

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4006761号
(P4006761)

(45) 発行日 平成19年11月14日(2007.11.14)

(24) 登録日 平成19年9月7日(2007.9.7)

(51) Int. Cl.

F I

CO9K 3/18 (2006.01)
 BO1J 13/00 (2006.01)
 CO8F 220/22 (2006.01)
 CO8F 220/28 (2006.01)
 CO8F 299/00 (2006.01)

CO9K 3/18 102
 BO1J 13/00 A
 CO8F 220/22
 CO8F 220/28
 CO8F 299/00

請求項の数 5 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-517892
 (86) (22) 出願日 平成6年12月22日(1994.12.22)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP1994/002179
 (87) 国際公開番号 W01995/018194
 (87) 国際公開日 平成7年7月6日(1995.7.6)
 審査請求日 平成13年10月31日(2001.10.31)
 (31) 優先権主張番号 特願平5-351038
 (32) 優先日 平成5年12月29日(1993.12.29)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者
 ダイキン工業株式会社
 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
 (74) 代理人
 弁理士 青山 稔
 (74) 代理人
 弁理士 柴田 康夫
 (72) 発明者 久保 元伸
 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
 (72) 発明者 森田 正道
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水中フッ素系オイル型エマルジョンおよび表面処理剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

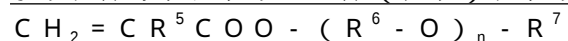
分子中にフッ素系セグメントと親水性セグメントを有するグラフト共重合体またはブロック共重合体からなる高分子型界面活性剤を用いてフッ素系オイルと水を乳化して得られる水中フッ素系オイル型エマルジョンを含んでなる表面処理剤組成物であって、
 高分子型界面活性剤の親水性セグメントがポリアルキレングリコール(メタ)アクリレートと重合したポリマー鎖である表面処理剤組成物。

【請求項2】

高分子型界面活性剤のフッ素系セグメントが、ポリフルオロアルキル基、ポリフルオロアルケニル基およびパーフルオロポリエーテル基からなる群より選択された少なくとも1種の含フッ素基を有するフッ素系単量体を重合したポリマー鎖またはパーフルオロポリエーテル基からなる請求項1記載の表面処理剤組成物。

【請求項3】

ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレートが、



[式中、 R^5 および R^7 は水素またはメチル基、 R^6 は炭素数2～6のアルキレン基、 n は3～50の整数を表す。]

で示される化合物である請求項1または2に記載の表面処理剤組成物。

【請求項4】

請求項1～3のいずれかに記載の表面処理剤組成物で処理された繊維。

【請求項 5】

分子中にフッ素系セグメントと親水性セグメントを有するグラフト共重合体またはブロック共重合体からなる高分子型界面活性剤を用いてフッ素系オイルと水を乳化して得られる水中フッ素系オイル型エマルジョンであって、

高分子型界面活性剤の親水性セグメントが、ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートを重合したポリマー鎖である水中フッ素系オイル型エマルジョン。

【発明の詳細な説明】

産業上の利用分野

本発明は、高分子型界面活性剤を用いた水中フッ素系オイル型エマルジョン、および該エマルジョンを必須成分とする水中フッ素系オイル型表面処理剤組成物に関する。本発明の表面処理剤組成物は、繊維処理剤として特に好適に利用し得るものである。

10

従来の技術

パーフルオロポリエーテル、ポリクロロトリフルオロエチレン、フルオロカーボンなどのフッ素系オイルは良好な風合いと高度な撥水撥油性を有するためにフロン系溶剤に溶解して繊維処理剤としてよく用いられている。

しかし、近年、火災や環境汚染の観点から溶剤を水に置き換えることが多くなっており、フッ素系オイルも水に分散させてフッ素系オイルエマルジョンとする技術が望まれている。例えば、特公昭 63 - 45616 号公報において、フッ素系界面活性剤、炭化水素系界面活性剤、親水性溶媒を必須成分としてパーフルオロポリエーテルを水に分散させることが提案されている。しかし、この提案にはエマルジョンの安定性の点で問題があった。

20

発明の要旨

本発明の 1 つの目的は、フッ素系オイルと水とを乳化して得られる安定性に優れた水中フッ素系オイル型エマルジョンを必須成分とする表面処理剤組成物を提供することにある。本発明の別の目的は、初期撥水撥油性、撥水撥油性の耐摩耗性と風合いに優れた繊維処理剤として利用し得る表面処理剤組成物を提供することにある。

本発明は、分子中にフッ素系セグメントと親水性セグメントを有するグラフト共重合体またはブロック共重合体からなる高分子型界面活性剤を用いてフッ素系オイルと水を乳化して得られる水中フッ素系オイル型エマルジョンを提供する。

