



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I635101 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 09 月 11 日

(21)申請案號：103140782

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 11 月 25 日

(51)Int. Cl. : C08F220/24 (2006.01)

C09K3/18 (2006.01)

D06M15/277 (2006.01)

(30)優先權：2013/11/26 日本

2013-244291

(71)申請人：日商 A G C 股份有限公司 (日本) AGC INC. (JP)

日本

(72)發明人：島田三奈子 SHIMADA, MINAKO (JP)；增田祥 MASUDA, SHO (JP)；杉山和典 SUGIYAMA, KAZUNORI (JP)；金子匡一 KANEKO, KYOICHI (JP)；大森勇一 OOMORI, YUICHI (JP)；榊原基伸 SAKAKIBARA, MOTONOBU (JP)；宮崎雅博 MIYAZAKI, MASAHIRO (JP)；川上一裕 KAWAKAMI, KAZUHIRO (JP)

(74)代理人：劉法正；尹重君

(56)參考文獻：

TW 200932882A

WO 2012/147700A1

審查人員：趙偉志

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 57 頁

(54)名稱

撥水撥油劑組成物、物品、及物品之製造方法

(57)摘要

本發明係提供一種撥水撥油劑組成物，其環境負荷低且撥水撥油性良好，並可抑制透濕防水膜形成用塗佈液的滲透、及透濕防水膜的剝離。

該撥水撥油劑組成物包含：共聚物(A)，其含有 40~95 質量%之以單體(a1)單元、1~60 質量%之單體(a2)單元及 0~低於 5 質量%之單體(a3)單元；共聚物(B)，其含有 40~91 質量%之單體(b1)單元、2~20 質量%之單體(b2)單元、5~20 質量%之單體(b3)單元及 2~20 質量%之氯化乙烯(b4)單元；及液狀介質(C)，其中單體(a1)和(b1)為 $(Z-Y)_nX$ (Z 為碳數 1~6 之多氟烷基等，Y 為不具有氟原子之 2 價有機基等，n 為 1 或 2，X 為具有聚合性不飽和基之特定基團)，單體(a2)和(b2)為氯化亞乙烯或氟化亞乙烯，單體(a3)和(b3)為具有碳數 12 以上飽和烴基的(甲基)丙烯酸酯。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

撥水撥油劑組成物、物品、及物品之製造方法

【技術領域】

發明領域

[0001]本發明係有關於撥水撥油劑組成物、具有已以該撥水撥油劑組成物處理之多孔質基材的物品，及該物品之製造方法。

【先前技術】

發明背景

[0002]作為對布帛等多孔質基材表面賦予撥水撥油性之方法，周知有使用撥水撥油劑組成物來處理基材之方法，該撥水撥油劑組成物係由使下述共聚物分散於水性介質而成之乳液所構成，該共聚物具有以下述單體為主體之單元：具碳數在8以上之多氟烷基(以下將多氟烷基表記為R_f基)的單體。

但，最近EPA(美國環境保護署)指出一點，具有碳數在7以上的全氟烷基(以下將全氟烷基表記為R^F基)之化合物有在環境、生物體中分解且分解生成物累積之虞，亦即環境負荷高。所以，要求使用具有下述共聚物之撥水撥油劑組成物：具有以具碳數在6以下之R^F基的單體為主體之單元且不具有以具碳數在7以上之R^F基的單體為主體之單元的共聚物。

[0003]就含有上述共聚物之撥水撥油劑組成物而言，例如有下述(1)、(2)之撥水撥油劑組成物之提議。

(1)專利文獻1：一種撥水撥油劑組成物，含有下述共聚物及液態介質，該共聚物係具有以下述單體(a)為主體之單元、以下述單體(b)為主體之單元及以下述單體(c)為主體之單元；且，以單體(a)為主體之單元與以單體(b)為主體之單元的莫耳比((a)/(b))在1以上。

單體(a)：氯乙烯；

單體(b)：不具 R^f 基且具有可交聯之官能基的乙烯基醚；

單體(c)：具有碳數在6以下之 R^F 基的單體。

[0004](2)專利文獻2：一種撥水撥油劑組成物，含有下述共聚物及液態介質，該共聚物係具有以下述單體(a)為主體之單元、以下述單體(b)為主體之單元及必要時具有之以下述單體(c)為主體之單元，且質量平均分子量在40,000以上。

單體(a)：具有碳數在6以下之 R^F 基的單體；

單體(b)：氯化亞乙烯等；

單體(c)：不具 R^f 基且具有可交聯之官能基的單體。

[0005]另外，專利文獻3之表面業經撥水撥油劑組成物處理的物品(運動服等纖維製品)中，則在背面設置透濕防水膜，以賦予釋放源自身體發汗的水蒸氣之功能及防止雨水侵入之功能。

作為具有該透濕防水膜之布帛的製造方法，周知有例如塗佈法。

塗佈法係將含有聚胺甲酸酯樹脂或丙烯酸樹脂等之塗佈液塗佈至經撥水撥油劑組成物處理之布帛的背面側之方法。在該布帛則要求經黏合或塗佈的樹脂膜不會輕易地剝落。

作為塗佈液中所含之液態介質，在塗佈後藉由乾燥形成樹脂膜之乾式塗佈的情況下係使用甲基乙基酮、乙酸乙酯、甲苯、異丙醇等揮發性高的溶劑。另一方面，藉由在水中使其凝固而形成樹脂膜之濕式塗佈法的情況下係使用N,N-二甲基甲醯胺(以下表記為DMF)等極性有機溶劑。

先行技術文獻

專利文獻

[0006]

專利文獻1：國際公開第2010/047258號

專利文獻2：國際公開第2010/123042號

專利文獻3：日本專利公開案特開平07-229070號公報

【發明內容】

發明概要

發明欲解決之課題

[0007]但，若為了在經專利文獻1所記載之(1)之撥水撥油劑組成物處理的布帛背面形成透濕防水膜而塗佈塗佈液，塗佈液會滲透至布帛之表面側而在布帛之表面側亦形成樹脂膜，進而損及物品之設計性。

另一方面，若為了在表面經專利文獻2所記載之(2)之撥水撥油劑組成物處理的布帛背面形成透濕防水膜而塗佈塗

佈液，塗佈液朝布帛表面側滲透的情況可受到抑制。但，有表面經(2)之撥水撥油劑組成物處理的布帛與透濕防水膜之密著性不夠充分，且透濕防水膜易於剝離之問題。

[0008]本發明之目的在於提供一種撥水撥油劑組成物，其可獲得撥水撥油性良好、已抑制用以形成透濕防水膜之塗佈液的滲透且已抑制透濕防水膜之剝離的物品，並且環境負荷低；一種具有已以該撥水撥油劑組成物處理之多孔質基材的物品；及一種該物品之製造方法。

用以解決課題之手段

[0009]本發明為以下〔1〕～〔14〕。

〔1〕一種撥水撥油劑組成物，包含：共聚物(A)，其含有40~95質量%之以下述單體(a1)為主體之單元、1~60質量%之以下述單體(a2)為主體之單元及0~低於5質量%之以下述單體(a3)為主體之單元；

共聚物(B)，其含有40~91質量%之以下述單體(b1)為主體之單元、2~20質量%之以下述單體(b2)為主體之單元、5~20質量%之以下述單體(b3)為主體之單元及2~20質量%之以下述單體(b4)為主體之單元；及

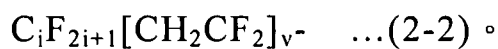
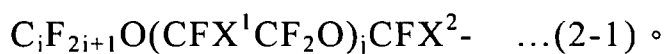
液狀介質(C)。

[0010]單體(a1)：下式(1)所示化合物。

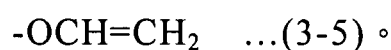
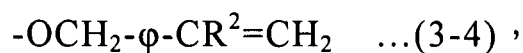
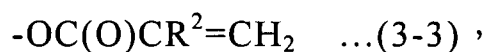
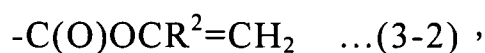
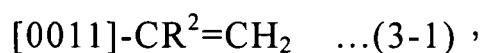
$(Z-Y)_nX \quad \dots(1)$ 。

惟，Z為碳數1~6之多氟烷基或下式(2-1)~(2-3)之任一者所示基團；Y為不具有氟原子之2價有機基或單鍵；n為1或2；X在n為1時係下式(3-1)~(3-5)之任一者所示基團，在n為2的

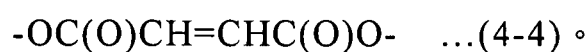
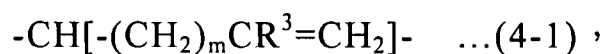
情形時係下式(4-1)~(4-4)之任一者所示基團。



惟， i 為1~6的整數， j 為0~10的整數， v 為1~4的整數， r 為1~3的整數， X^1 及 X^2 各自獨立為氟原子或三氟甲基。



惟， R^2 為氫原子、甲基或鹵素原子， ϕ 為伸苯基。



惟， R^3 為氫原子、甲基或鹵素原子， m 為0~4的整數。

[0012]單體(a2)：氯化亞乙烯或氟化亞乙烯。

單體(a3)：具有碳數12以上之飽和烴基的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

單體(b1)：上式(1)所示之化合物。

單體(b2)：氯化亞乙烯或氟化亞乙烯。

單體(b3)：具有碳數12以上之飽和烴基的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

單體(b4)：氯化乙烯。

[0013]〔2〕如〔1〕所記載之撥水撥油劑組成物，其中前述式(1)所示化合物中，Z為碳數4~6之全氟烷基，Y為碳數1~4之伸烷基，n為1，且X為 $-C(O)OCR^2=CH_2$ (惟， R^2 為氫原子、甲基、氟原子或氯原子)。

〔3〕如〔1〕或〔2〕所記載之撥水撥油劑組成物，其中前述共聚物(A)與前述共聚物(B)之合計(100質量%)中，前述共聚物(A)的比率為20~90質量%，前述共聚物(B)的比率為10~80質量%。

[0014]〔4〕如〔1〕~〔3〕中任一項所記載之撥水撥油劑組成物，其中前述共聚物(A)進一步含有以下述單體(a4)為主體之單元。

單體(a4)：氯化乙烯。

〔5〕如〔1〕~〔4〕中任一項所記載之撥水撥油劑組成物，其中前述共聚物(A)進一步含有以下述單體(a5)為主體之單元。

單體(a5)：不具多氟烷基且含有可交聯官能基的單體。

〔6〕如〔1〕~〔5〕中任一項所記載之撥水撥油劑組成物，其中前述共聚物(B)進一步含有以下述單體(b5)為主體之單元。

單體(b5)：不具多氟烷基且含有可交聯官能基的單體。

[0015]〔7〕如〔1〕~〔6〕中任一項所記載之撥水撥油劑組成物，其中前述共聚物(A)之質量平均分子量(Mw)高於前述共聚物(B)之質量平均分子量(Mw)且其差值為

