

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局

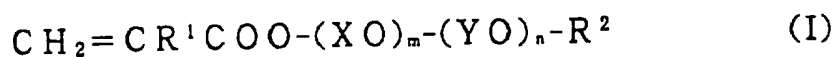


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 D06M 13/188, 15/277	A1	(11) 国際公開番号 WO96/18764 (43) 国際公開日 1996年6月20日 (20.06.96)
(21) 国際出願番号 PCT/JP95/02559 (22) 国際出願日 1995年12月14日 (14.12.95) (30) 優先権データ 特願平6/311635 1994年12月15日 (15.12.94) 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) 久保元伸(KUBO, Motonobu)(JP/JP) 榎本孝司(ENOMOTO, Takashi)(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 葆, 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, JP, 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 請求の範囲の補正の期限前であり、補正書受領の際には再公開される。
(54) Title : METHOD OF ANTISOILING FINISH OF CELLULOSIC FIBER AND PRODUCT OF ANTISOILING FINISH (54) 発明の名称 セルロース繊維の防汚加工方法及び防汚加工製品 (57) Abstract A method of rendering cellulosic fibers antisoiling by (1) esterifying part of the hydroxyl groups of cellulosic fibers in a heterogeneous reaction system and (2) treating the partially esterified fibers with an aqueous solution or emulsion of a copolymer comprising the constituent units derived from a fluoroalkylated polymerizable compound and a compound represented by the general formula (I): $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{COO}-(\text{XO})_m-(\text{YO})_n-\text{R}^2$, wherein X represents $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ or $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$; Y represents $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$; R^1 represents hydrogen or methyl; R^2 represents hydrogen or C_1-C_8 alkyl; and m and n represent each an integer if 0 to 50, provided m plus n ranges from 1 to 70.		

(57) 要約

1) セルロース繊維が有する水酸基の一部を不均一反応系でエステル化し、2) 部分エステル化セルロース繊維を、フルオロアルキル基含有重合性化合物と一般式：



[式中、Xは $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、Yは $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 は水素原子又は炭素数1～8のアルキル基、m及びnはそれぞれ0～50の整数を表す。ただし、 $m+n$ は1～70である。]で示される化合物とから誘導される構成単位を含む共重合体の水溶液又はエマルジョンで処理して、セルロース繊維に防汚性を付与する。

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をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

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

明 細 書

セルロース繊維の防汚加工方法及び防汚加工製品

発明の属する技術分野

本発明は、セルロース繊維の防汚加工方法及び防汚加工製品に関する。

従来技術

フルオロアルキル基含有重合性化合物と親水性基を含有する重合性化合物とから誘導される構成単位を含む共重合体を防汚加工剤として用いることは知られている（例えば、特公昭52-35033号公報、特開平4-68006号公報及び米国特許第3574791号）。

しかし、公知の防汚加工剤は、ポリエステル、ナイロンなどの合成繊維や、合成繊維と綿などのセルロース繊維との混紡品には有効であっても、セルロース繊維自体を処理した場合には満足すべき性能は得られない。本明細書におけるセルロース繊維及び繊維製品とは、綿、麻、ビスコースレーヨン、銅アンモニアレーヨン、木材パルプ、及びこれらを用いて製造された布帛、不織布、シートなどを意味する。

また、メラミン架橋によるポリエステルの前処理後、特定組成の共重合体で処理することにより防汚性を向上させる方法もあるが、セルロース繊維を対象とはしていない（特開平2-277887号公報）。

発明の要旨

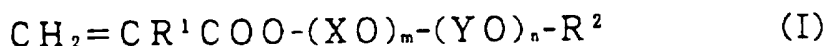
本発明の目的は、セルロース繊維自体の防汚加工方法及び防汚加工製品を提供しようとするものである。

上記目的は、

- 1) セルロース繊維が有する水酸基の一部を不均一反応系でエステル化す

る工程、

2) 次いで部分的にエステル化したセルロース繊維を、フルオロアルキル基含有重合性化合物と一般式：



[式中、Xは $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、Yは $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 は水素原子又は炭素数1～8のアルキル基、m及びnはそれぞれ0～50の整数を表す。ただし、 $m+n$ は1～70である。]