さらに本発明は、該エマルジョンを含んでなる表面処理剤組成物を提供する。

発明の詳細な説明

30

本発明に係る高分子型界面活性剤におけるフッ素系セグメントは、ポリフルオロアルキル基、ポリフルオロアルケニル基およびパーフルオロポリエーテル基からなる群より選択された少なくとも 1 種の含フッ素基を有するフッ素系単量体を重合したポリマー鎖またはパーフルオロポリエーテル基からなることが好ましい。

また、親水性セグメントは、ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートを重合したポリマー鎖またはポリアルキレンオキシド基からなることが好ましい。

グラフト共重合体はフッ素系単量体とポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートを重合することにより調製できる。ブロック共重合体は、フッ素系単量体またはパーフルオロポリエーテル基とポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートまたはアルキレンオキシドを重合することにより調製できる。

40

フッ素系セグメントと親水性セグメントとの重量比は、通常、5 / 95 ~ 95 / 5、好ましくは 20 / 80 ~ 80 / 20 である。

グラフト共重合体において、フッ素系セグメントはフッ素系単量体の重合体によって構成され、親水性セグメントはポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートの重合体によって構成される。

グラフト共重合体において、フッ素系セグメントが主鎖を構成し、親水性セグメントが側鎖を構成することが好ましい。

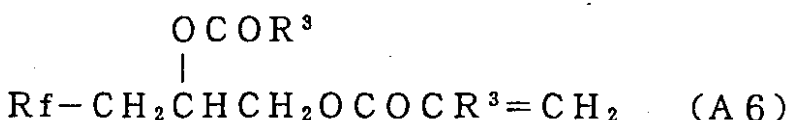
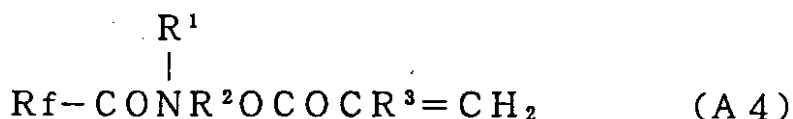
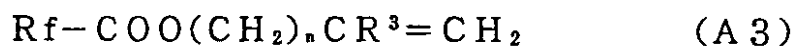
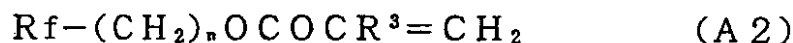
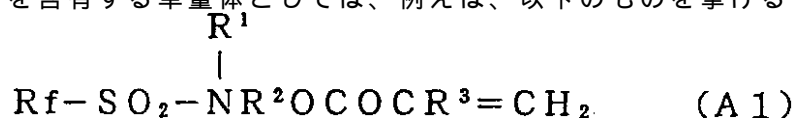
グラフト共重合体を重合するために、フッ素系単量体とポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートを用いる。重合は溶液重合であることが好ましい。重合のための溶媒は、例えば、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ジブロピレングリコール、ジプロ

50

ピレングリコールモノメチルエーテルなどである。

フッ素系単量体はポリフルオロアルキル基、ポリフルオロアルケニル基、パーフルオロポリエーテル基の少なくとも１種を含有する単量体である。

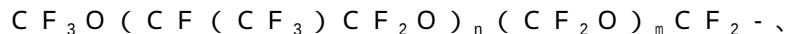
ポリフルオロアルキル基、ポリフルオロアルケニル基またはパーフルオロポリエーテル基を含有する単量体としては、例えば、以下のものを挙げることができる。



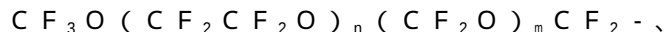
[式中、Rfは炭素数３～２１のポリフルオロアルキル基またはポリフルオロアルケニル基、または、数平均分子量（¹⁹F-NMRにより測定）５００～５，０００のパーフルオロポリエーテル基、R¹は水素または炭素数１～１０のアルキル基、R²は炭素数１～１０のアルキレン基、R³は水素またはメチル基、Arは置換基を有することもあるアリーレン基、nは１～１０の整数を表わす。パーフルオロポリエーテル基は、



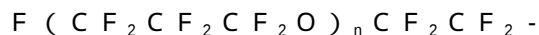
[式中、n = ３～３０の整数である。]



[式中、n = ２～３０、m = ３～７０の整数である。]



[式中、n = ２～４０、m = ４～７０の整数である。]



[式中、n = ３～３０の整数である。]

で示される基である。]

