

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5382046号
(P5382046)

(45) 発行日 平成26年1月8日 (2014.1.8)

(24) 登録日 平成25年10月11日 (2013.10.11)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 K 3 / 1 8 (2 0 0 6 . 0 1)

C O 8 F 2 / 3 0 (2 0 0 6 . 0 1)

C O 8 F 2 2 0 / 2 4 (2 0 0 6 . 0 1)

D O 6 M 1 5 / 2 7 7 (2 0 0 6 . 0 1)

C O 9 K 3 / 1 8 1 O 2

C O 8 F 2 / 3 0 Z

C O 8 F 2 2 0 / 2 4

D O 6 M 1 5 / 2 7 7

請求項の数 4 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2011-81602 (P2011-81602)	(73) 特許権者	502145313
(22) 出願日	平成23年4月1日 (2011.4.1)		ユニマテック株式会社
(62) 分割の表示	特願2008-130304 (P2008-130304)		東京都港区芝大門 1 - 1 2 - 1 5
原出願日	平成20年5月19日 (2008.5.19)	(74) 代理人	100066005
(65) 公開番号	特開2011-162790 (P2011-162790A)		弁理士 吉田 俊夫
(43) 公開日	平成23年8月25日 (2011.8.25)	(74) 代理人	100114351
審査請求日	平成23年4月21日 (2011.4.21)		弁理士 吉田 和子
(31) 優先権主張番号	特願2007-265084 (P2007-265084)	(72) 発明者	金 吉山
(32) 優先日	平成19年10月11日 (2007.10.11)		茨城県北茨城市磯原町上相田 8 3 1 - 2
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	栗原 智
			茨城県北茨城市磯原町上相田 8 3 1 - 2
			ユニマテック株式会社内

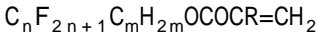
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 撥水撥油剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 一般式



(ここで、Rは水素原子またはメチル基であり、nは4、5または6であり、mは1、2、3または4である)で表わされるパーフルオロアルキルアルキルアクリレートまたは対応するメタクリレート 64 ~ 80重量%

(B) ベンジルアクリレートまたはベンジルメタクリレート 5 ~ 30.5重量%

(C) (i) 塩化ピニリデンおよび(ii) ポリエチレングリコールモノアクリレートまたはポリエチレングリコールモノメタクリレート 5 ~ 30.5重量%
および

(D) 架橋性基含有重合性単量体 0.5 ~ 26重量%

の共重合組成を有する含フッ素共重合体をポリエチレンオキサイド付加型ノニオン性界面活性剤で水中に分散させた水性エマルジョンよりなる撥水撥油剤。

【請求項 2】

(D) 成分架橋性基含有重合性単量体が親水性単量体である含フッ素共重合体が用いられた請求項 1 記載の撥水撥油剤。

【請求項 3】

(A) 成分が64 ~ 80重量%の共重合組成を有する含フッ素共重合体が用いられた請求項 1 記載の撥水撥油剤。

【請求項 4】

150、3分間というキュアリング条件下でのキュアリングを可能とする請求項1記載の撥水撥油剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、撥水撥油剤に関する。さらに詳しくは、撥水撥油処理時のキュア温度が低く、また撥水撥油処理された布地の風合いを良好ならしめる撥水撥油剤に関する。

【背景技術】

【0002】

10

撥水撥油性の発現はフッ素の低い表面エネルギーに起因しており、一般的には撥水撥油剤の有効成分として含フッ素アクリレート系重合体が多く使用されている。これ迄の様々な検討では、実用的には撥水撥油性の発現には含フッ素重合体の結晶性の存在が必要とされてきており、特に含フッ素重合体の疎水性は側鎖フルオロアルキル基の炭素数に依存し、炭素数8以上では結晶性の発現がみられることが認められている(非特許文献1)。

【0003】

したがって、側鎖フルオロアルキル基の炭素数が7以下、特に6以下という短いフルオロアルキル基を有する含フッ素重合体は結晶性が低くあるいは存在しないため、実用に耐え得る撥水性能が得られないと考えられてきた。また、撥水撥油剤は、洗濯耐久性や摩擦耐久性などが要求されるため、長い側鎖を有する含フッ素アクリレート系重合体が用いられている。

