

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5548124号
(P5548124)

(45) 発行日 平成26年7月16日(2014.7.16)

(24) 登録日 平成26年5月23日(2014.5.23)

(51) Int.Cl.

F 1

C08F 220/24

(2006.01)

C08F 220/24

D06M 15/277

(2006.01)

D06M 15/277

D06M 15/29

(2006.01)

D06M 15/29

D06M 101/20

(2006.01)

D06M 101/20

請求項の数 7 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2010-513692 (P2010-513692)
 (86) (22) 出願日 平成20年5月14日 (2008.5.14)
 (65) 公表番号 特表2010-531370 (P2010-531370A)
 (43) 公表日 平成22年9月24日 (2010.9.24)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2008/003845
 (87) 國際公開番号 WO2009/000370
 (87) 國際公開日 平成20年12月31日 (2008.12.31)
 審査請求日 平成23年3月1日 (2011.3.1)
 (31) 優先権主張番号 07012551.3
 (32) 優先日 平成19年6月27日 (2007.6.27)
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 507324968
 ハンツマン・テキスタイル・エフェクト (ジャーマニー)・ゲーエムベーハー HUNTSMAN TEXTILE EFFECTS (GERMANY) GMBH
 ドイツ国、8 6 4 6 2 ラングヴァイト・アム・レッヒ、レーリンガー・シュトラーセ 1
 (74) 代理人 100078662
 弁理士 津国 肇
 (74) 代理人 100113653
 弁理士 東田 幸四郎
 (74) 代理人 100116919
 弁理士 斎藤 房幸

最終頁に続く

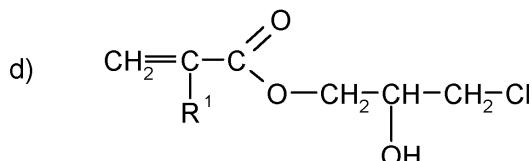
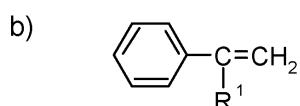
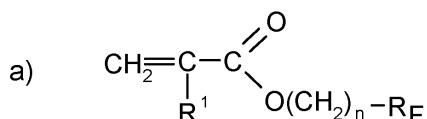
(54) 【発明の名称】ペルフルオロアルキル基を含有するコポリマーとその水性分散液

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 a) ~ d) :

【化 6 】

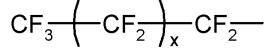


10

20

[ここで、全ての基 R¹ は、それぞれ他と独立に、水素又はメチル基であり、 R_F は、式：

【化 7】



(式中、x が 2 ~ 22 の数である) のペルフルオロアルキル基であり、 n は 2 ~ 6 の数である]

で示されるモノマーに由来する共重合ユニットを含むコポリマー。

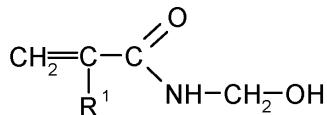
10

【請求項 2】

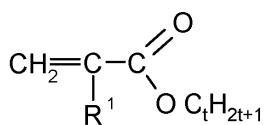
モノマー e) ~ h) :

【化 8】

e)

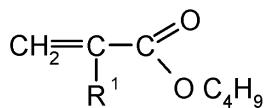


f)

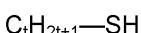


20

g)



h)



30

(ここで、R¹ は請求項 1 に記載の意味を有し、t は 8 ~ 24 の数である)

に由来する 1 つ以上の共重合ユニットを追加として含むことを特徴とする、請求項 1 に記載のコポリマー。

【請求項 3】

以下の相対量：

35 ~ 55 mol% の a) に由来するユニット、

8 mol% 以上の b) に由来するユニット、

8 ~ 42 mol% の c) に由来するユニット、

4 ~ 18 mol% の d) に由来するユニット、

3 ~ 16 mol% の e) に由来するユニット、

4 ~ 16 mol% の f) に由来するユニット、

3 ~ 16 mol% の g) に由来するユニット

40

でモノマー a) ~ g) に由来するユニットを含むことを特徴とする、請求項 2 に記載のコポリマー。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のコポリマーを一つ以上含む水性分散液。

【請求項 5】

繊維材料の処理のための、請求項 4 に記載の水性分散液の使用。

【請求項 6】

繊維材料が、織物、ニット、又は不織布の形態である繊維品であることを特徴とする、

50

請求項 5 に記載の使用。

【請求項 7】

繊維品が、ポリオレフィンから作られた不織布であることを特徴とする、請求項 6 に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はペルフルオロアルキル基(R_F)を含有する新規なコポリマーに関するものである。またそのコポリマーの水性分散液とその使用に関するものである。

