果需要,则可以与适当的交联剂一起适用并进行固化。进而,也可以在本发明的处理剂组合物中添加防虫剂、柔软剂、抗菌剂、阻燃剂、防静电剂、涂料固定剂、防皱剂等而并用。与纤维制品接触的处理液中的聚合物的浓度可以为0.01~10重量%(特别是浸渍涂布的情况)、例如0.05~10重量%。

[0194] 作为用本发明的处理剂组合物(例如拨水拨油剂)进行处理的被处理物,可以列举:纤维制品、石材、过滤器(例如静电过滤器)、防尘面罩、燃料电池的部件(例如气体扩散电极和气体扩散支撑体)、玻璃、纸、木、皮革、毛皮、石棉、砖、水泥、金属和氧化物、陶瓷制品、塑料、涂面和石膏等。作为纤维制品,可以列举各种例子。可以列举例如:棉、麻、羊毛、丝绸等动植物性天然纤维、聚酰胺、聚酯、聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚氯乙烯、聚丙烯等合成纤维、人造丝、乙酸酯等半合成纤维、玻璃纤维、碳纤维、石棉纤维等无机纤维、或它们的混合纤

维。

[0195] 纤维制品可以为纤维、布等形态的任一种。

[0196] 本发明的处理剂组合物也可以作为内部脱模剂或外部脱模剂使用。

[0197] 聚合物可以通过用于将纤维制品(例如布)在液体中进行处理而已知的任意方法适用于纤维制品。可以将纤维制品浸渍于溶液,或者可以将溶液附着于纤维制品或进行喷雾。经处理的纤维制品为了显现拨水性和拨油性,优选通过加热进行干燥和固化。加热温度可以为例如100℃~200℃、100℃~170℃或100℃~120℃。本发明中,即使为低温加热(例如100℃~140℃),也可得到良好的性能。本发明中,加热时间可以为5秒~60分钟、例如30秒~3分钟。

[0198] 或者,聚合物可以利用清洗法适用于纤维制品,例如可以在洗涤应用或干洗法等中适用于纤维制品。

[0199] 被处理的纤维制品典型而言为布,其中包括机织品(机织布)、针织品(针织布)和无纺布、衣料品形态的布和毯子等,但可以为纤维、纱或中间纤维制品(例如棉条或粗纱等)。本发明的处理剂在使合成纤维为疏水性和拨水性的方面特别有效。另外,本发明的方法一般而言使纤维制品为疏水性和拨水性。

[0200] 构成纤维制品的纤维的例子为天然纤维、合成纤维、半合成纤维、再生纤维和无机纤维。纤维可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0201] 天然纤维的例子为棉、亚麻、木浆等纤维素系纤维、几丁质、壳聚糖、羊毛、丝绸。木浆的具体例为磨石磨木浆(GP)、压力磨木浆(PGW)、热磨机械浆(TMP)等机械浆、针叶树高成品率未漂白硫酸盐浆(HNKP、N材),针叶树漂白硫酸盐浆(NBKP;N材、NB材),阔叶树未漂白硫酸盐浆(LUKP、L材),阔叶树漂白硫酸盐浆(LBKP、L材)等化学浆、脱墨废纸浆(DIP),废纸浆(WP)等废旧纸浆或半化学浆(CP)等。

[0202] 合成纤维的例子为聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚三亚甲基对苯二甲酸酯、共聚聚酯等聚酯;线性低密度聚乙烯、低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃;尼龙6、尼龙66、尼龙610、尼龙46等聚酰胺;聚丙烯腈等丙烯酸纤维、聚乙烯醇、聚氨酯、聚氯乙烯。

[0203] 半合成纤维的例子为乙酸酯、三乙酸酯。

[0204] 再生纤维的例子为人造丝、铜铵纤维、高湿模量粘胶纤维、溶解性纤维(Lyocell)、天丝纤维(TENCEL)。

[0205] 无机纤维的例子为玻璃纤维、碳纤维。

[0206] 或者,纤维制品可以为皮革。为了使皮革为疏水性和疏油性,可以将制造聚合物在皮革加工的各种阶段、例如在皮革的湿润加工的期间中、或者皮革的精加工的期间中,从水溶液或水性乳化物适用于皮革。

