

公告本

A4
C4

申請日期	86.6.4
案號	86107666
類別	29K ^{3/18}

(以上各欄由本局填註)

~~發新~~ 發明專利說明書 474985

一、發明 名稱	中文	水分散型含氟之撥水撥油劑
	英文	FLUORINE-CONTAINING, WATER-DISPERSION TYPE WATER AND OIL REPELLING AGENT
二、發明人 創作	姓名	(1)山名雅之 (2)上杉憲正 (3)小倉英嗣
	國籍	日本國
	住、居所	(1)(2)(3)地址同 日本國大阪府茨津市西一津屋1番1號 ダイキン(泰金)工業株式会社 淀川製作所内
三、申請人	姓名 (名稱)	泰金工業股份有限公司
	國籍	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國大阪府大阪市北區中崎西2丁目4番12號 梅田センタービル(中央大樓)
	代表人 姓名	井上礼之

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

日 本 國 (地 區) 申 請 專 利 ， 申 請 日 期 ： 案 號 ： ， 有 無 主 張 優 先 權

1996年6月21日 特 願 平 8 - 161942 (主 張 優 先 權)

有 關 微 生 物 已 寄 存 於 ： ， 寄 存 日 期 ： ， 寄 存 號 碼 ：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

發明之領域

本發明係有關具有優越的耐磨擦堅牢性之水分散型含氟之撥水撥油劑。

關聯技術

向來，為對纖維製品賦與撥水撥油性，乃使用具有過氟烷基之甲基丙烷酸酯或丙烯酸酯，及與可共聚合的單體經予乳化共聚合者，作為水分散型含氟之撥水撥油劑。此等撥水撥油劑，一般係採用烴系乳化劑進行乳化聚合而予製造。然而，若以含氟化合物對經染色的纖維布進行撥水撥油處理時，則有染色摩擦堅牢度降低的缺點。

為防止堅牢度之降低，已有含氟化合物及特定的聚矽氧烷之組成物被提出著（日本特公昭58-1232號公報）。又亦有二醇類及含氟化合物之組成物被提出著（日本特開平7-173772號）。然而，此等組成物在耐摩擦堅牢性方面並不足夠，尤其對所謂被稱之為新合纖的微纖維而成的纖維布，現狀係尚未能獲得滿意的結果。

發明之要旨

本發明之目的，係提供耐摩擦堅牢性優越的水分散型含氟之撥水撥油劑組成物。

本發明，係提供令(A)具有(A-1)聚氟烷基之單體及(A-2)可與之共聚合的單體而成之含氟共聚體，在(B)含有氟系陽離子界面活性劑而成的乳化劑之存在下經予乳化分散而成的水分散型含氟之撥水撥油劑。

發明之詳細說明

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

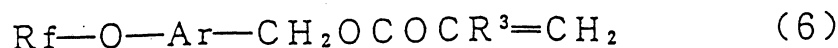
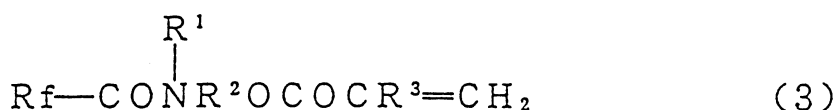
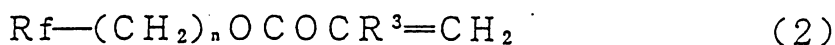
裝

訂

五、發明說明(2)

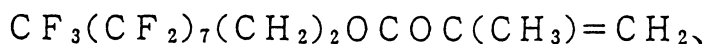
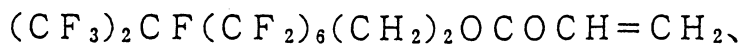
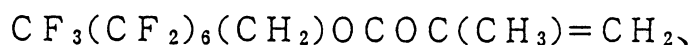
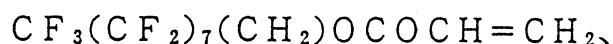
本發明中，具有聚氟烷基之單體(A-1)，可例示出有

下列者。



[式內，R_f為碳數3~21之聚氟烷基或聚氟烯基、R¹為氫或碳數1~10之烷基、R²為碳數1~10之伸烷基、R³為氫或甲基、Ar為亦具有取代基之伸芳基，n為1~10之整數] 表示的含有聚氟烷基(甲基)丙烯酸酯。

