



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101952386 A

(43) 申请公布日 2011. 01. 19

---

(21) 申请号 200980105944. 2 代理人 龙淳  
(22) 申请日 2009. 02. 20 (51) Int. Cl.  
(30) 优先权数据 C09K 3/18 (2006. 01)  
2008-041031 2008. 02. 22 JP C08L 27/06 (2006. 01)  
(85) PCT申请进入国家阶段日 C08L 33/04 (2006. 01)  
2010. 08. 20 C09D 5/02 (2006. 01)  
(86) PCT申请的申请数据 C09D 5/16 (2006. 01)  
PCT/JP2009/052999 2009. 02. 20 C09D 127/04 (2006. 01)  
(87) PCT申请的公布数据 C09D 133/16 (2006. 01)  
W02009/104728 JA 2009. 08. 27  
(71) 申请人 大金工业株式会社  
地址 日本大阪府  
(72) 发明人 岸川洋介 武内留美 山本育男  
(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

权利要求书 2 页 说明书 18 页

---

### (54) 发明名称

水性聚合物分散组合物和拨水拨油剂

### (57) 摘要

本发明能够得到一种即使大幅减少含 Rf 树脂的使用量也能够发挥高的拨水拨油性及其耐久性的水分散型拨水拨油剂组合物。本发明提供的拨水拨油剂组合物的特征在于含有聚合物 (A) 和聚合物 (B), 并且聚合物 (A) 和聚合物 (B) 不存在于同一颗粒内。聚合物 (A) 是含有下述聚合性单体 (a) 的聚合单元、和下述聚合性单体 (b) 或 (c) 的加聚物。聚合物 (B) 是不含聚合性单体 (a) 的聚合单元、而含有聚合性单体 (c) 或聚合性单体 (y) 的加聚物。聚合性单体 (a) 是具有多氟代烷基的 (甲基) 丙烯酸酯或  $\alpha$  位被卤素取代的丙烯酸酯类。聚合性单体 (b) 和 (c) 是具有烷基、不具有多氟代烷基的有时  $\alpha$  位被卤素取代的丙烯酸酯类。聚合性单体 (y) 是在形成不饱和双键的碳原子上结合有卤原子的聚合性单体。

1. 一种水分散型拨水拨油剂组合物,其特征在于:  
含有水系介质、下述聚合物(A)和下述聚合物(B),其中,  
聚合物(A)是含有氟代烷基的聚合物,  
聚合物(B)是主链上含有卤原子的聚合物。
2. 如权利要求1所述的水分散型拨水拨油剂组合物,其特征在于:  
聚合物(B)含有 $\alpha$ 位被卤素取代的具有烷基的丙烯酸酯、氯乙烯或偏二氯乙烯中的至少一种作为聚合单元。
3. 如权利要求2所述的水分散型拨水拨油剂组合物,其特征在于:  
聚合物(B)含有 $\alpha$ 位被卤素取代的具有烷基的丙烯酸酯、氯乙烯和偏二氯乙烯中的至少一种的聚合单元10~100重量%。
4. 如权利要求1~3中任一项所述的水分散型拨水拨油剂组合物,其特征在于:  
聚合物(A)是含有源自含氟代烷基的单体的聚合单元的聚合物。
5. 如权利要求4所述的水分散型拨水拨油剂组合物,其特征在于:  
聚合物(A)是含有源自含氟代烷基的单体的聚合单元50~100重量%的聚合物。
6. 如权利要求1~5中任一项所述的水分散型拨水拨油剂组合物,其特征在于:  
氟代烷基以通式 $C_mF_{2m+1}-$ (其中,m是2~20的整数)或 $(CF_3)_2CF(CF_2CF_2)_n-$ (其中,n是0~10的整数)表示。
7. 如权利要求5或6所述的水分散型拨水拨油剂组合物,其特征在于:  
含氟代烷基的单体以通式 $Rf-Q^1-X^1$ 表示,  
式中,Rf表示氟代烷基, $Q^1$ 表示二价的有机基团, $X^1$ 表示含有聚合性不饱和基团的一价有机基团。
8. 如权利要求5或6所述的水分散型拨水拨油剂组合物,其特征在于:  
含氟代烷基的单体是通式 $CH_2=C(-X)-C(=O)-Y-Z-Rf$ 所示的化合物,  
式中,X是氢原子、碳原子数为1~21的直链状或支链状的烷基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、 $CFX^1X^2$ 基(其中, $X^1$ 和 $X^2$ 是氢原子、氟原子、氯原子、溴原子或碘原子)、氰基、碳原子数为1~21的直链状或支链状的氟代烷基、取代或非取代的苄基、取代或非取代的苯基,  
Y是-O-或-NH-,  
Z是碳原子数为1~10的脂肪族基、碳原子数为6~18的芳香族基或环状脂肪族基、 $-CH_2CH_2N(R^1)SO_2-$ 基(其中, $R^1$ 是碳原子数为1~4的烷基)、 $-CH_2CH(OZ^1)CH_2-$ 基(其中, $Z^1$ 是氢原子或乙酰基)、 $-(CH_2)_m-SO_2-(CH_2)_n-$ 基或 $-(CH_2)_m-S-(CH_2)_n-$ 基(其中,m为1~10,n为0~10),  
Rf是碳原子数为1~21的直链状或支链状的氟代烷基。
9. 如权利要求5或6所述的水分散型拨水拨油剂组合物,其特征在于:  
聚合物(A)含有除含氟代烷基的单体以外的其它单体10~50重量%。
10. 如权利要求9所述的水分散型拨水拨油剂组合物,其特征在于:  
其它单体是含有氯乙烯或偏二氯乙烯中的至少一种的单体混合物。
11. 如权利要求1~10中任一项所述的水分散型拨水拨油剂组合物,其特征在于:  
聚合物(A)的粒径为0.001~1 $\mu$ m。

