

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3807130号
(P3807130)

(45) 発行日 平成18年8月9日(2006.8.9)

(24) 登録日 平成18年5月26日(2006.5.26)

(51) Int.C1.

F 1

C09D 5/16 (2006.01)
D06M 15/576 (2006.01)C09D 5/16
D06M 15/576

請求項の数 5 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平10-323884
 (22) 出願日 平成10年11月13日(1998.11.13)
 (65) 公開番号 特開2000-154474(P2000-154474A)
 (43) 公開日 平成12年6月6日(2000.6.6)
 審査請求日 平成16年7月16日(2004.7.16)

(73) 特許権者 000000044
 旭硝子株式会社
 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
 (72) 発明者 島田 豊通
 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番
 地 旭硝子株式会社内
 (72) 発明者 前川 隆茂
 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番
 地 旭硝子株式会社内

審査官 平井 裕彰

(56) 参考文献 特表平10-501591 (JP, A)
 特開昭62-268874 (JP, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】水分散型防汚加工剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記反応生成物(A)の微粒子と下記付加重合体(B)の微粒子とが分散している水系媒体、または、反応生成物(A)と付加重合体(B)とを含む微粒子が分散している水系媒体、からなる水分散型防汚加工剤組成物。

反応生成物(A)：化合物(a1)と化合物(a2)と化合物(a3)との反応生成物。

化合物(a1)：(パーフルオロアルキル)アルキルアルコール。

化合物(a2)：一般式R¹OHで表される化合物(R¹は炭素数1～22のアルキル基。)またはグリシドール。

化合物(a3)：ヘキサメチレンジイソシアネートのトリスピウレット。

付加重合体(B)：ポリフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレートの重合単位およびメチルメタクリレートの重合単位を含む共重合体。

【請求項2】

付加重合体(B)中のフッ素含有量が3～30重量%である請求項1に記載の水分散型防汚加工剤組成物。

【請求項3】

反応生成物(A)の付加重合体(B)に対する重量比が20/80～80/20である請求項1または2に記載の水分散型防汚加工剤組成物。

【請求項4】

10

20

水分散型防汚加工剤組成物がさらに乳化剤を含む請求項 1、2 または 3 に記載の水分散型防汚加工剤組成物。

【請求項 5】

請求項 1、2、3 または 4 に記載の水分散型防汚加工剤組成物により処理されてなる繊維製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、カーペット、家具用布帛類の撥水撥油加工および防汚加工に好適な水分散型防汚加工剤組成物に関する。 10

【0002】

【従来の技術】

繊維に防汚性を付与する目的で、繊維をフッ素系撥水撥油剤で処理することが広く行われている。しかし、カーペットおよび家具用布帛類には撥水撥油性のみならず、泥、塵埃等の固体汚れに対する防汚性、すなわち耐ドライソイル性や、汚れが容易に除去できる汚れ除去性が要求される。この分野の防汚加工剤組成物として、従来のフッ素系撥水撥油剤を使用した場合、撥水撥油性はある程度得られるが、繊維表面に形成される皮膜の硬度が不足しているために充分な耐ドライソイル性やその耐久性を得ることが困難である。

【0003】

そのため、下記(1)~(6)の処理剤、すなわち含フッ素化合物と皮膜硬度向上のための他の化合物とからなる組成物または皮膜硬度の高い含フッ素共重合体等の処理剤が提案されている。 20

【0004】

(1) 撥水撥油性を付与するポリマー主剤と耐ドライソイル性を付与するポリマーとの混合物。

(2) フッ素原子を含まない重合体とポリフルオロアルキル基含有ウレタン化合物との混合物(特開昭55-128075)。

(3) ポリフルオロアルキル基を有する重合体とフッ素原子および塩素原子を併有する非水溶性エステルとの混合物(特開昭58-134143)。

(4) 重合性のパーフルオロアルキル基含有ウレタン化合物と耐ドライソイル性を付与する単量体との共重合体。 30

(5) パーフルオロアルキル基含有ウレタン化合物またはカルボジイミド化合物からなる原糸加工剤。

(6) 特定のウレタン結合を有する含フッ素化合物とポリメチルメタクリレートとの混合物(特公平4-28829)。

【0005】

しかし上記の処理剤には種々の問題がある。たとえば(1)、(2)および(3)の処理剤は高濃度でないと充分な性能が得られない。(4)の共重合体は合成の工程が多く操作も煩雑である。(5)の加工剤は充分な防汚性を付与できない。(6)は難燃性の処理剤であるが、耐ドライソイル性および汚れ除去性等の基本的な性能や、加工時の風合いは不満足である。 40

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、撥水撥油性および耐ドライソイル性(防汚性および汚れ除去性の耐久性)の両性能を満足する防汚加工剤組成物を提供することである。すなわち、形成される皮膜の硬度が高く、泥や小石等の固体汚れに対する防汚性の耐久性が高く、付着した汚れが容易にクリーニングできる防汚加工剤組成物の提供を目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、下記反応生成物(A)の微粒子と下記付加重合体(B)の微粒子と 50