で示される（メタ）アクリレート。

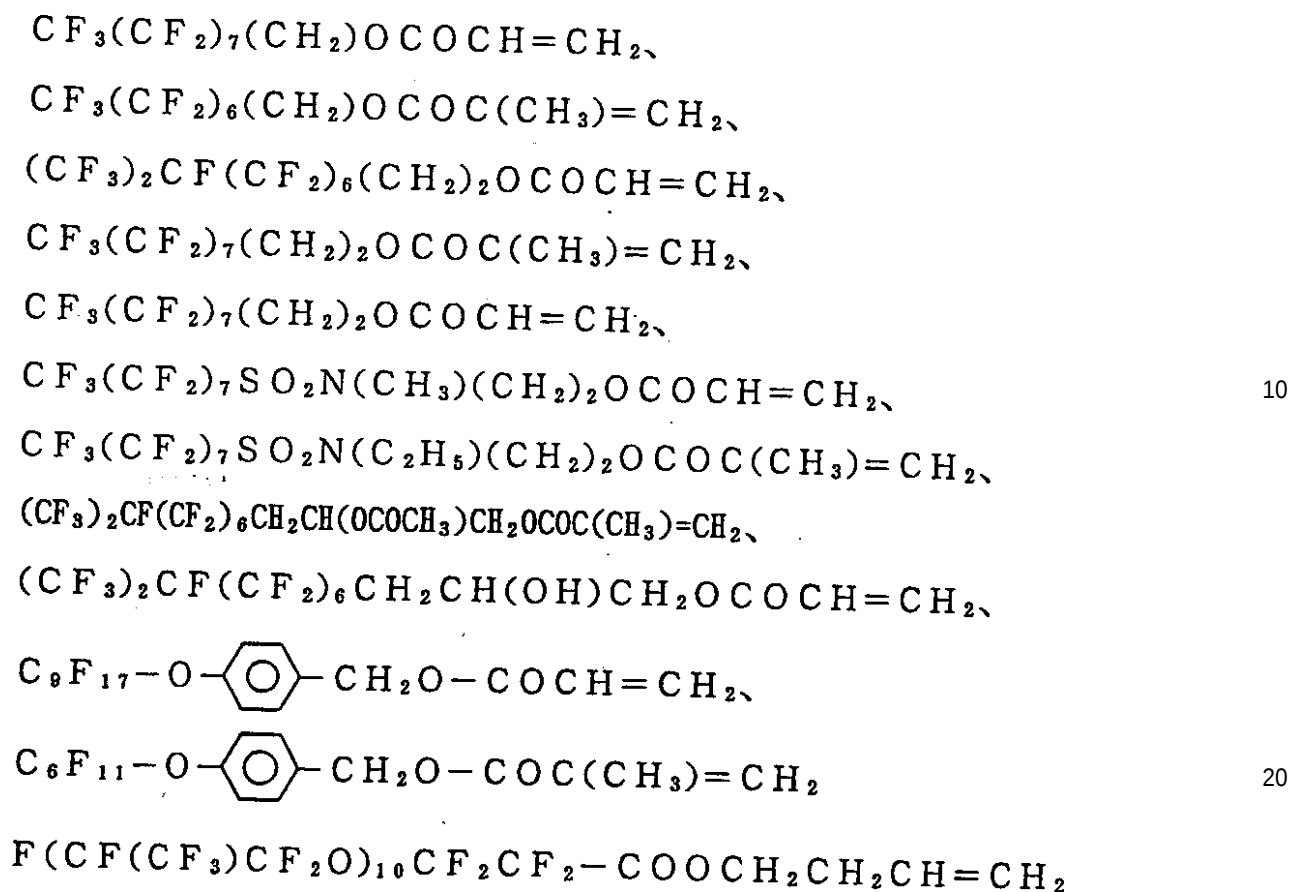
さらに具体的には、

10

20

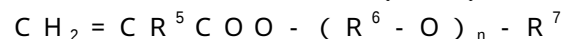
30

40



が挙げられる。

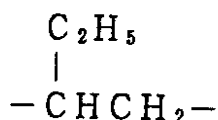
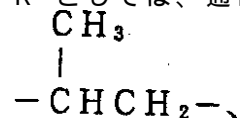
ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレートは、例えば、



[式中、 R^5 および R^7 は水素またはメチル基、 R^6 は炭素数2～6のアルキレン基、 n は3～50の整数を表す。]

で示される化合物である。

R^6 としては、通常 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ が好適であるが、



などであっても良い。本発明においては、 R^6 が $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ であるポリエチレングリコールアクリレートまたはメタクリレートが特に好ましく用いられ得る。また、 n は3～50の整数から選ばれるが、通常は n が9～25の整数から選ばれる場合に特に良好な結果が得られる。勿論、 R^6 の種類や n の異なる二種以上の混合物の形態であってもよい。ブロック共重合体において、フッ素系セグメントはフッ素系単量体の重合体またはパーフルオロポリエーテル基によって構成され、親水性セグメントはポリアルキレングリコール(メタ)アクリレートの重合体またはポリアルキレンオキシド基によって構成される。ブロック共重合体においてフッ素系セグメント(Fセグメント)と親水性セグメント(Hセグメント)の並び方はFH、FHF、HFF、FHFHF、HFFHFHなどが挙げられるが、エマルションの安定性の点で、FH、FHF、HFFが好ましい。