更具體而言，可例示出有：



附件四

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

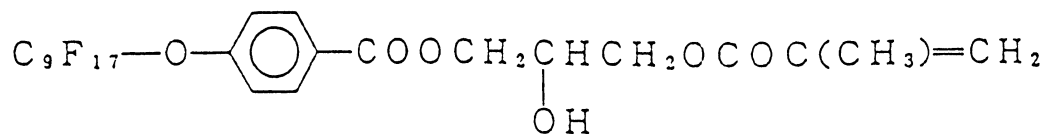
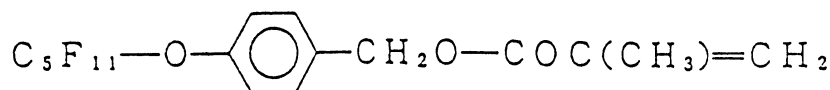
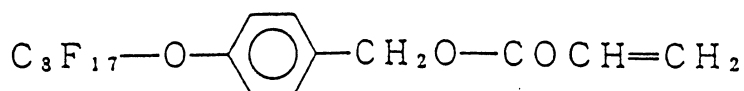
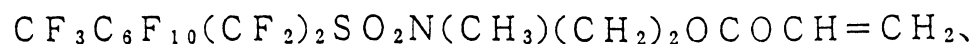
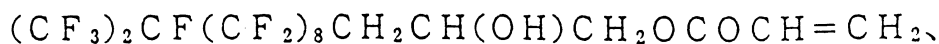
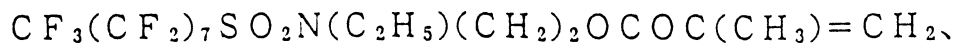
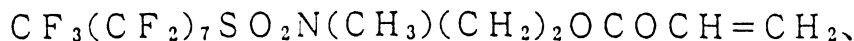
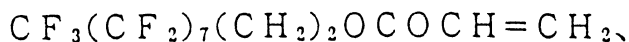
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)



上述的具有聚氟烷基之單體(A-1)當然亦可混合二種以上使用。

本發明中，與具有聚氟烷基之單體(A-1)可共聚合的其他單體(A-2)並未予特別限定，可舉出具有公知的聚合性不飽和鍵結之化合物。單體(A-2)亦可為不具有氟原子之單體。至於可共聚合的其他單體(A-2)之具體例，可例示有以下者。

(甲基)丙烯酸2-乙己酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸癸烷酯、聚氧化伸烷基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸3-氯-2-羥丙酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基胺基乙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二乙基胺基乙酯等之(甲基)丙烯酸酯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

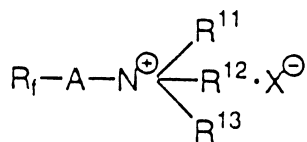
五、發明說明(4)

類。再者，可舉出計有乙烯、丁二烯、醋酸乙烯酯、氯平、氯乙烯或氟乙烯等之鹵化乙烯、偏二鹵乙烯、苯乙烯、丙烯腈、(甲基)丙烯醯胺、乙烯基烷基醚、二丙酮(甲基)丙烯醯胺、N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺、乙烯基烷基酮、順丁烯二酸酐、N-乙烯基吡啶、(甲基)丙烯酸等。上述的其他單體(A-2)可使用1種或混合2種以上使用。

此等之中，由撥水撥油性或防污性，及此等的性能之洗濯耐久性、乾洗耐久性，再者感覺上之點觀之，以氯乙烯或丙烯酸硬脂酯為宜。具有聚氟烷基之單體(A-1)及其他單體(A-2)間之重量比為30:70~90:10，較宜在50:50~80:20。共聚體之分子量為500~1000000亦可。

乳化劑(B)中之氟系陽離子界面活性劑與一般的烴系界面活性劑相較，與染料間之親和性低，以使用此界面活性劑之撥水撥油劑處理的染色布，由於染料之浮出於表面上較少之故，其摩擦堅牢度優越。

至於氟系陽離子界面活性劑，例如可舉出下式者，惟並非受此所限定者。



(式內， R_f 示碳數3~21之聚氟烷基或聚氟烯基，A示碳數1~10之伸烷基、 $-CH_2CH(OH)-CH_2-$ 、 $-CON(R')-Q-$ 或 $-SO_2N(R')-Q-$ (惟 R' 示氫原子或低級烷基、Q示二價有機基))、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

