

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005年12月15日 (15.12.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/118737 A1

- (51) 国際特許分類: C09K 3/18, (74) 代理人: 吉田 俊夫, 外(YOSHIDA, Toshio et al.); 〒1500022 東京都渋谷区恵比寿南一丁目2-1-11 ヒルサイド恵比寿202 吉田特許事務所 Tokyo (JP).
C08F 6/24 // D06M 13/395, 15/277
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/009747 (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) 国際出願日: 2005年5月27日 (27.05.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2004-166542 2004年6月4日 (04.06.2004) 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, 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): ユニマテック株式会社 (UNIMATEC CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒1058585 東京都港区芝大門一丁目12-15 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐川 俊正 (SAGAWA, Toshimasa) [JP/JP]; 〒3191544 茨城県北茨城市磯原町上相田831-2 ユニマテック株式会社内 Ibaraki (JP). 達 春美 (TATSU, Haruyoshi) [JP/JP]; 〒3191544 茨城県北茨城市磯原町上相田831-2 ユニマテック株式会社内 Ibaraki (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING WATER-AND-OIL REPELLENT AGENT

(54) 発明の名称: 撥水撥油剤の製造法

(57) Abstract: A water-and-oil repellent agent is produced by adding (e) a blocked isocyanate to an aqueous dispersion obtained by emulsifying (a) a polyfluoroalkyl group-containing (meth)acrylate and (b) a polymerizable monomer containing no fluorine atom in the presence of (c) a polyethylene oxide-added cationic surfactant or both of such a cationic surfactant and a polyethylene oxide-added nonionic surfactant and (d) a glycol compound, and then copolymerizing the (meth)acrylate (a) and the monomer (b) in the presence of a polymerization initiator. This water-and-oil repellent agent is capable of imparting sufficient water and oil repellency not only to synthetic fibers but also to natural fibers, while having excellent washing durability.

(57) 要約: (a) ポリフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレートおよび(b) フッ素原子非含有重合性単量体を、(c) ポリエチレンオキサイド付加型カチオン界面活性剤または該カチオン界面活性剤とポリエチレンオキサイド付加型ノニオン界面活性剤の両者および(d) グリコール系化合物の存在下で乳化処理した後、重合開始剤の存在下で共重合反応させて得られた水性分散液に、(e) ブロックドイソシアネートを添加して撥水撥油剤を製造する。この撥水撥油剤は、合成繊維のみならず天然繊維に対しても十分な撥水撥油性を示し、しかも洗濯耐久性にもすぐれている。



WO 2005/118737 A1

明 細 書

撥水撥油剤の製造法

技術分野

- [0001] 本発明は、撥水撥油剤の製造法に関する。更に詳しくは、洗濯耐久性にすぐれた撥水撥油剤の製造法に関する。

背景技術

- [0002] 現在、ポリフルオロアルキル基を含有する(メタ)アクリレート共重合体を有効成分とする撥水撥油剤を用いて、繊維に撥水撥油性を付与することが行われている。例えば、特許文献1には、繰り返し行われる洗濯に対する撥水撥油性の耐久性や耐水圧の耐久性の双方を繊維に付与する効果がある水分散型撥水撥油剤が記載されている。この水分散型撥水撥油剤は、炭素数6～16のパーフルオロアルキル基を含有する混合パーフルオロアルキルアクリレート、マレイン酸ジオクチル、2-ヒドロキシエチルアクリレート、N,N-ジメチルアクリルアミド等の重合性単量体と界面活性剤および溶剤を混合し、乳化重合したものとブロック化イソシアネートエマルジョンとの混合物よりなる。しかるに、この撥水撥油剤は、合成繊維のみならず天然繊維に対しても十分な撥水撥油性を示すものではなかった。

特許文献1:WO 00/58416号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0003] 本発明の目的は、合成繊維のみならず天然繊維に対しても十分な撥水撥油性を示し、しかも洗濯耐久性にもすぐれた撥水撥油剤の製造法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0004] かかる本発明の目的は、(a) ポリフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレートおよび(b) フッ素原子非含有重合性単量体を、(c) ポリエチレンオキシド付加型カチオン界面活性剤または該カチオン界面活性剤とポリエチレンオキシド付加型ノニオン界面活性剤の両者および(d)グリコール系化合物の存在下で乳化処理した後、重合開始剤の存在下で共重合反応させて得られた水性分散液に、(e) ブロックドイソシアネートを

添加して撥水撥油剤を製造する方法によって達成される。

発明の効果

- [0005] 本発明方法により製造された撥水撥油剤は、合成繊維のみならず天然繊維に対しても十分な撥水撥油性を付与する水性分散液に、さらにブロックドイソシアネートを添加することにより、撥水撥油剤の洗濯耐久性の向上を図ることができる。