12. 如权利要求 1 ~ 10 中任一项所述的水分散型拨水拨油剂组合物,其特征在于:  
聚合物 (B) 的粒径为  $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ 。
13. 如权利要求 1 ~ 12 中任一项所述的拨水拨油剂组合物,其特征在于:  
聚合物 (A) 是含有下述聚合性单体 (a) 的聚合单元、和下述聚合性单体 (b) 或聚合性单体 (c) 中至少一种的聚合单元的聚合物。
14. 如权利要求 1 ~ 12 中任一项所述的拨水拨油剂组合物,其特征在于:  
聚合物 (B) 是不含聚合性单体 (a) 的聚合单元、而含有聚合性单体 (y) 和聚合性单体 (c) 中至少一种的聚合物。
15. 一种利用权利要求 1 ~ 14 中任一项所述的拨水拨油剂组合物对基材进行处理的方法。
16. 一种通过权利要求 15 所述的处理方法得到的处理基材。

## 水性聚合物分散组合物和拨水拨油剂

### 技术领域

[0001] 本发明的目的在于提供一种即使降低含氟单体的使用量也能对纤维等物品付与优异的拨水拨油性（特别是拨水性）及其耐久性的拨水拨油剂组合物（特别是拨水剂组合物）。

### 背景技术

[0002] 在现有技术中，已知将含有氟代烷基的聚合性单体的聚合物或共聚物、或者含有氟代烷基的化合物作为有机溶剂溶液或水系分散液，对纤维制品等进行处理，从而对它们的表面付与拨水拨油性的技术。

[0003] 以提高对洗涤或干洗等的拨水拨油性的耐久性为目的，尝试了使含氟代烷基的聚合性单体和具有粘接性基团的单体进行共聚的方法。另外，也尝试了将不含氟代烷基的聚合物和含有氟代烷基的聚合物混合，创造出经济性优异的拨水拨油组合物（专利文献 1～2）。

[0004] 另外，作为能够不使防污性能和耐久性能等降低地添加的聚合物、共聚物，提倡使用具有特定结构的聚合性单体（专利文献 3）。

[0005] 近年来，公开了一种树脂组合物，通过混合含氟代烷基的聚合物的含量不同的两种聚合物和不含氟代烷基的聚合物，从而得到具有拨水拨油性等表面特性及其维持性得到改进的表面的树脂组合物（专利文献 4）。

[0006] 另外，公开了通过混合烃类聚合性化合物中的至少一种的均聚物或共聚物、且玻璃化转变点为 50℃ 以上的聚合物，从而改进耐滑性的方案（专利文献 5），还公开了一种地毯用拨液剂，其特征在于，混合含氟代烷基的聚合物和不含氟代烷基的聚合物，任一种的玻璃化转变点或熔点均在 45℃ 以上（专利文献 6）。

[0007] 专利文献 1：日本特公昭 38-22487

[0008] 专利文献 2：日本特公昭 41-8579

[0009] 专利文献 3：日本特公昭 49-42878

[0010] 专利文献 4：日本特开平 06-228241

[0011] 专利文献 5：日本特开昭 61-264081

[0012] 专利文献 6：US4043964

### 发明内容

[0013] 在现有的拨水拨油剂中，以提高对洗涤或干洗等的拨水拨油性的耐久性为目的，尝试了使含氟代烷基的聚合性单体和具有粘接性基团的单体进行共聚，或者混合含有氟代烷基的聚合物和膜强度高的聚合物的方案。但是，虽然通过大量导入氟化单体能够实现较高的拨水拨油性，但却导致耐久性不足的结果。相反，虽然通过大量导入具有粘接性基团的单体能够付与充分的耐久性，但却缺乏拨水拨油性。另外，为了表现充分的拨水拨油性，必须导入大量的氟代单体，由于氟代单体非常昂贵，因而成本提高。

[0014] 期望得到一种即使降低氟代单体的使用量也能发挥高的拨水拨油性、并且拨水拨油性的耐久性也优异的加工剂。

[0015] 本发明的发明人为了解决上述问题,以提供一种即使降低氟代单体的使用量也能发挥高的拨水拨油性、并且耐久性也优异的拨水拨油剂组合物为目的,进行了深入研究。结果发现,通过混合带有具有特定化学结构的聚合单元的聚合物、具有源自含氟代烷基的单体的聚合单元的聚合物和水性分散液,能够具有显著的拨水拨油性和耐久性,实现了上述目的,从而完成了本发明。

[0016] 即,本发明提供一种含有水系介质、下述聚合物(A)和下述聚合物(B)的水分散型拨水拨油剂组合物。

[0017] 聚合物(A)是含有氟代烷基的聚合物,

[0018] 聚合物(B)是主链上含有卤原子的聚合物。

[0019] “主链上含有卤原子”是指在构成聚合物的主链的碳原子上直接结合有卤原子。

[0020] 发明效果

[0021] 根据本发明,通过混合带有具有特定化学结构的聚合单元的聚合物(B)和具有源自含氟代烷基的单体的聚合单元的聚合物(A)而得到的水分散型拨水拨油组合物具有显著的拨水拨油性和耐久性。因此,本发明能够提供通过降低氟代单体的使用量而减少成本、发挥高的拨水拨油性、并且耐久性也优异的拨水拨油剂。

## 具体实施方式

[0022] 以下,详细说明本发明。

[0023] 本发明提供一种拨水拨油剂组合物,其特征在于,含有下述聚合物(A)和下述聚合物(B),并且聚合物(A)和聚合物(B)不存在于同一颗粒内。通常,由聚合物(A)形成的颗粒和由聚合物(B)形成的颗粒在水性分散液中分别存在。