[0207] 或者,纤维制品可以为纸。可以将制造聚合物适用于预先形成的纸,或者可以在制纸的各种阶段例如纸的干燥期间中适用。

[0208] “处理”是指将处理剂通过浸渍、喷雾、涂布等适用于被处理物。通过处理,作为处理剂的有效成分的聚合物浸透于被处理物的内部和/或附着于被处理物的表面。

[0209] 以下,列举实施例,详细地说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。

[0210] 以下,只要没有特殊说明,份或%或比表示重量份或重量%或重量比。

- [0211] 试验的步骤如下所述。
- [0212] 喷淋拨水性试验 (Spray)
- [0213] 按照JIS-L-1092进行喷淋拨水性试验。喷淋拨水性试验用 (如表1所示) 拨水性No. 表示。
- [0214] 使用体积至少为250ml的玻璃漏斗和能够将250ml的水用20秒~30秒进行喷雾的喷嘴。试验片框架为直径为15cm的金属框架。准备尺寸为约20cm×20cm的3张试验片,将片材固定于试验片支架框架,使片材没有皱褶。将喷雾的中心置于片材的中心。将室温的水(250mL)放入玻璃漏斗中,向试验片片材(用25秒~30秒的时间)进行喷雾。将保持框架从台上取下,抓住保持框架的一端,使前方表面为下侧,用硬物轻轻地敲击相反侧的边缘。使保持框架进一步旋转180°,重复相同的步骤,使过量的水滴落下。为了对湿的试验片按照拨水性从不良至优异的顺序进行0、50、70、80、90和100的评分,与湿润比较标准物进行比较。由3次测定的平均得到结果。
- [0215] [表1]
- [0216] 拨水性状态

No.	
100	表面没有湿润或水滴附着的状态
90	表面没有湿润, 但显示小的水滴附着的状态
[0217] 80	表面显示小的一个个水滴状的湿润的状态
70	表面的一半显示湿润, 显示小的一个个湿润浸透布的状态
50	整个表面显示湿润的状态
0	表面和背面整体上显示湿润的状态

- [0218] 拨油性试验
- [0219] 将已处理的试验布在温度21℃、湿度65%的恒温恒湿机中保存4小时以上。试验液(表2所示)也使用在温度21℃保存的试验液。在温度21℃、湿度65%的恒温恒湿室中进行试验。将试验液在试验布上慢慢滴加0.05ml,放置30秒后,如果液滴残留在试验布上,则将该试验液作为合格。就拨水性而言,设为合格的试验液的最高分数,从拨水性不良的试验液至良好的水平以Fail、1、2、3、4、5、6、7和8的9个阶段进行评价。
- [0220] [表2]
- [0221] 拨油性试验液

[0222]

分数	试验液	表面张力 (dyne/cm)
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	正十六烷 35/液体石蜡 65 的混合液	29.6
1	液体石蜡 (nujol)	31.2
Fail	达不到 1 的试验液	-

[0223] 拨水性试验 (IPA)

[0224] 将已处理的试验布在温度21℃、湿度65%的恒温恒湿机中保存4小时以上。试验液(异丙醇(IPA)、水及其混合液、表3所示)也使用在温度21℃保存的试验液。在温度21℃、湿度65%的恒温恒湿室中进行试验。将试验液在试验布上慢慢滴加50微升,放置30秒后,如果液滴残留在试验布上,则将该试验液作为合格。就拨水性而言,将合格的试验液的异丙醇(IPA)含量(体积%)的最大值设为其分数,从拨水性不良的试验液至良好的水平以Fail、0、1、2、3、4、5、6、7、8、9和10的12个阶段进行评价。

[0225] [表3]

[0226] 拨水性试验液

	(体积比%)	
	异丙醇	水
[0227]	100	0
	90	10
	80	20
	70	30
	60	40
	50	50
	40	60
	30	70
	20	80
	10	90
	0	100
	达不到异丙醇 0/水 100 的试验液	

[0228] 耐水压试验 (Hydro Head)

