



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I568754 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：102127470

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 31 日

(51)Int. Cl. : C08F220/24 (2006.01)

C08F214/06 (2006.01)

C09K3/18 (2006.01)

D06M15/277 (2006.01)

D06M15/248 (2006.01)

(30)優先權：2012/08/01 日本

2012-171133

(71)申請人：旭硝子股份有限公司 (日本) ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED (JP)

日本

(72)發明人：島田三奈子 SHIMADA, MINAKO (JP)；大森勇一 OOMORI, YUUICHI (JP)

(74)代理人：憚軼群；陳文郎

(56)參考文獻：

CN 101809112A

審查人員：楊薪傳

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 48 頁

(54)名稱

撥水撥油劑組成物及物品

(57)摘要

可製得一種具有撥水撥油處理面及透濕防水膜之多孔質基材，該多孔質基材的撥水撥油性及洗滌耐久性良好，已抑制用以形成透濕防水膜之塗佈液的滲透且已抑制透濕防水膜之剝離。

一種撥水撥油劑組成物，含有：共聚物(A)，具有以具碳數在 6 以下之 R^F 基的單體為主體之單元 60~95 質量%及以氯化亞乙烯為主體之單元 5~40 質量%；共聚物(B)，具有以鹵化烯烴為主體之單元 50~95 質量%及以具有可交聯之官能基的單體為主體之單元 5~50 質量%；及介質(C)；共聚物(A)之比率為 70~90 質量%，共聚物(B)之比率為 10~30 質量%。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序,請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

撥水撥油劑組成物及物品

【技術領域】

發明領域

[0001]本發明係有關於一種撥水撥油劑組成物及藉由該撥水撥油劑組成物處理表面之物品。

【先前技術】

發明背景

[0002]作為對布帛等基材表面賦予撥水撥油性之方法，周知有使用撥水撥油劑組成物來處理基材之方法，該撥水撥油劑組成物係由使下述共聚物分散於水性介質而成之乳液所構成，該共聚物具有以具碳數在8以上之多氟烷基(以下將多氟烷基表記為 R^f 基)的單體為主體之單元。

但，最近EPA(美國環境保護署)指出一點，具有碳數在7以上的全氟烷基(以下將全氟烷基表記為 R^F 基)之化合物有在環境、生物體中分解而蓄積分解生成物之虞，亦即環境負荷高。所以，要求使用具有下述共聚物之撥水撥油劑組成物：具有以具碳數在6以下之 R^F 基的單體為主體之單元且不具有以具碳數在7以上之 R^F 基的單體為主體之單元的共聚物。

[0003]就含有上述共聚物之撥水撥油劑組成物而言，例如下述(1)、(2)之撥水撥油劑組成物之提議。

(1)專利文獻1：一種撥水撥油劑組成物，含有下述共聚物及介質，該共聚物係具有以下述單體(a)為主體之單元、以下述單體(b)為主體之單元及以下述單體(c)為主體之單元；且，以單體(b)為主體之單元及以單體(c)為主體之單元的莫耳比((b)/(c))在1以上。

單體(a)：具有碳數在6以下之 R^F 基的單體；

單體(b)：氯乙烯；

單體(c)：不具 R^F 基且具有可交聯之官能基的乙烯基醚。

[0004](2)專利文獻2：一種撥水撥油劑組成物，含有下述共聚物及介質，該共聚物係具有以下述單體(α)為主體之單元、以下述單體(β)為主體之單元及必要時具有之以下述單體(γ)為主體之單元，且質量平均分子量在40000以上。

單體(α)：具有碳數在6以下之 R^F 基的單體；

單體(β)：氯化亞乙烯；

單體(γ)：不具 R^F 基且具有可交聯之官能基的單體。

[0005]由表面經過(1)、(2)之撥水撥油劑組成物處理的布帛等所構成之纖維製品，被認為洗滌後未經強制加熱即乾燥後的撥水性(以下表記為洗滌耐久性)良好。

[0006]另外，專利文獻3之表面業經撥水撥油劑組成物處理的物品(運動服等纖維製品)中，則在背面設置透濕防水膜，以賦予釋放從身體發汗而來的水蒸氣之功能及防止雨水侵入之功能。作為具有該透濕防水膜之布帛的製造方法，周知有積層法及塗佈法。

積層法係將多孔質聚氟乙烯膜或微孔質聚胺甲酸酯樹

脂膜透過接著性成分等黏合至經撥水撥油劑組成物處理之布帛的背面側之方法。塗佈法係將含有聚胺甲酸酯樹脂或丙烯酸樹脂等之塗佈液塗佈至經撥水撥油劑組成物處理之布帛的背面側之方法。在該布帛則要求經黏合或塗佈的樹脂膜不會輕易地剝落。

此外，作為塗佈液中所含之介質，在塗佈後藉由乾燥形成樹脂膜之乾式塗佈的情況下係使用甲基乙基酮、乙酸乙酯、甲苯、異丙醇等揮發性高的溶媒。另一方面，藉由在水中使其凝固而形成樹脂膜之濕式塗佈法的情況下係使用N,N-二甲基甲醯胺(以下表記為DMF)等極性有機溶媒。

先前技術文獻

專利文獻

[0007] 專利文獻1：國際公開第2010/047258號

專利文獻2：國際公開第2010/123042號

專利文獻3：特開平07-229070號公報

【發明內容】

發明概要

發明欲解決之課題

[0008] 但，若為了在經(1)之撥水撥油劑組成物處理的布帛背面形成透濕防水膜而塗佈塗佈液，塗佈液會滲透至布帛之表面側而在布帛之表面側亦形成樹脂膜，進而損及物品之設計性。

另一方面，若為了在表面經(2)之撥水撥油劑組成物處理的布帛背面形成透濕防水膜而塗佈塗佈液，可抑制塗佈

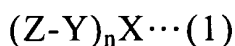
液滲透至布帛之表面側。但，有表面經(2)之撥水撥油劑組成物處理的布帛與透濕防水膜之密著性不夠充分，且透濕防水膜易於剝離之問題。

[0009]本發明目的在於提供一種撥水撥油劑組成物及一種業經該撥水撥油劑組成物處理布帛等多孔質基材之表面的物品，前述撥水撥油劑組成物可獲得撥水撥油性及洗滌耐久性良好、已抑制用以形成透濕防水膜的塗佈液之滲透且已抑制透濕防水膜之剝離的物品，而且環境負荷低。用以解決課題之手段

[0010]本發明之撥水撥油劑組成物含有：共聚物(A)，具有以下述單體(a1)為主體之單元60～95質量%及以下述單體(a2)為主體之單元5～40質量%；共聚物(B)，具有以下述單體(b1)為主體之單元50～95質量%及以下述單體(b2)為主體之單元5～50質量%；及介質(C)；其特徵在於：

前述共聚物(A)及前述共聚物(B)之合計(100質量%)中，前述共聚物(A)之比率為70～90質量%，前述共聚物(B)之比率為10～30質量%；

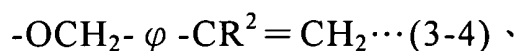
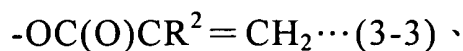
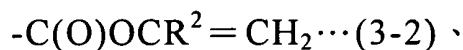
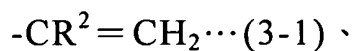
單體(a1)：以下式(1)表示之化合物：



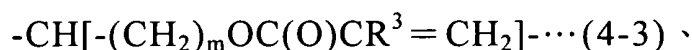
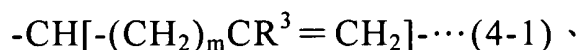
惟，Z係碳數1～6之多氟烷基或以下式(2)表示之基，Y係不具氟原子之2價有機基或單鍵，n為1或2；n為1時，X係以下式(3-1)～(3-5)表示之基的任一者，n為2時，X係以下式(4-1)～(4-4)表示之基的任一者；



惟， i 為1～6之整數， j 為0～10之整數， X^1 及 X^2 分別為氟原子或三氟甲基；



惟， R^2 為氫原子、甲基或鹵素原子， φ 為伸苯基；



惟， R^3 為氫原子、甲基或鹵素原子， m 為0～4之整數；

單體(a2)：氯化亞乙烯；

單體(b1)：鹵化烯烴；

單體(b2)：不具多氟烷基且具有可交聯之官能基的單體。

[0011]前述Z以碳數4～6之全氟烷基為佳。

前述Y係碳數2～4之伸烷基，前述 n 為1，且前述X係以式(3-3)表示之基為佳。

又，前述共聚物(A)宜更具有以下述單體(a3)為主體之單元，其單體(a3)中之可交聯之官能基以羥基、嵌段異氰酸酯基、胺基、N-羥甲基醯胺基、環氧基或羧基為佳。

單體(a3)：不具多氟烷基且具有可交聯之官能基的單體。

前述共聚物(A)宜具有前述以單體(a1)為主體之單元65～89.9質量%、前述以單體(a2)為主體之單元10～34.9質量%及前述以單體(a3)為主體之單元0.1～25質量%。