で示される化合物とから誘導される構成単位を含む共重合体の水溶液又はエマルジョンで処理する工程

から成るセルロース繊維の防汚加工方法により達成される。

本発明の目的は、前記防汚加工方法によって得られる防汚加工製品によっても達成される。

従来セルロース繊維に防汚性を付与することは困難であったが、本発明の方法によりセルロース繊維に防汚性を付与することができる。

発明の詳細な説明

本発明において、上記式(I)中、XOとYOで形成される部分は、ブロックでもランダムでもよい。

本発明の方法においては、まず第1工程で、セルロース繊維の水酸基の一部を不均一反応系でエステル化する。

この工程では、セルロース繊維本来の形態を保持したままエステル化することが重要である。

またエステル化の程度は、次で定義される置換度(D. S.)で表わすと、0.01～1.5、特に0.03～1.3が好ましい。置換度が0.01以下では防汚性付与効果が低く、1.5以上になると、セルロース繊維の持つ

吸湿性や風合いなどの本来の特性が損なわれる。

置換度(D. S.)=グルコース残基 1 個当りのエステル化された水酸基数の
平均値

エステル化に使用する化合物としては、炭素数 1～20 のアルキル基を有する脂肪酸又はその誘導体が好ましいが、安息香酸など芳香族カルボン酸及びその誘導体を用いることもできる。例えばエステル化剤としては、カルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸塩化物およびケテンがあげられる。

エステル化反応は、必要に応じて溶媒及び／又は触媒を用いて液相で行うことができるが、生成したセルロースエステルが溶解しない系、換言すれば繊維状態を保持したままで反応するように系を選択することが重要である。

また沸点の比較的低い酢酸またはその誘導体を用いてエステル化を行う場合には、気相で反応を行うこともできる。

エステル化触媒としては、常用の触媒、例えば硫酸、過塩素酸、メタンスルホン酸、芳香族スルホン酸、塩化亜鉛、水酸化ナトリウム、ピリジンなどが用いられる。

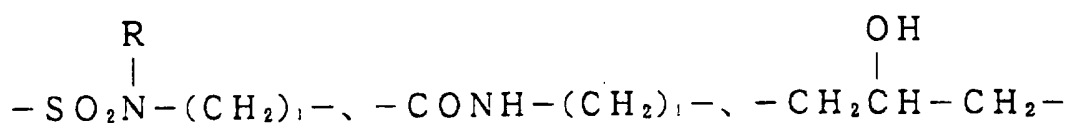
エステル化反応での反応温度は、通常室温～120℃、好ましくは室温～80℃である。反応時間は、上記置換度が達成されるように選択する。

第2工程に用いられる共重合体は、フルオロアルキル基含有重合性化合物から誘導される繰り返し単位と、上記一般式で示される不飽和化合物から誘導される繰り返し単位を含む。

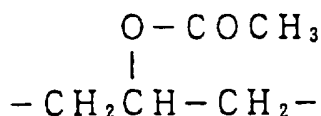
本発明で使用されるフルオロアルキル基含有重合性化合物は、例えば、
式：



[式中、R f はフルオロアルキル基、A¹は-(CH₂)_l-、



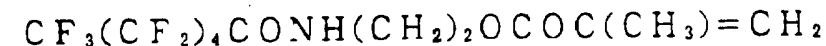
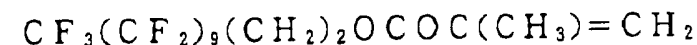
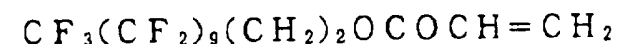
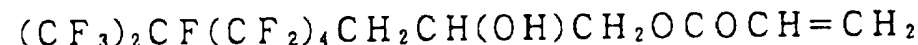
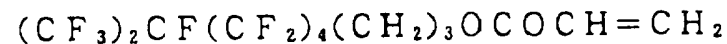
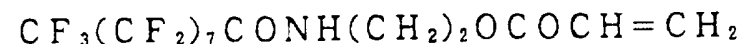
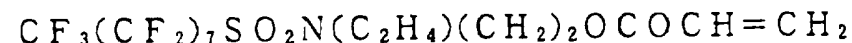
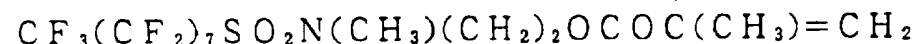
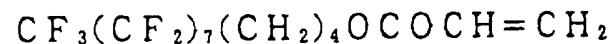
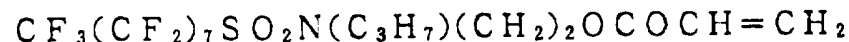
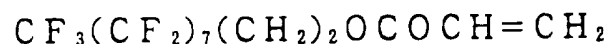
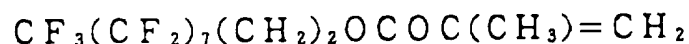
または