が分散している水系媒体、または、反応生成物(A)と付加重合体(B)とを含む微粒子が分散している水系媒体、からなる水分散型防汚加工剤組成物を提供する。

反応生成物(A)：化合物(a 1)と化合物(a 2)と化合物(a 3)との反応生成物。

化合物(a 1)：(パーフルオロアルキル)アルキルアルコール。

化合物(a 2)：一般式 R¹OH で表される化合物(R¹ は炭素数 1 ~ 22 のアルキル基。)またはグリシドール。

化合物(a 3)：ヘキサメチレンジイソシアネートのトリスピウレット。

付加重合体(B)：ポリフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレートの重合単位およびメチルメタクリレートの重合単位を含む共重合体。

10

【0008】

【発明の実施の形態】

以下において「ポリフルオロアルキル基」を「R^f 基」と記し、「パーフルオロアルキル基」を「R^F 基」と記し、「イソシアネート基と反応しうる活性水素原子を有する基」を「活性水素含有基」と記し、「アクリレートおよび/またはメタクリレート」を「(メタ)アクリレート」と記す。他の「(メタ)アクリル酸」等の表記についても同様である。

【0009】

本発明における反応生成物(A)は、化合物(a 1)と化合物(a 2)と化合物(a 3)との反応生成物であり、通常は縮合反応させた反応生成物である。

化合物(a 1)は、活性水素含有基およびR^f 基を有する化合物である。化合物(a 1)としては、活性水素含有基およびR^f 基をそれぞれ 1 個ずつ有する化合物が好ましい。

20

【0010】

R^f 基は、アルキル基の水素原子の 2 個以上がフッ素原子に置換された基である。R^f 基の炭素数は 4 ~ 20 が好ましく、特に 6 ~ 16 が好ましい。R^f 基は、直鎖構造でも分岐構造でもよい。また、R^f 基は、炭素 - 炭素結合間にエーテル性の酸素原子が挿入されていてもよく、炭素 - 炭素二重結合を含んでいてもよい。

【0011】

R^f 基中のフッ素原子の数は、[(R^f 基中のフッ素原子数) / (R^f 基と同一炭素数の対応するアルキル基中に含まれる水素原子数)] × 100 (%) で表現した場合、60% 以上が好ましく、特に 80% 以上が好ましい。さらに、R^f 基としてはアルキル基の水素原子の全てがフッ素原子に置換された基、すなわち一般式 C_mF_{2m+1}- (ただし、m は 4 ~ 20 の整数) で表される R^F 基が好ましく、特に m の平均が 6 ~ 16 の直鎖状 R^F 基が好ましい。

30

【0012】

R^f 基は、末端部分に水素原子または塩素原子が存在する基でもよく、オキシポリフルオロアルキレン部分を有する基でもよい。たとえば、末端がジフルオロメチル基、クロロジフルオロメチル基等であってもよい。

【0013】

R^f 基の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されない。

C₄F₉- [F (CF₂)₄ - 、 (CF₃)₂CFCF₂- 、 (CF₃)₃C- 、 CF₃CF₂CF(CF₃) - 等の構造異性の基のいずれでもよい] 、 C₅F₁₁- [F (CF₂)₅ - 等] 、 C₆F₁₃- [F (CF₂)₆ - 等] 、 C₇F₁₅- [F (CF₂)₇ - 等] 、 C₈F₁₇- [F (CF₂)₈ - 等] 、 C₉F₁₉- [F (CF₂)₉ - 等] 、 C₁₀F₂₁- [F (CF₂)₁₀ - 等] 、 H(CF₂)_m- (m は 2 ~ 16 の整数) 等。

40

【0014】

化合物(a 1)としては、下式 1 で表される化合物が好ましい。すなわち R^f 基と活性水素含有基とが結合基を介して間接的に結合している化合物が好ましい。特に R^f 基の 1 個が、活性水素含有基と 2 倍の有機基を介して結合している化合物が好ましい。

R^f-Q-X- · · · 式 1

【0015】

50

式1において R^f は R^f 基を示し、 R^F 基が好ましい。Qは2価の結合基を示し、Xは活性水素含有基、または、QのX側末端が酸素原子、窒素原子、イオウ原子である場合は水素原子、を示す。Qと結合する R^f の炭素原子には、1個以上のフッ素原子が結合していることが好ましい。

【0016】

Qとしては、 $- (CH_2)_n -$ 、 $- CO -$ 、 $- CONR -$ 、 $- SO_2 NR -$ 、 $- SO_2 N R (CH_2)_n -$ 、 $- SO_2 -$ 、 $- C_6 H_4 -$ (1,4-フェニレン基)、 $- C_6 H_3 C 1 -$ (クロロ-1,4-フェニレン基)、 $- OC_2 H_4 -$ 等(ただし、Rは水素原子または炭素数1~6のアルキル基、nは1~20の整数。)が好ましく挙げられる。Qにおける $- CONR -$ は $- NRCO -$ であってもよく、他の結合基についても同様に向きは問わない。これらのうち、nが1~5の場合の $- (CH_2)_n -$ または $- SO_2 NR (CH_2)_n -$ (Rは炭素数1~6のアルキル基)が好ましく、特に $- (CH_2)_2 -$ または $- SO_2 NR (CH_2)_2 -$ (Rはメチル基またはエチル基)が好ましい。

Xは、水酸基、アミノ基、カルボキシル基またはメルカプト基等が好ましく、特に水酸基が好ましい。

【0017】

化合物(a1)としては(パーフルオロアルキル)アルキルアルコールが好ましい。化合物(a1)の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されない。