5,000~400,000；或者，前述共聚物(A)之數量平均分子量(M_n)高於前述共聚物(B)之數量平均分子量(M_n)且其差值為2,000~50,000。

〔8〕如〔1〕~〔7〕中任一項所記載之撥水撥油劑組成物，其中前述共聚物(A)中以單體(a3)為主體之單元的含量(質量%)與前述共聚物(B)中以單體(b3)為主體之單元的含量(質量%)之差值在2(質量%)以上。

〔9〕如〔1〕~〔8〕中任一項所記載之撥水撥油劑組成物，其中前述共聚物(A)中以單體(a1)為主體之單元與前述共聚物(A)中以單體(b1)為主體之單元當中一者的 R^2 為氫原子或甲基，另一者的 R^2 為氟原子或氯原子。

[0016] 〔10〕一種物品，係一具有多孔質基材的物品，前述多孔質基材係於其至少一面具有撥水撥油處理面，該撥水撥油處理面係經如〔1〕~〔9〕中任一項所記載之撥水撥油劑組成物處理而成，且前述多孔質基材於一面具有透濕防水膜。

〔11〕如〔10〕所記載之物品，其中前述經處理之多孔質基材係於兩面具有撥水撥油處理面，且在其中一面撥水撥油處理面上具有前述透濕防水膜。

〔12〕如〔10〕或〔11〕所記載之物品，其中前述多孔質基材為布帛。

〔13〕一種具有多孔質基材之物品之製造方法，係利用如〔1〕~〔9〕中任一項所記載之撥水撥油劑組成物來處理多孔質基材之至少一面以形成撥水撥油處理面，接著，

於前述多孔質基材之一面塗佈含有透濕防水膜之材料的塗佈液以形成透濕防水膜。

〔14〕如〔13〕所記載之物品之製造方法，其係於前述多孔質基材的兩面形成撥水撥油處理面，接著於其中一面撥水撥油處理面上形成透濕防水膜。

發明效果

[0017]藉由以本發明之撥水撥油劑組成物處理布帛等多孔質基材，可製得撥水撥油性良好、用以形成透濕防水膜之塗佈液的滲透已受抑制且透濕防水膜之剝離已受抑制的多孔質基材。又，本發明之撥水撥油劑組成物的環境負荷低。

具有已以本發明之撥水撥油劑組成物施加處理之多孔質基材的物品，撥水撥油性良好，且用以形成透濕防水膜等的塗佈液之滲透受到抑制，故設計性佳，且透濕防水膜難以剝離，另外環境負荷亦低。

根據本發明之製造方法，可獲得含有具撥水撥油處理面與透濕防水膜之多孔質基材的物品，其撥水撥油性良好，用以形成透濕防水膜之塗佈液的滲透已受抑制、且透濕防水膜之剝離已受抑制。

【圖式簡單說明】

(無)

【實施方式】

用以實施發明之形態

[0018]在本說明書中，以式(1)表示之化合物表記為「化

合物(1)」。以其他式表示之化合物亦以同樣方式表記。

在本說明書中，以式(2-1)表示之基團表記為「基(2-1)」。
以其他式表示之基亦以同樣方式表記。

本說明書中之「(甲基)丙烯酸酯」表示丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯之總稱，個別意指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

本說明書中之單體表示具有聚合性不飽和基之化合物。

本說明書中之 R^f 基意指烷基之氫原子的一部分或全部被氟原子取代之基， R^F 基意指烷基之氫原子全部被氟原子取代之基。

[0019]在本說明書中經撥水撥油劑組成物進行撥水撥油處理的基材中，多孔質之基材表記為「多孔質基材」。多孔質基材之代表例係布帛等薄片狀的多孔質基材。

構成本說明書之聚合物且源自單體之部分表記為「以單體為主體之單元」或「單體單元」。有時亦會於單體名附上「單元」來表示以其單體為主體之單元。

[0020]本發明之共聚物中的單體單元比率係從NMR分析及元素分析求算。而，無法從NMR分析及元素分析求算時，亦可依據共聚物製造時的單體饋入量算出。

[0021]共聚物之質量平均分子量(M_w)及數量平均分子量(M_n)係以凝膠滲透層析術(GPC)測定之聚苯乙烯換算的分子量，具體上係以下述方法測定。

[0022]使共聚物溶解於氟系溶劑(旭硝子公司製、AK-225)/四氫呋喃(THF)=6/4(體積比)之混合溶劑，製成固

成分濃度0.5質量%之溶液，並使其通過0.2 μ m之濾器而製成分析試樣。針對該試樣，在下述條件下測定數量平均分子量(Mn)及質量平均分子量(Mw)。

測定溫度：37℃；

注入量：50 μ L；

流出速度：1mL/分；

溶析液：氟系溶劑(旭硝子公司製、AK-225)/THF=6/4(體積比)之混合溶劑。

[0023]<撥水撥油劑組成物>

本發明之撥水撥油劑組成物含有特定共聚物(A)、特定共聚物(B)及液狀介質(C)作為必要成分，並視需要包含界面活性劑(D)、添加劑(E)。共聚物(A)可為1種，亦可併用2種以上。共聚物(B)可為1種，亦可併用2種以上。

[0024](共聚物(A))

共聚物(A)，具有以單體(a1)為主體之單元及以單體(a2)為主體之單元。

共聚物(A)，不具有以單體(a3)為主體之單元，或是在具有時低於預定量。

共聚物(A)，進一步具有以單體(a4)為主體之單元者為佳。

共聚物(A)，視需要亦可具有以單體(a5)為主體之單元。

[0025]共聚物(A)之質量平均分子量(Mw)，係10,000以上為佳，20,000以上較佳，100,000以上尤佳。只要在前述

下限值以上，共聚物(A)的撥水撥油性即為優良。共聚物(A)的質量平均分子量(Mw)，係1,000,000以下為佳，500,000以下較佳，250,000以下尤佳。只要在前述上限值以下，在多孔質基材上進行了撥水撥油處理時的成膜性即為優良。

或共聚物(A)之數量平均分子量(Mn)，係10,000以上為佳，20,000以上較佳，25,000以上尤佳。只要在前述下限值以上，共聚物(A)之撥水撥油性即為優良。該數量平均分子量(Mn)，係80,000以下為佳，60,000以下較佳，50,000以下尤佳。只要在前述上限值以下，在多孔質基材上進行了撥水撥油處理時的成膜性即為優良。

共聚物(A)係滿足上述質量平均分子量(Mw)之範圍及上述數量平均分子量(Mn)之範圍的至少一者為佳，而兩者均滿足較佳。

[0026](共聚物(B))

共聚物(B)具有以單體(b1)為主體之單元、以單體(b2)為主體之單元、以單體(b3)為主體之單元及以單體(b4)為主體之單元。

共聚物(B)視需要亦可具有以單體(b5)為主體之單元。

[0027]又或，共聚物(B)之質量平均分子量(Mw)，係10,000以上為佳，15,000以上較佳，20,000以上尤佳。只要在前述下限值以上，共聚物(B)之撥水撥油性即為優良。共聚物(B)之質量平均分子量(Mw)，係600,000以下為佳，300,000以下較佳，150,000以下尤佳。只要前述上限值以下，在多孔質基材上進行了撥水撥油處理時的成膜性即為優良。

良。

共聚物(B)之數量平均分子量(Mn)，係8,000以上為佳，10,000以上較佳，12,000以上尤佳。只要在前述下限值以上，共聚物(B)之撥水撥油性即為優良。該數量平均分子量(Mn)，60,000以下為佳，50,000以下較佳，40,000以下尤佳。只要在前述上限值以下，在多孔質基材上進行了撥水撥油處理時的成膜性即為優良。

共聚物(B)係滿足上述質量平均分子量(Mw)之範圍及上述數量平均分子量(Mn)之範圍的至少一者為佳，兩者均滿足較佳。

[0028]共存於撥水撥油劑組成物中的共聚物(A)與共聚物(B)的質量平均分子量(Mw)，宜以共聚物(A)為大，其差值係5,000~400,000為佳，5,000~200,000較佳。當撥水撥油劑組成物中共聚物(A)或共聚物(B)為含2種以上的情形時，質量平均分子量之平均值的差值係呈5,000~400,000為佳，呈5,000~200,000者較佳。

共存於撥水撥油劑組成物中的共聚物(A)與共聚物(B)的數量平均分子量(Mn)，宜以共聚物(A)為大，其差值係2,000~50,000為佳，2,000~40,000較佳。當撥水撥油劑組成物中共聚物(A)或共聚物(B)為含2種以上的情形時，數量平均分子量之平均值的差值係呈2,000~50,000為佳，呈2,000~40,000較佳。

[0029]單體(a1)、(b1)：

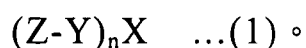
單體(a1)、(b1)為化合物(1)。單體(a1)單元、(b1)單元，

有助於由共聚物(A)及共聚物(B)所獲致的撥水撥油性的展現。

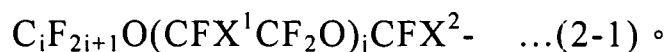
共聚物(A)中之單體(a1)單元可為1種，亦可為2種以上。

共聚物(B)中之單體(b1)單元可為1種，亦可為2種以上。

共存於撥水撥油劑組成物之共聚物(A)與共聚物(B)中的單體(a1)單元與單體(b1)單元，可彼此相同，亦可不同。從共聚物(A)與共聚物(B)之相溶性的觀點看來，以相同為宜。



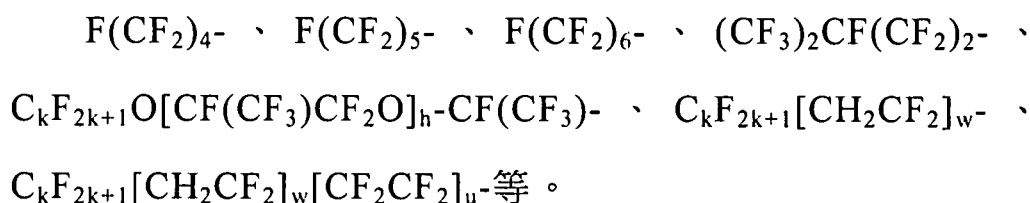
[0030]Z為碳數1~6之 R^f 基，或基(2-1)~(2-3)。



惟，i為1~6的整數，j為0~10的整數，v為1~4的整數，r為1~3的整數， X^1 及 X^2 各自獨立為氟原子或三氟甲基。

R^f 基係以 R^F 基為宜。 R^f 基可為直鏈狀亦可為分枝狀，以直鏈狀為宜。 R^f 基係碳數4~6之直鏈狀 R^F 基尤佳。

Z方面，可舉如下述之基團。



惟，k為1~6的整數，h為0~10、w為1~4、u為1~3的整數。

[0031]Y係不具氟原子之2價有機基或單鍵。

就2價有機基而言以伸烷基為佳。伸烷基可為直鏈狀亦

可為支鏈狀，且其碳數宜為1~6。前述2價有機基亦可為具有-O-、-NH-、-CO-、-S-、-SO₂-、-CD¹=CD²-(惟D¹、D²分別獨立為氫原子或甲基)等之有機基。尤其理想的Y係碳數2~4之直鏈狀伸烷基。

