

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09K 3/18

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 94191008.3

[45] 授权公告日 2001 年 1 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1060201C

[22] 申请日 1994.10.21 [24] 颁证日 2000.11.25

[21] 申请号 94191008.3

[30] 优先权

[32]1993. 10. 25 [33]JP [31]266103/1993

[86] 国际申请 PCT/JP94/01778 1994.10.21

[87] 国际公布 WO95/11949 日 1995.5.4

[85]进入国家阶段日期 1995.7.26

[73]专利权人 大金工业株式会社

地址 日本大阪

[72]发明人 久保元伸 林和则

[56] 参考文献

CN1003293A 1986. 9. 17 C09K3/18

CN1003495A 1986. 9. 24 C09K3/18

CN102481A 1988.11.30 C09K3/18

J3017106 1991. 3. 1 C08F2/14

审查员 那 英

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 全 菁

权利要求书 6 页 说明书 14 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 防水防油剂组合物及其制法

[57] 摘要

本发明提供一种防水防油剂组合物的制造方法及其利用该方法得到的防水防油剂组合物,在含有 5% 重量的由沸点 0—150℃ 的碳原子数 2—3 的氢化氟代烃及碳原子数 4—6 的氟原子数 4 以上的氢化氟代烃形成的组中选择至少一种的化合物作为聚合溶剂,将至少一种含有聚氟烷基的单体与有聚合可能的单体成分在该聚合溶剂中进行溶液聚合。

ISSN 1008-4274

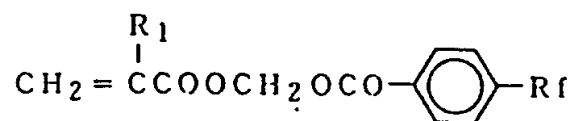
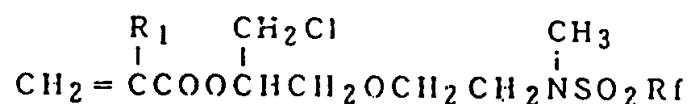
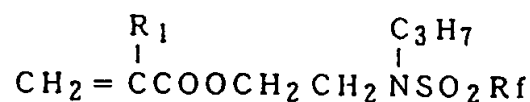
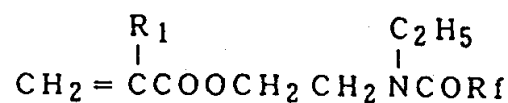
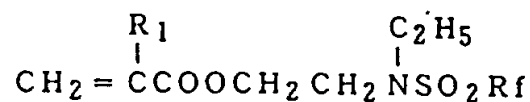
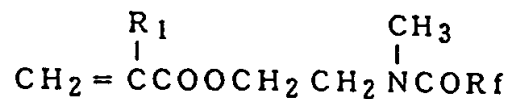
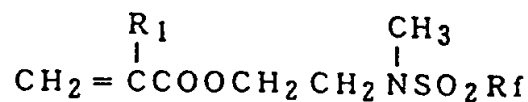
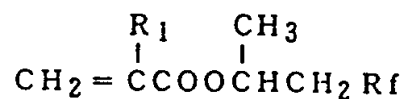
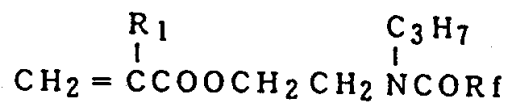
知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种防水防油剂组合物，是在含有至少 5 重量%的选自下列化合物组中的至少一种化合物的聚合溶剂中，使下述的至少含有具有聚氟代烷基的单体的可共聚的单体成分在反应温度 20~200℃，反应时间 1~20 小时的条件下进行溶液聚合得到的，