フッ素系セグメントがフッ素単量体の重合体からなるブロック共重合体を合成する場合、フッ素系単量体はグラフト共重合体と同じものを用いる。以下に本発明において用いられるブロック共重合体の代表的な合成方法を示す。特公昭52-43955号公報(米国特

10

20

30

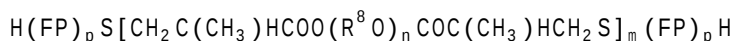
40

50

許第3, 574, 791号に対応。この開示内容を本明細書において組み込む。)に示されているFHF型ブロック共重合体の合成方法によると、フッ素系単量体と下記に示すポリエチレングリコールジメタクリレート-H₂Sプレポリマー:



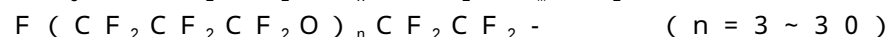
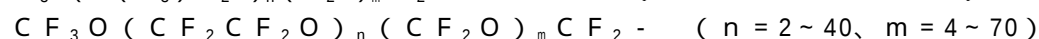
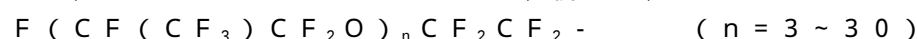
(R⁸は炭素数2~6のアルキレン基、n=3~50、m=1~100)を溶液重合することにより、FHF型ブロック共重合体:



[R⁸は上記と同意義、FPはフッ素系単量体、pは2以上の数]

が得られる。また、J. Wangら[ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス(J. Polymer Sci.), Part A, 30, 2251(1992)](この開示内容を本明細書において組み込む。)の方法を修正した方法によると、フッ素系単量体とエチレンオキシドを、開始剤にジフェニルメチルカリウムを用いてリビングアニオン重合すると、FH型のブロック共重合体を得られる。

また、フッ素系セグメントがパーフルオロポリエーテル基から成るブロック共重合体において、パーフルオロポリエーテル基は、例えば、



などである。本発明に用いるのに好適なパーフルオロポリエーテル基の重量平均分子量(¹⁹F-NMRにより測定)は、500~5,000である。

このブロック共重合体の合成方法としては、パーフルオロポリエーテルの片末端がヨウ素のものにポリアルキレン(メタ)アクリレートを重合させるヨウ素移動重合法[高分子論文集, 49(10), 765(1992)][M. Oka and M. Tatamoto, "Contemporary Topics in Polymer Science", Vol. 4, Plenum Press, New York, N.Y. (1984) p. 763(この開示内容を本明細書において組み込む。)]、開始剤(例えば、パーフルオロ-オキサ-アルカノイルパーオキシド)の存在下でアルキレン(メタ)アクリレートを重合させポリアルキレン(メタ)アクリレート鎖の両末端にパーフルオロポリエーテル基を導入する方法などが挙げられる。

親水性セグメントがポリアルキレングリコール(メタ)アクリレートの重合体からなるブロック共重合体を合成する場合、ポリアルキルグリコール(メタ)アクリレートはグラフト共重合体と同じものを用いる。

また、親水性セグメントがポリアルキレンオキシド基からなるブロック共重合体において、アルキレンオキシド基は例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシドなどである。

グラフト共重合体、ブロック共重合体を重合するための構成モノマーとしては、上述のフッ素系単量体、パーフルオロポリエーテル、ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレートおよびアルキレンオキシド以外に、他の単量体を含有してもよい。他の単量体としては例えば、アルキル(メタ)アクリレート、エチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、アクリロニトリル、スチレン、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、ビニルアルキルエーテル、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、グリシジル(メタ)アクリレートなどのビニル性モノマーが例示される。他の単量体の量は、グラフト共重合体またはブロック共重合体の重量の50重量%以下である。50重量%を越えるとエマルションの安定性が悪くなる傾向がある。

グラフト共重合体およびブロック共重合体の分子量は1,000~400,000であり、特に10,000~200,000のものが好ましい。

本発明に係る高分子型界面活性剤は、共重合体中のフッ素系セグメントと親水性セグメントがブロック化されているため、各セグメントの役割が明確になるため好ましいものである。具体的には、ブロック化された親水性セグメントがフッ素系オイル粒子間に強力な立体障害力を発生させて粒子の凝集を防止すると考えられる。また、界面への吸着量が増大

10

20

30

40

50

することにより、界面膜強度が増大し、粒子の合一を防止するものと考えられる。さらに、ブロックまたはグラフト共重合体はランダムポリマーよりも少量で安定な水中フッ素系オイルエマルジョンを調製することが可能である。