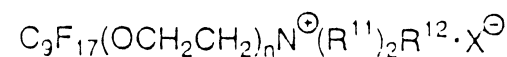
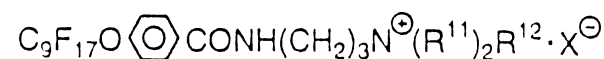
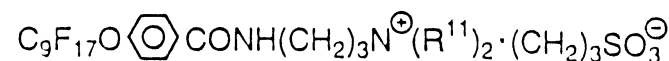
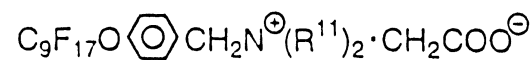
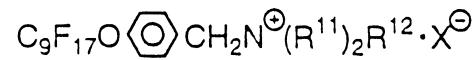
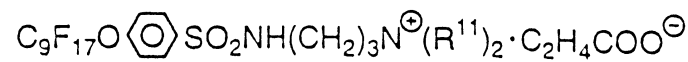
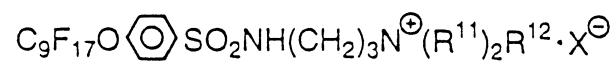
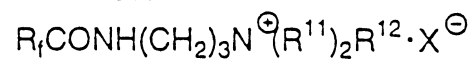
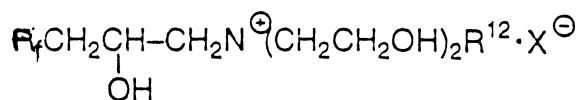
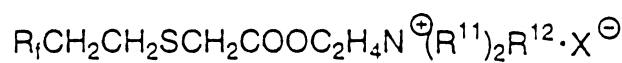
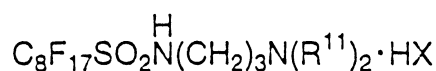
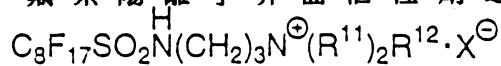
R^{11} 及 R^{12} 為碳數1~10之烷基或羥烷基、

R^{13} 為碳數1~10之烷基或芳香基、

X為鹵素。]

R^{11} 及 R^{12} 之具體例為 CH_3- 、 C_2H_5- 、 C_4H_9- 、及 CH_2-CH_2-OH 。 R^{13} 之具體例為 CH_3- 、 C_2H_5- 、 $Ph-CH_2-$ (Ph為苯基)。 X 之具體例為Cl、Br、I。

氟系陽離子界面活性劑之具體例，如下所示。



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

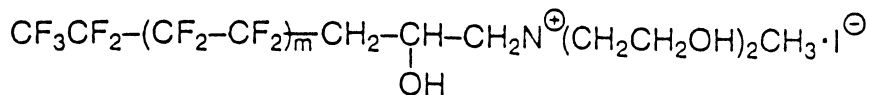
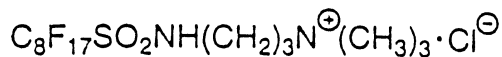
裝

訂

線

五、發明說明(6)

尤其由耐摩擦堅牢性之觀點，以



($m=2\sim 6$)為尤佳。

至於本發明之水分散型含氟之撥水撥油劑中之共聚體(A)之製造方法，以乳化聚合法為宜。乳化聚合可採用公知的方法，惟舉一例而言，在乳化劑之存在下在水媒體中乳化單體(A-1)及(A-2)，於其乳化液中加入聚合引發劑並予聚合。該時際，於水介質中基於使容易乳化的目的，亦可使用丙酮、甲乙酮等酮類、醋酸乙酯等之酯類、二丙二醇、乙二醇等二醇類、二丙二醇單甲醚、二乙二醇二甲醚等之二醇之烷基醚類等作為助溶劑。助溶劑之使用量係對欲予乳化的全部單體之合計100重量份，使用10~40重量份程度為宜。至於乳化劑，則使用上述氟素系陽離子界面活性劑作為必須成分並予乳化。

本發明中，乳化劑由僅含氟系陽離子界面活性劑而成即可，惟合併使用氟系陽離子界面活性劑以外之乳化劑(例如：非氟系界面活性劑、氟系陰離子界面活性劑及氟系陰離子界面活性劑)亦無妨。合併使用的乳化劑，並未予特別限定者，惟以非離子性或陽離子性之非氟系乳化劑為宜。該時際，氟系陽離子界面活性劑之量，為對乳化劑(B)100重量份，至少15重量份，更宜為至少30重量份為佳。又，乳化劑(B)之量，為對全部單體100重量份而言，以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