発明を実施するための最良の形態

- [0006] (a) ポリフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレートとしては、一般式



R:水素原子またはメチル基

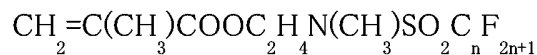
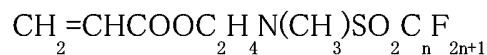
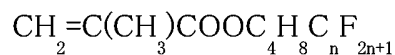
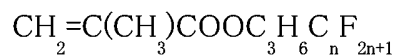
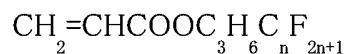
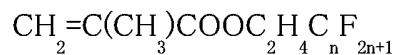
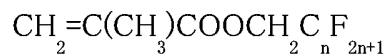
R₁:炭素数1~12の2価の有機基

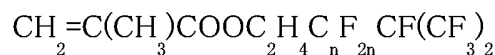
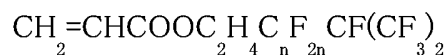
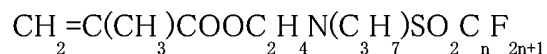
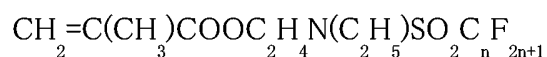
R₂:炭素数1~12の低級アルキル基

Rf:炭素数4~20のポリフルオロアルキル基

m:0または1

で表わされるものが用いられ、例えば次のようなポリフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレート化合物が示される。





[0007] これらのパーフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレート中のパーフルオロアルキル基は、種々の n 値(一般には6~10)を有する混合 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 基であることができ、そこに炭素数12以上、場合によっては炭素数16以上のパーフルオロアルキル基を有するものを混在させたパーフルオロアルキル基を含有する(メタ)アクリレートの共重合体を用いても、本発明では乳化安定性にすぐれた水性分散液を形成せしめることができる。これらのパーフルオロアルキル基(メタ)アクリレートは、水性分散液調製に用いられる共重合体中10重量%以上、好ましくは25~75重量%の割合で共重合され、撥水撥油性を発現させるようになる。

[0008] (a) ポリフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレートと共重合される(b) フッ素原子非含有重合性単量体としては、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 n -ヘキシル、2-エチルヘキシル、 n -オクチル、ラウリル、ステアリル等のアルキル基、シクロヘキシル等のシクロアルキル基、ベンジル等のアラルキル基、メキシメチル、2-メキシエチル、2-エトキシエチル、2-ブトキシエチル、3-エトキシプロピル等のアルコキシアルキル基でエステル化されたアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル、フマル酸またはマレイン酸のジメチル、ジエチル、ジプロピル、ジブチル、ジオクチル等のジアルキルエステル、酢酸ビニル、カプリル酸ビニル等のビニルエステルが挙げられ、好ましくは炭素数8以上の長鎖アルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート、具体的には2-エチルヘキシル、 n -オクチル、ラウリル、ステアリル等のアルキル基、シクロヘキシル等のシクロアルキル基、ベンジル等のアラルキル基等でエステル化されたアクリル酸エステル、さらに好ましくは2-エチルヘキシル、ステアリル等のアルキル基でエステル化されたアクリル酸エステルとベンジル等のアラルキル基等でエステル化された(メタ)アクリル酸エステルとの組み合わせが撥水性、撥油性のバランス上好んで用いられる。これらのフッ素原子非含有重合性単量体は、水性分散液調製

に用いられる共重合体中90重量%以下、好ましくは75~25重量%の割合で用いられる。

[0009] 本発明においては、特に好ましくはパーフルオロアルキルエチルアクリレート-2-エチルヘキシルメタクリレート-ベンジルメタクリレート3元共重合体が用いられる。その共重合組成は、パーフルオロアルキルエチルアクリレートが約15~85重量%、好ましくは約25~75重量%、2-エチルヘキシルメタクリレートが約5~65重量%、好ましくは約10~45重量%、またベンジルメタクリレートが約1~40重量%、好ましくは約5~30重量%の範囲内にある。

[0010] 共重合体中には、その特性が損われない範囲、例えば共重合体中30重量%以下の割合で他の共重合可能な単量体を共重合させることができる。かかる共重合可能な単量体としては、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アセトンアクリルアミド、2-ヒドロキシエチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル等の前記(b)成分として挙げられた(メタ)アクリル酸エステル、フマル酸またはマレイン酸のジエステル、ビニルエステル以外のビニル化合物またはイソプレン、ペンタジエン、ブタジエン等のジエン化合物が挙げられる。