[0012] 前述單體(b1)以氯乙烯為佳。

前述共聚物(B)宜更具有以單體(b3)為主體之單元，該單體(b3)為前述單體(b1)及前述單體(b2)以外之單體；其單體(b3)以前述單體(a1)或具有碳數1～22之烷基的單體為佳。共聚物(B)中所有以單體為主體之單元(100質量%)中，以單體(b3)為主體之單元的比率宜為2～40質量%。

[0013] 又，本發明係具有多孔質基材之物品，其特徵在於：前述多孔質基材至少在其一面具有經前述撥水撥油劑組成物處理之撥水撥油處理面，且在其中一面具有透濕防水膜。前述多孔質基材以布帛為佳。

此外，本發明係具有撥水撥油處理面及透濕防水膜之多孔質基材的製造方法，其特徵在於：係藉由前述撥水撥油劑組成物處理多孔質基材之至少一面而形成撥水撥油處理面，接著於前述多孔質基材之其中一面塗佈含有透濕防水膜之材料的塗佈液而形成透濕防水膜。

發明效果

[0014] 依據本發明之撥水撥油劑組成物，可製得撥水撥油性及洗滌耐久性良好、已抑制用以形成透濕防水膜之塗佈液的滲透且已抑制透濕防水膜之剝離的布帛等多孔質基材。又，本發明之撥水撥油劑組成物的環境負荷低。

本發明之具有已施行上述處理之多孔質基材的物品，

其撥水撥油性及洗滌耐久性良好，且已抑制用以形成透濕防水膜等的塗佈液之滲透，故設計性佳，且透濕防水膜難以剝離，而且環境負荷低。

【圖式簡單說明】

(無)

【實施方式】

用以實施發明之形態

[0015]在本說明書中，以式(1)表示之化合物表記為「化合物(1)」。以其他式表示之化合物亦以同樣方式表記。

在本說明書中，以式(2)表示之基表記為「基(2)」。以其他式表示之基亦以同樣方式表記。

本說明書中之「(甲基)丙烯酸酯」表示丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

本說明書中之單體表示具有聚合性不飽和基之化合物。

本說明書中之 R^f 基係烷基之氫原子的一部分或全部被氟原子取代之基， R^F 基係烷基之氫原子全部被氟原子取代之基。

[0016]在本說明書中經撥水撥油劑組成物進行撥水撥油處理的基材中，多孔質之基材表記為「多孔質基材」。多孔質基材之代表例係布帛等薄片狀的多孔質基材。

構成本說明書之聚合物且源自單體之部分表記為「以單體為主體之單元」或「單體單元」。有時亦會於單體名附上「單元」來表示以其單體為主體之單元。

[0017]本發明之共聚物中的單體單元比率係從NMR分

析及元素分析求算。而，無法從NMR分析及元素分析求算時，亦可依據共聚物製造時的單體饋入量算出。

[0018] 共聚物之質量平均分子量(Mw)及數量平均分子量(Mn)係以凝膠滲透層析術(GPC)測定之聚苯乙烯換算的分子量，具體上係以下述方法測定。

[0019] 使共聚物溶解於氟系溶媒(旭硝子公司製、AK-225)/四氫呋喃(THF)=6/4(體積比)之混合溶媒，製成0.5質量%之溶液，並使其通過0.2 μ m之濾器而製成分析試樣。針對該試樣，在下述條件下測定數量平均分子量(Mn)及質量平均分子量(Mw)。

測定溫度：37℃；

注入量：50 μ L；

流出速度：1mL/分；

溶析液：氟系溶媒(旭硝子公司製、AK-225)/THF = 6/4(體積比)之混合溶媒。

[0020] <撥水撥油劑組成物>

本發明之撥水撥油劑組成物在必要成分上含有特定共聚物(A)、特定共聚物(B)、及介質(C)，並因應需求含有界面活性劑(D)、及添加劑(E)。

[0021](共聚物(A))

共聚物(A)具有以單體(a1)為主體之單元及以單體(a2)為主體之單元。

共聚物(A)宜更具有以單體(a3)為主體之單元，因應需求亦可具有後述以單體(a4)為主體之單元。

[0022] 單體(a1)：

單體(a)為化合物(1)。

$(Z-Y)_nX \cdots (1)$ 。

[0023] Z係碳數1~6之 R^f 基(惟該 R^f 基亦可含有醚性氧原子)、或基(2)。

$C_iF_{2i+1}O(CFX^1CF_2O)_jCFX^2 \cdots (2)$ 。

惟，i為1~6之整數，j為0~10之整數， X^1 及 X^2 分別獨立為氟原子或三氟甲基。

就 R^f 基而言以 R^F 基為佳。 R^f 基可為直鏈狀亦可為支鏈狀，以直鏈狀為佳。作為 R^f 基，以碳數4~6之直鏈狀 R^F 基尤佳。

作為Z，可舉如下述基。

$F(CF_2)_4-$ 、 $F(CF_2)_5-$ 、 $F(CF_2)_6-$ 、 $(CF_3)_2CF(CF_2)_2-$ 、 $C_kF_{2k+1}O[CF(CF_3)CF_2O]_h-CF(CF_3)-$ 等。

惟，k為1~6之整數，h為0~10之整數。

[0024] Y係不具氟原子之2價有機基或單鍵。

就2價有機基而言以伸烷基為佳。伸烷基可為直鏈狀亦可為支鏈狀，且其碳數宜為1~6。前述2價有機基亦可為具有 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CD^1=CD^2-$ (惟 D^1 、 D^2 分別獨立為氫原子或甲基)等之有機基。尤其理想的Y係碳數2~4之直鏈狀伸烷基。

[0025] 作為Y，可舉如下述基。

$-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-CH_2CH_2CH(CH_3)-$ 、 $-CH=CH-CH_2-$ 、 $-S-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-S-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2$

$-\text{SO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{W}-\text{OC}(\text{O})\text{NH}-\text{V}-\text{NHC}(\text{O})\text{O}-(\text{C}_p\text{H}_{2p})-$ 等。

惟， p 為2～30之整數。

V 係無支鏈的對照性伸烷基、伸芳基或伸芳烷基，以
 $-\text{C}_6\text{H}_{12}-$ 、 $-\varphi-\text{CH}_2-\varphi-$ 、 $-\varphi-$ (惟 φ 為伸苯基)為佳。

W 係下述基的任一者。

$-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^1)-\text{C}_d\text{H}_{2d}-$ 、 $-\text{CONHC}_d\text{H}_{2d}-$ 、 $-\text{C}_q\text{H}_{2q}-$ 。

惟， R^1 係氫原子或碳數1～4之烷基， d 為2～8之整數，
 q 為1～20之整數。

[0026] n 為1或2。 n 宜為1。

n 為1時， X 係基(3-1)～基(3-5)的任一者； n 為2時， X 係
 基(4-1)～基(4-4)的任一者。

[0027] $-\text{CR}^2=\text{CH}_2\cdots(3-1)$ 、

$-\text{C}(\text{O})\text{OCR}^2=\text{CH}_2\cdots(3-2)$ 、

$-\text{OC}(\text{O})\text{CR}^2=\text{CH}_2\cdots(3-3)$ 、

$-\text{OCH}_2-\varphi-\text{CR}^2=\text{CH}_2\cdots(3-4)$ 、

$-\text{OCH}=\text{CH}_2\cdots(3-5)$ 。

惟， R^2 為氫原子、甲基或鹵素原子， φ 為伸苯基。

n 為1時， X 以基(3-3)為佳。

[0028] $-\text{CH}[-(\text{CH}_2)_m\text{CR}^3=\text{CH}_2]-\cdots(4-1)$ 、

$-\text{CH}[-(\text{CH}_2)_m\text{C}(\text{O})\text{OCR}^3=\text{CH}_2]-\cdots(4-2)$ 、

$-\text{CH}[-(\text{CH}_2)_m\text{OC}(\text{O})\text{CR}^3=\text{CH}_2]-\cdots(4-3)$ 、

$-\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{O}-\cdots(4-4)$ 。

惟， R^3 為氫原子、甲基或鹵素原子， m 為0～4之整數。

n 為2時， X 以基(4-3)為佳。

[0029]作為化合物(1)，從與其他單體之聚合性、含有共聚物(A)之皮膜的柔軟性、共聚物(A)對基材之接著性、對於介質(C)之分散性、及乳化聚合之容易性等觀點看來，以具有碳數4~6之 R^F 基的(甲基)丙烯酸酯為佳。