約 0.5~15 重量份為宜。

又，以調整聚合體之分子量的目的，使用硫醇類等之公知鏈轉移劑予以聚合亦無妨。本發明之水分散型氟系撥水撥油劑中的具有聚氟烷基之單體(A-1)及與之可共聚合的單體(A-2)而成之共聚體之製造方法，若考慮便利性時以上述的乳化聚合法為宜，惟並非受此所限定者。

藉由公知的溶液聚合、懸浮聚合等合成聚合體、單離出聚合體後，於水介質中採用以上述氟系陽離子界面活性劑為必須成分之乳化劑亦可製造出水分散體。再者於本發明之水分散型撥水撥油劑內，視必要時亦可配合使用其他撥水撥油劑或柔軟劑、抗靜電劑、交聯劑、防皺劑等添加劑。

以本發明之水分散型撥水撥油劑可處理的物品若為纖維製品時，並未予特別限定，可舉出各種例子。例如可舉出有棉、麻、羊毛、絹等動植物性天然纖維、聚醯胺、聚酯、聚乙醇醇、聚丙烯腈、聚氯乙炔、聚丙烯等之合成纖維、螺漿、醋酸酯等半合成纖維、或此等之混合纖維。本發明之水分散型撥水撥油劑，係藉由浸漬塗布等之已知的方法，採取使附著於被處理物之表面上並乾燥的方法。又，視需要時與適當的交聯劑同時適用而施以硬化處理亦可。

發明之較佳態樣

以下以實施例更具體的說明本發明，惟本發明當然並非受此等實施例所限定者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

A7
B7

五、發明說明(8)

撥水性係以 JIS L-1092 之噴布法規定的撥水性編號 (參閱下表 1) 表示。撥油性係依 AATCC-TM118 規定，將下述表 2 所示的試驗溶液滴落數滴於試驗布上之二個位置上，由 30 秒後之滲透狀態予以判定。摩擦堅牢度係使用學振型摩擦試驗機，以白棉布為摩擦布，在負載 500g，往復 200 次摩擦後，以污染用灰色標 (等級：0~5 級之 6 階段) (參閱表 3) 予以判定。

表 1

撥 水 性 編 號	狀 態
100	表面上無附著濕潤者
90	表面上僅顯現少許附著濕潤者
80	表面上顯現部分濕潤者
70	表面上顯現濕潤者
50	表面上全體顯現濕潤者
0	表面上完全顯現濕潤者

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

A7
B7

五、發明說明 (9)

表 2

撥油性	試驗溶液	表面張力 dyne/cm (25℃)
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/ Nujol 65 混 合 溶 液	29.6
1	Nujol	31.2
0	未 及 1 者	-

表 3

染 色 摩 擦 堅 牢 度 之 評 估						
第 5 級	:	未 著 色				
第 4 級	:	少 許 著 色				
第 3 級	:	著 色				
第 2 級	:	相 當 著 色				
第 1 級	:	劇 烈 著 色				
第 0 級	:	相 當 劇 烈 著 色				

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

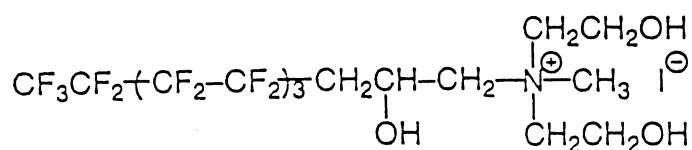
訂

線

五、發明說明(10)

實施例 1

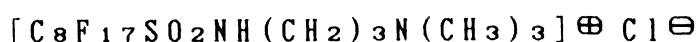
於附有溫度計及攪拌機之 1 公升玻璃製壓熱釜內饋入 $CF_3CF_2(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2OCOCH=CH_2$ ($n=3, 4, 5$ 及 6 之化合物之重量比 $61:28:9:2$ 之混合物) (FA) (65g)、丙烯酸硬脂酯 (StA) (18g)、N-羥甲基丙烯醯胺 (N-MAM) (2g)、界面活性劑：



