

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2009年1月15日 (15.01.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/008514 A1

(51) 国際特許分類:

C09K 3/18 (2006.01) C08F 214/18 (2006.01)
C08F 214/06 (2006.01) C08F 220/22 (2006.01)
C08F 214/08 (2006.01) D06M 15/277 (2006.01)

旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 島田 三奈子 (SHI-MADA, Minako) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目1番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/062624

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A 神田スクエア4階 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2008年7月11日 (11.07.2008)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2007-182398 2007年7月11日 (11.07.2007) JP

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 廣野 高生 (HIRONO, Takao) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目1番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 杉山 和典 (SUGIYAMA, Kazunori) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目1番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 大森 勇一 (OHMORI, Yuichi) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目1番1号

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: METHOD FOR PRODUCTION OF WATER-REPELLENT AND OIL-REPELLANT COMPOSITION, AND ARTICLE

(54) 発明の名称: 撥水撥油剤組成物の製造方法および物品

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing a water-repellent and oil-repellant composition which can impart water-repellency and oil-repellency to the surface of an article and has excellent durability (washing durability and torrential rainfall durability). Also disclosed is an article having water-repellency and oil-repellency and shows less deterioration in water-repellency and oil-repellency when the article is washed or exposed to torrential rainfall. Specifically disclosed is a method for producing a water-repellent and oil-repellent composition, which comprises polymerizing a monomer component comprising a monomer (a) in a solvent in the presence of a surfactant and a polymerization initiator and in the co-presence of a compound (x), wherein the monomer (a) is a compound represented by the formula: $(Z-Y)_nX$ [wherein Z represents a polyfluoroalkyl group having 1 to 20 carbon atoms or the like; Y represents a bivalent organic group or a single bond; n represents a number of 1 or 2; and X represents a polymerizable unsaturated group], and the compound (x) is a compound represented by the formula: $R^{f1}-(CH_2)_b-Q-(CH_2)_a-SH$ [wherein R^{f1} represents a polyfluoroalkyl group having 1 to 30 carbon atoms; Q represents a bivalent organic group or a single bond; a represents an integer of 1 to 20; and b represents an integer of 0 to 20].

(57) 要約: 物品の表面に撥水撥油性を付与でき、かつ耐久性 (洗濯耐久性および豪雨耐久性) に優れる撥水撥油剤組成物の製造方法および撥水撥油性を有し、かつ洗濯および豪雨による撥水撥油性の低下が少ない物品を提供する。界面活性剤および重合開始剤の存在下、媒体中にて単量体 (a) を含む単量体成分を化合物 (x) の共存下にて重合する撥水撥油剤組成物の製造方法。単量体 (a) : $(Z-Y)_nX$ で表される化合物。ただし、Zは炭素数が1~20のポリフルオロアルキル基等、Yは2価有機基または単結合、nは1または2、Xは重合性不飽和基である。化合物 (x) : $R^{f1}-(CH_2)_b-Q-(CH_2)_a-SH$ で表される化合物。ただし、 R^{f1} は炭素数が1~30のポリフルオロアルキル基、Qは2価有機基または単結合、aは1~20の整数、bは0~20の整数である。

WO 2009/008514 A1

明 細 書

撥水撥油剤組成物の製造方法および物品

技術分野

[0001] 本発明は、撥水撥油剤組成物の製造方法および該製造方法で得られた撥水撥油剤組成物を用いて処理された物品に関する。

背景技術

[0002] 物品（繊維製品等。）の表面に撥水撥油性を付与する方法としては、ポリフルオロアルキル基（以下、 R^f 基と記す。）を有する単量体に基づく重合単位を有する共重合体を媒体に分散させた撥水撥油剤組成物を用いて物品を処理する方法が知られている。該撥水撥油剤組成物には、繰り返し洗濯を行っても撥水撥油性が大きく低下しないこと（洗濯耐久性）が要求される。

[0003] 洗濯耐久性に優れる撥水撥油剤組成物としては、たとえば、下記の撥水撥油剤組成物が提案されている。

（1）下記単量体（a）に基づく重合単位および下記単量体（b）に基づく重合単位から実質的になる共重合体を必須とする撥水撥油剤組成物（特許文献1参照）。

単量体（a）：炭素数が1～6のパーフルオロアルキル基（以下、 R^F 基と記す。）を有する単量体等。

単量体（b）：炭素数が15以上のアルキル基を有する（メタ）アクリレート等。

[0004] （2）下記単量体（a）に基づく重合単位および下記単量体（b）に基づく重合単位を30質量%以上80質量%未満含み、かつ、下記単量体（c）に基づく重合単位を含む共重合体、を必須成分とする撥水撥油剤組成物（特許文献2参照）。

単量体（a）：炭素数が1～6の R^f 基を有する単量体等。

単量体（b）： R^f 基を有さず、架橋しうる官能基を有する単量体。

単量体（c）： R^f 基を有しない単量体（単量体（b）を除く。）であって、下記単量体（c1）または下記単量体（c2）を単量体（c）の全量に対して50質量%以上含む少なくとも1種の単量体。

単量体（c1）：炭素数が16～40のアルキル基を有する（メタ）アクリレート等。

単量体(c2):ホモポリマーのガラス転移点が $-50\sim 40^{\circ}\text{C}$ である単量体(単量体(c1)を除く。)

- [0005] しかし、(1)、(2)の撥水撥油剤組成物は、激しい降雨の条件にさらされると、撥水撥油性が低下する問題を有する。そのため、激しい降雨の条件にさらされても撥水撥油性が大きく低下しない、すなわち豪雨耐久性を有する撥水撥油剤組成物が求められている。

特許文献1:国際公開第02/083809号パンフレット

特許文献2:国際公開第2004/035708号パンフレット

発明の開示

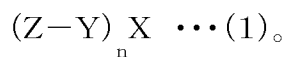
発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明の目的は、物品の表面に撥水撥油性を付与でき、かつ耐久性(洗濯耐久性および豪雨耐久性)に優れる撥水撥油剤組成物を製造できる製造方法、および撥水撥油性を有し、かつ洗濯および豪雨による撥水撥油性の低下が少ない物品を提供することである。

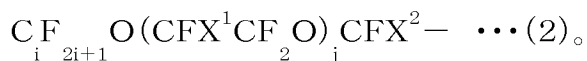
課題を解決するための手段

- [0007] 本発明の撥水撥油剤組成物の製造方法は、界面活性剤および重合開始剤の存在下、媒体中にて下記単量体(a)を含む単量体成分を下記化合物(x)の共存下に重合することを特徴とする。

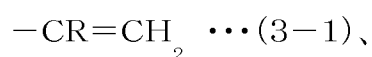
単量体(a):下式(1)で表される化合物。

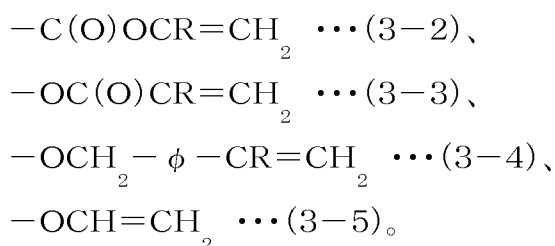


ただし、Zは、炭素数が1～20の R^f 基、または下式(2)で表される基であり、Yは、2価有機基または単結合であり、nは、1または2であり、Xは、nが1の場合は、下式(3-1)～(3-5)で表される基のいずれかであり、nが2の場合は、下式(4-1)～(4-4)で表される基のいずれかである。

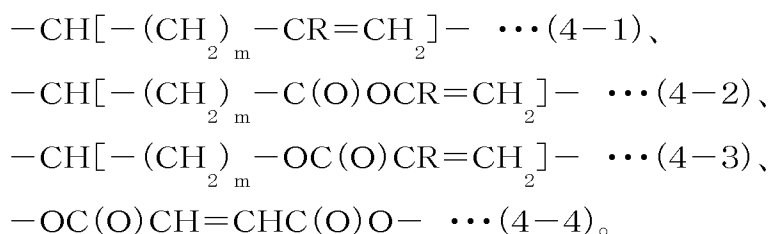


ただし、iは、1～6の整数であり、jは、0～10の整数であり、 X^1 および X^2 は、それぞれ独立に、フッ素原子またはトリフルオロメチル基である。



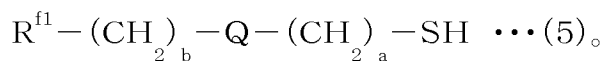


ただし、Rは、水素原子、メチル基またはハロゲン原子であり、 ϕ はフェニレン基である。



ただし、Rは、水素原子、メチル基またはハロゲン原子であり、mは0～4の整数である。

化合物(x)：下式(5)で表される化合物。



ただし、 R^{f1} は、炭素数が1～30の R^{f} 基(ただし、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、または $-\text{OH}$ を有していてもよい。)であり、Qは、2価有機基または単結合であり、aは、1～20の整数であり、bは、0～20の整数である。

[0008] 前記Zは、炭素数が1～6の R^{F} 基であることが好ましい。

前記Qは、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})-$ 、 $-\text{CON}(\text{R}^1)-$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^1)-$ または単結合(ただし、 R^1 は、水素原子または炭素数が1～4のアルキル基である。)であることが好ましい。

前記界面活性剤が、ノニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤とからなることが好ましい。

前記重合開始剤が、ラジカル重合開始剤であることが好ましい。

前記単量体成分は、さらに下記単量体(b)を含むことが好ましい。

単量体(b)： R^{f} 基を有さず、炭素数が14以上の炭化水素基を有する単量体。

[0009] 前記単量体成分は、さらに下記単量体(c)を含むことが好ましい。

単量体(c)：ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデンおよび下式(6)で表される単

量体からなる群から選ばれる1種以上。



ただし、 R^2 は、水素原子またはメチル基であり、 R^3 は、炭素数が1～8のアルキル基である。

[0010] 前記単量体成分は、さらに下記単量体(d)を含むことが好ましい。

単量体(d)： R^f 基を有さず、架橋しうる官能基を有する単量体。

単量体成分(100質量%)中の各単量体の割合が、前記単量体(a)は、10～100質量%、前記単量体(b)は、0～90質量%、前記単量体(c)は、0～30質量%、前記単量体(d)は、0～20質量%であることが好ましい。