就化合物(1)而言，以Z為碳數4~6之 R^F 基、Y為碳數1~4之伸烷基、n為1、且X為基(3-3)之化合物為佳。

[0030]單體(a2)：

單體(a2)為氯化亞乙烯。

藉由具有單體(a2)單元，可提升共聚物(A)對基材之親和性、造膜性，因此即便將浸漬於撥水撥油劑組成物後的基材風乾時，共聚物(A)仍可滲透至譬如布帛之纖維間這種難以形成共聚物(A)之皮膜之部分的各角落，而形成由共聚物(A)做成之均勻且理想的皮膜。其結果，可對物品賦予充分的洗滌耐久性。

[0031]單體(a3)：

單體(a3)係不具 R^f 基且具有可交聯之官能基的單體。

藉由具有單體(a3)單元，可抑制透濕防水膜剝離。又可進一步提升物品之洗滌耐久性。

[0032]就可交聯之官能基而言，以具有共價鍵、離子鍵或氫鍵中至少1個以上之鍵的官能基、或可藉由該鍵之相互作用而形成交聯結構之官能基為佳。又亦可為在分子內具有活性有機基、氫及鹵素等元素之官能基。

[0033]就該官能基而言，以羥基、異氰酸酯基、嵌段異氰酸酯基、烷氧矽基、胺基、N-羥甲基醯胺基、N-烷氧甲

基醯胺基、矽醇基、鉍基、醯胺基、環氧基、嘮唑啉基、羧基、烯基、磺酸基等為佳，並以構成透濕防水膜之胺甲酸酯樹脂的異氰酸酯基、後述熱硬化劑之胺基或可與異氰酸酯基直接或隔著其他化合物(水等)進行反應之羥基、嵌段異氰酸酯基、胺基、N-羥甲基醯胺基、環氧基、羧基尤佳。

[0034]就單體(a3)而言，以(甲基)丙烯酸酯類、丙烯醯胺類、乙烯基醚類、或乙烯酯類為佳。

作為單體(a3)，可舉如下述化合物。

[0035](甲基)丙烯酸酯類：(甲基)丙烯酸環氧丙酯、(甲基)丙烯酸2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥丙酯、(甲基)丙烯酸4-羥丁酯、(甲基)丙烯酸3-氯-2-羥丙酯、(甲基)丙烯酸二甲基胺乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基胺乙酯、(甲基)丙烯酸二甲基胺丙酯、(甲基)丙烯酸羥乙酯之聚己內酯(商品名「Placel」之FA、FM系列；DAICEL化學工業公司製)、(甲基)丙烯酸2-異氰酸基乙酯、(甲基)丙烯酸3-異氰酸基丙酯、(甲基)丙烯酸4-異氰酸基丁酯、(甲基)丙烯酸2-異氰酸基乙酯之2-丁酮肟加成物、(甲基)丙烯酸2-異氰酸基乙酯之吡唑加成物、(甲基)丙烯酸2-異氰酸基乙酯之3,5-二甲基吡唑加成物、(甲基)丙烯酸2-異氰酸基乙酯之3-甲基吡唑加成物、(甲基)丙烯酸2-異氰酸基乙酯之 ϵ -己內醯胺加成物、(甲基)丙烯酸3-異氰酸基丙酯之2-丁酮肟加成物、(甲基)丙烯酸3-異氰酸基丙酯之吡唑加成物、(甲基)丙烯酸3-異氰酸基丙酯之3,5-二甲基吡唑加成物、(甲基)丙烯酸3-異氰酸基丙酯之3-甲基吡唑加成物、(甲基)丙烯酸3-異氰酸基丙酯之 ϵ -己內

醯胺加成物、(甲基)丙烯酸4-異氰酸基丁酯之2-丁酮肟加成物、(甲基)丙烯酸4-異氰酸基丁酯之吡啶加成物、(甲基)丙烯酸4-異氰酸基丁酯之3,5-二甲基吡啶加成物、(甲基)丙烯酸4-異氰酸基丁酯之3-甲基吡啶加成物、(甲基)丙烯酸4-異氰酸基丁酯之 ϵ -己內醯胺加成物。

[0036] 丙烯醯胺類：(甲基)丙烯醯胺、N-甲基(甲基)丙烯醯胺、N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺、N-丁氧甲基(甲基)丙烯醯胺、甲氧甲基(甲基)丙烯醯胺、乙氧甲基(甲基)丙烯醯胺、丁氧甲基(甲基)丙烯醯胺、二丙酮(甲基)丙烯醯胺。

[0037] 3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧矽烷、三甲氧基乙烯基矽烷、乙烯基三甲氧矽烷。

氯化(甲基)丙烯醯氧基乙基三甲基銨、氯化(甲基)丙烯醯氧基丙基三甲基銨、氯化(甲基)丙烯醯胺乙基三甲基銨、氯化(甲基)丙烯醯胺丙基三甲基銨。

[0038] 乙烯基醚類：2-氯乙基乙烯基醚、2-羥乙基乙烯基醚、3-羥丙基乙烯基醚、2-羥丙基乙烯基醚、2-羥異丙基乙烯基醚、4-羥丁基乙烯基醚、4-羥環己基乙烯基醚、六亞甲二醇單乙烯基醚、1,4-環己烷二甲醇單乙烯基醚、二乙二醇單乙烯基醚、三乙二醇單乙烯基醚、二丙二醇單乙烯基醚、環氧丙基乙烯基醚、2-胺乙基乙烯基醚、3-胺丙基乙烯基醚、2-胺丁基乙烯基醚、烯丙基乙烯基醚。

[0039] 就單體(a3)而言，其中又以(甲基)丙烯酸酯類、丙烯醯胺類為佳，具體上宜為(甲基)丙烯酸2-異氰酸基乙酯之3,5-二甲基吡啶加成物、(甲基)丙烯酸2-異氰酸基乙酯之

2-丁酮肟加成物、(甲基)丙烯酸2-羥乙酯、N-羥甲基(甲基)丙烯酸醯胺、(甲基)丙烯酸環氧丙酯、甲基丙烯酸3-氯-2-羥丙酯、(甲基)丙烯酸羥乙酯之聚己內酯(商品名「Placel」之FA、FM系列；DAICEL化學工業公司製)。

[0040] 單體(a4)：

單體(a4)係單體(a1)、單體(a2)及單體(a3)以外的其他單體。

就單體(a4)而言，以(甲基)丙烯酸酯類、不飽和羧酸酯類等為佳。作為(甲基)丙烯酸酯類，以具有碳數1～22之烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯及具有單環或多環之碳數5～16之環烷基的(甲基)丙烯酸環烷基酯為佳。作為不飽和羧酸酯類，以具有碳數1～12之烷基的不飽和單羧酸單烷基酯及不飽和二羧酸二烷基酯為佳。包含其等以外的化合物，作為單體(a4)可列舉如下述化合物。

[0041](甲基)丙烯酸酯類：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸三級丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸苯甲酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸鯨蠟酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸山嶺酯、(甲基)丙烯酸異茨酯、(甲基)丙烯酸二環戊酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯酯、側鏈具有矽氧烷鍵之重複結構的(甲基)丙烯酸酯、及具有胺甲酸酯鍵之(甲基)丙烯酸酯。

不飽和羧酸酯類：丁烯酸烷基酯；順丁烯二酸二乙酯、

順丁烯二酸二丙酯、順丁烯二酸二辛酯等順丁烯二酸烷基酯；反丁烯二酸二乙酯、反丁烯二酸二丙酯等反丁烯二酸烷基酯；及焦檸檬酸烷基酯、中康酸烷基酯、醋酸烯丙酯。

其他：N-乙烯吡啶、順丁烯二亞醯胺、N-甲基順丁烯二亞醯胺、乙烯吡咯啉酮、氯乙烯。

[0042]從撥水撥油性及洗滌持久性之觀點看來，作為單體單元之組合宜為單體(a1)：具有碳數4~6之 R^F 基的(甲基)丙烯酸酯單元、單體(a2)：氯化亞乙烯單元、及上述理想態樣的單體(a3)單元之組合。

[0043]從撥水撥油性及洗滌持久性之觀點看來，共聚物(A)中所有的單體單元(100質量%)中，單體(a1)單元之比率為60~95質量%，以65~89.9質量%為佳，且以70~84.5質量%尤佳。

從撥水撥油性及洗滌持久性之觀點看來，共聚物(A)中所有的單體單元(100質量%)中，單體(a2)單元之比率為5~40質量%，以10~34.9質量%為佳，且以15~29.5質量%尤佳。

[0044]共聚物(A)中所有的單體單元(100質量%)中，單體(a3)單元之比率佔0~35質量%為佳，從與透濕防水膜之密著性及洗滌持久性之觀點看來則以0.1~25質量%較佳，以0.5~15質量%尤佳。