[0011] また、必要に応じて、多官能性単量体またはオリゴマーを共重合体中30重量%以下の割合で共重合させることもできる。かかる多官能性単量体またはオリゴマーとしては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA・エチレンオキサイド付加物ジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、グリセリンメタクリレートアクリレート、3-アクリロイルオキシグリセリンモノメタクリレート等が挙げられる。

[0012] これらの各重合性単量体は、いずれもポリエチレンオキサイド系のカチオン界面活

性剤または該カチオン界面活性剤とノニオン界面活性剤の両者が用いられる界面活性剤乳化剤およびグリコール系化合物乳化助剤の存在下で共重合せしめる。

[0013] 乳化剤として作用する界面活性剤としては、ポリエチレンオキサイド付加型カチオン界面活性剤または該カチオン界面活性剤とポリエチレンオキサイド付加型ノニオン界面活性剤の両者が、共単量体合計量に対して1~20重量%、好ましくは1~10重量%の割合で用いられる。ポリエチレンオキサイド系のカチオン性界面活性剤としては、第4級アンモニウム塩系界面活性剤、例えばいずれもポリエチレンオキサイドを付加した高級アルキル(炭素数12~18)ジメチルアンモニウムクロライド、高級アルキルメチルアンモニウムクロライド、ドデシルベンジルジメチルアンモニウムアセテート等の1~3個のポリオキシエチレン基を有するアルキルアンモニウムクロライドまたはアルキルピリジニウム塩が用いられる。この際、ポリエチレンオキサイドを付加させないカチオン界面活性剤、例えばステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムアセテート、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、トリメチルアンモニウムテトラデシルクロライド、トリメチルアンモニウムヘキサデシルクロライド、トリメチルアンモニウムオクタデシルクロライドと併用することもできる。その場合、ポリエチレンオキサイドを付加したカチオン界面活性剤に対して、好ましくは約0.1~2の重量比で用いられる。

[0014] また、これらのカチオン界面活性剤と併用されるポリエチレンオキサイド系ノニオン性界面活性剤としては、ポリエチレンオキサイドとアルキルエーテル、ヘキシルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、多環フェニルエーテル、ドデカノール、ヘキサデカノール、オクタデカノール、オレイルアルコール等のアルコール、オレイン酸、 $C_{12} \sim C_{18}$ のアルキルアミン、ソルピタンモノ脂肪酸等との反応生成物が用いられ、好ましくはポリエチレンオキサイドとオクチルフェノール、ノニルフェノール、ドデカノールまたはヘキサデカノール等のアルコールとの反応生成物が、ポリエチレンオキサイド付加型界面活性剤の合計量中約80重量%以下、好ましくは約30~80重量%の割合で用いられる。

[0015] ここで、カチオン性界面活性剤の代わりに、ポリエチレンオキサイド鎖を持つアミン化合物を酢酸等の有機酸で中和処理したものを用いることもできる。このようなアミン

化合物としては、ポリオキシエチレンオクタデシルアミン(例えば、花王製品アミート320)、次式で示されるようなポリオキシエチレンアルキルジアミン $H(OCH_2CH_2)_xNRCH_2CH_2CH_2N[(CH_2CH_2O)_yH](CH_2CH_2O)_zH$ (例えば、ライオン製品エソデュオミンT/25)、ポリオキシエチレンドデシルアミン(例えば、日本油脂製品ナイミンL-207)等が用いられる。

- [0016] これらの乳化剤と組合せて用いられる乳化助剤としてのグリコール系化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラ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、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ヘキシレングリコール、ポリプロピレングリコールまたはその末端モノメチルエーテル、グリセリンのプロピレングリコール付加物等、好ましくは分子量が300~3000のポリプロピレングリコール系化合物またはヘキシレングリコールが、共単量体合計量に対して10~100重量%、好ましくは15~70重量%の割合で用いられる。
- [0017] 共重合反応に先立って、界面活性剤乳化剤およびグリコール系化合物乳化助剤の存在下でのポリフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレートおよびフッ素非含有重合性単量体を含む重合性単量体混合物の乳化処理が行われる。乳化処理は、高圧ホモジナイザ等を用いて十分に行われる。
- [0018] 乳化処理された重合性単量体の共重合反応は、そこに添加されたラジカル重合開始剤の存在下で行われる。ラジカル重合開始剤としては、有機過酸化物、アゾ化合物、過硫酸塩等のいずれをも用いることができるが、好ましくは過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)・2塩酸塩等の水溶性ラジカル重合開始剤が用いられる。反応は、水媒体中約40~80°Cで約1~10時間程度行われ、そこに固形分濃度約15~35重量%の水性分散液(水性エマルジョン)原液を形成させる。
- [0019] この際、ラジカル重合開始剤と共に、架橋性基含有単量体、例えば(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-メトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、グリシジル(メタ)アクリレート等を加え、共重合体中約10重量%以下

