



(21) 申請案號：109123405

(22) 申請日：中華民國 109 (2020) 年 07 月 10 日

(51) Int. Cl. : C08F20/68 (2006.01)

C09K3/18 (2006.01)

D06M15/267 (2006.01)

(30) 優先權：2019/07/10 日本

2019-128203

(71) 申請人：日商大金工業股份有限公司 (日本) DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (JP)

日本

(72) 發明人：稻益礼奈 INAMASU, RENA (JP) ; 山本育男 YAMAMOTO, IKUO (JP) ; 高橋可奈子 TAKAHASHI, KANAKO (JP)

(74) 代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 36 頁

(54) 名稱

撥水性聚合物及撥水劑組成物

(57) 摘要

本揭示提供一種賦予優良的撥水性且不具有氟原子之撥水性聚合物。該撥水性聚合物係具有(a)由碳數 7 至 40 的長鏈烷基及磺醯胺基之丙烯酸單體所衍生的重複單元、且不含氟之聚合物。單體(a)較佳為式： $\text{CH}_2=\text{CA}^1-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^1-\text{A}^2-\text{R}^2$ 表示之化合物。式中， A^1 為氫原子、甲基、氯原子、溴原子或碘原子， A^2 為 $-\text{NH}-\text{SO}_2-$ 或 $-\text{SO}_2-\text{NH}-$ ， R^1 為碳數 1 至 5 的烴基， R^2 為碳數 7 至 40 的烴基。

The present disclosure provides a water-repellent polymer which provides excellent water repellency and does not have a fluorine atom. The water repellent polymer is a polymer which has (a) a repeating unit derived from an acrylic monomer having a long-chain alkyl group having 7 to 40 carbon atoms and a sulfonamide group, and does not have fluorine. The monomer (a) is preferably a compound represented by the formula: $\text{CH}_2 = \text{CA}^1-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^1-\text{A}^2-\text{R}^2$ [in the formula, A^1 is a hydrogen atom, a methyl group, a chlorine atom, a bromine atom or an iodine atom, A^2 is $-\text{NH}-\text{SO}_2-$ or $-\text{SO}_2-\text{NH}-$, R^1 is a hydrocarbon group having 1 to 5 carbon atoms, and R^2 is a hydrocarbon group having 7 to 40 carbon atoms].

【發明摘要】

【中文發明名稱】 撥水性聚合物及撥水劑組成物

【英文發明名稱】 WATER REPELLENT POLYMER AND WATER
REPELLENT COMPOSITION

【中文】

本揭示提供一種賦予優良的撥水性且不具有氟原子之撥水性聚合物。該撥水性聚合物係具有(a)由碳數 7 至 40 的長鏈烷基及磺醯胺基之丙烯酸單體所衍生的重複單元、且不含氟之聚合物。單體(a)較佳為式： $\text{CH}_2=\text{CA}^1-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^1-\text{A}^2-$ R^2 表示之化合物。式中， A^1 為氫原子、甲基、氯原子、溴原子或碘原子， A^2 為 $-\text{NH}-\text{SO}_2-$ 或 $-\text{SO}_2-\text{NH}-$ ， R^1 為碳數 1 至 5 的烴基， R^2 為碳數 7 至 40 的烴基。

【英文】

The present disclosure provides a water-repellent polymer which provides excellent water repellency and does not have a fluorine atom. The water repellent polymer is a polymer which has (a) a repeating unit derived from an acrylic monomer having a long-chain alkyl group having 7 to 40 carbon atoms and a sulfonamide group, and does not have fluorine. The monomer (a) is preferably a compound represented by the formula: $\text{CH}_2 = \text{CA}^1-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^1-\text{A}^2-\text{R}^2$ [in the formula, A^1 is a hydrogen atom, a methyl group, a chlorine atom, a bromine atom or an iodine atom, A^2 is $-\text{NH}-\text{SO}_2-$ or $-\text{SO}_2-\text{NH}-$, R^1 is a hydrocarbon group having 1 to 5 carbon atoms, and R^2 is a hydrocarbon group having 7 to 40 carbon atoms].

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

本案無圖式

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 撥水性聚合物及撥水劑組成物

【英文發明名稱】 WATER REPELLENT POLYMER AND WATER REPELLENT COMPOSITION

【技術領域】

【0001】 本揭示係有關撥水性聚合物及撥水劑組成物。

【先前技術】

【0002】 過去已知含有氟化合物而成的含氟撥水撥油劑。若以此撥水撥油劑對纖維製品等基材進行處理，可呈現良好的撥水撥油性。

【0003】 依近來的研究結果[EPA 報告 “PRELIMINARY RISK ASSESSMENT OF THE DEVELOPMENTAL TOXICITY ASSOCIATED WITH EXPOSURE TO PERFLUOROOCTANOIC ACID AND ITS SALTS” (<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoara.pdf>)]等可知屬於長鏈氟烷基化合物的一種之 PFOA(全氟辛酸)係有對環境造成負荷之虞，而 EPA(美國環境保護署)於 2003 年 4 月 14 日宣布加強針對 PFOA 的科學調查。

【0004】 另一方面，聯邦公報(Federal Register)(FR Vol.68, No.73/April 16, 2003[FRL-2303-8], <http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoafr.pdf>)和美國國家環境保護署環境新聞發布(EPA Environmental News FOR RELEASE): 2003.4.14(一), 美國國家環境保護署加強針對化學加工助劑的科學調查(EPA INTENSIFIES SCIENTIFIC INVESTIGATION OF A CHEMICAL PROCESSING AID)(<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoaprs.pdf>)和美國國家環境保護署之污染預防與毒

性物質管制辦公室資料概覽(EPA OPPT FACT SHEET)2003.4.14. (<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoafacts.pdf>)係公布短鏈聚合物(telomer)會由於分解或代謝而產生 PFOA(短鏈聚合物係意指長鏈氟烷基)。此外，還公布短鏈聚合物係被使用於賦有撥水撥油性、防污性的泡沫滅火劑、保養產品、清潔產品、地毯、紡織品、紙、皮革等多種製品中。含氟化合物有蓄積於環境中之疑慮。

【0005】 在日本特開平 6-200073 號公報(專利文獻 1)中，係揭示能夠藉由包含具有氟烷基及磺醯胺基的胺基醇之組成物來賦予撥水性。

【0006】 已有提議為不使用含氟烷基的單體之撥水劑。

在日本特開 2006-328624 號公報(專利文獻 2)中，係揭示一種由包含酯部分的碳數為 12 以上之(甲基)丙烯酸酯作為單體單元的非氟系聚合物所成之撥水劑，其中，相對於構成非氟系聚合物的單體單元之總量，(甲基)丙烯酸酯的構成比例為 80 至 100 質量%。

【0007】 在日本特開 2016-040380 號公報(專利文獻 3)中，係揭示一種屬於水系乳液之表面處理劑，其中包含：具有由長鏈(甲基)丙烯酸酯單體所衍生之重複單元的非氟聚合物、含有非離子性界面活性劑及陽離子性界面活性劑這兩者之界面活性劑、以及水之。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】

[專利文獻 1]日本特開平 6-200073 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2006-328624 號公報

[專利文獻 3]日本特開 2016-040380 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的課題]

【0009】 本揭示之目的在於提供一種能夠賦予優良的撥水性且不具有氟原子之撥水性聚合物。

[解決課題之手段]

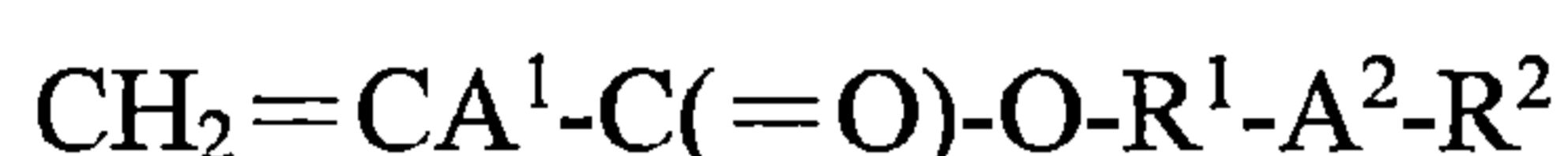
【0010】 本揭示係關於不具有氟原子的聚合物，亦即，係關於非氟聚合物。如此之聚合物可使用作為撥水劑的有效成分。