20

【0004】

しかるに、炭素数8以上の側鎖フルオロアルキル基を有する重合体は、高い結晶性を有するため非常に硬く、また繊維製品の柔軟性が損なわれるという問題がみられる。さらに、撥水加工の際に高温キュアが必要なため、繊維が変色するなどの問題もみられる。その上、炭素数が8以上の長い側鎖では過度の疎水性のため、撥水撥油剤製造の際に多量の乳化剤が必要となる。

【0005】

本出願人は先に、フルオロアルキル基含有重合性単量体と塩化ビニリデンまたはベンジル(メタ)アクリレートとの共重合体およびカルボキシル基含有水溶性重合体をノニオン系界面活性剤で水中に分散させた水性エマルジョンよりなる撥水撥油剤を提案している。塩化ビニリデンまたはベンジル(メタ)アクリレートと共重合されるフルオロアルキル基含有重合性単量体のフルオロアルキル基は炭素数4~20のパーフルオロアルキル基であるとされているが、その重合例で用いられているパーフルアルキル基の炭素数は6~14の混合物で、平均9.0であるとされている(特許文献1)。

30

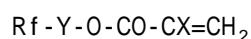
【0006】

そのため、炭素数6以下の短いフルオロアルキル基を有する含フッ素重合体で撥水撥油性が発現できれば、柔軟性にすぐれ、しかも洗濯耐久性にもすぐれた撥水撥油剤を得ることができると考えられる。

【0007】

40

側鎖が炭素数1~6と短いフルオロアルキル基を有する重合体を用い、すぐれた撥水性、撥油性、防汚性を示す表面処理剤も提案されているが、ここで用いられているフルオロアルキル基含量単量体は、一般式



X: F, Cl, Br, I, CFX¹X², CN, 炭素数1~20のフルオロアルキル基、ベンジル基、フェニル基

Y: 炭素数1~10の脂肪族基, 炭素数6~10の芳香族基または環状脂肪族基、CH₂CH₂NR¹SO₂基, CH₂CH(OY¹)CH₂基

Rf: 炭素数1~6のフルオロアルキル基

で表わされる含フッ素単量体化合物であって、X=Hであるアクリル酸誘導体は比較製造例

50

とされ、 $X = CH_3$ であるメタクリル酸誘導体も意識的に除外されている(特許文献2)。

【0008】

また、(a)ホモポリマーのRf基に由来する微結晶の融点が存在しないかまたは55以下であり、かつホモポリマーのガラス転移点が20以上であるRf基含有単量体および(b)架橋し得る官能性基を有するRf基不含有単量体を重合単位として含む共重合体を必須成分とする撥水撥油剤組成物であって、低温で処理を行っても物品にすぐれた撥水撥油性を付与することができ、また風合いが柔らかい撥水撥油加工することができ、しかも耐久性にすぐれたものも提案されている(特許文献3)。

【0009】

ここでは、(a)成分単量体としてパーフルオロアルキルアルキル(メタ)アクリレートが用いられてはいるものの、(b)成分単量体としては -イソシアネートアルキル(メタ)アクリレートの2-ブタノンオキシム付加体、ピラゾール付加体、 -カプロラクタム付加体等の特殊の単量体が共重合反応に用いられている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開平11-80710号公報

【特許文献2】特開2004-352976号公報

【特許文献3】WO 2004/035708

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】接着 第50巻 第5号 第16~22頁 (2006)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

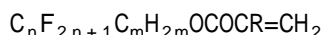
【0012】

本発明の目的は、生体蓄積性の低いパーフルオロアルキルアルキル(メタ)アクリレートの共重合体を有効成分とする撥水撥油剤であって、該共重合体は特殊な単量体を共重合させたものではなく、しかもこの共重合体を有効成分とする撥水撥油処理時のキュア温度が低く、また撥水撥油処理された布地の風合いを良好ならしめる撥水撥油剤を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