【0002】

ペルフルオロアルキル基(R_F)を含有するコポリマーとその繊維材料の処理のためのその使用が知られている。これは例えば、FR-A 2 213 333、DE-A 27 02 632、EP-A 234 7 24から明らかである。

10

【0003】

先行技術で知られているコポリマーとその水性分散液は優位な点と同じ程度の不利な点を有している。これはポリオレフィン、特にポリプロピレンから作られた繊維材料の処理に使用するときには特に当てはまる。これは繊維材料としての要求される効果を得るために比較的高温が加えられることが明らかになっているからである。これらの効果は例えば、撥油／撥水性や撥アルコール性である。医療分野に用いられるポリプロピレンから作られた製品は、しばしばイソプロパノールのような低分子量のアルコールを効果的にはじくことが必要とされる。一方、他の領域での使用、例えば自動車分野では、撥アルコール効果は重要なものではないが、一方で撥油効果は重要である。これは他のポリマー、例えばポリエステル、ポリエステル／セルロースの混合物のようなポリマーで作られた繊維材料でもまた当てはまる。撥アルコール及び／又は撥油／撥水性を得るために R_F コポリマーで処理した繊維材料を高温に付さなければならない。先行技術で知られている R_F コポリマーは、しばしば 130 ~ 140 以上の温度がそのために必要とされる。特定の温度で損傷を受ける繊維材料では、これらのコポリマーはしたがって不適であるか、限られた範囲内でしか適切ではない。特にポリプロピレンから作られた繊維材料の場合は、公知の R_F コポリマーでの処理に続いて 130 以上の熱で処理することはポリプロピレンが損傷を受ける危険性がある。

20

【0004】

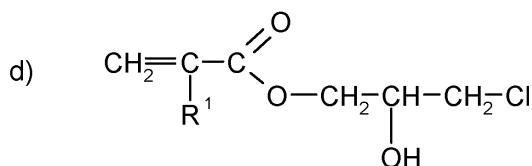
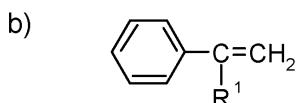
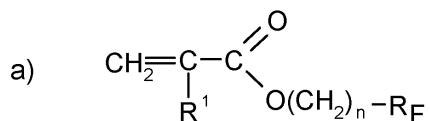
本発明の目的は、コポリマーで処理した繊維材料を 130 ~ 140 以上の温度で加熱することが可能であるにもかかわらず、撥油、撥水、撥低分子量アルコール性に関する優れた性質を成し遂げるような、ペルフルオロアルキル基を含有する新規なコポリマーと、その水性分散液を提供することであった。

30

【0005】

式 a) ~ d) :

【化1】

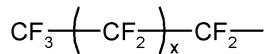


10

[ここで、全ての基 R^1 は、それぞれ他と独立に、水素又はメチル基であり、
 R_F は、式：

20

【化2】



(式中、 x が 2 ~ 22 の数である) のペルフルオロアルキル基であり、
 n は 2 ~ 6 の数であり、ここで n は好ましくは 2 である]

で示されるモノマーに由来する共重合ユニットを含むコポリマー、並びにそのようなコポリマーの水性分散液により、その目的は達成された。

【0006】

本発明によるコポリマーの水性分散液で纖維材料を処理すること、場合により、分離操作において乾燥させ、かつ 80 ~ 140 の温度で加熱し、そしてそうすることで、優れた撥油 / 撥水性と、特にイソプロパノールのような低分子量のアルコールをはじく優れた性質もまた達成することが可能である。これは纖維材料、例えば不織布が、ポリオレフィン、特にポリプロピレンからなり、医療分野で用いられる場合、非常に重要である。加えて、撥油性はとりわけ、例えばポリエステル又はポリエステル混合物のような纖維材料が自動車分野で用いられる場合、重要である。したがって本発明によるコポリマーは、例えばポリプロピレンから作られた纖維材料の損傷を避けるために 140 までの温度で進めるべき工程 (低温硬化法 (low-cure method)) に非常に適している。当業者にとっては、これは先行技術で知られているコポリマーからは経済的かつ環境への面からも予測出来ずかつ驚くべき優位性である。さらに、本発明によるコポリマーを用いると、処理された纖維材料に並外れてソフトな感触を与えることが可能であることが明らかとなった。