$R^f CH_2 CH_2 OH$ 、
 $R^f CH_2 CH_2 CH_2 OH$ 、
 $R^f SO_2 N(CH_3)CH_2 CH_2 OH$ 、
 $R^f CON(CH_3)CH_2 CH_2 OH$ 、
 $R^f CH_2 CH_2 NH_2$ 、
 $R^f SO_2 N(CH_3)CH_2 CH_2 NH_2$ 、
 $R^f CH_2 CH_2 COOH$ 、
 $R^f SO_2 N(CH_3)CH_2 CH_2 COOH$ 。

【0018】

化合物(a2)は、活性水素含有基を有し R^f 基を有しない化合物である。化合物(a2)における活性水素含有基としては水酸基が好ましい。化合物(a2)は、反応生成物(A)から形成される皮膜の硬度を高くする。

水酸基を有する化合物(a2)としては、一般式 $R^1 OH$ で表される化合物(R^1 は炭素数1~22のアルキル基、エポキシ基、グリシジル基、アジリジニル基または炭素数1~22のハロゲン化アルキル基を示す。)が好ましい。

【0019】

化合物(a2)としては、たとえば、ブタノール、オクチルアルコール、オクタデシルアルコール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノエチルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテルまたはグリシドール等が好ましい。特に、エポキシ基含有アルコール(たとえばグリシドール)または炭素数16以上の直鎖アルキルアルコール(たとえばオクタデシルアルコール)が好ましい。化合物(a2)は2種以上を併用してもよい。

【0020】

化合物(a3)はポリイソシアネート化合物である。化合物(a3)におけるイソシアネート基数は1分子当たり2~6個が好ましく、性能面から特に3個が好ましい。イソシアネート基が直接芳香核に結合している芳香族系ポリイソシアネート化合物は、防汚加工後に色が変化しやすいため好ましくない。したがって、化合物(a3)としては脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネートおよび芳香核に直接結合したイソシアネート基を有しない芳香族ポリイソシアネート(たとえばキシリレンジイソシアネート(XDI))が好ましい。

【0021】

化合物(a3)としては、たとえば、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイ

10

20

30

40

50

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、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、水添MDI、XDI、水添XDI等、およびこれらのイソシアヌレート変性体、トリメチロールプロパン変性体またはビウレット変性体等が好ましい。

【0022】

上記のうち特に、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、および、それらのイソシアヌレート変性体、トリメチロールプロパン変性体またはビウレット変性体が好ましい。とりわけ、脂肪族ジイソシアネートのトリスピウレット、たとえばヘキサメチレンジイソシアネートのトリスピウレットが好ましい。

【0023】

化合物(a2)の量は、化合物(a1)に対して0.1~30重量%が好ましく、化合物(a1)と化合物(a3)との反応によって化合物(a3)のイソシアネート基が全て反応しうる量を用いるのが好ましい。反応生成物(A)は、通常、未反応のイソシアネート基を含まない。化合物(a3)の量は、化合物(a1)に対して30~90重量%が好ましく、特に50~80重量%が好ましい。

【0024】

反応生成物(A)の合成方法は、下記のイ、ロまたはハの方法により、溶媒の存在下で加熱して合成する方法が好ましい。

イ：化合物(a1)に過剰当量の化合物(a3)を反応させ、未反応のイソシアネート基に化合物(a2)を反応させる方法。

ロ：化合物(a2)に過剰当量の化合物(a3)を反応させ、未反応のイソシアネート基に化合物(a1)を反応させる方法。

ハ：化合物(a1)および化合物(a2)と、化合物(a3)を反応させる方法。

【0025】

いずれの方法においても、化合物(a1)は2種以上を反応させてよく、2種以上を反応させる場合は、R^f基の炭素数の異なる化合物であるのが好ましい。化合物(a2)も2種以上を反応させてよい。

【0026】

反応温度は60~110が好ましい。活性水素含有基として水酸基またはアミノ基を有する化合物を用いる場合には60~90が好ましく、活性水素含有基としてカルボキシル基を有する化合物を用いる場合には90~110が好ましい。反応時間は4~8時間が好ましい。

【0027】

反応に用いる溶媒は、メチルイソブチルケトン、コハク酸ジエチル、酢酸エチルまたは酢酸ブチル等の、活性水素原子を有しない非水溶性有機溶剤が好ましい。また、メチルエチルケトン等の、活性水素原子を有しない水溶性有機溶剤でもよい。

【0028】

反応には触媒を存在させてもよい。触媒としてはスズまたは銅を含む触媒が好ましく、特に入手しやすいジブチルスズジラウレートが好ましい。触媒の量は、イソシアネート基の1重量部に対して0.01~0.1重量部が好ましい。

反応生成物(A)の分子量は500~5000が好ましく、特に1000~3000が好ましい。

【0029】

反応生成物(A)の微粒子が分散している水系媒体(「微粒子が分散している水系媒体」を「水系分散体」と記す。)は、反応生成物(A)からなる溶媒溶液を製造後、乳化して得られる。その際に水、乳化剤および有機溶剤を存在させるのが好ましい。水系分散体における水の量は、反応生成物(A)に対して50~800重量%が好ましく、特に100~400重量%が好ましい。