単量体成分100質量部に対して、前記化合物(x)の量が、0.1～10質量部、前記界面活性剤の量が、1～6質量部、前記重合開始剤の量が、0.1～1.0質量部であることが好ましい。

本発明の物品は、本発明の製造方法で得られた撥水撥油剤組成物を用いて処理されたものである。

発明の効果

[0011] 本発明の撥水撥油剤組成物の製造方法によれば、物品の表面に撥水撥油性を付与でき、かつ耐久性(洗濯耐久性および豪雨耐久性)に優れる撥水撥油剤組成物を製造できる。

また、本発明の物品は、撥水撥油性を有し、かつ洗濯および豪雨による撥水撥油性の低下が少ない。

発明を実施するための最良の形態

[0012] 本明細書においては、式(1)で表される化合物を化合物(1)と記す。他の式で表される化合物も同様に記す。また、本明細書においては、式(2)で表される基を基(2)と記す。他の式で表される基も同様に記す。また、本明細書における(メタ)アクリレートは、アクリレートまたはメタクリレートを意味する。また、本明細書における単量体は、重合性不飽和基を有する化合物を意味する。また、本明細書における R^f 基は、アルキル基の水素原子の一部またはすべてがフッ素原子に置換された基であり、 R^F 基は、アルキル基の水素原子のすべてがフッ素原子に置換された基である。

[0013] <撥水撥油剤組成物の製造方法>

本発明の撥水撥油剤組成物の製造方法は、界面活性剤および重合開始剤の存在下、媒体中にて単量体成分を化合物(x)の共存下に重合し、(共)重合体の分散液を得る方法である。

なお、本発明の(共)重合体とは、単量体の1種又は2種以上の重合体を意味する。重合法としては、分散重合法、乳化重合法、懸濁重合法等が挙げられる。

[0014] 本発明の撥水撥油剤組成物の製造方法としては、界面活性剤および重合開始剤の存在下、水系媒体中で単量体成分を化合物(x)の共存下に乳化重合して(共)重合体のエマルジョンを得る方法が好ましい。

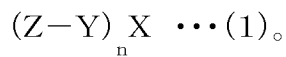
(共)重合体の収率が向上する点から、乳化重合の前に、単量体成分、化合物(x)、界面活性剤および水系媒体を含む混合物を前乳化することが好ましい。たとえば、単量体成分、化合物(x)、界面活性剤および水系媒体を含む混合物を、ホモミキサーまたは高压乳化機で混合分散する。

[0015] (単量体成分)

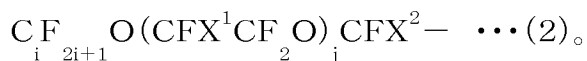
単量体成分は、単量体(a)を必須成分として含み、必要に応じて単量体(b)～(e)を含む。

[0016] 単量体(a):

単量体(a)は、化合物(1)である。



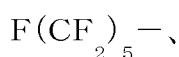
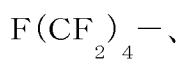
[0017] Zは、炭素数が1～20の R^f 基、または基(2)である。

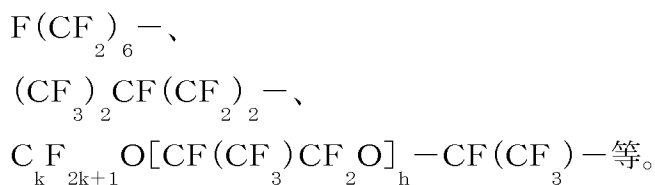


ただし、iは、1～6の整数であり、jは、0～10の整数であり、 X^1 および X^2 は、それぞれ独立に、フッ素原子またはトリフルオロメチル基である。

R^f 基としては、炭素数が1～6の R^F 基が好ましく、炭素数が4～6の R^F 基がより好ましい。 R^F 基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよく、直鎖状が好ましい。

Zとしては、下記の基が挙げられる。



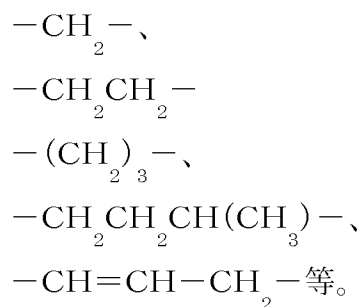


ただし、kは、1～6の整数であり、hは0～10の整数である。

[0018] Yは、2価有機基または単結合である。

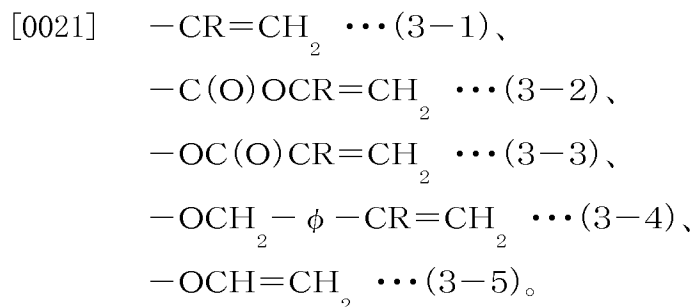
2価有機基としては、アルキレン基が好ましい。アルキレン基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。アルキレン基は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CD}^1=\text{CD}^2-$ （ただし、 D^1 、 D^2 は、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基である。）等を有していてもよい。

[0019] Yとしては、下記の基が挙げられる。

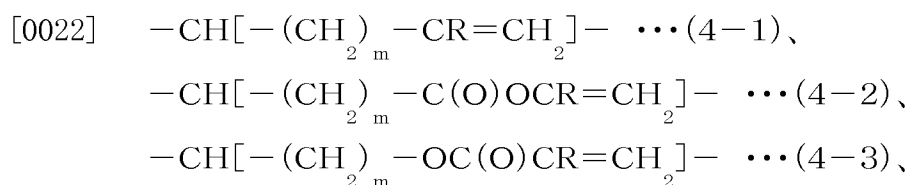


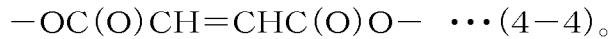
[0020] nは、1または2である。

Xは、nが1の場合は、基(3-1)～基(3-5)のいずれかであり、nが2の場合は、基(4-1)～基(4-4)のいずれかである。



ただし、Rは、水素原子、メチル基またはハロゲン原子であり、 ϕ はフェニレン基である。





ただし、Rは、水素原子、メチル基またはハロゲン原子であり、mは0～4の整数である。

[0023] 化合物(1)としては、他の単量体との重合性、(共)重合体の皮膜の柔軟性、物品に対する(共)重合体の接着性、媒体に対する溶解性、乳化重合の容易性等の点から、炭素数が1～6の R^{F} 基を有する(メタ)アクリレートが好ましく、炭素数が1～6の R^{F} 基を有するメタクリレートがより好ましく、炭素数が4～6の R^{F} 基を有するメタクリレートが特に好ましい。

[0024] 単量体(b)：

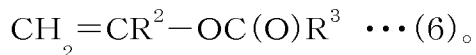
単量体(b)は、 R^{f} 基を有さず、炭素数が14以上の炭化水素基を有する単量体である。炭化水素基の炭素数が14以上であれば、撥水撥油剤組成物の豪雨耐久性および洗濯耐久性が良好となる。

単量体(b)としては、(メタ)アクリレート類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類が挙げられる。

[0025] 単量体(b)としては、炭素数が16～40の飽和炭化水素基を有する単量体が好ましく、炭素数が16～40のアルキル基を有する(メタ)アクリレートがより好ましく、ステアaryl(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレートが特に好ましい。

[0026] 単量体(c)：

単量体(c)は、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデンおよび下式(6)で表される単量体からなる群から選ばれる1種以上の単量体である。



ただし、 R^2 は、水素原子またはメチル基であり、 R^3 は、炭素数が1～8のアルキル基である。

共重合体が単量体(c)に基づく重合単位を有することにより、撥水撥油剤組成物の基材への接着性を向上させることから、洗濯耐久性が良好になるとともに豪雨耐久性が良好となる。

[0027] 単量体(c)としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン等が挙げられ、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニ

リデンが好ましい。

[0028] 単量体(d):

単量体(d)は、 R^f 基を有さず、架橋しうる官能基を有する単量体である。

共重合体が単量体(d)に基づく重合単位を有することにより、撥水撥油剤組成物の耐久性(洗濯耐久性および豪雨耐久性)がさらに向上する。

[0029] 架橋しうる官能基としては、共有結合、イオン結合および水素結合のうち少なくとも1つ以上の結合を有する官能基、または、該結合の相互作用により架橋構造を形成できる官能基が好ましい。

該官能基としては、イソシアネート基、ブロックドイソシアネート基、アルコキシシリル基、アミノ基、アルコキシメチルアミド基、シラノール基、アンモニウム基、アミド基、エポキシ基、水酸基、オキサゾリン基、カルボキシル基、アルケニル基、スルホン酸基等が好ましい。特に、エポキシ基、ブロックドイソシアネート基、水酸基、アルコキシシリル基、アミノ基、カルボキシル基が好ましい。

[0030] 単量体(d)としては、(メタ)アクリレート類、アクリルアミド類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類が好ましい。

単量体(d)としては、下記の化合物が挙げられる。

[0031] 2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレート、3-イソシアナトプロピル(メタ)アクリレート、4-イソシアナトブチル(メタ)アクリレート、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレートの2-ブタノンオキシム付加体、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレートのピラゾール付加体、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレートの3, 5-ジメチルピラゾール付加体、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレートの3-メチルピラゾール付加体、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレートの ϵ -カプロラクタム付加体、3-イソシアナトプロピル(メタ)アクリレートの2-ブタノンオキシム付加体、3-イソシアナトプロピル(メタ)アクリレートのピラゾール付加体、2-ヒドロキシメタクリレートのイソホロンジイソシアネート付加体のメチルエチルケトオキシムのブロック体。

[0032] 3-イソシアナトプロピル(メタ)アクリレートの3, 5-ジメチルピラゾール付加体、3-イソシアナトプロピル(メタ)アクリレートの3-メチルピラゾール付加体、3-イソシアナトプロピル(メタ)アクリレートの ϵ -カプロラクタム付加体、4-イソシアナトブチル(メ

タ)アクリレートの2-ブタノンオキシム付加体、4-イソシアナトブチル(メタ)アクリレートのピラゾール付加体、4-イソシアナトブチル(メタ)アクリレートの3, 5-ジメチルピラゾール付加体、4-イソシアナトブチル(メタ)アクリレートの3-メチルピラゾール付加体、4-イソシアナトブチル(メタ)アクリレートの ϵ -カプロラクタム付加体。