共聚物(A)中所有的單體單元(100質量%)中，單體(a4)單元之比率佔0~35質量%為佳，且以0~30質量%較佳，以0~15質量%尤佳。

[0045]共聚物(A)之質量平均分子量(M_w)在7萬以上為

佳，在7.5萬以上較佳，在8萬以上尤佳。只要在前述範圍，即可抑制將用以形成透濕防水膜等之塗佈液塗佈於多孔質基材背面時塗佈液往表面側滲透。從造膜性、保存穩定性之觀點看來，共聚物(A)之質量平均分子量(M_w)在20萬以下為佳，在17萬以下尤佳。

共聚物(A)之數量平均分子量(M_n)在3.2萬以上為佳，在3.5萬以上尤佳。共聚物(A)之數量平均分子量(M_n)在10萬以下為佳，在8萬以下尤佳。

[0046](共聚物(B))

共聚物(B)具有以單體(b1)為主體之單元及以單體(b2)為主體之單元。

共聚物(B)因應需求亦可具有以單體(b3)為主體之單元。

[0047]單體(b1)：

單體(b1)為鹵化烯烴。

藉由具有單體(b1)單元，可提升皮膜之強度，又可提升與基材及透濕防水膜之密著性。

作為鹵化烯烴，以氯化烯烴或氟化烯烴為佳，具體上可舉如氯乙烯、氯化亞乙烯、四氟乙烯、氟化亞乙烯。從與基材及透濕防水膜之密著性之觀點看來，以氯乙烯或氯化亞乙烯較佳，且以氯乙烯尤佳。

[0048]單體(b2)：

單體(b2)係不具 R^f 基且具有可交聯之官能基的單體。

藉由具有單體(b2)單元，可抑制透濕防水膜剝離。又可進一步提升物品之洗滌耐久性。

[0049]作為可交聯之官能基，可舉如在單體(a3)中所例示之官能基，理想態樣亦同。

作為單體(b2)，可舉如在單體(a3)中所例示之化合物，理想態樣亦同。

[0050]單體(b3)：

單體(b3)係單體(b1)及單體(b2)以外的其他單體。

作為單體(b3)，可舉如在上述單體(a1)或上述單體(a4)中所例示之化合物。

作為單體(b3)，以單體(a1)或單體(a4)為佳。

作為共聚物(B)，從與共聚物(A)之相溶性觀點看來，以含有以單體(b3)為主體之單元且其單體(b3)的至少一部分為上述單體(a1)之共聚物(B)為佳。

[0051]從可抑制透濕防水膜剝離之觀點看來，作為單體單元之組合宜為單體(b1)為氯乙烯單元或氯化亞乙烯單元、上述理想態樣之單體(b2)單元、及單體(b3)單元之組合。

從可抑制透濕防水膜剝離之觀點看來，共聚物(B)中所有的單體單元(100質量%)中，單體(b1)單元之比率佔50～95質量%，以55～95質量%較佳，且以55～90質量%尤佳。

從可抑制透濕防水膜剝離之觀點看來，共聚物(B)中所有的單體單元(100質量%)中，單體(b2)單元之比率佔5～50質量%，以5～45質量%為佳，以5～25質量%較佳，且以10～20質量%尤佳。

[0052]共聚物(B)中所有的單體單元(100質量%)中，單體(b3)單元之比率佔0～45質量%為佳，以2～40質量%較

佳，且以5~35質量%尤佳。

[0053] 共聚物(B)之質量平均分子量(Mw)在1萬以上為佳，在2萬以上較佳，且在3萬以上尤佳。只要在前述範圍，撥水撥油性及洗滌耐久性即佳。從造膜性、保存穩定性之觀點看來，共聚物(B)之質量平均分子量(Mw)在100萬以下為佳，在50萬以下尤佳。

共聚物(B)之數量平均分子量(Mn)在5千以上為佳，在1萬以上尤佳。共聚物(B)之數量平均分子量(Mn)在30萬以下為佳，在15萬以下尤佳。

[0054](共聚物之製造方法)

共聚物(A)及共聚物(B)例如可藉由在聚合引發劑存在下，在介質中將上述含有各單體之單體成分聚合而製得共聚物之溶液、分散液或乳液的方法來製造。

作為聚合法，可舉如溶液聚合法、分散聚合法、乳化聚合法、懸浮聚合法等，以乳化聚合為佳。又，前述聚合法可分別為一次聚合或可為多段聚合。

[0055] 作為共聚物(A)及共聚物(B)之製造方法，以在界面活性劑及聚合引發劑存在下，在水性介質中將上述含有各單體之單體成分進行乳化聚合而製得共聚物乳液的方法為佳。

從提升共聚物產率一點看來，在乳化聚合前宜使由單體、界面活性劑及水性介質所構成之混合物預乳化。例如，以超音波攪拌裝置、均質攪拌機或高壓乳化機將由單體、界面活性劑及水性介質所構成之混合物混合分散。

[0056] 聚合引發劑：

作為聚合引發劑，可舉如熱聚合引發劑、光聚合引發劑、放射線聚合引發劑、自由基聚合引發劑、離子性聚合引發劑等，以水溶性或油溶性之自由基聚合引發劑為佳。

作為自由基聚合引發劑，可因應聚合溫度使用偶氮系聚合引發劑、過氧化物系聚合引發劑、氧化還原系引發劑等通用的引發劑。作為自由基聚合引發劑，以偶氮系化合物尤佳，在水性介質中進行聚合時，以偶氮系化合物之鹽較佳。聚合溫度在20～150℃為佳。

相對於單體成分100質量份，聚合引發劑之添加量在0.1～5質量份為佳，在0.1～3質量份較佳。

[0057] 分子量調整劑：

單體成分聚合時，亦可使用分子量調整劑。作為分子量調整劑，以芳香族系化合物、巰醇類或硫醇類為佳，且以烷基硫醇類尤佳。

將分子量調整劑之添加量適當調整使共聚物之 M_w 及 M_n 在前述範圍即可。

[0058] 介質：

作為介質，可舉如後述之介質(C)，以水性介質為佳。

作為水性介質，可舉如同於後述之水性介質者，理想態樣亦同。

[0059] 界面活性劑：

作為界面活性劑，可舉如後述之界面活性劑(D)，理想態樣亦同。

[0060]單體成分中之各單體比率從單體大致100%聚合一點看來，與前述共聚物中之各單體單元比率相同，理想態樣亦同。

[0061]共聚物製成後，乳液之固體成分濃度在乳液(100質量%)中佔20～40質量%為佳。而，該固體成分濃度係除共聚物以外亦含有界面活性劑之濃度。共聚物製成後，乳液中之共聚物的含有比率在18～40質量%為佳。

乳液之固體成分濃度可從加熱前之乳液質量與以120℃之對流式乾燥機乾燥4小時後之質量計算。

[0062](介質(C))

作為介質(C)，可舉如醇(烷醇、伸烷基二醇、聚伸烷基二醇等)、多元醇之單烷基醚、鹵化合物、烴、酮、酯、醚、氮化合物、硫化合物、無機溶媒、及有機酸等。

作為醇，以碳數6以下之烷醇、碳數4以下之二元醇(伸烷基二醇等)、及碳數4以下之二元醇多聚物(二伸烷基二醇或三伸烷基二醇等)為佳。作為多元醇之單烷基醚，以碳數4以下之伸烷基二醇及其多聚物之聚伸烷基二醇的烷基之碳數1～4之單烷基醚為佳。

作為介質(C)，從溶解性及易處理性之觀點看來，以水性介質為佳。

[0063]作為水性介質，可舉如水、或含水溶性有機溶媒之水。

作為水溶性有機溶媒，可舉如三級丁醇、3-甲氧甲基丁醇、丙二醇、二丙二醇、二丙二醇單甲基醚、三丙二醇

等，以二丙二醇、三丙二醇、二丙二醇單甲基醚爲佳。

水性介質含有水溶性有機溶媒時，相對於水100質量份，水溶性有機溶媒含量在1～80質量份爲佳，在10～60質量份較佳。

[0064](界面活性劑(D))

作爲界面活性劑(D)，可舉如烴系界面活性劑或氟系界面活性劑，又分別可舉例如陰離子性界面活性劑、非離子性界面活性劑、陽離子性界面活性劑、或兩性界面活性劑。作爲界面活性劑(D)，從與添加劑之相溶性觀點看來，以併用非離子性界面活性劑與兩性界面活性劑爲佳；從密著性之觀點看來，以單獨使用非離子性界面活性劑、或併用非離子性界面活性劑與陽離子性界面活性劑爲佳。非離子性界面活性劑與陽離子性界面活性劑之比(非離子性界面活性劑/陽離子性界面活性劑)在97/3～40/60(質量比)爲佳。