[0229] 根据AATCC 127-2003耐水压试验法,使用耐水压测定装置测定耐水压。

[0230] IPR (Water Impact Penetration Resistance) 试验

[0231] 根据AATCC TES Method 42-2000而进行。

[0232] 洗涤耐久性

[0233] 利用JIS L-0217-103法重复进行5、10、20次洗涤,评价之后的拨水拨油性 (HL5、10、20)。HL0是指以未洗涤进行评价。

[0234] 制造例1

[0235] 在1000mL高压釜中放入 $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{Cl})=\text{CH}_2$ ($n=2.0$) (13FC1A) 65.1g、 $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ ($n=2.0$) (13FA) 65.1g、丙烯酸硬脂基酯30.9g、纯水400g、水溶性二醇系溶剂56g、烷基二甲基氯化铵1.56g、聚氧乙烯烷基醚16.1g,在搅拌下于60℃用超声波乳化分散15分钟。将烧瓶内进行氮置换后,压入填充氯乙烯 (VCM) 61.2g,添加含偶氮基的水溶性引发剂0.4g,在60℃反应20小时,得到聚合物的水性分散液。聚合物的组成与进料单体的组成基本一致。

[0236] 制造例2

[0237] 在1000mL高压釜中放入 $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{Cl})=\text{CH}_2$ ($n=2.0$) (13FC1A) 91.14g、 $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ ($n=2.0$) (13FA) 39.06g、丙烯酸硬脂基酯30.9g、纯水400g、水溶性二醇系溶剂56g、烷基二甲基氯化铵1.56g、聚氧乙烯烷基醚16.1g,在搅拌下于60℃用超声波乳化分散15分钟。将烧瓶内进行氮置换后,压入填充氯乙烯 (VCM) 61.2g,添加含偶氮基的水溶性引发剂0.4g,在60℃反应20小时,得到聚合物的水性分散液。聚合物的组成与进料单体的组成基本一致。

[0238] 制造例3

[0239] 在1000mL高压釜中放入 $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{Cl})=\text{CH}_2$ ($n=2.0$) (13FC1A) 39.53g、 $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ($n=2.0$) (13FA) 79.29g、丙烯酸硬脂基酯 46.01g、纯水415g、水溶性二醇系溶剂60g、聚氧乙烯烷基醚20.5g,在搅拌下于60℃用超声波乳化分散15分钟。将烧瓶内进行氮置换后,压入填充氯乙烯(VCM) 50g,添加含偶氮基的水溶性引发剂0.4g,在60℃反应20小时,得到聚合物的水性分散液。聚合物的组成与进料单体的组成基本一致。

[0240] 制造例4

[0241] 在1000mL高压釜中放入 $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{Cl})=\text{CH}_2$ ($n=2.0$) (13FC1A) 65.1g、 $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ($n=2.0$) (13FMA) 65.1g、丙烯酸硬脂基酯 30.9g、纯水400g、水溶性二醇系溶剂56g、烷基二甲基氯化铵1.56g、聚氧乙烯烷基醚16.1g,在搅拌下于60℃用超声波乳化分散15分钟。将烧瓶内进行氮置换后,压入填充氯乙烯(VCM) 61.2g,添加含偶氮基的水溶性引发剂0.4g,在60℃反应20小时,得到聚合物的水性分散液。聚合物的组成与进料单体的组成基本一致。

[0242] 制造例5

[0243] 在1000mL高压釜中放入 $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{Cl})=\text{CH}_2$ ($n=2.0$) (13FC1A) 100g、 $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ($n=2.0$) (13FA) 33g、丙烯酸硬脂基酯89g、纯水400g、水溶性二醇系溶剂56g、烷基二甲基氯化铵1.56g、聚氧乙烯烷基醚16.1g,在搅拌下于60℃用超声波乳化分散15分钟。将烧瓶内进行氮置换后,添加含偶氮基的水溶性引发剂0.4g,在60℃反应20小时,得到聚合物的水性分散液。聚合物的组成与进料单体的组成基本一致。

[0244] 比较制造例1

[0245] 在1000mL高压釜中放入 $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ ($n=3.2$) (NSFA) 108g、丙烯酸硬脂基酯81.7g、纯水565g、水溶性二醇系溶剂47g、聚氧乙烯烷基醚30.3g,在搅拌下于60℃用超声波乳化分散15分钟。将烧瓶内进行氮置换后,压入填充氯乙烯(VCM) 62g,添加含偶氮基的水溶性引发剂0.4g,在60℃反应20小时,得到聚合物的水性分散液。聚合物的组成与进料单体的组成基本一致。