[0033] トキシメチル(メタ)アクリルアミド、エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、トリメトキシビニルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルモルホリン、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリルアミドエチルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド。

[0034] t-ブチル(メタ)アクリルアミドスルホン酸、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、グリシジル(メタ)アクリレート、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(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリオキシアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、2-(メタ)アクリロイルキシエチルコハク酸、2-(メタ)アクリロイルキシヘキサヒドロフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェート、アリル(メタ)アクリレート、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-ビニルオキサゾリン、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートのポリカプロラクトンエステル、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート。

[0035] 単官能のポリオキシアルキレン(メタ)アクリレート(オキシアルキレン基はオキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、およびオキシテトラメチレン基から選ばれる1種または2種の組み合わせであって、ブロック共重合体であってもよく、ランダム共重合体であってもよい。); 2官能のポリオキシエチレンジ(メタ)アクリレート(オキシアルキレン基はオキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、およ

びオキシテトラメチレン基から選ばれる1種または2種の組み合わせであって、ブロック共重合体であってもよく、ランダム共重合体であってもよい。);エチレングリコールジ(メタ)アクリレート。

[0036] 単量体(e):

単量体(e)は、単量体(a)、単量体(b)、単量体(c)および単量体(d)を除く単量体である。

単量体(e)としては、下記の化合物が挙げられる。

メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ブチルメタクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、ブテン、イソプレン、ブタジエン、エチレン、プロピレン、ビニルエチレン、ペンテン、エチル-2-プロピレン、ブチルエチレン、シクロヘキシルプロピルエチレン、デシルエチレン、ドデシルエチレン、ヘキセン、イソヘキシルエチレン、ネオペンチルエチレン、(1, 2-ジエトキシカルボニル)エチレン、(1, 2-ジプロポキシカルボニル)エチレン、メトキシエチレン、エトキシエチレン、ブトキシエチレン、2-メトキシプロピレン、ペンチルオキシエチレン、シクロペンタノイルオキシエチレン、シクロペンチルアセトキシエチレン、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ヘキシルスチレン、オクチルスチレン、ノニルスチレン、クロロプレン。

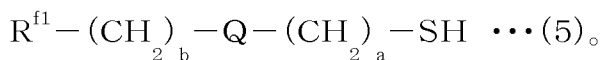
[0037] N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、ビニルアルキルエーテル、ハロゲン化アルキルビニルエーテル、ビニルアルキルケトン、ブチルアクリレート、プロピルメタクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、デシルメタクリレート、ドデシルアクリレート、シクロドデシルアクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、3-エトキシプロピルアクリレート、メトキシブチルアクリレート、2-エチルブチルアクリレート、1, 3-ジメチルブチルアクリレート、2-メチルペンチルアクリレート、アジリジニルエチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルポリオキシアルキレン(メタ)アクリレート。

[0038] クロトン酸アルキルエステル、マレイン酸アルキルエステル、フマル酸アルキルエステル、シトラコン酸アルキルエステル、メサコン酸アルキルエステル、無水マレイン酸、酢酸アリル、N-ビニルカルバゾール、マレイミド、N-メチルマレイミド、側鎖にシリコンを有する(メタ)アクリレート、ウレタン結合を有する(メタ)アクリレート、末端が炭

素数1～4のアルキル基であるポリオキシアルキレン鎖を有する(メタ)アクリレート、アルキレンジ(メタ)アクリレート等。

[0039] (化合物(x))

化合物(x)は、化合物(5)である。



[0040] R^{f1} は、炭素数が1～30の R^f 基である。

R^{f1} は、炭素-炭素結合間に-O-を有していてもよく、 $-CH_2-$ 、 $-CFH-$ 、または $-CF_2-$ の一部が $-OC(O)-$ または $-C(O)O-$ に置換されていてもよく、水素原子またはフッ素原子の一部が-OHに置換されていてもよい。

R^{f1} は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。

R^{f1} としては、媒体への溶解性、乳化重合の容易性の点から、下式から求めたフッ素原子の割合が60%以上の R^f 基が好ましく、該フッ素原子の割合が80%以上の R^f 基がより好ましく、炭素数が1～18の R^f 基がさらに好ましく、炭素数が1～6の R^f 基が特に好ましい。

フッ素原子の割合 = [(R^f 基中のフッ素原子数 / 同一炭素数の対応するアルキル基に含まれる水素原子数)] × 100。

[0041] Qは、2価有機基または単結合である。

2価有機基としては、下記の基が挙げられる

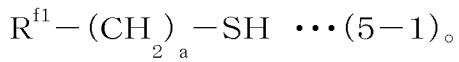
$-C(O)O-$ 、 $-OC(O)-$ 、 $-C(O)N(R^1)-$ 、 $-SO_2N(R^1)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=N-$ 、 $-N(O)=N-$ 、 $-C(O)S-$ 、 $-C(O)CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2NH-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH=CH-C(O)O-$ 、 $-CH=CH-C(O)-$ 、アルキレン基、アルケニレン基、オキシアルキレン基、2価の脂環式炭化水素基またはその縮合環、2価の芳香族炭化水素基またはその縮合環、2価の複素環基またはその縮合環等。ただし、 R^1 は、水素原子または炭素数が1～4のアルキル基である。

Qとしては、 $-C(O)O-$ 、 $-OC(O)-$ 、 $-C(O)N(R^1)-$ 、 $-SO_2N(R^1)-$ 、単結合が好ましい。

[0042] aは、1～20の整数であり、1～4の整数が好ましい。

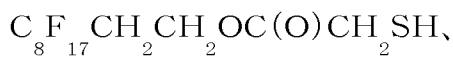
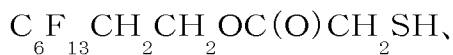
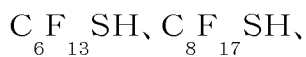
bは、0～20の整数であり、0～4の整数が好ましい。

化合物(5)としては、化合物(5-1)も好ましい。



ただし、aは、1～20の整数であり、 R^{f1} は前記と同義である。

[0043] 化合物(5)としては、具体的には、下記の化合物が挙げられる。



[0044] (界面活性剤)

界面活性剤としては、炭化水素系界面活性剤またはフッ素系界面活性剤が挙げられ、それぞれ、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、または両性界面活性剤が挙げられる。

界面活性剤としては、分散安定性の点から、ノニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤または両性界面活性剤との併用、または、アニオン性界面活性剤の単独が好ましく、ノニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤との併用がより好ましい。

ノニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤との比(ノニオン性界面活性剤／カチオン性界面活性剤)は、97／3～40／60(質量比)が好ましく、95／5～50／50がより好ましい。

ノニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤との特定の組み合わせにおいては、(共)重合体(100質量%)に対する合計量を、5質量%以下にできるため、撥水撥油剤組成物の親水性が小さくなり、物品に優れた撥水性を付与できる。

[0045] ノニオン性界面活性剤としては、界面活性剤の s^1 、 s^2 、 s^3 、 s^4 、 s^5 および s^6 からなる群から選ばれる1種以上が好ましい。

[0046] 界面活性剤 s^1 :

界面活性剤 s^1 としては、ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンモノアルケニルエーテル、ポリオキシアルキレンモノアルカポリエニルエーテル、またはポリオキシアルキレンモノポリフルオロアルキルエーテルなどが挙げられる。

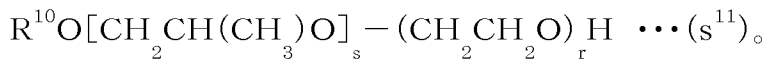
界面活性剤 s^1 としては、ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンモノアルケニルエーテル、ポリオキシアルキレンモノポリフルオロアルキルエーテルが好ましい。界面活性剤 s^1 は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0047] アルキル基、アルケニル基、アルカポリエニル基またはポリフルオロアルキル基(以下、アルキル基、アルケニル基、アルカポリエニル基およびポリフルオロアルキル基をまとめて R^s 基と記す。)としては、炭素数が4~26の基が好ましい。 R^s 基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。分岐状の R^s 基としては、2級アルキル基、2級アルケニル基または2級アルカポリエニル基が好ましい。 R^s 基は、水素原子の一部または全てがフッ素原子で置換されていてもよい。

[0048] R^s 基の具体例としては、オクチル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、ステアシル基(オクタデシル基)、ベヘニル基(ドコシル基)、オレイル基(9-オクタデセニル基)、ヘプタデシルフルオロオクチル基、トリデシルフルオロヘキシル基、1H, 1H, 2H, 2H-トリデシルフルオロオクチル基、1H, 1H, 2H, 2H-ノナフルオロヘキシル基等が挙げられる。

[0049] ポリオキシアルキレン(以下、POAと記す。)鎖としては、ポリオキシエチレン(以下、POEと記す。)鎖および／またはポリオキシプロピレン(以下、POPと記す。)鎖が2個以上連なった鎖が好ましい。POA鎖は、1種のPOA鎖からなる鎖であってもよく、2種以上のPOA鎖からなる鎖であってもよい。2種以上のPOA鎖からなる場合、各POA鎖はブロック状に連結されることが好ましい。

[0050] 界面活性剤 s^1 としては、化合物(s^{11})がより好ましい。



ただし、 R^{10} は、炭素数が8以上のアルキル基または炭素数が8以上のアルケニル基であり、 r は、5～50の整数であり、 s は、0～20の整数である。 R^{10} は、水素原子の一部がフッ素原子に置換されていてもよい。