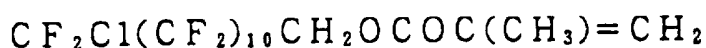
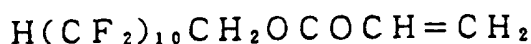


(Rは水素原子または炭素数1～4のアルキル基、lは1～10である。)、
A²は水素原子またはメチル基である。]

で示される。R f はパーフルオロアルキル基であることが好ましい。

フルオロアルキル基含有重合性化合物の好ましい例は次の通りである。





本発明で用いる共重合体の他方の成分である上記一般式 (I) で示される化合物としては、 n 及び m がそれぞれ 1～25 である化合物が好ましい。これら化合物は、単独で用いても、あるいは 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明で用いる共重合体は、全重量に対して、フルオロアルキル基含有重合性化合物を通常 5～95 重量%、好ましくは 30～80 重量%、さらに好ましくは 40～70 重量% 含む。フルオロアルキル基含有重合性化合物の割合が 95 重量% を越えると、汚れ離脱性が不十分となる。一方、5 重量% 未満では撥油性が不十分である。

共重合体の分子量は、通常 1000～1000000 (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定) である。

耐久性を特に必要とする場合には、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、N-メチロール(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、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、イソシアネート基含有(メタ)アクリレート、ブロックイソシアネート含有(メタ)アクリレートなどの架橋性単量体を加えて共重合してもよい。また、その他に(メタ)アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリル酸又はメタクリル酸の $\text{C}_1\sim\text{C}_{18}$ アルキルエステル、スチレン、ベンジル(メタ)アクリレート、ビニルアルキルケトン、ビニルアルキルエーテル、イソプレン、ブタジエ

ン、クロロブレンなども共重合することができる。

これらの第三モノマーは、共重合体全重量に対して、通常、0～40重量%、好ましくは0～25重量%、より好ましくは0～15重量%使用する。

モノマーの好適な組み合わせの例として、

特開平6-116340号公報の実施例1に記載の組み合わせ：

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{CH}_3 / \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{12}\text{H} / 3\text{-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート} / \text{グリセロールモノメタクリレート} ;$

特公昭52-35033号公報の実施例1に記載の組み合わせ：

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{H} / \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{O})_{4.5}\text{H} / \text{メタクリロニトリル} / \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} ;$

特開平4-68006号公報の実施例1に記載の組み合わせ：

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{CH}_3 / \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{\diagup \quad \diagdown}{\text{CH}-\text{CH}_2}}$

などがあげられる。

撥水性及び撥油性をさらに向上させるために、本発明の共重合体と共に撥水撥油剤（例えば、TG-521（ダイキン工業株式会社製））を任意の割合で混合できる。撥水撥油剤を用いる場合、共重合体と撥水撥油剤有効成分の重量比は、好ましくは10：0～10：50である。

本発明で使用する共重合体を得るためには、種々の重合反応の方式や条件を任意に選択することができ、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、放射線重合など各種の重合方式のいずれも採用することができる。た

例えば、共重合しようとする化合物の混合物を界面活性剤の存在下に水に乳化させ、攪拌下に共重合させる方法が採用されうる。反応系の重合開始剤には、過酸化物、アゾ系、過硫酸系の各種のものを使用しうる。ポリアルキレングリコールアクリレートまたはメタクリレートは界面活性剤として働くので、界面活性剤を使用する必要はないが、陰イオン性、陽イオン性または非イオン性の各種乳化剤を任意に加えてもよい。

