

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 6 D06M 15/356	A1	(11) 国際公開番号 WO 95/03445 (43) 国際公開日 1995年2月2日 (02.02.1995)
(21) 国際出願番号 PCT/JP94/01171 (22) 国際出願日 1994年7月18日 (18. 07. 94) (30) 優先権データ 特願平5/181256 1993年7月22日 (22. 07. 93) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES LTD.) (JP/JP) 〒530 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 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 上杉憲正 (UESUGI, Norimasa) (JP/JP) 伊丹康雄 (ITAMI, Yasuo) (JP/JP) 梶谷哲也 (MASUTANI, Tetsuya) (JP/JP) 久保元伸 (KUBO, Motonobu) (JP/JP) 〒566 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 Osaka, (JP) (74) 代理人 弁理士 青山 稔, 外 (AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP) (81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) ..		添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title : FIBER PRODUCT PROCESSING METHOD (54) 発明の名称 繊維製品処理方法 (57) Abstract A fiber product processing method for providing a fiber product with water and oil repellency by treating a fiber product with an at least divalent metal salt, and then treating the resultant product with a hydrophilic functional group-containing fluoropolymer capable of coordinating with that metal. The method is capable of stably providing a fiber product with high initial water and oil repellency and high permanent water and oil repellency.		

(57) 要約

繊維製品を2価以上の金属の塩で処理し、次に該金属と配位可能な親水性官能基を含む含フッ素重合体で処理することにより撥水撥油性を付与する繊維製品処理方法は、繊維製品に対して優れた初期撥水撥油性および耐久の撥水撥油性を安定的に付与する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LT	リトアニア	RU	ロシア連邦
BB	バルバドス	FI	フィンランド	LR	リベリア	SD	スーダン
BE	ベルギー	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BF	ブルキナ・ファソ	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BG	ブルガリア	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BJ	ベナン	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BR	ブラジル	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	ML	マリ	TD	チャード
CA	カナダ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TG	トーゴ
CF	中央アフリカ共和国	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TJ	タジキスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	JP	日本	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NE	ニジェール	US	米国
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム
CZ	チェコ共和国	KR	大韓民国	NZ	ニュージーランド		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド		

明 細 書

繊維製品処理方法

産業上の利用分野

本発明は、繊維製品処理方法に関する。より詳細には、繊維製品、特に親水性繊維製品の改質処理に際し、優れた初期撥水撥油性および耐久的撥水撥油性を付与する繊維製品の処理方法に関する。

従来技術

従来、含フッ素化合物が撥水撥油剤として優れた性能を示すということは知られている。特に、フルオロアルキル基を含むビニル単量体の重合体からなる処理剤が実用に供されてきた。これらの重合体は、フルオロアルキル基を含むビニル単量体の単独重合体の場合もあるが、多くの場合、種々の非フッ素系ビニル単量体との共重合体からなる。ここで用いられる非フッ素系ビニル単量体の中には、親水性を示すものも含まれており、例えば、特公昭62-47466号公報には、リン酸基含有単量体とパーフルオロアルキル基含有ビニル単量体からなる撥水撥油剤が記載されている。しかしながら、リン酸基含有単量体などの親水性ビニル単量体との共重合体を用いた場合には、その親水性や、官能基の電気的性質による重合体の荷電により、特に親水性繊維製品、例えばナイロンとの付着性に難があり、撥水撥油性能が全く出ない場合がある。

発明の要旨

本発明の目的は、含フッ素重合体の撥水撥油性の性能発現の安定化により、繊維製品、特に親水性繊維製品に対して優れた初期撥水撥油性および耐久的撥水撥油性を付与することにある。

1つの要旨によれば、本発明は、繊維製品を2価以上の金属の塩で処理

した後、該金属と配位可能な親水性官能基を含む含フッ素重合体で処理することを特徴とする繊維製品の処理方法を提供する。

別の要旨によれば、本発明は、該処理方法で処理された繊維製品を提供する。

発明の詳細な説明

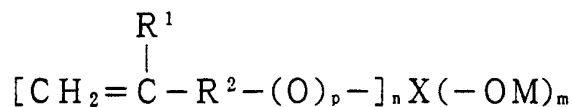
本明細書において「処理」とは、金属塩または含フッ素重合体を含有する処理液と繊維製品を接触させることを意味する。「処理」は、浸漬、含浸、パッド法、コーティング法を含む。