かかる本発明の目的は、(A)一般式



(ここで、Rは水素原子またはメチル基であり、nは4、5または6であり、mは1、2、3または4である)で表わされるパーフルオロアルキルアルキルアクリレートまたは対応するメタクリレート 64~80重量%

(B)ベンジルアクリレートまたはベンジルメタクリレート 5~30.5重量%

(C)(i)塩化ピニリデンおよび(ii)ポリエチレングリコールモノアクリレートまたはポリエチレングリコールモノメタクリレート 5~30.5重量%
および

(D)架橋性基含有重合性単量体 0.5~26重量%

の共重合組成を有する含フッ素共重合体をポリエチレンオキサイド付加型ノニオン性界面活性剤で水中に分散させた水性エマルジョンよりなる撥水撥油剤によって達成される。

【発明の効果】

【0014】

本発明に係る撥水撥油剤は、生体蓄積性の低いパーフルオロアルキルアルキル(メタ)アクリレートの共重合体を有効成分とする撥水撥油剤であって、該共重合体は特殊な単量体を共重合させたものではなく、しかもこの共重合体を有効成分とする撥水撥油処理時のキュア温度が低く、また撥水撥油処理された布地の風合いを良好ならしめるという効果を奏

10

20

30

40

50

する。特に、風合いについては、撥水撥油処理後の被処理布が硬くならず、かえって柔らかくなり、風合いが良くなるという効果がみられる。また、合成繊維のみならず天然繊維に対しても十分な撥水撥油性を示し、その上洗濯耐久性にもすぐれた撥水撥油剤が提供される。

【 0 0 1 5 】

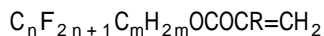
また、布と撥水撥油剤とを架橋させるためのキュアリングにおいて、キュアリングの架橋温度が低いと反応が不十分となり、撥水撥油剤形成ポリマーの脱落などにより、目的とする性能が得られなくなる。このため、一般には180、1分間あるいは170、1～2分間などというキュアリング条件が用いられ、稀には160、3分間などという条件も用いられるが、本発明の撥水撥油剤では、後記各実施例において示される如く、150、3分間とい

10

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 6 】

(A)成分の一般式



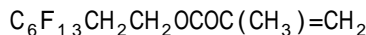
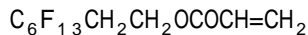
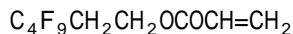
R：水素原子，メチル基

n：4、5または6

m：1、2、3または4

で表わされるパーフルオロアルキルアルキル(メタ)アクリレートとしては、好ましくは次のような化合物が挙げられる。

20



【 0 0 1 7 】

これらの(A)成分パーフルオロアルキルアルキル(メタ)アクリレートは、得られる共重合体中約64～80重量%を占めるような割合で共重合反応に供せられ、かかる(A)成分単量体の共重合によって、乳化安定性にすぐれた水性分散液を形成させることができ、撥水撥油性を発現させるようになる。

【 0 0 1 8 】

30

(B)成分のベンジルアクリレートまたはベンジルメタクリレートは、共重合体中約5～30.5重量%を占めるような割合で共重合反応に供せられる。ベンジル(メタ)アクリレートの共重合によって、共重合体は良好な造膜性と配向性を示すようになる。

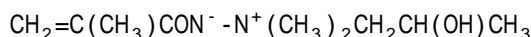
【 0 0 1 9 】

(C)成分の(i)塩化ビニリデンおよび(ii)ポリエチレングリコールモノアクリレートまたはポリエチレングリコールモノメタクリレートは、共重合体中約5～30.5重量%を占めるような割合で共重合反応に供せられる。

【 0 0 2 0 】

また(D)成分の架橋性基含有重合性単量体としては、例えばアリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有単量体、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチロール(メタ)アクリルアミド等のN-メチロール基含有単量体、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル基含有単量体、(メタ)アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、式

40



で表わされる化合物等のアミド基含有単量体、アジリジニルエチル(メタ)アクリレート等のアジリジニル基含有単量体、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレンジ(メタ)アクリレート、ポリオキシプロピルグリコールジ(メタ)アクリレート等の