如此之聚合物可形成撥水劑組成物。

【0011】 本揭示的較佳型態係如下述。

[1]一種撥水性聚合物，係具有(a)由具有碳數 7 至 40 的長鏈烷基及磺醯胺基的丙烯酸單體所衍生之重複單元，且不含氟原子。

【0012】 [2]如[1]所述之撥水性聚合物，其中，含有磺醯胺基的丙烯酸單體(a)為下式表示之化合物，



[式中，

A^1 為氫原子、甲基、氯原子、溴原子或碘原子，

A^2 為-NH-SO₂-或-SO₂-NH-，

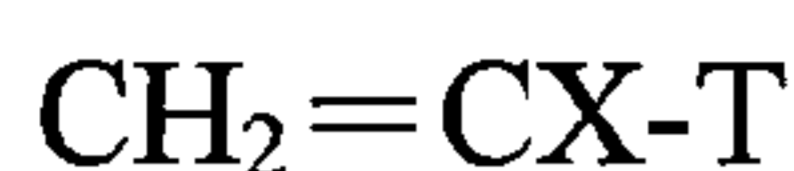
R^1 為碳數 1 至 5 的烴基，

R^2 為碳數 7 至 40 的烴基]。

【0013】 [3]如[1]或[2]所述之撥水性聚合物，其中，相對於撥水性聚合物，含有磺醯胺基的丙烯酸單體(a)之量為 2 至 100 重量%。

[4]如[1]至[3]中任一項所述之撥水性聚合物，該撥水性聚合物更具有由含有磺醯胺基的丙烯酸單體(a)以外之聚合性單體所衍生的重複單元，

該單體(a)以外的聚合性單體為下式表示之化合物，



[式中，X 為氫原子、甲基、氯原子、溴原子或碘原子，

T 係氫原子、氯原子、溴原子、碘原子、碳數 1 至 40 的鏈狀或環狀之烴基、或具有酯鍵的鏈狀或環狀之碳數 2 至 41 的有機基]。

【0014】 [5]如[4]所述之撥水性聚合物，其中，含有磺醯胺基的丙烯酸單體(a)以外之聚合性單體為選自由

(b)(甲基)丙烯酸酯單體、

(c)非氟交聯性單體、及

(d)鹵化烯烴

所組成群組中的至少 1 種。

[6]如[5]所述之撥水性聚合物，其中，(甲基)丙烯酸酯單體(b)為選自由

(b1)具有脂肪族烴基的(甲基)丙烯酸酯單體、及

(b2)具有環狀烴基的(甲基)丙烯酸酯單體

所組成群組中的至少 1 種。

【0015】 [7]如[5]所述之撥水性聚合物，其中，非氟交聯性單體(c)為具有至少 2 個乙烯性不飽和雙鍵的化合物、或具有至少 1 個乙烯性不飽和雙鍵及至少 1 個反應性基的化合物。

[8]如[5]所述之撥水性聚合物，其中，鹵化烯烴單體(d)為選自由氯乙烯及偏二氯乙烯所組成群組中的至少 1 種。

[9]如[5]至[8]中任一項所述之撥水性聚合物，其中，該撥水性聚合物中，相對於重複單元(a)100 重量份，重複單元(b)之量為 0 至 200 重量份，重複單元(c)之量為 0 至 50 重量份，重複單元(d)之量為 0 至 100 重量份。

【0016】 [10]一種撥水劑組成物，係含有：

- (1)[1]至[9]中任一項所述之撥水性聚合物、及
- (2)液狀介質。

[11]如[10]所述之撥水劑組成物，其中，液狀介質(2)為水、有機溶劑、或水和有機溶劑的混合物。

[12]如[10]或[11]所述之撥水劑組成物，其為外部處理劑或內部處理劑。

【0017】 [13]一種處理基材的方法，係包括將[10]至[12]中任一項所述之撥水劑組成物施用於基材而使撥水性聚合物附著於基材之步驟。

[14]一種纖維製品，係附著有[1]至[9]中任一項所述之撥水性聚合物。

[發明之效果]

【0018】 根據本揭示，可得到能夠賦予纖維製品等基材優良的撥水性之撥水性聚合物。例如，噴霧撥水性及 Bundesmann 撥水性為優良。

即使對於以一般撥水劑難以賦予撥水性之棉基材，本揭示之撥水性聚合物也可賦予其優異的撥水性。

【實施方式】

【0019】 撥水性聚合物係具有由具有碳數 7 至 40 或 7 至 30 的長鏈烷基及磺醯胺基之丙烯酸單體所衍生的重複單元，且不含氟之聚合物。

撥水劑組成物係含有(1)撥水性聚合物及(2)液狀介質而成者。撥水劑組成物也可更含有(3)界面活性劑。

【0020】 (1)撥水性聚合物(或「聚合物」)

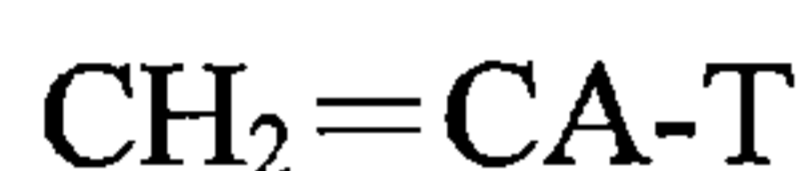
撥水性聚合物係不具有氟原子的非氟聚合物。

撥水性聚合物通常具有(a)由含有磺醯胺基的丙烯酸單體所衍生之重複單元。

撥水性聚合物可更具有由含有磺醯胺基的丙烯酸單體(a)以外之非氟聚合性單體所衍生的重複單元。

【0021】 單體(a)以外的非氟聚合性單體可為非氟非交聯性單體或非氟交聯性單體。

非氟非交聯性單體為下式表示的化合物，



[式中，A 為氫原子、甲基或氟原子以外的鹵素原子(例如：氯原子、溴原子及碘原子)，T 為氫原子、氟原子以外的鹵素原子(例如：氯原子、溴原子及碘原子)、碳數 1 至 40 的鏈狀或環狀之烴基、或具有酯鍵的鏈狀或環狀之碳數 2 至 41 的有機基]。

【0022】 碳數 1 至 40 的鏈狀或環狀之烴基的例子為：碳數 1 至 40 的直鏈或分枝之飽和或不飽和(例如乙烯性不飽和)的脂肪族烴基、碳數 4 至 40 的飽和或不飽和(例如乙烯性不飽和)的環狀脂肪族基、碳數 6 至 40 的芳香族烴基、碳數 7 至 40 的芳香脂肪族烴基。

【0023】 具有酯鍵的鏈狀或環狀之碳數 2 至 41 的有機基之例為：-C(=O)-O-Q 及 -O-C(=O)-Q[此處，Q 為碳數 1 至 40 的直鏈或分枝之飽和或不飽和(例如

乙烯性不飽和)的脂肪族烴基、碳數 4 至 40 的飽和或不飽和(例如乙烯性不飽和)的環狀脂肪族烴基、碳數 6 至 40 的芳香族烴基、碳數 7 至 40 的芳香脂肪族烴基]。