[0024] 聚合物(A)是含有下述聚合性单体(a)的聚合单元(优选50重量%以上)、和下述聚合性单体(b)或聚合性单体(c)中的至少一种聚合单元(优选50重量%以下(也包括为0重量%的情况,但优选1重量%以上))的聚合物。

[0025] 聚合物(B)是不含聚合性单体(a)的聚合单元、而含有聚合性单体(y)或者聚合性单体(c)中的至少一种的聚合物。

[0026] 聚合性单体(a)是具有多氟代烷基的(甲基)丙烯酸酯或 $\alpha$ 位被卤素取代的丙烯酸酯类。

[0027] 聚合性单体(b)是具有烷基、而不具有多氟代烷基的(甲基)丙烯酸酯。

[0028] 聚合性单体(c)是具有烷基、而不具有多氟代烷基的、 $\alpha$ 位被卤素取代的丙烯酸酯。

[0029] 聚合性单体(y)是除聚合性单体(a)、(b)、(c)以外的聚合性单体,在形成不饱和双键的碳原子上结合有卤原子。

[0030] 另外,本发明提供使用该拨水拨油剂组合物进行处理而得到的物品。

[0031] 在本说明书中,将丙烯酸和甲基丙烯酸统称为(甲基)丙烯酸。(甲基)丙烯酸酯等的表記也相同。另外,将多氟代烷基记为R<sub>f</sub>基。

[0032] 聚合物(A)优选为含有聚合性单体(a)的聚合单元50重量%以上、聚合性单体

(b) 或聚合性单体 (c) 中的至少一种的聚合单元 50 重量%以下 (包括 0 重量%的情况), 根据需要, 含有聚合性单体 (a)、(b) 以外的聚合性单体 (x) (例如, 在形成不饱和双键的碳原子上结合有卤原子的 (y) 或者具有反应性基团的聚合性单体 (z)) 的聚合单元, 并且, 聚合性单体 (a) 的聚合单元、聚合性单体 (b) 和聚合性单体 (c) 的聚合单元的合计为 50 重量%以上的加聚物。即, 聚合物 (A) 中可以不包含聚合性单体 (b) 或 (c) 的聚合单元。

[0033] 聚合性单体 (a) 是具有 Rf 基的 (甲基) 丙烯酸酯或  $\alpha$  位被卤素取代的丙烯酸酯类 [以下, 记为单体 (a) 或含 Rf 基的单体]。具有 Rf 基的 (甲基) 丙烯酸酯或  $\alpha$  位被卤素取代的丙烯酸酯类是指 Rf 基存在于 (甲基) 丙烯酸或  $\alpha$  取代丙烯酸酯的醇残基部分的化合物。

[0034] Rf 基是烷基的两个以上氢原子被氟原子取代的基团。Rf 基的碳原子数优选为 2 ~ 20, 更优选为 4 ~ 16, 特别优选为 4 ~ 6。碳原子数小于 2 时, 存在拨水性下降的倾向; 超过 20 时, 存在单体 (a) 在常温下变为固体、升华性也增大、操作变得困难的倾向。

[0035] 另外, Rf 基也可以含有除氟原子以外的其它的卤原子。作为其它的卤原子, 优选氯原子。另外, 还可以在 Rf 基中的碳-碳键间插入醚型的氧原子或硫醚型的硫原子。作为 Rf 基的末端部分的结构, 可以列举  $\text{CF}_3\text{CF}_2-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}-$ 、 $\text{CHF}_2-$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-$ 、 $\text{CClF}_2-$  等, 优选  $\text{CF}_3\text{CF}_2-$ 。

[0036] Rf 基是饱和烷基的两个以上的氢原子被氟原子取代的基团。Rf 基中的氟原子的比例 (Rf 基中的氟原子数)/(Rf 基中的氟原子数+Rf 基中的氢原子数) 优选为 40% 以上, 特别优选 60% 以上。另外, Rf 基的氢原子的一部分或全部可以被氯原子取代。

[0037] Rf 基优选直链或者支链的结构, 特别优选直链的结构。在为支链结构时, 优选分支部分存在于 Rf 基的末端附近。另外, 优选分支部分是碳原子数为 1 ~ 4 左右的短链。另外, Rf 基的优选碳原子数为 1 ~ 12。

[0038] 作为 Rf 基, 特别优选上述氟原子的比例实质上为 100% 的全氟烷基或者含有全氟烷基部分的 Rf 基。全氟烷基也优选直链的结构。作为直链的全氟烷基, 优选以  $\text{C}_m\text{F}_{2m+1}-$  (其中, m 为 2 ~ 20 的整数) 表示的情况。

[0039] Rf 的具体例列举如下。其中, 在以下的例子中, 包括具有同一分子式的结构不同的基团, 即包括异构性基团。 $\text{C}_4\text{F}_9-$  [ $\text{F}(\text{CF}_2)_4-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{C}-$ ]、 $\text{C}_5\text{F}_{11}-$  [ $\text{F}(\text{CF}_2)_5-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{CCF}_2-$  等]、 $\text{C}_6\text{F}_{13}-$  [ $\text{F}(\text{CF}_2)_6-$  等]、 $\text{C}_7\text{F}_{15}-$ 、 $\text{C}_8\text{H}_{17}-$ 、 $\text{C}_9\text{F}_{19}-$ 、 $\text{C}_{10}\text{F}_{21}-$ 、 $\text{Cl}(\text{CF}_2)_t-$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_t$  (t 是 2 ~ 20 的整数)、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_y-$  (y 是 1 ~ 17 的整数) 等。