50

ポリオールポリ(メタ)アクリレート等が挙げられ、好ましくは親水性単量体が用いられる。

【0021】

これらの架橋性基含有重合性単量体をさらに共重合させると、有効な撥水撥油性成分として用いられている含フッ素共重合体は、繊維等の基材に対する付着性が強固となり、撥水撥油剤の耐久性、耐洗濯性、耐ドライクリーニング性などが向上する効果がみられ、また一般的に乳化重合時の重合安定性も向上するという副次的な効果をも奏する。このため、(D)成分は共重合体中約0.5~26重量%、好ましくは約1~15重量%を占めるような割合で用いられる。

【0022】

これらの各重合性単量体を用いての共重合反応は、ポリエチレンオキサイド付加型ノニオン性界面活性剤または該ノニオン性界面活性剤とグリコール系化合物乳化助剤の存在下で、乳化重合法によって行われる。共単量体合計量に対して、界面活性乳化剤は約1~20重量%、好ましくは約1~10重量%の割合で、また乳化助剤は約10~100重量%、好ましくは約15~70重量%の割合で用いられる。

【0023】

ポリエチレンオキサイド付加型ノニオン性界面活性剤としては、例えばポリエチレンオキサイドと脂肪族アルコール、芳香族アルコール等のアルコール類、アルキルエーテル、オレイン酸、 $C_{12} \sim C_{18}$ アルキルアミン、ソルビタンモノ脂肪酸等との反応生成物が用いられる。

【0024】

乳化剤と組合せて用いられる乳化助剤としてのグリコール系化合物としては、例えばエチレングリコール、ポリエチレン($n=2 \sim 4$ またはそれ以上)グリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレン($n=2 \sim 4$ またはそれ以上)グリコールまたはこれらの末端モノメチルエーテル、ヘキシレングリコール、グリセリンのプロピレングリコール付加物等が挙げられ、好ましくは分子量が約300~3000のポリプロピレングリコール系化合物またはヘキシレングリコールが用いられる。

【0025】

共重合反応に際しては、それに先立って界面活性乳化剤および乳化助剤の存在下でのパーフルオロアルキルアルキル(メタ)アクリレートおよび他の重合性単量体を含む重合性単量体混合物の乳化処理が行われる。乳化処理は、高圧ホモジナイザ等を用いて十分に行われる。

【0026】

乳化処理された重合性単量体混合物の共重合反応は、そこに添加されたラジカル重合開始剤の存在下で行われる。ラジカル重合開始剤としては、有機過酸化物、アゾ化合物、過硫酸塩等のいずれをも用いることができるが、好ましくは水溶性アゾ化合物、例えば2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン)・2塩酸塩等が、重合性単量体混合物の合計重量に対して約0.1~10重量%、好ましくは約0.5~7重量%の割合で用いられる。

【0027】

共重合反応は、水性媒体中約40~80 で約1~10時間程度行われ、そこに固形分濃度約15~35重量%の原液となる水性分散液(水性エマルジョン)を形成させる。水性媒体としては、水単独で用いられる以外に、好ましくは水性媒体中約1~30重量%を占める量の水溶性有機溶媒、例えばアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、メタノール、エタノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールまたはそのモノメチルエーテル、トリプロピレングリコール等のグリコール類などが用いられる。反応に際しては、分子量調節剤を用いることもでき、例えばn-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、第3ドデシルメルカプタン等のアルキルメルカプタン類が好んで用いられる。

【0028】

このようにして得られる原液としての水性分散液は、その固形分濃度を水、好ましくは

10

20

30

40

50

イオン交換水で約0.1～10重量％程度に希釈した後、繊維、布、織布、紙、フィルム、カーペットあるいはフィラメント、糸、繊維等から作られた布帛製品等に撥水撥油剤として有効に適用される。適用方法としては、塗布、浸漬、吹き付け、パッディング、ロールコーティングあるいはこれらの組合せ方法が用いられ、例えば浴の固形分濃度を約0.1～10重量％とすることにより、パッド浴として使用される。このパッド浴に被処理材料をパッドし、次いで絞りロールで過剰の液を取り除いて乾燥し、被処理材料に対する付着含フッ素共重合体量が約0.01～10重量％の割合になるように付着せしめる。その後、被処理材料の種類にもよるが、一般には約80～120 の温度で約1分間乃至約2時間程度の乾燥が行われ、次いで約150～180 で約1～3分間、好ましくは約150～170 で約1～3分間、特に好ましくは150 で3分間という低いキュアリング条件下でキュアリングを行って、撥水撥油処理が終了する。