、好ましくは約0.5～7重量%を占めるような割合で共重合させることができる。これらの架橋性基含有単量体をさらに共重合させると、繊維表面の水酸基と架橋したりあるいは自己架橋して、撥水撥油剤の耐久性を高めることができる。

[0020] 得られた水性分散液(水性エマルジョン)には、架橋剤としてブロックドイソシアネートが、水性分散液の固形分重量に対して、0.15～3.0、好ましくは0.3～2.0の重量比割合で添加される。ブロックドイソシアネートは、綿等の天然繊維に対してもすぐれた撥水性と高い洗濯耐久性を付与することができる。ブロックドイソシアネートが、これより少ない割合で用いられると、洗濯耐久性が低下するようになり、一方これ以上の割合で用いられると布の風合いを損なうようになる。

[0021] ここでブロックドイソシアネートとは、ブロックされたイソシアネート基を1個以上有し、かつ重合性炭素-炭素不飽和結合を有しない化合物であり、イソシアネート基がブロック化剤でブロックされた構造の化合物である。このようなブロックドイソシアネートとしては、ポリイソシアネートと分子内に活性水素原子を2個以上有する化合物とを反応させた化合物のイソシアネート基をブロック化剤でブロックした構造が好ましい。

[0022] ポリイソシアネートとしては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等の芳香族イソシアネート類、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1,2-プロパンジイソシアネート、1,2-ブタンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネート類およびこれらのイソシアネート変性体、プレポリマー変性体、ビュレット変性体、アロファネート変性体等が挙げられる。

[0023] また分子内に活性水素原子を2個以上有する化合物としては、多価アルコールまたは多価アミンが好ましく、多価アルコールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール類、ペンタンジオール類、ヘキサジオール類、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールA、キシリレングリコール等またはこれらアルコール類の変性体の少なくとも一種が、また多価アミンとしては、ヘキサメチレンジアミン、3,3'-イミノビスプロピ

ルアミン等が挙げられる。ここで、多価アルコールはポリエステルポリオールでも良く、ポリエステルポリオールとしては多価アルコールとフタル酸、アジピン酸、フマル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、脂肪族ジカルボン酸等の多価カルボン酸またはこれらの誘導体との反応により得られるエステル結合を有するものが用いられる。

- [0024] イソシアネートのブロック化剤としては、アルキルケトンオキシム類、フェノール類、アルコール類、 β -ジケトン類、ラクタム類が、好ましくはメチルエチルケトンオキシム、 ϵ -カプロラクタム、フェノール、クレゾール、アセチルアセトン、マロン酸ジエチル、イソプロピルアルコール、第3ブチルアルコール、マレイン酸イミド等が、さらに好ましくはメチルエチルケトンオキシム等のジアルキルケトンオキシム類、 ϵ -カプロラクタム等のラクタム類等によって代表される解離温度が120~180°Cの化合物が用いられる。
- [0025] ブロックドイソシアネートは、上述した如くイソシアネート化合物に多価アルコールを反応させた後、ブロック化剤を反応させて得られるが、反応はケトン類、エーテル類、炭化水素類等の非水系溶媒中で行うのが好ましい。また、イソシアネート化合物、活性水素原子を2個以上有する化合物およびブロック化剤の当量数は、全反応が完了した時点では等しくなることが好ましい。
- [0026] ブロックドイソシアネートは、上記のブロック化反応を行った後、水およびノニオン系、ノニオン/カチオン系またはノニオン/アニオン系、特にノニオン/カチオン系乳化剤を加えて乳化するのが好ましい。この溶媒は、必要に応じて乳化した後、除去される。
- [0027] このようなブロックドイソシアネートとしては、市販品、例えばRudolf社製品RucoGuard XTS、同社製品RucoGuard WEB、日華化学製品NKアシスト-NY、同社製品NKアシスト-V、同社製品NKアシスト-FU、ガンツ化成製品プロミネート XC-830、同社製品プロミネート XC-915、同社製品プロミネート XC-950、第一工業製薬製品エラストロンBN-69等をそのまま用いることができる。
- [0028] 水性分散液中には、さらに他の添加剤としてメラミン樹脂、尿素樹脂等のブロックドイソシアネート以外の架橋剤、重合体エクステンダー、シリコーン樹脂またはオイル、ワックス等の他の撥水剤、防虫剤、帯電防止剤、染料安定剤、防皺剤、ステインブロッカー等の撥水撥油剤用途にとって必要な添加剤を添加することができる。