原料の単量体を適当な有機溶媒に溶解し、重合開始剤(使用する有機溶剤に可溶の過酸化物、アゾ化合物、または電離性放射線など)の作用により溶液重合させることもできる。溶液重合に好適な溶剤は、アセトン、メチルエチルケトン、イソプロパノール、エチルセロソルブ、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モノメチルエーテル、ジグリム、トリグリムなどである。

この様にして得られた共重合体は常法に従い、乳濁液、溶剤溶液、エアゾールなどの任意の形態の防汚加工剤に調製することができる。

共重合体を有効成分とする防汚加工剤の適用方法は、被処理物の種類や使用目的、防汚加工剤の調製形態などに応じて、もっとも適切なものを選択すれば良い。水性乳濁液や溶剤溶液型の場合、噴霧、浸漬、塗布などの既知の方法で被処理物の表面に付着させ、乾燥させれば良く、必要ならばキュアリングを行なう。また、エアゾール型の場合は、被処理物に噴射吹き付けして乾燥させるだけで良い。更に、本発明の共重合体に必要に応じて、帯電防止剤、難燃剤、防シワ剤、および他の重合体などを添加してもよい。

本発明の方法により水酸基の一部がエステル化されたセルロース繊維に塗布する共重合体の塗布量は、通常、被処理物(セルロース繊維)100重量部に対して0.1~10重量部である。

発明の好ましい態様

次に、製造例、実施例および比較例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、この説明が本発明を限定するものでないことは勿論である。また、%とあるのは特記しない限り重量%を表わす。

(1) 撥水性および撥油性

なお、以下の実施例および比較例中に示す撥水性および撥油性の評価は、次の様な試験法で行なった。

撥水性はJ I S L - 1 0 9 2 のスプレー法により(下記表1参照)、撥油性は下記表2に示された試験溶液0. 05 μ lを試験布の上に置き、30秒後の浸透状態により判定する(A A T C C - T M 1 1 8 - 1 9 8 3)。

表1

撥水性No.	状 態
1 0 0	表面に付着湿潤のないもの
9 0	表面にわずかに付着湿潤を示すもの
8 0	表面に部分的湿潤を示すもの
7 0	表面に湿潤を示すもの
5 0	表面全体に湿潤を示すもの
0	表裏面が完全に湿潤を示すもの

表2

撥油性	試験溶液	表面張力 dyne/cm、25°C
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	ヘキサデカン35/ Nujol65混合溶液	29.6
1	Nujol	31.2
0	1に及ばないもの	—

(2) 汚れ脱離性(SR性)

また、汚れ脱離性(SR性)の試験は次のように行なう。水平に敷いた濾紙の上に試験布を広げ、廃モーターオイル0.1 μ lを滴下し、その上をポリエチレンシートで覆い、2kgの分銅をのせ、60秒後に分銅とポリエチレンシートを取り除き、室温で1時間放置した後、電気洗濯機で洗剤(スーパーザブ:商品名)60g、浴量35l、40℃で10分間洗濯し、すすぎ、風乾する。乾燥した試験布の状態は、表3の該当する判定級をもって表わす。

表3

判定級	判定標準
1.0	著しくシミが残っているもの
2.0	相当にシミが残っているもの
3.0	僅かにシミが残っているもの
4.0	シミが目立たないもの
5.0	シミが残らないもの

セルロース繊維の水酸基の一部をエステル化する例を示す。

製造例1(液相でのアセチル化)

綿布(50cm $\times$ 50cm)3枚を広口ビンに入れ、無水酢酸/ピリジン(20/80 vol./vol.)の混合溶液3lを注いで全体が浸るようにした。ゆるくガラス栓をして60℃の湯浴中で8時間放置した。

反応終了後、処理布を洗浄液が酸性を示さなくなるまで水洗し、さらに30分間煮沸して安定化させた。結合酢酸含有率をフランク・ホーレット(F. Howlett)の方法[ジャーナル・オブ・テキスタイル・インスティテュート(J. Text. Inst.)35T1(1944)]に従って測定したところ、9.2%であった。すなわち、置換度(DS)は、0.266であった。

なお、アセチル化後の置換度(DS)は、具体的には次のようにして求めた：

Aを結合酢酸含有率(%)とすると

$$A = (60 \times DS \times 100) / (162 + 42 DS)$$

これを 変形して

$$\text{置換度}(DS) = (3.86 \times A) / (142.9 - A)$$

製造例 2 (気相でのアセチル化)