親水性官能基は、リン酸基およびスルホン酸基からなる群から選択されたものであることが好ましい。

含フッ素重合体は、

(a) 含フッ素ビニル単量体から誘導される繰り返し単位と、

(b) 一般式：



[式中、R¹は水素原子またはメチル基、

R²は炭素数6以下のアルキレン基または置換したアルキレン基、あるいはそれらとエーテル基、エステル基、アミド基などが連結した2価の結合基、

XはPOまたはSO₂、

Mは水素またはアルカリ金属原子、

XがPOのとき、pは1であり、n、mは1または2であり、かつn+m=3であり、Xが-SO₂-のとき、pは0であり、n=m=1である。]

で表わされる酸基含有単量体から誘導される繰り返し単位と、

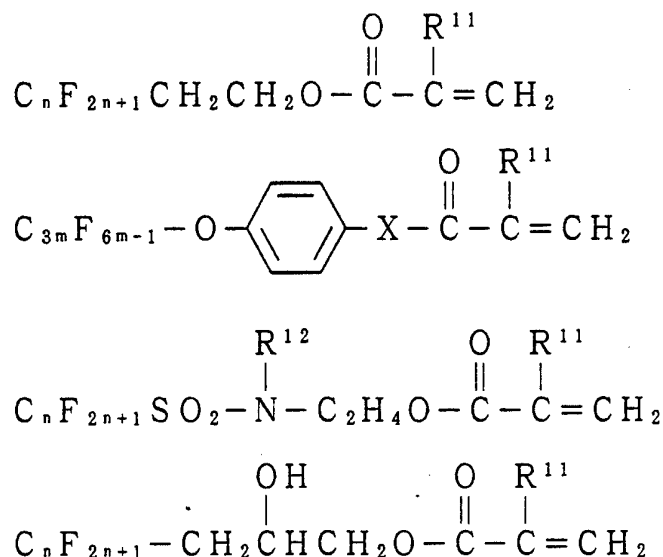
(c) 要すれば存在する、リン酸基あるいはスルホン酸基のいずれも含ま

ない非フッ素系単量体から誘導される繰り返し単位

(但し、成分(b)および(c)の合計量は、成分(a) 100重量部に対して100重量部以下である)

からなる共重合体であることが好ましい。

含フッ素ビニル単量体(a)は、ポリフルオロアルキル基(特に、パーフルオロアルキル基)またはポリフルオロアルケニル基(特に、パーフルオロアルケニル基)と、重合性不飽和二重結合(特に、炭素二重結合)を同時に持つ化合物である。含フッ素ビニル単量体(a)の例としては、下記化合物が挙げられる。

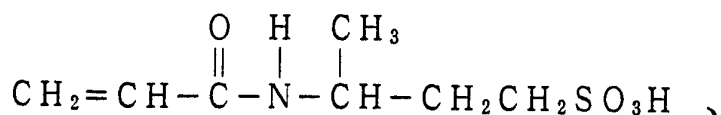
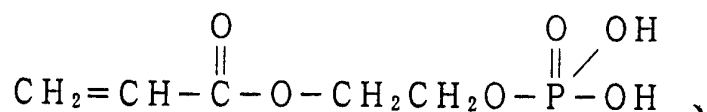


[式中、 R^{11} は水素またはメチル基、 R^{12} は低級アルキル基、Xは2価の有機基である。また、mは1~4の整数、nは5~21の整数である。]

R^{12} の炭素数は、通常1~6である。Xは、例えば、炭素数1~10のアルキレンオキシ基、酸素原子、硫黄原子、炭素数1~6の低級アルキル置換又は無置換のアミノ基などである。

酸基含有単量体(b)は、アニオン性で金属と配位可能な官能基を持つ。この官能基は、特にリン酸基、スルホン酸基であることが好ましい。酸基

含有単量体 (b) の具体例としては、下記化合物が挙げられる。



モノ(2-ヒドロキシエチルアクリレート)アシッドフォスフェート、
 モノ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)アシッドフォスフェート、
 モノ(2-ヒドロキシプロピルアクリレート)アシッドフォスフェート・
 ナトリウム塩、