(氟系陽離子界面活性劑 A) (5g)、聚氧化伸乙基壬基苯基醚 (5g)、二丙二醇單甲醚 (DPM) (20g)、月桂基硫醇 (0.1g)、去離子水 (188g)、用高壓式均質機在溫度 $60^\circ C$ 、壓力 $400 kg/cm^2$ 乳化，而得乳白色之乳液。再者，加入來自鋼瓶之氯乙烯 (VC) 15g 進行約 60 分鐘氮氣取代後，加入 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙脞)二氯化氫 (和光純藥工業股份有限公司製造 V-50) (0.5g)，使起始聚合反應。在 $60^\circ C$ 進行 16 小時聚合反應後，冷卻至 $40^\circ C$ 以下而得固形分濃度約 33% 之乳液。FA 藉由氣體層析儀之轉化率 (亦即聚合率) 為 99.7%。全部單體之轉化率 (亦即聚合率) 為 95%。

實施例 2

於附有溫度計、攪拌機、氮氣導入口之 1 公升三頸燒瓶內饋入 FA (65g)、StA (25g)、甲基丙烯酸 2-乙己酯 (2EHMA) (8g)、N-MAM (2g)、界面活性劑：



(氟系陽離子界面活性劑 B) (7g)、丙酮 (20g)、月桂基硫醇

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(11)

(0.1g)、去離子水(188g)，用高壓式均質機在溫度60℃、壓力400kg/cm²乳化，而得乳白色乳液。進行約60分鐘氮氣取代後，加入2,2'-偶氮雙(2-甲基丙脛)二氯化氫(和光純藥工業股份有限公司製造V-50)(0.5g)、使起始聚合反應。在60℃進行13小時聚合反應後，冷卻至40℃以下而得固形分濃度約33%之乳液。FA藉由氣體層析儀之轉化率為99%、全部單體之轉化率為97%。

實施例3~7

以第I表所示的饋入組成，用與實施例1或2相同方法進行乳化聚合反應，結果而得固形分濃度約33%之乳液。FA及全部單體之藉由氣體層析儀之轉化率示於第I表。

比較例1~3

以第I表所示的饋入組成，用與實施例1或2相同方法進行乳化聚合反應，結果而得固形分濃度約33%之乳液，FA及全部單體之藉由氣體層析儀之轉化率示於第I表。

五、發明說明

合 告 本 (12)

第I表

量(重量份)	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5
FA	65	65	65	65	65
StA	18	25	18	18	18
2EHMA	0	8	0	0	0
N-MAM	2	2	2	2	2
VC	15	0	15	15	15
DPM	20	0	20	20	0
丙酮	0	20	0	0	20
V-50	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
月桂基硫醇	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
含氟陽離子界面活性劑A	5	0	0	0	0
含氟陽離子界面活性劑B	0	7	0	0	5
含氟陽離子界面活性劑C	0	0	7	0	0
含氟陽離子界面活性劑D	0	0	0	7	0
氯化十八烷基三甲基銨	0	0	0	0	0
氯化二十八烷基二甲基銨	0	0	0	0	0
二聚氧化伸乙基烷基苄銨	0	0	0	0	0
聚氧化伸乙基壬基苯基醚	5	0	0	0	0
聚氧化伸乙基單硬脂酸酯	0	0	0	0	0
聚氧化伸乙基山梨糖醇單棕櫚酯	0	0	0	0	0
聚氧化伸乙基硬脂酸醚	0	0	0	0	2
去離子水	188	188	188	188	188
FA之轉化率(%)	99.7	99	99	99.2	98
全單體之轉化率(%)	95	97	97	96	96

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

第 I 表 (續)

量 (重量份)	實施例 6	實施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3
FA	65	65	65	65	65
StA	25	18	18	18	18
2EHMA	8	0	0	0	0
N-MAM	2	2	2	2	2
VC	0	15	15	15	15
DPM	20	20	20	20	20
丙酮	0	0	0	0	0
V-50	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
月桂基硫醇	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
含氟陽離子界面活性劑 A	3	3	0	0	0
含氟陽離子界面活性劑 B	4	0	0	0	0
含氟陽離子界面活性劑 C	0	3	0	0	0
含氟陽離子界面活性劑 D	0	0	0	0	0
氯化十八烷基三甲基銨	0	0	5	0	0
氯化二十八烷基二甲基銨	0	0	0	5	0
二聚氧化伸乙基烷基苄銨	0	0	0	0	5
聚氧化伸乙基壬基苯基醚	0	1	5	5	0
聚氧化伸乙基單硬脂酸酯	0	0	0	0	2
聚氧化伸乙基山梨糖醇單棕櫚酯	0	0	0	0	2
聚氧化伸乙基硬脂酸醚	0	0	0	0	1
去離子水	188	188	188	188	188
FA之轉化率 (%)	99	99	99	99	99
全單體之轉化率 (%)	97	97	97	96	96