綿布(30cm×30cm)を0.1規定の硫酸に室温で10分間浸した後、3倍に圧搾し含水率が50%になるまで水分を蒸発させてから、デシケーター中で無水酢酸の蒸気と20℃で10時間接触させた。反応終了後、製造例1と同様に処理して置換度を求めたところ、0.247であった。

製造例 3 (気相でのアセチル化)

硫酸のかわりに0.1モル/lの硫酸亜鉛水溶液を用い、無水酢酸蒸気との接触時間を3.5時間、温度を60℃とする以外は製造例2と同様に操作して置換度0.78のアセチル化綿を得た。

製造例 4 (液相プロピオニル化)

綿布30cm×30cm10枚(合計100g)を水分が5%になるまで乾燥し、1.5lのプロピン酸に室温で10時間浸した。ついで全体の重量が250gになるまでしぼった。この前処理綿布を、プロピオン酸400g、塩化亜鉛50gおよび無水プロピオン酸400gをあらかじめ混合して40℃に保った中へ投入し、20分後に綿布を取り出して大量の水中に投入し、水洗を繰返した後風乾した。

結合プロピオン酸量は次のようにして求めた。

エステル化した風乾試料約1gを真空デシケーター中五酸化リン上で恒量になるまで乾燥して精秤した後、共栓付200ml容エルレンマイヤーフ

ラスコにとり、0.5規定のメタノール性水酸化カリウム溶液50mlを加え、室温で48時間放置してケン化した。次いで、0.5規定の塩酸で逆滴定して結合プロピオン酸量を求めた。

得られたプロピオニル化綿の置換度は0.18であった。

製造例5(パルミチル化)

減圧下に五酸化リン上で恒量になるまで乾燥した綿布約160g(20cm×30cm20枚)を精秤し、これにビリジン320g及びアセトン2500mlを加えた。次いで、パルミチン酸クロライド($C_{15}H_{31}COCl$)980gのアセトン1600ml溶液を20分間かけて加え、還流冷却器を備えたガラス製反応容器中で還流下に90分間反応させた。

冷却後、綿布をメタノールとアセトンで交互に各々3回洗浄した後、ソックスレー抽出器で24時間アセトン抽出した。減圧下で恒量になるまでアセトンを除去した後、精秤した。反応の前後における重量増加をパルミチルエステル化によるものとして求めた置換度は0.046であった。

次に、第2工程で用いる防汚加工剤の製造例を示す。

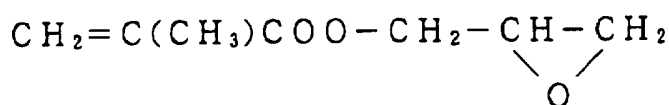
製造例6

$CF_3CF_2(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$ ($n=3, 4, 5$ の化合物の重量比5:3:1の混合物)で示される化合物20g、 $CH_2=C(CH_3)COO(CH_2CH_2O)_9CH_3$ 10g、 $CH_2=C(CH_3)COO(CH_2CH(CH_3)O)_{12}H$ 5g、 $CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH(OH)CH_2Cl$ 4g、 $CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH(OH)CH_2OH$ 1g、イソプロパノール60gを水銀温度計およびテトラフルオロエチレン製三日月羽根の攪拌機を装着した四ツ口フラスコ中に入れ、窒素気流下に攪拌することによって充分乳化分散させた。さらに1時間窒素吹き込みによる置換を行った後、アゾビスイソブチロニトリル0.1gを入れ、7

0℃で10時間攪拌しながら共重合反応を行った。ガスクロマトグラフィーにより共重合反応の転化率が97%以上であることが示された。この転化率から、得られた共重合体中の各構成単位の割合が仕込んだ単量体の割合にほぼ一致していることが分かった。重合反応が終了した時点で、更にイソプロパノール40g、脱イオン水60gを仕込み希釈した。得られた共重合体溶液は、19.5%の共重合体を含有していた。また、共重合体の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによれば12000(スチレン換算)であった。

製造例 7

$\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ ($n=3, 4, 5$ の化合物の重量比5:3:1の混合物)で示される化合物70g、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{CH}_3$ 25g、