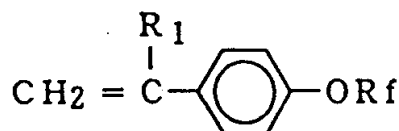
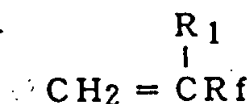
其中所说的聚合溶剂中所含有的化合物是选自沸点 0~150℃、碳原子数 2~3 的氢化氟代氟代烃及碳原子数 4~6、氟原子数 4 以上的氢化氟代烃组成的一组化合物中的至少一种，这些化合物包括：1, 1-二氟-1-氟乙烷、1, 1-二氟-2, 2, 3, 3, 3-五氟丙烷、1, 3-二氟-1, 1, 2, 2, 3-五氟丙烷、1, 1, 1, 2, 2, -五氟丁烷、1, 1, 1, 2, 3, 3, 4-七氟丁烷、1, 1, 1, 2, 3, 4, 4-七氟丁烷、1, 1, 2, 2, 3, 4, 4-七氟丁烷、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-八氟丁烷、1, 1, 2, 2-四氟环丁烷、1, 2, 3, 3, 4, 4-六氟环丁烷、2-三氟甲基-1, 1, 1, 2, 4, 4-六氟戊烷、1, 1, 1, 2, 2, 5, 5, 5-八氟戊烷、2-三氟甲基-1, 1, 1, 2, 3, 3, 4, 4-八氟戊烷、1, 1, 1, 2, 2, 3, 4, 5, 5, 5-十氟戊烷、2-三氟甲基-1, 1, 1, 4, 4, 5, 5, 5-八氟己烷、2-三氟甲基-1, 1, 1, 2, 3, 4, 5, 5, 5-九氟己烷和 2-三氟甲基-1, 1, 1, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-十氟己烷；

其中所说的可共聚的单体成分是具有聚氟代烷基的单体与不具有聚氟代烷基的单体以重量比 20/80-100/0 的比例混合的混合物，其中具有聚氟代烷基的单体包括下式表示的（甲基）丙烯酸酯



其中 R_1 为 H 或 CH_3 , Rf 为 4-16 个碳原子的直链或支链的聚氟代烷基;

和下式表式的乙烯基化合物



其中 R_1 及 Rf 的含义与上述相同;

其中所用的可共聚的单体成分的含量为可共聚单体成分与聚合溶剂的总重量的 0.5~50 重量%。

2. 如权利要求 1 中记载的防水防油剂组合物, 聚合溶剂中含有至少 10 重量%的 1, 1-二氯-1-氟乙烷。

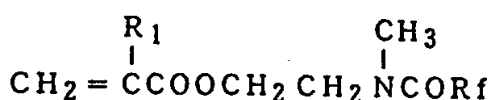
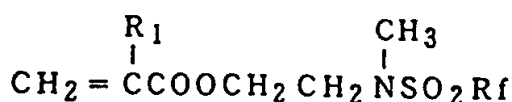
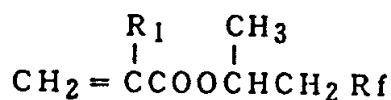
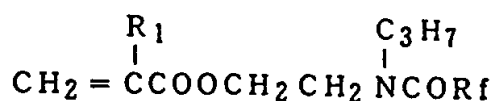
3. 如权利要求 1 中记载的防水防油剂组合物, 其中由沸点 0~150℃、碳原子数 2~3 的氯化氟代氟代烃及碳原子数 4~6、氟原子数 4 以上的氯化氟代烃组成的一组化合物包括: 1, 1-二氯-1-氟乙烷、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-八氟丁烷、1, 2, 3, 3, 4, 4-六氟环丁烷和 1, 1, 1, 2, 2, 3, 4, 5, 5-十氟戊烷。

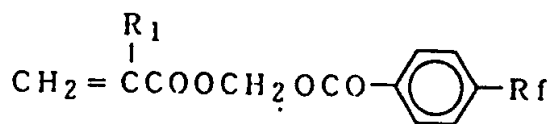
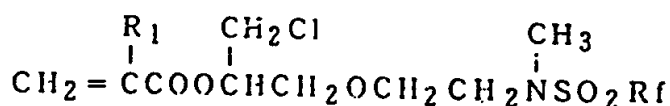
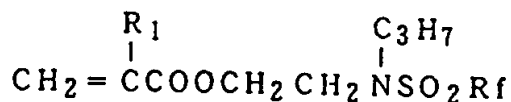
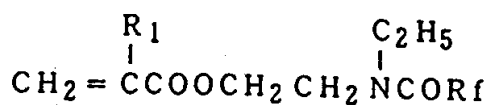
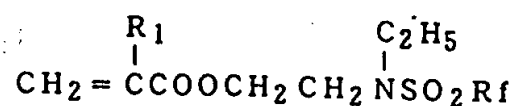
4. 防水防油剂组合物的制法, 是在含有至少 5 重量%的选自下列化合物组中的至少一种化合物的聚合溶剂中, 使下述的至少含有具有聚氟代烷基的单体的可共聚的单体成分在反应温度 20~200℃, 反应时间 1~20 小时的条件下进行溶液聚合,