[0029] このようにして得られるブロック化イソシアネートを添加した水性分散液は、紙、フィルム、繊維、布、織布、カーペットあるいはフィラメント、繊維、糸等で作られた布帛製品等に撥水撥油剤として有効に適用される。適用方法としては、塗布、浸漬、吹付け、パディング、ロール被覆あるいはこれらの組合せ方法等が一般に用いられ、例えば浴の固形分濃度を約0.1～10重量%とすることにより、パッド浴として使用される。このパッド浴に被処理材料をパッドし、次いで絞りロールで過剰の液を取り除いて乾燥し、被処理材料に対する共重合体量が約0.01～10重量%になるように付着せしめる。その後、被処理材料の種類にもよるが、一般には約100～200℃の温度で約1分間乃至約2時間程度の乾燥が行われ、撥水撥油処理が終了する。

[0030] 次に、実施例について本発明を説明する。

実施例

[0031] 参考例1

パーフルオロアルキルエチルアクリレート	133.5 重量部
---------------------	-----------

(n=6:6%、8:52%、10:24%、12:7%、14:2%合計91%の混合物で平均炭素数8.8)

2-エチルヘキシルメタアクリレート	99.5 //
-------------------	---------

ベンジルメタクリレート	49.0 //
-------------	---------

ラウリルメルカプタン	0.9 //
------------	--------

ポリプロピレングリコール	57.0 //
--------------	---------

(日本油脂製品ユニオール D-400;分子量400)

ポリオキシエチレン(n:15)アルキルアンモニウムクロライド	18.0 //
--------------------------------	---------

(ライオン製品エソカードC/25)

イオン交換水	400.7 //
--------	----------

以上の各成分を反応容器内に入れ、高圧ホモジナイザを用いて60MPaで乳化処理し、得られた乳化液を窒素ガスで30分間置換した。その後、反応器内温を徐々に上げ、40℃となったところで、イオン交換水100重量部に溶解したN-メチロールアクリルアミド11.8重量部およびイオン交換水100重量部に溶解した2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)・2塩酸塩 5.9重量部を投入し、さらに内温を徐々に70℃まで上げて、4時間反応させた。反応終了後冷却して、固形分濃度30重量%の水性分散液961重量部

を得た。

[0032] 参考例2

参考例1において、界面活性剤としてポリオキシエチレン(n:15)アルキルアンモニウムクロライド量が12重量部に変更され、またポリオキシエチレン(n:20)アルキルエーテル(日本油脂製品ノニオンS-220)12重量部がさらに用いられた。

[0033] 参考例3

参考例1において、界面活性剤としてポリオキシエチレン(n:15)アルキルアンモニウムクロライドの代わりに、ポリオキシエチレン(n:20)アルキルエーテル(ノニオンS-220)11重量部、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド(花王製品コータミン86Pコンク)8重量部およびポリオキシエチレン(n:20)アルキルアミン(アミート320)の酸中和物15重量部が用いられた。

[0034] 参考例4

参考例1において、界面活性剤としてポリオキシエチレン(n:15)アルキルアンモニウムクロライド量が16重量部に変更され、またポリオキシエチレン(n:20)アルキルエーテル(ノニオンS-220)11重量部およびポリオキシエチレン(n:20)アルキルアミン(アミート320)の酸中和物15重量部がさらに用いられた。

[0035] 参考例5

参考例1において、界面活性剤としてポリオキシエチレン(n:15)アルキルアンモニウムクロライドの代わりに、ポリオキシエチレン(n:15)アルキルジアミン(エソデュオミンT/25)の酸中和物18重量部が用いられた。

[0036] 参考例6

参考例1において、ポリプロピレングリコールの代わりに、ヘキシレングリコール(ゴードー溶剤製品HEG)57重量部が用いられた。

[0037] 比較例1

参考例1において、2-エチルヘキシルメタアクリレートが124重量部に、ベンジルメタクリレートが24.5重量部にそれぞれ変更され、また界面活性剤としてポリオキシエチレン(n:15)アルキルアンモニウムクロライドの代わりに、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド(コータミン86Pコンク)が同量用いられた。

[0038] 比較例2

参考例1において、界面活性剤としてポリオキシエチレン(n:15)アルキルアンモニウムクロライドの代わりに、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド(コータミン86Pコンク)が同量用いられた。

[0039] 比較例3

参考例1において、界面活性剤としてポリオキシエチレン(n:15)アルキルアンモニウムクロライドの代わりに、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド(コータミン86Pコンク)11重量部、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド(花王製品コータミンD86P)16重量部およびポリオキシエチレン(n:20)オクチルフェニルエーテル(日本油脂製品ノニオンHS-220)11重量部が用いられた。