モノ(3-ヒドロキシプロピルメタクリレート)アシッドフォスフェート、

モノ(アリルアルコール)アシッドフォスフェート、

モノ(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート)アシッドフォスフェート、

モノ(2-ヒドロキシエチルビニルエーテル)アシッドフォスフェート、

モノ(3-ヒドロキシプロピルメタクリルアミド)アシッドフォスフェート、

(2-ヒドロキシエチルアクリレート)アシッドフォスフェート、

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、

2-メタクリルアミド-2-エチルプロパンスルホン酸、

2-アクリルアミドブタンスルホン酸、および

2-(アクリルカルボニルオキシ)エチルスルホン酸など。

含フッ素ビニル単量体 (a) と酸基含有単量体 (b) との共重合比は、
 撥水撥油性能に悪影響を与えない範囲であればよい。酸基含有単量体 (b)
 の量は、含フッ素ビニル単量体 (a) 100重量部に対して、通常、50

重量部以下、好ましくは0.2～30重量部である。

また、含フッ素重合体は、リン酸基またはスルホン基のいずれも含まない少なくとも1種の非フッ素系単量体(c)をも含んでよい。非フッ素系単量体(c)の量は、含フッ素ビニル単量体(a)100重量部に対して100重量部未満、好ましくは0～50重量部である。

非フッ素系単量体(c)の具体例としては、

エチレン、プロピレン、イソブテン、3-クロロ-1-イソブテン、ブタジエン、イソプレン、クロロおよびジクロロブタジエン、2,5-ジメチル-1,5-ヘキサジエン、ジイソブチレンなどの低級オレフィン系のハロゲン化あるいはハロゲン化されていない炭化水素；

塩化ビニルあるいは塩化ビニリデン、フッ化ビニルあるいはフッ化ビニリデン、臭化アリルおよび塩化メタアリルのようなビニルまたはアリルまたはビニリデンハロゲン化物；

ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、 α -シアノメチルスチレン、ジビニルベンゼンおよびN-ビニルカルバゾールのようなスチレンおよびスチレン誘導体；

ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、商品名「ベルサティックアシッド (Versatic acids)」として知られている酸のビニルエステル、ビニルイソブチレート、ビニルセネシオエート、ビニルスクシネート、ビニルイソデカノエート、ビニルステアレート、ジビニルカルボネートのようなビニルエステル；

アリルアセテートおよびヘプタノエートのようなアリルエステル；

セチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、テトラアリルオキシエタンのようなハロゲン化あるいはハロゲン化されていない

いアルキルビニルあるいはアルキルアリルエーテル；

ビニルメチルケトンのようなビニルアルキルケトン；

アクリル酸、メタクリル酸、 α -クロロアクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、セネシオ酸のような不飽和酸、それらの酸無水物およびそれらのエステル、例えばビニル、アリル、メチル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、ヘプチル、2-エチルヘキシル、シクロヘキシル、ラウリル、ステアリルエステルまたは2-イソシアナトエチルアクリレートおよびメタクリレート、ジメチルマレエート、エチルクロトネート、モノメチルマレエート、モノブチルイタコネート、エチレングリコールあるいはトリエチレングリコールジメタクリレートのようなグリコールまたはポリアルキレングリコールのジアクリレートおよびジメタクリレート、メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン；

アクリロニトリル、メタクリロニトリル、2-クロロアクリロニトリル、2-シアノエチルアクリレートまたはメタクリレート、メチレングルタロニトリル、ビニリデンシアナイド、イソプロピルシアノアクリレートなどのアルキルシアノアクリレート、トリシアクリロイル-ヘキサヒドロ-s-トリアジン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランおよびN-ビニル-2-ピロリドン；

エチレングリコールモノアクリレート、プロピレングリコールモノメタクリレートなどのヒドロキシアルキルアクリレートおよびメタクリレート、ポリアルキレングリコールのアクリレートおよびメタクリレート、アリルアルコール、アリルグリコレート、イソブテンジオール、アリルオキシエタノール、o-アリルフェノール、ジビニルカルビノール、グリセリン α -アリルエーテル、アクリルアミド、メタクリルアミド、マレアミドおよびマレイミド、N-(シアノエチル)-アクリルアミド、N-イソプロピル

アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-(ヒドロキシメチル)-アクリルアミドおよびN-(ヒドロキシメチル)-メタクリルアミド、N-(アルコキシメチル)-アクリルアミドおよびN-(アルコキシメチル)-メタクリルアミド、グリオキサールビスアクリルアミド、ナトリウムアクリレートまたはメタクリレート、ビニルスルホン酸およびスチレン-p-スルホン酸およびこれらのアルカリ金属塩、3-アミノクロトンニトリル、モノア릴アミン、ビニルピリジン、グリシジルアクリレートまたはメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、アクロレインおよびN,N-ジメチルアミノエチルまたはN-tert-ブチルアミノエチルメタクリレートなどを挙げるることができる。

含フッ素重合体の製法には特に制限はなく、一般的に用いられる溶液重合、乳化重合などにより得ることができる。重合に際しては、ラジカル開始剤を使用することができる。本発明の含フッ素重合体の分子量は、通常、1,000~1,000,000である。

金属塩処理とは、2価以上の金属の塩を含む液に繊維製品を浸漬することをいい、本発明においては1段階目処理として用いられる。好ましい金属は、クロム、ジルコニウム、チタン、アルミニウムなどである。好ましい金属塩は、硫酸塩、硝酸塩、塩化物などである。それらの中でも、塩基性硫酸クロムが、アニオン性官能基との結合力が特に強い点から推奨される。

本発明の好ましい態様において、金属塩を含む液(液温20~70℃)に繊維製品を浸漬し、場合によりpHを5~7、より好ましくは5.5~6.5に調整し、水洗を行なう。金属塩液は、金属塩を繊維製品重量の0.01~50重量%、より好ましくは0.5~10重量%含む水溶液または水性懸濁液である。繊維製品の浸漬時間は、通常、10秒以上、好ましくは

1～120分である。pH調整は、酢酸ナトリウム、ギ酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなどを用いて行える。

この後、乾燥を行なった繊維製品を、含フッ素重合体で処理を行なう。含フッ素重合体による処理は、本発明において2段階目処理であり、従来行なわれてきたのと同様の方法でよく、例えば、含浸、パッド法あるいはコーティング法などで行ない、その後、乾燥する。

また、金属塩処理の後、同浴で含フッ素重合体処理を行なうことも可能である。その場合には、金属塩処理、pH調整、水洗後、含フッ素重合体を固形分として繊維製品重量の0.01～50重量%、より好ましくは5～25重量%を浴中に加えた後、10秒以上、好ましくは、1～120分浸漬する。この時、含フッ素重合体をアンモニア、トリエチルアミンなどの有機アミン、または水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの無機塩基で中和したものをを用いると、厚みのある繊維製品の処理においては特に有効となる。そして中和物を用いた場合には、浸漬の後、0.1%～5%の塩酸、硫酸などの鉱酸溶液またはギ酸、酢酸、プロピオン酸などの有機酸溶液を加えて、pHを1～4、より好ましくは、2.5～3.5に調整する。水洗、水きりの後は、通常含フッ素撥水撥油剤の処理方法と同じである。浴中における金属塩と含フッ素重合体の重量比は、通常、1:10～10:1である。

含フッ素重合体は、種々の併用剤と共に用いてもよく、併用剤としては、例えば、メラミン樹脂、尿素樹脂、ブロックイソシアネート、グリオキサールなどが挙げられる。必要ならばさらに熱処理や、カレンダー加工などを行なってもよい。また、フッ素系化合物以外の処理剤、例えばシリコン系化合物と併用することも可能である。

本発明の金属塩処理／含フッ素重合体処理を行なった繊維製品に対して、

さらに他の撥水撥油剤による処理も可能であり、特に含フッ素撥水撥油剤による処理が望ましい。アニオン性官能基を含まない含フッ素単量体の単独重合体または共重合体が、繊維製品の耐久性の向上に特に好ましい。

本発明において、供される繊維製品とは、繊維そのものの形態のものに加えて、繊維から形成された糸、織物、編物、不織布等を包含する。繊維は、木綿、羊毛、絹等の天然繊維、ならびにアクリル、ポリアミド、セルロース、ポリエステル等の合成繊維を含む化学繊維のいずれを用いることも可能である。天然繊維と合成繊維の混紡を用いることができる。繊維製品は、親水性であることが好ましい。特に好ましい親水性繊維製品は、ポリアミドおよびポリエステルである。また、近年その発展の著しい極細繊維からなる織物、人工皮革等も繊維製品として本発明にとって好ましいものである。極細繊維は、通常、1デニール以下、好ましくは1～0.0001、より好ましくは0.1～0.001デニールである。