[0246] 比较制造例2

[0247] 在1000mL高压釜中放入 $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{Cl})=\text{CH}_2$ ($n=2.0$) (13FC1A) 130g、丙烯酸硬脂基酯30.9g、纯水400g、水溶性二醇系溶剂56g、烷基二甲基氯化铵1.56g、聚氧乙烯烷基醚16.1g,在搅拌下于60℃用超声波乳化分散15分钟。将烧瓶内进行氮置换后,压入填充氯乙烯(VCM) 61.2g,添加含偶氮基的水溶性引发剂0.4g,在60℃反应20小时,得到聚合物的水性分散液。聚合物的组成与进料单体的组成基本一致。

[0248] 比较制造例3

[0249] 在1000mL高压釜中放入 $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ ($n=2.0$) (13FA) 130g、丙烯酸硬脂基酯30.9g、纯水400g、水溶性二醇系溶剂56g、烷基二甲基氯化铵1.56g、聚氧乙烯烷基醚16.1g,在搅拌下于60℃用超声波乳化分散15分钟。将烧瓶内进行氮置换后,压入填充氯乙烯(VCM) 61.2g,添加含偶氮基的水溶性引发剂0.4g,在60℃反应20小时,得到聚合物的水性分散液。聚合物的组成与进料单体的组成基本一致。

[0250] 比较制造例4

[0251] 在1000mL高压釜中放入 $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ($n=2.0$) (13FM) 130g、丙烯酸硬脂基酯30.9g、纯水400g、水溶性二醇系溶剂56g、烷基二甲基氯化铵1.56g、聚氧乙烯烷基醚16.1g,在搅拌下于60℃用超声波乳化分散15分钟。将烧瓶内进行氮置换后,压入填充氯乙烯(VCM) 61.2g,添加含偶氮基的水溶性引发剂0.4g,在60℃反应20小时,得到聚合物的水性分散液。聚合物的组成与进料单体的组成基本一致。

[0252] 比较制造例5

[0253] 在1000mL高压釜中放入 $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ($n=2.0$) (13FMA) 65g、 $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ($n=2.0$) (13FM) 65g、丙烯酸硬脂基酯30.9g、纯水400g、水溶性二醇系溶剂56g、烷基二甲基氯化铵1.56g、聚氧乙烯烷基醚16.1g,在搅拌下于60℃用超声波乳化分散15分钟。将烧瓶内进行氮置换后,压入填充氯乙烯(VCM) 61.2g,添加含偶氮基的水溶性引发剂0.4g,在60℃反应20小时,得到聚合物的水性分散液。聚合物的组成与进料单体的组成基本一致。

[0254] 实施例1

[0255] 利用纯水将制造例1中制造的水性液体以含氟聚合物浓度成为30%固体成分的方式稀释之后,以该30%稀释液的比例成为5%的方式用水进一步稀释,制备5.00%的试验液(100g)。以成为1.00%的方式添加作为交联剂的甲基酮肟封端亚甲基二异氰酸酯水分散体(BI)并充分地搅拌之后,将10张PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯, PolyEthyleneTerephthalate)纺织布(500mm×200mm)、尼龙(Nylon)纺织布(500mm×200mm)连续地浸渍于该试验液,通入轧布机,在170℃用针板拉幅机(pin tenter)处理1分钟。同样地,以含氟聚合物浓度成为30%固体成分的方式稀释之后,以该30%稀释液的比例成为1%的方式用水进一步稀释,浸渍PP(聚丙烯, Poly Propylene)无纺布(500mm×200mm),通入轧布机,在135℃用针板拉幅机处理30秒。其后,对PET纺织布和尼龙纺织布各自的坯布,实施喷淋拨水性试验、拨油性试验及其洗涤耐久性试验,对PP无纺布,实施拨水性试验(喷淋拨水性试验、拨水性试验(IPA)、IPR试验、耐水压试验)。将结果示于表A。

