

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5880668号
(P5880668)

(45) 発行日 平成28年3月9日(2016.3.9)

(24) 登録日 平成28年2月12日(2016.2.12)

(51) Int.Cl.	F 1
C09K 3/18 (2006.01)	C09K 3/18 101
D06M 13/137 (2006.01)	C09K 3/18 102
D06M 13/148 (2006.01)	D06M 13/137
D06M 13/17 (2006.01)	D06M 13/148
D06M 13/463 (2006.01)	D06M 13/17

請求項の数 6 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-235506 (P2014-235506)
(22) 出願日	平成26年11月20日 (2014.11.20)
(65) 公開番号	特開2015-120895 (P2015-120895A)
(43) 公開日	平成27年7月2日 (2015.7.2)
審査請求日	平成26年11月20日 (2014.11.20)
(31) 優先権主張番号	特願2013-241991 (P2013-241991)
(32) 優先日	平成25年11月22日 (2013.11.22)
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)

前置審査

(73) 特許権者	000002853 ダイキン工業株式会社 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
(74) 代理人	100100158 弁理士 鮫島 瞳
(74) 代理人	100068526 弁理士 田村 恒生
(74) 代理人	100156085 弁理士 新免 勝利
(72) 発明者	福森 正樹 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】水系表面処理剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(1) (a) 式 :

[式中、 $A^{1/1}$ は、水素原子またはメチル基であり、 $A^{1/2}$ は、炭素数 18 ~ 30 の直鎖または分岐の脂肪族炭化水素基である。]

で示される長鎖(メタ)アクリレートエステル単量体から誘導された繰り返し単位を有する非フッ素重合体、

(2) ノニオン性界面活性剤およびカチオン性界面活性剤の両方を含み、ノニオン性界面活性剤およびカチオン性界面活性剤の合計量に対し、カチオン性界面活性剤の量が 22 重量 % 以上である界面活性剤、ならびに 10

(3) 水を含む液状媒体

を含む水系エマルションである表面処理剤であって、表面処理剤が含フッ素重合体をも含有する表面処理剤。

【請求項 2】

非フッ素重合体(1)が、環状炭化水素基を有する(メタ)アクリレート単量体を含まない請求項 1 に記載の表面処理剤。

【請求項 3】

ノニオン性界面活性剤が、エーテル、エステル、エステルエーテル、アルカノールアミド、多価アルコールおよびアミンオキシドからなる群から選択された少なくとも 1 種であ

り、

カチオン性界面活性剤が、アミン、アミン塩、4級アンモニウム塩、イミダゾリンおよびイミダゾリニウム塩からなる群から選択された少なくとも1種である請求項1または2に記載の表面処理剤。

【請求項4】

撥水撥油剤または防汚剤である請求項1～3のいずれかに記載の表面処理剤。

【請求項5】

請求項1～4のいずれかに記載の表面処理剤で纖維製品を処理することからなる、纖維製品を処理する方法。

【請求項6】

10

請求項1～4のいずれかに記載の表面処理剤によって処理された纖維製品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水系表面処理剤、特に撥水撥油剤および防汚剤に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、フッ素化合物を含んでなる含フッ素撥水撥油剤が知られている。この撥水撥油剤は、纖維製品などの基材に処理すると、良好な撥水撥油性を示す。

最近の研究結果 [EPAレポート"PRELIMINARY RISK ASSESSMENT OF THE DEVELOPMENTAL TOXICITY ASSOCIATED WITH EXPOSURE TO PERFLUOROOCTANOIC ACID AND ITS SALTS" (<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoara.pdf>)] などから、長鎖フルオロアルキル化合物の一種であるPFOA (perfluorooctanoic acid) に対する環境への負荷の懸念が明らかとなつてきており、2003年4月14日にEPA (米国環境保護庁) がPFOAに対する科学的調査を強化すると発表した。

20

一方、Federal Register(FR Vol.68, No.73/April 16, 2003 [FRL-2303-8], <http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoafr.pdf>)や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>) やEPA OPPT FACT SHEET April 14, 2003 (<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoafacts.pdf>) は、テロマーが分解または代謝によりPFOAを生成する可能性があると公表している(テロマーとは長鎖フルオロアルキル基のことを意味する)。また、テロマーが、撥水撥油性、防汚性を付与された泡消火剤、ケア製品、洗浄製品、カーペット、テキスタイル、紙、皮革などの多くの製品に使用されていることをも公表している。含フッ素化合物が環境に蓄積することが懸念されている。

30

また、含フッ素重合体を含んでなる含フッ素撥水撥油剤は、撥水撥油性を発現させるために、纖維製品などの基材に付着させた後に高温(例えば、100以上)で熱処理を施さなければならない。高温での熱処理には高いエネルギーを必要とする。

さらに、含フッ素重合体は、高価である。

【0003】

40

したがって、含フッ素重合体を使用しないことあるいは含フッ素重合体の量を低減させることが望まれことがある。

特開2006-328624号公報は、エステル部分の炭素数が12以上の(メタ)アクリル酸エステルを単量体単位として含む非フッ素系ポリマーからなる撥水剤であって、(メタ)アクリル酸エステルの構成割合が非フッ素系ポリマーを構成する単量体単位の全量に対して80～100質量%である撥水剤を開示している。

しかし、この撥水剤は、撥水撥油性に劣っている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

50

【特許文献 1】特開2006-328624号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、優れた撥水撥油性を与える、含フッ素単量体、特にフルオロアルキル基含有単量体を使用しないことが好ましい表面処理剤を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、

(1) 長鎖(メタ)アクリレートエステル単量体から誘導された繰り返し単位を有する重合体、10

(2) 界面活性剤、ならびに

(3) 水を含む液状媒体

を含む水系エマルション処理剤
に関する。

【0007】

[1]

(1) (a) 式：



[式中、 $A^{1\ 1}$ は、水素原子またはメチル基であり、

$A^{1\ 2}$ は、炭素数 18 ~ 30 の直鎖または分岐の脂肪族炭化水素基である。]

で示される長鎖(メタ)アクリレートエステル単量体から誘導された繰り返し単位
を有する非フッ素重合体、

(2) ノニオン性界面活性剤およびカチオン性界面活性剤の両方を含み、ノニオン性界面
活性剤およびカチオン性界面活性剤の合計量に対し、カチオン性界面活性剤の量が 22 重
量% 以上である界面活性剤、ならびに

(3) 水を含む液状媒体

を含む水系エマルションである表面処理剤。

【0008】

[2]

非フッ素重合体(1)が、環状炭化水素基を有する(メタ)アクリレート単量体を含ま
ない[1]に記載の表面処理剤。

[3]

ノニオン性界面活性剤が、エーテル、エステル、エステルエーテル、アルカノールアミ
ド、多価アルコールおよびアミンオキシドからなる群から選択された少なくとも 1 種であ
り、

カチオン性界面活性剤が、アミン、アミン塩、4 級アンモニウム塩、イミダゾリンおよ
びイミダゾリニウム塩からなる群から選択された少なくとも 1 種である[1]または[2]
に記載の表面処理剤。

【0009】

[4]

表面処理剤が含フッ素重合体を含有しない[1] ~ [3]のいずれかに記載の表面処理
剤。

[5]

表面処理剤が含フッ素重合体を含有する[1] ~ [3]のいずれかに記載の表面処理剤
。

[6]

撥水撥油剤または防汚剤である[1] ~ [5]のいずれかに記載の表面処理剤。

[7]

[1] ~ [6]のいずれかに記載の表面処理剤で繊維製品を処理することからなる、繊
維

10

20

30

40

50

維製品を処理する方法。

【発明の効果】

【0010】

本発明の処理剤は、フルオロアルキル基含有単量体を使用しないので、含フッ素化合物の環境への蓄積の懸念がない。本発明の処理剤は、基材に優れた撥水撥油性を与える。さらに、高温で加熱処理する必要なく、低温処理で撥水撥油性を発現する。

本発明の処理剤の安定性（エマルジョンの安定性）が良好である。本発明の処理剤は、撥水撥油性（特に、撥水性）の耐久性（特に、洗濯耐久性）に優れている。さらに、基材の風合が良好である。

非フッ素重合体のみを有効成分とする処理剤によって、フルオロアルキル基含有単量体を構成単位として含む含フッ素重合体のみを有効成分とする処理剤と同等または同等以上の性能（特に、初期の撥水撥油性を含めた撥水撥油性）が得られる。 10

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明において、重合体（好ましくは、非フッ素重合体）は、

（a）長鎖（メタ）アクリレートエステル単量体から誘導された繰り返し単位を有する。

重合体は、共重合体であってよく、さらに、

（b）短鎖（メタ）アクリレートエステル単量体から誘導された繰り返し単位、 20

（c）非フッ素架橋性単量体から誘導された繰り返し単位、および

（d）ハロゲン化オレフィン単量体から誘導された繰り返し単位

から成る群から選択された少なくとも1種の繰り返し単位を有していてもよい。

重合体は、フッ素原子を有してもよいが、フッ素原子を有しないことが好ましい。すなわち、重合体は、非フッ素重合体であることが好ましい。

【0012】

（a）長鎖（メタ）アクリレートエステル単量体

長鎖（メタ）アクリレートエステル単量体は、式：



[式中、 $A^{1\ 1}$ は、水素原子またはメチル基であり、

$A^{1\ 2}$ は、炭素数18～30の直鎖または分岐の脂肪族炭化水素基である。] 30

で示される化合物である。

長鎖（メタ）アクリレートエステル単量体は、フルオロアルキル基を有しない。長鎖（メタ）アクリレートエステル単量体は、フッ素原子を含有してもよいが、フッ素原子を含有しないことが好ましい。