30

【0007】

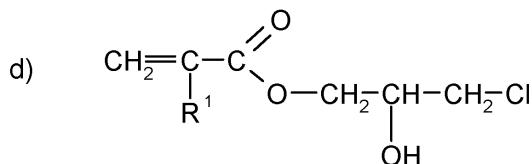
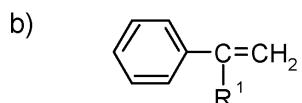
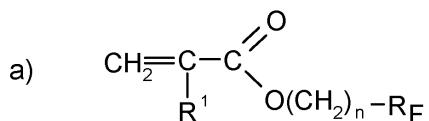
比較的低温でも利用できるために、本発明のコポリマーのさらなる優位性は、纖維材料のこれらのコポリマーによる処理が、温度で誘引される纖維材料の黄変や熱移動に関して有利な性質を与えることも可能とすることである。

40

【0008】

本発明によるコポリマーは、モノマー a) ~ d) :

【化3】



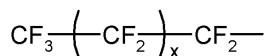
10

に由来する共重合ユニットを含む。これら4つのユニット全てが、本発明のコポリマーの優位性を得るために存在しなければならない。

20

式a)～d)で、全ての基 R^1 は、それぞれ他と独立に、水素又はメチル基であり、 R_F は、式：

【化4】



(式中、 x が2～22の数である)のペルフルオロアルキル基であり、 n は2～6の数であり、ここで n は好ましくは2である。

【0009】

コポリマーはいずれの場合にも、ただ単一の型のモノマーa)～d)で構成される必要はない。むしろ、これらの合成において、モノマーa)の混合物及び/又はモノマーb)の混合物及び/又はモノマーd)の混合物が用いられていてもよく、例えば混合物の成分は R_F 鎖の長さ又は基 R^1 の性質で異なり、例えばアクリレートとメタクリレートの混合物をモノマーa)として及び/又はモノマーd)として用いることが可能であり、スチレン、-メチルスチレン又はそれら2成分の混合物をモノマーb)として用いることが可能である。

30

【0010】

同様の記述は単に下記のモノマーe)～h)に由来する任意のユニットに関するものである。

40

【0011】

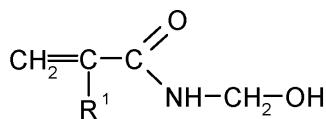
モノマーa)では、 R_F は好ましくは8～18の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基である。モノマーb)では、基 R^1 は好ましくは水素である。モノマーb)はしたがって好ましくはスチレンである。

【0012】

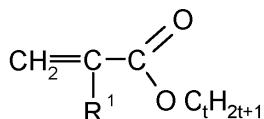
処理された纖維材料の目的の用途に依存して、本発明のコポリマーは、モノマーe)～h)：

【化5】

e)

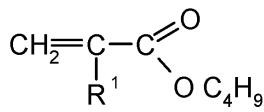


f)

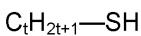


10

g)



h)



(ここで、R¹は請求項1に記載の意味を有し、tは8~24の数である)
に由来する1つ以上の共重合ユニットを追加として含むとき、優位性を持つ。

20

式f)において、基C_tH_{2t+1}は、好ましくは12~20の炭素原子を有する非分枝炭化水素基である。

【0013】

式e)、f)、及びg)のモノマーを追加して用いる場合に得られる優位性は、モノマーe)を用いた場合、それら自身又は例えばセルロース繊維のような繊維のいずれかにより、本発明のコポリマーのより良い湿潤性を得ることができること；モノマーf)を用いた場合、撥水性と同様に、本発明のコポリマーで処理した繊維のより良い柔らかい触感を得ることができること；モノマーg)を用いた場合、出来上がった繊維材料のより良い撥油性を得できることである。

【0014】

30

モノマーf)とg)の基C_tH_{2t+1}とC₄H₉は、好ましくは、直鎖のアルキル基である。モノマーh)はコポリマーの調製における成分として極めて適している。これはフリーラジカル重合中の連鎖停止剤として働く。