[0040] 含有 Rf 基的单体中, Rf 基和聚合性不饱和基团直接结合或通过结合基团间接结合, 优选间接结合的情况。作为结合基团, 为 2 价以上的结合基团, 优选亚烷基、酯基、酰胺基、氨基、尿烷基、醚基、亚苯氧基、磺酰基或者含有这些结构的结合基团。这些含有 Rf 的单体, 可以采用公知或周知的化合物, 能够由含 Rf 基的醇、含 Rf 基的羧酸或含 Rf 基的磺酸等容易地合成。

[0041] 其中, 作为本发明的含 Rf 基的单体, 优选 Rf 基的一个通过 2 价的结合基团与聚合性不饱和基团连接的结构化合物。例如优选含 Rf 基的丙烯酸酯、含 Rf 基的甲基丙烯酸酯、含 Rf 基的苯乙烯、含 Rf 基的乙烯酯和含 Rf 基的富马酸酯等。

[0042] 另外, 作为本发明的含 Rf 基的单体, 从通用性的观点出发, 特别优选含有 Rf 基的 (甲基) 丙烯酸酯或者  $\alpha$  位被氯化的丙烯酸酯。

[0043] 优选的含 Rf 基的单体由通式  $\text{Rf}-\text{Q}^1-\text{X}^1$  表示,

[0044] [式中, Rf 表示氟代烷基, Q<sup>1</sup> 表示二价的有机基团, X<sup>1</sup> 表示含有聚合性不饱和基团的一价有机基团。]

[0045] Q<sup>1</sup> 表示 2 价有机基团, 优选  $-(\text{CH}_2)_{n+p}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{ONH}(\text{CH}_2)_p-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{CONH}(\text{CH}_2)_p-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_p-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{NHC}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_p-$  等。其中, n 和 p 表示 0 或 1 以上的整数, n+p 为 2 ~ 22 的整数。其中, 作为 Q<sup>1</sup>, 优选  $-(\text{CH}_2)_{n+p}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{ONH}(\text{CH}_2)_p-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_p-$ , 并且 p 为 2 以上的整数, n+p 为 2 ~ 6 的情况。特别优选 n+p 为 2 ~ 6 时的  $-(\text{CH}_2)_{n+p}-$ , 即优选二亚甲基~六亚甲基。

[0046] X<sup>1</sup> 表示含有聚合性不饱和基团的 1 价有机基团, 优选烯烃类残基、乙烯醚类残基、乙烯酯类残基、(甲基)丙烯酸酯类残基、苯乙烯类残基等。作为烯烃类残基, 优选  $-\text{CR}^1 = \text{CH}_2$  或  $-\text{OCH}_2-\phi-\text{CR}^1 = \text{CH}_2$ ; 作为(甲基)丙烯酸酯类残基, 优选  $-\text{OC}(\text{O})\text{CR}^1 = \text{CH}_2$ ; 作为乙烯醚类残基, 优选  $-\text{OCR}^1 = \text{CH}_2$ ; 作为乙烯酯类残基, 优选  $-\text{C}(\text{O})\text{OCR}^1 = \text{CH}_2$ ; 作为苯乙烯类残基, 优选  $-\phi-\text{CH} = \text{CH}_2$  或  $-\text{O}-\phi-\text{CH} = \text{CH}_2$ 。其中, R<sup>1</sup> 是氢原子、碳原子数为 1 ~ 21 的直链状或支链状的烷基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、CFX<sup>1</sup>X<sup>2</sup> 基(其中, X<sup>1</sup> 和 X<sup>2</sup> 是氢原子、氟原子、氯原子、溴原子或碘原子)、氰基、碳原子数为 1 ~ 21 的直链状或支链状的氟代烷基、取代或非取代的苄基、取代或非取代的苯基,  $\phi$  是亚苯基。其中, 作为 X<sup>1</sup>, 优选(甲基)丙烯酸酯类的残基, 特别优选 R<sup>1</sup> 是氢原子、甲基或者氯原子时的  $-\text{OC}(\text{O})\text{CR}^1 = \text{CH}_2$ , 即, 优选丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基或者  $\alpha$ -氯代丙烯酰氧基。作为含 Rf 单体, 从与其它单体的聚合性以及纤维上形成的膜的柔软性、对基材的粘接性、对溶剂的溶解性、乳化聚合的容易性等观点出发, 特别优选(甲基)丙烯酸酯类。

[0047] 含 Rf 基的单体可以使用一种或者使用两种以上。

[0048] 作为含 Rf 基的单体的例子, 可以是如下通式的物质。

[0049] 通式:  $\text{CH}_2 = \text{C}(-\text{X})-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}-\text{Z}-\text{Rf}$

[0050] [式中, X 是氢原子、碳原子数为 1 ~ 21 的直链状或支链状的烷基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、CFX<sup>1</sup>X<sup>2</sup> 基(其中, X<sup>1</sup> 和 X<sup>2</sup> 是氢原子、氟原子、氯原子、溴原子或碘原子)、氰基、碳原子数为 1 ~ 21 的直链状或支链状的氟代烷基、取代或非取代的苄基、取代或非取代的苯基; Y 是  $-\text{O}-$  或  $-\text{NH}-$ ; Z 是碳原子数为 1 ~ 10 的脂肪族基、碳原子数为 6 ~ 18 的芳香族基或环状脂肪族基、 $\text{CH}(\text{R}^1)\text{SO}_2-$  基(其中, R<sup>1</sup> 是碳原子数为 1 ~ 4 的烷基)、 $-\text{CH}_2\text{CCH}(\text{OZ}^1)\text{CH}_2-$  基(其中, Z<sup>1</sup> 是氢原子或乙酰基)、 $-(\text{CH}_2)_m-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_n-$  基或  $-(\text{CH}_2)_m-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-$  基(其中, m 为 1 ~ 10、n 为 0 ~ 10), Rf 是碳原子数为 1 ~ 21 的直链状或支链状的氟代烷基。]