[0065]作爲非離子性界面活性劑，以專利文獻1、2中所記載之選自於由界面活性劑 $s^1 \sim s^6$ 構成群組中之1種以上爲佳。

界面活性劑(D)含有陽離子性界面活性劑時，作爲該陽離子性界面活性劑，以專利文獻1、2中所記載之界面活性劑 s^7 爲佳。

界面活性劑(D)含有兩性界面活性劑時，作爲該兩性界面活性劑，以專利文獻1、2中所記載之界面活性劑 s^8 爲佳。

又，作爲界面活性劑(D)，亦可使用專利文獻1、2中所記載之界面活性劑 s^9 (高分子界面活性劑)。

界面活性劑(D)的理想態樣同於專利文獻1、2中所記載之理想態樣。

[0066](添加劑(E))

作為添加劑(E)，可舉如滲透劑、消泡劑、吸水劑、抗靜電劑、抗靜電性聚合物、防皺劑、手感調整劑、造膜助劑、水溶性高分子(聚丙烯醯胺、聚乙烯醇等)、熱硬化劑(三聚氰胺樹脂、胺甲酸酯樹脂、含三吡啶環化合物、異氰酸酯系化合物等)、環氧硬化劑(間苯二甲酸二醯肼、己二酸二醯肼、癸二酸二醯肼、十二烷二酸二醯肼、1,6-六亞甲基雙(N,N-二甲基半卡肼)、1,1,1',1'-四甲基-4,4'-(亞甲基-二-對-伸苯基)二半卡肼、螺甘油等)、熱硬化觸媒、交聯觸媒(有機酸類、氯化銨等)、合成樹脂、纖維穩定劑、無機微粒子等。

[0067]又，本發明之撥水撥油劑組成物因應需求亦可含有共聚物(A)及共聚物(B)以外之可顯現撥水性及或撥油性之共聚物(例如市售撥水劑、市售撥油劑、市售撥水撥油劑、及市售SR劑等)、不具氟原子之撥水性化合物等。作為不具氟原子之撥水性化合物，可舉如石蠟系化合物、脂肪族醯胺系化合物、烷基伸乙脲化合物、矽氧系化合物等。

[0068](撥水撥油劑組成物中之各成分比率)

共聚物(A)及共聚物(B)之合計(100質量%)中，共聚物(A)之比率佔70～90質量%，以75～90質量%為佳，且以81～90質量%尤佳。共聚物(A)之比率只要在70質量%以上，撥水撥油性及洗滌耐久性即佳，且可抑制用以形成透濕防水膜的塗佈液滲透。共聚物(A)之比率只要在90質量%以

下，即可抑制透濕防水膜剝離。

[0069] 共聚物(A)及共聚物(B)之合計(100質量%)中，共聚物(B)之比率佔10～30質量%，以10～25質量%為佳，且以10～19質量%尤佳。共聚物(B)之比率只要在10質量%以上，即可抑制透濕防水膜剝離。共聚物(B)之比率只要在30質量%以下，撥水撥油性及洗滌耐久性即佳，且可抑制用以形成透濕防水膜的塗佈液滲透。

[0070] 相對於共聚物(A)及共聚物(B)之合計(100質量份)，界面活性劑(D)之量佔1～10質量份為佳，且以1～9質量份較佳，以1～7質量份尤佳。

[0071] 本發明之撥水撥油劑組成物的固體成分濃度於基材之處理時，在撥水撥油劑組成物(100質量%)中佔0.2～5質量%為佳。

撥水撥油劑組成物之固體成分濃度可從加熱前之撥水撥油劑組成物質質量與以120℃之對流式乾燥機乾燥4小時後之質量計算。

[0072](平均粒徑)

在本發明之撥水撥油劑組成物中，共聚物宜以粒子形式分散在水性介質中。

共聚物之平均粒徑以10～1000nm為佳，以10～300nm較佳，且以10～250nm尤佳。只要平均粒徑在該範圍，即無需多量地使用界面活性劑等，撥水性佳，處理經染色的布帛時不會產生掉色且分散粒子可在水性介質中穩定地存在，不會沉降。共聚物之平均粒徑可藉由動態光散射裝置、

電子顯微鏡等測定。

[0073](作用效果)

在以上說明之本發明之撥水撥油劑組成物中，係以特定比率含有具有單體(a1)單元60～95質量%及單體(a2)單元5～40質量%之共聚物(A)，因此可製得撥水撥油性及洗滌耐久性佳且已抑制用以形成透濕防水膜之塗佈液滲透的多孔質基材。

[0074]又，在本發明之撥水撥油劑組成物中，係以特定比率含有具有單體(b1)單元50～95質量%及單體(b2)單元5～50質量%之共聚物(B)，因此可製得已抑制透濕防水膜剝離的物品。

[0075]又，在本發明之撥水撥油劑組成物中，由於共聚物(A)及共聚物(B)不具有具碳數7以上之 R^F 基的單體單元，因此可使被指出對環境有影響的全氟辛酸(PFOA)或全氟辛烷磺酸(PFOS)及其前驅物、類似物之含量(固體成分濃度為20質量%時之含量)按國際公開第2009/081822號記載之方法算出之LC-MS/MS之分析值在偵測極限以下。

[0076](用途)

本發明之撥水撥油劑組成物可使用在基材之表面處理。又，在藉由與聚丙烯、尼龍等混合並進行成形、纖維化而賦予撥水撥油性之用途上亦相當有用。

[0077]就可處理之基材而言，可舉如纖維(天然纖維、合成纖維、混紡纖維等)、布帛(織物、編物、不織布等)、各種纖維製品(衣料物品(運動服、外套、夾克、工作用衣料、

制服等)、提包、產業物料等)、樹脂製品、紙、皮革、金屬製品、石材製品、混凝土製品、石膏製品、玻璃製品等。

作為基材，以多孔質基材為佳。作為多孔質基材，可舉如布帛(織物、編物、不織布等)、衣料物品等多孔質纖維製品、多孔質樹脂片材、輕石、木材等。尤以布帛為佳。

作為處理方法，可舉如：藉由公知塗覆方法於基材塗佈含有撥水撥油劑組成物之塗佈液後進行乾燥之方法；或將基材浸漬於含有撥水撥油劑組成物之塗佈液後進行乾燥之方法。

利用本發明之撥水撥油劑組成物處理後，亦可進一步進行抗靜電加工、軟化加工、抗菌加工、除臭加工、防水加工等。

[0078] <物品>

本發明係一具有多孔質基材之物品，該多孔質基材在一面具有業經前述撥水撥油劑組成物處理過之撥水撥油處理面，且在其中一面具有透濕防水膜。可舉例如：一面為撥水撥油處理面且在另一未經撥水撥油處理之面具有透濕防水膜之布帛；及使用該布帛製得之衣料物品等。又，可為布帛兩面為撥水撥油處理面且在其一撥水撥油處理面上具有透濕防水膜之布帛，或可為使用該布帛製得之衣料物品等。

作為透濕防水膜，可舉如微孔質聚胺甲酸酯樹脂膜等。

[0079]此外，本發明亦係一具有撥水撥油處理面及透濕防水膜之多孔質基材的製造方法，其係藉由前述撥水撥油劑組成物處理多孔質基材之至少一面而形成撥水撥油處理

面，接著於前述多孔質基材之其中一面塗佈含有透濕防水膜之材料的塗佈液而形成透濕防水膜。

具體上，例如可藉由下述方法來製造具有撥水撥油處理面及透濕防水膜之多孔質基材：將多孔質基材一面進行撥水撥油處理，接著於未經撥水撥油處理之面形成透濕防水膜之方法；或將多孔質基材兩面進行撥水撥油處理，接著於其一經撥水撥油處理之面形成透濕防水膜之方法等。

作為多孔質基材以布帛為佳，作為透濕防水膜以微孔質聚胺甲酸酯樹脂膜為佳。

[0080]塗佈液含有透濕防水膜之材料及溶媒等。

作為透濕防水膜之材料，可採用使聚異氰酸酯成分與多元醇成分進行反應而製得之習知公知的聚胺甲酸酯樹脂。作為聚異氰酸酯成分，可將芳香族二異氰酸酯、脂肪族二異氰酸酯、脂環族二異氰酸酯等單獨或混合使用。具體上，可以甲苯-2,4-二異氰酸酯、4,4'-二苯甲烷二異氰酸酯、1,6-己烷二異氰酸酯、1,4-環己烷二異氰酸酯等作為主成分使用，並因應需求使用3官能以上之聚異氰酸酯。作為多元醇成分，可使用聚醚多元醇、聚酯多元醇等。作為聚醚多元醇，可使用聚乙二醇、聚丙二醇、聚四乙二醇等。作為聚酯多元醇，可使用乙二醇、丙二醇等二醇與己二酸、癸二酸等二元酸之反應生成物、或己內酯等開環聚合物，當然，亦可使用含氧酸單體或其預聚物之聚合物。