$A^{1\ 1}$ は、メチル基であることが特に好ましい。

$A^{1\ 2}$ は、直鎖状または分岐状の炭化水素基である。直鎖状または分岐状の炭化水素基は、特に直鎖状の炭化水素基であってよい。直鎖状または分岐状の炭化水素基は、炭素数が18～30である。直鎖状または分岐状の炭化水素基は、炭素数18～28、特に18または22であることが好ましく、一般に飽和の脂肪族炭化水素基、特にアルキル基であることが好ましい。 40

【0013】

長鎖（メタ）アクリレートエステル単量体の好ましい具体例は、ステアリル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレートである。ステアリル（メタ）アクリレートが特に好ましい。

長鎖（メタ）アクリレートエステル単量体が存在することにより、重合体が与える撥水性および撥油性が高くなる。

【0014】

（b）短鎖（メタ）アクリレートエステル単量体

重合体は短鎖（メタ）アクリレートエステル単量体から誘導された繰り返し単位を有してもよい。 50

短鎖(メタ)アクリレートエステル単量体は、式：



[式中、 A^{2-1} は、水素原子またはメチル基であり、

A^{2-2} は、炭素数18未満の直鎖または分岐の脂肪族炭化水素基である。]

で示される化合物であることが好ましい。

【0015】

短鎖(メタ)アクリレートエステル単量体は、フルオロアルキル基を有しない。短鎖(メタ)アクリレートエステル単量体は、フッ素原子を含有してもよいが、フッ素原子を含有しないことが好ましい。

A^{2-1} は、メチル基であることが特に好ましい。

10

A^{2-2} は、直鎖状または分岐状の炭化水素基である。直鎖状または分岐状の炭化水素基は、特に直鎖状の炭化水素基であってよい。直鎖状または分岐状の炭化水素基は、炭素数が1~17である。直鎖状または分岐状の炭化水素基は、炭素数1~14が好ましく、一般に飽和の脂肪族炭化水素基、特にアルキル基であることが好ましい。

【0016】

短鎖(メタ)アクリレートエステル単量体の具体例は、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、 t -ブチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ミリスチル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレートである。短鎖(メタ)アクリレートエステル単量体の特に好ましい具体例は、ラウリル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレートである。

20

短鎖(メタ)アクリレートエステル単量体が存在することにより、重合体が与える撥水性および風合いが良くなる。

【0017】

(c) 非フッ素架橋性単量体

重合体は非フッ素架橋性単量体から誘導された繰り返し単位を有してもよいし、あるいは有しなくてもよい。

非フッ素架橋性単量体は、フッ素原子を含まない単量体である。非フッ素架橋性単量体は、少なくとも2つの反応性基および/またはオレフィン性炭素-炭素二重結合(好ましくは、(メタ)アクリレート基)を有し、フッ素を含有しない化合物であってよい。非フッ素架橋性単量体は、少なくとも2つのオレフィン性炭素-炭素二重結合(好ましくは、(メタ)アクリレート基)を有する化合物、あるいは少なくとも1つのオレフィン性炭素-炭素二重結合および少なくとも1つの反応性基を有する化合物であってよい。反応性基の例は、ヒドロキシル基、エポキシ基、クロロメチル基、ブロックイソシアネート基、アミノ基、カルボキシル基、などである。

30

【0018】

非フッ素架橋性単量体は、反応性基を有するモノ(メタ)アクリレート、ジ(メタ)アクリレートまたはモノ(メタ)アクリルアミドであってよい。あるいは、非フッ素架橋性単量体は、ジ(メタ)アクリレートであってよい。

非フッ素架橋性単量体の1つの例は、ヒドロキシル基を有するビニル単量体である。

非フッ素架橋性単量体としては、例えば、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-アセトアセトキシエチル(メタ)アクリレート、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、モノクロロ酢酸ビニル、メタクリル酸ビニル、グリシジル(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレートなどが例示されるが、これらに限定されるものでない。

40

非フッ素架橋性単量体が存在することにより、重合体が与える洗濯耐久性が高くなる。

【0019】

(d) ハロゲン化オレフィン単量体

ハロゲン化オレフィンは、フッ素原子を有しないことが好ましい。

50

ハロゲン化オレフィンは、1～10の塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子で置換されている炭素数2～20のオレフィンであることが好ましい。ハロゲン化オレフィンは、炭素数2～20の塩素化オレフィン、特に1～5の塩素原子を有する炭素数2～5のオレフィンであることが好ましい。ハロゲン化オレフィンの好ましい具体例は、ハロゲン化ビニル、例えば塩化ビニル、臭化ビニル、ヨウ化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、例えば塩化ビニリデン、臭化ビニリデン、ヨウ化ビニリデンである。塩化ビニルが好ましい。

ハロゲン化オレフィンが存在することにより、重合体が与える洗濯耐久性が高くなる。

【0020】

(e) 他の単量体

単量体(a)～(d)以外の他の単量体(e)、例えば、非フッ素非架橋性単量体を10使用しても良い。

他の単量体の例には、例えば、エチレン、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、およびビニルアルキルエーテルが含まれる。他の単量体はこれらの例に限定されない。

【0021】

非フッ素重合体(1)は、環状炭化水素基を有する(メタ)アクリレート単量体を含んでもよいが、含まないことが好ましい。

本明細書において、「(メタ)アクリレート」とは、アクリレートまたはメタクリレートを意味し、「(メタ)アクリルアミド」とは、アクリルアミドまたはメタクリルアミドを意味する。

【0022】

撥水撥油性が高くなるので、単量体のそれぞれがアクリレートエステルであることが好ましい。

【0023】

単量体(a)～(e)のそれぞれは、単独であってよく、あるいは2種以上の混合物であってよい。

【0024】

単量体(a)の量は、重合体に対して40重量%以上、好ましくは50重量部以上である。単量体(a)の量は、重合体に対して、95重量部以下、例えば80重量部以下、あるいは75重量部以下、あるいは70重量部以下であってよい。

重合体において、単量体(a)100重量部に対して、

繰り返し単位(b)の量が0～150重量部、好ましくは1～30重量部、

繰り返し単位(c)の量が0～50重量部、好ましくは1～10重量部、

繰り返し単位(d)の量が0～100重量部、好ましくは1～30重量部、

繰り返し単位(e)の量が0～100重量部、好ましくは1～30重量部

であってよい。

【0025】

重合体の数平均分子量(M_n)は、一般に、1000～1000000、例えば5000～5000000、特に3000～2000000であってよい。重合体の数平均分子量(M_n)は、一般に、GPC(ゲルパーキエーションクロマトグラフィー)により測定する。

重合体は、1種の重合体であってもよいが、2種以上の重合体の組み合わせであってよい。

【0026】

本発明において、単量体を重合させ、重合体が媒体に分散または溶解した処理剤組成物を得る。

【0027】

本発明において使用する単量体は次のとおりであってよい。

10

20

30

40

50

単量体 (a)、
 単量体 (a)+(b)、
 単量体 (a)+(c)、
 単量体 (a)+(b)+(c)、
 単量体 (a)+(d)、
 単量体 (a)+(b)+(d)、
 単量体 (a)+(c)+(d)、あるいは
 単量体 (a)+(b)+(c)+(d)。

上記に加えて、単量体 (e) を使用してもよい。

【0028】

10

非フッ素架橋性単量体 (c) を使用することが好ましい。単量体は、単量体 (a)+非フッ素架橋性単量体 (c) の組み合わせまたは単量体 (a)+非フッ素架橋性単量体 (c)+ハロゲン化オレフィン単量体 (d) の組み合わせであることが好ましい。この組み合わせにおいて、撥水性の洗濯耐久性が高い。

【0029】

20

(2) 界面活性剤

本発明の処理剤において、界面活性剤は、ノニオン性界面活性剤およびカチオン性界面活性剤を含む。界面活性剤は、ノニオン性界面活性剤およびカチオン性界面活性剤のみからなってよく、あるいは(ノニオン性界面活性剤およびカチオン性界面活性剤以外の)他の界面活性剤を含んでもよい。他の界面活性剤の例は、両性界面活性剤である。界面活性剤はアニオン性界面活性剤を含まないことが好ましい。

【0030】

(2-1) ノニオン性界面活性剤

ノニオン性界面活性剤の例としては、エーテル、エステル、エステルエーテル、アルカノールアミド、多価アルコールおよびアミンオキシドが挙げられる。

エーテルの例は、オキシアルキレン基(好ましくは、ポリオキシエチレン基)を有する化合物である。

エステルの例は、アルコールと脂肪酸のエステルである。アルコールの例は、1~6価(特に2~5価)の炭素数1~50(特に炭素数3~30)のアルコール(例えば、脂肪族アルコール)である。脂肪酸の例は、炭素数2~50、特に炭素数5~30の飽和または不飽和の脂肪酸である。

エステルエーテルの例は、アルコールと脂肪酸のエステルに、アルキレンオキシド(特にエチレンオキシド)を付加した化合物である。アルコールの例は、1~6価(特に2~5価)の炭素数1~50(特に炭素数3~30)のアルコール(例えば、脂肪族アルコール)である。脂肪酸の例は、炭素数2~50、特に炭素数5~30の飽和または不飽和の脂肪酸である。

アルカノールアミドの例は、脂肪酸とアルカノールアミンから形成されている。アルカノールアミドは、モノアルカノールアミドまたはジアルカノールアミノであってよい。脂肪酸の例は、炭素数2~50、特に炭素数5~30の飽和または不飽和の脂肪酸である。アルカノールアミンは、1~3のアミノ基および1~5ヒドロキシル基を有する炭素数2~50、特に5~30のアルカノールであってよい。