本発明に係るエマルジョンは、高分子型界面活性剤、フッ素オイルおよび水によって構成される。

エマルジョンにおける水とフッ素系オイルの重量比は通常 95 / 5 ~ 50 / 50 であり、好ましくは 80 / 20 ~ 50 / 50 の範囲で用いられる。高分子型界面活性剤の量は、フッ素系オイル 100 重量部に対して、通常 0.1 ~ 20 重量部である。

なお、本発明の高分子型界面活性剤は、その割合をふやすと汚れ離脱性を発揮する。汚れ離脱性を必要とする用途に使用する場合には、高分子型界面活性剤の量は、フッ素系オイル 100 重量部に対して、通常 900 重量部までの範囲で、特に 200 ~ 900 重量部、より好ましくは 500 ~ 900 重量部の範囲で配合すればよい。

フッ素系オイルは常温で液体であり、例えばフルオロカーボン、パーフルオロポリエーテル、三フッ化塩化エチレンのオリゴマーなどが挙げられる。

フルオロカーボンとしてはパーフルオロデカリン、パーフルオロメチルデカリン、パーフルオロトリブチルアミン、パーフルオロプロピルアミン、パーフルオロヘキサン、パーフルオロオクタンなどが挙げられる。

パーフルオロポリエーテルとしては、例えば、

$F(CF(CF_3)CF_2O)_nCF_2CF_3$ デュボン社製 Krytox

$CF_3O(CF(CF_3)CF_2O)_n(CF_2O)_mCF_3$ モンテフルオス社製 Fomblin Y

$CF_3O(CF_2CF_2O)_n(CF_2O)_mCF_3$ モンテフルオス社製 Fomblin Z

$F(CF_2CF_2CF_2O)_nCF_2CF_3$ ダイキン工業社製 デムナム

などの市販品が挙げられる。本発明に用いるのに好適なパーフルオロポリエーテルの数平均分子量 (^{19}F -NMR により測定) は 1,000 ~ 10,000 の範囲であることが好ましい。

三フッ化塩化エチレンのオリゴマーとしては、例えば、

$Cl(CF_2CFCl)_nCl$ ダイキン工業社製 ダイフロイル

が挙げられる。本発明に用いるのに好適な三フッ化塩化エチレンのオリゴマーの数平均分子量 (^{19}F -NMR により測定) は 500 ~ 15,000 の範囲であることが好ましい。

フッ素オイルは、末端に官能基を持つものであってもよい。フッ素オイルの官能基は、例えば水酸基、カルボキシル基、アミノ基、エステル基、アミド基などである。

エマルジョンの調製は、グラフト共重合体またはブロック共重合体を水に溶解後、フッ素系オイルを加えて通常のコロイドミル、超音波ホモジナイザー、高圧ホモジナイザーなどで乳化する方法で行うことができる。超音波ホモジナイザー、高圧ホモジナイザーなどの破砕エネルギーの強力な乳化装置を用いると、良好なフッ素系オイルエマルジョンが容易に得られる。

本発明の表面処理剤組成物は、そのまま表面処理剤として用いてよく、あるいは他の表面処理剤 (例えば、エマルジョン型撥水剤などの撥剤) と混合して用いることができる。エマルジョン型撥剤は、撥水撥油性成分 (例えば、撥水撥油性フッ素含有共重合体) および、水、水溶性有機溶剤からなる。撥水撥油性フッ素含有共重合体は、例えばポリフルオロアルキル (メタ) アクリレート / アルキル (メタ) アクリレート共重合体や、必要に応じてこれに架橋性重合性化合物を加えたものなどである。水溶性有機溶剤は、例えば、アセトン、エタノール、メタノール、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モノメチルエーテルなどである。表面処理剤組成物のフッ素系オイルと、エマルジョン型撥剤中の撥水撥油性成分の重量比は、10 : 90 ~ 90 : 10 の範囲であることが好ましい。

本発明の表面処理剤組成物を繊維処理剤として用いる場合、浸漬塗布などのような被覆加工の既知の方法により、被処理物の表面に付着させることができる。また、必要なら適当な架橋剤と共に適用し、キュアリングを行ってもよい。さらに、本発明の繊維処理剤は水で希釈して単独で使用してもよいし、防虫剤、帯電防止剤、難燃剤、染料定着剤、防シワ

10

20

30

40

50

剤などの他の薬剤と併用することももちろん可能である。

本発明の繊維処理剤で処理される繊維は、綿、麻、羊毛、絹などの動植物性天然繊維、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、ポリプロピレンなどの合成繊維、レーヨン、アセテートなどの半合成繊維、あるいはこれらの混合繊維が挙げられる。処理される繊維の形態は、繊維そのものであってもよいし、糸および布などの繊維製品であってもよい。