【0024】 非氟交聯性單體係如後述說明。

【0025】 單體(a)以外的非氟聚合性單體之例子係如下述。

(b)(甲基)丙烯酸酯單體、

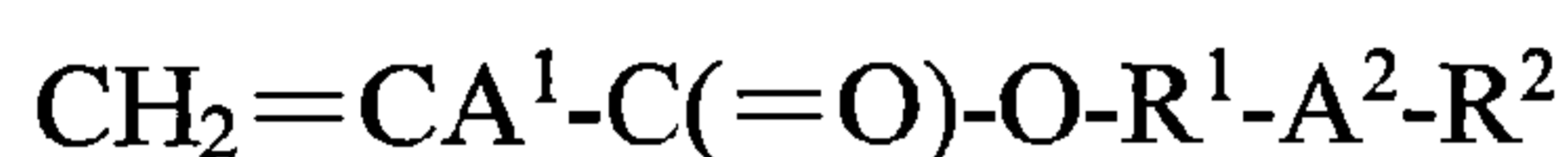
(c)非氟交聯性單體、及

(d)鹵化烯烴單體。

撥水性聚合物係不具有氟原子。亦即，撥水性聚合物係非氟聚合物，構成撥水性聚合物的所有單體為非氟單體。

【0026】 (a)含有磺醯胺基的單體

含有磺醯胺基的單體(a)係以下式表示的化合物為較佳：



[式中，

A^1 為氫原子、甲基、氯原子、溴原子或碘原子，

A^2 為 $-\text{NH}-\text{SO}_2-$ 或 $-\text{SO}_2-\text{NH}-$ ，

R^1 為碳數 1 至 5 的烴基，

R^2 為碳數 7 至 40 的烴基]。

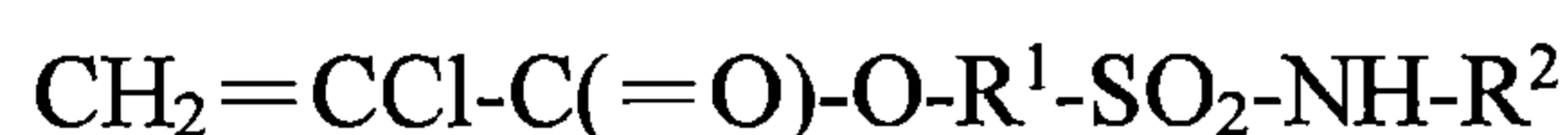
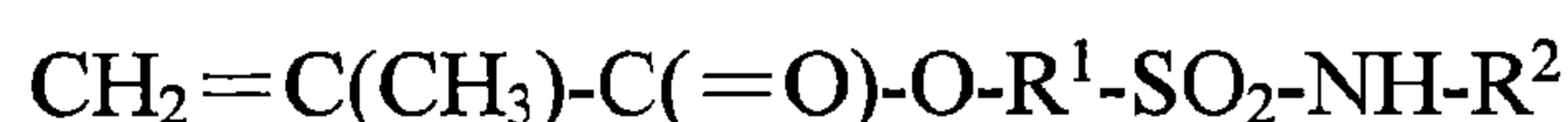
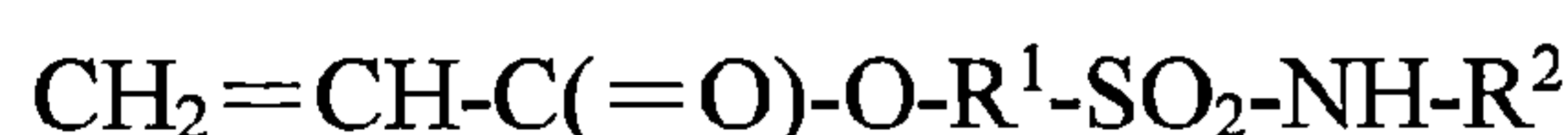
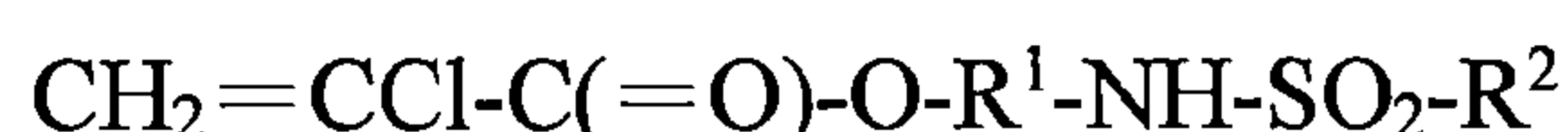
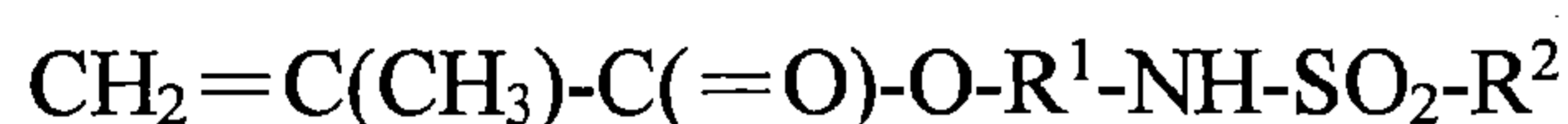
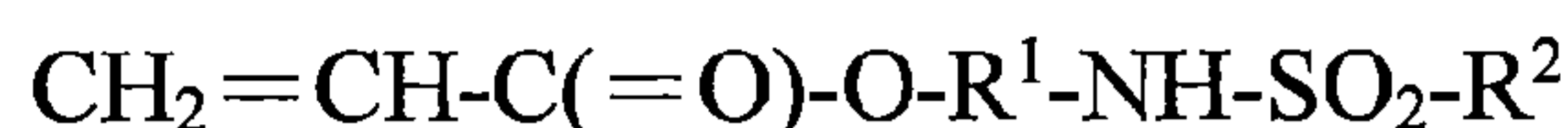
【0027】 A^1 為氫原子、甲基、氯原子、溴原子或碘原子。 A^1 係以氫原子、甲基或氯原子為較佳。

【0028】 A^2 為 $-\text{NH}-\text{SO}_2-$ 或 $-\text{SO}_2-\text{NH}-$ ，惟 A^2 係以 $-\text{NH}-\text{SO}_2-$ 為較佳。

【0029】 R^2 為 2 價之碳數 1 至 5 的烴基。烴基可為直鏈狀或分枝狀。烴基為飽和的脂肪族烴基，例如可為伸烷基。烴基的碳數為 2 至 4，並以 2 為特佳。 R^1 的具體例並無限制，而有 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

【0030】 R^2 為碳數 7 至 40 或 7 至 30 的 1 價之烴基。烴基係以直鏈狀或分枝狀的烴基為較佳。烴基尤宜為直鏈狀的烴基。烴基係脂肪族烴基，由以係飽和的脂肪族烴基為佳，以烷基為特佳。烴基較短時，側鏈之間的結晶性會降低，而撥水性能也會變低。此外，當烴基太長時，於聚合之際可能會產生單體的溶解度降低、乳化的不穩定等問題。就此等狀況而言，烴基的碳數較佳為 12 至 30，例如 16 至 26，並以 18 至 22 為特佳。

【0031】 就含有磺醯胺基的丙烯酸單體(a)之具體例而言，係可列舉：



[式中， R^1 為碳數 1 至 5 的烴基， R^2 為碳數 7 至 40 的烴基]。

【0032】 (b)(甲基)丙烯酸酯單體

撥水性聚合物也可以具有由其他的(甲基)丙烯酸酯單體所衍生之重複單元。

其他的(甲基)丙烯酸酯單體之例子係如下述。

(b1)具有脂肪族烴基的(甲基)丙烯酸酯單體、及

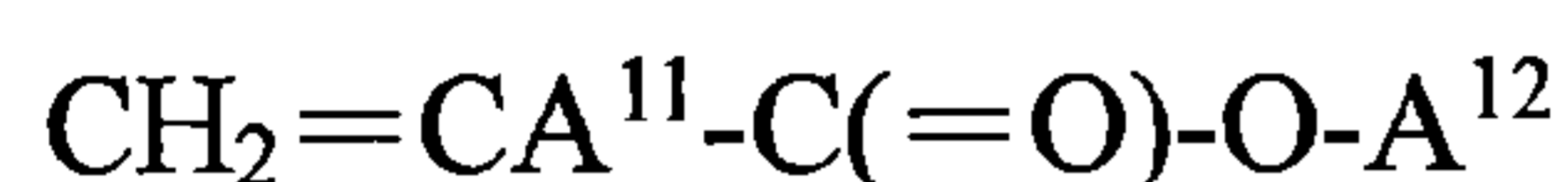
(b2)具有環狀烴基的(甲基)丙烯酸酯單體。

撥水性聚合物可具有選自由單體(b1)及單體(b2)所組成群組中的至少 1 種之單體所衍生的重複單元。

【0033】 (b1)具有脂肪族烴基的(甲基)丙烯酸酯單體

撥水性聚合物可具有由含有脂肪族烴基的(甲基)丙烯酸酯單體所衍生之重複單元。含有脂肪族烴基的(甲基)丙烯酸酯單體係以脂肪族烴基形成醇殘基的(甲基)丙烯酸酯(亦即，丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯)為較佳。脂肪族烴基係以直鏈或分枝的烴基為較佳。脂肪族烴基係以不具有環狀的烴基為較佳。

含有脂肪族烴基的(甲基)丙烯酸酯單體之較佳例子為下式表示之化合物，



[式中， A^{11} 為氫原子、甲基、氯原子、溴原子、碘原子、碳數 2 至 21 的直鏈狀或分枝狀之烷基、氰基、取代或非取代的苯甲基、或是取代或非取代的苯基，

A^{12} 為碳數 1 至 40 的直鏈狀或分枝狀之脂肪族烴基]。

【0034】 含有脂肪族烴基的(甲基)丙烯酸酯單體係不含氟原子。

A^{11} 係以氫原子、甲基或氯原子為較佳，以氫原子或甲基為特佳。

A^{12} 係直鏈狀或分枝狀的烴基。直鏈狀或分枝狀的烴基尤宜為直鏈狀的烴基。直鏈狀或分枝狀的烴基之碳數為 1 至 40，例如為 10 至 40，以 18 至 40 為較佳。直鏈狀或分枝狀的烴基係以碳數 18 至 28 為較佳，以 18 或 22 為特佳，通常是以飽和的脂肪族烴基為佳，以烷基為特佳。

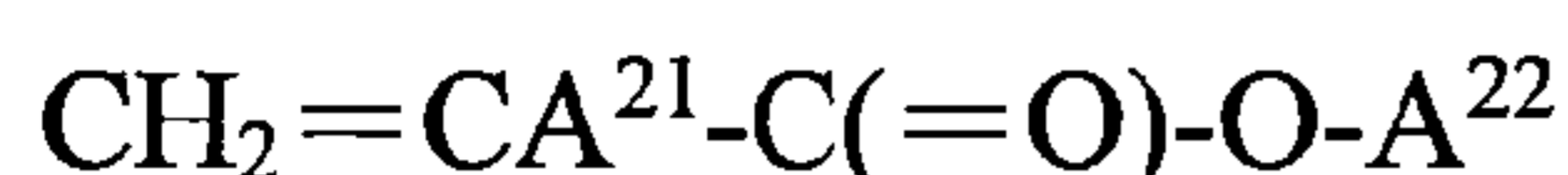
含有脂肪族烴基的(甲基)丙烯酸酯單體之具體例可列舉：(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸十六酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸二十二酯。

藉由含有脂肪族烴基的(甲基)丙烯酸酯之存在，質感會變得更加柔軟。

【0035】 (b2)具有環狀烴基的(甲基)丙烯酸酯單體

撥水性聚合物亦可具有由含有環狀烴基的(甲基)丙烯酸酯單體所衍生之重複單元。

含有環狀烴基的(甲基)丙烯酸酯單體係以下式表示之化合物為較佳：



[式中， A^{21} 為氫原子、甲基、氯原子、溴原子、碘原子、碳數 2 至 21 的直鏈狀或分枝狀之烷基、氰基、取代或非取代的苯甲基、或是取代或非取代的苯基， A^{22} 係含有碳數 4 至 40 的環狀烴之基]。