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(14)

(註)

FA: $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$

(n=3、4、5及6之化合物之重量比61:28:9:2之混合物)

StA: 丙烯酸硬脂酯

2EHMA: 甲基丙烯酸2-乙己酯

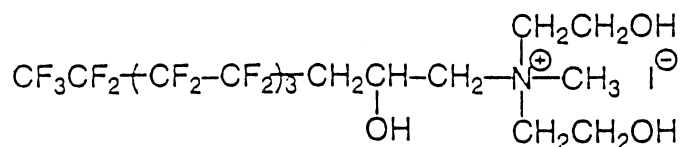
N-MAM: N-羥甲基丙烯醯胺

VC: 氯乙烯

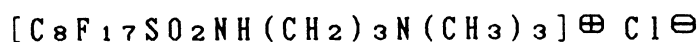
DPM: 二丙二醇甲醚

V-50: 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙脞)二氯化氫(和光純藥工業股份有限公司製造)

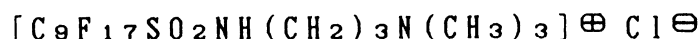
氟系離子界面活性劑A:



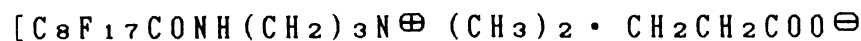
氟系陽離子界面活性劑B:



氟系陽離子界面活性劑C:



氟系陽離子界面活性劑D:



將由上述實施例及比較例而得的乳液之固形分濃度用水調整成20%、再以水稀釋至固形分濃度成1%而製備處理液。將聚酯微纖維布浸漬於此處理液內，用軋液機扭絞至吸濕率成65%為止。其次，在100℃乾燥處理布2分鐘，再於130℃熱處理3分鐘。就所得的試驗布，將評估撥水性、撥油性、摩擦堅牢度的結果示於第II表。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(15)

第 II 表

	撥水性	撥油性	摩擦堅牢度
實施例 1	100	6	4~5
實施例 2	100	6	5
實施例 3	100	7	4
實施例 4	100	7	4
實施例 5	100	6	4~5
實施例 6	100	6	5
實施例 7	100	6	4
比較例 1	100	5	2
比較例 2	100	6	2
比較例 3	100	5	2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱: 水分散型含氟之撥水撥油劑)

令(A)具有(A-1)聚氟烷基之單體及(A-2)可與之共聚
合的單體而成之含氟共聚體,在(B)含有氟系陽離子界面
活性劑而成的乳化劑之存在下經予乳化分散而成的水分散
型含氟之撥水撥油劑,其耐摩擦堅牢性優越。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱:)

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

H3
90
2
補充

附件一

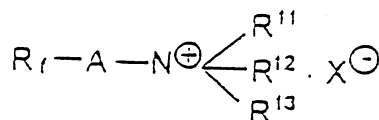
公告本

第 86107666 號 專利申請案

申請專利範圍修正本

(90年11月2日)

1. 一種水分散型含氟之撥水撥油劑，係令 (A) 具有 (A-1) 聚氟烷基之單體及 (A-2) 屬於氯乙烯或丙烯酸硬脂酯之可共聚單體而成之含氟共聚體，在 (B) 含有由式：



[式內， R_f 示碳數 3~21 之聚氟烷基或聚氟烯基、A 示碳數 1~10 之伸烷基、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CON}(\text{R}')-\text{Q}$ 或 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}')-\text{Q}$ (惟 R' 示氫原子或低級烷基、Q 示二價有機基)、

R^{11} 及 R^{12} 為碳數 1~10 之烷基或烴烷基、

R^{13} 為碳數 1~10 之烷基或芳香基、

X 為鹵素] 表示的化合物所成之氟系陽離子界面活性劑而成的乳化劑及 (C) 選自酮類、酯類、二醇類及二醇之烷醚類所成組群之助溶劑之存在下經予乳化分散而成者。

2. 如申請專利範圍第 1 項之水分散型含氟之撥水撥油劑，其中，使用二丙二醇單甲醚作為助溶劑。

經濟部中央標準局員工福利委員會印製