[0040] 比較例4

参考例1において、界面活性剤としてポリオキシエチレン(n:15)アルキルアンモニウムクロライドの代わりに、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド(コータミン86Pコンク)11重量部、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド(コータミンD86P)16重量部およびポリオキシエチレン(n:20)オクチルフェニルエーテル(ノニオンHS-220)11重量部が用いられた。

[0041] 比較例5

参考例1において、2-エチルヘキシルメタアクリレートの代わりにラウリルメタアクリレートが、またポリオキシエチレン(n:15)アルキルアンモニウムクロライドの代わりにステアリルトリメチルアンモニウムクロライド(コータミン86Pコンク)が、それぞれ同量用いられた。

[0042] 以上の各参考例および比較例で得られた水性分散液の固形分濃度をイオン交換水で0.9重量%の濃度に希釈し、そこに綿、綿/ポリエステル混紡布、ポリエステル布、ポリアミド布を浸漬し、撥水性(JIS L1092準拠)および撥油性(AATCC-TM118-1966準拠)を測定した。その際、絞り後のウェットピックアップは、綿は100%、綿/ポリエステル混紡布は65%、ポリエステル布は60%、ポリアミド布は40%であり、乾燥およびキュア条件はピンテンターベーキング機で綿、綿/ポリエステル混紡布が165℃、3分間、ポリエステル布、ポリアミド布は185℃、1.5分間で行われた。

[0043] 得られた結果は、次の表1に示される。

表 1

	参考例						比較例				
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
〔撥水性〕											
綿布	100	100	90	100	100	100	70	70	80	80	80
綿／ポリエステル混紡布	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ポリエステル布	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ポリアミド布	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
〔撥油性〕											
綿布	6	6	5	6	6	6	5	5	5	5	5
綿／ポリエステル混紡布	6	5	7	8	8	6	6	6	6	6	6
ポリエステル布	5	6	6	6	7	7	5	6	7	6	6
ポリアミド布	6	8	8	8	8	6	7	7	8	7	7

[0044] これらの処理済み布について、洗濯耐久試験5回を行ったところ、綿布の撥水性は、すべての参考例および比較例において、50～70に低下してしまい、初期の撥水性能を維持できないことが確認された。

洗濯耐久試験：洗濯布1kgについて、40℃の温水30Lおよび洗剤(花王製品アタック)21gを用い、洗濯12分間、脱水3分間、流水すすぎ6分間、脱水5分間およびタンブラー乾燥を行う

[0045] 実施例1

参考例1で得られた水性分散液(固形分30%調製品)2.3重量部(固形分0.69重量部相当)をとり、ジフェニルメタンジイソシアネート等のブロックドイソシアネートエマルジョン(Ruco Guard XTS)0.7重量部加え、イオン交換水97重量部で希釈して撥水撥油剤を得た。

[0046] 実施例2

実施例1において、ジフェニルメタンジイソシアネート等のブロックドイソシアネートエマルジョンとして、Ruco Guard XTSの代わりに、日華化学製品NKアシストVが同量用いられた。

[0047] 実施例3

実施例1において、ブロックドイソシアネートエマルジョンとして、Ruco Guard XTSの代わりに、トリレンジイソシアネート等のブロックドイソシアネートエマルジョン(プロミネート XC-915)が0.5重量部用いられ、またイオン交換水量が97.2重量部に変更されて用いられた。

[0048] 実施例4

実施例1において、参考例1で得られた水性分散液の代わりに、参考例2で得られた水性分散液が同量用いられた。

[0049] 実施例5

実施例1において、参考例1で得られた水性分散液の代わりに、参考例3で得られた水性分散液が同量用いられた。

[0050] 実施例6

実施例1において、参考例1で得られた水性分散液の代わりに、参考例6で得られた水性分散液が同量用いられた。

[0051] 比較例6

実施例1において、参考例1で得られた水性分散液の代わりに、比較例1で得られた水性分散液が同量用いられた。

[0052] 比較例7

実施例1において、参考例1で得られた水性分散液の代わりに、比較例2で得られた水性分散液が同量用いられた。

[0053] 比較例8

実施例1において、参考例1で得られた水性分散液の代わりに、比較例3で得られた水性分散液が同量用いられた。

[0054] 比較例9

実施例1において、参考例1で得られた水性分散液の代わりに、比較例4で得られた水性分散液が同量用いられた。

[0055] 比較例10

実施例1において、参考例1で得られた水性分散液の代わりに、比較例5で得られ

た水性分散液が同量用いられた。

[0056] 以上の実施例1～6および比較例6～10で得られた撥水撥油剤(以下、撥水撥油剤原液とする)、これらをイオン交換水で2倍に希釈した水性分散液(以下、撥水撥油剤2倍希釈液とする)および4倍に希釈した水性分散液(以下、撥水撥油剤4倍希釈液とする)を用い、綿、綿／ポリエステル混紡布、ポリエステル布、ポリアミド布を浸漬して、参考例1と同様に撥水性および撥油性を測定した。得られた結果は、撥水撥油剤原液については表2に、撥水撥油剤2倍希釈液については表3に、また撥水撥油剤4倍希釈液については表4に示される。