其中所说的聚合溶剂中所含有的化合物是选自沸点 0~150℃、碳原子数 2~3 的氯化氟代氟代烃及碳原子数 4~6、氟原子数 4 以上的氯化氟代烃组成的一组化合物中的至少一种, 这些化合物

包括：1, 1-二氯-1-氟乙烷、1, 1-二氯-2, 2, 3, 3, 3-五氟丙烷、1, 3-二氯-1, 1, 2, 2, 3-五氟丙烷、1, 1, 1, 2, 2-五氟丁烷、1, 1, 1, 2, 3, 3, 4-七氟丁烷、1, 1, 1, 2, 3, 4, 4-七氟丁烷、1, 1, 2, 2, 3, 4, 4-七氟丁烷、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-八氟丁烷、1, 1, 2, 2-四氟环丁烷、1, 2, 3, 3, 4, 4-六氟环丁烷、2-三氟甲基-1, 1, 1, 2, 4, 4-六氟戊烷、1, 1, 1, 2, 2, 5, 5, 5-八氟戊烷、2-三氟甲基-1, 1, 1, 2, 3, 3, 4, 4-八氟戊烷、1, 1, 1, 2, 2, 3, 4, 5, 5, 5-十氟戊烷、2-三氟甲基-1, 1, 1, 4, 4, 5, 5, 5-八氟己烷、2-三氟甲基-1, 1, 1, 2, 3, 4, 5, 5, 5-九氟己烷和 2-三氟甲基-1, 1, 1, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-十氟己烷；

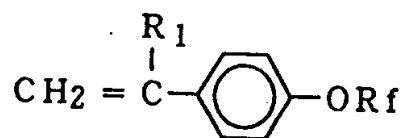
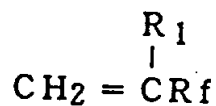
其中所说的可共聚的单体成分是具有聚氟代烷基的单体与不具有聚氟代烷基的单体以重量比 20/80-100/0 的比例混合的混合物，其中具有聚氟代烷基的单体包括下式表示的（甲基）丙烯酸酯类





其中 R_1 为 H 或 CH_3 , Rf 为 4-16 个碳原子的直链或支链聚氟代烷基,

和下式表示的乙烯基化合物



其中 R_1 及 Rf 的含义与上述相同;

其中所用的可共聚的单体成分的含量为可共聚单体成分与聚合溶剂的总重量的 0.5~50 重量%。

5. 如权利要求 4 中记载的防水防油剂组合物的制法, 聚合溶

00.06.30

剂中含有至少 10 重量%的 1, 1-二氯-1-氟乙烷。

6. 如权利要求 4 中记载的防水防油剂组合物的制法, 其中由沸点 0~150℃、碳原子数 2~3 的氯化氟代氟代烃及碳原子数 4~6、氟原子数 4 以上的氯化氟代烃组成的一组化合物包括: 1, 1-二氯-1-氟乙烷、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-八氟丁烷、1, 2, 3, 3, 4, 4-六氟环丁烷和 1, 1, 1, 2, 2, 3, 4, 5, 5, 5-十氟戊烷。

防水防油剂组合物及其制法

本发明涉及氟类防水防油剂组合物及其制法，更详细地是指在特定的氟类溶剂中将具有聚氟烷基的单体聚合或共聚合得到溶液聚合型防水防油组合物。

以前，在衣服干洗时使用的防水防油剂组合物和防水喷雾剂中使用的防水防油组合物，从防水防油效果或使用方便出发，用三氟三氯乙烷(CFC113)及/或1,1,1-三氟乙烷作为聚合溶剂的溶液聚合型防水防油组合物(特公平4-64635号公报，同4-65113号公报等)。