[0081]作為溶媒，宜使用極性有機溶媒，可舉例如N,N-二甲基甲醯胺(DMF)、N,N-二甲基乙醯胺、二甲亞砷、N-

甲基吡咯啉酮、六亞甲基磷醯胺等。亦可於聚胺甲酸酯樹脂溶液中添加助劑例如氟系撥水劑及交聯劑。

[0082]透濕防水膜例如可藉由於多孔質基材之其中之一表面塗佈塗佈液，接著靜置預定時間後，以預定時間浸漬於水並除去溶媒，接著進行乾燥而形成。作為塗佈方法，可使用刮刀塗佈、輥上刮刀塗佈、逆輥塗佈等各種塗佈方法。

[0083]在以上說明之本發明之多孔質基材的製造方法中，可製得撥水撥油性及洗滌耐久性佳，因抑制用以形成透濕防水膜等之塗佈液滲透而設計性佳，且透濕防水膜難以剝離，而且環境負荷低的一具有撥水撥油處理面及透濕防水膜之多孔質基材。

實施例

[0084]以下，藉由實施例詳細說明本發明，惟本發明不受該等限定。

例1～13為製造例，例15、22～26、28～30、32～37為實施例，例14、16～21、27、31為比較例。

[0085]＜共聚物之物性＞

針對以下述回收方法加以回收的共聚物進行分子量測定。

(回收方法)

將乳液6g滴下至2-丙醇(以下表記為IPA)60g，進行攪拌使析出固體。在3000rpm下進行5分鐘離心分離後，將獲得之固體分離。再度加入12g之IPA，均勻攪拌。在3000rpm下

進行5分鐘離心分離後，將獲得之固體從上清液分離，在35℃下真空乾燥一晚而獲得共聚物。

[0086](分子量)

使經回收之共聚物溶解於氟系溶媒(旭硝子公司製、AK-225)/THF = 6/4(體積比)之混合溶媒並製成0.5質量%之溶液，使其通過0.2 μ m之濾器而製成分析試樣。針對該試樣測出數量平均分子量(Mn)及質量平均分子量(Mw)。測定條件如下述。

[0087]裝置：東曹公司製、HLC-8220GPC；

管柱：將Polymer laboratories公司製MIXED-C及100A直列連結者；

測定溫度：37℃；

注入量：50 μ L；

流出速度：1mL/分；

標準試料：Polymer laboratories公司製、EasiCal PS-2；

溶析液：氟系溶媒(旭硝子公司製、AK-225)/THF = 6/4(體積比)之混合溶媒。

[0088] <經處理之布帛的評估>

(撥水性)

針對試驗布，依照JIS L 1092-1998之噴霧試驗來評估撥水性。撥水性係以1~5之5階段的等級表示。數字愈大表示撥水性愈佳。3等級以上者視為有顯現撥水性者。於等級標記符號+(-)者表示與該等級之標準者相比，各性質略佳(差)。

[0089](洗滌耐久性)

針對試驗布，依照JIS L 0217附錄103之水洗法重複洗滌20次或50次。洗滌後，在室溫25℃、濕度60%之房間風乾一晚後，評估前述撥水性。

[0090](撥油性)

針對試驗布，依照AATCC-TM118-1966之試驗方法來評估撥油性。撥油性係以表1顯示之等級表示。於等級標記符號+(-)者表示各性質略佳(差)。

[0091] [表1]

撥油性No.	試驗溶液	表面張力(25℃) [mN/m]
8	正庚烷	20.0
7	正辛烷	21.8
6	正癸烷	23.5
5	正十二烷	25.0
4	正十四烷	26.7
3	正十六烷	27.3
2	NUJOL 65份/ 十六烷 35份	29.6
1	NUJOL	31.2
0	不及1者	——

[0092](洗滌耐久性)

針對試驗布，依照JIS L 0217附錄103之水洗法重複洗滌20次。洗滌後，在室溫25℃、濕度60%之房間風乾一晚後，評估前述撥油性。

[0093](塗佈液之滲透)

使用色差計(KONICA MINOLTA公司製、CR310)在形成透濕防水膜前測定未形成透濕防水膜之側的試驗布之表面明度，並於形成透濕防水膜後測定未形成透濕防水膜之

側的試驗布之表面明度，求算其等之差(ΔL)。

[0094](剝離強度)

以熱壓機將熱熔膠帶張貼至試驗布之透濕防水膜。使用TENSILON萬能試驗機(島津製作所公司製、AGS-X)測出剝離2.5cm之膠帶時所耗費之力(剝離強度)。測定合計進行3次，並求出剝離強度之平均值。剝離強度愈大表示塗佈液所形成之透濕防水膜愈難剝離。

[0095] <簡略記號>

(單體)

CmFA： $F(CF_2)_mCH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$ (m爲6~16之混合物，m在8以上者在99質量%以上且m之平均值爲9)；

FMA： $F(CF_2)_6CH_2CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$ ；

VCM：氯乙烯；

VDC：氯化亞乙烯；

STA：丙烯酸硬脂酯；

BeA：丙烯酸山嶺酯；

BMA：甲基丙烯酸正丁酯；

MMA：甲基丙烯酸甲酯；

CHMA：甲基丙烯酸環己酯；

DOM：順丁烯二酸二辛酯；

D-BI：甲基丙烯酸2-異氰酸基乙酯之3,5-二甲基吡唑加成物；

NMAM：N-羥甲基丙烯醯胺；

HEMA：甲基丙烯酸2-羥乙酯；

GMA：甲基丙烯酸環氧丙酯。

[0096](界面活性劑(D))

PEO-20：聚氧乙烯油基醚(環氧乙烷約26莫耳加成物)(花王公司製、EMULGEN E430)之10質量%水溶液；

PEO-13：聚氧乙烯油基醚(環氧乙烷約13莫耳加成物)(花王公司製、EMULGEN E420)之10質量%水溶液；

SFY：2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇環氧乙烷加成物(環氧乙烷加成莫耳數30)(日信化學工業公司製、SURFYNOL 485)之10質量%水溶液；

P204：環氧乙烷環氧丙烷聚合物(含環氧乙烷40質量%)(日油公司製、PRONON 204)之10%水溶液；

AM3130：椰子油脂肪酸醯胺丙基二甲基胺乙酸甜菜鹼之10質量%水溶液；

AM301：月桂基二甲基胺乙酸甜菜鹼之10質量%水溶液；

TMAC：氯化三甲基銨(LION公司製、ARQUAD 18-63)之10質量%水溶液。

[0097](介質(C))

DPG：二丙二醇；

水：離子交換水。

[0098](分子量調整劑)

nDoSH：正十二硫醇；

StSH：硬脂基硫醇。

[0099](聚合引發劑)

VA061A：2,2'-偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]乙酸鹽之

10質量%水溶液；

V-50：2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸脒)·2鹽酸鹽之10質量%水溶液。

[0100](添加劑)

KB1000：矽氧系柔軟劑(明成化學工業公司製、Hi-Softer KB1000)；

DP9C：嵌段異氰酸酯(Baxenden公司製 Trixene DP9C/214)；

TP-10：嵌段異氰酸酯(明成化學工業公司製、MEKANATE TP-10)；

M-3：三聚氰胺樹脂(DIC公司製、BECKAMINE M-3)；

ACX：交聯觸媒(DIC公司製、加速劑ACX)。

[0101] <共聚物之製造>

(共聚物(A))

[例1]

於玻璃製燒杯放入218g之FMA、3g之HEMA、109g之PEO-13、96g之AM3130、82g之DPG、239g之水、及0.3g之StSH，在60℃下加溫30分鐘後，使用均質攪拌機(日本精機製作所公司製、BIOMIXER)混合而製得混合液。

[0102]將製得之混合液一邊保持在60℃一邊使用高壓乳化機(APV RANNIE公司製、Mini-Lab)，在40MPa下處理而製得乳化液。將製得之乳化液放入不鏽鋼製反應器，冷卻直至成為40℃以下。加入1.3g之V-50並將氣相進行氮取代後，導入49g之VDC，一邊攪拌一邊在60℃下進行15小時聚

合反應而製得共聚物(A-1)之乳液。固體成分為36.1質量%。各原料之饋入量顯示於表2。各單體單元之比率、分子量調整劑之添加量、及分子量顯示於表3。

[0103] [表2]

饋入量 (g)	例1
FMA	218
STA	
BaA	
BMA	
MMA	
CHMA	
DOM	
D-BI	
NMAM	
HEMA	3
GMA	
PEO-20	
PEO-13	109
SFY	
P204	
AM3130	96
AM301	
TMAC	
DPG	82
水	239
nDoSH	
StSH	0.3
乳化液 饋入量 ^g	699.7
VCM	
VDC	49
VA061A	
V-50	1.3
固體成分 (質量%)	36.9
共聚物	A-1