10

【実施例】

【0029】

次に、実施例について本発明を説明する。なお、カッコ内の百分率は重量％である。

【0030】

参考例 1

2-(n-パーフルオロヘキシル)エチルメタクリレート	78.5g (61.6%)	
ベンジルメタクリレート	22.4g (17.6%)	
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	5.6g (4.4%)	
ポリエチレングリコール(n=4)モノメタクリレート	4.2g (3.3%)	20
(日本油脂製品PE-200)		
ラウリルメルカプタン〔連鎖移動剤〕	0.5g	
ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル〔界面活性剤〕	7.0g	
(日本乳化剤製品ニューコール-740)		
アセトン〔溶媒〕	76.7g	
イオン交換水	225.8g	

【0031】

以上の各成分を内容量1Lのガラス製反応器に入れて混合し、さらに高圧ホモジナイザを用いて乳化混合し、得られた乳化液を窒素ガスで30分間置換した。その後、反応器内温度を徐々に上げ、40 になったら、

30

塩化ビニリデン	11.2g (8.8%)	
N-メチロールアクリルアミド(イオン交換水29.3gに溶解)	5.6g (4.4%)	
2,2 -アゾビス(2-アミジノプロパン)・2塩酸塩	2.8g	
(イオン交換水30.4gに溶解)		

を投入し(イオン交換水全量285.5gを含めた合計量500.0g)、さらに内温を徐々に70 迄上げ、その温度で4時間反応させた。反応終了後冷却し、固形分濃度25.2重量％の水性分散液を得た。なお、水性分散液から分離して得られた共重合体の融点(DSC法)は44 であった。

【0032】

このようにして得られた水性分散液の固形分濃度を、イオン交換水で0.5重量％の濃度に希釈し、そこに綿布、綿-ポリエステル混紡布、ポリエステル布またはナイロン布を浸漬し、撥水性(JIS L1092準拠)および撥油性(AATCC-TM118-1992準拠)を測定した。その際の絞り後のウェットピックアップは、綿布、混紡布は100％、ポリエステル布は40％、ナイロン布は60％であり、乾燥条件はいずれも80 、10分間、キュアリング条件はいずれも150 、3分間で行われた。

40

【0033】

なお、撥水性の評価基準は、前記JISの規定に従って行われた。

撥水度	状態
100	表面に湿潤や水滴の付着のないもの
90	表面にわずかに水滴付着を示すもの

50

- 8 0 表面に個々の部分的湿潤を示すもの
 7 0 表面の半分に湿潤を示すもの
 5 0 表面全体に湿潤を示すもの
 0 表裏両面が完全に湿潤を示すもの

【 0 0 3 4 】

撥油性の評価基準は、前記AATCCの規定に従って、撥油処理された布上に1滴の試験液を滴下し、30秒間経過後の状態を観察し、滴下された試験液が布上に保持されている場合には、さらに数字の大きい試験液で試験し、そして布上に保持されるのに限界の試験液をもって、次表の撥油性評価に基づいて評価する(なお、100%ヌジョールを保持しない場合を0とする)

10

撥油性No.	試験溶液	表面張力 (mN/m, 25)
8	n-ヘプタン	2 0 . 0
7	n-オクタン	2 1 . 8
6	n-デカン	2 3 . 5
5	n-ドデカン	2 5 . 0
4	n-テトラデカン	2 6 . 7
3	n-ヘキサデカン	2 7 . 3
2	ヌジョール-n-ヘキサデカン (容積比65% : 35%)	2 9 . 6
1	ヌジョール	3 1 . 2