但近年为保护臭氧层已决定在世界范围内禁止制造三氟三氯乙烷或1,1,1-三氟乙烷类的溶剂，寻找能够替代防水防油组合物中这些有害溶剂的溶剂已成为当务之急。

作为该替代溶剂，已研究了烃类、四氯乙烯类、酯类、酮类等(特开平5-78425号公报等)，在这些溶剂中，使具有全氟代烷基的单体与不含氟的单体进行共聚合反应。但通常如果具有全氟代烷基的单体使用比增加，则可提高防水防油性能，但易生成沉淀，使保存稳定性有降低的倾向，如果增加不含氟单体的使用比，则防水防油性能有降低的倾向，很难得到实用的组合物。

本发明的目的为鉴于上述问题，提供了保存稳定性及防水防油

性能优良的且能大幅度降低或完全避免对臭氧层破坏的防水防油剂组合物及其制法。

该目的是,通过从称作替代氟烃的碳原子数 2—3 的氢化氟代氟代烃及碳原子数 4—6 的氟原子数 4 以上的氢化氟代烃形成的一组中选择至少一种化合物在含有至少 5%(重量%)的聚合溶剂中,将具有聚氟烷基的单体与至少含有聚合可能的单体成分进行溶液聚合来实现的。

本发明的特征之一在于使用特定的氟聚合溶剂。

本发明中使用的聚合溶剂沸点为 0—150℃,优选 20—100℃,最优选 30—80℃。如较 0℃低,则制品处理时变得困难,如较 150℃高,则被处理物的干燥缓慢,在使用方便方面带来障碍。

作为本发明中使用的沸点 0—150℃,碳原子数 2—3 的氢化氟代氟代烃是 1,1—二氟—1—氟乙烷(HCFC 141b)(沸点 32℃)等二氟代氟代乙烷、1,1—二氟—2,2,3,3,3—五氟丙烷(HCFC 225 ca)(沸点 51℃)、1,3—二氟—1,1,2,2,3—五氟丙烷(HCFC225 cb)(沸点:54℃)等二氟五氟丙烷等。

还有,作为沸点 0—150℃,碳原子数 4—6 氟原子数 4 以上的氢化氟代烃是丁烷类,环丁烷类、戊烷类、己烷类。作为丁烷类可以是 1,1,1,2,2—五氟丁烷(沸点 40℃)等五氟丁烷、1,1,1,2,3,3,4—七氟丁烷(沸点 42℃)、1,1,1,2,3,4,4—七氟丁烷(沸点 48℃)、1,1,2,2,3,4,4—七氟丁烷(沸点 57℃)等七氟丁烷、1,1,2,2,3,3,4,4—八氟丁烷(沸点 44℃)的八氟丁烷等,作为环丁烷类可以是 1,1,2,2—四氟环丁烷(沸点 50℃)、1,2,3,3,4,4—六氟环丁烷(沸点 63℃)等。作为戊烷类可以是 2—三氟甲基—1,1,1,2,4,4—六氟戊烷(沸

点 46℃)等六氟戊烷,如 1,1,1,2,2,5,5,5—八氟戊烷(沸点 49℃)、2—三氟甲基—1,1,1,2,3,3,4,4—八氟戊烷(沸点:55℃)的八氟戊烷、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5—十氟戊烷(沸点 55℃)等十氟戊烷。作为己烷类可以是如 2—三氟甲基—1,1,1,4,4,5,5,5—八氟己烷(沸点 57℃)的八氟己烷、如 2—三氟甲基—1,1,1,2,3,4,5,5,5—九氟己烷(沸点 65℃)的九氟己烷、如 2—三氟甲基—1,1,1,3,3,4,4,5,5,5—十氟己烷(沸点 62℃)的十氟己烷等。碳原子数 3 以下的氢化氟代烃由于沸点低不易处理且生产成本方面不利。

作为其中的氢化氟代氟代烃优选 1,1—二氟—1—氟乙烷,作为氢化氟代烃优选 1,1,2,2,3,3,4,4—八氟丁烷、最优选 1,2,3,3,4,4—六氟环丁烷及 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5—十氟戊烷。这些化合物即可单独使用也可 2 种以上组合使用。

聚合溶剂含有从上述的氢化氟代氟代烃及氢化氟代烃组中选出的至少一种化合物,含量至少 5%优选 10%以上,最优选 20%以上(优选上限 100%)。如果含量较 5%低,则难以实现当初的即能维持防水防油性能又能保持良好的保存稳定性的目的。特别是在聚合溶剂中含有 1,1—二氟—1—氟乙烷时,至少要含有 10%的 1,1—二氟—1—氟乙烷,优选 20%以上,最优选 25%以上(优选上限 100%)。如含量少于 10%,则含有聚氟烷基的单体使用比增大时,保存稳定性、起泡性有恶化倾向。