[0051] 作为含 Rf 基的单体的具体例, 可以例示以下的物质, 但是不受这些物质的限定。

[0052]  $\text{CH}_2 = \text{C}(-\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$

[0053]  $\text{CH}_2 = \text{C}(-\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Rf}$

[0054]  $\text{CH}_2 = \text{C}(-\text{Cl})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$

[0055]  $\text{CH}_2 = \text{C}(-\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{N}(-\text{CH}_3)\text{SO}_2-\text{Rf}$

[0056]  $\text{CH}_2 = \text{C}(-\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{N}(-\text{C}_2\text{H}_5)\text{SO}_2-\text{Rf}$

[0057]  $\text{CH}_2 = \text{C}(-\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(-\text{OH})\text{CH}_2-\text{Rf}$

[0058]  $\text{CH}_2 = \text{C}(-\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(-\text{OCOCH}_3)\text{CH}_2-\text{Rf}$

[0059]  $\text{CH}_2 = \text{C}(-\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{Rf}$

[0060]  $\text{CH}_2 = \text{C}(-\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$





- [0100]  $\text{CH}_2 = \text{C}(-\text{F})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$
- [0101]  $\text{CH}_2 = \text{C}(-\text{F})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-\text{Rf}$
- [0102]  $\text{CH}_2 = \text{C}(-\text{F})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$
- [0103]  $\text{CH}_2 = \text{C}(-\text{F})-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Rf}$
- [0104]  $\text{CH}_2 = \text{C}(-\text{Cl})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{Rf}$
- [0105]  $\text{CH}_2 = \text{C}(-\text{Cl})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$
- [0106]  $\text{CH}_2 = \text{C}(-\text{Cl})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-\text{Rf}$
- [0107]  $\text{CH}_2 = \text{C}(-\text{Cl})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$
- [0108]  $\text{CH}_2 = \text{C}(-\text{CF}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{Rf}$
- [0109]  $\text{CH}_2 = \text{C}(-\text{CF}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$
- [0110]  $\text{CH}_2 = \text{C}(-\text{CF}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-\text{Rf}$
- [0111]  $\text{CH}_2 = \text{C}(-\text{CF}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$
- [0112]  $\text{CH}_2 = \text{C}(-\text{CF}_2\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{Rf}$
- [0113]  $\text{CH}_2 = \text{C}(-\text{CF}_2\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$
- [0114]  $\text{CH}_2 = \text{C}(-\text{CF}_2\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-\text{Rf}$
- [0115]  $\text{CH}_2 = \text{C}(-\text{CF}_2\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$
- [0116]  $\text{CH}_2 = \text{C}(-\text{CN})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{Rf}$
- [0117]  $\text{CH}_2 = \text{C}(-\text{CN})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$
- [0118]  $\text{CH}_2 = \text{C}(-\text{CN})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-\text{Rf}$
- [0119]  $\text{CH}_2 = \text{C}(-\text{CN})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$
- [0120]  $\text{CH}_2 = \text{C}(-\text{CF}_2\text{CF}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{Rf}$
- [0121]  $\text{CH}_2 = \text{C}(-\text{CF}_2\text{CF}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$
- [0122]  $\text{CH}_2 = \text{C}(-\text{CF}_2\text{CF}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-\text{Rf}$
- [0123]  $\text{CH}_2 = \text{C}(-\text{CF}_2\text{CF}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Rf}$
- [0124] [上述式中, Rf 是碳原子数为 1 ~ 21 的氟代烷基, 特别优选碳原子数为 1 ~ 6 的氟代烷基。]

[0125] 含 Rf 基的单体可以是两种以上的混合物。相对于聚合物 (A), 含 Rf 基的单体的量为 50 ~ 100 重量%, 例如为 50 ~ 90 重量%。

[0126] 聚合性单体 (b) 是具有烷基而不具有 Rf 基的 (甲基) 丙烯酸酯 (以下, 记为单体 (b))。具有烷基的 (甲基) 丙烯酸酯是指烷基存在于 (甲基) 丙烯酸酯的醇残基部分的化合物。作为烷基, 优选碳原子数为 2 以上、例如 2 ~ 30 的烷基 (环状和链状的烷基), 特别优选直链结构的烷基。

[0127] 作为单体 (b) 的具体例, 可以列举 (甲基) 丙烯酸乙酯、(甲基) 丙烯酸正丁酯、(甲基) 丙烯酸异丁酯、(甲基) 丙烯酸叔丁酯、(甲基) 丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基) 丙烯酸异癸酯、(甲基) 丙烯酸鲸蜡酯、(甲基) 丙烯酸硬脂酯、(甲基) 丙烯酸山嵛酯、(甲基) 丙烯酸月桂酯、(甲基) 丙烯酸环己酯等。单体 (b) 可以是具有烷基而不具有 Rf 基的聚合性单体的两种以上。

[0128] 聚合性单体 (c) 是具有烷基而不具有 Rf 基的、 $\alpha$  位被卤素取代的丙烯酸酯 (以下, 记为单体 (c))。具有烷基且  $\alpha$  位被卤素取代的丙烯酸酯是指丙烯酸酯的  $\alpha$  位被卤素

取代的丙烯酸酯,是烷基存在于醇残基部分的化合物。作为烷基,优选碳原子数为 2 以上、例如 2 ~ 30 的烷基(环状和链状的烷基),特别优选直链结构的烷基。

[0129] 作为单体(c)的具体例,优选列举  $\alpha$ -氯代丙烯酸乙酯、 $\alpha$ -氯代丙烯酸正丁酯、 $\alpha$ -氯代丙烯酸异丁酯、 $\alpha$ -氯代丙烯酸叔丁酯、 $\alpha$ -氯代丙烯酸-2-乙基己酯、 $\alpha$ -氯代丙烯酸异癸酯、 $\alpha$ -氯代丙烯酸鲸蜡酯、 $\alpha$ -氯代丙烯酸硬脂酯、 $\alpha$ -氯代丙烯酸山萘酯、 $\alpha$ -氯代丙烯酸月桂酯、 $\alpha$ -氯代丙烯酸环己酯等。单体(c)可以是具有烷基而不具有 Rf 基的聚合性单体的两种以上。