[0051] r が5以上であれば、水に可溶となり、水系媒体中に均一に溶解するため、撥水撥油剤組成物の物品への浸透性が良好となる。 r が50以下であれば、親水性が抑えられ、撥水性が良好となる。

s が20以下であれば、水に可溶となり、水系媒体中に均一に溶解するため、撥水撥油剤組成物の物品への浸透性が良好となる。

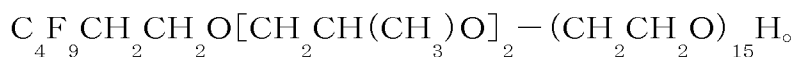
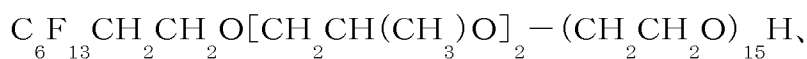
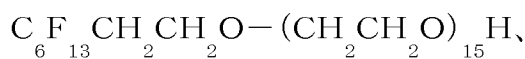
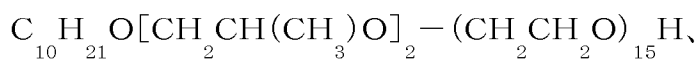
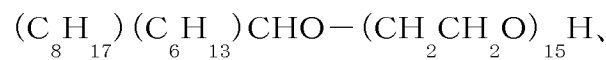
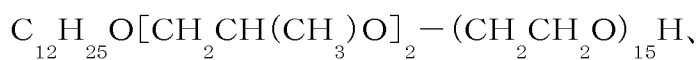
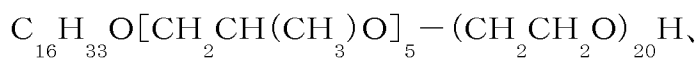
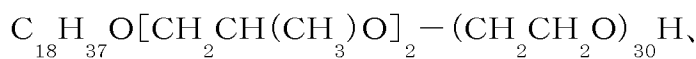
[0052] r および s が2以上である場合、POE鎖とPOP鎖とはブロック状に連結される。

R^{10} としては、直鎖状または分岐状のものが好ましい。

r は、10～30の整数が好ましい。

s は、0～10の整数が好ましい。

[0053] 化合物(s^{11})としては、下記の化合物が挙げられる。ただし、POE鎖とPOP鎖とはブロック状に連結される。



[0054] 界面活性剤 s^2 :

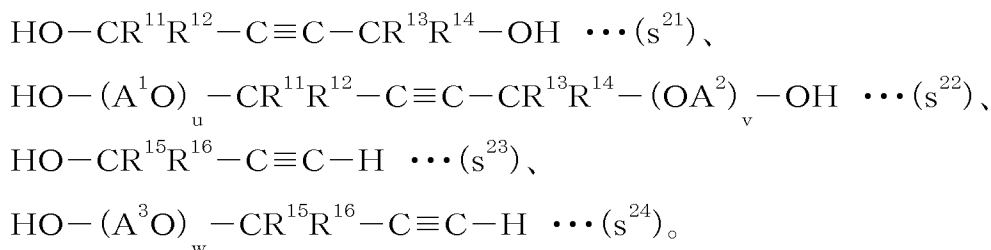
界面活性剤 s^2 は、分子中に1個以上の炭素－炭素三重結合および1個以上の水酸基を有する化合物からなるノニオン性界面活性剤である。

界面活性剤 s^2 としては、分子中に1個の炭素－炭素三重結合、および1個または2

個の水酸基を有する化合物からなるノニオン性界面活性剤が好ましい。

界面活性剤 s^2 は、分子中にPOA鎖を有してもよい。POA鎖としては、POE鎖、POP鎖、POE鎖とPOP鎖とがランダム状に連結された鎖、POE鎖とPOP鎖とがブロック状に連結された鎖が挙げられる。

[0055] 界面活性剤 s^2 としては、化合物(s^{21})～(s^{24})が好ましい。



[0056] $A^1 \sim A^3$ は、それぞれ独立に、炭素数1～3のアルキレン基である。

u および v は、それぞれ0以上の整数であり、($u+v$)は、1以上の整数である。

w は、1以上の整数である。

u 、 v 、 w が、それぞれ2以上である場合、 $A^1 \sim A^3$ は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

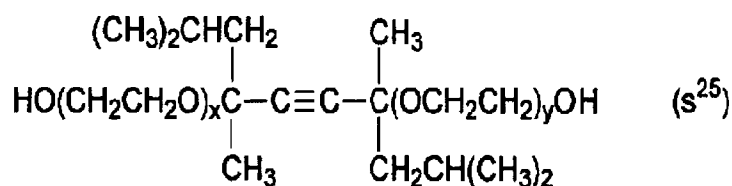
POA鎖としては、POE鎖、POP鎖、POE鎖とPOP鎖とを含む鎖が好ましい。POA鎖の繰り返し単位の数、1～50が好ましい。

[0057] $R^{11} \sim R^{16}$ は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基である。

アルキル基としては、炭素数が1～12のアルキル基が好ましく、炭素数が1～4のアルキル基がより好ましい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基等が挙げられる。

[0058] 化合物(s^{22})としては、化合物(s^{25})が好ましい。

[0059] [化1]



[0060] ただし、 x および y は、それぞれ0～100の整数である。

化合物(s^{25})は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

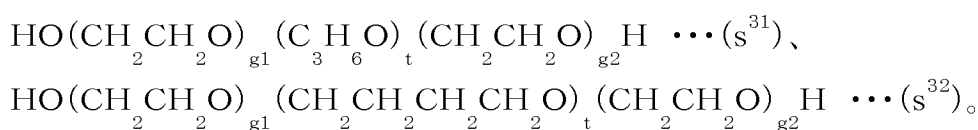
化合物(s^{25})としては、 x および y が0である化合物、 x と y との和が1～4である化合物、または x と y との和が10～30である化合物が好ましい。

[0061] 界面活性剤 s^3 :

界面活性剤 s^3 は、POE鎖と、炭素数が3以上のオキシアルキレンが2個以上連続して連なったPOA鎖とが連結し、かつ、両末端が水酸基である化合物からなるノニオン性界面活性剤である。

該POA鎖としては、ポリオキシテトラメチレン(以下、POTと記す。)および／またはPOP鎖が好ましい。

[0062] 界面活性剤 s^3 としては、化合物(s^{31})または化合物(s^{32})が好ましい。



[0063] $g1$ は、0～200の整数である。

t は、2～100の整数である。

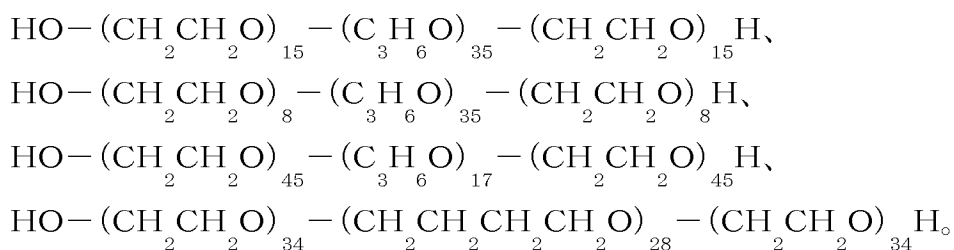
$g2$ は、0～200の整数である。

$g1$ が0の場合、 $g2$ は、2以上の整数である。 $g2$ が0の場合、 $g1$ は、2以上の整数である。

$-\text{C}_3\text{H}_6-$ は、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ であってもよく、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ であってもよく、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ と $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ とが混在したものであってもよい。

POA鎖は、ブロック状である。

[0064] 界面活性剤 s^3 としては、下記の化合物が挙げられる。



[0065] 界面活性剤 s^4 :

界面活性剤 s^4 は、分子中にアミノオキシド部分を有するノニオン性界面活性剤である。

界面活性剤 s^4 としては、化合物(s^{41})が好ましい。

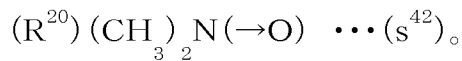


[0066] $R^{17} \sim R^{19}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～24の1価の炭化水素基である。

本発明においては、アミノオキシド($N \rightarrow O$)を有する界面活性剤をノニオン性界面活性剤として扱う。

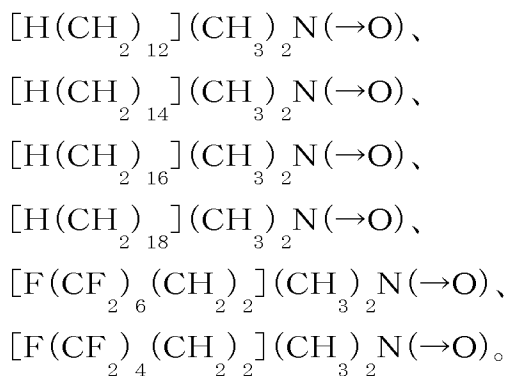
化合物(s^{41})は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0067] 化合物(s^{41})としては、(共)重合体の分散安定性の点から、化合物(s^{42})が好ましい。



[0068] R^{20} は、炭素数が6～22のアルキル基、炭素数が6～22のアルケニル基、炭素数が6～22のアルキル基が結合したフェニル基、炭素数が6～22のアルケニル基が結合したフェニル基、または炭素数が6～13のフルオロアルキル基である。 R^{20} としては、炭素数が8～22のアルキル基、炭素数が8～22のアルケニル基、炭素数が4～9のポリフルオロアルキル基が好ましい。

[0069] 化合物(s^{42})としては、下記の化合物が挙げられる。



[0070] 界面活性剤 s^5 ：

界面活性剤 s^5 は、ポリオキシエチレンモノ(置換フェニル)エーテルの縮合物またはポリオキシエチレンモノ(置換フェニル)エーテルからなるノニオン性界面活性剤である。

置換フェニル基としては、炭素数7～24の1価の炭化水素基で置換されたフェニル基が好ましく、アルキル基、アルケニル基またはスチリル基で置換されたフェニル基がより好ましい。

[0071] 界面活性剤 s^5 としては、ポリオキシエチレンモノ(アルキルフェニル)エーテルの縮

合物、ポリオキシエチレンモノ(アルケニルフェニル)エーテルの縮合物、ポリオキシエチレンモノ(アルキルフェニル)エーテル、ポリオキシエチレンモノ(アルケニルフェニル)エーテル、ポリオキシエチレンモノ[(アルキル)(スチリル)フェニル]エーテルが好ましい。

[0072] ポリオキシエチレンモノ(置換フェニル)エーテルの縮合物またはポリオキシエチレンモノ(置換フェニル)エーテルとしては、ポリオキシエチレンモノ(ノニルフェニル)エーテルのホルムアルデヒド縮合物、ポリオキシエチレンモノ(ノニルフェニル)エーテル、ポリオキシエチレンモノ(オクチルフェニル)エーテル、ポリオキシエチレンモノ(オレイルフェニル)エーテル、ポリオキシエチレンモノ[(ノニル)(スチリル)フェニル]エーテル、ポリオキシエチレンモノ[(オレイル)(スチリル)フェニル]エーテル等が挙げられる。