[0032]作為Y，可舉如下述基。

-CH₂-、-CH₂CH₂-、-(CH₂)₃-、-CH₂CH₂CH(CH₃)-、
-CH=CH-CH₂-、-S-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂-S-CH₂CH₂-、
-CH₂CH₂-SO₂-CH₂CH₂-、-W-、
-W-OC(O)NH-V-NHC(O)O-(C_pH_{2p})-等。

惟，p為2~30之整數。

V係無支鏈的對照性伸烷基、伸芳基或伸芳烷基，以-C₆H₁₂-、-φ-CH₂-φ-、-φ-(惟φ為伸苯基)為佳。

W係下述基的任一者。

-SO₂N(R¹)-C_dH_{2d}-、-CONHC_dH_{2d}-、-C_qH_{2q}-。

惟，R¹係氫原子或碳數1~4之烷基，d為2~8之整數，q為1~20之整數。

[0033]n為1或2。n宜為1。

n為1時，X係基(3-1)~基(3-5)的任一者；n為2時，X係基(4-1)~基(4-4)的任一者。

[0034]-CR²=CH₂ …(3-1)、

-C(O)OCR²=CH₂ …(3-2)、

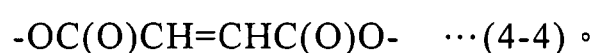
-OC(O)CR²=CH₂ …(3-3)、

-OCH₂-φ-CR²=CH₂ …(3-4)、

-OCH=CH₂ …(3-5)。

惟， R^2 為氫原子、甲基或鹵素原子， φ 為伸苯基。鹵素原子方面，以氯原子或氟原子為佳。

n 為1時， X 以基(3-3)為佳。



惟， R^3 為氫原子、甲基或鹵素原子， m 為0~4之整數。

n 為2時， X 以基(4-3)為佳。

[0036]作為化合物(1)，從與其他單體之共聚性、含有共聚物之皮膜的柔軟性、共聚物對基材之接著性、對於液態介質(C)之分散性、及乳化聚合之容易性、及有助於共聚物(A)及共聚物(B)之撥水撥油性的展現等觀點看來，以具有碳數4~6之 R^F 基的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯及2-鹵代丙烯酸酯為佳。

就化合物(1)而言，以 Z 為碳數4~6之 R^F 基、 Y 為碳數1~4之伸烷基、 n 為1、且 X 為基(3-3)(惟， R^2 為氫原子、甲基、氯原子或氟原子)之化合物為佳。

適宜的具體例方面，可舉如
 $F(CF_2)_6CH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$ ， $F(CF_2)_6CH_2OCOCH=CH_2$ ，
 $F(CF_2)_6CH_2CH_2OCOC(Cl)=CH_2$ ，
 $F(CF_2)_4CH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$ ，
 $F(CF_2)_4CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ ，
 $F(CF_2)_4CH_2CH_2OCOC(Cl)=CH_2$ ，

$\text{F}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, $\text{F}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$,
 $\text{F}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{Cl})=\text{CH}_2$ 。

[0037]單體(a2)、(b2)：

單體(a2)、(b2)爲氯化亞乙烯或氟化亞乙烯。

若共聚物具有單體(a2)單元或單體(b2)單元，共聚物對基材之親和性、成膜性就會優良。因此，即便將浸漬於撥水撥油劑組成物後的基材風乾時，可想見共聚物仍會滲透至各個角落諸如布帛之纖維間這種難以形成共聚物之皮膜的部分，而形成由共聚物做成之均勻的皮膜。

共聚物(A)中之單體(a2)單元，共聚物(B)中之單體(b2)單元，可各自爲氯化亞乙烯單元或氟化亞乙烯單元之任一種，兩種亦可。

共存於撥水撥油劑組成物的共聚物(A)與共聚物(B)之中，單體(a2)單元與單體(b2)單元可彼此相同，亦可不同。從共聚物(A)與共聚物(B)之相溶性的觀點看來，以相同爲宜。

[0038]單體(a3)、(b3)：

單體(a3)、(b3)爲具有碳數12以上之飽和烴基的(甲基)丙烯酸酯。不具有多氟烷基(R^{f} 基)。單體(a3)、(b3)有助於展現：由撥水撥油劑組成物形成之皮膜、與由塗佈液形成之透濕防水膜基材的密著性或撥水性等。其理由認爲是因烴基彼此的親和性高並爲疏水性之故。

共聚物(B)中的單體(b3)單元可爲1種，亦可爲2種以上。

當共聚物(A)中含有單體(a3)單元時，該單體(a3)單元可為1種，亦可為2種以上。

當共聚物(A)中含有單體(a3)單元時，共存於撥水撥油劑組成物中的共聚物(A)與共聚物(B)之中的單體(a3)單元與單體(b3)單元可彼此相同，亦可不同。

[0039]單體(a3)、(b3)中的飽和烴基的碳數為12以上，16以上為佳，18以上較佳。若在16以上，共聚物(A)及(B)即撥水性良好。該碳數的上限，從熔點相對低、易於操作的觀點看來，係30以下為佳，24以下較佳。

單體(a3)、(b3)中的飽和烴基，可為直鏈狀或分枝鏈狀的烷基，亦可為單環或多環的環烷基。

作為單體(a3)、(b3)，可舉如下述化合物。

(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸十六烷酯、(甲基)丙烯酸十八烷酯、(甲基)丙烯酸二十二烷酯。

[0040]單體(a4)、(b4)：

單體(a4)、(b4)為氯化乙烯。

藉由含有單體(a4)、(b4)單元，由撥水撥油劑組成物所形成之皮膜的強度可提升，特別是該被膜與基材間的密著性可提升。

[0041]單體(a5)、(b5)：

單體(a5)、(b5)為不具 R^f 基且含有可交聯之官能基的單體。藉由含有單體(a5)單元、或單體(b5)單元，透濕防水膜難以剝離，而且，具有經撥水撥油處理之多孔質基材的物品其洗滌耐久性良好。

共聚物(A)中的單體(a5)單元可為1種，亦可為2種以上。

共聚物(B)中的單體(b5)單元可為1種，亦可為2種以上。

在共存於撥水撥油劑組成物中的共聚物(A)含有單體(a5)單元、而共聚物(B)含有單體(b5)單元的情形時，其等可彼此相同，亦可不同。從與基材之密著性的觀點看來，係以不同為宜。

[0042]就可交聯之官能基而言，以具有共價鍵、離子鍵或氫鍵中至少1種以上之鍵的官能基、或可藉由該鍵之相互作用而形成交聯結構之官能基為佳。又亦可為在分子內具有活性有機基、氫或鹵素等元素之官能基。

[0043]就該官能基而言，以羥基、異氰酸酯基、嵌段異氰酸酯基、烷氧矽基、胺基、N-羥甲基醯胺基、N-烷氧甲基醯胺基、矽醇基、鉍基、醯胺基、環氧基、𠄎唑啉基、羧基、烯基、磺酸基等為佳，並以構成透濕防水膜之胺甲酸酯樹脂的異氰酸酯基、後述熱硬化劑之胺基或可與異氰酸酯基直接或透過其他化合物(水等)進行反應之羥基、嵌段異氰酸酯基、胺基、N-羥甲基醯胺基、環氧基、羧基尤佳。

[0044]就單體(a5)、(b5)而言，以(甲基)丙烯酸酯類、丙烯酸醯胺類、乙烯基醚類、或乙烯酯類為佳。

作為單體(a5)、(b5)，可舉如下述化合物。

[0045](甲基)丙烯酸酯類：(甲基)丙烯酸環氧丙酯、(甲基)丙烯酸2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥丙酯、(甲基)丙烯酸4-羥丁酯、(甲基)丙烯酸3-氯-2-羥丙酯、(甲基)丙烯酸二甲胺乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基胺乙酯、(甲基)丙烯酸二甲

基胺丙酯、(甲基)丙烯酸羥乙酯之聚己內酯(商品名「Placel」之FA、FM系列；DAICEL化學工業公司製)、(甲基)丙烯酸2-異氰酸基乙酯、(甲基)丙烯酸3-異氰酸基丙酯、(甲基)丙烯酸4-異氰酸基丁酯、(甲基)丙烯酸2-異氰酸基乙酯之2-丁酮肟加成物、(甲基)丙烯酸2-異氰酸基乙酯之吡唑加成物、(甲基)丙烯酸2-異氰酸基乙酯之3,5-二甲基吡唑加成物、(甲基)丙烯酸2-異氰酸基乙酯之3-甲基吡唑加成物、(甲基)丙烯酸2-異氰酸基乙酯之 ϵ -己內醯胺加成物、(甲基)丙烯酸3-異氰酸基丙酯之2-丁酮肟加成物、(甲基)丙烯酸3-異氰酸基丙酯之吡唑加成物、(甲基)丙烯酸3-異氰酸基丙酯之3,5-二甲基吡唑加成物、(甲基)丙烯酸3-異氰酸基丙酯之3-甲基吡唑加成物、(甲基)丙烯酸3-異氰酸基丙酯之 ϵ -己內醯胺加成物、(甲基)丙烯酸4-異氰酸基丁酯之2-丁酮肟加成物、(甲基)丙烯酸4-異氰酸基丁酯之吡唑加成物、(甲基)丙烯酸4-異氰酸基丁酯之3,5-二甲基吡唑加成物、(甲基)丙烯酸4-異氰酸基丁酯之3-甲基吡唑加成物、(甲基)丙烯酸4-異氰酸基丁酯之 ϵ -己內醯胺加成物。

[0046] 丙烯醯胺類：(甲基)丙烯醯胺、N-甲基(甲基)丙烯醯胺、N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺、N-丁氧甲基(甲基)丙烯醯胺、甲氧甲基(甲基)丙烯醯胺、乙氧甲基(甲基)丙烯醯胺、丁氧甲基(甲基)丙烯醯胺、二丙酮(甲基)丙烯醯胺。

[0047] 3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧矽烷、三甲氧基乙基矽烷、乙烯基三甲氧矽烷。

氯化(甲基)丙烯醯氧基乙基三甲基銨、氯化(甲基)丙烯

醯氧基丙基三甲基銨、氯化(甲基)丙烯醯胺乙基三甲基銨、氯化(甲基)丙烯醯胺丙基三甲基銨。

[0048]乙烯基醚類：2-氯乙基乙烯基醚、2-羥乙基乙烯基醚、3-羥丙基乙烯基醚、2-羥丙基乙烯基醚、2-羥異丙基乙烯基醚、4-羥丁基乙烯基醚、4-羥環己基乙烯基醚、六亞甲二醇單乙烯基醚、1,4-環己烷二甲醇單乙烯基醚、二乙二醇單乙烯基醚、三乙二醇單乙烯基醚、二丙二醇單乙烯基醚、環氧丙基乙烯基醚、2-胺乙基乙烯基醚、3-胺丙基乙烯基醚、2-胺丁基乙烯基醚、烯丙基乙烯基醚。