【0030】

乳化剤は特に限定されず、ノニオン型、アニオン型、カチオン型、両性型の乳化剤の1種

10

20

30

40

50

以上が採用される。ただしステインブロッカー等のアニオン性物質と同一の加工浴で処理を行う場合、カチオン性乳化剤は加工浴の安定性を損なうので好ましくない。

【0031】

以下に乳化剤の具体例を挙げるがこれらに限定されない。以下の乳化剤の例示において、アルキル基部分は炭素数4～26の直鎖状または分岐状の飽和脂肪族基であって、具体的には、オクチル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、ベヘニル基、2級アルキル基等である。またアルキル基部分はオレイル基等のアルケニル基部分であってもよい。

【0032】

ノニオン型乳化剤としては、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリ(オキシアルキレン・オキシエチレン)アルキルエーテル、高級脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)アルキルアミン、アルキルアミンオキシド等が挙げられる。

10

【0033】

ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルとしては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等が挙げられる。

ポリ(オキシアルキレン・オキシエチレン)アルキルエーテルとしては、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシブチレンポリオキシエチレンアルキルエーテル等が挙げられる。

20

【0034】

アニオン型乳化剤としては、高級脂肪酸塩、-オレフィンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸およびその塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸エステル塩、アルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、メチルタウリン塩、アルキルスルホコハク酸塩等が挙げられる。

【0035】

カチオン型乳化剤としては、アミン塩、4級アンモニウム塩、オキシエチレン付加型アンモニウム塩酸塩等が挙げられる。具体的には、トリメチルモノ長鎖アルキルアンモニウム塩酸塩、ジメチルジ長鎖アルキルアンモニウム塩酸塩、モノ長鎖アルキルアミン酢酸塩、モノ長鎖アルキルモノメチルジポリ(オキシエチレン)アンモニウム塩酸塩等が挙げられる。

30

【0036】

両性型乳化剤としては、アラニン類、イミダゾリニウムベタイン類、アミドベタイン類、酢酸ベタイン等が挙げられ、具体的には、ドデシルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ドデシルジメチルアミノ酢酸ベタイン、脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン等が挙げられる。

乳化剤の量は、反応生成物(A)に対して1～40重量%が好ましく、特に5～20重量%が好ましい。乳化剤は2種以上を用いてもよい。

【0037】

有機溶剤は、反応生成物(A)の合成に用いた溶媒でもよく、それ以外のものでもよい。また2種以上を併用してもよい。溶剤の量は特に限定されないが、反応生成物(A)に対して10～150重量%程度が好ましく、特に20～100重量%が好ましい。

40

【0038】

有機溶剤としては、生成する水系分散体の安定性を向上させることから水溶性有機溶剤が好ましい。水溶性有機溶剤としてはグリコール類が好ましく、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ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、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル等が特に好ましい。有機溶剤の量は、反応生成物(A)に対して10～50重量%が好ましい。

【0039】

50

より安定な水系分散体は、反応生成物（A）、水、乳化剤および有機溶剤の混合物をホモジナイザにて機械的に強制乳化することにより得られる。強制乳化の温度は、反応生成物（A）の軟化する温度以上が好ましく、特に60～100が好ましい。水系分散体を得た後、減圧下で有機溶媒の一部または全部を除去してもよい。

反応生成物（A）の水系分散体における反応生成物（A）の微粒子の平均粒子径は、0.01～0.3μmが好ましい。

【0040】

本発明の水分散型防汚加工剤組成物は付加重合体（B）を含む。

付加重合体（B）は、R^f基含有（メタ）アクリレートの重合単位およびメチルメタクリレートの重合単位を含む共重合体である。付加重合体（B）中のフッ素含有量は3～30重量%が好ましく、さらに5～20重量%が好ましく、特に5～15重量%が好ましい。付加重合体（B）のフッ素含有量が上記範囲にある場合は、反応生成物（A）との相溶性が良くなり纖維上でうまく造膜され、また皮膜自体が柔軟になり耐ドライソイル性が向上する。

【0041】

付加重合体（B）におけるR^f基含有（メタ）アクリレートは、R^f基含有アルコールから合成されうる。R^f基含有アルコールのR^f基としては直鎖が好ましく、特に炭素数4～16のR^f基が好ましい。R^f基含有アルコールとしては、前述の化合物（a1）に記載したR^f基含有アルコールの中から選択されるのが好ましい。なお、R^f基含有アルコールは化合物（a1）と同じであっても異なっていてもよい。

【0042】

R^f基含有（メタ）アクリレートとしては、F(CF₂)_nCH₂CH₂OCONH=CH₂(nが6、8、10、12、14、16のものの混合物であり、nの平均は9である。以下、FAと記す。)が好ましい。

【0043】

付加重合体（B）中のR^f基含有（メタ）アクリレートの重合単位の量は、2～50重量%が好ましく、さらに5～25重量%が好ましく、特に5～20重量%が好ましい。

付加重合体（B）中のメチルメタクリレートの重合単位の量は、50～98重量%が好ましく、特に70～90重量%が好ましい。

【0044】

付加重合体（B）は、上記必須成分以外に耐久性や風合いを調節する目的で他の重合性单量体の重合単位を含んでもよい。他の重合性单量体としては、（メタ）アクリル酸等不飽和基を含有するカルボン酸類、（メタ）アクリレート類、ビニル化合物、ハロゲン化ビニル化合物、オレフィン類、スチレン類が好ましく、炭素数3～5のアルコールの（メタ）アクリル酸エステル類、スチレン類が特に好ましい。