含有環狀烴基的(甲基)丙烯酸酯單體係以其均聚物之熔點高(例如為 50°C 以上，尤其是 80°C 以上)的單體為佳。

【0036】 含有環狀烴基的(甲基)丙烯酸酯單體係不含氟原子。

【0037】 A^{21} 之例子有：氫原子、甲基、氯原子、溴原子、碘原子、氰。 A^{21} 係以氫原子、甲基、氯原子為較佳，例如以氯原子為較佳。

A^{22} 係可具有鏈狀基(例如直鏈狀或分枝的烴基)之環狀烴基。環狀烴基可列舉飽和或不飽和的單環基、多環基、橋環基等。環狀烴基係以飽和為較佳。環狀烴基的碳數係 4 至 40，以 6 至 20 為較佳。環狀烴基可列舉：碳數 4 至 20 的(尤其是碳數 5 至 12)的環狀脂肪族基、碳數 6 至 20 的芳香族基、碳數 7 至 20 的芳香脂肪族基。環狀烴基的碳數為 15 以下，例如以 12 以下為特佳。環狀烴基係以飽和的環狀脂肪族基為較佳。環狀烴基的具體例有：環己基、第三丁基環己基、異冰片基、二環戊基、二環戊二烯基。

【0038】 含有環狀烴基的(甲基)丙烯酸酯單體之具體例可列舉：丙烯酸環己酯、丙烯酸第三丁基環己酯、丙烯酸苯甲酯、丙烯酸異冰片酯、丙烯酸二環戊

酯、丙烯酸二環戊烯酯；及甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸第三丁基環己酯、甲基丙烯酸苯甲酯、甲基丙烯酸異冰片酯、甲基丙烯酸二環戊酯、甲基丙烯酸二環戊烯酯。

藉由含有環狀烴基的(甲基)丙烯酸酯單體之存在，能夠改良加工穩定性、提升撥水性。

【0039】 (c)非氟交聯性單體

撥水性聚合物亦可具有由非氟交聯性單體所衍生之重複單元。

非氟交聯性單體為不含氟原子的單體。非氟交聯性單體可為具有至少 2 個反應性基及/或乙烯性不飽和雙鍵(較佳為(甲基)丙烯酸酯基)且不含氟原子之化合物。非氟交聯性單體可為具有至少 2 個乙烯性不飽和雙鍵(較佳為(甲基)丙烯酸酯基)的化合物，或具有至少 1 個乙烯性不飽和雙鍵及至少 1 個反應性基的化合物。反應性基之例子有：羥基、環氧基、氯甲基、嵌段異氰酸酯基、胺基、羧基等。

【0040】 非氟交聯性單體可為具有反應性基之單(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸酯或單(甲基)丙烯醯胺。或者，非氟交聯性單體可為二(甲基)丙烯酸酯。

【0041】 非氟交聯性單體之 1 例為具有羥基的乙烯基單體。

非氟交聯性單體例如可例示出：二丙酮(甲基)丙烯醯胺、N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺、羥基乙基(甲基)丙烯醯胺、(甲基)丙烯酸羥基甲酯、(甲基)丙烯酸羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 2,3-二羥基丙酯、(甲基)丙烯酸 3-氯-2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸 2-乙醯乙醯氧基乙酯、丁二烯、異戊二烯、氯丁二烯、單氯乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸乙烯酯、縮水甘油基(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己

二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯等，但並不侷限於此等例示者。

【0042】 藉由非氟交聯性單體之存在，可提高撥水性聚合物所能賦予的洗滌耐久性。

【0043】 (d) 鹵化烯烴單體

撥水性聚合物可具有由鹵化烯烴單體所衍生之重複單元。

鹵化烯烴單體係不具有氟原子。

鹵化烯烴單體係以經 1 至 10 個氯原子、溴原子或碘原子取代的碳數 2 至 20 之烯烴為佳。鹵化烯烴單體係以碳數 2 至 20 的氯化烯烴為佳，尤以具有 1 至 5 個氯原子之碳數 2 至 5 的烯烴為特佳。鹵化烯烴的較佳具體例係鹵化乙烯，例如：氯乙烯、溴乙烯、碘乙烯；偏二鹵乙烯，例如：偏二氯乙烯、偏二溴乙烯、偏二碘乙烯。其中，氯乙烯因會提高撥水性(尤其撥水性的耐久性)而為較佳。

藉由鹵化烯烴單體所衍生的重複單元之存在，可提高撥水性聚合物所能賦予之洗滌耐久性。

【0044】 (e) 其他的單體

也可使用單體(a)至(d)以外的其他單體(e)，例如非氟交聯性單體。

就其他的單體之例子而言，係包含例如：乙烯、乙酸乙烯酯、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、聚乙二醇(甲基)丙烯酸甲氧酯、聚丙二醇(甲基)丙烯酸甲氧酯及乙烯烷醚，但其他的單體並不侷限於此等例子。

其他的單體(e)可不存在於撥水性聚合物中。

【0045】本說明書中，「(甲基)丙烯酸酯」係意指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，「(甲基)丙烯醯胺」係指丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺。

【0046】各個單體(a)至(e)可為單獨1種，亦可為2種以上的混合物。

【0047】相對於撥水性聚合物，單體(a)之量為2至100重量%。相對於撥水性聚合物，單體(a)之量的下限可為3重量%，例如可為5重量%，尤可為10重量%，又尤可為15重量%。或者，相對於撥水性聚合物，單體(a)之量的下限可為20重量%，例如可為25重量%，尤可為30重量%，又尤可為40重量%。相對於撥水性聚合物，單體(a)之量的上限可為95重量%，例如可為80重量%，或可為75重量%，或可為70重量%。

【0048】於撥水性聚合物中，相對於單體(a)100重量份，單體(b)之量可為0至2,000重量份，以0至200重量份為較佳，1至100重量份為更佳，例如為5至80重量份；

單體(c)之量可為0至50重量份，以1至10重量份為較佳，例如為2至8重量份；

單體(d)之量可為0至100重量份，以1至60重量份為較佳，例如為2至10重量份；

單體(e)之量可為0至100重量份，以1至30重量份為較佳，例如為2至10重量份。

【0049】撥水性聚合物中，相對於單體(a)100重量份，單體(b1)及單體(b2)的量可分別為0至150重量份，以1至100重量份為較佳，例如為2至50重量份。

或者，相對於撥水性聚合物，就單體(b)、單體(c)、單體(d)及單體(e)之量而言，(b)：(c)：(d)：(e)可為 0 至 80 重量%：0 至 10 重量%：0 至 40 重量%：0 至 20 重量%，例如可為 3 至 75 重量%：0.5 至 5 重量%：2 至 30 重量%：0 至 10 重量%，尤其可為 10 至 70 重量%：0.8 至 3 重量%：5 至 25 重量%：0 至 5 重量%。單體(e)之量可為 0 重量%。

【0050】撥水性聚合物的數量平均分子量(Mn)通常為 1,000 至 1,000,000，例如可為 5,000 至 500,000，尤其可為 3,000 至 200,000。撥水性聚合物的數量平均分子量(Mn)通常係藉由 GPC(凝膠滲透層析儀)測定。

【0051】撥水性聚合物可為無規聚合物或嵌段聚合物，惟以無規聚合物為較佳。

【0052】因為於撥水性聚合物的側鏈中存在磺醯胺間隔基，故撥水性聚合物的側鏈之結晶性高。

【0053】本揭示中，係使單體聚合而得到聚合物經分散或溶解於液狀介質的撥水劑組成物。

本揭示中使用的單體係如下述。

單體(a)、

單體(a)+(b)、

單體(a)+(b)+(c)、

單體(a)+(b)+(d)或

單體(a)+(b)+(c)+(d)。

除了上述單體，也可使用單體(e)。單體(b)可為單體(b1)及單體(b2)中之至少 1 種。

【0054】 (2)液狀介質

撥水劑組成物含有液狀介質(2)。液狀介質(2)為水、有機溶劑、或水和有機溶劑的混合物。

撥水劑組成物通常為溶液或分散液。溶液為聚合物溶解在有機溶劑中的溶液。分散液為聚合物分散在水性介質(水或水和有機溶劑的混合物)中的水性分散液。

有機溶劑之例子有：酯(例如碳數 2 至 30 的酯，具體而言有乙酸乙酯、乙酸丁酯)、酮(例如碳數 2 至 30 的酮，具體而言有甲基乙基酮、二異丁基酮)、醇(例如碳數 1 至 30 的醇，具體而言有異丙醇)、芳香族系溶劑(例如甲苯及二甲苯)、石油系溶劑(例如碳數 5 至 10 的烷，具體而言有石腦油(naphtha)、煤油)。

液狀介質可單獨為水、或是水和(水混和性)有機溶劑之混合物。相對於液狀介質，有機溶劑之量可為 30 重量%以下，例如可為 10 重量%以下(較佳為 0.1 重量%以上)。液狀介質較佳係單獨為水。