[0049]就單體(a5)、(b5)而言，其中又以(甲基)丙烯酸酯類、丙烯醯胺類為佳，具體上宜為(甲基)丙烯酸-2-異氰酸基乙酯之3,5-二甲基吡啶加成物、(甲基)丙烯酸-2-異氰酸基乙酯之2-丁酮肟加成物、(甲基)丙烯酸-2-羥乙酯、N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺、(甲基)丙烯酸環氧丙酯、甲基丙烯酸-3-氯-2-羥丙酯、丙三醇單(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸羥乙酯之聚己內酯(商品名「Placel」之FA、FM系列；DAICEL化學工業公司製)。

[0050]單體(a6)、(b6)：

單體(a6)、(b6)係單體(a1)、(b1)、單體(a2)、(b2)、單體(a3)、(b3)、單體(a4)、(b4)及單體(a5)、(b5)以外的其他單體。

就單體(a6)、(b6)而言，以(甲基)丙烯酸酯類、不飽和羧酸酯類等為佳。

作為(甲基)丙烯酸酯類，以具有碳數11以下之烷基的

(甲基)丙烯酸烷基酯及具有單環或多環之碳數5~11之環烷基的(甲基)丙烯酸環烷基酯為佳。

作為不飽和羧酸酯類，以具有碳數1~12之烷基的不飽和單羧酸單烷基酯或不飽和二羧酸二烷基酯為佳，包括其以外的化合物，可列舉如下述化合物來作為單體(a6)、(b6)。

(甲基)丙烯酸酯類：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸三級丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸苯甲酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸異茨酯、(甲基)丙烯酸二環戊酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯酯、側鏈具有矽氧烷鍵之重複結構的(甲基)丙烯酸酯、及具有胺甲酸酯鍵之(甲基)丙烯酸酯。

不飽和羧酸酯類：丁烯酸烷基酯；順丁烯二酸二乙酯、順丁烯二酸二丙酯、順丁烯二酸二辛酯等順丁烯二酸烷基酯；反丁烯二酸二乙酯、反丁烯二酸二丙酯等反丁烯二酸烷基酯；及焦檸檬酸烷基酯、中康酸烷基酯、醋酸烯丙酯。

其他：N-乙烯吡啶、順丁烯二醯亞胺、N-甲基順丁烯二醯亞胺、乙烯吡咯啉酮。

[0051]共聚物(A)之單體單元的組合方面，從撥水撥油性的展現及防止塗佈液樹脂在透濕防水膜形成過程中的滲透此等觀點看來，宜為下述之組合：

單體(a1)：具有碳數4~6之 R^F 基的(甲基)丙烯酸酯單元，

單體(a2)：氯化亞乙烯單元，單體(a4)單元，及上述理想態樣之單體(a5)單元；或者

單體(a1)：具有碳數4~6之 R^F 基且第2位置被氟原子取代(即 R^2 為氟原子)的丙烯酸酯單元，單體(a2)：氯化亞乙烯單元，單體(a4)單元，及上述理想態樣之單體(a5)單元。

抑或從確保與共聚物(B)之混合性、及兼顧撥水撥油性的展現和塗佈液樹脂之滲透防止性此等觀點看來，宜為下述之組合：

單體(a1)：具有碳數4~6之 R^F 基的(甲基)丙烯酸酯單元，單體(a2)：氯化亞乙烯單元，單體(a3)單元，及上述理想態樣之單體(a6)單元；或者

單體(a1)：具有碳數4~6之 R^F 基且第2位置被氟原子取代的丙烯酸酯單元，單體(a2)：氯化亞乙烯單元，單體(a3)單元，及上述理想態樣之單體(a6)單元。

[0052]共聚物(B)之單體單元的組合方面，從撥水撥油性的展現、及防止已形成之透濕防水膜的剝離此等觀點看來，宜為下述之組合：

單體(b1)：具有碳數4~6之 R^F 基的(甲基)丙烯酸酯單元，單體(b2)：氯化亞乙烯單元，單體(b3)單元，單體(b4)單元，及上述理想態樣之單體(b5)單元，或者

單體(b1)：具有碳數4~6之 R^F 基且第2位置被氟原子取代的丙烯酸酯單元，單體(b2)：氯化亞乙烯單元，單體(b3)單元，單體(b4)單元，及上述理想態樣之單體(b5)單元。

抑或從防止透濕防水膜形成過程中塗佈液樹脂的滲透、

及防止已形成之透濕防水膜的剝離此等觀點看來，宜為下述之組合：

單體(b1)：具有碳數4~6之 R^F 基的(甲基)丙烯酸酯單元，
單體(b2)：氯化亞乙烯單元，單體(b3)單元，單體(b4)單元，
及上述理想態樣之單體(b6)單元，或者

單體(b1)：具有碳數4~6之 R^F 基且第2位置被氯原子取代的丙烯酸酯單元，單體(b2)：氯化亞乙烯單元，單體(b3)單元，單體(b4)單元，及上述理想態樣之單體(b6)單元。

[0053]共聚物(A)之中，單體(a1)單元的含量，在共聚物(A)中所有單體單元(100質量%)內佔40~95質量%，並以45~95質量%為佳，45~91質量%較佳。

單體(a2)單元之含量，在共聚物(A)中所有單體單元(100質量%)內佔1~60質量%，並以1~51質量%為佳，5~51質量%較佳。

單體(a3)單元的含量，在共聚物(A)中所有單體單元(100質量%)內佔低於5質量%，並以4質量%以下為佳，3質量%以下較佳，2質量%以下更佳，1質量%以下特佳，不含(a3)單元最佳。此外，在含有(a3)單元時的(a3)單元含量下限值以0.1質量%為佳，0.3質量%較佳。

[0054]單體(a4)單元的含量，在共聚物(A)中所有單體單元(100質量%)內佔15質量%以下，10質量%以下為佳，亦可為零。在含有單體(a4)單元的情形時，以易於獲得添加該單元所致效果的觀點，係1質量%以上為佳，3質量%以上較佳。

單體(a5)單元的含量，在共聚物(A)中所有單體單元(100質量%)內為10質量%以下，並以5質量%以下為佳，亦可為零。在含有單體(a5)單元的情形時，以易於獲得添加該單元所致效果的觀點，係0.1質量%以上為佳，0.5質量%以上較佳。

單體(a6)單元的含量，在共聚物(A)中所有單體單元(100質量%)內佔30質量%以下，並以20質量%以下為佳，亦可為零。在含有單體(a6)單元的情形時，以易於獲得添加該單元所致效果的觀點，係5質量%以上為佳，10質量%以上較佳。

[0055]共聚物(B)之中，單體(b1)單元的含量，在共聚物(B)中所有單體單元(100質量%)內佔40~91質量%，且45~91質量%為佳，45~85質量%較佳。

單體(b2)單元的含量，在共聚物(B)中所有單體單元(100質量%)內佔2~20質量%，並以2~19質量%為佳，3~19質量%較佳。

單體(b3)單元的含量，在共聚物(B)中所有單體單元(100質量%)內佔5~20質量%，並以5~18質量%為佳，5~15質量%較佳。

單體(b4)單元的含量，在共聚物(B)中所有單體單元(100質量%)內佔2~20質量%，並以2~18質量%為佳，7~18質量%較佳。

[0056]單體(b5)單元的含量，在共聚物(B)中所有單體單元(100質量%)內佔10質量%以下，並以5質量%以下為佳，亦可為零。在含有單體(b5)單元的情形時，以易於獲得添加

該單元所致效果的觀點，係0.1質量%以上為佳，0.5質量%以上較佳。

單體(b6)單元的含量，在共聚物(B)中所有單體單元(100質量%)內佔30質量%以下，並以20質量%以下為佳，亦可為零。在含有單體(b6)單元的情形時，以易於獲得添加該單元所致效果的觀點，係5質量%以上為佳，10質量%以上較佳。

[0057]共存於撥水撥油劑組成物之共聚物(A)與共聚物(B)，如前述般各別的質量平均分子量(M_w)或數量平均分子量(M_n)不同為宜，同樣地，各別的單體組成方面亦宜為充分不同。具體而言，共聚物(A)中單體(a3)單元的含量(質量%)、與共聚物(B)中單體(b3)單元的含量(質量%)的差值，以1(質量%)以上為佳，2(質量%)以上較佳，3(質量%)以上尤佳。例如，共聚物(B)中單體(b3)單元的含量為5質量%時，如前述般，共聚物(A)中單體(a3)單元的含量，以4質量%以下為佳，3質量%以下較佳，2質量%以下尤佳。

[0058]又，共存於撥水撥油劑組成物中的共聚物(A)與共聚物(B)，亦以單體(a1)與單體(b1)為不同單體的組合為宜。即，前述共聚物(A)中以單體(a1)為主體之單元與前述共聚物(A)中以單體(b1)為主體之單元之一者的 R^2 為氫原子或甲基，另一者的 R^2 則為氟原子或氯原子為佳，尤以氯原子為佳。可舉例如，以單體(a1)為主體之單元係以甲基丙烯酸酯為主體之單元此種共聚物(A)、與以單體(b1)為主體之單元係以2-氯丙烯酸酯為主體之單元此種共聚物(B)的組合；以單體(a1)為主體之單元係以2-氯丙烯酸酯為主之單元

此種共聚物(A)、與以單體(b1)為主體之單元係以甲基丙烯酸酯為主之單元此種共聚物(B)的組合等。

[0059]共存於撥水撥油劑組成物的共聚物(A)與共聚物(B)，宜在下述3個不同點中有至少1點不同：共聚物(A)的質量平均分子量(Mw)或數量平均分子量(Mn)與共聚物(B)的質量平均分子量(Mw)或數量平均分子量(Mn)不同；共聚物(A)中單體(a3)單元的含量(質量%)與共聚物(B)中單體(b3)單元的含量(質量%)有足夠的不同；及前述共聚物(A)中以單體(a1)為主體之單元與前述共聚物(A)中以單體(b1)為主體之單元不同。

共存於撥水撥油劑組成物的共聚物(A)與共聚物(B)，只要在上述3個不同點中有1點不同即足夠，其他2點毋須不同。例如，共存於撥水撥油劑組成物的共聚物(A)與共聚物(B)，共聚物(A)的質量平均分子量(Mw)或數量平均分子量(Mn)與共聚物(B)的質量平均分子量(Mw)或數量平均分子量(Mn)不同時，單體(a3)單元的含量(質量%)與單體(b3)單元的含量(質量%)的差值亦可低於1(質量%)，而以單體(a1)為主體之單元與以單體(b1)為主體之單元相同亦可。同樣地，共聚物(A)中以單體(a1)為主體之單元與前述共聚物(A)中以單體(b1)為主體之單元不同時，共聚物(A)的質量平均分子量(Mw)或數量平均分子量(Mn)與共聚物(B)的質量平均分子量(Mw)或數量平均分子量(Mn)亦可相同，而共聚物(A)的質量平均分子量(Mw)或數量平均分子量(Mn)亦可小於共聚物(B)的質量平均分子量(Mw)或數量平均分子量