【0045】

他の重合性单量体の例を以下に挙げる。

トリメトキシリルプロピル（メタ）アクリレート、アジリジニル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、エチレンジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ポリオキシプロピレンジオールのモノもしくはジ（メタ）アクリレート、オルガノポリシロキサン残基を有する（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、メチロール化ジアセトン（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアミド、ブチル（メタ）アクリレート等。

【0046】

付加重合体（B）の水系分散体は、R^f基含有（メタ）アクリレートとメチルメタクリレートと必要に応じ他の重合性单量体とを乳化共重合することにより製造するのが好ましい。その際、水、乳化剤および重合開始剤を存在させるのが好ましい。水系分散体における水の量は、付加重合体（B）に対して50～900重量%が好ましく、100～400重

10

20

20

30

40

50

量%が特に好ましい。

【0047】

乳化剤としては前述の乳化剤を使用でき、化合物(A)の水系分散体の製造に使用した乳化剤と同じものでも異なるものでもよい。重合開始剤は特に限定されず公知の重合開始剤が採用できる。たとえば、有機過酸化物、アゾ化合物、過硫酸塩または線のような電離性放射線等が好ましく挙げられる。

付加重合体(B)の水系分散体における付加重合体(B)の微粒子の平均粒子径は0.05~0.5μmが好ましい。

【0048】

本発明の水分散型防汚加工剤組成物は前記反応生成物(A)の水系分散体と上記付加重合体(B)の水系分散体を混合することによって得られる。また、前記反応生成物(A)の水系分散体中に上記付加重合体(B)を乳化重合等によって形成する方法、上記付加重合体(B)の水系分散体中に前記反応生成物(A)を乳化する方法、などによっても本発明の組成物を製造できる。10

【0049】

たとえば、反応生成物(A)の水系分散体を媒体として乳化重合により付加重合体(B)を形成すると、1つの微粒子中に反応生成物(A)と付加重合体(B)とを含む微粒子が生成すると考えられる。勿論、付加重合体(B)のみからなる微粒子が生成することも考えられ、また付加重合体(B)が入らなかつた反応生成物(A)の微粒子が残ることも考えられる。本発明の組成物は、このように反応生成物(A)のみの微粒子と付加重合体(B)のみの微粒子を含む組成物であってもよく、反応生成物(A)と付加重合体(B)の両者を含む微粒子を含む組成物であってもよい。反応生成物(A)と付加重合体(B)の両者を含む微粒子の平均粒子径は0.03~0.5μmが好ましい。20

【0050】

本発明の水分散型防汚加工剤組成物としては、反応生成物(A)の微粒子および付加重合体(B)の微粒子がそれぞれ独立した2種類の微粒子として水系媒体中に分散した水分散型防汚加工剤組成物が好ましい。

【0051】

本発明の組成物は、混合等により製造した後さらに水や水系媒体で希釈するなどの成分調整を行ってもよい。通常は希釈が行われ、水で希釈することにより最終的用途に使用される水分散型防汚加工剤組成物における有機溶剂量を少なくできる。30

【0052】

水分散型防汚加工剤組成物に含まれる反応生成物(A)の成分と付加重合体(B)の成分の割合は、「反応生成物(A)の重量/付加重合体(B)の重量」で表現した場合、20/80~80/20が好ましく、特に25/75~75/25が好ましい。

【0053】

本発明の水分散型防汚加工剤組成物には、前記以外の他の成分、たとえば他の防汚加工剤、撥水剤、撥油剤、架橋剤、防虫剤、難燃剤、帯電防止剤、染料安定剤、防シワ剤等の添加剤を適宜添加併用できる。

【0054】

本発明の水分散型防汚加工剤組成物の濃度は、被処理物や調製形態等により適宜調製できる。通常の場合被処理物に対して、フッ素量を100~1000ppmにするのが好ましい。40

【0055】

また、本発明の水分散型防汚加工剤組成物は、被処理物の種類や組成物の調製形態等に応じて、任意の方法で被処理物に適用できる。たとえば、浸漬塗布法等の被覆加工方法により被処理物の表面に付着させ乾燥する方法が採用される。必要ならばキュアリングを行つてもよい。スプレーによる加工や紡糸段階での加工も行える。

本発明の水分散型防汚加工剤組成物を処理した被処理物は、処理後に加熱処理を行うのが好ましい。加熱処理は80~150で、5~30分間行うのが好ましい。50

【0056】

本発明の水分散型防汚加工剤組成物で処理する被処理物は特に限定されない。たとえば、纖維、纖維織物、纖維編物、ガラス、紙、木、皮革、毛皮、石綿、レンガ、セメント、セラミックス、金属および金属酸化物、窯業製品、プラスチックス等が好ましく挙げられる。纖維、織物纖維、纖維織物としては、綿、麻、羊毛、絹等の動植物性天然纖維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン等の合成纖維、レーヨン、アセテート等の半合成纖維、ガラス纖維、炭素纖維等の無機纖維またはこれらの混合纖維の織物、編物が好ましく挙げられる。

本発明の水分散型防汚加工剤組成物で処理する被処理物の形態は、カーペット、カーテンまたは布張り椅子等が好ましく挙げられる。

10

【0057】

【実施例】

合成例（例1～16）、実施例（例17～28、32～34）および比較例（例29～31、35～37）を挙げて説明する。

撥水性、撥油性および耐ドライソイル性は以下の方法で評価した。

【0058】

[撥水性]

AATCC-TM118-1966に基づき、表1に示すイソプロピルアルコール（IPA）水溶液を、試験布に置き（径約4mm）、3分間湿潤を生じない最高の撥水性等級で表した。数値が大きい方が撥水性に優れることを示す。