多価アルコールは、2~5価の炭素数3~30のアルコールであってよい。

アミンオキシドは、アミン(二級アミンまたは好ましくは三級アミン)の酸化物(例えば炭素数5~50)であってよい。

【0031】

40

ノニオン性界面活性剤は、オキシアルキレン基(好ましくはポリオキシエチレン基)を有するノニオン性界面活性剤であることが好ましい。オキシアルキレン基におけるアルキレン基の炭素数は、2~10であることが好ましい。ノニオン性界面活性剤の分子におけるオキシアルキレン基の数は、一般に、2~100であることが好ましい。

ノニオン性界面活性剤は、エーテル、エステル、エステルエーテル、アルカノールアミ

50

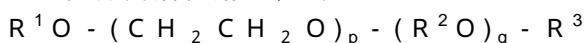
ド、多価アルコールおよびアミンオキシドからなる群から選択されており、オキシアルキレン基を有するノニオン性界面活性剤であることが好ましい。

ノニオン性界面活性剤は、直鎖状および／または分岐状の脂肪族（飽和および／または不飽和）基のアルキレンオキシド付加物、直鎖状および／または分岐状脂肪酸（飽和および／または不飽和）のポリアルキレングリコールエステル、ポリオキシエチレン（POE）／ポリオキシプロピレン（POP）共重合体（ランダム共重合体またはブロック共重合体）、アセチレングリコールのアルキレンオキシド付加物等であってよい。これらの中で、アルキレンオキシド付加部分およびポリアルキレングリコール部分の構造がポリオキシエチレン（POE）またはポリオキシプロピレン（POP）またはPOE/POP共重合体（ランダム共重合体であってもブロック共重合体であってよい）であるものが好ましい。

また、ノニオン性界面活性剤は、環境上の問題（生分解性、環境ホルモンなど）から芳香族基を含まない構造が好ましい。

【0032】

ノニオン性界面活性剤は、式：



[式中、R¹は炭素数1～22のアルキル基または炭素数2～22のアルケニル基またはアシル基であり、

R²のそれぞれは、独立的に同一または異なって、炭素数3以上（例えば、3～10）のアルキレン基であり、

R³は水素原子、炭素数1～22のアルキル基または炭素数2～22のアルケニル基であり、

pは2以上の数であり、

qは0または1以上の数である。]

で示される化合物であってよい。

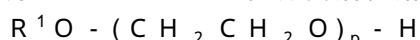
R¹は、炭素数8～20、特に10～18であることが好ましい。R¹の好ましい具体例としては、ラウリル基、トリデシル基、オレイル基が挙げられる。

R²の例は、プロピレン基、ブチレン基である。

ノニオン性界面活性剤において、pは3以上の数（例えば、5～200）であってよい。qは、2以上の数（例えば5～200）であってよい。すなわち、-(R²O)_q-がポリオキシアルキレン鎖を形成してもよい。

ノニオン性界面活性剤は、中央に親水性のポリオキシエチレン鎖と疎水性のオキシアルキレン鎖（特に、ポリオキシアルキレン鎖）を含有したポリオキシエチレンアルキレンアルキルエーテルであってよい。疎水性のオキシアルキレン鎖としては、オキシプロピレン鎖、オキシブチレン鎖、ステレン鎖等が挙げられるが、中でも、オキシプロピレン鎖が好ましい。

好ましいノニオン性界面活性剤は、式：

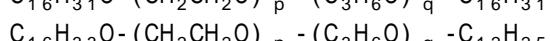
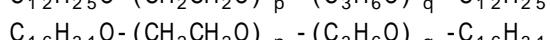
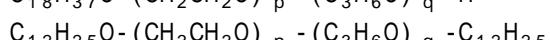
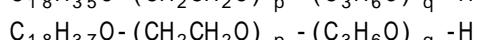
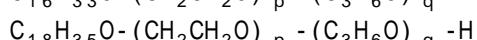
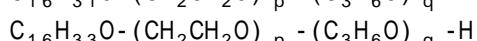
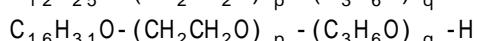
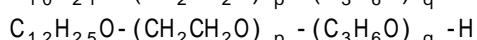
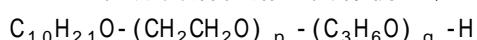


[式中、R¹およびpは上記と同意義である。]

で示される界面活性剤である。

【0033】

ノニオン性界面活性剤の具体例は、



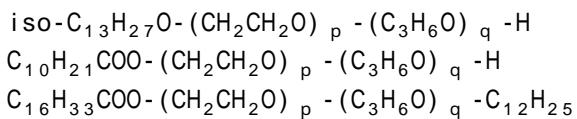
10

20

30

40

50



[式中、p および q は上記と同意義である。]

などである。

【0034】

ノニオン性界面活性剤の具体例には、エチレンオキシドとヘキシルフェノール、イソオクタチルフェノール、ヘキサデカノール、オレイン酸、アルカン (C₁₂ - C₁₆) チオール、ソルビタンモノ脂肪酸 (C₇ - C₁₉) またはアルキル (C₁₂ - C₁₈) アミンなどとの縮合生成物が含まれる。

10

【0035】

ポリオキシエチレンブロックの割合がノニオン性界面活性剤 (コポリマー) の分子量に対して 5 ~ 80 重量%、例えば 30 ~ 75 重量%、特に 40 ~ 70 重量% であることができる。

ノニオン性界面活性剤の平均分子量は、一般に 300 ~ 5,000、例えば、500 ~ 3,000 である。

ノニオン性界面活性剤は 1 種単独でも 2 種以上を併用することもできる。

ノニオン性界面活性剤は 2 種以上の組み合わせであることが好ましい。2 種以上の組み合わせにおいて、少なくとも 1 種のノニオン性界面活性剤は、R¹ 基 (および / または R³ 基) が分岐のアルキル基 (例えば、イソトリデシル基) である R¹O - (CH₂CH₂O)_p - (R²O)_q - R³ [特に、R¹O - (CH₂CH₂O)_p - H] で示される化合物であってよい。R¹ 基が分岐のアルキル基であるノニオン性界面活性剤の量は、ノニオン性界面活性剤 (B2) 合計 100 重量部に対して、5 ~ 100 重量部、例えば 8 ~ 50 重量部、特に 10 ~ 40 重量部であってよい。2 種以上の組み合わせにおいて、残りのノニオン性界面活性剤は、R¹ 基 (および / または R³ 基) が (飽和および / または不飽和の) 直鎖のアルキル基 (例えば、ラウリル基 (n-ラウリル基)) である R¹O - (CH₂CH₂O)_p - (R²O)_q - R³ [特に、R¹O - (CH₂CH₂O)_p - H] で示される化合物であってよい。

20

【0036】

ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、脂肪酸アルキロールアミド、アルキルアルカノールアミド、アセチレングリコール、アセチレングリコールのオキシエチレン付加物、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールブロックコポリマー等を挙げることができる。

30

【0037】

水系エマルションの動的表面張力が低くなる (すなわち、水性エマルションが基材に浸透しやすくなる) ので、ノニオン性界面活性剤としては、アセチレンアルコール (特に、アセチレングリコール)、またはアセチレンアルコール (特に、アセチレングリコール) のオキシエチレン付加物が好ましい。

40

【0038】

好ましいノニオン性界面活性剤は、不飽和三重結合を有するアルコールまたはこのアルコールのアルキレンオキサイド付加物 (このアルコールとこのアルキレンオキサイド付加物の両方を「アセチレンアルコール化合物」という。) である。特に好ましいノニオン性界面活性剤は、不飽和三重結合を有するモノオールまたはポリオールのアルキレンオキサイド付加物である。

アセチレンアルコール化合物は 1 つ以上の三重結合と 1 つ以上の水酸基とを含む化合物である。アセチレンアルコール化合物は、ポリオキシアルキレン部分を含む化合物であつ

50

てよい。ポリオキシアルキレン部分の例としてポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンとのランダム付加構造、ポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンとのブロック付加構造が挙げられる。

【0039】

アセチレンアルコール化合物は、式：



[式中、 $\text{R}^{1,1}$ 、 $\text{R}^{1,2}$ 、 $\text{R}^{1,3}$ 、 $\text{R}^{1,4}$ 、 $\text{R}^{1,5}$ 、 $\text{R}^{1,6}$ のそれぞれは、独立的に同一または異なって、水素原子または炭素数1～30のアルキル基である。]

で示される化合物であってよい。アセチレンアルコール化合物は、この化学式で示される化合物のアルキレンオキシド付加物であってよい。アルキル基は炭素数1～12の直鎖状または分岐状のアルキル基が好ましく、特に炭素数6～12の直鎖状または分岐状のアルキル基が好ましい。例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基などが挙げられる。また、アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシドなどの炭素数1～20（特に2～5）のアルキレンオキシドが好ましく、アルキレンオキシドの付加数は1～50が好ましい。

【0040】

アセチレンアルコール化合物の具体例としては、アセチレンジオール、プロパルギルアルコール、2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオール、3,6-ジメチル-4-オクチン-3,6-ジオール、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3-メチル-1-ベンチン-3-オール、3-ヘキシン-2,5-ジオール、2-ブチン-1,4-ジオール等が挙げられる。これら具体例化合物のポリエトキシートおよび酸化エチレン付加物も挙げられる。

【0041】

ノニオン性界面活性剤は、三重結合を有しなくてもよいし、あるいは三重結合を有していてよい。ノニオン性界面活性剤は、三重結合を有しないノニオン界面活性剤または三重結合を有するノニオン界面活性剤の一方のみであってよいが、三重結合を有しないノニオン界面活性剤および三重結合を有するノニオン界面活性剤の組み合わせであってよい。三重結合を有しないノニオン界面活性剤および三重結合を有するノニオン界面活性剤の組み合わせにおいて、三重結合を有しないノニオン界面活性剤（例えば、オキシアルキレン基を有するノニオン性界面活性剤）と三重結合を有するノニオン界面活性剤（例えば、アセチレンアルコール化合物）の重量比は、10:90～90:10、例えば20:80～80:20であってよい。