(Mn)。

[0060]如上述般，共存於撥水撥油劑組成物的共聚物(A)與共聚物(B)為充分不同的共聚物，則本發明之撥水撥油劑組成物能充份發揮下述效果故而為宜：抑制用以形成透濕防水膜之塗佈液的滲透，且抑制透濕防水膜的剝離。在共存於撥水撥油劑組成物共聚物(A)與共聚物(B)為幾近同一共聚物的情形時，恐有無法充份發揮如是效果之虞。

[0061](共聚物之製造方法)

共聚物(A)及共聚物(B)例如可藉由在聚合引發劑存在下，在液態介質中將上述含有各單體之單體成分聚合而製得共聚物之溶液、分散液或乳液的方法來製造。

作為聚合法，可舉如溶液聚合法、分散聚合法、乳化聚合法、懸浮聚合法等，以乳化聚合為佳。又，前述聚合法可分別為一次聚合或可為多段聚合。

[0062]作為共聚物(A)及共聚物(B)之製造方法，以在界面活性劑及聚合引發劑存在下，在水性介質中將含有上述各單體之單體成分進行乳化聚合而製得共聚物乳液的方法為佳。

從提升共聚物產率一點看來，在乳化聚合前宜使由單體、界面活性劑及水性介質所構成之混合物預乳化。例如，以超音波攪拌裝置、均質攪拌機或高壓乳化機將由單體、界面活性劑及水性介質所構成之混合物混合分散。

[0063]聚合引發劑：

作為聚合引發劑，可舉如熱聚合引發劑、光聚合引發

劑、放射線聚合引發劑、自由基聚合引發劑、離子性聚合引發劑等，以水溶性或油溶性之自由基聚合引發劑為佳。

作為自由基聚合引發劑，可因應聚合溫度使用偶氮系聚合引發劑、過氧化物系聚合引發劑、氧化還原系引發劑等通用的引發劑。作為自由基聚合引發劑，以偶氮系化合物尤佳，在水性介質中進行聚合時，以偶氮系化合物之鹽較佳。聚合溫度在20～150℃為佳。

相對於單體成分100質量份，聚合引發劑之添加量在0.05～5質量份為佳，在0.05～2質量份較佳。

[0064]分子量調整劑：

單體成分聚合時，亦可使用分子量調整劑。作為分子量調整劑，以芳香族系化合物、巰醇類或硫醇類為佳，且以烷基硫醇類尤佳。

分子量調整劑之添加量，係適當調整使共聚物之 M_w 及 M_n 在前述範圍即可。

[0065]液態介質：

作為液態介質，可舉如後述之液態介質(C)，以水性介質為佳。

作為水性介質，可舉如同於後述之水性介質者，理想態樣亦同。

[0066]界面活性劑：

作為界面活性劑，可舉如後述之界面活性劑(D)，理想態樣亦同。

[0067]單體成分中之各單體比率從單體大致100%聚合

一點看來，與前述共聚物中之各單體單元比率相同，理想態樣亦同。

[0068]共聚物製成後，乳液之固成分濃度在乳液(100質量%)中佔20～40質量%為佳。而，該固成分濃度係包含共聚物以外之界面活性劑在內的濃度。共聚物製成後，乳液中之共聚物的含有比率在18～40質量%為佳。

乳液之固成分濃度可從加熱前之乳液質量與以120℃之對流式乾燥機乾燥4小時後之質量計算。

[0069](液態介質(C))

作為液態介質(C)，可舉如水、醇(烷醇、伸烷基二醇、聚伸烷基二醇等)、多元醇之單烷基醚、鹵化合物、烴、酮、酯、醚、氮化合物、硫化合物、無機溶劑、及有機酸等。

作為醇，以碳數6以下之烷醇、碳數4以下之二元醇(伸烷基二醇等)、及碳數4以下之二元醇多聚物(二伸烷基二醇或三伸烷基二醇等)為佳。作為多元醇之單烷基醚，以碳數4以下之伸烷基二醇及其多聚物之聚伸烷基二醇的烷基之碳數1～4之單烷基醚為佳。

作為液態介質(C)，從溶解性及易處理性之觀點看來，以水性介質為佳。

[0070]作為水性介質，可舉如水、或含水溶性有機溶劑之水。

作為水溶性有機溶劑，可舉如三級丁醇、3-甲氧甲基丁醇、丙二醇、二丙二醇、二丙二醇單甲基醚、三丙二醇等，以二丙二醇、三丙二醇、二丙二醇單甲基醚為佳。

水性介質含有水溶性有機溶劑時，相對於水100質量份，水溶性有機溶劑含量在1～80質量份為佳，在10～60質量份較佳。

[0071](界面活性劑(D))

作為界面活性劑(D)，可舉如烴系界面活性劑或氟系界面活性劑，又分別可舉例如陰離子性界面活性劑、非離子性界面活性劑、陽離子性界面活性劑、或兩性界面活性劑。作為界面活性劑(D)，從與添加劑之相溶性觀點看來，以併用非離子性界面活性劑與兩性界面活性劑為佳；從密著性之觀點看來，以單獨使用非離子性界面活性劑、或併用非離子性界面活性劑與陽離子性界面活性劑為佳。非離子性界面活性劑與陽離子性界面活性劑之比(非離子性界面活性劑/陽離子性界面活性劑)在97/3～40/60(質量比)為佳。

[0072]作為非離子性界面活性劑，以專利文獻1、2中所記載之選自於由界面活性劑 $s^1 \sim s^6$ 構成群組中之1種以上為佳。

界面活性劑(D)含有陽離子性界面活性劑時，作為該陽離子性界面活性劑，以專利文獻1、2中所記載之界面活性劑 s^7 為佳。

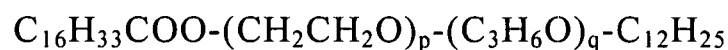
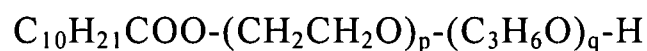
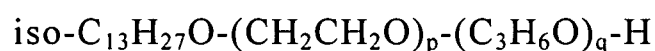
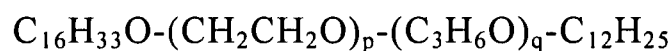
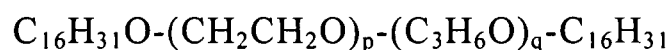
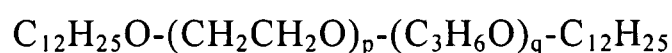
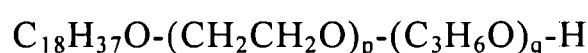
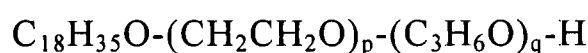
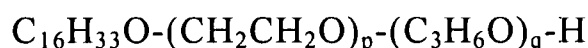
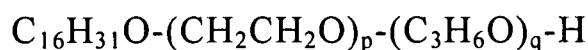
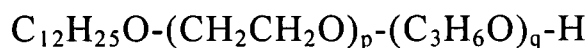
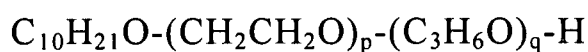
界面活性劑(D)含有兩性界面活性劑時，作為該兩性界面活性劑，以專利文獻1、2中所記載之界面活性劑 s^8 為佳。

又，作為界面活性劑(D)，亦可使用專利文獻1、2中所記載之界面活性劑 s^9 (高分子界面活性劑)。

界面活性劑(D)的理想態樣同於專利文獻1、2中所記載

之理想態樣。

作為非離子性界面活性劑，以下述為宜：



(式中，p可為3以上之數值(例如，5~200)。q可為2以上之數值(例如5~200))。作為陽離子性界面活性劑，宜為氯化單十八烷基三甲基銨、單十八烷基二甲基單乙基銨乙基硫酸鹽、氯化單(十八烷基)單甲基二(聚乙二醇)銨、氯化單氟己基三甲基銨、氯化二(牛脂烷基)二甲基銨、二甲基單椰子胺乙酸鹽等；作為兩性界面活性劑，宜為十二基甜菜鹼、十八烷基甜菜鹼、十二基羧基甲基羥乙基咪唑鎧甜菜鹼、十二基二甲基胺基醋酸甜菜鹼、脂肪醯胺丙基二甲基胺基醋酸甜菜鹼。

[0073]<撥水撥油劑組成物之製造>

將以上述方法製得之含共聚物(A)之乳液與含共聚物(B)之乳液混合，再加入添加劑(E)等任意成分予以混合，藉此製得撥水撥油劑組成物。視需要亦可添加液狀介質(C)稀釋。

撥水撥油劑組成物的固成分濃度，以基材處理時而言，宜於撥水撥油劑組成物(100質量%)中佔0.2~5質量%。撥水撥油劑組成物的固成分濃度若在0.2質量%以上，則會良好地展現撥水撥油性能；若在5質量%以下，則可良好地防止於透濕防水膜形成過程中塗佈液樹脂的滲透。

撥水撥油劑組成物的固成分濃度，是由加熱前撥水撥油劑組成物的質量、與以120℃對流式乾燥機進行4小時乾燥後的質量計算的數值。

[0074]又，可視需要調整撥水撥油劑組成物的pH。撥水撥油劑組成物的pH以3.0~7.0為佳，3.0~6.0較佳。撥水撥油劑組成物的pH若在上述範圍的下限值以上，則與多孔質基材的相互作用會變大，可使撥水撥油劑組成物的附著量安定化；若在上限值以下，則可確保撥水撥油劑組成物的安定性。

具體而言，例如使撥水撥油劑組成物中含有如醋酸、鹽酸、氫溴酸、磷酸、甲酸、醋酸、丙酸、丁酸、異丁酸、戊酸、異戊酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、乳酸、蘋果酸、檸檬酸、抗壞血酸、及葡萄糖酸等pH調整劑，以調整成所欲的pH。

[0075](添加劑(E))

作為添加劑(E)，可舉如滲透劑、消泡劑、吸水劑、抗靜電劑、抗靜電性聚合物、防皺劑、手感調整劑、成膜助劑、水溶性高分子(聚丙烯醯胺、聚乙烯醇等)、熱硬化劑(三聚氰胺樹脂、胺甲酸酯樹脂、含三吡啶環化合物、異氰酸酯系化合物等)、環氧硬化劑(間苯二甲酸二醯肼、己二酸二醯肼、癸二酸二醯肼、十二烷二酸二醯肼、1,6-六亞甲基雙(N,N-二甲基半卡肼)、1,1,1',1'-四甲基-4,4'-(亞甲基-二-對-伸苯基)二半卡肼、螺甘油等)、熱硬化觸媒、交聯觸媒(有機酸類、氯化銨等)、合成樹脂、纖維穩定劑、無機微粒子等。

[0076]又，本發明之撥水撥油劑組成物因應需求亦可含有共聚物(A)及共聚物(B)以外之可顯現撥水性及或撥油性之其他共聚物(G)(例如市售撥水劑、市售撥油劑、市售撥水撥油劑、及市售SR劑等)、不具氟原子之撥水性化合物等。作為不具氟原子之撥水性化合物，可舉如石蠟系化合物、脂肪族醯胺系化合物、烷基伸乙脲化合物、矽氧系化合物等。

[0077](撥水撥油劑組成物中之各成分比率)