[0130] 聚合物(A)中,在含有单体(b)或单体(c)的聚合单元时,优选单体(a)的聚合单元/(单体(b)+单体(c))的聚合单元的重量比为 1 以上。

[0131] 聚合物(A)优选为根据需要含有除聚合性单体(a)、(b)、(c)以外的聚合性单体(x)(例如,在形成不饱和双键的碳原子上结合有氯原子的(y)或者具有反应性基团的聚合性单体(z))的聚合单元、并且聚合性单体(a)的聚合单元和聚合性单体(b)及聚合性单体(c)的聚合单元的合计相对于聚合物为 70 重量%以上的加聚物。

[0132] 相对于聚合物,聚合物(A)中单体(a)的聚合单元的比例为 50 重量%以上,例如优选为 50 ~ 90 重量%,特别优选为 60 ~ 80 重量%。相对于聚合物,聚合物(A)中单体(b)的聚合单元的比例为 50 重量%以下,例如优选为 1 ~ 40 重量%,特别优选为 3 ~ 30 重量%。相对于聚合物,聚合物(A)中单体(c)的聚合单元的比例为 50 重量%以下,例如优选为 0 ~ 40 重量%,更优选为 0 ~ 30 重量%,特别优选为 1 ~ 10 重量%。

[0133] 相对于聚合物(A),单体(a)的聚合单元、单体(b)的聚合单元、单体(c)的聚合单元和单体(x)的聚合单元的合计为 90 重量%以上,例如优选为 95 ~ 100 重量%。

[0134] 相对于聚合物(A),单体(x)的聚合单元的比例为 70 重量%以下,例如优选为 0 ~ 40 重量%,特别优选为 1 ~ 30 重量%。

[0135] 单体(x)、特别是单体(y)可以是不含氟原子的化合物。作为单体(x),可以是具有苯环的共聚性单体。此时,优选具有苯环的(甲基)丙烯酸酯。苯环可以具有取代基(例如,碳原子数为 1 ~ 10 的烷基或烷氧基、或者卤原子)。作为具有苯环的(甲基)丙烯酸酯类,优选(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苯甲酯,或者在它们的苯环上结合有甲基、甲氧基、氯原子等的化合物。

[0136] 另外,还可以是乙烯、苯乙烯类等。

[0137] 作为单体(x)中在形成不饱和双键的碳原子上结合有卤原子的单体(y),存在在构成主链的碳原子上直接结合有卤原子的重复单元。这样的重复单元可以源自在形成碳-碳双键的碳原子上直接结合有卤原子的单体(本说明书中称为“具有卤原子的主链单体”)。卤原子的例子为氟、氯、溴和碘。

[0138] 作为具有卤原子的主链单体(即单体(y))的例子,可以列举氯乙烯和氟乙烯等卤化乙烯、偏二氯乙烯或偏二氟乙烯等偏二卤乙烯、三氟氯乙烯、具有烃基的  $\alpha$ -氯代(甲基)丙烯酸酯等。由于具有烃基的  $\alpha$ -氯代(甲基)丙烯酸酯类包括在单体(c)中,因此不属于单体(y)。作为单体(y),优选氯乙烯、偏二氯乙烯。具有卤原子的主链单体可以是一种或者两种以上的组合。

[0139] 相对于聚合物(A),单体(y)的聚合单元的量 40 重量%以下,例如优选为 0 ~ 30 重量%,特别优选为 1 ~ 25 重量%。

[0140] 作为具有反应性基团的聚合性单体 (z), 可以含有乙氧基、卤原子、羟基、酰胺基、氨基、亚氨基、烷氧基甲硅烷基、N- 羟甲基、N- 烷氧基烷基、嵌段化的异氰酸酯基等的聚合性不饱和键以外的反应性基团。作为含有反应性基团的聚合性单体 (z), 例如, 优选 (甲基) 丙烯酸-3- 氯-2- 羟基丙酯、(甲基) 丙烯酸-2- 羟基乙酯、(甲基) 丙烯酰胺、N- 羟甲基 (甲基) 丙烯酰胺、双丙酮 (甲基) 丙烯酰胺、N, N- 二甲基 (甲基) 丙烯酰胺、N, N- 二乙基 (甲基) 丙烯酰胺、N, N- 二异丙基 (甲基) 丙烯酰胺、N- 丁氧基甲基 (甲基) 丙烯酰胺、 $\gamma$ - 三甲氧基甲硅烷基丙基 (甲基) 丙烯酸酯、缩水甘油 (甲基) 丙烯酸酯等。

[0141] 作为含有羟基的 (甲基) 丙烯酸酯, 例如, 优选 (甲基) 丙烯酸-2- 羟基乙酯、(甲基) 丙烯酸-2- 羟基丙酯、单 (甲基) 丙烯酸二乙二醇酯、聚丙二醇单 (甲基) 丙烯酸酯、聚 (乙二醇 / 丙二醇) 单 (甲基) 丙烯酸酯、单 (甲基) 丙烯酸甘油酯、三羟甲基丙烷单 (甲基) 丙烯酸酯等。

[0142] 作为具有嵌段化的异氰酸酯基的共聚性单体, 优选使含有羟基的 (甲基) 丙烯酸酯与多异氰酸酯以至少剩余一个异氰酸酯基的比例反应而得到的反应生成物的嵌段化物、使含有羟基的 (甲基) 丙烯酸酯与具有至少一个嵌段化的异氰酸酯基和至少一个自由的氰酸酯基的多异氰酸酯衍生物反应而得到的反应生成物等。