[0057]

表2 (撥水撥油剤原液)

	実施例						比較例				
	1	2	3	4	5	6	6	7	8	9	10
〔撥水性〕											
綿布	100	100	100	100	100	100	80	80	80	80	80
綿／ポリエステル混紡布	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ポリエステル布	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ポリアミド布	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
〔撥油性〕											
綿布	6	6	6	6	6	6	5	5	5	5	5
綿／ポリエステル混紡布	7	6	7	7	7	7	7	6	6	6	5
ポリエステル布	6	7	6	7	6	6	6	6	6	6	6
ポリアミド布	8	8	8	8	7	8	8	7	8	7	7

[0058]

表3 (撥水撥油剤2倍希釈液)

	実施例						比較例				
	1	2	3	4	5	6	6	7	8	9	10
〔撥水性〕											
綿布	100	100	90	100	100	100	80	80	80	80	80
綿／ポリエステル混紡布	100	100	100	100	100	100	90	80	90	90	90
ポリエステル布	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ポリアミド布	100	100	100	100	100	100	100	90	100	90	100
〔撥油性〕											
綿布	4	4	4	4	4	4	3	3	4	4	3
綿／ポリエステル混紡布	5	6	6	6	7	5	7	6	6	6	5
ポリエステル布	5	5	5	6	6	5	6	6	6	6	6
ポリアミド布	6	7	7	7	7	6	8	7	8	7	7

[0059]

表4 (撥水撥油剤4倍希釈液)

	実施例						比較例				
	1	2	3	4	5	6	6	7	8	9	10
〔撥水性〕											
綿布	80	80	80	80	80	80	70	70	70	70	70
綿／ポリエステル混紡布	100	90	90	100	100	90	80	80	80	90	80
ポリエステル布	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ポリアミド布	100	100	100	100	100	100	100	90	90	100	90
〔撥油性〕											
綿布	2	2	1	2	2	2	1	1	0	1	0
綿／ポリエステル混紡布	4	4	4	4	4	3	4	3	3	4	3
ポリエステル布	5	5	5	5	5	4	5	4	4	4	5
ポリアミド布	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5	5

[0060] 実施例1～6および比較例6～10で得られた撥水撥油剤原液を用いて処理した布について、洗濯耐久試験5回を行った。得られた結果は、次の表5に示される。

表 5

	実施例						比較例				
	1	2	3	4	5	6	6	7	8	9	10
〔撥水性〕											
綿布	100	100	100	100	100	100	70	70	80	80	80
綿／ポリエステル混紡布	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ポリエステル布	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ポリアミド布	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
〔撥油性〕											
綿布	5	5	5	5	5	5	5	4	5	4	2
綿／ポリエステル混紡布	7	6	7	6	7	6	5	5	5	5	4
ポリエステル布	5	5	5	6	6	5	5	5	5	5	5
ポリアミド布	7	7	7	7	7	6	6	7	6	7	6

請求の範囲

- [1] (a) ポリフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレートおよび(b) フッ素原子非含有重合性単量体を、(c) ポリエチレンオキサイド付加型カチオン界面活性剤または該カチオン界面活性剤とポリエチレンオキサイド付加型ノニオン界面活性剤の両者および(d) グリコール系化合物の存在下で乳化処理した後、重合開始剤の存在下で共重合反応させて得られた水性分散液に、(e) ブロックドイソシアネートを添加することを特徴とする撥水撥油剤の製造法。
- [2] ブロックドイソシアネートが水性分散液中の固形分重量に対して、0.15～3.0の重量比割合で用いられる請求項1記載の撥水撥油剤の製造法。
- [3] 水性分散液の調製に際し、生成共重合体中少なくとも10重量%を占める量のポリフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレートが用いられた請求項1記載の撥水撥油剤の製造法。
- [4] 水性分散液の調製に際し、炭素数12以上のパーフルオロアルキル基を含有する混合パーフルオロアルキル基をポリフルオロアルキル基として含有する(メタ)アクリレートが用いられた請求項1記載の撥水撥油剤の製造法。
- [5] 水性分散液の調製に用いられた(b)成分フッ素原子非含有重合性単量体が、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルである請求項1記載の撥水撥油剤の製造法。
- [6] (a)成分としてパーフルオロアルキルエチルアクリレートが、また(b)成分として2-エチルヘキシルメタクリレートとベンジルメタクリレートとが用いられた請求項1記載の撥水撥油剤の製造法。
- [7] 水性分散液の調製に際し、さらに架橋性基含有重合性単量体が共重合された請求項1記載の撥水撥油剤の製造法。
- [8] 水性分散液の調製に際し、(c)成分 ポリエチレンオキサイド付加型カチオン界面活性剤の代わりにポリエチレンオキサイド鎖を有するアミン化合物を有機酸で中和処理したものが用いられた請求項1記載の撥水撥油剤の製造法。
- [9] 水性分散液の調製に用いられた(d)成分グリコール系化合物が、ポリプロピレングリコール系化合物またはヘキシレングリコールである請求項1記載の撥水撥油剤の製