【0042】

(2-2) カチオン性界面活性剤

カチオン性界面活性剤は、アミド基を有しない化合物であることが好ましい。

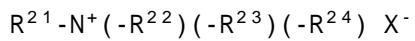
【0043】

カチオン性界面活性剤の例として、アミン、アミン塩、4級アンモニウム塩、イミダゾリンおよびイミダゾリニウム塩が挙げられる。

カチオン性界面活性剤は、アミン塩、4級アンモニウム塩、オキシエチレン付加型アンモニウム塩であることが好ましい。カチオン性界面活性剤の具体例としては、特に限定されないが、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリン等のアミン塩型界面活性剤、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウム等の4級アンモニウム塩型界面活性剤等が挙げられる。

【0044】

カチオン性界面活性剤の例は、



10

20

30

40

50

[式中、R²¹、R²²、R²³およびR²⁴のそれぞれは、独立的に同一または異なって、水素原子または炭素数1～50の炭化水素基、

Xはアニオン性基である。]

の化合物である。炭化水素基は、酸素原子を有していてもよく、例えば、ポリオキシアルキレン基などのオキシアルキレン（アルキレンの炭素数は例えば2～5である。）であつてよい。R²¹、R²²、R²³およびR²⁴は炭素数1～30の炭化水素基（例えば、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素または芳香脂肪族炭化水素）であることが好ましい。

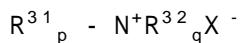
R²¹、R²²、R²³およびR²⁴の具体例は、アルキル基（例えば、メチル基、ブチル基、ステアリル基、パルミチル基）、アリール基（例えば、フェニル基）、アラルキル基（例えば、ベンジル基（フェニルメチル基）、フェネチル基（フェニルエチル基））である。

Xの具体例は、ハロゲン（例えば、塩素）、酸（例えば、塩酸などの無機酸、酢酸などの有機酸（特に、脂肪酸））である。

カチオン性界面活性剤は、モノアルキルトリメチルアンモニウム塩（アルキルの炭素数4～30）であることが特に好ましい。

【0045】

カチオン性界面活性剤は、アンモニウム塩、特に4級アンモニウム塩であることが好ましい。カチオン性界面活性剤は、式：



[式中、R³¹のそれぞれは、独立的に同一または異なって、C12以上（例えばC₁₂～C₅₀）の直鎖状および/または分岐状の脂肪族（飽和および/または不飽和）基であり、R³²のそれぞれは、独立的に同一または異なって、HまたはC1～4のアルキル基、ベンジル基、ポリオキシエチレン基（オキシエチレン基の数例えれば1（特に2、特別には3）～50）（CH₃、C₂H₅が特に好ましい）であり、

Xはハロゲン原子（例えば、塩素および臭素）、C₁～C₄の脂肪酸塩基であり、

pは1または2であり、qは2または3であり、p+q=4である。]

で示されるアンモニウム塩であつてよい。R³¹の炭素数は、12～50、例えば12～30であつてよい。

【0046】

カチオン性界面活性剤の具体例には、ドデシルトリメチルアンモニウムアセテート、トリメチルテトラデシルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルオクタデシルアンモニウムクロライド、（ドデシルメチルベンジル）トリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルドデシルジメチルアンモニウムクロライド、メチルドデシルジ（ヒドロポリオキシエチレン）アンモニウムクロライド、ベンジルドデシルジ（ヒドロポリオキシエチレン）アンモニウムクロライドが含まれる。

【0047】

両性界面活性剤としては、アラニン類、イミダゾリニウムベタイン類、アミドベタイン類、酢酸ベタイン等が挙げられ、具体的には、ラウリルベタイン、ステアリルベタイン、ラウリルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン等が挙げられる。

【0048】

ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、および両性界面活性剤のそれぞれが1種または2以上の組み合わせであつてよい。

カチオン性界面活性剤の量は、ノニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤の合計量に対して、好ましくは15重量%以上、より好ましくは20重量%以上、特に好ましくは22重量%以上、例えば25重量%以上、特に30重量%以上、特別に35重量%以上である。カチオン性界面活性剤の量の上限は、例えば60重量%、特に50重量%、特別に45重量%であつてよい。ノニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤の重量比は、好ましくは85：15～20：80、より好ましくは80：20～40：60である。ノニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤以外の他の界面活性剤の量は、界面活性剤の合

10

20

30

40

50

計量に対して50重量%以下、例えば20重量%以下であってよく、加えて、0.1重量%以上であってよい。

カチオン性界面活性剤の量は、重合体100重量部に対して、0.05~1.0重量部、例えば、0.1~0.8重量部であってよい。界面活性剤の合計量は、重合体100重量部に対して、0.1~2.0重量部、例えば、0.2~1.0重量部であってよい。

【0049】

(3) 液状媒体

液状媒体は、水の単独、あるいは水と(水混和性)有機溶媒との混合物であってよい。有機溶媒の量は、液状媒体に対して、30重量%以下、例えば10重量%以下(好ましくは0.1%以上)であってよい。液状媒体は、水の単独であることが好ましい。

10

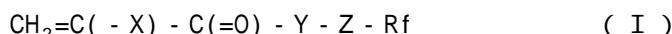
【0050】

本発明の撥水撥油剤組成物は、重合体(活性成分)として上記の非フッ素重合体のみを含有してよいが、上記の非フッ素重合体に加えて、含フッ素重合体を含有してもよい。一般に、撥水撥油剤組成物(特に、水性エマルション)において、非フッ素重合体によって形成される粒子と、含フッ素重合体によって形成される粒子が別個に存在する。すなわち、非フッ素重合体と含フッ素重合体を別個に製造した後、非フッ素重合体と含フッ素重合体を混合することが好ましい。一般に、非フッ素重合体のエマルション(特に、水性エマルション)と含フッ素重合体のエマルション(特に、水性エマルション)を別個に製造した後、非フッ素重合体のエマルションと含フッ素重合体のエマルションを混合することが好ましい。

20

【0051】

含フッ素重合体は、含フッ素单量体から誘導された繰り返し単位を有する重合体である。含フッ素单量体は、一般式：



[式中、Xは、水素原子、炭素数1~21の直鎖状または分岐状のアルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、 CFX^1X^2 基(但し、 X^1 および X^2 は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。)、シアノ基、炭素数1~21の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、置換または非置換のベンジル基、置換または非置換のフェニル基であり；

Yは、-O-または-NH-であり；

30

Zは、炭素数1~10の脂肪族基、炭素数6~18の芳香族基または環状脂肪族基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^1)\text{SO}_2-$ 基(但し、 R^1 は炭素数1~4のアルキル基である。)または $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OZ}^1)\text{CH}_2-$ 基(但し、 Z^1 は水素原子またはアセチル基である。)または $-(\text{CH}_2)_m-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_n-$ 基または $-(\text{CH}_2)_m-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-$ 基(但し、mは1~10、nは0~10、である)、

Rfは、炭素数1~20の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基である。]

で示されるアクリレートエステルまたはアクリルアミドであることが好ましい。

Rf基の炭素数は、1~6、特に4~6であることが好ましい。

【0052】

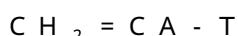
含フッ素重合体は、ハロゲン化オレフィン单量体、非フッ素非架橋性单量体および非フッ素架橋性单量体からなる群から選択された少なくとも1種の非フッ素单量体から誘導された繰り返し単位を有してもよい。

40

ハロゲン化オレフィン单量体は、1~10の塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子で置換されている炭素数2~20のオレフィンであることが好ましい。ハロゲン化オレフィン单量体の具体例は、ハロゲン化ビニル、例えば塩化ビニル、臭化ビニル、ヨウ化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、例えば塩化ビニリデン、臭化ビニリデン、ヨウ化ビニリデンである。

【0053】

好ましい非フッ素非架橋性单量体は、式：



50

[式中、Aは、水素原子、メチル基、または、フッ素原子以外のハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子）であり、

Tは、水素原子、炭素数1～20の鎖状または環状の炭化水素基、またはエステル結合を有する鎖状または環状の炭素数1～20の有機基である。]

で示される化合物である。非フッ素非架橋性単量体の具体例には、アルキル（メタ）アクリレートエステル、エチレン、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリブロピレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリブロピレングリコール（メタ）アクリレート、およびビニルアルキルエーテルが含まれる。

【0054】

10

非フッ素架橋性単量体は、少なくとも2つの炭素-炭素二重結合（例えば、（メタ）アクリル基）を有する化合物、あるいは少なくとも1つの炭素-炭素二重結合および少なくとも1つの反応性基を有する化合物であってよい。

【0055】

撥水撥油剤組成物における非フッ素重合体と含フッ素重合体の重量比は、100：0～10：90、例えば90：10～20：80、好ましくは80：20～30：70であつてよい。

非フッ素重合体と含フッ素重合体のそれぞれは、1種の重合体であってもよいが、2種以上の重合体の組み合わせであってもよい。

非フッ素重合体および含フッ素重合体の組み合わせを使用する場合には、含フッ素重合体のみを使用する場合と同等または同等以上の性能（特に、撥水撥油性）が得られる。

20

【0056】

本発明における重合体（非フッ素重合体および含フッ素重合体）は通常の重合方法の何れでも製造でき、また重合反応の条件も任意に選択できる。このような重合方法として、溶液重合、懸濁重合、乳化重合が挙げられる。乳化重合が好ましい。