[0143] 作为多异氰酸酯, 可以列举六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯等脂肪族多异氰酸酯, 或异佛尔酮二异氰酸酯、4, 4'- 二环己基甲烷二异氰酸酯、亚环己基二异氰酸酯、二 (异氰酸酯甲基) 环己烷等的脂环族多异氰酸酯, 以及它们的尿酸改性物、预聚物改性物、缩二脲改性物等, 优选脂肪族二异氰酸酯或脂环族二异氰酸酯。

[0144] 作为用于得到嵌段化的异氰酸酯基的嵌段化剂, 可以列举肟类、烷基酮肟类、酚类、 $\beta$ - 二酮类、丙二酸酯类、内酰胺类、烷醇类等。嵌段化剂的具体例子可以列举环己肟、甲乙酮肟、苯酚、甲酚、乙酰丙酮、丙二酸二乙酯、异丙醇、叔丁醇、 $\epsilon$ - 己内酰胺、马来酰亚胺、亚硫酸氢钠等, 优选环己肟、甲乙酮肟等。

[0145] 相对于聚合物 (A), 聚合物 (A) 中单体 (z) 的聚合单元的量 of 10 重量% 以下, 例如优选为 0.1 ~ 8 重量%。

[0146] 相对于聚合物 (A), 除单体 (y) 和单体 (z) 以外的单体 (x) 的聚合单元的量 of 30 重量% 以下, 例如优选为 0 ~ 10 重量%。

[0147] 作为得到聚合物 (A) 的聚合方法, 在利用乳化聚合法或分散聚合法进行聚合时, 可以例示在乳化剂和聚合介质的存在下, 对上述聚合性单体添加聚合引发剂而进行聚合的方法。作为乳化剂没有特别限制, 可以使用非离子型、阳离子型、阴离子型、两性型的公知或周知的乳化剂的一种以上。相对于 100 重量份聚合性单体, 乳化剂的量优选为 0.5 ~ 20 重量份, 从拨水拨油性和分散液的稳定性的观点出发, 特别优选 1 ~ 10 重量份左右。

[0148] 聚合介质是含有水的介质, 也可以根据期望含有有机溶剂。作为有机溶剂, 优选水溶性的有机溶剂, 优选酯类、酮类、醚类 (醇类) 等的有机溶剂。作为酯类的有机溶剂, 优选乙酸乙酯、乙酸丁酯、琥珀酸二乙酯等。作为酮类的有机溶剂, 优选甲乙酮、甲基异丁基酮、丙酮等。作为醚类 (醇类) 的有机溶剂, 优选一缩二乙二醇、一缩二丙二醇、三丙二醇、三乙二醇、乙二醇以及它们的单甲醚或二甲醚、二乙醚等。其中, 作为有机溶剂, 从着火性低等观点出发, 优选醚类 (醇类) 的有机溶剂。水和有机溶剂的比例没有特别限定, 可以是任意比例。相对于 100 重量份水, 有机溶剂的量为 100 重量份以下, 例如可以为 1 ~ 10 重量份。相

对于 1 重量份聚合性单体,聚合介质的量为 0.5 ~ 100 重量份,例如为 1 ~ 20 重量份。

[0149] 作为聚合引发剂,优选水溶性或油溶性的聚合引发剂,可以根据聚合温度使用过硫酸盐类、偶氮类、过氧化物类、氧化还原类的通用的引发剂。聚合温度没有特别限定,优选为 20℃ ~ 150℃。

[0150] 另外,在第一聚合物的聚合反应中,以控制分子量为目的,可以含有链转移剂。作为链转移剂,优选使用硫醇类。

[0151] 作为聚合反应中开始聚合的前阶段,可以利用均化器或高压乳化机等对由聚合性单体、水和乳化剂构成的混合物进行处理,或者预先进行前分散。

[0152] 由上述方法合成的聚合物 (A) (第一聚合物),优选在介质中以微粒状态存在。聚合物 (A) 的微粒的粒径优选为 0.001 ~ 1 μm,例如优选为 0.01 ~ 0.5 μm。如果处于该范围内,能够得到稳定的分散液,因而乳化剂的量可以减少,拨水拨油性高,聚合物微粒在介质中稳定存在。超过 0.5 μm 时,在长期保存的情况下,可以发生沉降。该粒径可以利用动态光散射装置、电子显微镜等进行测定。在利用通常的乳化聚合的方法、在乳化剂的存在下实施聚合时,平均粒径通常处于上述优选的范围内。

[0153] 聚合物 (B) 优选为不含聚合性单体 (a) 的聚合单元、而含有聚合性单体 (c) 和聚合性单体 (y) 的至少一种的聚合单元合计 10 重量%以上,含有聚合性单体 (b) 或聚合性单体 (x) 中除单体 (y) 外的聚合性单体或具有反应性基团的聚合性单体 (z) 的聚合单元的加聚物。

[0154] 聚合物 (B) 也可以是不含氟原子的聚合物。

[0155] 聚合物 (B) 中的单体 (a)、(b)、(c)、(x)、(y)、(z) 与聚合物 (A) 中的单体 (a)、(b)、(c)、(x)、(y)、(z) 意义相同。聚合物 (B) 中不存在单体 (a)。

[0156] 聚合物 (B) 中的单体 (b)、(c)、(x)、(y)、(z) 与聚合物 (A) 中的单体 (b)、(c)、(x)、(y)、(z) 可以相同,也可以不同。另外,单体 (b)、(c)、(x)、(y)、(z) 分别可以使用两种以上。