造法。

- [10] 請求項1記載の方法により製造された撥水撥油剤。
- [11] 合成繊維および天然繊維に対して十分な撥水撥油性を示す請求項10記載の撥水撥油剤。
- [12] 請求項6記載の方法により製造された撥水撥油剤。
- [13] 合成繊維および天然繊維に対して十分な撥水撥油性を示す請求項12記載の撥水撥油剤。
- [14] 請求項7記載の方法により製造された撥水撥油剤。
- [15] 合成繊維および天然繊維に対して十分な撥水撥油性を示す請求項14記載の撥水撥油剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/009747

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C09K3/18, C08F6/24//D06M13/395, 15/277

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.Cl.⁷ C09K11/00-11/89

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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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.
X Y	JP 2000-212549 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 02 August, 2000 (02.08.00), Full text & WO 2000/43462 A1 & EP 1174484 A1 & US 6610775 B1	1-5,7-15 6
X Y	JP 2000-282016 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 10 October, 2000 (10.10.00), Full text (Family: none)	1-5,7,9-15 6,8
X Y	JP 2000-144117 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 26 May, 2000 (26.05.00), Full text (Family: none)	1-5,8,10-15 6,7,9

 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
26 August, 2005 (26.08.05)Date of mailing of the international search report
13 September, 2005 (13.09.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/009747

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-275453 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 25 September, 2002 (25.09.02), Full text (Family: none)	1-5, 8, 10-15 6, 7, 9
X Y	JP 2000-248271 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 12 September, 2000 (12.09.00), Full text (Family: none)	1-5, 8, 10-15 6, 7, 9
X Y	JP 2003-13364 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 15 January, 2003 (15.01.03), Full text (Family: none)	1-5, 9-15 6-8
X Y	JP 2002-356671 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 13 December, 2002 (13.12.02), Full text (Family: none)	1-5, 10-15 6-9
X Y	JP 2002-256130 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 11 September, 2002 (11.09.02), Full text (Family: none)	1-5, 10-15 6-9
Y	JP 2000-160148 A (Daikin Industries, Ltd.), 13 June, 2000 (13.06.00), Full text (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C09K3/18, C08F6/24 // D06M13/395; 15/277

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.⁷ C09K11/00-11/89

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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
X Y	JP 2000-212549 A (旭硝子株式会社) 2000.08.02, 全文 & WO 2000/43462 A1 & EP 1174484 A1 & US 6610775 B1	1-5, 7-15 6
X Y	JP 2000-282016 A (旭硝子株式会社) 2000.10.10, 全文 (ファミリーなし)	1-5, 7, 9-15 6, 8
X Y	JP 2000-144117 A (旭硝子株式会社) 2000.05.26, 全文 (ファミリーなし)	1-5, 8, 10-15 6, 7, 9

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

26.08.2005

国際調査報告の発送日

13.9.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
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)

田村 聖子

4V

9051

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

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
X Y	JP 2002-275453 A (旭硝子株式会社) 2002. 09. 25, 全文 (ファミリーなし)	1-5, 8, 10-15 6, 7, 9
X Y	JP 2000-248271 A (旭硝子株式会社) 2000. 09. 12, 全文 (ファミリーなし)	1-5, 8, 10-15 6, 7, 9
X Y	JP 2003-13364 A (旭硝子株式会社) 2003. 01. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-5, 9-15 6-8
X Y	JP 2002-356671 A (旭硝子株式会社) 2002. 12. 13, 全文 (ファミリーなし)	1-5, 10-15 6-9
X Y	JP 2002-256130 A (旭硝子株式会社) 2002. 09. 11, 全文 (ファミリーなし)	1-5, 10-15 6-9
Y	JP 2000-160148 A (ダイキン工業株式会社) 2000. 06. 13, 全文 (ファミリーなし)	1-15