本発明の処理剤が水系エマルションであれば、重合体の製造方法は限定されない。例えば、溶液重合により重合体を製造した後に、溶剤の除去および界面活性剤および水の添加を行って、水系エマルションを得ることができる。

【0057】

30

溶液重合では、重合開始剤の存在下で、単量体を有機溶媒に溶解させ、窒素置換後、30～120の範囲で1～10時間、加熱攪拌する方法が採用される。重合開始剤としては、例えばアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、t-ブチルパーオキシピバレート、ジイソプロピルパーオキシジカルボネートなどが挙げられる。重合開始剤は単量体100重量部に対して、0.01～20重量部、例えば0.01～10重量部の範囲で用いられる。

【0058】

40

有機溶媒は、単量体に不活性でこれらを溶解するものであり、例えば、エステル（例えば、炭素数2～30のエステル、具体的には、酢酸エチル、酢酸ブチル）、ケトン（例えば、炭素数2～30のケトン、具体的には、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトン）、アルコール（例えば、炭素数1～30のアルコール、具体的には、イソプロピルアルコール）であってよい。有機溶媒の具体例としては、アセトン、クロロホルム、HCHC225、イソプロピルアルコール、ベンタン、ヘキサン、ヘブタン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、石油エーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、テトラクロロジフルオロエタン、トリクロロトリフルオロエタンなどが挙げられる。有機溶媒は単量体の合計100重量部に対して、10～2000重量部、例えば、50～1000重量部の範囲で用いられる。

【0059】

50

乳化重合では、重合開始剤および乳化剤の存在下で、单量体を水中に乳化させ、窒素置換後、50～80の範囲で1～10時間、搅拌して重合させる方法が採用される。重合開始剤は、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、t-ブチルパーセンゾエート、1-ヒドロキシシクロヘキシルヒドロ過酸化物、3-カルボキシプロピオニル過酸化物、過酸化アセチル、アゾビスイソブチルアミジン-二塩酸塩、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの水溶性のものやアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、t-ブチルパーオキシピバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートなどの油溶性のものが用いられる。重合開始剤は单量体100重量部に対して、0.01～10重量部の範囲で用いられる。

10

【0060】

放置安定性の優れた重合体水分散液を得るために、高圧ホモジナイザーや超音波ホモジナイザーのような強力な破碎エネルギーを付与できる乳化装置を用いて、单量体を水中に微粒子化して重合することが望ましい。また、乳化剤としてはアニオン性、カチオン性あるいはノニオン性の各種乳化剤を用いることができ、单量体100重量部に対して、0.5～20重量部の範囲で用いられる。アニオン性および/またはノニオン性および/またはカチオン性の乳化剤を使用することが好ましい。单量体が完全に相溶しない場合は、これら单量体に充分に相溶させるような相溶化剤、例えば、水溶性有機溶媒や低分子量の单量体を添加することが好ましい。相溶化剤の添加により、乳化性および共重合性を向上させることが可能である。

20

【0061】

水溶性有機溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、エタノールなどが挙げられ、水100重量部に対して、1～50重量部、例えば10～40重量部の範囲で用いてよい。また、低分子量の单量体としては、メチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレートなどが挙げられ、单量体の総量100重量部に対して、1～50重量部、例えば10～40重量部の範囲で用いてよい。

【0062】

重合においては、連鎖移動剤を使用してもよい。連鎖移動剤の使用量に応じて、重合体の分子量を変化させることができる。連鎖移動剤の例は、ラウリルメルカプタン、チオグリコール、チオグリセロールなどのメルカプタン基含有化合物（特に、（例えば炭素数1～30の）アルキルメルカプタン）、次亜リン酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウムなどの無機塩などである。連鎖移動剤の使用量は、单量体の総量100重量部に対して、0.01～10重量部、例えば0.1～5重量部の範囲で用いてよい。

30

【0063】

本発明の処理剤組成物は、溶液、エマルション（特に、水性分散液）またはエアゾールの形態であってよいが、水性分散液であることが好ましい。処理剤組成物は、重合体（表面処理剤の活性成分）および媒体（特に、液状媒体、例えば、有機溶媒および/または水）を含んでなる。媒体の量は、例えば、処理剤組成物に対して、5～99.9重量%、特に10～80重量%であってよい。

40

処理剤組成物において、重合体の濃度は、0.01～95重量%、例えば5～50重量%であってよい。

【0064】

本発明の処理剤組成物は、従来既知の方法により被処理物に適用することができる。通常、該処理剤組成物を有機溶媒または水に分散して希釈して、浸漬塗布、スプレー塗布、泡塗布などの既知の方法により、被処理物の表面に付着させ、乾燥する方法が採られる。また、必要ならば、適当な架橋剤（例えば、ブロックドイソシアネート）と共に適用し、キュアリングを行ってよい。さらに、本発明の処理剤組成物に、防虫剤、柔軟剤、抗菌剤、難燃剤、帯電防止剤、塗料定着剤、防シワ剤などを添加して併用することも可

50

能である。基材と接触させる処理液における重合体の濃度は 0.01 ~ 1.0 重量% (特に、浸漬塗布の場合)、例えば 0.05 ~ 1.0 重量% であってよい。

【0065】

本発明の処理剤組成物 (例えば、撥水撥油剤) で処理される被処理物としては、繊維製品、石材、フィルター (例えば、静電フィルター)、防塵マスク、燃料電池の部品 (例えば、ガス拡散電極およびガス拡散支持体)、ガラス、紙、木、皮革、毛皮、石綿、レンガ、セメント、金属および酸化物、窯業製品、プラスチック、塗面、およびプラスターなどを挙げることができる。繊維製品としては種々の例を挙げることができる。例えば、綿、麻、羊毛、絹などの動植物性天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレンなどの合成繊維、レーヨン、アセテートなどの半合成繊維、ガラス繊維、炭素繊維、アスベスト繊維などの無機繊維、あるいはこれらの混合繊維が挙げられる。

【0066】

繊維製品は、繊維、布等の形態のいずれであってもよい。

本発明の処理剤組成物は、内部離型剤あるいは外部離型剤としても使用できる。

【0067】

重合体は、繊維製品を液体で処理するために知られている方法のいずれかによって繊維状基材 (例えば、繊維製品など) に適用することができる。繊維製品が布であるときには、布を溶液に浸してよく、あるいは、布に溶液を付着または噴霧してよい。処理された繊維製品は、撥油性を発現させるために、乾燥され、好ましくは、例えば、100 ~ 200 で加熱される。

【0068】

あるいは、重合体はクリーニング法によって繊維製品に適用してよく、例えば、洗濯適用またはドライクリーニング法などにおいて繊維製品に適用してよい。

【0069】

処理される繊維製品は、典型的には、布であり、これには、織物、編物および不織布、衣料品形態の布およびカーペットが含まれるが、繊維または糸または中間繊維製品 (例えば、スライバーまたは粗糸など) であってもよい。繊維製品材料は、天然繊維 (例えば、綿または羊毛など)、化学繊維 (例えば、ビスコースレーヨンまたはレオセルなど)、または、合成繊維 (例えば、ポリエステル、ポリアミドまたはアクリル繊維など) であってよく、あるいは、繊維の混合物 (例えば、天然繊維および合成繊維の混合物など) であってよい。本発明の製造重合体は、セルロース系繊維 (例えば、綿またはレーヨンなど) を疎油性および撥油性にすることにおいて特に効果的である。また、本発明の方法は一般に、繊維製品を疎水性および撥水性にする。

【0070】

あるいは、繊維状基材は皮革であってよい。製造重合体を、皮革を疎水性および疎油性にするために、皮革加工の様々な段階で、例えば、皮革の湿潤加工の期間中に、または、皮革の仕上げの期間中に、水溶液または水性乳化物から皮革に適用してよい。

あるいは、繊維状基材は紙であってもよい。製造重合体を、予め形成した紙に適用してよく、または、製紙の様々な段階で、例えば、紙の乾燥期間中に適用してもよい。

【0071】

「処理」とは、処理剤を、浸漬、噴霧、塗布などにより被処理物に適用することを意味する。処理により、処理剤の有効成分である重合体が被処理物の内部に浸透するおよび/または被処理物の表面に付着する。

【0072】

水系エマルション処理剤のゼータ電位が +30 mV 以上であることが好ましい。ゼータ電位は、レーザードップラー法 (大塚電子株式会社製 ELS-8000) により測定したものである。

水系エマルション処理剤の動的表面張力が 55 mN/m 以下であることが好ましい。動的表面張力は、最大泡圧法 (協和界面科学株式会社製 B P - D 5) により測定したものであ

10

20

30

40

50

る。

【実施例】

【0073】

次に、実施例および比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。ただし、これらの説明が本発明を限定するものでない。

以下において、部または%または比は、特記しない限り、重量部または重量%または重量比を表す。

試験の手順は次のとおりである。

【0074】

シャワー撥水性

10

シャワー撥水性試験をJIS-L-1092に従って行った。シャワー撥水性試験は(下記の表に示されるように)撥水性No.によって表された。

撥水性No.	状態
100	表面に湿潤や水滴の付着がないもの
90	表面に湿潤しないが、小さな水滴の付着を示すもの
80	表面に小さな個々の水滴状の湿潤を示すもの
70	表面の半分に湿潤を示し、小さな個々の湿潤が布を浸透する状態を示すもの
50	表面全体に湿潤を示すもの
0	表面及び裏面が全体に湿潤を示すもの