相對於撥水性聚合物 1 重量份，液狀介質之量可為 0.2 至 100 重量份，例如可為 0.5 至 50 重量份，尤其可為 1 至 20 重量份。

【0055】 (3)界面活性劑

撥水劑組成物為水性分散液時，係以含有界面活性劑(3)為較佳。

尤其是被處理物為纖維製品時，在撥水劑組成物中，界面活性劑(3)係以含有非離子性界面活性劑為較佳。此外，界面活性劑(3)係以含有選自陽離子性界面活性劑、陰離子性界面活性劑及兩性界面活性劑中的 1 種以上之界面活性劑為較佳。以將非離子性界面活性劑和陽離子性界面活性劑組合使用為較佳。

【0056】 (3-1)非離子性界面活性劑

非離子性界面活性劑之例子可列舉：醚、酯、酯醚、烷醇醯胺、多元醇及氧化胺。

醚之例子有具有氧基伸烷基(較佳為聚氧伸乙基)的化合物。

酯之例子有醇和脂肪酸之酯。醇之例子有 1 至 6 價(尤其 2 至 5 價)的碳數 1 至 50(尤其碳數 10 至 30)之醇(例如脂肪族醇)。脂肪酸之例子有碳數 2 至 50 的飽和或不飽和之脂肪酸，尤其是碳數 5 至 30 的飽和或不飽和之脂肪酸。

酯醚之例子係有在醇和脂肪酸之酯加成有環氧烷(alkylene oxide)(尤其是環氧乙烷)的化合物。醇之例子係有 1 至 6 價(尤其 2 至 5 價)的碳數 1 至 50(尤其是碳數 3 至 30)之醇(例如脂肪族醇)。脂肪酸之例子有：碳數 2 至 50 飽和或不飽和之脂肪酸，尤其是碳數 5 至 30 的飽和或不飽和之脂肪酸。

【0057】 烷醇醯胺之例子係由脂肪酸和烷醇胺所形成。烷醇醯胺可為單烷醇胺或二烷醇醯胺。脂肪酸之例子為碳數 2 至 50 的飽和或不飽和之脂肪酸，尤其是碳數 5 至 30 的飽和或不飽和之脂肪酸。烷醇胺可為具有 1 至 3 的胺基及 1 至 5 的羥基之碳數 2 至 50 的烷醇胺，尤其可為碳數 5 至 30 的烷醇胺。

多元醇可為 2 至 5 價的碳數 10 至 50 之醇。

氧化胺可為胺(二級胺或較佳為三級胺)的氧化物(例如碳數 5 至 50)。

【0058】 非離子性界面活性劑以具有氧基伸烷基(較佳為聚氧伸乙基)的非離子性界面活性劑為較佳。氧基伸烷基中的伸烷基之碳數係以 2 至 10 為佳。非離子性界面活性劑的分子中之氧基伸烷基的個數通常以 2 至 100 為佳。

非離子性界面活性劑係以選自醚、酯、酯醚、烷醇醯胺、多元醇及氧化胺所組成群組中的具有氧基伸烷基之非離子性界面活性劑為較佳。

非離子性界面活性劑可為單獨 1 種，也可為 2 種以上的混合物。

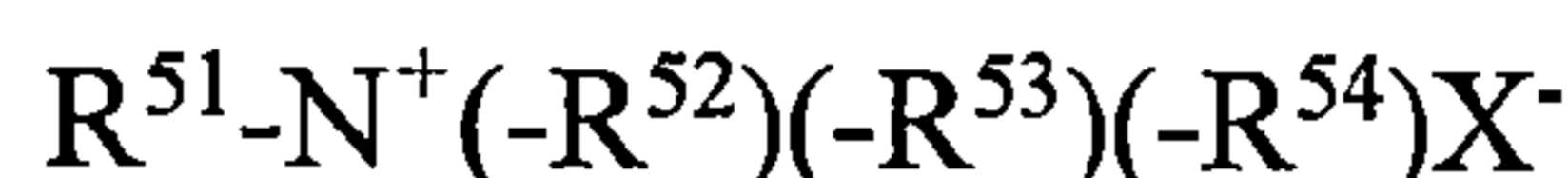
【0059】 (3-2)陽離子性界面活性劑

陽離子性界面活性劑係以不具有醯胺基的化合物為較佳。

【0060】 陽離子性界面活性劑可為胺鹽、四級銨鹽、氧乙烯加成型銨氧。

陽離子性界面活性劑的具體例雖無特別的限制，但可列舉：烷基胺鹽、胺基醇脂肪酸衍生物、多胺脂肪酸衍生物、咪唑啉等胺鹽型界面活性劑、烷基三甲基銨鹽、二烷基二甲基銨鹽、烷基二甲基苯甲基銨鹽、吡啶鹽、烷基異喹啉鹽、氯化本索寧(benzethonium chloride)等四級銨鹽型界面活性劑等。

【0061】 陽離子性界面活性劑的較佳例為下式的化合物，



[式中， R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 及 R^{54} 為碳數 1 至 30 的烴基，X 為陰離子性基]。

R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 及 R^{54} 的具體例為烷基(例如：甲基、丁基、硬脂基、棕櫚基)。

X 的具體例為鹵素(例如氯)、酸(例如：鹽酸、乙酸)。

陽離子性界面活性劑係以單烷基三甲基銨鹽(烷基的碳數 4 至 30)為特佳。

【0062】 陽離子性界面活性劑係以銨鹽為較佳。陽離子性界面活性劑可為下式表示的銨鹽，



[式中， R^1 為 C12 以上(例如 C₁₂至C₅₀)的直鏈狀及/或分枝狀之脂肪族(飽和及/或不飽和)基， R^2 為 H 或 C1 至 4 的烷基、苯甲基、聚氧伸乙基[氧伸乙基的個數係例如為 1(尤其為 2，又尤其為 3)至 50。](特佳為 CH₃、C₂H₅)，X 為鹵素原子(例如氯)、C₁ 至 C₄ 的脂肪酸鹽基，p 為 1 或 2，q 為 2 或 3，p+q=4]。R¹ 的碳數為 12 至 50，例如可為 12 至 30。

【0063】 陽離子性界面活性劑的具體例包含：十二基三甲基乙酸銨、三甲基十四基氯化銨、十六基三甲基溴化銨、三甲基十八基氯化銨、(十二基甲基苯甲基)三甲基氯化銨、苯甲基十二基二甲基化銨、甲基十二基二(羥基聚氧乙烯)氯化銨、苯甲基十二基二(羥基聚氧乙烯)氯化銨、N-[2-(二乙基胺基)乙基]油醯胺氯化銨。

【0064】 兩性界面活性劑可列舉：丙胺酸(alanine)類、咪唑啉甜菜鹼(imidazolium betaine)類、醯胺甜菜鹼類、乙酸甜菜鹼等，具體上可列舉：月桂基甜菜鹼、硬脂基甜菜鹼、月桂基羧基甲基羥基乙基咪唑啉甜菜鹼、月桂基二甲基胺基乙酸甜菜鹼、脂肪酸醯胺丙基二甲基胺基乙酸甜菜鹼等。

【0065】 可為非離子性界面活性劑、陽離子性界面活性劑、及兩性界面活性劑的分別 1 種或 2 種以上的組合。

相對於界面活性劑的總量，陽離子性界面活性劑之量為 5 重量%以上，以 10 重量%以上為較佳，20 重量%以上為更佳。非離子性界面活性劑和陽離子性界面活性劑之重量比係以 95：5 至 20：80 為較佳，以 85：15 至 40：60 為更佳。

相對於聚合物 100 重量份，陽離子性界面活性劑之量可為 0.05 至 10 重量份，例如為 0.1 至 8 重量份。相對於聚合物 100 重量份，界面活性劑的合計量可為 0.1 至 20 重量份，例如為 0.2 至 10 重量份。

【0066】 (4)添加劑

撥水劑組成物除了含有撥水性聚合物(1)及液狀介質(2)以及視需要的(3)界面活性劑之外，也可含有(4)添加劑。

添加劑(4)之例子為：其他的撥水劑、撥油劑、乾燥速度調整劑、交聯劑、成膜助劑、相溶化劑、抗凍劑、黏度調整劑、紫外線吸收劑、抗氧化劑、pH 調整

劑、消泡劑、質感調整劑、滑動性調整劑、抗靜電劑、親水化劑、抗菌劑、防腐劑、防蟲劑、芳香劑、阻燃劑等。

添加劑(4)可為含氟聚合物。

【0067】撥水劑組成物雖然可以僅含有上述的聚合物撥水性聚合物(尤其是非氟聚合物)來作為聚合物(活性成分)，但除了含有上述的非氟聚合物以外，也可以含有含氟聚合物。通常來說，於撥水劑組成物(尤其是水性乳液)中，由非氟聚合物所形成的粒子和由含氟聚合物所形成的粒子為各自存在。亦即，以在分別製造出非氟聚合物與含氟聚合物之後，將非氟聚合物與含氟聚合物予以混合為較佳。通常而言，是以在分別地製造出非氟聚合物的乳液(尤其是水性乳液)與含氟聚合物的乳液(尤其水性乳液)之後，將非氟聚合物的乳液和含氟聚合物的乳液予以混合為較佳。

【0068】含氟聚合物係具有由含氟單體所衍生的重複單元之聚合物。含氟單體較佳為以下述通式表示的丙烯酸酯或丙烯醯胺，



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

Y 為-O-或-NH-；

Z 為碳數 1 至 10 的脂肪族基、碳數 6 至 18 的芳香族基或環狀脂肪族基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^1)\text{SO}_2$ -基(惟， R^1 為氫原子或碳數 1 至 4 的烷基)或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OZ}^1)\text{CH}_2-$