[0073] 界面活性剤^{s6}:

界面活性剤^{s6}は、ポリオール of 脂肪酸エステルからなるノニオン性界面活性剤である。

ポリオールとは、グリセリン、ソルビタン、ソルビット、ポリグリセリン、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレングリセリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンエーテル、ポリオキシエチレンソルビットエーテルなどを表わす。

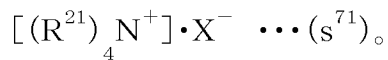
[0074] 界面活性剤^{s6}としては、ステアリン酸とポリエチレングリコールとの1:1(モル比)エステル、ソルビットとポリエチレングリコールとのエーテルとオレイン酸との1:4(モル比)エステル、ポリオキシエチレングリコールとソルビタンとのエーテルとステアリン酸との1:1(モル比)エステル、ポリエチレングリコールとソルビタンとのエーテルとオレイン酸との1:1(モル比)エステル、ドデカン酸とソルビタンとの1:1(モル比)エステル、オレイン酸とデカグリセリンとの1:1または2:1(モル比)エステル、ステアリン酸とデカグリセリンとの1:1または2:1(モル比)エステルが挙げられる。

[0075] 界面活性剤^{s7}:

界面活性剤がカチオン性界面活性剤を含む場合、該カチオン性界面活性剤としては、界面活性剤^{s7}が好ましい。

界面活性剤^{s7}は、置換アンモニウム塩形のカチオン性界面活性剤である。

[0076] 界面活性剤 s^7 としては、窒素原子に結合する水素原子の1個以上が、アルキル基、アルケニル基または末端が水酸基であるPOA鎖で置換されたアンモニウム塩が好ましく、化合物(s^{71})がより好ましい。



[0077] R^{21} は、水素原子、炭素数が1～22のアルキル基、炭素数が2～22のアルケニル基、炭素数が1～9のフルオロアルキル基、または末端が水酸基であるPOA鎖である。4つの R^{21} は、同一であつてもよく、異なつていてもよいが、4つの R^{21} は同時に水素原子ではない。

R^{21} としては、炭素数が6～22の長鎖アルキル基、炭素数が6～22の長鎖アルケニル基、炭素数が1～9のフルオロアルキル基が好ましい。

R^{21} が長鎖アルキル基以外のアルキル基の場合、 R^{21} としては、メチル基、エチル基が好ましい。

R^{21} が、末端が水酸基であるPOA鎖の場合、POA鎖としては、POE鎖が好ましい。

[0078] X^- は、対イオンである。

X^- としては、塩素イオン、エチル硫酸イオン、酢酸イオンが好ましい。

[0079] 化合物(s^{71})としては、モノステアリルトリメチルアンモニウムクロリド、モノステアリルジメチルモノエチルアンモニウムエチル硫酸塩、モノ(ステアリル)モノメチルジ(ポリエチレングリコール)アンモニウムクロリド、モノフルオロヘキシルトリメチルアンモニウムクロリド、ジ(牛脂アルキル)ジメチルアンモニウムクロリド、ジメチルモノココナッツアミン酢酸塩等が挙げられる。

[0080] 界面活性剤 s^8 :

界面活性剤が両性界面活性剤を含む場合、該両性界面活性剤としては、界面活性剤 s^8 が好ましい。

界面活性剤 s^8 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、酢酸ベタインが挙げられる。

[0081] 界面活性剤 s^8 の疎水基としては、炭素数が6～22の長鎖アルキル基、炭素数が6～22の長鎖アルケニル基、炭素数が1～9のフルオロアルキル基が好ましい。

界面活性剤 s^8 としては、ドデシルベタイン、ステアリルベタイン、ドデシルカルボキシ

メチルヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ドデシ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。

[0082] 界面活性剤^{s9}:

界面活性剤として、界面活性剤^{s9}を用いてもよい。

界面活性剤^{s9}は、親水性単量体と炭化水素系疎水性単量体および／またはフッ素系疎水性単量体との、ブロック共重合体、ランダム共重合体、または親水性共重合体の疎水性変性物からなる高分子界面活性剤である。

[0083] 界面活性剤^{s9}としては、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレートと長鎖アルキルアクリレートとのブロックまたはランダム共重合体、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレートとフルオロ(メタ)アクリレートとのブロックまたはランダム共重合体、酢酸ビニルと長鎖アルキルビニルエーテルとのブロックまたはランダム共重合体、酢酸ビニルと長鎖アルキルビニルエステルとのブロックまたはランダム共重合体、スチレンと無水マレイン酸との重合物、ポリビニルアルコールとステアリン酸との縮合物、ポリビニルアルコールとステアリルメルカプタンとの縮合物、ポリアリルアミンとステアリン酸との縮合物、ポリエチレンイミンとステアリルアルコールとの縮合物、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース等が挙げられる。

[0084] 界面活性剤^{s9}の市販品としては、クラレ社製のMPポリマー(商品番号:MP-103、MP-203)、エルフアトケム社製のSMAレジン、信越化学社製のメトローズ、日本触媒社製のエポミンRP、セイミケミカル社製のサーフロン(商品番号:S-381、S-393)等が挙げられる。

[0085] 界面活性剤^{s9}としては、媒体が有機溶剤の場合または有機溶剤の混合比率が多い場合、界面活性剤^{s91}が好ましい。

界面活性剤^{s91}:親油性単量体とフッ素系単量体とのブロック共重合体またはランダム共重合体からなる高分子界面活性剤。

[0086] 界面活性剤^{s91}としては、アルキルアクリレートとフルオロ(メタ)アクリレートとの共重合体、アルキルビニルエーテルとフルオロアルキルビニルエーテルとの共重合体等が挙げられる。

界面活性剤^{s91}の市販品としては、セイミケミカル社製のサーフロン(商品番号:S-

383、SC-100シリーズ)が挙げられる。

- [0087] 界面活性剤の組み合わせとしては、撥水撥油剤組成物の撥水性、耐久性に優れる点、得られた乳化液の安定性の点から、界面活性剤 s^1 と界面活性剤 s^2 と界面活性剤 s^7 との組み合わせ、界面活性剤 s^1 と界面活性剤 s^3 と界面活性剤 s^7 との組み合わせ、界面活性剤 s^1 と界面活性剤 s^2 と界面活性剤 s^3 と界面活性剤 s^7 との組み合わせが好ましく、界面活性剤 s^7 が化合物(s^{71})である上記の組み合わせがより好ましい。

- [0088] (媒体)

媒体としては、水、アルコール、グリコール、グリコールエーテル、ハロゲン化合物、炭化水素、ケトン、エステル、エーテル、窒素化合物、硫黄化合物、無機溶剤、有機酸等が挙げられる。溶解性、取扱いの容易さの点から、水、アルコール、グリコール、グリコールエーテルおよびグリコールエステルからなる群から選ばれた1種以上の媒体が好ましい。

- [0089] アルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチルプロパノール、1, 1-ジメチルエタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、1, 1-ジメチルプロパノール、3-メチル-2-ブタノール、1, 2-ジメチルプロパノール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール等が挙げられる。

- [0090] グリコール、およびグリコールエーテルとしては、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、プロピレングリコール、グリコールエーテルとしては、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジ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ジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコール、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピ

レングリコール、ヘキシレングリコール等が挙げられる。

- [0091] ハロゲン化合物としては、ハロゲン化炭化水素、ハロゲン化エーテル等が挙げられる。

ハロゲン化炭化水素としては、ハイドロクロロフルオロカーボン、ハイドロフルオロカーボン、ハイドロブロモカーボン等が挙げられる。

- [0092] ハロゲン化エーテルとしては、ハイドロフルオロエーテル等が挙げられる。

ハイドロフルオロエーテルとしては、分離型ハイドロフルオロエーテル、非分離型ハイドロフルオロエーテル等が挙げられる。分離型ハイドロフルオロエーテルとは、エーテル性酸素原子を介して R^F 基またはパーフルオロアルキレン基が、エーテル性酸素原子を介して、アルキル基またはアルキレン基と結合している化合物である。非分離型ハイドロフルオロエーテルとは、部分的にフッ素化されたアルキル基またはアルキレン基を含むハイドロフルオロエーテルである。

- [0093] 炭化水素としては、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素等が挙げられる。

脂肪族炭化水素としては、ペンタン、2-メチルブタン、3-メチルペンタン、ヘキサン、2, 2-ジメチルブタン、2, 3-ジメチルブタン、ヘプタン、オクタン、2, 2, 4-トリメチルペンタン、2, 2, 3-トリメチルヘキサン、デカン、ウンデカン、ドデカン、2, 2, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン、トリデカン、テトラデカン、ヘキサデカン等が挙げられる。

脂環式炭化水素としては、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等が挙げられる。

芳香族炭化水素としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられる。

- [0094] ケトンとしては、アセトン、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘキサノン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。

エステルとしては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ペンチル等が挙げられる。

エーテルとしては、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

[0095] 窒素化合物としては、ピリジン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等が挙げられる。

硫黄化合物としては、ジメチルスルホキシド、スルホラン等が挙げられる。

無機溶剤としては、液体二酸化炭素が挙げられる。

有機酸としては、酢酸、プロピオン酸、りんご酸、乳酸等が挙げられる。

[0096] 媒体は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。媒体を2種以上混合して用いる場合、水と混合して用いることが好ましい。混合した媒体を用いることにより、(共)重合体の溶解性、分散性の制御がしやすく、加工時における物品に対する浸透性、濡れ性、溶媒乾燥速度等の制御がしやすい。

[0097] (重合開始剤)

重合開始剤としては、熱重合開始剤、光重合開始剤、放射線重合開始剤、ラジカル重合開始剤、イオン性重合開始剤等が挙げられ、水溶性または油溶性のラジカル重合開始剤が好ましい。

ラジカル重合開始剤としては、アゾ系重合開始剤、過酸化物系重合開始剤、レドックス系開始剤等の汎用の開始剤が、重合温度に応じて用いられる。ラジカル重合開始剤としては、アゾ系重合開始剤が特に好ましい。水系媒体中で重合を行う場合、アゾ系重合開始剤としては、アゾ系化合物の塩がより好ましい。重合温度は20～150℃が好ましい。