20

【0075】

体積が少なくとも250mLであるガラス漏斗、および、250mLの水を20秒間~30秒間にわたって噴霧することができるスプレーノズルを使用する。試験片フレームは、直径が15cmの金属フレームである。サイズが約20cm x 20cmである3枚の試験片シートを準備し、シートを試験片ホルダーフレームに固定し、シートにしわがないようにする。噴霧の中心をシートの中心に置く。室温の水(250mL)をガラス漏斗に入れ、試験片シートに(25秒~30秒の間にわたって)噴霧する。保持フレームを台から取り外し、保持フレームの一方の端をつかんで、前方表面を下側にし、反対側の端を堅い物質で軽くたたく。保持フレームを180°。さらに回転させ、同じ手順を繰り返して、過剰な水滴を落とす。湿った試験片を、撥水性が不良から優れた順で、0、50、70、80、90および100の評点をつけるために、湿潤比較標準物と比較する。結果を3回の測定の平均から得る。

30

【0076】

撥水性の洗濯耐久性

JIS L-0217-103法による洗濯を5, 20回繰り返して行い、その後の撥水撥油性を評価する(HL5, 20)。

40

【0077】

風合い評価

5人の測定者によって以下5段階の官能評価を実施し、その平均をとった。

5: 非常に柔らかい

4: 柔らかい

3: 未処理布なみ

2: 硬い

1: 非常に硬い

【0078】

機械的安定性試験

50

機械的安定性

水性分散液を水道水で1%に希釈し、これをホモミキサーで3,000rpm×10分攪拌し、発生したスカムを黒の綿布に濾過した。

- ： スカムが全くない
- ： スカムが少しある
- ×： スカムが多い

【0079】**剥離強度****合成フィルムの剥離強度**

重合体の水性分散液を固形分濃度が1重量%になるよう水で希釈して処理液を調整した。ナイロン布を処理液に浸漬し、マングルで4kg/cm²、4m/minで絞って、170で1分間熱処理した後、MEKと酢酸エチルを溶媒とする濃度50%のウレタン樹脂系接着剤(DIC株式会社製クリスピオン4010FT)をナイロン布の片面にドット状に塗布し、ポリウレタンの合成フィルムを圧着後、120で2分間熱処理した。得られたナイロン布をAATCC 88B(1)(III)で20回繰り返し洗濯を行なった後、合成フィルムの剥離状態を目視にて観察し、その状態を下記にて評価した。

- ： 全く剥離がない
- ： ごく僅かに剥離がある
- ×： はっきりと剥離がわかる

【0080】**製造例1**

500mLオートクレーブにステアリルアクリレート=50g、純水=145g、トリプロピレングリコール=15g、ソルビタンモノオレエート=1.5g、ポリオキシエチレン(EO:18)2級アルキル(C12-14)エーテル=2g、ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド=1.5gを入れ、攪拌下に60で15分間、超音波で乳化分散させた。オートクレーブ内を窒素置換後、2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩=0.5gを添加し、60で3時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。更に純水で固形分濃度を30%に調整した。生成重合体の単量体組成は、単量体仕込み組成にほぼ一致した。

【0081】**製造例2**

500mLオートクレーブにステアリルアクリレート=50g、純水=145g、トリプロピレングリコール=15g、アセチレングリコールポリオキシエチレン付加物=1g、ポリオキシエチレン(EO:18)イソトリデシルエーテル=2g、ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド=2gを入れ、攪拌下に60で15分間、超音波で乳化分散させた。オートクレーブ内を窒素置換後、2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩=0.5gを添加し、60で3時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。更に純水で固形分濃度を30%に調整した。生成重合体の単量体組成は、単量体仕込み組成にほぼ一致した。

【0082】**製造例3**

500mLオートクレーブにステアリルアクリレート=50g、純水=145g、トリプロピレングリコール=15g、アセチレングリコールポリオキシエチレン付加物=1g、ポリオキシエチレン(EO:18)ラウリルエーテル=2.9g、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド=1.1gを入れ、攪拌下に60で15分間、超音波で乳化分散させた。オートクレーブ内を窒素置換後、2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩=0.5gを添加し、60で3時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。更に純水で固形分濃度を30%に調整した。生成重合体の単量体組成は、単量体仕込み組成にほぼ一致した。

【0083】**製造例4**

500mLオートクレーブにベヘニルアクリレート=47.5g、グリシジルメタクリレート=2.5g、純水=145g、トリプロピレングリコール=15g、アセチレングリコールポリオキシエチレ

10

20

30

40

50

ン付加物=1g、ポリオキシエチレン(EO:18)イソトリデシルエーテル=2g、ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド=2gを入れ、攪拌下に60℃で15分間、超音波で乳化分散させた。オートクレーブ内を窒素置換後、2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩=0.5gを添加し、60℃で3時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。更に純水で固形分濃度を30%に調整した。生成重合体の単量体組成は、単量体仕込み組成にほぼ一致した。

【0084】

製造例5

500mLオートクレーブにステアリルアクリレート=47.5g、グリシジルメタクリレート=2.5g、純水=145g、トリプロピレングリコール=15g、ソルビタンモノオレエート=1.5g、ポリオキシエチレン(EO:18)2級アルキル(C12-14)エーテル=2g、ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド=1.5gを入れ、攪拌下に60℃で15分間、超音波で乳化分散させた。オートクレーブ内を窒素置換後、2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩=0.5gを添加し、60℃で3時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。更に純水で固形分濃度を30%に調整した。生成重合体の単量体組成は、単量体仕込み組成にほぼ一致した。

【0085】

製造例6

500mLオートクレーブにステアリルアクリレート=20g、ベヘニルアクリレート=15g、ベヘニルメタクリレート=12.5g、グリシジルメタクリレート=2.5g、純水=145g、トリプロピレングリコール=15g、アセチレングリコールポリオキシエチレン付加物=1g、ポリオキシエチレン(EO:18)イソトリデシルエーテル=2g、ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド=2gを入れ、攪拌下に60℃で15分間、超音波で乳化分散させた。オートクレーブ内を窒素置換後、2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩=0.5gを添加し、60℃で3時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。更に純水で固形分濃度を30%に調整した。生成重合体の単量体組成は、単量体仕込み組成にほぼ一致した。

【0086】

製造例7

500mLオートクレーブにステアリルアクリレート=20g、ラウリルアクリレート=30g、純水=145g、トリプロピレングリコール=15g、アセチレングリコールポリオキシエチレン付加物=1g、ポリオキシエチレン(EO:18)イソトリデシルエーテル=2g、ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド=2gを入れ、攪拌下に60℃で15分間、超音波で乳化分散させた。オートクレーブ内を窒素置換後、2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩=0.5gを添加し、60℃で3時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。更に純水で固形分濃度を30%に調整した。生成重合体の単量体組成は、単量体仕込み組成にほぼ一致した。

【0087】

製造例8

500mLオートクレーブにベヘニルアクリレート=20g、ラウリルアクリレート=27.5g、ヒドロキシエチルメタクリレート=2.5g、純水=145g、トリプロピレングリコール=15g、アセチレングリコールポリオキシエチレン付加物=1g、ポリオキシエチレン(EO:18)イソトリデシルエーテル=2g、ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド=2gを入れ、攪拌下に60℃で15分間、超音波で乳化分散させた。オートクレーブ内を窒素置換後、2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩=0.5gを添加し、60℃で3時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。更に純水で固形分濃度を30%に調整した。生成重合体の単量体組成は、単量体仕込み組成にほぼ一致した。

【0088】

製造例9

500mLオートクレーブにステアリルアクリレート=10g、ベヘニルアクリレート=10g、セチルアクリレート=27.5g、ヒドロキシエチルメタクリレート=2.5g、純水=145g、トリプロピレングリコール=15g、アセチレングリコールポリオキシエチレン付加物=1g、ポリオキシエチレン(EO:18)ラウリルエーテル=2.9g、オクタデシルトリメチルアンモニウム

10

20

30

40

50

クロライド=1.1gを入れ、攪拌下に60 で15分間、超音波で乳化分散させた。オートクレーブ内を窒素置換後、2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩=0.5 g を添加し、60 で3時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。更に純水で固形分濃度を30%に調整した。生成重合体の単量体組成は、単量体仕込み組成にほぼ一致した。

【0089】

製造例10

500mLオートクレーブにステアリルアクリレート=35g、グリシジルメタクリレート=2.5g、純水=145g、トリプロピレングリコール=15g、アセチレングリコールポリオキシエチレン付加物=1g、ポリオキシエチレン(EO:18)イソトリデシルエーテル=2g、ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド=2gを入れ、攪拌下に60 で15分間、超音波で乳化分散させた。オートクレーブ内を窒素置換後、塩化ビニルを12.5g圧入で仕込み、2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩=0.5 g を添加し、60 で3時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。更に純水で固形分濃度を30%に調整した。生成重合体の単量体組成は、単量体仕込み組成にほぼ一致した。 10

【0090】

製造例11

500mLオートクレーブにステアリルアクリレート=17.5g、ベヘニルアクリレート=17.5g、ヒドロキシエチルメタクリレート=5g、純水=145g、トリプロピレングリコール=15g、ソルビタンモノオレエート=1.5g、ポリオキシエチレン(EO:18)2級アルキル(C12-14)エーテル=2g、ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド=1.5gを入れ、攪拌下に60 で15分間、超音波で乳化分散させた。オートクレーブ内を窒素置換後、塩化ビニルを10g圧入で仕込み、2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩=0.5 g を添加し、60 で3時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。更に純水で固形分濃度を30%に調整した。生成重合体の単量体組成は、単量体仕込み組成にほぼ一致した。 20