基(惟， Z^1 為氫原子或乙醯基)或 $-(CH_2)_m-SO_2-(CH_2)_n-$ 基或 $-(CH_2)_m-S-(CH_2)_n-$ 基(惟， m 為 1 至 10， n 為 0 至 10)，

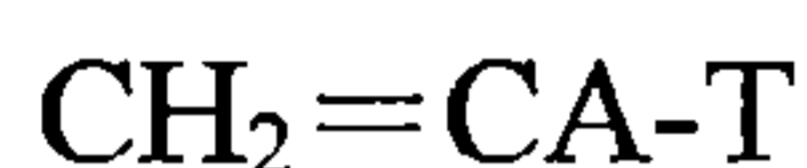
R_f 為碳數 1 至 20 的直鏈狀或分枝狀之氟烷基]。

R_f 基的碳數為 1 至 6，較佳為 1 至 6，尤以 4 至 6 為佳，以 6 為特佳。

【0069】 含氟聚合物可具有由選自鹵化烯烴單體、非氟非交聯性單體及非氟交聯性單體所組成群組中的至少 1 種之非氟單體所衍生的重複單元。

鹵化烯烴單體係以經 1 至 10 個氯原子、溴原子或碘原子取代的碳數 2 至 20 之烯烴為較佳。鹵化烯烴單體的具體例為鹵乙烯(例如：氯乙烯、溴乙烯、碘乙烯)、偏二鹵乙烯(例如：偏二氯乙烯、偏二溴乙烯、偏二碘乙烯)。

【0070】 較佳的非氟非交聯性單體為下式表示的化合物，



[式中， A 為氫原子、甲基或氟原子以外的鹵素原子(例如，氯原子、溴原子及碘原子)， T 為氫原子、碳數 1 至 20 的鏈狀或環狀之烴基、或具有酯鍵的鏈狀或環狀之碳數 1 至 20 的有機基]。

非氟非交聯性單體之具體例中包含：(甲基)丙烯酸烷酯、乙烯、乙酸乙烯酯、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、聚乙二醇(甲基)丙烯酸甲氧酯、聚丙二醇(甲基)丙烯酸甲氧酯及乙烯烷醚。

【0071】 非氟交聯性單體可為具有至少 2 個碳-碳雙鍵(例如(甲基)丙烯酸基)之化合物、或具有至少 1 個碳-碳雙鍵及至少 1 個反應性基之化合物。

【0072】 撥水劑組成物中的非氟聚合物與含氟聚合物之重量比可為 100：0 至 10：90，例如可為 90：10 至 20：80，較佳為 80：20 至 30：70。

非氟聚合物和含氟聚合物的各者可分別為 1 種的聚合物，也可為 2 種以上的聚合物之組合。

在使用非氟聚合物及含氟聚合物的組合時，能夠得到和僅使用含氟聚合物時為同等或同等以上的性能(尤其是撥水性)。

【0073】 聚合物(非氟聚合物及含氟聚合物，尤其是具有氟烷基的共聚物)可用任何一般的聚合方法來製造，或者是可以任意地選擇聚合反應的條件。如此之聚合方法可列舉：溶液聚合、懸浮聚合、乳化聚合。較佳為乳化聚合。

撥水劑組成物若為水系乳液，即不限制聚合物的製造方法。例如，可在藉由溶液聚合而製造出聚合物之後，進行溶劑的去除、及界面活性劑以及水的添加，而得到水系乳液。

【0074】 於溶液聚合，可採用在聚合起始劑的存在下使單體溶解於有機溶劑中，進行氫氣取代後，在 30 至 120°C 的範圍進行加熱攪拌 1 至 10 小時的方法。聚合起始劑可列舉例如：偶氮雙異丁腈、苯甲醯基過氧化物、二第三丁基過氧化物、月桂基過氧化物、異丙苯過氧化氫、過氧化三甲基乙酸第三丁酯、過氧化二碳酸二異丙酯等。相對於單體 100 重量份，聚合起始劑可使用 0.01 至 20 重量份，例如 0.01 至 10 重量份的範圍。

【0075】 有機溶劑係對單體為惰性且將此等溶解者，可為例如：酯(例如碳數 2 至 30 的酯，具體上為乙酸乙酯、乙酸丁酯)、酮(例如碳數 2 至 30 的酮，具體上為甲基乙基酮、二異丁基酮)、醇(例如碳數 1 至 30 的醇，具體上為異丙醇)。有機溶劑的具體例可列舉：丙酮、氯仿、HCHC225、異丙醇、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、環己烷、苯、甲苯、二甲苯、石油醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、二異丁基酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、1,1,2,2-四氯乙烷、

1,1,1-三氯乙烷、三氯乙烯、過氯乙烯、四氯二氟乙烷、三氯三氟乙烷等。相對於單體的合計 100 重量份，有機溶劑可使用 10 至 2,000 重量份，例如於 50 至 1,000 重量份的範圍使用。

【0076】於乳化聚合，可採用在聚合起始劑及乳化劑的存在下使單體在水中乳化，進行氫氣取代後，在 50 至 80°C 的範圍進行攪拌 1 至 10 小時使其聚合的方法。聚合起始劑可使用：苯甲醯基過氧化物、月桂醯基過氧化物、過苯甲酸第三丁酯、1-羥基環己基過氧化氫、3-羧基丙醯基過氧化物、乙醯基過氧化物、偶氮雙異丁基脒-二氯酸鹽、過氧化鈉、過硫酸鉀、過硫酸銨等水溶性者；和偶氮雙異丁腈、苯甲醯基過氧化物、二第三丁基過氧化物、月桂基過氧化物、異丙苯過氧化物、過氧化三甲基乙酸第三丁酯、過氧化二碳酸二異丙酯等油溶性者。相對於單體 100 重量份，聚合起始劑可使用 0.01 至 10 重量份。

【0077】為了獲得放置穩定性優良的聚合物水分散液，理想為使用如高壓均質機和超音波均質機般可賦予強力破碎能量之乳化裝置，在水中將單體進行微粒化而聚合。此外，乳化劑可使用陰離子性、陽離子性或非離子性的各種乳化劑，相對於單體 100 重量份，可使用 0.5 至 20 重量份的範圍。以使用陰離子性及/或非離子性及/或陽離子性的乳化劑為較佳。於單體未完全相溶時，較佳為添加使此等單體充分相溶的相溶化劑，例如水溶性有機溶劑或低分子量的單體。藉由添加相溶化劑，可提高乳化性及共聚合性。

【0078】水溶性有機溶劑可列舉：丙酮、甲基乙基酮、乙酸乙酯、丙二醇、二丙二醇單甲醚、二丙二醇、三丙二醇、乙醇等，相對於水 100 重量份，可使用 1 至 50 重量份，例如於 10 至 40 重量份的範圍使用。此外，低分子量的單體可列舉：甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸 2,2,2-三氟乙基酯

等，相對於單體的總量 100 重量份，可使用 1 至 50 重量份，例如可於 10 至 40 重量份的範圍使用。

【0079】 聚合中可使用鏈轉移劑。聚合物的分子量可因應鏈轉移劑的使用量而有所改變。鏈轉移劑之例子有：月桂基硫醇(Lauryl mercaptan)、硫甘醇(thioglycol)、硫丙三醇(thioglycerol)等含有硫醇基的化合物[尤其是(例如碳數 1 至 30 的)烷基硫醇]、次磷酸鈉、亞硫酸氫鈉等無機鹽等。相對於單體的總量 100 重量份，鏈轉移劑的使用量為 0.01 至 10 重量份，例如可於 0.1 至 5 重量份的範圍使用。

【0080】 撥水劑組成物可為溶液、乳液(尤其是水性分散液)或氣溶膠(aerosol)的形態，惟以溶液或水性分散液為較佳。撥水劑組成物係含有聚合物(撥水劑組成物的活性成分)及介質(尤其是液狀介質，例如有機溶劑及/或水)而成。相對於撥水劑組成物，介質之量可為例如 5 至 99.9 重量%，尤其可為 10 至 80 重量%。

撥水劑組成物中，聚合物的濃度為 0.01 至 95 重量%，例如可為 5 至 50 重量%。

【0081】 撥水劑組成物可使用作為外部處理劑(表面處理劑)或內部處理劑。撥水劑組成物可使用作為撥油劑、防污劑、去污劑、剝離劑或離型劑。

【0082】 撥水劑組成物為外部處理劑時，可藉由以往習知的方法而施用於被處理物上。通常可採用將該撥水劑組成物分散在有機溶劑或水中進行稀釋，藉由如浸漬塗佈、噴霧塗佈、泡沫塗佈等習知的方法使其附著在被處理物的表面，並使其乾燥的方法。此外，如有必要，可同時施用適當的交聯劑(例如嵌段異氰酸酯)而進行熟化(curing)。另外，亦可在撥水劑組成物中添加而併用防蟲劑、柔