[0256] 实施例2

[0257] 将制造例2中制造的水性液体利用纯水以含氟聚合物浓度成为30%固体成分的方式稀释之后,以下与实施例1同样地进行处理并评价。将结果示于表A。

[0258] 实施例3

[0259] 将制造例3中制造的水性液体利用纯水以含氟聚合物浓度成为30%固体成分的方式稀释之后,以下与实施例1同样地进行处理并评价。将结果示于表A。

[0260] 实施例4

[0261] 将制造例4中制造的水性液体利用纯水以含氟聚合物浓度成为30%固体成分的方式稀释之后,以下与实施例1同样地进行处理并评价。将结果示于表A。

[0262] 实施例5

[0263] 将制造例5中制造的水性液体利用纯水以含氟聚合物浓度成为30%固体成分的方式稀释之后,以下与实施例1同样地进行处理并评价。将结果示于表A。

[0264] 比较例1

[0265] 将比较制造例1中制造的水性液体利用纯水以含氟聚合物浓度成为30%固体成分的方式稀释之后,以下与实施例1同样地进行处理并评价。将结果示于表A。

[0266] 比较例2

[0267] 将比较制造例2中制造的水性液体利用纯水以含氟聚合物浓度成为30%固体成分的方式稀释之后,以下与实施例1同样地进行处理并评价。将结果示于表A。

[0268] 比较例3

[0269] 将比较制造例3中制造的水性液体利用纯水以含氟聚合物浓度成为30%固体成分的方式稀释之后,以下与实施例1同样地进行处理并评价。将结果示于表A。

[0270] 比较例4

[0271] 将比较制造例4中制造的水性液体利用纯水以含氟聚合物浓度成为30%固体成分的方式稀释之后,以下与实施例1同样地进行处理并评价。将结果示于表A。

[0272] 比较例5

[0273] 将比较制造例5中制造的水性液体利用纯水以含氟聚合物浓度成为30%固体成分的方式稀释之后,以下与实施例1同样地进行处理并评价。将结果示于表A。

[0274] 简写符号的意思如下所述。

[0275] [表4]

	简写符号	化合物名称・化学式
[0276]	13FCIA	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{Cl})=\text{CH}_2$
	13FA	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$
	13FMA	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$
	StA	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OCOCH}=\text{CH}_2$
	VCM	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$
	NSFA	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$
	BI	甲基酮肟封端亚甲基二异氰酸酯水分散体

[0277] [表A]

[0278]

【表A】
表A

	实施例					比较例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
单体	制造例 1	制造例 2	制造例 3	制造例 4	制造例 5	比较制造例 1	比较制造例 2	比较制造例 3	比较制造例 4	比较制造例 5
13FCLA	29.3	41	18.4	29.3	45		58.6	58.6		29.3
13FA	29.3	17.6	36.9		15				58.6	29.3
13FMA				29.3						
NSFA						43				
StA	14	14	21.4	14	40	32.4	14	14	14	14
VCM	27.4	27.4	23.3	27.4		24.6	27.4	27.4	27.4	27.4
总计	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
使用坯布	拨剂 BI	5% 1%	5% 1%	5% 1%	5% 1%	5% 1%	5% 1%	5% 1%	5% 1%	5% 1%
PET纺织布 170°C× 1分钟 固化	Spray	100	100	100	100	100	100	80	100	80
	HL0	100	100	100	100	100	100	70	70	70
	HL5	100	100	100	90	100	90	50	50	50
	HL10	90	90	90	80	90	70	50	50	50
尼龙纺织 布170°C ×1分钟 固化	拨油	80	85	80	70	70	50	50	50	50
	HL0	5	5	5	5	5	4	5	4	4
	HL5	5	4	5	4	4	3	5	3	4
	HL10	4	4	4	4	4	2	3	2	2
尼龙纺织 布170°C ×1分钟 固化	HL20	4	4	4	4	3	2	2	1	1
	Spray	100	100	100	100	100	100	80	100	90
	HL0	90	95	90	90	90	85	70	70	70
	HL5	85	90	80	80	80	70	50	50	50
尼龙纺织 布170°C ×1分钟 固化	HL10	80	85	70	80	70	50	50	50	50
	HL20	80	85	70	80	70	50	50	50	50
	拨油	5	5	5	5	5	3	5	4	4
	HL0	5	4	5	4	4	3	4	3	3
尼龙纺织 布170°C ×1分钟 固化	HL5	4	4	4	4	3	2	3	2	2
	HL10	4	4	4	4	3	2	2	1	1
	HL20	4	4	4	4	3	2	2	1	1
	拨油	90	90	90	80	70	60	50	70	70
尼龙纺织 布170°C ×1分钟 固化	IPA	8	8	9	8	5	4	4	4	5
	IPR(g)	0.11	0.12	0.11	0.15	0.24	0.23	0.25	0.25	0.28
	HH(mm br)	67.3	62.4	64.2	62.1	42.1	45.3	48.2	50.2	43.2

[0279] 工业上的可利用性

[0280] 本发明的表面处理剂组合物例如可以作为拨水拨油剂、防污剂和污垢脱离剂使用。