実施例

以下に、実施例および比較例を示し、本発明を具体的に説明する。

実施例および比較例において示される撥水性は、JIS-L-1092-1977により測定し、表1に示されるような数字で表示する。また撥油性は、AATTC TM-118-1975に準じた方法で測定し、表2に示す表面張力の異なるオイルを滴下し、30秒後において何ら浸透の見られないオイルの最高番号を撥油性の指標とする。

表 1

撥水性	状 態
100	表面に付着湿潤のないもの
90	表面にわずかに付着湿潤を示すもの
80	表面に部分的な湿潤を示すもの
70	表面に湿潤を示すもの
50	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

表 2

撥油性	表面張力	試験液
0	—	1に及ばないもの
1	31.45	ヌジョール
2	29.6	ヌジョール／n-ヘキサデカン＝ 65／35(体積%)
3	27.3	n-ヘキサデカン
4	26.35	n-テトラデカン
5	24.7	n-ドデカン
6	23.5	n-デカン
7	21.4	n-オクタン
8	19.75	n-ヘプタン

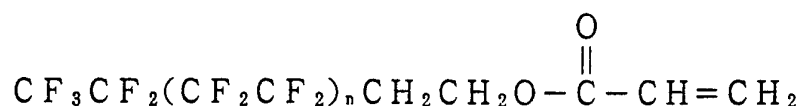
また、洗濯耐久性は、JIS-L-0217-103に準じて測定し、10回洗濯の前後の撥水性、撥油性で示した。なお、撥水性および撥油性表示に+印を付したものは、それぞれ性能が僅かに良好なものを、また、-印を付したものは、僅かに性能が劣るものを示す。

製造例 1 (含フッ素共重合体の調製)

含フッ素ビニル単量体(構造式 a) 90.2 g、非フッ素系単量体：2-エチルヘキシルメタクリレート [商品名：ライトエステル EH、一方社

油脂製] 10.25 g、酸基含有単量体：(2-ヒドロキシエチルアクリレート) アシッドフォスフェート [商品名：ライトエステルPM、一方社油脂製] 2.05 g、ラウリルメルカプタン0.1 g、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル [商品名：HS-220、日本油脂(株)製] 6.23 g、イオン交換水170.8 g、アセトン36.75 gからなる混合物をホモジナイザーで1分間、さらに超音波乳化機で5分間乳化した。得られた乳化液を4つ口フラスコに移し、アゾビスイソブチルアミジン塩酸塩0.51 gを加え、気相を窒素置換後、55℃で5時間共重合させた。得られた乳化液をイオン交換水229.8 gで希釈し、固形分20%の含フッ素共重合体乳化液を得た。

構造式 a：



(nが3、4、5、6であるもののモル比5：3：2：1の混合物)

製造例2～4 (含フッ素共重合体の調製)

非フッ素系単量体および酸基含有単量体の種類、および量比を変えて、製造例1と同様にして含フッ素共重合体乳化液を得た。その組成を表3に示す。

	含フッ素 単量体 (構造式 a)	非フッ素系単量体		酸基含有単量体	
		ライト エステルEH	ライトエス テルS※	ライトエス テルPM	2-アクリルアミド -2-メチルプロパノ ン酸
製造例 1	88	10	—	2	—
製造例 2	85	10	—	5	—
製造例 3	88	10	—	—	2
製造例 4	70	—	25	5	—

表示の数字は、重量％を表す。

※ライトエステルS：一方社油脂製ステアリルメタクリレート

金属塩処理試験布作製例 1

染色試験用 6 ナイロンタフタを、試験布重量に対して 5 wt% の塩基性硫酸クロム（商品名：バイクロム F、バイエル社製）を含む 30℃ の水溶液（浴比 10 : 1）に浸漬し、染色試験機（辻井染機工業(株)製）を用いて 120 分間回転処理した後、ギ酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムを試験布重量に対して各々 0.2 wt% 加えて中和した。次いで 40℃ で 20 分さらに回転処理、水きりの後、水洗を行ない、その後室温で乾燥しサンプルとした。

実施例 1～4

製造例 1～4 により調製した含フッ素共重合体乳化液各々を固形分濃度が 1% になるように水道水で希釈し、さらにイソプロピルアルコール 3% を加え、処理液を作った。金属塩処理試験布作製例 1 により準備した試験布を前記処理液に浸漬し、マングルで絞ってウェットピックアップを 25% とし、110℃ で 3 分間乾燥し、さらに 160℃ で 1 分間熱処理した。サンプルについて 10 回洗濯前後の撥水性、撥油性を測定した。その結果