[0098] 単量体成分の重合の際には、分子量調整剤を用いてもよい。分子量調整剤としては、芳香族系化合物、メルカプトアルコール類、ルカプタン類が好ましく、アルキルメルカプタン類が特に好ましい。分子量調整剤の具体例としては、メルカプトエタノール、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、ステアシルメルカプタン、 α -メチルスチレンダイマ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$ 、Phはフェニル基である。)等が挙げられる。

[0099] 単量体(a)の割合は、撥水撥油剤組成物の撥水撥油性および耐久性の点から、単量体成分(100質量%)中、10～100質量%が好ましく、10～80質量%がより好ましい。

単量体(b)の割合は、撥水撥油剤組成物の撥水撥油性および耐久性の点から、単

量体成分(100質量%)中、0～90質量%が好ましく、10～70質量%がより好ましい。
。

単量体(c)の割合は、撥水撥油剤組成物の撥水撥油性および耐久性の点から、単量体成分(100質量%)中、0～30質量%が好ましく、5～20質量%がより好ましい。

単量体(d)の割合は、撥水撥油剤組成物の撥水撥油性および耐久性の点から、単量体成分(100質量%)中、0～20質量%が好ましく、0～10質量%がより好ましい。

単量体(e)の割合は、撥水撥油剤組成物の撥水撥油性および耐久性の点から、単量体成分(100質量%)中、0～20質量%が好ましく、0～10質量%がより好ましい。
がより好ましい。

[0100] 単量体(a)と単量体(b)との質量比(単量体(a)/単量体(b))は、 $8/1 \sim 1/6$ が好ましく、 $6/1 \sim 1/4$ がより好ましい。

単量体(a)と単量体(c)との質量比(単量体(a)/単量体(c))は、 $12/1 \sim 1/1$ が好ましく、 $8/1 \sim 1/1$ がより好ましい。

[0101] 化合物(x)の量は、単量体成分100質量部に対して、0.1～10質量部が好ましく、0.1～5質量部がより好ましい。

界面活性剤の合計量は、単量体成分100質量部に対して、1～6質量部が好ましく、1～5質量部がより好ましい。

重合開始剤の量は、単量体成分100質量部に対して、0.1～1.0質量部が好ましく、0.1～0.8質量部がより好ましい。

[0102] (撥水撥油剤組成物)

本発明の製造方法で得られた撥水撥油剤組成物は、添加剤を含んでいてもよい。添加剤としては、浸透剤、消泡剤、吸水剤、帯電防止剤、防皺剤、風合い調整剤、造膜助剤、水溶性高分子(ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等。)、熱硬化剤(メラミン樹脂、ウレタン樹脂等。)、エポキシ硬化剤(イソフタル酸ジヒドРАЗド、アジピン酸ジヒドРАЗド、セバチン酸ジヒドРАЗド、ドデカン二酸ジヒドРАЗド、1,6-ヘキサメチレンビス(N,N-ジメチルセミカルバジド)、1,1,1',1'-テトラメチルー4,4'-(メチレン-ジ-パラ-フェニレン)ジセミカルバジド、スピログリコール等。)、熱硬化触媒、架橋触媒、合成樹脂、繊維安定剤等が挙げられる。

本発明の撥水撥油剤組成物は、単独で用いてもよく、他の撥水撥油剤組成物と混合して用いてもよい。たとえば、親水成分量が多いため撥水性能を有さないフッ素系のSR (Soil Release) 剤と併用することにより、洗濯耐久性のある撥水撥油SR加工が可能となる。

また、本発明の撥水撥油剤組成物にあつては、環境への影響が指摘されている、パーフルオロオクタン酸(PFOA)やパーフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)あるいはその前駆体、およびその類縁体の含有量(固形分濃度20%とした場合の含有量)を特願2007-333564に記載の方法によるLC-MS/MS(液体クロマトグラフタンドム型質量分析計)の分析値として検出限界以下にすることができる。

[0103] 撥水撥油剤組成物は、(共)重合体が媒体中に粒子として分散していることが好ましい。(共)重合体の平均粒子径は、10～1000nmが好ましく、10～300nmがより好ましく、10～200nmが特に好ましい。平均粒子径が該範囲であれば、界面活性剤、分散剤等を多量に用いる必要がなく、撥水撥油性が良好であり、染色された布帛類を処理した場合に色落ちが発生せず、媒体中で分散粒子が安定に存在できて沈降することがない。(共)重合体の平均粒子径は、動的光散乱装置、電子顕微鏡等により測定できる。

[0104] 撥水撥油剤組成物の固形分濃度は、撥水撥油剤組成物の製造直後は、撥水撥油剤組成物(100質量%)中、25～40質量%が好ましい。

撥水撥油剤組成物の固形分濃度は、物品の処理時は、撥水撥油剤組成物(100質量%)中、0.2～5質量%が好ましい。

撥水撥油剤組成物の固形分濃度は、加熱前の撥水撥油剤組成物の質量と、120℃の対流式乾燥機にて4時間乾燥した後の質量とから計算される。

撥水撥油剤組成物の固形分濃度(質量%) = (120℃4時間加熱後の撥水撥油剤組成物の質量 / 加熱前の撥水撥油剤組成物の質量) × 100

[0105] 以上説明した本発明の撥水撥油剤組成物の製造方法にあつては、界面活性剤および重合開始剤の存在下、媒体中にて下記単量体(a)を含む単量体成分を化合物(x)の共存下に重合するため、物品の表面に、撥水撥油性を付与でき、かつ耐久性(洗濯耐久性および豪雨耐久性)に優れる撥水撥油剤組成物を製造できる。特に、

化合物(x)を用いて得られた撥水撥油剤組成物は、化合物(x)を用いない従来の撥水撥油剤組成物に比べ、豪雨耐久性に優れる。

この理由は、化合物(x)を共存させることにより、(共)重合体の末端に表面エネルギーの低いポリフルオロアルキル基が導入されることによると考えられる。

[0106] <物品>

本発明の物品は、本発明の製造方法で得られた撥水撥油剤組成物を用いて処理された物品である。

撥水撥油剤組成物で処理される物品としては、繊維(天然繊維、合成繊維、混紡繊維等。)、各種繊維製品、不織布、樹脂、紙、皮革、金属、石、コンクリート、石膏、ガラス等が挙げられる。

処理方法としては、たとえば、公知の塗工方法によって物品に撥水撥油剤組成物を塗布または含浸した後、乾燥する方法が挙げられる。

さらに、帯電防止加工、柔軟加工、抗菌加工、消臭加工、防水加工等を行ってもよい。

防水加工としては、防水膜を付与する加工が挙げられる。防水膜としては、ウレタン樹脂やアクリル樹脂から得られる多孔質膜、ウレタン樹脂やアクリル樹脂から得られる無孔質膜、ポリテトラフルオロエチレン膜、これらを組み合わせた透湿防水膜が挙げられる。

[0107] 本発明の撥水撥油剤組成物を用いて物品を処理すると、皮膜が柔軟であるため繊維製品においてはその風合いが柔軟になり、高品位な撥水撥油性を物品に付与できる。また、表面の接着性に優れ、低温でのキュアリングでも撥水撥油性を付与できる。また、摩擦や洗濯による性能の低下が少なく、加工初期の性能を安定して維持できる。

また、紙を本発明の撥水撥油剤組成物で処理した場合は、低温の乾燥条件でも、優れたサイズ性、撥水性および耐油性を紙に付与できる。

さらに、樹脂、ガラスまたは金属表面などを本発明の撥水撥油剤組成物で処理した場合には、物品への密着性が良好で造膜性に優れた撥水撥油性皮膜を形成できる。

実施例

[0108] 以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定して解釈されるものではない。

例1～5、7～9は実施例であり、例6、10は比較例である。

[0109] 本実施例における各特性の評価方法は、以下に示すとおりである。

(撥水性)

試験布について、JIS L1092-1992のスプレー試験にしたがって撥水性を評価した。撥水性は、表1に示す等級で表した。等級に+(-)を記したものは、それぞれの性質がわずかに良い(悪い)ことを示す。

[0110] [表1]

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
80	表面に個々の部分的湿潤を示すもの
70	表面の半分に湿潤を示すもの
50	表面全体に湿潤を示すもの
0	完全に染み込むもの

[0111] (洗濯耐久性)

試験布について、JIS L0217別表103の水洗い法にしたがって、洗濯を100回繰り返した。洗濯後、室温25℃、湿度60%の部屋で一晩乾燥させた後、前記撥水性を評価した。

[0112] (撥油性)

試験布について、AATCC-TM118-1966の試験方法にしたがって撥油性を評価した。撥油性は、表2に示す等級で表した。等級に+(-)を記したものは、それぞれの性質がわずかに良い(悪い)ことを示す。

[0113] [表2]

撥油性No.	試験溶液	表面張力
		mN/m(25℃)
8	n-ヘプタン	20.0
7	n-オクタン	21.8
6	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	ヌジョール65部/ ヘキサデカン35部	29.6
1	ヌジョール	31.2
0	1におよばないもの	—

[0114] (洗濯耐久性)

試験布について、JIS L0217別表103の水洗い法にしたがって、洗濯を20回繰り返した。洗濯後、室温25℃、湿度60%の部屋で一晩乾燥させた後、前記撥油性を評価した。

[0115] (豪雨耐久性)

試験布について、JIS L1092(C)法に記載の方法(ブンデスマン試験)にしたがって、降雨量を100cc/分、降雨水温を20℃、降雨時間1分または20分とする条件で降雨させ、撥水性を評価した。撥水性は、1～5の5段階の等級で表した。点数が大きいほど撥水性が良好であることを示す。3等級以上であるものを撥水性が発現しているものとみなす。

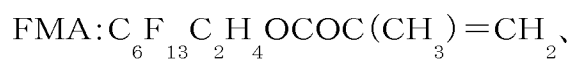
[0116] (洗濯耐久性)

試験布について、JIS L0217別表103の水洗い法にしたがって、洗濯を5回繰り返した。洗濯後、120℃で60秒間ピンテンターにて加熱乾燥した後、前記豪雨耐久性を評価した。

[0117] 本実施例で使用した単量体等の略号を以下に示す。

(略号)

単量体(a):



FA: $\text{C}_m \text{F}_{2m+1} \text{C}_2 \text{H}_4 \text{OCOC} \text{Cl} = \text{CH}_2$ (mは平均9)。