さらに、本発明の表面処理剤組成物は、繊維処理剤以外の用途として、フッ素系オイルを有する物性を利用して、金型離型剤、潤滑剤、防汚剤、防曇剤、塗料添加剤、インキ添加剤、紙加工剤、サイズ剤、樹脂付着防止剤、オイルバリアー、アンチブロッキング剤、化粧料、つや出し剤などにも用いることも可能である。

10

発明の好ましい態様

以下に、実施例を示して本発明を具体的に説明するが、実施例が本発明を限定するものではない。

撥水性、撥油性については、次のような尺度で示してある。即ち、撥水性は J I S - L - 1 0 0 5 のスプレー法による撥水性ナンバー（表 1 参照）をもって表し、撥油性は、A A T C C - T M - 1 1 8 - 1 9 6 6 に示された試験溶液（表 2 参照）を試料布の上、2ヶ所に数滴（径約 4 mm）置き、30秒後の浸漬状態により判別した。なお、撥水性ナンバー、撥油性ナンバーに、+、- 印をつけたものは、それぞれの性能がわずかに良好なもの、不良なものを示す。

また、汚れ離脱性（S R 性）の試験は次のように行った。

20

水平に敷いた吸取り紙の上に試験布を広げ、ダーティーモーターオイル（S A E 2 0 W - 4 0、小型乗用車にて 4 0 0 0 k g 走行後排出したもの）を 5 滴滴下し、その上にポリエチレンシートをかけて、2 kg 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はずし、余分のオイルを拭き取り室温で 1 時間放置した後、電気洗濯機で試験布とバラスト布で 1 kg にし、洗剤（ブルーダイヤ：商品名、花王製）60 g、浴量 3.5 l、50、10 分間処理し、すすぎ、風乾する。乾燥した試験布は残存シミの状態を判定標準写真板と比較し、該当する判定級（第 3 表参照）を以て表す。なお判定標準写真板は A A T C C Test Method 1 3 0 - 1 9 7 0 のものを使用した。

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	表裏両面が完全に湿潤を示すもの

30

40

表2

撥油性	試 験 溶 液	表面張力 dyn/cm 25℃
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部 Nujol 65部の混合溶液	29.6
1	Nujol	31.2
0	1に及ばないもの	—

10

表3

判定級	判 定 標 準
-----	---------

20

1	著しくシミが残っているもの
2	相当にシミが残っているもの
3	僅かにシミが残っているもの
4	シミが目立たないもの
5	シミが残らないもの

まず、界面活性剤がグラフト共重合体のときの製造例および実施例を示す。

製造例1 (フッ素系単量体がポリフルオロアルキル基含有単量体であるグラフト共重合体の製造)

30

還流冷却管、窒素導入管、温度計、攪拌装置を備えた四つ口フラスコ中に $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CF}_2\text{CF}_3$ (FA、 $n=3, 4, 5$ の化合物の重量比5:3:1) 25g、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ (ブレンマーPE-350、日本油脂製、 $n=7\sim9$) 65g、イソプロパノール400g、n-ラウリルメルカプタン0.1gを入れ、60℃に加熱後、30分間窒素気流下で攪拌した。これにアゾビスイソブチルアミジン酸塩1gを添加し、6時間攪拌して、共重合反応を行った。得られたグラフト共重合体はガスクロマトグラフィーの分析で99%以上重合したことが確認され、ポリマー濃度は18重量%であった。得られたグラフト共重合体の分子量をGPCで測定すると、重量平均分子量は20,000であった(ポリスチレン換算)。グラフト共重合体において、FAの重合体の主鎖を、ブレンマーPE-350の重合体が側鎖を形成していた。

40

製造例2 (フッ素系単量体がパーフルオロポリエーテル基含有単量体であるグラフト共重合体の製造)

製造例1のFAを $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{OCO}-\text{CF}(\text{CF}_3)(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ に置き換えて同様に反応させた。得られたグラフト共重合体はガスクロマトグラフィーの分析で99%以上重合したことが確認され、ポリマー濃度は18重量%であった。得られたグラフト共重合体の分子量をGPCで測定すると、重量平均分子量は30,000であった(ポリスチレン換算)。

実施例1および2

50

水 425.3 g、デムナム S-20 (ダイキン工業社製パーフルオロポリエール、分子量 2,500) 108 g、製造例 1 (実施例 1) および製造例 2 (実施例 2) のグラフト共重合体溶液 66.7 g (ポリマー 12 g) を超音波ホモジナイザーで 5 分間処理し、エマルションを得た。エマルションの安定性を表 4 に示す。