20

【0059】

【表1】

| 撥水性等級 | 試験液（重量%） |
|-------|-----------|
| 12 | IPA |
| 11 | IPA90／水10 |
| 10 | IPA80／水20 |
| 9 | IPA70／水30 |
| 8 | IPA60／水40 |
| 7 | IPA50／水50 |
| 6 | IPA40／水60 |
| 5 | IPA30／水70 |
| 4 | IPA20／水80 |
| 3 | IPA10／水90 |
| 2 | IPA 5／水95 |
| 1 | IPA 2／水98 |
| 0 | 1に及ばないもの |

30

40

【0060】

[撥油性]

AATCC-TM118-1966に基づき、表2に示す試験溶液を試験布の上の2ヶ所

50

にそれぞれ数滴（径約4mm）置き、30秒後の浸漬状態により判別し、表2に示す撥油性等級で表した。

【0061】

【表2】

| 撥油性等級 | 試験液 | 表面張力 dyn/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 | n-ヘキサデカン35部 ／ヌジョール65部 | 29.6 |
| 1 | ヌジョール | 31.2 |
| 0 | 1に及ばないもの | — |

10

20

30

【0062】

【耐ドライソイル性】

ヌジョールを含有する土汚れ（スリーエム社製）およびカーペットを用い、人歩行を模したロータリー式踏み込み試験機により行った。1日1回真空掃除機によりカーペットの掃除を行い、実歩行3ヶ月相当後、カーペットの色度を色差計により測定した。耐ドライソイル性は未汚染布との色差により評価した。なお、色差の数値が小さいほど汚れにくいことを示す。

【0063】

【例1】（反応生成物（A）の製造）

温度計、滴下ロート、攪拌機、ジムロート冷却器の付いた2Lのガラス反応容器に、メチルイソブチルケトン（以下MIBKと記す。）100g、ヘキサメチレンジイソシアネートトリスピウレット（NCO=23%）220gを入れ窒素置換を行った。その後70に昇温し、触媒としてジブチルスズジラウレート0.08gを加え、滴下ロートから順にオクタデシルアルコール41gを2時間、グリシドール17gを1時間、C_nF_{2n+1}CH₂OH（nが6、8、10、12、14、16のものの混合物であり、nの平均は9である。以下、FEと記す。）422gを3時間かけて滴下した。さらに30分攪拌を続け、反応生成物（A）のMIBK溶液を得た。赤外分光法により分析し、イソシアネート基の特性吸収が消失していることを確認した。

40

【0064】

【例2】（反応生成物（A）の水系分散体の製造）

3L容器に、例1で得た反応生成物（A）のMIBK溶液（固形分88重量%）400g、MIBK80g、イオン交換水950g、ノニオン型乳化剤（「エマルゲン950」花

50

王社製商品名) 32 g、アニオン型乳化剤(「エマール10」花王社製商品名) 8.0 g、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル 80 g を加え 85 ℃ に加温した。混合物をホモミキサにて 3000 rpm で 5 分間攪拌後、さらにゴウリン社製高圧ホモジナイザにより乳化して平均粒子径 0.3 μm のプレエマルションを得た。

【0065】

得られたプレエマルション 1500 g を攪拌機および脱気バルブ付き 3 L オートクレーブに入れ、攪拌下、内温 70 ℃、減圧(100 mmHg)にて MIBK およびイオン交換水の一部を減圧留去した。15 時間後、550 g の留出物が認められ、オートクレーブ内には、固体分濃度 40 重量% のエマルションが 949 g 得られた。得られたエマルションをイオン交換水で固体分濃度 30 % に希釈し、反応生成物(A)の水系分散体を得た。 10

【0066】

[例 3] (反応生成物(A)の水系分散体の製造)

アニオン型乳化剤の代わりにカチオン型乳化剤(「アーカード 18-63」ライオン社製商品名) 12.7 g を使用する以外は例 2 と同様にした。高圧乳化により得られたプレエマルションの平均粒子径は、0.25 μm であった。脱溶媒操作により、固体分濃度 39.5 重量% のエマルションが 960 g 得られた。得られたエマルションをイオン交換水で固体分濃度 30 % に希釈し、反応生成物(A)の水系分散体を得た。

【0067】

[例 4] (付加重合体(B)の水系分散体の製造)

1 L 容器に、FA を 29.5 g、メチルメタクリレート(以下 MMA と記す。)を 265.2 g、n-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 8.8 g、n-ドデシルメルカプタン 0.9 g、イオン交換水 445 g を加え 60 ℃ に加温した。混合物をホモミキサにて 3000 rpm で 5 分間攪拌後、ゴウリン社製高圧ホモジナイザにより乳化してプレエマルションを得た。 20

【0068】

得られたプレエマルションの 700 g を攪拌機付き 1 L オートクレーブに入れ、窒素にて脱氣したのち、過硫酸アンモニウム 0.6 g 加え、60 ℃ にて 8 時間重合した。得られたエマルションは、重合体中のフッ素含有量 6.1 重量%、平均粒子径 0.28 μm、固体分濃度 38 重量% であった。得られたエマルションをイオン交換水で固体分濃度 30 % に希釈し、安定な付加重合体(B)の水系分散体を得た。 30

【0069】

[例 5 ~ 13] (付加重合体(B)の水系分散体の製造)