聚合溶剂还可以含有上述的氢化氟代氟代烃及氢化氟代烃以外的共溶剂。

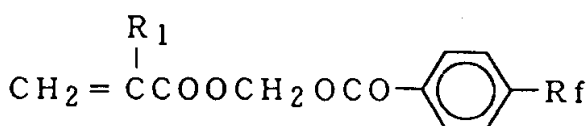
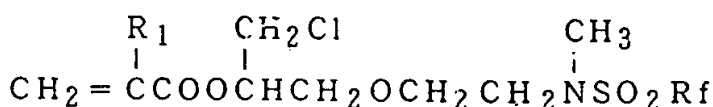
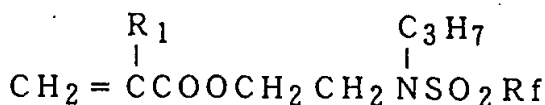
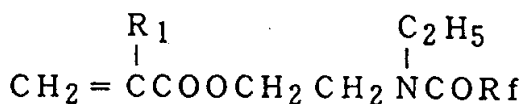
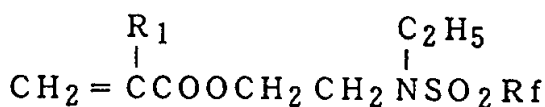
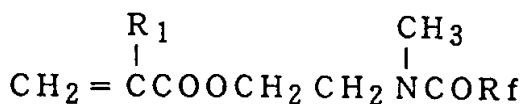
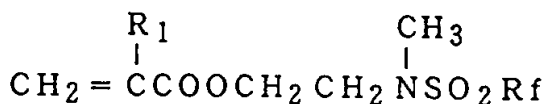
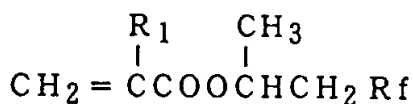
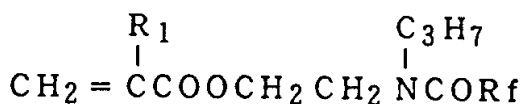
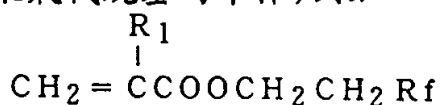
作为共溶剂可使用象正己烷、正癸烷或工业用汽油等石油类溶剂、全氟代乙烯或三氟代乙烯等氟化类溶剂、乙酸乙酯或乙酸丁

酯等酯类、丙酮或丁酮等酮类,及乙二醇、丙二醇或丙二醇单甲基醚等乙二醇类(醚类)等。

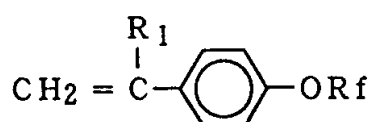
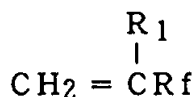
聚合溶剂中的共溶剂含量为 95% 以下,优选 90% 以下,最优选 80% 以下。如果较 95% 高,则不能使用必要量的由上述氯化氟代氟代烃及氯化氟代烃组中选出的至少一种的化合物,即不能得到防水防油性能优良的防水防油剂组合物。

在聚合溶剂中被溶液聚合的单体成分,至少含有具有聚氟代烷基的单体。

作为聚氟代烷基的单体,例如



(R_1 为 H 或 CH_3 , R_f 如后述)表示的具有聚氟代烷基的(甲基)丙烯酸酯。具体例为全氟代辛基乙基丙烯酸酯、2-全氟代辛基-1-甲基乙基丙烯酸酯、2-(N -乙基全氟代八磺酰胺基)乙基丙烯酸酯等。另外,以

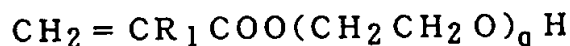
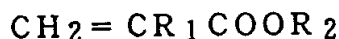