【0015】

モノマーa)~h)は慣用上の、市販されている製品であるか、及び/又は一般的に知られている方法で調製することができる。モノマーe)は、例えば、(メタ)アクリルアミドとホルムアルデヒドとの反応で調製することができ；モノマーd)はSHIN-NAKAMURA CHEMICALS CO., Ltd. 又はAldrich Chemicals (CAS:13159-52-9)から得ることができ；モノマーa)はDu Pontから得ることができる。

【0016】

40

場合により1つ以上のモノマーe)~h)の併用による、モノマーa)~d)からの本発明のコポリマーの調製は、一般的に知られた方法により行われる。一般的に、共重合は、20~70の範囲の温度で、適切な溶媒中、分散剤中、又は無溶媒/無分散剤中のいずれかでフリーラジカル重合として進行する。本発明のコポリマーが、繊維材料の処理用の水性分散液の形態で用いられる場合、分散剤として水媒体でそれを調製することができしばしば好都合である。公知の分散剤が通常、ここで共通して用いられる(co-used)。例えば、場合により慣用のカチオン界面活性剤との組み合わせでの、エトキシリ化アルコールが適している。

【0017】

本発明によるコポリマーの調製のためのフリーラジカル共重合は、通常、高温で、次い

50

で共重合を開始させるフリーラジカルを発生する公知の化合物を用いて進行する。適切なフリーラジカル発生体の例は、商業規格のアゾ化合物、スルフィン酸、ペルオキシドとそれらの塩である。

【0018】

本発明によるコポリマーの調製中、モノマー a) ~ g) は、形成されたコポリマーが、以下に示す相対量でモノマー a) ~ g) に由来するユニットを含むような量で用いられるのが好ましい：

35 ~ 55 mol%、特に42 ~ 50 mol%の a) に由来するユニット

8 ~ 55 mol%、特に20 ~ 45 mol%の b) に由来するユニット

8 ~ 42 mol%、特に8 ~ 32 mol%の c) に由来するユニット

10

4 ~ 18 mol%、特に4 ~ 12 mol%の d) に由来するユニット

3 ~ 16 mol%、特に5 ~ 12 mol%の e) に由来するユニット

4 ~ 16 mol%、特に6 ~ 13 mol%の f) に由来するユニット

3 ~ 16 mol%、特に5 ~ 11 mol%の g) に由来するユニット。

【0019】

モノマー h) に由来するユニットは好ましくはコポリマー中に0.5 ~ 1.5 質量%の量で含まれる。

【0020】

a) に由来するユニットの前述の記号 “mol%” は以下の例に示すように特徴付けられる：共重合体が、モノマー a) に由来する10のユニットと、加えてモノマー b) ~ g) に由来する合計50ユニットを含む場合、その結果、それは

20

【数1】

$$\frac{10}{10+50} \times 100 \text{ mol \%},$$

例えば16.6 mol%の a) に由来するユニットを含む。モノマー b) ~ g) に由来するユニットの割合についても同様の記述が適用される。

【0021】

コポリマーが30 ~ 50 質量%の範囲でフッ素含有量を有するように、ここで、用いられるモノマー a) ~ g) の個々の量が好ましくは選択される。

30

【0022】

本発明によるコポリマーは、特に繊維材料の処理に適している。好ましくは、これらは水性分散液の形態でこの目的で使用される。これら水性分散液は本発明によるコポリマー又はそのようなコポリマーの混合物を、好ましくは濃度が5 ~ 50 質量%、特に好ましくは5 ~ 25 質量%の範囲の濃度で含む。繊維処理に用いられる前に、これら分散液は適宜水で希釈される。加えて、分散液は、通常、既知の表面活性剤を分散剤として含む。さらに、それらは例えば、難燃剤、ポリオルガノシロキサンなどのような繊維材料の処理に求められるさらなる成分も含む。これらのさらなる成分は、当業者に公知の物質の群から選ぶことができる。

40

【0023】

上記の通り、水性分散液の調製は、例えば、分散剤の存在下に水性媒体中でモノマーを共重合することにより実施することもできる。コポリマーが他の方法で調製される場合、次いでそれを続けて同時に用いる分散剤と共に水に分散させ、それは、場合により室温又は高温で機械的に均一化させることができる。