单量体を表 3 に示すものにする以外は例 4 と同様にして固体分濃度 30 % の安定な付加重合体(B)の水系分散体を得た。

【0070】

[例 14 ~ 16]

单量体を表 3 に示すものにし、n-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 8.8 g の代わりにカチオン型乳化剤(「アーカード 18-63」ライオン社製商品名) 6.0 g およびノニオン型乳化剤(「エマルゲン 930」花王社製商品名) 24.0 g を使用し、過硫酸アンモニウムの代わりにアゾ系重合開始剤(「V-50」和光純薬工業社製商品名)を使用する以外は、例 4 と同様にして固体分濃度 30 % の安定な付加重合体(B)の水系分散体を得た。 40

【0071】

【表 3】

| 例 | 単量体の組成 (重量%) | 重合体中の フッ素含有量 (重量%) | 平均粒子径 (μm) | 固形分濃度 (重量%) | |
|----------------------------|-------------------------------|--------------------------|---------------|----------------|----|
| 5 | FA/MMA(5/95) | 3. 2 | 0. 29 | 36. 0 | 10 |
| 6 | FA/MMA(15/85) | 9. 5 | 0. 22 | 36. 2 | |
| 7 | FA/MMA(20/80) | 12. 6 | 0. 19 | 35. 8 | |
| 8 | FA/MMA(40/60) | 24. 7 | 0. 17 | 35. 6 | |
| 9 | FA/MMA/MAA (10/85/5) | 6. 3 | 0. 28 | 36. 0 | |
| 10 | FA/MMA/ST/MAA (10/60/25/5) | 6. 3 | 0. 31 | 36. 0 | |
| 11 | MMA/IBMA/MAA (50/45/5) | 0. 0 | 0. 28 | 36. 2 | |
| 12 | MMA/MAA(90/10) | 0. 0 | 0. 25 | 36. 1 | |
| 13 | FA/MMA(85/15) | 53. 5 | 0. 12 | 35. 5 | |
| 14 | FA/MMA(5/95) | 2. 9 | 0. 32 | 35. 5 | |
| 15 | FA/MMA(15/85) | 8. 6 | 0. 25 | 35. 8 | |
| 16 | FA/MMA(20/80) | 11. 5 | 0. 22 | 35. 8 | |
| | | | | | 30 |
| S T : スチレン、 M A A : メタクリル酸 | | | | | |
| I B M A : イソブチルメタクリレート | | | | | |

【0072】

[例17]

例2で得られた反応生成物(A)の水系分散体10gと、例4で得られた付加重合体(B)の水系分散体10gとを混合し加工原液とした。加工原液は固形分濃度30重量%、固形分中の反応生成物(A)と付加重合体(B)は重量比で50/50となる。この加工原液を用いて下記の加工剤組成物を調製した。

加工剤組成物：加工原液5.0g、明成化学社製ディマフィックス（多価フェノールスルホン酸含有加工剤）0.75g、イオン交換水244.25g。

【0073】

6,6-ナイロン製のカーペットに上記の加工剤組成物をスプレー塗布した後、130で5分間乾燥後、25、湿度65%で24時間放置したものを試験布として評価した。結果を表4に示す。

なお未加工のカーペットは、耐ドライソイル性25.0、撥水性0、撥油性0であった。

【0074】

[例18～32]

例 2 または例 3 で得られた反応生成物 (A) の水系分散体 10 g と、例 5 ~ 16 で得られた付加重合体 (B) の水系分散体を表 4 に示す組み合わせおよび割合で使用する以外は、例 17 と同様にした。結果を表 4 に示す。

【0075】

【表 4】

| 例 | 反応 生成物 (A) | 付加 重合体 (B) | A/B (重量 比) | 耐ドライ ソイル性 (色差) | 撥 水 性 | 撥 油 性 |
|----|------------------|------------------|------------------|----------------------|-------------|-------------|
| 17 | 例 2 | 例 4 | 50/50 | 11.0 | 2 | 5 |
| 18 | 例 2 | 例 5 | 50/50 | 11.2 | 4 | 3 |
| 19 | 例 2 | 例 5 | 20/80 | 12.2 | 5 | 4 |
| 20 | 例 2 | 例 5 | 70/30 | 11.0 | 4 | 3 |
| 21 | 例 2 | 例 6 | 50/50 | 11.6 | 4 | 4 |
| 22 | 例 2 | 例 7 | 50/50 | 11.8 | 5 | 5 |
| 23 | 例 2 | 例 8 | 50/50 | 12.2 | 5 | 5 |
| 24 | 例 2 | 例 9 | 50/50 | 11.4 | 4 | 4 |
| 25 | 例 2 | 例 10 | 50/50 | 11.8 | 5 | 4 |
| 26 | 例 3 | 例 14 | 50/50 | 11.3 | 4 | 4 |
| 27 | 例 3 | 例 15 | 50/50 | 12.1 | 4 | 4 |
| 28 | 例 3 | 例 16 | 50/50 | 11.1 | 4 | 3 |
| 29 | 例 2 | 例 5 | 0/100 | 19.0 | 6 | 6 |
| 30 | 例 2 | 例 11 | 50/50 | 17.0 | 1 | 1 |
| 31 | 例 2 | 例 12 | 50/50 | 17.2 | 1 | 1 |
| 32 | 例 2 | 例 13 | 50/50 | 19.2 | 7 | 6 |