20

【 0 0 3 5 】

さらに、風合いについての触感による評価が行われ、次の4段階での評価が行われた。

: 非常に柔らかい

: 柔らかい

: 原反と同等乃至少し硬い

x : 原反より硬い

【 0 0 3 6 】

参考例 2

参考例 1において、2-(n-パーフルオロヘキシル)エチルメタクリレートの代わりに、同量の2-(n-パーフルオロブチル)エチルアクリレートを用いて共重合反応が行われ、得られた希釈水性分散液を用いての撥水性・撥油性試験および風合いについての評価が行われた。

30

【 0 0 3 7 】

参考例 3

参考例 1において、2-(n-パーフルオロヘキシル)エチルメタクリレートの代わりに、同量の2-(n-パーフルオロヘキシル)エチルアクリレートを用いて共重合反応が行われ、得られた希釈水性分散液を用いての撥水性・撥油性試験および風合いについての評価が行われた。

【 0 0 3 8 】

参考例 4

参考例 1において、2-(n-パーフルオロヘキシル)エチルメタクリレートの代わりに、同量の2-(n-パーフルオロブチル)エチルメタクリレートを用いて共重合反応が行われ、得られた希釈水性分散液を用いての撥水性・撥油性試験および風合いについての評価が行われた。

40

【 0 0 3 9 】

参考例 5

参考例 1において、35.0gのヘキシレングリコールが乳化助剤として用いられ、アセトンが用いられず、またイオン交換水全量が327.2gに変更されて共重合反応が行われ、得られた希釈水性分散液を用いての撥水性・撥油性試験および風合いについての評価が行われ

50

た。

【 0 0 4 0 】

実施例 1

参考例 1 において、共重合反応の仕込み共単量体中、次の各成分については、それらの各成分量を次のように変更して共重合反応が行われ、得られた希釈水性分散液を用いての撥水性・撥油性試験および風合いについての評価が行われた。

2-(n-パーフルオロヘキシル)エチルメタクリレート	87.2g (64.0%)	
ベンジルメタクリレート	22.4g (16.4%)	
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	5.6g (4.1%)	
ポリエチレングリコール(n=4)モノメタクリレート	4.2g (3.1%)	10
塩化ビニリデン	11.2g (8.2%)	
N-メチロールアクリルアミド	5.6g (4.1%)	

また、35.0gのヘキシレングリコールが乳化助剤として用いられ、アセトンが用いられず、イオン交換水全量は318.5gに変更された。

【 0 0 4 1 】

実施例 2

参考例 1 において、共重合反応の仕込み共単量体中、次の各成分については、それらの各成分量を次のように変更して共重合反応が行われ(ただし、N-メチロールアクリルアミドの代わりにN-メチロールメタクリルアミドを使用)、得られた希釈水性分散液を用いての撥水性・撥油性試験および風合いについての評価が行われた。

2-(n-パーフルオロヘキシル)エチルメタクリレート	100.6g (79.1%)	
ベンジルメタクリレート	7.4g (5.8%)	
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	5.6g (4.4%)	
ポリエチレングリコール(n=4)モノメタクリレート	4.2g (3.3%)	
塩化ビニリデン	3.8g (3.0%)	
N-メチロールメタクリルアミド	5.6g (4.4%)	20

また、35.0gのヘキシレングリコールが乳化助剤として用いられ、アセトンが用いられず、イオン交換水全量は327.5gに変更された。

【 0 0 4 2 】

比較例 1

参考例 1 において、共重合反応の仕込み共単量体中、次の各成分については、それらの各成分量を次のように変更して共重合反応が行われ、得られた希釈水性分散液を用いての撥水性・撥油性試験および風合いについての評価が行われた。

2-(n-パーフルオロヘキシル)エチルメタクリレート	58.3g (45.6%)	
ベンジルメタクリレート	29.2g (22.8%)	
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	5.6g (4.4%)	
ポリエチレングリコール(n=4)モノメタクリレート	11.7g (9.1%)	
塩化ビニリデン	17.5g (13.7%)	
N-メチロールアクリルアミド	5.6g (4.4%)	30