5g、イソプロパノール400gを水銀温度計、ポリテトラフルオロエチレン製三日月型羽根の攪拌機を備えたガラス製四ツ口1lフラスコ中に入れ、窒素気流下に攪拌して充分分散させた。さらに約1時間窒素吹込みによる置換を行なった後、アゾビスイソブチロニトリル1.0gを添加し、更に窒素気流下に70℃で10時間攪拌して共重合反応を行なった。ガスクロマトグラフィーにより共重合反応の転化率は99%以上であることが示された。この転化率から、得られた共重合体中の各構成単位の割合は仕込んだ単量体の割合にほぼ一致していることがわかった。得られた分散体は共重合体固体20%を含有していた。

製造例 8

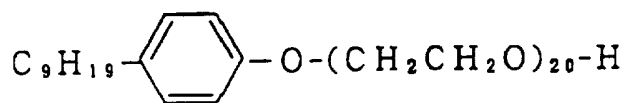
$\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ($n=3,$

4、5の化合物の重量比5:3:1の混合物)で示される化合物18g、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{CH}_3$ 10g、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_9\text{H}$ 7g、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$ 4g、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 1g、脱酸素した純水70g、イソプロパノール80g、n-ラウリルメルカプタン0.04gを、水銀温度計およびポリテトラフルオロエチレン製三日月型羽根の攪拌機を装着したガラス製四ツ口フラスコ中に入れ、窒素気流下に攪拌して十分に分散させた。さらに、窒素吹込みを約1時間行った後、アゾビスイソブチルアミジン塩酸塩0.4gを水10gに溶かした溶液を添加し、さらに窒素気流下に60℃で10時間攪拌して共重合反応を行った。ガスクロマトグラフィーにより共重合反応の転化率が99%以上であることが示された。この転化率から、得られた共重合体中の各構成単位の割合が仕込んだ単量体の割合にほぼ一致していることがわかった。得られた分散体は20%の共重合体固体を含有していた。

製造例 9

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ (60重量%) 90g
 メタクリロニトリル (12重量%) 18g
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{H}$ (15重量%) 22.5g
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{4.5}\text{H}$ (10重量%) 15g
 メタクリル酸ヒドロキシエチル (3重量%) 4.5g

脱酸素したイオン交換水450g、アセトン100g、アゾビスイソブチルアミジン2塩酸塩1.5g、



10gを、水銀温度計およびポリテトラフルオロエチレン製三日月型羽根の攪拌機を装着したガラス製四ツ口1lフラスコ中に入れ、窒素気流下に攪拌することによって充分乳化分散させた。さらに約1時間窒素吹き込みを行った後、ゆっくり攪拌しながら60℃で20時間、共重合反応を行った。ガスクロマトグラフィーによる共重合反応の転化率は99.6%(フルオロアルキル基含有重合性化合物に対して)であり、得られた安定乳化ラテックスは、共重合体固体22.5%を含有していた。

製造例10

$\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOCCH}=\text{CH}_2$ ($n=3, 4, 5$ の化合物の重量比5:3:1の混合物)で示される化合物32.0g、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_7-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9-\text{C}_8\text{H}_{17}$ 80g、ポリオキシエチレンオレイルエーテル 1.5g、塩化トリメチルステアリルアンモニウム 0.25g、酢酸エチル 10.0g、イオン交換水 121.3gからなるモノマー/乳化剤/水の混合物を、高圧ホモジナイザーで乳化した。得られた乳化液50g、アゾビスイソブチロニトリル0.24g、およびtert-ドデシルメルカプタン0.12gを100mlガラス製アンブルに仕込み、気相を窒素置換した後、60℃で12時間共重合した。得られた乳化液をイオン交換水で希釈して固形分20.0%に調整した。

実施例1

製造例6で調製した共重合体分散液を共重合体固体が0.5重量%になるように水で希釈した。これに、製造例1で得たアセチル化綿を浸漬し、ロールで絞り、ウェットピックアップを70%とした。次いで100℃で3分間乾燥後、さらに160℃で1分間処理を行った。