(R_1 与上述相同, R_f 如后述)表示的乙烯基化合物也可作为合适的化合物使用。具体例如全氟代辛基乙烯、全氟代辛氧基苯乙烯等。也可两种以上的化合物并用。

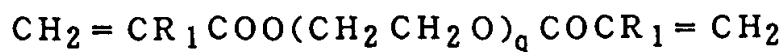
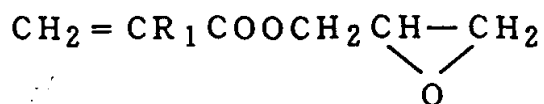
上述的 R_f 为碳原子数 3—21 个, 优选 4—16 个的直链或支链的聚氟代烷基, 通常选定末端为全氟代烷基的化合物, 也可以是末端含有氢原子或氟原子的化合物, 或含有氧代聚氟烯烃的化合物。

作为单体成分, 除可使用上述具有聚氟烷基的单体之外也可使用不具有聚氟烷基的单体, 具有聚氟烷基的单体与不具有聚氟烷基的单体的重量比为 20/80—100/0, 优选 30/70—100/0。如该重量比小于 20/80 则不能得到良好的防水性能。

作为不含聚氟烷基的单体如具有游离基反应的不饱和键的化合物, 以下列各式

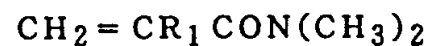
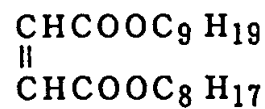
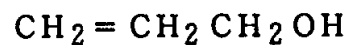
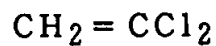
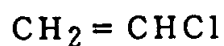


00.05.30



(R_1 与上述相同, R_2 为 H 或 $C_p H_{2p+1}$ (p 为 1—23 的整数)、 q 为 1—30 的整数) 表示的甲基丙烯酸及丙烯酸或它们的酯类, 例如硬脂酰(甲基)丙烯酸酯、2-乙基己基(甲基)丙烯酸酯、十二烷基丙烯酸酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、环氧丙基(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯等。

另外, 以



(R_1 与上述相同)

表示的单体,如(甲基)丙烯酰胺衍生物、氯化乙烯基、偏氯乙烯基等含有卤素的乙烯基单体、醋酸乙烯、马来酸二烷基酯、乙烯基醇类等之外,还可以是乙烯、乙烯烷基醚、马来酸酐、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、丙烯腈、丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯、丁酮等。

单体成分的使用量是以单体成分与聚合溶剂的总重量为基准的0.5—50%,优选1.0—50%,最优选5—45%。如含量较0.5%低则每单位聚合的聚合物的收率降低在经济上不利,如较50%高则聚合系易发生凝胶化,反应很难继续。

溶液聚合使用必要的如高压釜等加压反应器,通常添加聚合起始剂,温度为20—200℃,优选30—150℃,最优选40—130℃下进行。如果聚合温度低于20℃则易残留未反应的单体,如果较200℃高则高压锅内的内压过度上升,在制造装置时变得困难。反应时间根据反应温度通常设定为1—20小时,优选2—15小时,最优选3—10小时左右。

作为聚合起始剂使用有机过氧化物,含有偶氮基的偶氮化合物,过硫酸盐等,也可采用象 γ 射线一样的电离性放射线等。

例如在使用乙烯化物作为单体成分的情况下,溶液聚合可利用适用于乙烯化合物聚合的公知的方法进行。聚合可以在具有搅拌机和从外部能加热或冷却的容器中进行。更具体地是指如进行下面的溶液聚合。首先,将单体成分加入到聚合溶剂中,使单体成分的浓度为单体成分与聚合溶剂总量基准的0.5—50%,调节由单体成分与聚合溶剂形成的溶液的温度为40—150℃,在聚合起始剂的存在下进行聚合。聚合起始剂在使用乙烯化合物作为单体成分的情况下,

0000537

得到的聚合体的分子量的数字平均分子量为 1000—100000, 优选 5000—70000, 最优选 10000—50000。如分子量低于 1000 则防水防油性降低, 另外如较 100000 高则易发生泛白现象及粉尘飞扬现象。

本发明的防水防油剂组合物中,在单体成分的聚合完了后,也可加入必要的适宜的上述氢化氟代氟代烃及氢化氟代烃之外的溶剂。本发明的特征之一为象这样在聚合完成后即使加入其他的溶剂也不会影响防水防油性能、溶解稳定性及低温保存稳定性等。