【0024】

本発明によるコポリマー又はその水性分散液で処理される繊維材料は、好ましくは織物、ニット、又は不織布の形態での繊維品である。

【0025】

本発明によるコポリマーは、ポリオレフィン、特にポリプロピレンから作られた不織布

50

である繊維品を処理するのに特によく適している。

【0026】

このような方法で処理されたポリプロピレン材料は、医療分野で優位に用いられる。

【0027】

本発明によるコポリマーの水性分散液による繊維材料の処理は、比較的低温で行われる低温硬化法の過程でもまた、優れた撥油及び撥水性をもたらす。加えて、イソプロパノールのような低分子量アルコールをはじく良好な効果を繊維に与え、そして所望により、材料の心地よい柔らかい触感を与える。

【0028】

本発明は、ここで例によって説明される。

10

【0029】

例1（本発明による）

以下の物質を一緒に混合した。

- 20gのエトキシル化イソトリデシルアルコール（12EO）を330g水に溶かした溶液

- 55gのジブロピレングリコール

- 請求項1に記載のモノマーa）に対応する、アルコール成分にペルフルオロアルキル基を含有する、170gのアクリレートエステル（ZONYL TAN, Du Pont）

- 比較的鎖の長いアルコールのメタクリレート15g

- 請求項2に記載の、n-ドデシルメルカプタン（モノマーh）2g

20

- 請求項2に記載の、10質量%濃度のN-メチロールアクリルアミド（モノマーe）水溶液190g

- 請求項2に記載の、n-ブチルアクリレート（モノマーg）5g

- 二価アルコールのジエステル（Eastman TXIB）5g

- 請求項1に記載の、スチレン（モノマーb）10g

- シリコンオイル（Silicone oil L 080 from Wacker）11g

- 請求項1に記載の、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート（モノマーd）5g。

【0030】

得られた混合物を最大60°の温度で1分攪拌した後、250bar、60°で高圧均一化を行った。冷却後、得られた混合物をオートクレーブに移し、3gのアゾ化合物（フリーラジカル重合開始剤）をまず加え、続けて請求項1に記載のビニリデンクロリド（モノマーc）10gを加えた。

30

オートクレーブ内で混合物を30分かけて65°に加熱し、その温度で8時間攪拌した。これによってフッ素含有量が13.9質量%である、安定で透明な分散液が得られた。

【0031】

例2（本発明による）

例1を、唯一の違いとしてスチレン15gを10gに代えて用い、繰り返した。

【0032】

例3（本発明による）

40

例1を、唯一の違いとしてスチレン20gを10gに代えて用い、繰り返した。

【0033】

例4（本発明によらない比較例）

請求項1に記載のビニリデンクロリド（モノマーc）を用いずに例1にある工程を行った。

【0034】

例5（本発明によらない比較例）

請求項1に記載のスチレン（モノマーb）を用いずに例1にある手順を行った。

【0035】

例6（本発明によらない比較例）

50

工程は例 1 にあるとおりだが、請求項 1 に特に記載のあるクロロヒドロキシプロピルメタクリレート(モノマー d)を加えずに行った。

【0036】

例 7(本発明によらない比較例)

コポリマーをEP-A 234 724の例 1 に従って調製した。

このコポリマーを調製する間、上記の型のモノマー b) 及び d) は使用していない。

コポリマーを合成するために、

エトキシリ化イソトリデシルアルコール(15 EO) 10 g、

カチオン性分散剤 1 g、

ステアリルメタクリレート 3 2 g、

10

濃酢酸溶液 1 g、

ペルフルオロアルキル基を含有するアクリレートエステル(実施項 1 に記載のZonyl TAN

) 1 1 6 g、

N - メチロールアクリルアミド 1 0 g、

n - ドデシルメルカプタン 2 g、及び

水 5 5 0 g

を一緒に混合し、50 にて攪拌した後、100 ~ 150 bar、45 ~ 50 で高圧均一化を行った。窒素を通した後、ビニリデンクロリド 5 0 g、フリーラジカル開始剤 1 . 6 g 及び水 1 0 g を加え、混合物を加熱した。その間、温度を 12 時間かけて 20 ~ 50 までゆっくり上昇させた。乳白色の分散液を得た。

20

【0037】

例 8(本発明による)

例 7 を、スチレン(モノマー b) 7 g 及び 3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート(モノマー d) 3 . 5 g も高圧均一化を行う前に混合物に加えて行った。

【0038】

例 1 ~ 8 で得られた分散液はいずれの場合もパディング処理によってポリエステルタフタから作られた材料の処理に用いられた。パディング水溶液中の個々の分散液の濃度は、それぞれの液がフッ素含有量約 1 . 2 g/F/l になるように調整された。さらに、ポリエス 30 テルタフタを処理するに先立って、1 g/l の 6 0 % 濃度の酢酸と 5 g/l の湿潤剤もまたそれぞれの液に加えた。