【0076】

[例 33]

例 2 で得られた反応生成物 (A) の水系分散体 100 g に、FA 2 g および MMA 18 g を加えて例 4 と同様に反応させて安定なエマルションを得た。FA および MMA の付加重合体への反応率は 99 % 以上であった。得られたエマルションをイオン交換水で固体分濃度 30 % に調整して加工原液とし、例 17 と同様に評価を行った。結果を表 5 に示す。

【0077】

[例 34]

例 1 で得られた反応生成物 (A) 100 g に、FA 8 g、MMA 72 g および MIBK 50 g を加えて 70 ℃ で溶解して溶液とした。ノニオン型系乳化剤（「エマルション 920」花王社製商品名）8 g、カチオン型乳化剤（「ファーミン DMC」花王社製商品名の酢酸塩）2.4 g を加え 85 ℃ に加温した。つぎにホモミキサにて 3000 rpm で 5 分間攪拌後、ゴウリン社製高圧ホモジナイザにより乳化し、平均粒子径 0.4 μm のエマルシ

10

20

30

40

50

ヨンを得た。

【0078】

次いで重合開始剤として、アゾビスイソブチロニトリルを0.1g加え、60で20時間反応させた。FAおよびMMAの反応率は99%以上であった。MIBKおよび未反応单量体を減圧留去し、溶剤を含まない安定なエマルションを得た。得られたエマルションをイオン交換水で固体分濃度30%に調整して加工原液とし、例17と同様に評価を行った。結果を表5に示す。

【0079】

[例35]

例4で得られた付加重合体(B)の水系分散体100gとMMAの単独重合体の水系分散体(固体分濃度20%)100gを混合して加工原液とし、例17と同様に評価を行った。結果を表5に示す。

10

【0080】

[例36]

FA99重量部、n-ドデシルメルカプタン1重量部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(エチレンオキシド付加モル数は20)4重量部、アセトン60重量部、イオン交換水140重量部、アゾビスイソブチロニトリル2重量部を混合し、攪拌しながら35に昇温した。次いでこの混合物をゴウリン社製高压ホモジナイザにより乳化し、つぎに攪拌装置付き1Lオートクレーブに入れ、窒素ガスにより内部の空気を置換した。70で5時間攪拌を行い、平均粒子径0.1μmのエマルションを得た。

20

【0081】

このエマルションをイオン交換水により固体分濃度を20重量%に調整したもの100gに、FA2gおよびMMA18gを加えて例4と同様に重合を行った。20時間後のFAおよびMMAの反応率は99%以上であった。室温に冷却し安定な加工原液とし、例17と同様に評価を行った。結果を表5に示す。

【0082】

[例37]

温度計、滴下ロート、攪拌機、ジムロート冷却器付き2Lのガラス反応容器にMIBK320g、トリレンジイソシアネート174gを入れ窒素置換を行った。その後攪拌しつつ50に昇温し、70に加熱したFE510gを滴下ロートから2時間かけて滴下し、次いで2-ヒドロキシエチルメタクリレート130gを1時間かけて滴下し、さらに30分攪拌を続けた。反応粗液を、赤外分光法により分析し、イソシアネート基に基づく吸収が消失していることを確認した。反応粗液の固体分濃度は67重量%であった。

30

【0083】

反応粗液100gに、MMA20gおよびMIBK111gを混合して70に加温し溶液とした。この溶液にイオン交換水300g、ノニオン型乳化剤(「エマルゲン920」花王社製商品名)8g、カチオン型乳化剤(「ファーミンDMC」(花王社製商品名)2.4gを加え70に加温した。混合物をホモミキサにて3000rpmで5分間攪拌後、ゴウリン社製高压ホモジナイザにて乳化した。

40

【0084】

乳化したもの600gを30に冷却後、攪拌装置付き1Lオートクレーブに入れ、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル2gを混合した。窒素ガスにより内部の空気を置換し、70で5時間攪拌を行った。ガスクロマトグラフで測定したMMAの反応率は99%以上であった。MIBKを減圧留去し、溶剤を含まない平均粒子径0.1μmの安定な加工原液を得た。得られた加工原液を用いて例17と同様に評価を行った。結果を表5に示す。

【0085】

【表5】

| 例 | 耐ドライ ソイル性 (色差) | 撥水性 | 撥油性 |
|-----|----------------------|-----|-----|
| 3 3 | 11. 0 | 4 | 4 |
| 3 4 | 10. 8 | 4 | 4 |
| 3 5 | 17. 0 | 1 | 1 |
| 3 6 | 19. 5 | 4 | 4 |
| 3 7 | 17. 2 | 1 | 1 |

【0086】

【発明の効果】

本発明の水分散型防汚加工剤組成物は、高い耐ドライソイル性および高い撥水撥油性の両性能を有する優れた水分散型防汚加工剤組成物である。さらに、水分散型であるため取扱いが容易であり、環境保護の点でも有利である。20

また、本発明の水分散型防汚加工剤組成物は硬度の高い皮膜を形成するため、石や泥等が接触した場合に皮膜の損傷を最小限にとどめうる。したがって、物理的な力を繰り返し受けるカーペットやカーテン等の防汚加工剤組成物として用いた場合に、長期間にわたって防汚性を発揮する。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C09D 1/00- 10/00

101/00-201/00

D06M 15/00- 15/715

EPPATENT(QWEB)

WPIL(QWEB)