共聚物(A)及共聚物(B)之合計(100質量%)中，共聚物(A)之含量佔20～90質量%為佳，30～90質量%較佳，40～80質量%更佳，60～80質量%尤佳，60～75質量%最佳。共聚物(A)之比率只要在20質量%以上，撥水撥油性即良好，且可防止用以形成透濕防水膜的塗佈液滲透。

[0078]共聚物(A)及共聚物(B)之合計(100質量%)中，共

聚物(B)之含量佔10～80質量%爲佳，以10～70質量%較佳，20～60質量%更佳，20～40質量%尤佳，25～40質量%最佳。共聚物(B)之比率只要在10質量%以上，即可防止透濕防水膜剝離。

[0079]在撥水撥油劑組成物含有界面活性劑(D)時，相對於共聚物(A)及共聚物(B)之合計(100質量份)，界面活性劑(D)之含量係1～10質量份爲佳，且以1～9質量份較佳，以1～7質量份尤佳。

[0080]（作用效果）

在以上說明之本發明之撥水撥油劑組成物中，藉由以特定比率混合含有單體(b3)單元之共聚物(B)、與幾乎不含單體(a3)單元之共聚物(A)，而可獲得撥水撥油性良好且兼顧防止用以形成透濕防水膜之塗佈液的滲透及防止透濕防水膜剝離的多孔質基材及物品。

吾等認爲其蓋因在撥水撥油劑組成物的硬化物之中，單體(a3)、(b3)單元雖有助於提升與由塗佈液形成之透濕防水膜之間的密著性，另一方面對塗佈液中溶劑的耐性低，而成爲塗佈液滲透的原因。

[0081]又，在本發明之撥水撥油劑組成物中，由於共聚物(A)及共聚物(B)不具有具碳數在7以上之 R^F 基的單體單元，因此可使被指出對環境有影響的全氟辛酸(PFOA)或全氟辛烷磺酸(PFOS)及其前驅物、類似物之含量(固成分濃度爲20質量%時之含量)按國際公開第2009/081822號記載之方法算出之LC-MS/MS之分析值在檢測極限以下。

[0082](用途)

本發明之撥水撥油劑組成物，可用於基材的撥水撥油處理。而作為下述撥水撥油劑尤為有用：以撥水撥油劑處理了基材後，形成透濕防水膜而製造物品時的撥水撥油劑。

[0083]就可處理之基材而言，可舉如纖維(天然纖維、合成纖維、混紡纖維等)、布帛(織物、編物、不織布等)、各種纖維製品(衣料物品(運動服、外套、夾克、工作用衣料、制服等)、提包、產業物料等)、樹脂製品、紙、皮革、金屬製品、石材製品、混凝土製品、石膏製品、玻璃製品等。

作為基材，以多孔質基材為佳。作為多孔質基材，可舉如布帛(織物、編物、不織布等)、衣料物品等多孔質纖維製品、多孔質樹脂片材、輕石、木材等。尤以布帛為佳。

作為處理方法，可舉如：藉由公知塗覆方法於基材塗佈含有撥水撥油劑組成物之塗佈液後進行乾燥之方法；或將基材浸漬於含有撥水撥油劑組成物之塗佈液後進行乾燥之方法。

布帛等多孔質基材只要不是特別厚，通常經上述方法處理之多孔質基材的兩面係成為撥水撥油處理面。因多孔質基材特別厚、或撥水撥油劑組成物的滲透性不足等理由，而經處理之多孔質基材的單面撥水撥油性不足時，可再以撥水撥油劑組成物處理該面。又，經處理之多孔質基材，亦可為僅單面為撥水撥油處理面的多孔質基材。

利用本發明之撥水撥油劑組成物進行處理後，亦可進

一步進行抗靜電加工、軟化加工、抗菌加工、除臭加工、防水加工等。上述加工，可對兩面為撥水撥油處理面之多孔質基材的單面進行，亦可對僅單面為撥水撥油處理面的多孔質基材之非撥水撥油處理面的面進行。

[0084]<物品>

本發明係一具有多孔質基材之物品，該多孔質基材在單面具有業經前述撥水撥油劑組成物處理過之撥水撥油處理面，且在其中一面具有透濕防水膜。可舉例如：一面為撥水撥油處理面且在另一未經撥水撥油處理之面具有透濕防水膜之布帛或使用該布帛製得之衣料物品等。又，亦可為布帛兩面為撥水撥油處理面且在其一撥水撥油處理面上具有透濕防水膜之布帛或使用該布帛製得之衣料物品等。作為本發明之物品，尤以下述物品為佳：經處理之多孔質基材兩面具有撥水撥油處理面，且在其中一面撥水撥油處理面上具有前述透濕防水膜。

作為透濕防水膜，可舉如微孔質聚胺甲酸酯樹脂膜或無孔質聚胺甲酸酯樹脂薄膜、丙烯酸樹脂皮膜等。

[0085]此外，本發明係一種物品的製造方法，其係藉由前述撥水撥油劑組成物處理多孔質基材之至少一面而形成撥水撥油處理面，接著於前述多孔質基材之其中一面塗佈含有透濕防水膜之材料的塗佈液而形成透濕防水膜。根據該方法，可獲得含有具撥水撥油處理面與透濕防水膜之多孔質基材的物品。

具體上，例如可藉由下述方法來製造含有具撥水撥油

處理面與透濕防水膜之多孔質基材的物品：將多孔質基材一面進行撥水撥油處理，接著於未經撥水撥油處理之面形成透濕防水膜之方法；或將多孔質基材兩面進行撥水撥油處理，接著於其一經撥水撥油處理之面形成透濕防水膜之方法等。尤以下述方法為佳：於多孔質基材的兩面形成撥水撥油處理面，接著於其中一面撥水撥油處理面上形成透濕防水膜。

作為多孔質基材以布帛為佳。作為透濕防水膜以微孔質聚胺甲酸酯樹脂膜、無孔質聚胺甲酸酯樹脂膜、微多孔聚四氟乙烯樹脂膜為佳。

[0086]塗佈液含有透濕防水膜之材料及溶劑等。在用於形成透濕防水性膜的樹脂方面，沒有特別限定，惟若舉例，可適當使用聚酯共聚系、聚醚共聚系、或聚碳酸酯共聚系的聚胺甲酸酯樹脂；與聚矽氧烷、氟、胺基酸等共聚而成的聚胺甲酸酯樹脂；如丙烯酸系樹脂、合成橡膠、聚氯乙烯等乙烯系樹脂等等。

本發明之中，從加工容易來看，宜為使聚異氰酸酯成分與多元醇成分進行反應而製得之習知公知的聚胺甲酸酯樹脂。作為聚異氰酸酯成分，可將芳香族二異氰酸酯、脂肪族二異氰酸酯、脂環族二異氰酸酯等單獨或混合使用。具體上，可以甲苯-2,4-二異氰酸酯、4,4'-二苯甲烷二異氰酸酯、1,6-己烷二異氰酸酯、1,4-環己烷二異氰酸酯等作為主成分使用，並因應需求使用3官能以上之聚異氰酸酯。作為多元醇成分，可使用聚醚多元醇、聚酯多元醇等。作為

聚醚多元醇，可使用聚乙二醇、聚丙二醇、聚四乙二醇等。作為聚酯多元醇，可使用乙二醇、丙二醇等二醇與己二酸、癸二酸等二元酸之反應生成物、或己內酯等開環聚合物，當然，亦可使用含氧酸單體或其預聚物之聚合物。

[0087]作為溶劑，除了甲苯或甲乙醇以外，宜使用極性有機溶劑，可舉例如N,N-二甲基甲醯胺(DMF)、N,N-二甲基乙醯胺、二甲亞砜、N-甲基吡咯啉酮、六亞甲基磷醯胺等。亦可於塗佈液樹脂溶液中添加助劑例如氟系撥水劑或交聯劑。

[0088]透濕防水膜例如可藉由於多孔質基材之其中一表面塗佈塗佈液，接著靜置預定時間，接著以預定時間浸漬於水並除去溶劑，接著進行乾燥而形成。作為塗佈方法，可使用刮刀塗佈法、輥上刮刀塗佈法、逆輥塗佈法等各種塗佈方法。

[0089]在以上說明之本發明之具有多孔質基材之物品的製造方法中，可製得含有多孔質基材的物品，該多孔質基材具撥水撥油處理面與透濕防水膜，該物品係撥水撥油性佳，因用以形成透濕防水膜等之塗佈液滲透受到抑制而設計性佳，且透濕防水膜難以剝離，而且環境負荷低。

實施例

[0090]以下，藉由實施例詳細說明本發明，惟本發明不受該等限定。

<共聚物之平均分子量的測定方法>

針對已依下述分離方法加以分離的共聚物，進行平均

分子量的測定。

〔共聚物之分離方法〕

將乳液6g滴下至2-丙醇(以下表記為IPA)60g，進行攪拌使析出固體。在3000rpm下進行5分鐘離心分離後，將獲得之固體分離。再度加入12g之IPA充分攪拌。在3000rpm下進行5分鐘離心分離後，將獲得之固體從上清液分離，在35℃下真空乾燥一晚而獲得共聚物。

〔平均分子量之測定方法〕

使經回收之共聚物溶解於氟系溶劑(旭硝子公司製、商品名：AK-225)/THF = 6/4(體積比)之混合溶劑中，製成固成分濃度0.5質量%之溶液，使其通過0.2 μ m之濾器而製成分析試樣。針對該試樣測出數量平均分子量(Mn)及質量平均分子量(Mw)。測定條件如下述。

[0091] 〔測定條件〕

裝置：東曹公司製、HLC-8220GPC(商品名)；

管柱：將Polymer laboratories公司製MIXED-C(商品名)及100A(商品名)串聯連結者；

測定溫度：37℃；

注入量：50 μ L；

流出速度：1mL/分；

標準試料：Polymer laboratories公司製、EasiCal PS-2(商品名)；

溶析液：氟系溶劑(旭硝子公司製、AK-225)/THF = 6/4(體積比)之混合溶劑。

[0092]<評價方法>

〔撥水性(初期)〕

針對試驗布，依照JIS L 1092-1998之噴霧試驗來評估撥水性。撥水性係以1～5之5階段的等級表示。數字愈大表示撥水性愈佳。3等級以上者視為有顯現撥水性者。於等級標記符號+(-)者表示與該等級之標準者相比，各性質略佳(差)。

〔撥水性(20次洗滌後)〕

針對試驗布，依照JIS L 0217附錄103之水洗法重複洗滌20次。洗滌後，在室溫25℃、濕度60%之房間風乾一晚後，評估前述撥水性。

[0093]〔撥油性〕

針對試驗布，依照AATCC-TM118-1966之試驗方法來評估撥油性。撥油性係以表1顯示之等級表示。於等級標記符號+(-)者表示各性質略佳(差)。

[0094][表1]

撥油性No.	試驗溶液	表面張力(25℃) [mN/m]
8	正庚烷	20.0
7	正辛烷	21.8
6	正癸烷	23.5
5	正十二烷	25.0
4	正十四烷	26.7
3	正十六烷	27.3
2	NUJOL 65份／ 十六烷35份	29.6
1	NUJOL	31.2
0	不及1者	——