軟劑、抗菌劑、阻燃劑、抗靜電劑、塗料固著劑、抗皺劑等。與基材接觸的處理液中之聚合物的濃度為 0.01 至 10 重量%(尤其是浸漬塗佈時)，例如可為 0.05 至 10 重量%。

【0083】 就處理劑組成物(撥水劑組成物)所處理的被處理物而言，可列舉：纖維製品、石材、過濾器(例如靜電過濾器)、防塵口罩、燃料電池的構件(例如氣體擴散電極及氣體擴散支撐物)、玻璃、紙、木、皮革、毛皮、石棉、磚、水泥、金屬及氧化物、陶瓷業製品、塑膠、塗面及石膏等。纖維製品可列舉各種例子，例如：棉、麻、羊毛、蠶絲等動植物性天然纖維；聚醯胺、聚酯、聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚氯乙烯、聚丙烯等合成纖維；嫘縈、乙酸酯等半合成纖維；玻璃纖維、碳纖維、石棉纖維等無機纖維；或是此等的混合纖維。

【0084】 纖維製品可為纖維、布等任何形態。

撥水劑組成物可使用作為防污劑、剝離劑、離型劑(例如內部離型劑或外部離型劑)。例如，可容易地將基材的表面從其他的表面(該基材的其他表面、或其他的基材之表面)剝離。

【0085】 聚合物可藉由任何用液體處理纖維製品的習知方法施用於纖維狀基材(例如纖維製品等)。當纖維製品為布時，可將布浸泡在溶液中，或可使溶液附著或噴霧在布上。為了使經處理的纖維製品顯現撥水性而進行乾燥，較佳為在 100°C 至 200°C 中加熱。

【0086】 或者，聚合物可藉由清潔方法而施用於纖維製品，例如在洗滌應用或乾洗方法等當中施用於纖維製品。

【0087】 被處理的纖維製品之典型為布，其中包括梭織物、針織物及不織布、衣料品形態的布以及地毯(carpet)，亦可為纖維或紗或中間纖維製品(例如棉

條(sliver)或粗紗等)。纖維製品材料可為天然纖維(例如棉或羊毛等)、化學纖維[例如黏液嫫縈或萊賽爾纖維(lyocell)等]或合成纖維(例如聚酯、聚醯胺或丙烯酸纖維等)，或者也可以是纖維的混合物(例如天然纖維及合成纖維的混合物等)。

【0088】 或者，纖維狀基材可為皮革。為了將皮革作成疏水性及疏油性，可在皮革加工的各种階段，例如在皮革的潤濕加工期間當中、或在皮革的完善加工期間，將聚合物以水溶液或水性乳化物的形式施用於皮革。

或者，纖維狀基材可為紙。聚合物可施用於預先形成的紙上，或者可以於造紙的各种階段施用，例如，於紙的乾燥期間施用。

【0089】 「處理」係指藉由浸漬、噴霧、塗佈等而將處理劑施用於被處理物。藉由處理，使處理劑的有效成分之聚合物滲透到被處理物的內部及/或附著在被處理物的表面。

【0090】 撥水劑組成物為內部處理劑時，係可藉由添加在樹脂(例如熱塑性樹脂)中而賦予樹脂撥水性。撥水劑組成物可在製造樹脂的成形體時使用。

從含有聚合物的液體(溶液或分散液)中去除液狀介質而得到聚合物。例如，用水或有機溶劑將聚合物的分散液(水性分散液或有機溶劑分散液)進行再沉澱之後，使其乾燥，藉此可得到聚合物。

【0091】 例如，可藉由具有將樹脂與聚合物混合而得到樹脂組成物的步驟、及將樹脂組成物進行成形的步驟之製造方法來製造成形體。較佳為藉由使用擠出機等進行熔融混練而製造成形體。

一般而言，熱塑性樹脂與聚合物在熔融狀態下為相溶性。混練可採用例如單軸擠出機、二軸擠出機、輥等以往習知的方法來進行。如此而得的樹脂組成物可藉由擠出成形、射出成形、壓縮成形、吹塑成形、壓鑄等進行成形。樹脂組成物

可成形為各種形狀的成形體。所得的成形體可在成形加工後進一步以烤箱、乾燥爐等施予加熱處理。成形品可為單層，也可為 2 層至 10 層，例如可為 3 層至 5 層的多層。

【0092】 成形體可使用於熱塑性樹脂所能使用的用途，特別是可使用在具有優良的容易去污性和優良的耐刮傷性為佳之用途。成形體的用途有：汽車(外裝構件及內裝構件)(例如：保險桿、儀錶板、門飾板(door trim))、家庭電器製品(例如洗衣機及冰箱)(例如：殼體、冰箱內的門、托盤、蔬果保鮮室容器)、各種箱類、建築物(內裝及構件)(例如：扶手、壁紙、桌子、椅子、馬桶座及馬桶蓋、浴缸)、電子機器(例如智慧型手機的殼體)、排水溝、配管、食器、地板材、油箱、燃料管(fuel hose)、辦公室事務(OA)機器等。其中，尤以汽車的內裝構件、家庭電器製品的內裝構件、建築物為更佳。

[實施例]

【0093】 以下雖然係列舉實施例以詳細說明本揭示，但本揭示並非侷限於此等實施例者。

以下若無特別說明，份或%或比即表示重量份或重量%或重量比。

試驗的步驟係如下述。

【0094】 噴霧-撥水性試驗

依照 JIS-L-1092(AATCC-22)的噴霧法評估布的撥水性。如下述表 1 所示般，係以撥水性分數(No.)表示。分數越大則表示撥水性越良好，並依狀態設出中間值(95、85、75)。

【0095】 [表 1]

撥水性 No.	狀態
100	表面不濕潤、未附著水滴者
90	呈現出表面雖然不濕潤，但附著有小水滴者
80	呈現出在表面的各個小水滴處為濕潤者
70	呈現出表面的一半為濕潤，各個小的濕潤處已滲透布的狀態者
50	表面整體呈現濕潤者
0	表面及背面整體呈現濕潤者

【0096】 Bundesmann 撥水性試驗

依照 JIS-L-1092(C)法所記載的 Bundesmann 試驗，以設定在降雨量為 80cc/分鐘、降雨水溫為 20°C、降雨時間為 10 分鐘的條件下進行降雨，並評估撥水性。評估方法係與噴霧撥水性試驗同樣地如表 1 所示般以撥水性 No.表示。

上述試驗中，在數值或記號上標註「+」(或「-」)時，係表示相較於該數字或符號的評估為略好(或為略差)。

【0097】 以下，簡稱之涵意係如下表述。

C18SAm : $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_4\text{NHSO}_2\text{C}_{18}\text{H}_{37}$

StA : 丙烯酸硬脂酯

N-MAN : N-羥甲基丙烯醯胺

VCM : 氯乙烯

AIBN : 偶氮雙異丁腈

LSH : 月桂基硫醇

【0098】 合成例 1

$\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_4\text{NHSO}_2\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ (C18SAm)的合成：

將 8.9g 的 2-胺基乙醇、2.8g 的三乙基胺放入 500mL 燒瓶中，調製氯仿溶液，進行冰浴，同時滴加 10.0g 的 1-十八烷基磺醯氯之氯仿溶液。在室溫中攪拌 1 小時之後，使反應液蒸發，並以乙酸乙酯：氯仿=1:1 藉由矽膠短管柱(short-pass silica gel column)而得到中間體。

將中間體 12.8g 和溶劑 THF 100mL 放入 500mL 的燒瓶中，開始攪拌。緩緩地加入 12.3g 的三乙基胺與 5.5g 的丙烯醯氯與聚合抑制劑之第三丁基兒茶酚，於 0°C 進行攪拌約 2 小時。確認到原料消失後，添加水以使反應停止。在反應溶液中加入氯仿進行萃取，並以硫酸鎂乾燥之後，進行過濾，將其濾液蒸發，獲得粗生成物。藉由矽膠管柱以己烷：乙酸乙酯=8：2 進行分離，獲得 C18SAm。

【0099】 實施例 1(溶劑系、均聚物)

在 100mL 反應燒瓶中加入 9.8g 的 $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_4\text{NHSO}_2\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ (C18SAm)，使其溶解於甲苯 26.0g 之後，將反應燒瓶內進行氮取代，之後，添加 2,2-偶氮雙異丁腈 0.26g，使其在 80°C 中反應 4 小時，獲得聚合物。將聚合物用甲醇進行再沉澱而得到固體之後，以甲苯稀釋成固形分 1.5% 而調製出處理液 (100g)。將聚酯布(灰)、尼龍布(黑)、棉(白)浸泡在該處理液中之後，用烤箱以 170°C 進行加熱處理 3 分鐘。然後，將處理布付諸沖淋撥水性試驗和 Bundesmann 撥水性試驗。將結果示於表 2 中。

【0100】 實施例 2(溶劑系、與 StA 共聚合)

以表 2 表示的組成，用與實施例 1 相同的方法施行聚合，並在聚合後經再沉澱之後，用甲苯稀釋成固形分 1.5% 而調製出處理液(100g)。聚合物係具有與所

製備之單體相同的組成比。以與實施例 1 相同的方法將布浸泡在處理液中，進行撥水性試驗。將結果示於表 2 中。

【0101】 比較例 1(溶劑系、僅 StA)