【0091】

製造例12

500mLオートクレーブにステアリルアクリレート=30g、ラウリルアクリレート=10g、グリシジルメタクリレート=2.5g、純水=145g、トリプロピレングリコール=15g、アセチレングリコールポリオキシエチレン付加物=1g、ポリオキシエチレン(EO:18)ラウリルエーテル=2.9g、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド=1.1gを入れ、攪拌下に60 で15分間、超音波で乳化分散させた。オートクレーブ内を窒素置換後、塩化ビニルを7.5g圧入で仕込み、2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩=0.5 g を添加し、60 で3時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。更に純水で固形分濃度を30%に調整した。生成重合体の単量体組成は、単量体仕込み組成にほぼ一致した。 30

【0092】

製造例13

500mLオートクレーブにステアリルアクリレート=35g、グリシジルメタクリレート=2.5g、純水=145g、トリプロピレングリコール=15g、アセチレングリコールポリオキシエチレン付加物=1g、ポリオキシエチレン(EO:18)イソトリデシルエーテル=2g、ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド=2gを入れ、攪拌下に60 で15分間、超音波で乳化分散させた。オートクレーブ内を窒素置換後、塩化ビニリデンを12.5g圧入で仕込み、2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩=0.5 g を添加し、60 で3時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。更に純水で固形分濃度を30%に調整した。生成重合体の単量体組成は、単量体仕込み組成にほぼ一致した。 40

【0093】

製造例14

500mLオートクレーブにステアリルアクリレート=20g、ラウリルアクリレート=17.5g、グリシジルメタクリレート=2.5g、純水=145g、トリプロピレングリコール=15g、ソルビタンモノオレエート=1.5g、ポリオキシエチレン(EO:18)2級アルキル(C12-14)エーテル=2g、ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド=1.5gを入れ、攪拌下に60 で15分 50

間、超音波で乳化分散させた。オートクレーブ内を窒素置換後、塩化ビニルを10g圧入で仕込み、2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩=0.5gを添加し、60℃で3時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。更に純水で固体分濃度を30%に調整した。生成重合体の単量体組成は、単量体仕込み組成にほぼ一致した。

【0094】

製造例15

500mLオートクレーブにベヘニルアクリレート=20g、ラウリルアクリレート=17.5g、グリシジルメタクリレート=2.5g、純水=145g、トリプロピレングリコール=15g、ソルビタンモノオレエート=1.5g、ポリオキシエチレン(EO:18)2級アルキル(C12-14)エーテル=2g、ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド=1.5gを入れ、攪拌下に60℃で15分間、超音波で乳化分散させた。オートクレーブ内を窒素置換後、塩化ビニルを10g圧入で仕込み、2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩=0.5gを添加し、60℃で3時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。更に純水で固体分濃度を30%に調整した。生成重合体の単量体組成は、単量体仕込み組成にほぼ一致した。

10

【0095】

比較製造例1

500mLオートクレーブにラウリルアクリレート=50g、純水=145g、トリプロピレングリコール=15g、ソルビタンモノオレエート=1.5g、ポリオキシエチレン(EO:18)2級アルキル(C12-14)エーテル=2g、ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド=1.5gを入れ、攪拌下に60℃で15分間、超音波で乳化分散させた。オートクレーブ内を窒素置換後、2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩=0.5gを添加し、60℃で3時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。更に純水で固体分濃度を30%に調整した。生成重合体の単量体組成は、単量体仕込み組成にほぼ一致した。

20

【0096】

比較製造例2

500mLオートクレーブにセチルアクリレート=50g、純水=145g、トリプロピレングリコール=15g、ソルビタンモノオレエート=1.5g、ポリオキシエチレン(EO:18)2級アルキル(C12-14)エーテル=2g、ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド=1.5gを入れ、攪拌下に60℃で15分間、超音波で乳化分散させた。オートクレーブ内を窒素置換後、2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩=0.5gを添加し、60℃で3時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。更に純水で固体分濃度を30%に調整した。生成重合体の単量体組成は、単量体仕込み組成にほぼ一致した。

30

【0097】

比較製造例3

500mLオートクレーブにステアリルアクリレート=15g、ラウリルアクリレート=35g、純水=145g、トリプロピレングリコール=15g、ソルビタンモノオレエート=1.5g、ポリオキシエチレン(EO:18)2級アルキル(C12-14)エーテル=2g、ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド=1.5gを入れ、攪拌下に60℃で15分間、超音波で乳化分散させた。オートクレーブ内を窒素置換後、2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩=0.5gを添加し、60℃で3時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。更に純水で固体分濃度を30%に調整した。生成重合体の単量体組成は、単量体仕込み組成にほぼ一致した。

40

【0098】

比較製造例4

500mLオートクレーブにステアリルアクリレート=50g、純水=145g、トリプロピレングリコール=15g、ソルビタンモノオレエート=2g、ポリオキシエチレン(EO:18)ステアリルエーテル=2g、ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド=1gを入れ、攪拌下に60℃で15分間、超音波で乳化分散させた。オートクレーブ内を窒素置換後、2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩=0.5gを添加し、60℃で3時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。更に純水で固体分濃度を30%に調整した。生成重合体の単量体組成は、単量体仕込み組成にほぼ一致した。

50

【0099】

比較製造例5

500mLオートクレーブにステアリルアクリレート=50g、純水=145g、トリプロピレングリコール=15g、アセチレングリコールポリオキシエチレン付加物=0.25g、ポリオキシエチレン(E O : 18)ラウリルエーテル=3g、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド=0.75gを入れ、攪拌下に60℃で15分間、超音波で乳化分散させた。オートクレーブ内を窒素置換後、2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩=0.5gを添加し、60℃で3時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。更に純水で固体分濃度を30%に調整した。生成重合体の単量体組成は、単量体仕込み組成にほぼ一致した。

【0100】

比較製造例6

500mLオートクレーブにステアリルアクリレート=35g、グリシジルメタクリレート=2.5g、純水=145g、トリプロピレングリコール=15g、ソルビタンモノオレエート=2g、ポリオキシエチレン(E O : 18)ステアリルエーテル=2g、ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド=1gを入れ、攪拌下に60℃で15分間、超音波で乳化分散させた。オートクレーブ内を窒素置換後、塩化ビニルを12.5g圧入で仕込み、2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩=0.5gを添加し、60℃で3時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。更に純水で固体分濃度を30%に調整した。生成重合体の単量体組成は、単量体仕込み組成にほぼ一致した。

【0101】

比較製造例7

500mLオートクレーブにステアリルアクリレート=35g、グリシジルメタクリレート=2.5g、純水=145g、トリプロピレングリコール=15g、アセチレングリコールポリオキシエチレン付加物=0.25g、ポリオキシエチレン(E O : 18)ラウリルエーテル=3g、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド=0.75gを入れ、攪拌下に60℃で15分間、超音波で乳化分散させた。オートクレーブ内を窒素置換後、塩化ビニルを12.5g圧入で仕込み、2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩=0.5gを添加し、60℃で3時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。更に純水で固体分濃度を30%に調整した。生成重合体の単量体組成は、単量体仕込み組成にほぼ一致した。

【0102】

製造例および比較製造例における使用原料を表1に示す。

【0103】

参考例1(フッ素系撥剤の製造)

500mL反応フラスコに $\text{CF}_3\text{CF}_2 - (\text{CF}_2\text{CF}_2)_n - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$ (n=2.0) 14.9g、ステアリルアクリレート43,46g、純水110g、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル18.62g、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム3.08g、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム0.87g、ポリオキシエチレンラウリルエーテル(E O : 18。E Oはエチレンオキシドユニット数を表す)2.1g、ポリオキシエチレンイソトリデシルエーテル(E O : 3)0.65gを入れ、攪拌下に60℃で15分間、超音波で乳化分散させた。反応フラスコ内を窒素置換後、ラウリルメルカプタン0.62g、2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩0.31g及び水9gの溶液を添加し、60℃で5時間反応させ、重合体の水性分散液(フッ素系撥剤)を得た。重合体の組成は、仕込みモノマーの組成にほぼ一致した。

【0104】

実施例1

製造例1において製造した水性液体50gを水道水により希釈して、試験液(1000g)を調製した。布(510mm×205mm)をこの試験液に浸し、マングルに通し、160℃で2分間、ピンセンターで処理した。布として、PETタフタ布、ナイロンタフタ布、および綿ツイル布を用いた。夫々の布を未洗濯および洗濯5回に分けて、シャワー撥水性試験(洗濯耐久性試

10

20

30

40

50

験)を実施した。風合い試験、機械的安定性試験については、未洗濯の布にて実施した。結果を表2に示す。

【0105】

実施例2~9および比較例1~5

実施例1と同様に処理した後に、シャワー撥水性試験(洗濯耐久性試験)、風合い試験、機械的安定性試験を実施した。結果を表2に示す。

【0106】

実施例10~15および比較例6~7

各製造例で製造された水性液体50gとMDI系のブロックドイソシアネート(固体分濃度20%)10gを水道水により希釈して、試験液(1000g)を調製した。後は実施例1と同様に処理し、シャワー撥水性試験(洗濯耐久性試験)、機械的安定性試験、剥離強度試験を行った。結果を表2に示す。

【0107】

実施例16

製造例1において製造した水性液体25gと参考例1で製造したフッ素系撥剤25gを水道水により希釈して、試験液(1000g)を調製した。後は実施例1と同様に処理し、シャワー撥水性試験(洗濯耐久性試験)、風合い、機械的安定性試験を実施した。結果を表1に示す。

【0108】

実施例17

製造例10において製造した水性液体25gと参考例1で製造したフッ素系撥剤25gとMDI系のブロックドイソシアネート(固体分濃度20%)10gを水道水により希釈して、試験液(1000g)を調製した。後は実施例1と同様に処理し、シャワー撥水性試験(洗濯耐久性試験)、機械的安定性試験、剥離強度試験、洗濯耐久性試験を行った。結果を表1に示す。