[0095]〔塗佈液的滲透性〕

使用色差計(KONICA MINOLTA公司製、CR310)，在以塗佈液形成透濕防水膜前，測定未形成透濕防水膜之側的試驗布之表面明度，並於形成透濕防水膜後，測定同一面的明度，求算其等之差(ΔL)。該明度之差(ΔL)的數值越小，代表防塗佈液滲透的性能越良好。

[0096]〔透濕防水膜的剝離強度〕

以熱壓機將熱熔膠帶(寬2.5cm，長15cm)張貼至已以塗佈液形成透濕防水膜之試驗布的透濕防水膜上。使用TENSILON萬能試驗機(島津製作所公司製、AGS-X)測出可將所張貼之膠帶予以剝離時所耗費之力(剝離強度，單位：N/10cm)。測定合計進行3次，並求出剝離強度之平均值。剝離強度的數值愈大，代表塗佈液所形成之透濕防水膜愈難剝離。

[0097]〔耐溶劑性〕

在尚未以塗佈液形成透濕防水膜前的試驗布上，靜置甲苯液滴(12 μ l)，測定液滴完全滲入為止的時間。若經過180秒以上時則定為測定結束。

用以形成透濕防水膜之塗佈液中已含有甲苯等溶劑，甲苯液滴的滲透性即成為塗佈液滲透性的基準。甲苯液滴完全滲入為止的時間愈長，塗佈液的滲透抑制性能愈優良。

[0098]<簡稱>

〔單體(a1)或(b1)〕

FMA： $\text{F}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 。

α FA： $\text{F}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}_2$ 。

〔單體(a2)或(b2)〕

VDC：氯化亞乙烯。

〔單體(a3)或(b3)〕

STA：丙烯酸硬脂酯。

BeA：丙烯酸二十二烷酯。

〔單體(a4)或(b4)〕

VCM：氯化乙烯。

〔單體(a5)或(b5)〕

NMAM：N-羥甲基丙烯醯胺。

HEMA：甲基丙烯酸-2-羥乙酯。

D-BI：甲基丙烯酸2-異氰酸基乙酯之3,5-二甲基吡啶加成物。

〔單體(a6)或(b6)〕

DOM：順丁烯二酸二辛酯。

IBMA：甲基丙烯酸異苄酯。

[0099]〔界面活性劑(D)〕

PEO-20：聚氧乙烯油基醚(環氧乙烷約26莫耳加成物)(花王公司製、商品名：EMULGEN E430)之10質量%水溶液，

PEO-T：聚氧乙烯異十三烷醚。

P204：環氧乙烷-環氧丙烷聚合物(含環氧乙烷40質量%)(日油公司製、PRONON 204)之10%水溶液，

TMAC：十八烷基三甲基銨氯化物(LION公司製、商品名：ARQUAD 18-63)之10質量%水溶液。

DSMAC：氯化二硬脂基二甲基銨。

[0100]〔液狀介質(C)〕

DPG：二丙二醇。

水：離子交換水。

[0101]〔分子量調整劑〕

StSH：十八烷基硫醇。

〔聚合引發劑〕

VA061A：2,2'-偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]醋酸鹽之10質量%水溶液。

V-50：2,2'-偶氮雙(2-甲基丙脒)・2鹽酸鹽。

[0102]〔添加劑〕

KB1000：聚矽氧系柔軟劑(明成化學工業公司製，商品名：Hi-Softer KB1000)，

M-3：三聚氰胺樹脂(DIC公司製，商品名：BECKAMINE M-3)，熱硬化劑。

ACX：三聚氰胺樹脂觸媒(DIC公司製，商品名：Accerator ACX)。

[0103]<共聚物的製造>

〔製造例1：含共聚物(A1)之乳液的製造〕

製造表2所示之組成的乳液。

於玻璃製容器加入單體(a1)(FMA)、單體(a5)(HEMA)、界面活性劑(PEO-20、P204、TMAC)、液狀介質(DPG、水)，

及分子量調整劑(StSH)，在60℃下加溫30分鐘後，使用均質攪拌機(日本精機製作所公司製、商品名：BIOMIXER)混合而製得混合液。

[0104]將製得之混合液一邊保持在60℃一邊使用高壓乳化機(APV RANNIE公司製，Mini-Lab)，在40MPa下處理而製得乳液。將製得之乳液放入不鏽鋼製反應器，冷卻直至成為40℃以下。

在其中加入聚合引發劑(VA061A)並對氣相進行氮取代後，導入單體(a2)(VDC)及單體(a4)(VCM)，邊攪拌邊在60℃下進行15小時聚合反應，製得含共聚物(A1)之乳液。

所製得乳液之組成(單位：質量份)及固成分濃度(單位：質量%)顯示於表2(以下亦同)。共聚物(100質量份)中的單體單元之比率，為根據共聚物製造時單體的投入量所算出的數值。以上述方法將乳液中的共聚物回收，測定平均分子量。其結果顯示於表2。

[0105]〔製造例2：含共聚物(B1)之乳液的製造〕

製造表2所示組成之乳液(下同)。

將製造例1中的單體(a5)從HEMA換成NMAM。又於玻璃製容器中加入單體(a1)及單體(a5)時，亦加入單體(a3)(STA)。除此之外以和製造例1相同方式進行，製得含共聚物(B1)之乳液。

與製造例1相同，將所得乳液的組成(單位：質量份)、固成分濃度(單位：質量%)及共聚物的平均分子量顯示於表2(下同)。

[0106]〔製造例3~5：分別含其他共聚物(G1)~(G3)之乳液的製造〕

製造例3~5，為除了共聚物(A)及共聚物(B)以外分別含有其他共聚物(G1)~(G3)之乳液的製造例。

與製造例1相同，單體(a2)(VDC)或單體(a4)(VCM)，係藉著加入聚合引發劑並對氣相進行氮取代後導入的方法，來製造含共聚物之乳液。

[0107]〔製造例6：含共聚物(B2)之乳液的製造〕

將製造例2中的單體(b1)從FMA換成 α FA，不使用單體(b5)而使用單體(b6)。除此之外以和製造例2相同方式進行，製得含共聚物(B2)之乳液。

〔製造例7：含共聚物(A2)之乳液的製造〕

將製造例1中的單體(a1)從FMA換成 α FA，不使用單體(a4)和(a5)，而使用單體(a3)和(a6)。除此之外以和製造例1相同方式進行，製得含共聚物(A2)之乳液。

[0108][表2]

共聚物		製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7			
含共聚物 (100質量份) 之乳液的 組成 (質量份)	共聚物中 (100質量份) 單體單元 的比率	a1・b1	FMA	79	B1	G1	G2	G3	B2	A2	
		a2・b2	α FA								
		a3・b3	VDC	15	10				20	10	60
		a4・b4	STA		9	10	5			6	3
		a5・b5	BeA					60			
		a6・b6	VCM	5	10	15	5		10		
			NMAM		1						
			HEMA	1				1			
			D-BI			5					
			DOM					6			
	界面活性劑(D)		IBMA							14	17
			PEO-20	4	4	4	4	4	4	3.4	3.4
			PEO-T							1	1
			P204	1	1	1	1	1	1		
			TMAC	0.5	1.5	1	1	1	1	1.4	1.4
			DSMAC							5	5
分子量調整劑		StSH	0.1	1	1	1	1	1	1	1	
	聚合引發劑		VA061A	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5			
			V-50							0.5	0.5
液態介質(C)		DPG	30	30	30	30	30	30	30	30	
		水	155	155	155	155	155	155	190	190	
合計		291.1	293.0	292.5	292.5	292.5	292.5	292.5	332.3	332.3	
固成分濃度(質量%)		34.2	35.1	34.8	33.9	36.0	32.1	31.6	17,000	19,000	
共聚物的數量平均分子量 Mn		35,000	17,000	16,000	25,000	17,000	17,000	17,000	25,000	55,000	
共聚物的質量平均分子量 Mw		150,000	50,000	29,000	64,000	37,000	25,000	25,000	25,000	55,000	

[0109]<撥水撥油劑組成物之調製及布帛的處理>

[例1~13]

在製造例1~7所得之含共聚物的乳液中加水，調製成任一者固成分濃度均為30質量%來使用。

即，將含共聚物之乳液與添加劑混合，並以自來水稀

釋，以成爲表3、4所示之含量(單位：g/L)。將經稀釋之調整液的pH值以醋酸調整成pH5，製得撥水撥油劑組成物。

[0110]藉由壓染法將基布(尼龍高密度塔夫塔綢)浸漬於所製得之撥水撥油劑組成物中後，絞扭使浸吸量成爲52質量%。將其在110℃下加熱90秒鐘後，在170℃下加熱60秒鐘使其硬化，在25℃濕度60%之房間靜置一晚，以所做成者爲試驗布。所製得之試驗布，表裡兩面爲撥水撥油處理面。

[0111]將胺甲酸乙酯預聚物(商品名：RESAMINE CU-4700，大日精化工業公司製，聚乙烯己二酸酯/MDI 預聚物)50g、交聯劑(商品名：CORONATE HL，日本聚胺酯工業公司製)0.5g、著色劑(商品名：SEIKASEVEN ALT # 8000，大日精化工業公司製)1.0g，及N,N-二甲基甲醯胺(DMF)25g混合，製得用於形成透濕防水膜的塗佈液。

[0112]使用灑施器(RK Print Coat Instruments Ltd.)，在塗佈速度：0.1m/秒、塗佈液溫度：35℃之條件下，將塗佈液塗佈至試驗布背面，並使乾燥後之厚度成爲40 μ m。將塗佈後之試驗布靜置1分鐘後，浸漬於20℃之水中2分鐘，接著浸漬於40℃之水中2分鐘，並在120℃下乾燥60秒鐘，以所做成者爲附透濕防水膜之試驗布。

針對所製得之附透濕防水膜的試驗布，依上述方法就撥水性、撥油性、塗佈液滲透性、透濕防水膜之剝離強度及耐溶劑性進行評價。結果顯示於表3、4。

[0113][表3]

			例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6	例 7
配 比 [g/L]	乳 液 (固成分濃度 30質量%)	製造例1 (共 聚 物A1)	60	48	45	42	39	36	-
		製造例2 (共 聚 物B1)	-	12	15	18	21	24	60
		製造例3 (共 聚 物G1)	-	-	-	-	-	-	-
		製造例4 (共 聚 物G2)	-	-	-	-	-	-	-
		製造例5 (共 聚 物G3)	-	-	-	-	-	-	-
		製造例6 (共 聚 物B2)	-	-	-	-	-	-	-
		製造例7 (共 聚 物A2)	-	-	-	-	-	-	-
	添 加 劑 (E)	KB1000	15	15	15	15	15	15	15
		M-3	3	3	3	3	3	3	3
		ACX	3	3	3	3	3	3	3
共 聚 物(A): 共 聚 物(B)			10:0	8:2	75:25	7:3	65:35	6:4	0:10
評 價	透濕防水膜的剝離強度 [N/10cm]		20	22	24	28	29	32	22
	塗佈液的滲透性 (明度之差ΔL)		1.7	1.9	1.9	2.1	2.3	2.2	2.0
	撥水性	初期	5-	5-	5-	5-	5-	4+	5
		20次洗滌後	3+	3	3	3-	3-	2+	2+
	撥油性		4-	3	3+	3+	3+	3	3
	耐溶劑性(秒)	甲 苯	179	172	169	163	153	163	140