本发明的防水防油剂组合物, 作为聚合溶剂不只限于使用三氟代三氟代乙烷和 1, 1, 1-三氟乙烷等溶剂, 即使在具有聚氟代烷基的单体使用比较大时, 也不会产生沉淀物、保存稳定性恶化等问题, 可得到具有良好的防水防油性能的物质。

- 8 -

构成。

本发明的特征在于,除上述之外在适用于干洗装置的情况下,可减少干洗溶剂的起泡,减少引起发泡的麻烦。

本发明的防水防油剂组合物,除干洗外还可适用于木材、金属、塑料表面的防水防油剂、脱膜剂、电容导线的液状树脂附着防止剂等。

本发明的防水防油剂组合物可通过添加喷射剂作为气雾剂使用。作为喷射剂可以是碳原子数1或2的氟烷烃或氟代氟代烷烃,优选LPG气体或二氧化碳气体。作为碳数1或2的氟烷烃或氟代氟代烷烃的代表例,可以是二氟二氟甲烷、三氟三氟甲烷、一氟二氟甲烷、一氟二氟乙烷、二氟三氟乙烷、四氟乙烷,及这些化合物的2种以上的混合物等,优选二氟二氟甲烷。喷射剂的量优选为聚合体与聚合溶剂总重量的0.05—2倍。

下面通过实施例具体说明本发明,本发明并未限定于这些实施例。另外,份为重量份。

实施例1

实验例1—1

在装备有搅拌装置及加热装置的不锈钢制的高压釜中,加入作为单体成分的全氟代辛基乙基丙烯酸酯70份及硬酯酰丙烯酸酯30份,加入作为聚合溶剂的1,1—二氟—1—氟乙烷(HCFC 141 b)500份,及聚合起始剂1份,在氮气存在下,70℃下搅拌反应10小时,冷却至20℃结束反应,得到防水防油剂组合物。

实验例 1—2

除使用全氟代辛基乙基丙烯酸酯 70 份及 2—乙基己基丙烯酸酯 30 份作为单体成分之外, 其他与实验例 1—1 相同进行聚合反应, 得到防水防油剂组合物。

实验例 1—3

除使用全氟代辛基乙基丙烯酸酯 70 份及月桂基丙烯酸酯 30 份作为单体成分之外, 其他与实验例 1—1 相同进行聚合反应, 得到防水防油剂组合物。

实验例 1—4

除使用 HCFC 141b 250 份及正癸烷 250 份之外, 与实验例 1—1 相同进行聚合反应, 得到防水防油剂组合物。

实验例 1—5

除使用 1,1—二氯—2,2,3,3,3—五氟丙烷 500 份作为聚合溶剂之外, 与实验例 1—1 相同进行聚合反应, 得到防水防油剂组合物。

实验例 1—6

除使用 1,1,2,2,3,3,4,4—八氟丁烷 500 份作为聚合溶剂之外, 与实验例 1—1 相同进行聚合反应, 得到防水防油剂组合物。

实验例 1—7

除使用正己烷 500 份作为聚合溶剂之外, 与实验例 1—1 相同

进行聚合反应,得到防水防油组合物。

实验例 1—8

除使用正己烷 500 份作为聚合溶剂,使用全氟代辛基乙基丙烯酸酯 10 份及硬酯酰丙烯酸酯 90 份作为单体成分之外,与实验例 1—1 相同进行聚合反应,得到防水防油组合物。

实验例 1—9

除使用甲苯 500 份作为聚合溶剂之外,与实验例 1—1 相同进行聚合反应,得到防水防油组合物。

实验例 1—10

除使用甲苯 500 份作为聚合溶剂,使用全氟代基乙基丙烯酸酯 70 份及硬酯酰丙烯酸酯 30 份作为单体成分之外,与实验例 1—1 相同进行聚合反应,得到防水防油组合物。

实验例 1—11

除使用三氟三氟乙烷 500 份作为聚合溶剂之外,与实验例 1—1 相同进行聚合反应,得到防水防油组合物。

实施例 2

实验例 2—1

对由实验例 1—1 得到的防水防油剂组合物进行下面各项目的的评定。表 1 为评定结果及所使用的聚合溶剂的种类。

[聚合后的状态]