[0104] [表3]

單體單元 (質量%)	例
	1
FMA	80
VCM	
VDC	19
STA	
BeA	
BMA	
CHMA	
DOM	
D-BI	
NMAM	
HEMA	1
GMA	
nDoSH	
StSH	0.1
Mn	3.8 萬
Mw	14 萬
共聚物	A-1

[0105](共聚物(B))

[例2～13]

除了將各原料之饋入量變更成表4顯示之量以外，以與例1同樣的方式製得共聚物(B-1)～(B-3)、(B'-4)～(B'-5)、(B-6)～(B-9)、(B'-10)～(B'-12)之乳液。而，VCM之添加的時序與VDC相同。各原料之饋入量顯示於表4。各單體單元之比率、及分子量調整劑之添加量顯示於表5。

[0106] [表4]

餵入量 (g)	例											
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
FMA	4	2	4	115	110	5		4	5	203	47	138
STA										19		127
BeA											158	
BMA			22									
MMA												
CHMA				77	69							
DOM											11	
D-BI	3	2	3			4	3			11		6
NMAM									4			6
HEMA	3	2	3			4	3	3	4		3	
GMA	11	6	11	82	69		11	11				
PEO-20	54		54	110	110	54	54	54	54	85	83	
PEO-13		24										
SFY												83
P204				27	27					25	14	
AM3130				14	14							
AM301		21										
TMAC	16		16			16	16	16	16	25	14	28
DPG	33	18	33	82	82	33	33	33	33	82	83	83
水	587	677	587	290	290	587	587	587	587	304	328	328
nDoSH										2.7	2.8	2.1
StSH	0.5	0.3	0.5	1.1	1.1	0.5	0.5	0.5	0.5			
乳化液 餵入量 g	668.5	704.7	688.5	749.2	723.2	659.5	664.5	665.5	659.5	709.7	696.3	749.3
VCM	81		61		26	90	85	84	90	39	53	
VDC		45										
VA061A	0.5	0.3	0.5	0.8	0.8	0.5	0.5	0.5	0.5	1.3	0.7	0.7
V-50												
固體成分 (質量%)	14.6	8.1	14.6	36.5	36.5	14.6	14.6	14.6	14.6	36.5	36.3	36.2
共聚物	B-1	B-2	B-3	B'-4	B'-5	B-6	B-7	B-8	B-9	B'-10	B'-11	B'-12

[0107] [表5]

單體單元 (質量%)	例											
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
FMA	4	4	4	42	40	5		4	4	74	17	50
VCM	80		60		10	88.4	83.4	82.6	89.4	15	20.5	
VDC		80										
STA										7		46
BeA											57.5	
BMA			20									
CHMA				28	25							
DOM											4	
D-BI	3	3	3			3.3	3.1			4		2
NMAM									3.3			2
HEMA	3	3	3			3.3	3.1	3.1	3.3		1	
GMA	10	10	10	30	25		10.4	10.3				
nDoSH										1	1	0.75
StSH	0.5	0.5	0.5	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5			
共聚物	B-1	B-2	B-3	B'-4	B'-5	B-6	B-7	B-8	B-9	B'-10	B'-11	B'-12

[0108] <撥水撥油劑組成物之調製及布帛之處理>

[例14~17]

將表6顯示之共聚物(A)之乳液及共聚物(B)之乳液以表6顯示之質量比加以混合，接著以水稀釋將固體成分濃度調整成1.2質量%後，添加表6顯示之添加劑使各濃度成為表6顯示之濃度而製得撥水撥油劑組成物。

[0109]藉由壓染法將基布(尼龍高密度塔夫塔綢)浸漬於撥水撥油劑組成物後，絞扭使浸吸量成為52質量%。將之在110℃下加熱90秒鐘並在170℃下加熱60秒鐘後，在25℃、濕度60%之房間調整一晚，所做成者作為試驗布。

[0110]將RESAMINE CU-4700(大日精化工業公司製、胺甲酸酯預聚物)50g、CORONATE HL(日本聚胺酯工業公司製)0.5g、SEIKASEVEN ALT#8000(大日精化工業公司製)1.0g、及25g之DMF混合而製得塗佈液。

[0111]使用灑施器(RK Print Coat Instruments Ltd.)，在

塗佈速度：0.1m/秒、塗佈液溫度：35℃之條件下，將塗佈液塗佈至試驗布背面，並使乾燥後之厚度成為40 μ m。將塗佈後之試驗布靜置1分鐘後，浸漬於20℃之水中2分鐘，接著浸漬於40℃之水中2分鐘，並在120℃下乾燥60秒鐘，所做成者為附透濕防水膜之試驗布。評估該試驗布。結果顯示於表6。

[0112] [表6]

		例			
		14	15	16	17
共聚物 (A)	種類	A-1	A-1	A-1	A-1
	(質量%)	100	80	80	80
共聚物 (B)	種類		B-1	B'-5	B'-4
	(質量%)		20	20	20
添加劑 (質量%)	KB1000				
	DP9C	0.5	0.5	0.5	0.5
	TP-10				
	M-3	0.3	0.3	0.3	0.3
	ACX	0.3	0.3	0.3	0.3
撥水性	初始	5	5	5	5
	洗滌20次	4	3+	4	4
	洗滌50次	3++	3+	3++	3++
撥油性	初始	3-	3	3	3
	洗滌20次	2	2+	2+	2+
塗佈 適性	滲透 (Δ L)	0.5	0.5	0.5	0.4
	剝離強度 (N)	6	8	4	<1

[0113] 例14～17係顯示於共聚物(A)加入共聚物(B)所獲得的效果之例。從例14、15之結果可知，若於共聚物(A)加入本發明範圍內之共聚物(B)，透濕防水膜之剝離強度即增高。從例16、17之結果可知，若於共聚物(A)加入本發明

範圍外的共聚物(B')，透濕防水膜之剝離強度即減低。

[0114][例18～26]

將表7顯示之共聚物(A)之乳液及共聚物(B)之乳液以表7顯示之質量比加以混合，接著以水稀釋將固體成分濃度調整成1.2質量%後，添加表7顯示之添加劑使各濃度成為表7顯示之濃度而製得撥水撥油劑組成物。

[0115]以與例14～17同樣的方式以撥水撥油劑組成物處理基布(尼龍高密度塔夫塔綢)而製得試驗布。

例18～21係以與例14～17同樣的方式製得附透濕防水膜之試驗布。又，例22～26將塗佈後之試驗布的靜置時間變更成5分鐘以外，以與例14～17同樣的方式製得附透濕防水膜之試驗布。評估該試驗布。結果顯示於表7。

[0116] [表7]

		例								
		18	19	20	21	22	23	24	25	26
共聚物 (A)	種類	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	(質量%)	100	80	80	80	80	80	80	80	80
共聚物 (B)	種類		B'-10	B'-11	B'-12	B-1	B-6	B-7	B-8	B-9
	(質量%)		20	20	20	20	20	20	20	20
添加劑 (質量%)	KB1000	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	DP9C	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	TP-10									
	M-3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	ACX	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
撥水性	初始	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+
	洗滌20次	3	3	3	2+	3	3	3	3+	3+
	洗滌50次	3	2	2	2	3-	3-	3-	3	3
撥油性	初始	3-	3	2	2	3-	3-	3-	3-	3-
	洗滌20次	2-	2-	1	1	2-	2-	2-	1+	1+
塗佈 適性	滲透 (ΔL)	0.9	0.7	1.1	0.7	1.6	1.4	1.2	1.3	1.1
	剝離強度 (N)	3	5	3	2	7	7	7	7	7

[0117] 例18係單獨使用共聚物(A)之例。

例19～21係於共聚物(A)加入公知之環境負荷低的撥水撥油劑之例。從例18～21之結果可知，即便於共聚物(A)加入公知之撥水撥油劑的共聚物(B'-10)～(B'-12)，仍無法大幅改善透濕防水膜之剝離強度。

例22～26係顯示於共聚物(A)加入共聚物(B)所獲得的效果之例。從例22～26之結果可知，若於共聚物(A)加入本發明範圍內之共聚物(B)，雖有觀察到塗佈後之靜置時間增長所致之影響，且塗佈液之滲透略微增加，但透濕防水膜之剝離強度依舊增高。

[0118][例27～37]

將表8～9顯示之共聚物(A)之乳液及共聚物(B)之乳液

以表8～9顯示之質量比加以混合，接著以水稀釋將固體成分濃度調整成1.2質量%後，添加表8～9顯示之添加劑使各濃度成為表8～9顯示之濃度而製得撥水撥油劑組成物。

[0119]以與例14～17同樣的方式以撥水撥油劑組成物處理基布(尼龍高密度塔夫塔綢)而製得試驗布。

將乾燥後之厚度變更成 $10\mu\text{m}$ ，並將塗佈後之試驗布的靜置時間變更成5分鐘，除此以外以與例14～17同樣的方式製得附透濕防水膜之試驗布。評估該試驗布。結果顯示於表8～9。