[0114][表 4]

			例8	例9	例10	例11	例12	例13
配 比 [g/L]	乳 液 (固成分濃度 30質量%)	製造例1 (共聚物A1)	-	42	42	65	-	-
		製造例2 (共聚物B1)	-	-	-	-	35	-
		製造例3 (共聚物G1)	60	-	-	-	-	-
		製造例4 (共聚物G2)	-	18	-	-	-	-
		製造例5 (共聚物G3)	-	-	18	-	-	-
		製造例6 (共聚物B2)	-	-	-	35	-	35
		製造例7 (共聚物A2)	-	-	-	-	65	65
	添 加 劑 (E)	KB1000	15	15	15	15	15	15
		M-3	3	3	3	3	3	3
		ACX	3	3	3	3	3	3
共 聚 物(A): 共 聚 物(B)			-	-	-	65:35	65:35	65:35
評 價	透濕防水膜的剝離強度 [N/10cm]		18	20	18	44	40	43
	塗佈液的滲透性 (明度之差ΔL)		10	2.7	2.5	1.4	1.0	1.8
	撥水性	初期	5	5	5	5	5	5
		20次洗滌後	4	3+	3+	3+	3	3-
	撥油性		3	3+	3	3-	3-	3-
	耐溶劑性(秒)	甲苯	66	136	134	164	148	158

[0115]例1~7為含有共聚物(A)、共聚物(B)、柔軟劑及熱硬化劑的撥水撥油劑組成物之中，變化共聚物(A)與共聚物(B)的質量比之例。若搭配柔軟劑，會有塗佈液變得容易滲透、而剝離強度亦降低的傾向。

如表3的結果所示，與不含共聚物(B1)的例1(比較例)相比，混合有共聚物(A1)與共聚物(B1)的例2~6，其塗佈液的

滲透性幾乎相同，另一方面顯示透濕防水膜的剝離强度高，透濕防水膜不易剝離。又，與不含共聚物(A1)的例7相比，例2~6洗滌耐久性良好。尤其例3~6顯示剝離强度高，透濕防水膜難以剝離。

[0116]例11為組合使用共聚物(A1)與共聚物(B2)之例，例12為組合使用共聚物(A2)與共聚物(B1)之例，例13為組合使用共聚物(A2)與共聚物(B2)之例。

如表4的結果所示，與共聚物(A)：共聚物(B)為65：35的例5相比，撥水撥油性、洗滌耐久性、耐溶劑性獲得同等以上的效果。

[0117]例8為共聚物(A)及共聚物(B)均不使用，而使用其他共聚物(G1)的比較例。透濕防水膜的剝離強度低，尤其塗佈液的滲透性顯著不佳。

例9為組合使用共聚物(A)與其他共聚物(G2)的比較例。透濕防水膜的剝離強度低，耐溶劑性亦差。

例10為組合使用共聚物(A)與其他共聚物(G3)的比較例。透濕防水膜的剝離強度低，耐溶劑性亦差。

產業上可利用性

[0118]本發明之撥水撥油劑組成物可有效地作為布帛(織物、編物、不織布等)、各種纖維製品(衣料物品(運動服、外套、夾克、工作用衣料、制服等)、提包、產業物料等)等撥水撥油劑使用。

此外，在此引用已於2013年11月26日提出申請之日本專利申請案2013-244291號之說明書、申請專利範圍及摘要

之全部內容，並納入作為本發明說明書之揭示。

【符號說明】

(無)

發明摘要

I635101

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

撥水撥油劑組成物、物品、及物品之製造方法

【中文】

本發明係提供一種撥水撥油劑組成物，其環境負荷低且撥水撥油性良好，並可抑制透濕防水膜形成用塗佈液的滲透、及透濕防水膜的剝離。

該撥水撥油劑組成物包含：共聚物(A)，其含有40~95質量%之以單體(a1)單元、1~60質量%之單體(a2)單元及0~低於5質量%之單體(a3)單元；共聚物(B)，其含有40~91質量%之單體(b1)單元、2~20質量%之單體(b2)單元、5~20質量%之單體(b3)單元及2~20質量%之氯化乙烯(b4)單元；及液狀介質(C)，其中單體(a1)和(b1)為 $(Z-Y)_nX$ (Z為碳數1~6之多氟烷基等，Y為不具有氟原子之2價有機基等，n為1或2，X為具有聚合性不飽和基之特定基團)，單體(a2)和(b2)為氯化亞乙烯或氟化亞乙烯，單體(a3)和(b3)為具有碳數12以上飽和烴基的(甲基)丙烯酸酯。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ ）圖。(無)

【本代表圖之符號簡單說明】：

(無)

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)

申請專利範圍

1. 一種撥水撥油劑組成物，包含：

共聚物(A)，在共聚物(A)中所有單體單元(100質量%)內含有40~95質量%之以下述單體(a1)為主體之單元、1~60質量%之以下述單體(a2)為主體之單元及0~低於5質量%之以下述單體(a3)為主體之單元；

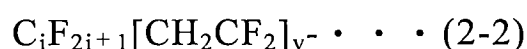
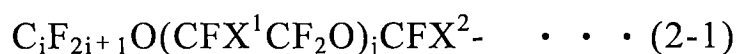
共聚物(B)，在共聚物(B)中所有單體單元(100質量%)內含有40~91質量%之以下述單體(b1)為主體之單元、2~20質量%之以下述單體(b2)為主體之單元、5~20質量%之以下述單體(b3)為主體之單元及2~20質量%之以下述單體(b4)為主體之單元；及

液狀介質(C)；

其中，單體(a1)為下式(1)所示化合物：

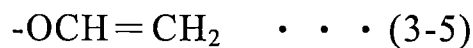
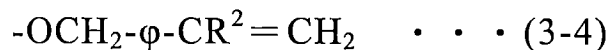
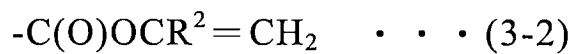
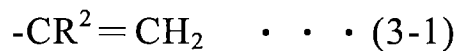


惟，Z為碳數1~6之多氟烷基或下式(2-1)~(2-3)之任一者所示基團；Y為不具有氟原子之2價有機基或單鍵；n為1或2；X在n為1時係下式(3-1)~(3-5)之任一者所示基團，在n為2的情形時係下式(4-1)~(4-4)之任一者所示基團；

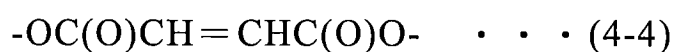
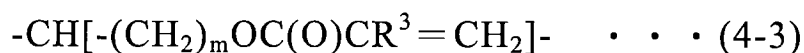
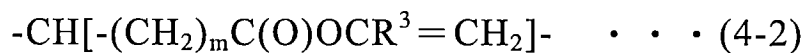
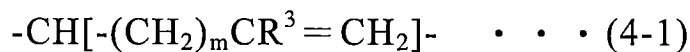


惟，i為1~6的整數，j為0~10的整數，v為1~4的整數，

r 為 1~3 的整數， X^1 及 X^2 各自獨立為氟原子或三氟甲基，



惟， R^2 為氫原子、甲基或鹵素原子， ϕ 為伸苯基；



惟， R^3 為氫原子、甲基或鹵素原子， m 為 0~4 的整數；

單體(a2)：氯化亞乙烯或氟化亞乙烯；

單體(a3)：具有碳數 12 以上之飽和烴基的丙烯酸酯
或甲基丙烯酸酯；

單體(b1)：上式(1)所示之化合物；

單體(b2)：氯化亞乙烯或氟化亞乙烯；

單體(b3)：具有碳數 12 以上之飽和烴基的丙烯酸酯
或甲基丙烯酸酯；

單體(b4)：氯化乙烯。

- 如請求項 1 之撥水撥油劑組成物，其中前述式(1)所示化合物中， Z 為碳數 4~6 之全氟烷基， Y 為碳數 1~4 之伸烷基， n 為 1，且 X 為 $-C(O)OCR^2=CH_2$ (惟， R^2 為氫原子、甲基、氟原子或氯原子)。

3. 如請求項1或2之撥水撥油劑組成物，其中前述共聚物(A)與前述共聚物(B)之合計(100質量%)中，前述共聚物(A)的比率為20~90質量%，前述共聚物(B)的比率為10~80質量%。
4. 如請求項1或2之撥水撥油劑組成物，其中前述共聚物(A)進一步含有以下述單體(a4)為主體之單元；
單體(a4)：氯化乙烯。
5. 如請求項1或2之撥水撥油劑組成物，其中前述共聚物(A)進一步含有以下述單體(a5)為主體之單元；
單體(a5)：不具多氟烷基且含有可交聯官能基的單體。
6. 如請求項1或2之撥水撥油劑組成物，其中前述共聚物(B)進一步含有以下述單體(b5)為主體之單元；
單體(b5)：不具多氟烷基且含有可交聯官能基的單體。
7. 如請求項1或2之撥水撥油劑組成物，其中前述共聚物(A)之質量平均分子量(Mw)高於前述共聚物(B)之質量平均分子量(Mw)且其差值為5,000~400,000；或者，前述共聚物(A)之數量平均分子量(Mn)高於前述共聚物(B)之數量平均分子量(Mn)且其差值為2,000~50,000。
8. 如請求項1或2之撥水撥油劑組成物，其中前述共聚物(A)中以單體(a3)為主體之單元的含量(質量%)與前述共聚物(B)中以單體(b3)為主體之單元的含量(質量%)之差值在2(質量%)以上。

9. 如請求項1或2之撥水撥油劑組成物，其中前述共聚物(A)中以單體(a1)為主體之單元與前述共聚物(B)中以單體(b1)為主體之單元當中一者的 R^2 為氫原子或甲基，另一者的 R^2 為氟原子或氯原子。
10. 一種物品，係一具有多孔質基材的物品，前述多孔質基材係於其至少一面具有撥水撥油處理面，該撥水撥油處理面係經如請求項1~9中任一項之撥水撥油劑組成物處理而成，且前述多孔質基材於一面具有透濕防水膜。
11. 如請求項10之物品，其中前述經處理之多孔質基材係於兩面具有撥水撥油處理面，且在其中一面撥水撥油處理面上具有前述透濕防水膜。
12. 如請求項10或11之物品，其中前述多孔質基材為布帛。
13. 一種具有多孔質基材之物品之製造方法，係利用如請求項1~9中任一項之撥水撥油劑組成物來處理多孔質基材之至少一面以形成撥水撥油處理面，接著，於前述多孔質基材之一面塗佈含有透濕防水膜之材料的塗佈液以形成透濕防水膜。
14. 如請求項13之物品之製造方法，其係於前述多孔質基材的兩面形成撥水撥油處理面，接著於其中一面撥水撥油處理面上形成透濕防水膜。