目视观察 25℃下的外观。

[0℃ 下保存时的状态]

目视观察 0℃ 时的外观。

[用 正癸烷稀释时的起泡性]

将得到的防水防油剂组合物用正癸烷按重量稀释 20 倍, 将稀释过的 100ml 移入 500ml 的量筒中, 密闭, 充分振摇后立即测定由液面起的泡高度(cm)。由实验例 1—7~1—10 测得泡高度的结果为 12—15cm, 理想的为较 10cm 低。

[防水性]

将得到的防水防油剂组合物用正癸烷稀释至固形成分含量为 1%, 将棉布及尼龙布在该稀释液中浸泡后, 使棉布及尼龙布在室温下干燥 12 小时。之后, 按 JIS—L—1092 中规定的淋浴法进行评定。评定以完全防水作为 100 的指数表示。理想的是指数在 80 以上。

[防油性]

将得到的防水防油剂组成以正癸烷稀释至固形成分含量为 1%, 将棉布及尼龙布在该稀释液中浸泡后, 使棉布及尼龙布在室温下干燥 12 小时。其后, 按 AATCC—118 中规定的方法进行评定。评定以完全防正庚烷作为 8, 用 0—8 整数表示。理想的是 3 以上, 最优选 4 以上。

[聚合体的分子量]

利用 GPC 测定聚合体的数字平均分子量(聚苯乙烯换算值)。

实验例 2—2~2—11

对于由实验例 1—2~1—11 得到的防水防油剂组合物进行与实验例 2—1 相同的评定。评定结果及所使用的聚合溶剂的种类如表 1 所示。

表 1

实验例 序 号	聚合溶媒	沸点 (°C)	聚合后 状 况	0 °C 保存 时的状态	用 正 癸 烷 稀 释 时 的 起 泡 性 (cm)	防 水 性		防 油 性		重合体的 分子 量 (数字平均)
						C ¹⁾	N ²⁾	C	N	
2-1	二氯氟乙烷	3 2	均匀透明	均匀透明	2	100	100	6	6	26000
2-2	二氯氟乙烷	3 2	均匀透明	均匀透明	2	100	100	6	6	30000
2-3	二氯氟乙烷	3 2	均匀透明	均匀透明	2	100	100	5	5	28000
2-4	二氯氟乙烷/正癸烷 (1/1)	二氯氟乙烷= 3 2 正癸烷= 1 7 4	均匀透明	均匀透明	5	100	100	6	6	32000
2-5	1, 1-二氯-2, 2, 3, 3-五氟丙烷	5 1	均匀透明	均匀透明	3	90	90	4	4	27000
2-6	1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-八氟丁烷	4 4	均匀透明	均匀透明	2	100	100	5	6	29000
2-7	正己烷	6 9	聚合物折 出一部分	液体全部 凝固	15	70	80	3	4	27000
2-8	正己烷	6 9	均匀透明	均匀透明	12	50	50	0	0	26000
2-9	甲苯	1 1 1	聚合物析 出一部分	聚合物析 出分离	13	90	100	5	5	26000
2-10	甲苯	1 1 1	均匀透明	液体全部 凝固	15	80	90	3	4	29000
2-11	三氯三氟乙烷	4 8	均匀透明	均匀透明	3	100	100	5	6	29000

1) C: 棉布 2) N: 尼龙布

由表 1 所示结果可知, 实验例 2—1~2—6 的防水性及防油性均优良且起泡性低, 保存稳定性亦优良。实验例 2—7, 2—9, 2—10 其保存稳定性特别不好, 实验例 2—8 的保存稳定性虽好但防水性、防油性及起泡性方面均不好, 实验例 2—11 的防水性、防油性、起泡性及保存稳定性均好, 但所使用的溶剂, 是被决定禁止制造的物质。

本发明的防水防油剂组合物, 其保存稳定性及防水防油性优良, 并且因起泡性低用于干洗装置时可避免麻烦。另外在聚合溶剂中因为不使用被决定禁止使用的三氯三氟乙烷或 1, 1, 1—三氯乙烷等溶剂, 所以不会引起臭氧层的破坏问题。

本发明中使用的特定的氟类聚合溶剂, 聚合体的溶解性良好, 且因具有适当的沸点所以处理方便。