[0118] 単量体(b):

STA: ステアリルアクリレート、

VA: ベヘニルアクリレート。

[0119] 単量体(c):

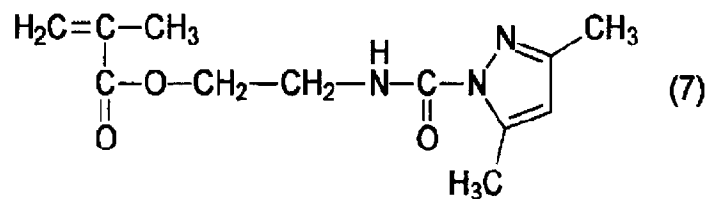
VCM: 塩化ビニル、

VdCl: 塩化ビニリデン。

[0120] 単量体(d):

D-BI: 2-イソシアナトエチルメタクリレートの3, 5-ジメチルピラゾール付加体(下式(7))。

[0121] [化2]



[0122] PFM-3: ヒドロキシエチルメタクリレートのポリカプロラクトンエステル(カプロラクトンの平均付加モル数は3.7モル。)、

NMAM: N-メチロールアクリルアミド、

TAC: トリアリルシアヌレート。

[0123] 分子量調整剤:

DoSH: n-ドデシルメルカプタン。

[0124] 化合物(x):

C6SH-1: 1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロオクタンチオール、

C6SH-2: $\text{C}_6 \text{F}_{13} \text{C}_2 \text{H}_4 \text{OCOCH}_2 \text{SH}$ 。

[0125] 界面活性剤¹:

PEO-20: ポリオキシエチレンオレイルエーテル(エチレンオキシド約20モル付加物。)

PEO-30: エチレンオキシドプロピレンオキシド重合物(エチレンオキシド約30モ

ル付加物。)、

[0126] 界面活性剤^{s3}:

PEPP-10:ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンーポリオキシエチレンブロック共重合体(分子量1280、ポリオキシプロピレンの割合は20質量%)、

PEPP-33:ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンーポリオキシエチレンブロック共重合体(分子量3300、ポリオキシプロピレンの割合は40質量%)。

[0127] 界面活性剤^{s2}:

AEO-10:アセチレングリコールエチレンオキシド付加物(エチレンオキシド付加モル数は10モル。)、

[0128] 界面活性剤^{s7}:

STMAC:モノステアリルトリメチルアンモニウムクロリド、

CMAC:塩化ココアルキルトリメチルアンモニウム。

[0129] 媒体:

水:イオン交換水、

DPG:ジプロピレングリコール。

[0130] 重合開始剤:

VA061-B:2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン](和光純薬社製、VA061)の酢酸塩の10質量%水溶液。

[0131] [例1]

ガラス製ビーカーに、FMAの89.5g、STAの15.6g、D-BIの4.8g、C6SH-1の2.17g、PEO-30の3.00g、PEPP-33の0.6g、STMACの0.6g、水の181.6g、およびDPGの36.2gを入れ、55℃で30分間加温した後、ホモミキサー(日本精機製作所社製、バイオミキサー)を用いて混合して混合液を得た。

[0132] 得られた混合液を、50℃に保ちながら高压乳化機(APVラニエ社製、ミニラボ)を用いて、40MPaで処理して乳化液を得た。得られた乳化液の300gをガラス製反応器に入れ、30℃以下に冷却した。VdClの10.9g、およびVA061-Bの10質量%水溶液の5.17gを加えて、気相を窒素置換した後、攪拌しながら65℃で15時間重合反応を行い、固形分濃度33.6質量%の共重合体のエマルションを得た。各単量

体、化合物(x)、界面活性剤の種類、およびそれぞれの仕込み量を表3に示す。各単量体の割合、化合物(x)の量、固形分濃度を表4に示す。

[0133] 共重合体のエマルションを水道水で希釈し、固形分濃度を1.0質量%に調整した後、熱硬化剤であるトリメチロールメラミン樹脂(大日本インキ化学工業社製、ベッカミンM-3)および熱硬化触媒である有機アミン塩触媒(大日本インキ化学工業社製、ベッカミンACX)を、それぞれの濃度が、撥水撥油剤組成物中0.3質量%となるように添加し、撥水撥油剤組成物を得た。

[0134] 撥水撥油剤組成物に、染色済みナイロン布または染色済みポリエステル布を浸漬し、それぞれウェットピックアップが35質量%、86質量%となるように絞った。これを110℃で90秒間乾燥した後、170℃で60秒間乾燥したものを試験布とした。該試験布について、撥水性、撥油性および豪雨耐久性を評価した。結果を表5、表6に示す。

[0135] [例2~4]

各単量体、化合物(x)、界面活性剤の種類、およびそれぞれの仕込み量を表3に示す種類、量に変更した以外は、例1と同様にして共重合体のエマルションを得た。各単量体の割合、化合物(x)の量、固形分濃度を表4に示す。

該エマルションを用いた以外は、例1と同様にして撥水撥油剤組成物を得た。

該撥水撥油剤組成物を用いた以外は、例1と同様にして試験布を得た。該試験布について、撥水性、撥油性および豪雨耐久性を評価した。結果を表5、6に示す。

[0136] [例5]

ガラス製ビーカーに、FAの76g、STAの15.7g、D-BIの4.8g、C6SH-2の2.17g、PEO-30の3.00g、STMACの0.6g、PEPP-33の0.6g、水の181.6g、およびDPGの36.2gを入れ、55℃で30分間加温した後、ホモミキサー(日本精機製作所社製、バイオミキサー)を用いて混合して混合液を得た。

[0137] 得られた混合液を、50℃に保ちながら高压乳化機(APVラニエ社製、ミニラボ)を用いて、40MPaで処理して乳化液を得た。得られた乳化液の300gをガラス製反応器に入れ、30℃以下に冷却した。VA061-Bの10質量%水溶液の5.17gを加えて、気相を窒素置換した後、VCMの24.2gを導入し、攪拌しながら65℃で15時間

重合反応を行い、固形分濃度32.1質量%の共重合体のエマルションを得た。各単量体、化合物(x)、界面活性剤の種類、およびそれぞれの仕込み量を表3に示す。各単量体の割合、化合物(x)の量、固形分濃度を表4に示す。

[0138] 該エマルションを用いた以外は、例1と同様にして撥水撥油剤組成物を得た。

該撥水撥油剤組成物を用いた以外は、例1と同様にして試験布を得た。該試験布について、撥水性、撥油性および豪雨耐久性を評価した。結果を表5、表6に示す。

[0139] [例6]

各単量体、界面活性剤の種類、およびそれぞれの仕込み量を表3に示す種類、量に変更し、化合物(x)の代わりに表3に示す量の分子量調整剤を用いた以外は、例5と同様にして共重合体のエマルションを得た。各単量体の割合、化合物(x)の量、固形分濃度を表4に示す。

該エマルションを用いた以外は、例1と同様にして撥水撥油剤組成物を得た。

該撥水撥油剤組成物を用いた以外は、例1と同様にして試験布を得た。該試験布について、撥水性、撥油性および豪雨耐久性を評価した。結果を表5、表6に示す。

[0140] [例7～9]

各単量体、化合物(x)、界面活性剤の種類、およびそれぞれの仕込み量を表3に示す種類、量に変更した以外は、例1と同様にして共重合体のエマルションを得た。各単量体の割合、化合物(x)の量、固形分濃度を表4に示す。

該エマルションを用いた以外は、例1と同様にして撥水撥油剤組成物を得た。

該撥水撥油剤組成物を用いた以外は、例1と同様にして試験布を得た。該試験布について、撥水性、撥油性および豪雨耐久性を評価した。結果を表5、表6に示す。

[0141] [例10]

各単量体、界面活性剤の種類、およびそれぞれの仕込み量を表3に示す種類、量に変更し、化合物(x)の代わりに表3に示す量の分子量調整剤を用いた以外は、例1と同様にして共重合体のエマルションを得た。各単量体の割合、化合物(x)の量、固形分濃度を表4に示す。

該エマルションを用いた以外は、例1と同様にして撥水撥油剤組成物を得た。

該撥水撥油剤組成物を用いた以外は、例1と同様にして試験布を得た。該試験布

について、撥水性、撥油性および豪雨耐久性を評価した。結果を表5、表6に示す。

[0142] [表3]

仕込み (g)		例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(a)	FMA	89.5	89.3	89.3			89.3	88.1	87	87	88.1
(a)	CI-FA				89.3						
(a)	FA					76					
(b)	STA	15.6	15.6		15.6	15.7	15.7	15.7	14.5	14.5	15.7
(b)	VA			15.6							
(d)	D-BI	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
(d)	TAC							1.21	3.6		1.21
(d)	PFM-3										
(d)	NMAM									3.6	
—	DoSH						1.21				1.21
(x)	C6SH-1	2.17						1.21	1.21	1.21	
(x)	C6SH-2		2.41	2.41	2.17	2.17					
s ¹	PEO-20							1.00	1.00	1.00	
s ¹	PEO-30	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00				3.00
s ²	AE0-10							2.00	2.00	2.00	
s ⁷	STMAC	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6				0.6
s ⁷	CMAC							0.6	0.6	0.6	
s ³	PEPP-10							0.6	0.6	0.6	
s ³	PEPP-33	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6				0.6
(c)	VCM					24.2	15.7				
(c)	VdCI	10.9	10.9	10.9	10.9			10.9	10.9	10.9	10.9

[0143] [表4]

例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
単量体成分(100質量%)のうちの割合(質量%)										
(a) FMA	68	67.9	67.9			63.2	66.9	66.1	66.1	66.9
(a) Cl-FA				67.9						
(a) FA					52.4					
(b) STA	11.8	11.9		11.9	10.8	11.1	11.9	11.0	11.0	11.9
(b) VA			11.9							
(c) VCM					16.7	11.1				
(c) VdCl	8.3	8.3	8.3	8.3			8.3	8.3	8.3	8.3
(d) D-BI	3.6	3.7	3.7	3.7	3.3	3.4	3.6	3.6	3.6	3.6
(d) TAC							0.9			0.9
(d) PFM-3								2.7		
(d) NMAM									2.7	
単量体成分100質量部に対する量(質量部)										
— DoSH						0.9				0.9
(x) C6SH-1	1.6						0.9	0.9	0.9	
(x) C6SH-2		1.8	1.8	1.7	1.5					
固形分(質量%)	33.6	32.0	31.4	30.9	32.1	32.2	33.6	33.6	32.7	31.2