を表 4 に示す。

比較例 1～4

金属塩処理を行っていない染色試験用 6 ナイロンタフタを用いる以外は実施例 1～4 と同様の処理を行なった。サンプルについて 10 回洗濯前後の撥水性、撥油性を測定した。その結果を表 4 に示す。

		<u>表 4</u>	
		<u>撥水性</u>	<u>撥油性</u>
実施例 1	L 0	100+	6
	L 10	80	2
実施例 2	L 0	100+	7
	L 10	100	3
実施例 3	L 0	100	6
	L 10	50	2
実施例 4	L 0	100+	8
	L 10	100	3
比較例 1	L 0	50	5
	L 10	0	0
比較例 2	L 0	50	5
	L 10	0	0
比較例 3	L 0	0	0
	L 10	0	0
比較例 4	L 0	100	5
	L 10	50	0

実施例 5～6

金属塩処理試験布作製例 1 において、6 ナイロンタフタを中和処理までは同じ工程とし、次いで、排浴し、製造例 1 または 2 の乳化液（それぞれ実施例 5 または 6 として示す）を試験布重量に対して 15 % 含む 50℃の

希釈水（浴比10：1）に浸漬し、60分間回転処理を行なった。同浴中にギ酸を試験布重量に対して3%加えた後、さらに40℃で20分間回転処理を行なった。排浴の後、水洗を行なった後、水切りし、110℃で3分間乾燥し、さらに160℃で1分間熱処理した。得られたサンプルについて、10回洗濯前後の撥水性、撥油性を測定した。各々の結果を実施例5および6として表5に示す。

実施例7～8

フッ素系撥水撥油剤であるテックスガードTG-5431（ダイキン工業(株)製）を固形分濃度が1%になるように水道水で希釈し、さらにイソプロピルアルコール3%を加え、処理液を作った。実施例5および6により得られた試験布をこれに浸漬し、マングルで絞ってウェットピックアップを25%とし、110℃で3分間乾燥し、さらに160℃で1分間熱処理した。得られたサンプルについて、10回洗濯前後の撥水性、撥油性を測定した。各々の結果を実施例7および8として表5に示す。

比較例5

フッ素系撥水撥油剤であるテックスガードTG-5431（ダイキン工業(株)製）を固形分濃度が1%になるように水道水で希釈し、さらにイソプロピルアルコール3%を加え、処理液を作った。無処理の染色試験用6ナイロンタフタをこれに浸漬し、マングルで絞ってウェットピックアップを25%とし、110℃で3分間乾燥し、さらに160℃で1分間熱処理した。得られたサンプルについて、10回洗濯前後の撥水性、撥油性を測定した。その結果を表5に示す。

表 5

		撥水性	撥油性
実施例 5	L 0	1 0 0 +	6
	L 1 0	1 0 0	3
実施例 6	L 0	1 0 0 +	5
	L 1 0	1 0 0	2
実施例 7	L 0	1 0 0 +	6
	L 1 0	1 0 0	3
実施例 8	L 0	1 0 0 +	5
	L 1 0	1 0 0	2
比較例 5	L 0	1 0 0 +	6
	L 1 0	8 0	0

注) L 0 : 未洗濯

L 1 0 : 1 0 回洗濯後

金属塩処理試験布作製例 2

塩基性硫酸クロムの代わりに、塩基性硫酸ジルコニウム（商品名：ジルコタン、ローム&ハース社製）を用いる以外は、金属塩処理試験布作製例 1 と同様の処理を行った。

実施例 9

製造例 4 により調製した含フッ素共重合体乳化液を用い、前記金属塩処理試験布作製例 2 により準備した試験布を使用した以外は実施例 1 と同様に処理した。サンプルについて 1 0 回洗濯前後の撥水性、撥油性を測定した。その結果を表 6 に示す。

表 6

		撥水性	撥油性
実施例 9	L 0	1 0 0 +	7
	L 1 0	9 0	3

発明の効果

本発明によれば、繊維製品、特に親水性繊維製品に対して優れた初期撥水撥油性を付与し、更に洗濯や摩擦等を含む長期使用に耐える耐久的撥水撥油性を、容易かつ安定的に付与することができる。