また、35.0gのヘキシレングリコールが乳化助剤として用いられ、アセトンが用いられず、イオン交換水全量は326.8gに変更された。

【 0 0 4 3 】

比較例 2

参考例 1 において、共重合反応の仕込み原料中、2-(n-パーフルオロヘキシル)エチルメタクリレートの代わりに、2-(パーフルオロアルキル)エチルメタクリレート(パーフルオロアルキル基は、C₆ 6%、C₈ 52%、C₁₀ 24%、C₁₂ 7%、C₁₄ 2%、合計91%の混合基であり、平均炭素数は8.8)を同量(同割合)用いて共重合反応が行われ、得られた希釈水性分散液を用いての撥水性・撥油性試験および風合いについての評価が行われた。

【 0 0 4 4 】

比較例 3

2-(n-パーフルオロヘキシル)エチルメタクリレート	66.8g (45.5%)
ステアリルアクリレート	74.2g (50.5%)
ラウリルメルカプタン	0.5g
ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド〔界面活性剤〕	7.8g
ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル(ニューコール-740)	9.2g
ポリプロピレングリコール	28.5g

(日本油脂製品ユニオール D-400;分子量400)

イオン交換水	244.1g
--------	--------

以上の各成分を内容量1Lのガラス製反応器に入れて混合し、さらに高圧ホモジナイザを用いて乳化混合し、得られた乳化液を窒素ガスで30分間置換した。その後、反応器内温度を徐々に上げ、40 になったら、

N-メチロールアクリルアミド(イオン交換水30gに溶解)	5.9g (4.0%)
2,2 -アゾビス(2-アミジノプロパン)・2塩酸塩	3.0g

(イオン交換水30gに溶解)

を投入し(イオン交換水全量304.1gを含めた合計量500.0g)、さらに内温を徐々に70 迄上げ、その温度で4時間反応させた。反応終了後冷却し、固形分濃度32.8重量%の水性分散液を得た。得られた水性分散液を用いて、参考例 1と同様に撥水性・撥油性試験および風合いについての評価が行われた。

【0045】

比較例 4

比較例 3 において、2-(n-パーフルオロヘキシル)エチルメタクリレートの代わりに、2-(n-パーフルオロヘキシル)エチルアクリレートが同量用いられ、得られた水性分散液を用いて、参考例 1と同様に撥水性・撥油性試験および風合いについての評価が行われた。

【0046】

以上の参考例 1～5、実施例 1～2および比較例 1～4で得られた結果は、次の表に示される。なお、この表中には、比較例 3～4を除き得られた各共重合体の融点(DSC法)も併記されている。また、撥水性、撥油性については、撥水性評価/撥油性評価という形で、それらの評価結果が示されている。

表

		融点	撥水性評価 / 撥油性評価				風合い
例	()	綿布	混紡布	ポリエステル布	ナイロン布		
参考例 1	44	100/3	100/5	100/5	100/6		
" 2	-	70/4	50/4	70/4	70/5		
" 3	44	70/6	80/6	70/6	70/6		
" 4	-	70/4	80/4	70/4	100/4		
" 5	45	100/3	100/5	100/5	100/6		
実施例 1	45	100/4	100/5	100/5	100/6		
" 2	46	100/5	100/5	100/6	100/6		
比較例 1	45	100/1	100/4	100/4	100/5		
" 2	84	100/5	100/6	100/6	100/6		
" 3		100/2	100/3	100/4	100/4		
" 4		70/5	70/6	80/6	80/7		

フロントページの続き

- (72)発明者 毛利 すみ子
茨城県北茨城市磯原町上相田 8 3 1 - 2 ユニマテック株式会社内
- (72)発明者 佐藤 勝之
茨城県北茨城市磯原町上相田 8 3 1 - 2 ユニマテック株式会社内

審査官 藤原 浩子

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 0 8 0 7 1 0 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 6 / 0 2 2 1 2 2 (W O , A 1)
特開 2 0 0 5 - 1 3 2 9 5 6 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
- | | |
|---------|---------------------------|
| C 0 9 K | 3 / 1 8 |
| C 0 8 F | 2 2 0 / 1 0 - 2 2 0 / 4 0 |
| D 0 6 M | 1 5 / 2 2 7 |
| C 0 8 L | 3 3 / 1 4 - 3 3 / 1 6 |