[0144] [表5]

基布	ナイロン									
評価	搬水度		撥油性No.			ブンドスマン試験				
						初期		洗濯後		
洗濯回数	0	100	0	20	0	0	5	5	5	5
降雨時間(分)	—	—	—	—	1	20	1	20	1	20
例1	100	90	6—	5+	5	5	4.5	4.5	4	4
例2	100	90	6—	5+	5	5	4.7	4.7	4.5	4.5
例3	100	100	6—	5	5	5	4.5	4.5	4	4
例4	100	90	6	5	5	5	4.5	4.5	4	4
例5	100	100	6	6—	5	5	4.7	4.7	4.5	4.5
例6	100	80	6—	3—	5	4.5	4	4	2.5	2.5
例7	100	90+	6—	5	5	4	4.9	4.9	3.5	3.5
例8	100	90	6—	5	4.9	4	4.9	4.9	3.5	3.5
例9	100	90+	6—	5	5	4	5	5	3.5	3.5
例10	100	80	5—	4—	5	2.5	3	3	1	1

[0145] [表6]

基布	ポリエステル									
	撥水度		撥油性No.		初期		ブンデスマン試験		洗濯後	
評価										
洗濯回数	0	100	0	20	0	0	0	5	5	5
降雨時間(分)	—	—	—	—	1	1	20	1	20	20
例1	100	80	6—	5+	5	5	5	5	5	5
例2	100	80+	6—	5+	5	5	5	5	5	4.5
例3	100	80+	6—	5	5	5	5	5	5	4.5
例4	100	80	6	5	5	5	5	5	5	4
例5	100	80+	6	5	5	5	5	5	5	4.5
例6	100	80	6—	3—	5	5	3	5	5	2
例7	100	80	6—	5	5	5	4	4.9	4.9	3
例8	100	80+	6—	5	5	5	4	4.9	4.9	3.2
例9	100	80	6—	5	4.9	4.9	4	4.9	4.9	3
例10	100	70	5—	4—	5	5	2.5	5	5	1.5

産業上の利用可能性

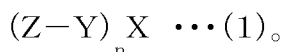
[0146] 本発明の撥水撥油剤組成物は、繊維製品（衣料物品（スポーツウェア、コート、ブルゾン、作業用衣料、ユニフォーム等。）、かばん、産業資材等。）、不織布、皮革製品、石材、コンクリート系建築材料等の撥水撥油剤として有用である。また、有機溶媒が液体または蒸気の下で用いられる濾過材料用コーティング剤、表面保護剤、エレクトロニクス用コーティング剤、防汚コーティング剤として有用である。さらに、ポリプロピレン、ナイロン等と混合して成形、繊維化することにより撥水撥油性を付与する用途にも有用である。

なお、2007年7月11日に出願された日本特許出願2007-182398号の明細書、特許請求の範囲、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

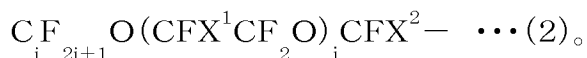
請求の範囲

- [1] 界面活性剤および重合開始剤の存在下、媒体中にて下記単量体(a)を含む単量体成分を下記化合物(x)の共存下に重合することを特徴とする、撥水撥油剤組成物の製造方法。

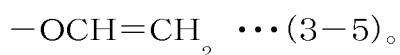
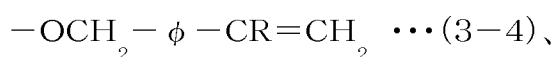
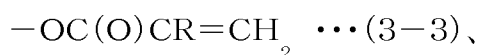
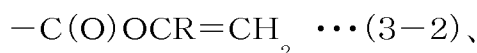
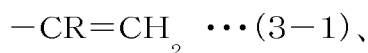
単量体(a): 下式(1)で表される化合物。



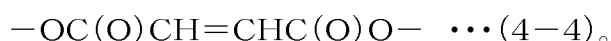
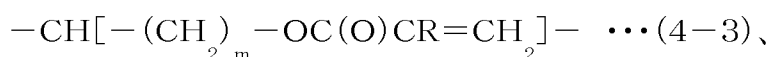
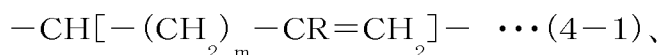
ただし、Zは、炭素数が1～20のポリフルオロアルキル基、または下式(2)で表される基であり、Yは、2価有機基または単結合であり、nは、1または2であり、Xは、nが1の場合は、下式(3-1)～(3-5)で表される基のいずれかであり、nが2の場合は、下式(4-1)～(4-4)で表される基のいずれかである。



ただし、iは、1～6の整数であり、jは、0～10の整数であり、X¹およびX²は、それぞれ独立に、フッ素原子またはトリフルオロメチル基である。

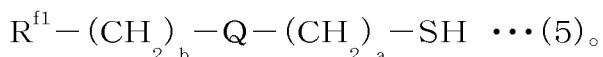


ただし、Rは、水素原子、メチル基またはハロゲン原子であり、φはフェニレン基である。



ただし、Rは、水素原子、メチル基またはハロゲン原子であり、mは0～4の整数である。

化合物(x): 下式(5)で表される化合物。



ただし、 R^{f1} は、炭素数が1～30のポリフルオロアルキル基(ただし、 $-O-$ 、 $-OC(O)-$ 、 $-C(O)O-$ または $-OH$ を有していてもよい。)であり、 Q は、2価有機基または単結合であり、 a は、1～20の整数であり、 b は、0～20の整数である。

[2] 前記 Z が、炭素数が1～6のパーフルオロアルキル基である、請求項1に記載の撥水撥油剤組成物の製造方法。

[3] 前記 Q が、 $-C(O)O-$ 、 $-OC(O)-$ 、 $-C(O)N(R^1)-$ 、 $-SO_2N(R^1)-$ または単結合(ただし、 R^1 は、水素原子または炭素数が1～4のアルキル基である。)である、請求項1または2に記載の撥水撥油剤組成物の製造方法。

[4] 前記界面活性剤が、ノニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤とからなる請求項1～3のいずれかに記載の撥水撥油剤組成物の製造方法。

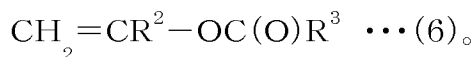
[5] 前記重合開始剤が、ラジカル重合開始剤である請求項1～4のいずれかに記載の撥水撥油剤組成物の製造方法。

[6] 前記単量体成分が、さらに下記単量体(b)を含む、請求項1～5のいずれかに記載の撥水撥油剤組成物の製造方法。

単量体(b):ポリフルオロアルキル基を有さず、炭素数が14以上の炭化水素基を有する単量体。

[7] 前記単量体成分が、さらに下記単量体(c)を含む、請求項1～6のいずれかに記載の撥水撥油剤組成物の製造方法。

単量体(c):ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデンおよび下式(6)で表される単量体からなる群から選ばれる1種以上の単量体。



ただし、 R^2 は、水素原子またはメチル基であり、 R^3 は、炭素数が1～8のアルキル基である。

[8] 前記単量体成分が、さらに下記単量体(d)を含む、請求項1～7のいずれかに記載の撥水撥油剤組成物の製造方法。

単量体(d):ポリフルオロアルキル基を有さず、架橋しうる官能基を有する単量体。

[9] 単量体成分(100質量%)中の各単量体の割合が、前記単量体(a)は、10～100質量%、前記単量体(b)は、0～90質量%、前記単量体(c)は、0～30質量%、前

記単量体(d)は、0～20質量%である請求項1～8のいずれかに記載の撥水撥油剤組成物の製造方法。

- [10] 単量体成分100質量部に対して、前記化合物(x)の量が、0.1～10質量部、前記界面活性剤の量が、1～6質量部、前記重合開始剤の量が、0.1～1.0質量部である請求項1～9のいずれかに記載の撥水撥油剤組成物の製造方法。
- [11] 請求項1～10のいずれかに記載の製造方法で得られた撥水撥油剤組成物を用いて処理された物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/062624

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K3/18(2006.01)i, C08F214/06(2006.01)i, C08F214/08(2006.01)i,
C08F214/18(2006.01)i, C08F220/22(2006.01)i, D06M15/277(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K3/18, C08F210/00-220/70, D06M15/277, C08L33/14-33/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-212305 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 11 August, 1998 (11.08.98), Claims; Par. No. [0002] (Family: none)	1-11
Y	JP 6-240201 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 30 August, 1994 (30.08.94), Claims; Par. No. [0033] (Family: none)	1-11
Y	JP 2002-88105 A (Nippon Mektron, Ltd.), 27 March, 2002 (27.03.02), Claims (Family: none)	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 September, 2008 (12.09.08)

Date of mailing of the international search report
22 September, 2008 (22.09.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/062624

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-175855 A (UNIMATEC CO., LTD.), 24 June, 2004 (24.06.04), Claims (Family: none)	1-11
Y	WO 2006/022122 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 02 March, 2006 (02.03.06), Claims; example 1 & US 2007/0293654 A1 & EP 1788047 A1 & CN 101006149 A	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09K3/18(2006.01)i, C08F214/06(2006.01)i, C08F214/08(2006.01)i, C08F214/18(2006.01)i, C08F220/22(2006.01)i, D06M15/277(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09K3/18, C08F210/00-220/70, D06M15/277, C08L33/14-33/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 10-212305 A（旭硝子株式会社）1998.08.11, 特許請求の範囲, 段落【0002】（ファミリーなし）	1-11
Y	JP 6-240201 A（大日本インキ化学工業株式会社）1994.08.30, 特許請求の範囲, 段落【0033】（ファミリーなし）	1-11
Y	JP 2002-88105 A（日本メクトロン株式会社）2002.03.27, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-11

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 2 . 0 9 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 9 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

藤原 浩子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

4 V

9 1 5 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2004-175855 A (ユニマテック株式会社) 2004. 06. 24, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
Y	WO 2006/022122 A1 (ダイキン工業株式会社) 2006. 03. 02, 特許請求の範囲, 実施例 1 & US 2007/0293654 A1 & EP 1788047 A1 & CN 101006149 A	1-11