請 求 の 範 囲

1. 繊維製品を2価以上の金属の塩で処理した後、該金属と配位可能な親水性官能基を含む含フッ素重合体で処理することを特徴とする繊維製品の処理方法。

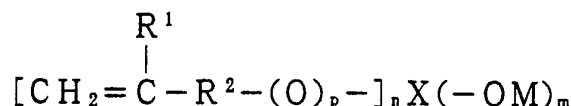
2. 2価以上の金属が、クロム、チタン、ジルコニウムおよびアルミニウムからなる群から選択されたものである請求の範囲第1項に記載の処理方法。

3. 親水性官能基が、リン酸基およびスルホン酸基からなる群から選択されたものである請求の範囲第1項に記載の処理方法。

4. 含フッ素重合体が、

(a) 含フッ素ビニル単量体から誘導される繰り返し単位と、

(b) 一般式：



[式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、

R^2 は炭素数6以下のアルキレン基または置換したアルキレン基、あるいはそれらとエーテル基、エステル基、アミド基などが連結した2価の結合基、

XはPOまたは SO_2 、

Mは水素またはアルカリ金属原子、

XがPOのとき、pは1であり、n、mは1または2であり、かつ $n+m=3$ であり、Xが SO_2 のとき、pは0であり、 $n=m=1$ である。]

で表わされる酸基含有単量体から誘導される繰り返し単位と、

(c) 要すれば存在する、リン酸基あるいはスルホン酸基のいずれも含ま

ない非フッ素系単量体から誘導される繰り返し単位

(但し、成分(b)および(c)の合計量は、成分(a) 100重量部に対して100重量部以下である)

からなる共重合体である請求の範囲第1項に記載の方法。

5. 請求の範囲第1項に記載の方法で処理された繊維製品。

6. 繊維製品の繊維がポリアミドまたはポリエステルである請求の範囲第5項に記載の繊維製品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/01171

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ D06M15/356

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)

Int. Cl⁵ D06M15/356, 15/277, C08F220/24, C09K3/18

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

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1994

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1994

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, A, 57-47373 (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), March 18, 1982 (18. 03. 82), (Family: none)	1-6
Y	JP, A, 5-98568 (Senka K.K.), April 20, 1993 (20. 04. 93), (Family: none)	1-6
A	JP, A, 61-103912 (Nitto Electric Industry Co., Ltd.), May 22, 1986 (22. 05. 86) & US, A, 4666977 & EP, A1, 182516	3, 4
A	JP, A, 2-160877 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), June 20, 1990 (20. 06. 90), (Family: none)	3, 4
A	JP, A, 55-76171 (Kanebo, Ltd.), June 9, 1980 (09. 06. 80), (Family: none)	1-6
A	JP, A, 56-9474 (Teijin Ltd.), January 30, 1981 (30. 01. 81), (Family: none)	1-6



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 document 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

September 26, 1994 (26. 09. 94)

Date of mailing of the international search report

October 18, 1994 (18. 10. 94)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁴ D06M15/356

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 (IPC))

Int. Cl.⁵ D06M15/356, 15/277, C08F220/24,
C09K3/18

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 1926-1994年
日本国公開実用新案公報 1971-1994年

国際調査で使用了電子データベース (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, A, 57-47373 (大日本インキ化学工業株式会社), 18. 3月. 1982 (18. 03. 82), (ファミリーなし)	1-6
Y	JP, A, 5-98568 (センカ株式会社), 20. 4月. 1993 (20. 04. 93), (ファミリーなし)	1-6
A	JP, A, 61-103912 (日東電気工業株式会社), 22. 5月. 1986 (22. 05. 86) &US, A, 4666977 & EP, A1, 182516	3, 4

☒ 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、一般的技术水準を示すもの
「E」先行文献ではあるが、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

26. 09. 94

国際調査報告の発送日

18.10.94

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

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)

洲野留香

3 B 9 0 4 8

電話番号 03-3581-1101 内線

3320

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
A	JP, A, 2-160877 (三菱レイヨン株式会社), 20. 6月. 1990 (20. 06. 90), (ファミリーなし)	3, 4
A	JP, A, 55-76171 (鐘紡株式会社), 9. 6月. 1980 (09. 06. 80), (ファミリーなし)	1-6
A	JP, A, 56-9474 (帝人株式会社), 30. 1月. 1981 (30. 01. 81), (ファミリーなし)	1-6