実施例 3

水 97.3 g、デムナム S-20 (ダイキン工業社製パーフルオロポリエール、分子量 2,500) 36 g、製造例 1 のグラフト共重合体溶液 466.7 g (ポリマー 84 g) を超音波ホモジナイザーで 5 分間処理し、エマルションを得た。エマルションの安定性を表 4 に示す。

比較例 1

実施例 1 と同様にして、グラフト共重合体をポリオキシエチレン (20) オクチルフェニルエーテル (HS-220、日本油脂製) に置き換えて、エマルションを得た。エマルションの安定性を表 4 に示す。

表 4

実施例	1	2	3	比較例 1
界面活性剤	製造例 1	製造例 2	製造例 1	HS-220
界面活性剤/デムナム	1/9	1/9	7/3	1/9
S-20 重量比				
乳化直後	◎	◎	◎	△
40℃1ヶ月後	◎	◎	◎	××

エマルションの状態 ◎:非常に良好、○:良好、△:普通、
×:少し分離、××:完全に分離

実施例 4

実施例 1、2、比較例 1 のエマルションの所定量を下記のエマルション型撥剤の希釈液 500 g (固形分 0.1 重量%) に加えた。この樹脂液にポリエステル 65%、綿 35% の混紡布を浸漬し、マングルで絞り、80 で 3 分間予備乾燥を行った後、さらに 150 で 3 分間熱処理を行い、撥水性、撥油性、風合い (官能評価) の試験に供した。結果を表 5 に示す。

エマルション型撥剤

ステアリルアクリレート (StA) 40 g、FA 60 g、イオン交換水 17.5 g、n-ラウリルメルカプタン 0.1 g、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム 1 g、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル 2 g の混合物を 60 に加熱後、高圧ホモジナイザーを用いて乳化し、得られた乳化液を還流冷却管、窒素導入管、温度計、攪拌装置を備えた四つ口フラスコに入れ、窒素気流下に約 1 時間 60 に保ち、十分攪拌した後、アゾビスイソブチルアミジン二酢酸塩 0.5 g と水 5 g の水溶液を添加して重合を開始した。60 で 3 時間加熱攪拌してラテックス状の StA/FA 共重合体を得た。ガスクロマトグラフィーの分析で 99% 以上重合したことが確認され、ポリマー濃度は 35 重量% であった。

表5

エマルジョン	実施例 1		実施例 2		比較例 1	
界面活性剤	製造例 1		製造例 2		HS-220	
エマルジョン量(g)	撥水/撥油	風合い	撥水/撥油	風合い	撥水/撥油	風合い
0	50/0	やや硬い	50/0	やや硬い	50/0	やや硬い
10	90+/6	柔軟	80+/4	柔軟	70/1	柔軟
20	100/7	柔軟	90/5	柔軟	70+/2	柔軟
30	100+/8	柔軟	90+/6	柔軟	80/3	柔軟

10

実施例 5

実施例 4 のエマルジョン型撥剤希釈液（固形分 1 重量％）にナイロン（タフタ）布を浸漬し、110 で 3 分間乾燥後、160 で 3 分間キュアした。一方、実施例 1 のエマルジョンを固形分が 1 重量％となるように希釈し、この希釈液で先の撥剤処理布をさらに浸漬、風乾、110 3 分間キュアで処理した。上記の 2 段処理で得られた処理布の初期の撥水撥油性、摩耗後の撥水撥油性を評価した。なお、摩耗は平面摩耗試験機（山口科学産業）を用いて、処理布と水で濡らした摩耗用白綿布とを 2.5 kg の荷重で所定の回数摩耗した（1 往復を 1 回とする。速度：1 往復/秒）。結果を表 6 に示す。

20

表6

	撥水性/撥油性			
摩耗回数	0	10	50	100
エマルジョン型撥剤処理のみ	70+/3	70/2	50/1	0/0
エマルジョン型撥剤と パーフルオロポリエーテル エマルジョンの 2 段処理	80+/4	80/4	70+/3	70/2

30

実施例 6

実施例 1 [界面活性剤（製造例 1）/ デムナム S - 20 重量比 = 1 / 9] および実施例 3 [界面活性剤（製造例 1）/ デムナム S - 20 重量比 = 7 / 3] のエマルジョン 100 g（固形分 20 重量％）を水で 20 倍に希釈した。このエマルジョン希釈液にポリエステル 65％、綿 35％の混紡布を浸漬し、マングルで絞り、80 で 3 分間予備乾燥を行った後、さらに 150 で 3 分間熱処理を行い、撥水性、撥油性、風合い（官能評価）、汚れ離脱性（SR 性）の試験に供した。結果を表 7 に示す。