以表 2 表示的組成，用與實施例 1 相同的方法施行聚合，在聚合後經再沉澱之後，用甲苯稀釋成固形分 1.5%而調製出處理液(100g)。聚合物係具有與所製備之單體相同的組成比。以與實施例 1 相同的方法將布浸泡在處理液中，進行撥水性試驗。將結果示於表 2 中。

【0102】 實施例 3(水系、氯乙烯共聚合)

將三丙二醇 10g、C18SAm 10g、N-羥甲基丙烯醯胺 0.5g、純水 60g、二甲基十八基氯化銨 0.3g、聚氧乙烯十三基醚 1.0g 和聚氧乙烯月桂醚 1.0g 裝入 500mL 的塑膠容器中，加熱至 80°C，用均質機以 2,000rpm 攪拌 1 分鐘之後，以超音波使其乳化分散 15 分鐘。將乳化分散物移入備有氮氣導入管、溫度計、攪拌棒、回流管的 500cc 之四口燒瓶中，進行氮取代後，裝入月桂基硫醇 0.1g 並攪拌，之後再添加 2,2-偶氮雙(2-甲脒基丙烷)2 鹽酸鹽 0.6g，在以 60°C 進行昇溫，使其反應 4 小時而得到聚合物的水性分散液。聚合物具有與所製備之單體相同的組成比。然後，追加純水，調製成固形分濃度為 20%的水分散體。以自來水進一步進行稀釋，調製成固形分濃度 1.5%的處理液。使聚酯布(灰)、尼龍布(黑)、棉(白)浸泡在此處理液中之後，以軋液機(mangle)絞乾。將此處理布在 170°C 中通過針梳拉幅機(pin tenter)1 分鐘，使其乾燥、熟化。然後，依照 JIS L-1092 的噴霧法以撥水性試驗評估撥水性。將撥水性的結果示於表 2 中。

【0103】 實施例 4 至 6 及比較例 2 至 3

以表 2 表示的組成，用與實施例 3 相同的方法施行聚合，並於聚合後追加純水，調製成固形分濃度為 20% 的水分散體。聚合物具有與所製備之單體相同的組成比。以自來水進一步稀釋，調製成固形分濃度 1.5% 的處理液。以與實施例 3 相同的方法將布浸泡在處理液中，進行撥水性試驗。將結果示於表 2 中。

【0104】 [表 2]

表 2	溶劑系	實施例 1	實施例 2	比較例 1
	C18SAm	10	5	-
	StA	-	5	10
	甲苯	30	30	30
	AIBN	0.2	0.2	0.2
	噴霧撥水 (PET)	90	90	90
	噴霧撥水 (尼龍)	95	90	80
	噴霧撥水 (棉)	80	80	50
Bundesmann撥水性試驗 (PET)	1分鐘	90	90	80
	5分鐘	90	90	80
	10分鐘	90	90	80

【0105】 [表 2(續)]

表 2 (續)	水性	實施例 3	實施例 4	比較例 2	實施例 5	實施例 6	比較例 3
C18SAm		30	15	-	50	25	-
StA		-	15	30	-	25	50
N-MAM		0.5	0.5	0.5	-	-	-
VCM		-	-	-	10	10	10
2,2-偶氮雙(2-甲脒基丙烷)2鹽酸鹽		0.3	0.3	0.3	0.5	0.5	0.5
LSH		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
三丙二醇		10	10	10	15	15	15
二甲基十八基氯化銨		0.3	0.3	0.3	-	-	-
三甲基十八基氯化銨		-	-	-	1	1	1
聚氧乙烯十三基醚		1	1	1	1.5	1.5	1.5
聚氧乙烯月桂醚		1	1	1	1.5	1.5	1.5
純水		60	60	60	90	90	90
噴霧撥水 (PET)		90	90	90	90	90	90
噴霧撥水 (尼龍)		95	90	80	95	90	80
噴霧撥水 (棉)		80	80	50-70	80	80	70
Bundesmann撥水性試驗 (PET)	1分鐘	90	90	70	90	90	70
	5分鐘	90	90	70	90	90	70
	10分鐘	90	80	70	90	80	70

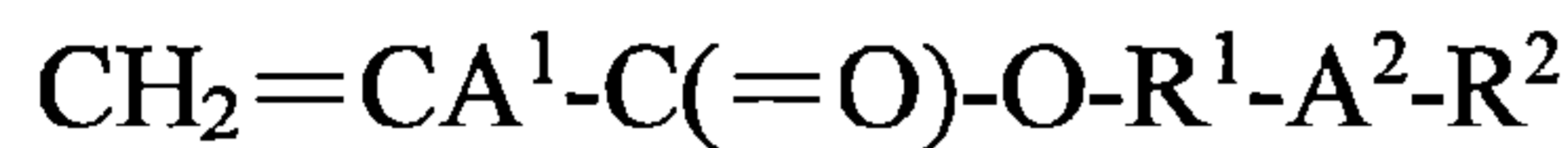
[產業上的可利用性]

【0106】撥水性聚合物可使用作為外部處理劑(表面處理劑)或內部處理劑的有效成分。含撥水性聚合物的撥水劑組成物可適合施用於纖維製品及磚石(masonry)等基材，賦予基材優良的撥水性。特別是對於以一般的撥水撥油劑難以賦予撥水性的棉係可獲得優良的撥水性。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種撥水性聚合物，係具有(a)由具有碳數 7 至 40 的長鏈烷基及磺醯胺基之丙烯酸單體所衍生的重複單元，且不含氟原子。

【請求項2】 如請求項 1 所述之撥水性聚合物，其中，含有磺醯胺基的丙烯酸單體(a)為下式表示之化合物，



式中，

A¹ 為氫原子、甲基、氯原子、溴原子或碘原子，

A² 為-NH-SO₂-或-SO₂-NH-，

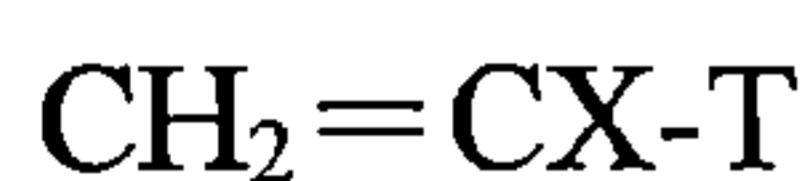
R¹ 為碳數 1 至 5 的烴基，

R² 為碳數 7 至 40 的烴基。

【請求項3】 如請求項 1 或 2 所述之撥水性聚合物，其中，相對於撥水性聚合物，含有磺醯胺基的丙烯酸單體(a)之量為 2 至 100 重量%。

【請求項4】 如請求項 1 至 3 中任一項所述之撥水性聚合物，該撥水性聚合物更具有由含有磺醯基的丙烯酸單體(a)以外之聚合性單體所衍生的重複單元，

該單體(a)以外的聚合性單體為下式表示之化合物，



式中，X 為氫原子、甲基、氯原子、溴原子或碘原子，

T 為氫原子、氯原子、溴原子、碘素原子、碳數 1 至 40 的鏈狀或環狀之烴基、或具有酯鍵的鏈狀或環狀之碳數 2 至 41 的有機基。

【請求項5】 如請求項 4 所述之撥水性聚合物，其中，含有磺醯胺基的丙烯酸單體(a)以外之聚合性單體為選自由

(b)(甲基)丙烯酸酯單體、

(c)非氟交聯性單體、及

(d)鹵化烯烴

所組成群組中的至少 1 種。

【請求項6】 如請求項 5 所述之撥水性聚合物，其中，(甲基)丙烯酸酯單體(b)為選自由

(b1)具有脂肪族烴基的(甲基)丙烯酸酯單體、及

(b2)具有環狀烴基的(甲基)丙烯酸酯單體

所組成群組中的至少 1 種。

【請求項7】 如請求項 5 所述之撥水性聚合物，其中，非氟交聯性單體(c)為具有至少 2 個乙烯性不飽和雙鍵的化合物、或具有至少 1 個乙烯性不飽和雙鍵及至少 1 個反應性基的化合物。

【請求項8】 如請求項 5 所述之撥水性聚合物，其中，鹵化烯烴單體(d)為選自由氯乙烯及偏二氯乙烯所組成群組中的至少 1 種。

【請求項9】 如請求項 5 至 8 中任一項所述之撥水性聚合物，其中，該撥水性聚合物中，相對於重複單元(a)100 重量份，重複單元(b)之量為 0 至 200 重量份，重複單元(c)之量為 0 至 50 重量份，重複單元(d)之量為 0 至 100 重量份。

【請求項10】 一種撥水劑組成物，係含有：

(1)請求項 1 至 9 中任一項所述之撥水性聚合物、及

(2)液狀介質。

【請求項11】 如請求項 10 所述之撥水劑組成物，其中，液狀介質(2)為水、有機溶劑、或水和有機溶劑的混合物。

【請求項12】 如請求項 10 或 11 所述之撥水劑組成物，其為外部處理劑或內部處理劑。

【請求項13】 一種處理基材的方法，係包括將請求項 10 至 12 中任一項所述之撥水劑組成物施用於基材而使撥水性聚合物附著於基材之步驟。

【請求項14】 一種纖維製品，係附著有請求項 1 至 9 中任一項所述之撥水性聚合物。