この様にして処理した布の撥水性は7、撥油性は7、汚れ脱離性は5であった。

実施例 2 ～ 17

製造例 1 ～ 5 の第 1 工程で処理した布を、製造例 6 ～ 10 で調製した共重合体分散液により実施例 1 と同様に処理した。評価結果を表 4 に示す。

比較例 1 ～ 5

製造例 6 ～ 10 で得た共重合体分散液により、第 1 工程の処理に付していない綿を実施例 1 と同様に処理した。評価結果を表 4 に示す。

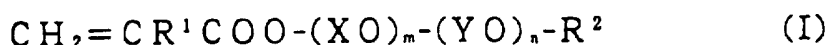
表 4

	第 1 工程	第 2 工程 共重合体	撥 水 性 No.	撥 油 性 No.	汚れ脱離性 判定級
実施例 1	製造例 1	製造例 6	7 0	7	5
実施例 2	"	7	7 0	7	5
実施例 3	"	8	5 0	6	5
実施例 4	"	9	5 0	6	5
実施例 5	"	10	7 0	6	4
実施例 6	製造例 2	6	7 0	6	5
実施例 7	"	7	5 0	6	5
実施例 8	"	8	5 0	6	5
実施例 9	製造例 3	6	7 0	6	5
実施例 10	"	7	5 0	6	5
実施例 11	"	8	5 0	5	5
実施例 12	製造例 4	6	7 0	6	5
実施例 13	"	7	7 0	6	5
実施例 14	"	8	5 0	5	5
実施例 15	製造例 5	6	7 0	6	5
実施例 16	"	7	7 0	6	5
実施例 17	"	8	7 0	6	5
比較例 1	—	6	5 0	4	2
比較例 2	—	7	5 0	4	2
比較例 3	—	8	5 0	4	2
比較例 4	—	9	5 0	3	1
比較例 5	—	10	5 0	4	1

請 求 の 範 囲

1. 1) セルロース繊維が有する水酸基の一部を不均一反応系でエステル化する工程、

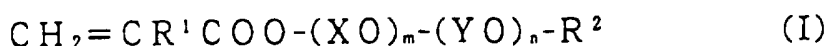
2) 次いで部分的にエステル化したセルロース繊維を、フルオロアルキル基含有重合性化合物と一般式：



[式中、Xは $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、Yは $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 は水素原子又は炭素数1～8のアルキル基、m及びnはそれぞれ0～50の整数を表す。ただし、 $m+n$ は1～70である。]

で示される化合物とから誘導される構成単位を含む共重合体の水溶液又はエマルジョンで処理する工程から成るセルロース繊維の防汚加工方法。

2. セルロース繊維が有する水酸基の一部を不均一反応系でエステル化し、次いで部分的にエステル化したセルロース繊維を、フルオロアルキル基含有重合性化合物と一般式：



[式中、Xは $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、Yは $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 は水素原子又は炭素数1～8のアルキル基、m及びnはそれぞれ0～50の整数を表す。ただし、 $m+n$ は1～70である。]

で示される化合物とから誘導される構成単位を含む共重合体の水溶液又はエマルジョンにより防汚加工したセルロース繊維製品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/02559

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ D06M13/188, D06M15/277

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. Cl⁶ D06M13/188, D06M15/277

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

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.
A	JP, 4-68006, A (Daikin Industries, Ltd., Nikka Chemical Co., Ltd.), March 3, 1992 (03. 03. 92), (Family: none)	1, 2
A	JP, 52-96298, A (Santo Tekkosho K.K.), August 12, 1977 (12. 08. 77) & DE, 2643994, A1 & FR, 2340394, B1	1, 2

☐ 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

March 21, 1996 (21. 03. 96)

Date of mailing of the international search report

April 9, 1996 (09. 04. 96)

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. Cl¹ D06M13/188, D06M15/277

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. Cl¹ D06M13/188, D06M15/277

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

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
A	JP, 4-68006, A (ダイキン工業株式会社, 日華化学株式会社) 03. 3月, 1992 (03. 03. 92), (ファミリーなし)	1, 2
A	JP, 52-96298, A (株式会社山東鉄工所) 12, 8月, 1977 (12, 08, 77) & DE, 2643994, A1 & FR, 2340394, B1	1, 2

☐ 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」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

21. 03. 96

国際調査報告の発送日

09.04.96

国際調査機関の名称及びあて先

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

印

3B

9438

電話番号 03-3581-1101 内線 3320