表7

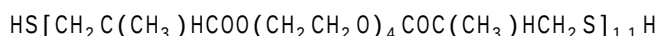
界面活性剤/デムナムS-20重量比	撥水性/撥油性	風合い	SR性
1/9	60/2	柔軟	3
7/3	90+/5	柔軟	5

40

次に界面活性剤がブロック共重合体のときの製造例、実施例を示す。

製造例 3（フッ素系単量体がポリフルオロアルキル基含有単量体であるブロック共重合体の製造）

還流冷却管、窒素導入管、温度計、攪拌装置を備えた四つ口フラスコ中に FA 2.5 g、ポリエチレングリコールメタクリレート-H₂S プレポリマー：



50

2.5 g、メチルイソブチルケトン 15 g、t-ブチルヒドロ過酸化物 0.0075 g を入れ、75 に加熱後、窒素下で 17 時間攪拌して重合を行った。得られたブロック共重合体はガスクロマトグラフィーの分析で 99% 以上重合したことが確認された。ブロック共重合体はヘキサンで沈殿、洗浄後に界面活性剤として用いた。得られたブロック共重合体の分子量を GPC で測定すると、重量平均分子量は 15,000 であった（ポリスチレン換算）。ブロック共重合体は、FHF 型（F：FA の重合体によって形成されたブロック、H：ポリエチレングリコールジメタクリレート-H₂S プレポリマーであった。

製造例 4（フッ素系単量体がパーフルオロポリエーテル基含有単量体であるブロック共重合体の製造）

製造例 3 の FA を $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{OCO-CF}(\text{CF}_3)(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ に置き換えて同様に反応させた。得られたブロック共重合体はガスクロマトグラフィーの分析で 99% 以上重合したことが確認された。ブロック共重合体はヘキサンで沈殿、洗浄後に界面活性剤として用いた。得られたグラフト共重合体の分子量を GPC で測定すると、重量平均分子量は 25,000 であった（ポリスチレン換算）。

実施例 7 および 8

水 480 g、デムナム S-20（ダイキン工業社製パーフルオロポリエーテル、分子量 2,500）108 g、製造例 3 および 4 のブロック共重合体 12 g を超音波ホモジナイザーで 5 分間処理し、エマルションを得た。

比較例 2

実施例 7 においてブロック共重合体をポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート（LT-221、日本油脂製）に置き換えて同様に乳化し、乳化後の安定性を評価した。結果を表 8 に示す。

表 8

	実施例 7	実施例 8	比較例 2
界面活性剤	製造例 3	製造例 4	LT-221
界面活性剤／ デムナム S-20 重量比	1／9	1／9	1／9
乳化直後	◎	◎	××
40℃1 カ月後	◎	◎	××

エマルションの状態 ◎:非常に良好、○:良好、△:普通、

×:少し分離、××:完全に分離

実施例 9

製造例 3 および 4 の界面活性剤ならびに LT-221（比較例 2 のもの）を用いて調製したエマルションの所定量を実施例 4 と同じエマルション型撥剤の希釈液 500 g（固形分 0.1 重量%）に加えた。この樹脂液にポリエステル 65%、綿 35% の混紡布を浸漬し、マングルで絞り、80 で 3 分間予備乾燥を行った後、さらに 150 で 3 分間熱処理を行い、撥水性、撥油性、風合い（官能評価）に供した。結果を表 9 に示す。

表 9

エマルジョン	実施例 7		実施例 8		比較例 2	
界面活性剤	製造例 3		製造例 4		L T-2 2 1	
エマルジョン量 (g)	撥水/撥油	風合い	撥水/撥油	風合い	撥水/撥油	風合い
0	50+/10	PP硬い	50+/10	PP硬い	50+/0	PP硬い
1 0	90/6	柔軟	80/4	柔軟	70/0	柔軟
2 0	90/7	柔軟	90/4	柔軟	70+/2	柔軟
3 0	100+/8	柔軟	90+/6	柔軟	80/3	柔軟

発明の効果

本発明の表面処理剤組成物は、安定性の非常に良好なエマルジョンから形成され、繊維処理剤として使用した場合に、初期撥水撥油性および撥水撥油性の耐久性（耐摩耗性）にすぐれ、良好な風合いを与え、耐汚染性（洗濯時における汚れ脱離性）の点においても極めて有効である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

C 0 8 L 57/00 (2006.01)

C 0 8 L 57/00

C 0 8 L 71/02 (2006.01)

C 0 8 L 71/02

D 0 6 M 13/02 (2006.01)

C 0 9 K 3/18 1 0 3

D 0 6 M 15/277 (2006.01)

D 0 6 M 13/02

D 0 6 M 15/277

(72)発明者 上杉 憲正

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

審査官 中島 庸子

(56)参考文献 特開昭 6 0 - 0 3 4 7 3 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C09K 3/18

C08F

C08L

D06M