[0120] [表8]

		例							
		27	28	29	30	31	32	33	34
共 聚 物 (A)	種 類	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	(質量%)	100	90	80	70	60	90	80	70
共 聚 物 (B)	種 類		B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	B-2	B-2
	(質量%)		10	20	30	40	10	20	30
添 加 劑 (質量%)	KB1000	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	DP9C								
	TP-10	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	M-3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	ACX	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
撥水性	初 始	4+	5-	5-	4+	4+	4+	4+	5-
	洗滌20次	4	4	4	3+	2	4	4	4
	洗滌50次	3+	3+	3+	3	2	3+	3+	3
撥油性	初 始	3-	3-	2+	2+	2	2+	2+	2+
	洗滌20次	2	2+	2	1+	1-	1+	2-	2-
塗佈 適性	滲透 (ΔL)	2.6	2.5	2.5	2.9	3.4	2.1	2.1	2.2
	剝離強度 (N)	3	6	6	6	7	6	5	5

[0121] [表9]

		例			
		27	35	36	37
共 聚 物 (A)	種 類	A-1	A-1	A-1	A-1
	(質量%)	100	90	80	70
共 聚 物 (B)	種 類		B-3	B-3	B-3
	(質量%)		10	20	30
添 加 劑 (質量%)	KB1000	1.5	1.5	1.5	1.5
	DP9C				
	TP-10	0.5	0.5	0.5	0.5
	M-3	0.3	0.3	0.3	0.3
	ACX	0.3	0.3	0.3	0.3
撥水性	初 始	4+	5-	5-	4+
	洗滌20次	4	4	3+	3+
	洗滌50次	3+	3+	3	3
撥油性	初 始	3-	2+	2+	2
	洗滌20次	2	1+	2	2-
塗佈 適性	滲透 (ΔL)	2.6	2.4	2.4	2.6
	剝離強度 (N)	3	6	5	6

[0122] 例27係單獨使用共聚物(A)之例。

例28～37係改變共聚物(A)與共聚物(B)之質量比之例。
從例28～37之結果可知，在共聚物(A)之比率為70～90質量%且共聚物(B)之比率為10～30質量%之範圍中，塗佈液之滲透抑制及透濕防水膜之剝離強度的平衡相當良好。

產業上之可利用性

[0123] 本發明之撥水撥油劑組成物可有效地作為布帛(織物、編物、不織布等)、各種纖維製品(衣料物品(運動服、外套、夾克、工作用衣料、制服等)、提包、產業物料等)等撥水撥油劑使用。

而，在此係引用已於2012年8月1日提出申請之日本專利申請案2012-171133號之說明書、申請專利範圍及摘要之全部內容，並納入作為本發明說明書之揭示。

【符號說明】

(無)

公告本**發明摘要**

※ 申請案號：102129470

※ 申請日：102.7.31

※ IPC 分類：

C08F 220/24 (2005.01)
 21K/06 (2005.01)
 C09K 3/08 (2005.01)
 D06M 15/277 (2005.01)
 15/5K8 (2005.01)

【發明名稱】(中文/英文)

撥水撥油劑組成物及物品

【中文】

可製得一種具有撥水撥油處理面及透濕防水膜之多孔質基材，該多孔質基材的撥水撥油性及洗滌耐久性良好，已抑制用以形成透濕防水膜之塗佈液的滲透且已抑制透濕防水膜之剝離。

一種撥水撥油劑組成物，含有：共聚物(A)，具有以具碳數在6以下之 R^F 基的單體為主體之單元60~95質量%及以氯化亞乙烯為主體之單元5~40質量%；共聚物(B)，具有以鹵化烯烴為主體之單元50~95質量%及以具有可交聯之官能基的單體為主體之單元5~50質量%；及介質(C)；共聚物(A)之比率為70~90質量%，共聚物(B)之比率為10~30質量%。

【英文】



【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ ）圖。(無)

【本代表圖之符號簡單說明】：

【本案若有化學式時,請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)

雙面影印

申請專利範圍

1. 一種撥水撥油劑組成物，含有：

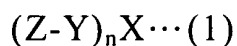
共聚物(A)，具有以下述單體(a1)為主體之單元60～95質量%及以下述單體(a2)為主體之單元5～40質量%；

共聚物(B)，具有以下述單體(b1)為主體之單元50～95質量%及以下述單體(b2)為主體之單元5～50質量%；及

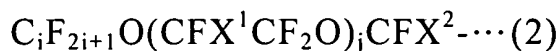
介質(C)；

並且，前述共聚物(A)及前述共聚物(B)之合計(100質量%)中，前述共聚物(A)之比率為70～90質量%，前述共聚物(B)之比率為10～30質量%；

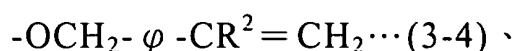
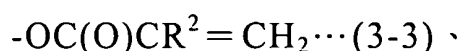
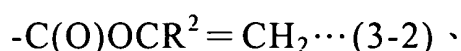
單體(a1)：以下式(1)表示之化合物：



惟，Z係碳數1～6之多氟烷基或以下式(2)表示之基，Y係不具氟原子之2價有機基或單鍵，n為1或2；n為1時，X係以下式(3-1)～(3-5)表示之基的任一者，n為2時，X係以下式(4-1)～(4-4)表示之基的任一者；



惟，i為1～6之整數，j為0～10之整數，X¹及X²分別為氟原子或三氟甲基；



$-\text{OCH}=\text{CH}_2\cdots(3-5)$ ；

惟， R^2 為氫原子、甲基或鹵素原子， φ 為伸苯基；

$-\text{CH}[-(\text{CH}_2)_m\text{CR}^3=\text{CH}_2]-\cdots(4-1)$ 、

$-\text{CH}[-(\text{CH}_2)_m\text{C}(\text{O})\text{OCR}^3=\text{CH}_2]-\cdots(4-2)$ 、

$-\text{CH}[-(\text{CH}_2)_m\text{OC}(\text{O})\text{CR}^3=\text{CH}_2]-\cdots(4-3)$ 、

$-\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{O}-\cdots(4-4)$ ；

惟， R^3 為氫原子、甲基或鹵素原子， m 為0～4之整數；

單體(a2)：氟化亞乙烯；

單體(b1)：鹵化烯烴；

單體(b2)：不具多氟烷基且具有可交聯之官能基的單體。

2. 如請求項1之撥水撥油劑組成物，其中前述Z為碳數4～6之全氟烷基。
3. 如請求項1或2之撥水撥油劑組成物，其中前述Y為碳數2～4之伸烷基，前述n為1，且前述X係以式(3-3)表示之基。
4. 如請求項1或2之撥水撥油劑組成物，其中前述共聚物(A)更具有以下述單體(a3)為主體之單元；

單體(a3)：不具多氟烷基且具有可交聯之官能基的單體。

5. 如請求項4之撥水撥油劑組成物，其中前述單體(a3)中之可交聯之官能基係羥基、嵌段異氰酸酯基、胺基、N-羥甲基醯胺基、環氧基或羧基。
6. 如請求項4之撥水撥油劑組成物，其中前述共聚物(A)具有前述以單體(a1)為主體之單元65～89.9質量%、前述以單體(a2)為主體之單元10～34.9質量%及前述以單體(a3)

為主體之單元0.1～25質量%。

7. 如請求項1或2之撥水撥油劑組成物，其中前述單體(b1)為氯乙烯。
8. 如請求項1或2之撥水撥油劑組成物，其中前述共聚物(B)更具有以單體(b3)為主體之單元，該單體(b3)為前述單體(b1)及前述單體(b2)以外之單體。
9. 如請求項8之撥水撥油劑組成物，其中前述單體(b3)係前述單體(a1)或具有碳數1～22之烷基的單體。
10. 如請求項8之撥水撥油劑組成物，其在共聚物(B)中所有以單體為主體之單元(100質量%)中，前述以單體(b3)為主體之單元的比率為2～40質量%。
11. 一種物品，具有多孔質基材，前述多孔質基材至少在其一面具有撥水撥油處理面，且在其中一面具有透濕防水膜，該撥水撥油處理面係業經如請求項1至10中任一項之撥水撥油劑組成物處理者。
12. 如請求項11之物品，其中前述多孔質基材為布帛。
13. 一種具有撥水撥油處理面及透濕防水膜之多孔質基材的製造方法，其係藉由如請求項1至10中任一項之撥水撥油劑組成物處理多孔質基材之至少一面而形成撥水撥油處理面，接著於前述多孔質基材之其中一面塗佈含有透濕防水膜之材料的塗佈液而形成透濕防水膜。