パディング間、個々のサンプルは自身の質量の約 4 0 - 6 0 % の液体を吸収したが、これらの数字は絞りの後の値に関する。

タフタのサンプルは 4 0 で 8 分乾燥させた後、6 0 で 1 分硬化させた。得られたサンプルについて、いわゆる「スプレイ値」、吸水率(%)、「ビーディング(beading)効果」を測定し、そして EDANA テストをまた行った。

【0039】

1. EDANA テスト

この試験は低分子量のアルコールに対して、繊維材料から作られた繊維製品が有する撥アルコール性についての情報を与える。現在の 8 つの例によるサンプルでは、試験は、論説「標準試験：WSP 80. 8(05)、不織布の撥アルコール性の標準試験法(Standard Test: WSP 80.8 (05), Standard Test Method for Alcohol Repellency of Nonwoven Fabrics)」、「European Disposables and Nonwovens Association」の2005年度版に記載の方法よって行った。この試験法の記載は、「World Wide Strategic Partner: Standard Test Methods for Nonwovens Industry」(著者: INDA 及び EDANA) にある。用いた試験溶液は、様々な混合比でのイソプロパノール / 水混合物であった。試験結果はグレード 0 ~ 1 0 で示し、高いグレードはより効果的にイソプロパノールをはじくことを示す。

40

【0040】

2. 吸水率(%)

測定は「Bundesman: Rain, DIN EN 29865 = ISO 9865」、(1993年11月版)に記載の方法の条件下で、完成した繊維製品サンプルが吸収する水の質量%の量を表した。この結果

50

での高い数値は、吸水率が高いこと、言い換えれば撥水効果が低いことを示す。

【0041】

3. ビーディング効果

この試験はさらにNo 2 (Bundesman DIN ISO) に記載されている方法に従って行った。結果はグレード1～5で示され、グレード5が最も優れており、グレード1が撥水効果が最も低いことを示す。

【0042】

4. スプレイテスト

この試験はAATCC TM 22/ISO 4920 (2005)に記載の方法に従って行った。この方法の原理はサンプルに水を吹き付け、見た目での湿り具合を見ることによる。結果は100を最高の、0を最低の評価として、グレードで示す。

10

【0043】

例1～8のサンプルで測定した結果を以下の表に示す。スプレイテストは3回行い、ビーディングテストの場合は、計3つの値を異なる時点で、従ってそれぞれの場合に、それぞれのサンプルに対する3つのグレードを測定した。

【0044】

【表1】

例	EDANA	吸水率 (質量%)	ビーディング効果 グレード	スプレイ グレード
1	1 - 2	18	5/5/5	100/100/100
2	3 - 4	15	4/4/4	100/100/100
3	3 - 4	6	5/5/5	100/100/100
4	0	31	1/1/1	50/0/0
5	0 - 1	24	1/1/1	80/70/50
6	1	22	1/1/1	70/50/50
7	0	20	1/1/1	70/50/0
8	1 - 2	12	5/5/5	100/100/100

20

【0045】

表から本発明による例1, 2, 3, 8で得られた分散液が、本発明によらない例4～7の分散液より完成したタフタのサンプルにおいてより効果的な撥水 / 撥アルコール性を示すことが明らかとなった。

30

フロントページの続き

(72)発明者 モーアス , ロルフ

ドイツ国、8 6 4 8 6 ボンステッテン、コルンフェルト 2

(72)発明者 アルトナー , ヴィルヘルム

ドイツ国、8 6 5 6 8 モツエンホーフェン、フルールシュトラーセ 3

(72)発明者 レッテンバッハ , イザベラ

ドイツ国、8 6 3 6 8 ゲルシュトーフェン、ライプツィッガーシュトラーセ 9

(72)発明者 シデク , エーデルトラウド

ドイツ国、8 6 1 5 6 ウグスブルク、ヤン - アダムス - シュトラーセ 5 3

審査官 武貞 亜弓

(56)参考文献 特開昭62-179517(JP,A)

国際公開第02/072727(WO,A1)

特開2005-146102(JP,A)

国際公開第02/064696(WO,A1)

国際公開第01/32800(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 08 F 6 / 00 - 2 4 6 / 0 0

C A / R E G I S T R Y (S T N)