【0109】

10

20

【表1】

		製造例												比較製造例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	1	2	3	4	5	6	
モノマー	ステアリルアクリレート ヘヘニルアクリレート ヘヘニルメタクリレート テカリルアクリレート セチルアクリレート 塗化ビニル 塗化ビニリデン グリジジルメタクリレート ヒドロキシエチルメタクリレート	100	100	100	95	95	40	40	20	70	35	60	70	40	40	100	100	100	100	100	70	70	
乳化剤	乳化剤1 乳化剤2 乳化剤3 乳化剤4 乳化剤5															●	●	●	●	●	●	●	
物性	セ-1電位 動的表面張力	40	44	37	40	43	42	44	44	41	47	43	45	49	48	42	42	40	26	37	29	38	
		49	44	52	47	47	45	47	47	45	51	50	53	51	49	48	51	51	48	47	58	44	61

注)

10

20

30

40

50

乳化剤1：ソルビタンモノオレエート/ポリオキシエチレン(EO:18)2級アルキル(C12-14)エーテル/ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド=3/4/3(重量比)

乳化剤2：アセチレングリコールポリオキシエチレン付加物/ポリオキシエチレン(EO:18)イソトリデシルエーテル/ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド=2/4/4(重量比)

乳化剤3：アセチレングリコールポリオキシエチレン付加物/ポリオキシエチレン(EO:18)ラウリルエーテル/オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド=2/5.8/2.2(重量比)

乳化剤4：ソルビタンモノオレエート/ポリオキシエチレン(EO:18)ステアリルエーテル/ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド=4/4/2(重量比) 10

乳化剤5：アセチレングリコールポリオキシエチレン付加物/ポリオキシエチレン(EO:18)ラウリルエーテル/オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド=0.5/6/1.5(重量比)

【0110】

【表2】

処方	評価	実施例														比較例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	1	2	3	4	5	6	7
非フッ素系燃剤 ブッ素系燃剤																									
ポリエスチル	初期	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	50	90	80+	100	100	100	100
	HL5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100-	90+	90+	90+	90+	90+	90+	-	-	-	-	-	80	80+	
	HL20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90	90	90-	90-	90-	90-	-	-	-	-	-	-	70	70+	
ナイロン	初期	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	-	-	-	-	-	-	-	
	HL5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	80+	80+	80+	80+	80+	80+	80+	-	-	-	-	-	-	-	
	HL20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	80	80	80	80	80	80	80	-	-	-	-	-	-	-	
コットン	初期	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	50	80	80+	100	90	100	100
	HL5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90	90	90	90	90	90	90	-	-	-	-	-	-	-	
	HL20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	80	80	80	80	80	80	80	-	-	-	-	-	-	-	
風合い 機械的安定性 耐熱強度	3.8	3.8	4.2	3.8	3.8	4	4.6	4.4	4.8	-	-	-	-	-	-	-	4	-	3.8	3.8	4	3.2	3.2	-	
	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-	-	-	-	○	○	

【産業上の利用可能性】

【0111】

本発明の処理剤は、繊維製品およびメーソンリーなどの基材に対して好適に使用でき、基材に優れた撥水撥油性を付与する。

【0112】

本発明の別の態様は次のとおりである。

<1>

(1) (a) 重合体に対して40重量%以上の、式：



[式中、 $A^{1\ 1}$ は、水素原子またはメチル基であり、

$A^{1\ 2}$ は、炭素数18～30の直鎖または分岐の脂肪族炭化水素基である。]

10

で示される長鎖(メタ)アクリレートエステル単量体から誘導された繰り返し単位を有する重合体、

(2) ノニオン性界面活性剤およびカチオン性界面活性剤を含み、カチオン性界面活性剤の量が15重量%以上である界面活性剤、ならびに

(3) 水を含む液状媒体

を含む水系エマルション処理剤。

<2>

重合体(1)が、さらに

(b) 式：



20

[式中、 $A^{2\ 1}$ は、水素原子またはメチル基であり、

$A^{2\ 2}$ は、炭素数18未満の直鎖または分岐の脂肪族炭化水素基である。]

で示される短鎖(メタ)アクリレートエステル単量体から誘導された繰り返し単位を有する<1>に記載の水系エマルション処理剤。

【0113】

<3>

重合体(1)が、さらに

(c) 非フッ素架橋性単量体から誘導された繰り返し単位

を有する<1>または<2>に記載の水系エマルション処理剤。

<4>

30

非フッ素架橋性単量体(c)が、少なくとも2つのエチレン性不飽和二重結合を有する化合物、あるいは少なくとも1つのエチレン性不飽和二重結合および少なくとも1つの反応性基を有する化合物である<3>に記載の水系エマルション処理剤。

<5>

重合体(1)が、

(d) ハロゲン化オレフィン単量体から誘導された繰り返し単位

を有する<1>～<4>のいずれかに記載の水系エマルション処理剤。

<6>

重合体(1)が、

(d) ハロゲン化オレフィン単量体から誘導された繰り返し単位

を有しない<1>～<4>のいずれかに記載の水系エマルション処理剤。

40

【0114】

<7>

ハロゲン化オレフィン単量体(d)が塩化ビニルおよび塩化ビニリデンからなる群から選択された少なくとも1種である<5>または<6>に記載の水系エマルション処理剤。

<8>

重合体(1)が、単量体のホモポリマーが50以上ガラス転移点を有する(メタ)アクリレート単量体および環状炭化水素基を有する(メタ)アクリレート単量体の両方を含まない<1>～<7>のいずれかに記載の水系エマルション処理剤。

<9>

50

重合体(1)がフッ素原子を含まない<1>～<8>のいずれかに記載の水系エマルション処理剤。

【0115】

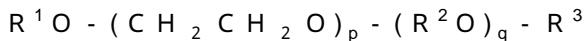
<10>

重合体(1)において、繰り返し単位(a)100重量部に対して、
繰り返し単位(b)の量が0～150重量部、
繰り返し単位(c)の量が0～50重量部、
繰り返し単位(d)の量が0～100重量部
である<1>～<9>のいずれかに記載の水系エマルション処理剤。

<11>

10

ノニオン性界面活性剤が、式：



[式中、R¹は炭素数1～22のアルキル基または炭素数2～22のアルケニル基またはアシル基、R²のそれぞれは、独立的に同一または異なって、炭素数3以上(例えば、3～10)のアルキレン基であり、R³は水素原子、炭素数1～22のアルキル基または炭素数2～22のアルケニル基、pは2以上の数、qは0または1以上の数である。]

で示される化合物である<1>～<10>のいずれかに記載の水系エマルション処理剤。

【0116】

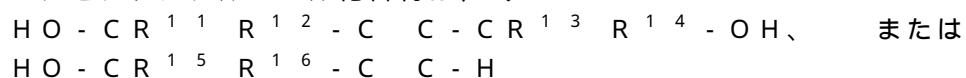
<12>

20

ノニオン性界面活性剤が、アセチレンアルコール、およびアセチレンアルコールのオキシエチレン付加物からなる群から選択されたアセチレンアルコール化合物である<1>～<10>のいずれかに記載の水系エマルション処理剤。

<13>

アセチレンアルコール化合物は、式：



[式中、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶のそれぞれは、独立的に同一または異なって、水素原子または炭素数1～30のアルキル基である。]

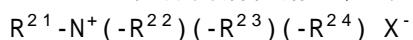
で示される化合物である<12>に記載の水系エマルション処理剤。

【0117】

30

<14>

カチオン性界面活性剤が、式：



[式中、R²¹、R²²、R²³およびR²⁴のそれぞれは、独立的に同一または異なって、炭素数1～30の炭化水素基、

Xはアニオン性基である。]

で示される化合物である<1>～<13>のいずれかに記載の水系エマルション処理剤。

<15>

繊維処理剤が含フッ素重合体をさらに含有する<1>～<14>のいずれかに記載の水系エマルション処理剤。

40

<16>

水系エマルションのゼータ電位が+30mV以上である<1>～<15>のいずれかに記載の水系エマルション処理剤。

<17>

水系エマルションの動的表面張力が55mN/m以下である<1>～<16>のいずれかに記載の水系エマルション処理剤。

【0118】

<18>

繊維処理剤である<1>～<17>のいずれかに記載の水系エマルション処理剤。

<19>

50

撥水撥油剤または防汚剤である<1>～<18>のいずれかに記載の水系エマルション処理剤。

<20>

<1>～<19>のいずれかに記載の水系エマルション処理剤で纖維製品を処理することからなる、纖維製品を処理する方法。

<21>

<1>～<19>のいずれかに記載の水系エマルション処理剤によって処理された纖維製品。

フロントページの続き

(51) Int.CI.		F I
D 0 6 M	15/248 (2006.01)	D 0 6 M 13/463
D 0 6 M	15/263 (2006.01)	D 0 6 M 15/248
D 0 6 M	15/277 (2006.01)	D 0 6 M 15/263
D 0 6 M	15/53 (2006.01)	D 0 6 M 15/277
		D 0 6 M 15/53

(72)発明者 南 晋一

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

(72)発明者 原 良輔

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

(72)発明者 川部 留美

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

(72)発明者 山本 育男

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

審査官 小久保 敦規

(56)参考文献 特開2006-328624 (JP, A)

特表2007-505179 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.CI., DB名)

C 0 9 K	3 / 1 8
C 0 9 D	1 / 0 0 - 1 3 / 0 0
C 0 9 D	1 0 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
C 0 8 K	3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
C 0 8 L	1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
D 0 6 M	1 3 / 0 0 - 1 5 / 7 2