[0157] 聚合物 (B) 中存在单体 (c) 或单体 (y) 的至少一种。

[0158] 聚合物 (B) 中 (相对于聚合物) 单体 (b) 的量为 90 重量%以下,例如优选为 5 ~ 80 重量%,更优选为 10 ~ 70 重量%,特别优选为 30 ~ 65 重量%。单体 (c) 的量例如优选为 0 ~ 8 重量%,特别优选为 0.5 ~ 5 重量%。单体 (y) 的量为 20 重量%以上,例如优选为 25 ~ 85 重量%,特别优选为 30 ~ 80 重量%。单体 (c) 和单体 (y) 的合计量为 10 重量%以上,例如优选为 20 ~ 90 重量%,特别优选为 30 ~ 80 重量%。除单体 (y) 和单体 (z) 外的单体 (x) 的量为 40 重量%以下,例如优选为 0 ~ 30 重量%,特别优选为 0 ~ 20 重量%。单体 (z) 的量为 10 重量%以下,例如优选为 0.1 ~ 8 重量%。

[0159] 作为得到聚合物 (B) 的聚合方法,与得到聚合物 (A) 的聚合方法同样,优选乳化聚合、悬浊聚合等,特别优选乳化聚合。通过乳化聚合等,能够以聚合物 (B) 作为颗粒分散在水系溶剂的状态 (也称为分散体) 得到。

[0160] 乳化聚合优选使用聚合引发剂进行。作为聚合引发剂,优选过氧化物或偶氮类化合物,特别优选偶氮类化合物。作为偶氮类化合物的例子,优选列举在聚合物 (A) 中说明油溶性聚合引发剂、2,2' - 偶氮双 (2- 甲基丙脒) 盐酸盐、2,2' - 偶氮双 [2-(2- 咪唑啉 -2- 基) 丙烷] 盐酸盐、2,2' - 偶氮双 [2-(2- 咪唑啉 -2- 基) 丙烷] 硫酸盐水合物等

的水溶性聚合引发剂。

[0161] 另外,以控制得到的聚合物(B)的分子量为目的,可以在聚合反应时添加链转移剂。作为链转移剂,优选使用聚合物(A)的说明中列举的链转移剂。

[0162] 聚合物(B)的分散体中可以存在乳化剂,作为乳化剂,优选聚合物(A)中说明的非离子型乳化剂、阳离子型乳化剂、阴离子型乳化剂或者两性乳化剂。

[0163] 乳化剂可以使用一种或者两种以上。并用离子性不同的乳化剂时,优选非离子型乳化剂和阳离子型乳化剂的组合或者非离子型乳化剂和两性乳化剂的组合。另外,相对于100重量份聚合物(B),乳化剂的量优选为1~20重量份。

[0164] 聚合物(B)的平均粒径为0.001~1 $\mu\text{m}$ ,特别优选为0.03~0.5 $\mu\text{m}$ 。平均粒径小于0.03 $\mu\text{m}$ 时,为了得到稳定的分散体,需要大量的乳化剂或具有自乳化性的聚合性单体,可能导致拨水性降低。另外,超过0.5 $\mu\text{m}$ 时,可能导致颗粒沉降。

[0165] 本发明的拨水拨油剂组合物中,聚合物(A)和聚合物(B)不存在于同一颗粒内,分别形成各自的颗粒。本发明的拨水拨油剂组合物,为了得到聚合物(A)和聚合物(B),优选分别各自进行聚合反应,形成各自的颗粒,得到分散体,之后混合各分散体而调制。

[0166] 拨水拨油剂组合物中,聚合物(A)与聚合物(B)的重量比优选(A)/(B)=40/60~90/10,特别优选50/50~80/20。聚合物(A)或聚合物(B)的比例处于上述范围内时,拨水拨油性优异,拨水拨油性的耐久性也优异。另外,拨水拨油剂组合物中的聚合物浓度(固态成分浓度)优选为0.1~50重量%。

[0167] 聚合物(A)和聚合物(B)可以分别使用两种以上的聚合物。

[0168] 为了使纤维制品等物品表现出各种物性,可以根据需要在本发明的拨水拨油剂组合物中配合聚合物(A)或聚合物(B)以外的其它的聚合物、拨水剂、拨油剂、促进交联的催化剂、调节手感剂、抗静电剂、浸透剂、防虫剂、阻燃剂、防皱防缩剂、染料稳定性、pH调节剂等。

[0169] 本发明的拨水拨油剂组合物可以根据目的和用途,稀释成任意浓度而适用于物品。对物品的拨水加工方法,可以根据物品的种类和组合物的调制形态等采用任意的的方法。例如,可以采用通过浸渍或涂布等被覆加工方法,使其附着在物品的表面并进行干燥的方法。另外,如果需要可以同时使用适当的交联剂,进行热处理。

[0170] 作为对物品的拨水加工方法,优选将物品浸渍在含有聚合物(A)和聚合物(B)的拨水拨油剂组合物中的方法。另外,将物品浸渍在含有聚合物(B)而不含聚合物(A)的组合物中之后、再浸渍在含有聚合物(A)而不含聚合物(B)的组合物中的拨水加工方法也能够得到同等的效果,因而优选。

[0171] 作为使用本发明的拨水拨油剂组合物(处理剂)进行处理的物品(基材或者被处理物品),没有特别限定,除了纤维制品之外,还可以列举石材、过滤器(例如静电过滤器)、防尘罩、玻璃、纸、木材、皮革、皮毛、石棉、砖、水泥、金属和氧化物、陶瓷制品、塑料、涂层表面和灰泥等。优选纤维、纤维织物、纤维编物等。作为纤维,可以列举棉、麻、羊毛、丝绸等动植物性天然纤维,聚酰胺、聚酯、聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚氯乙烯、聚丙烯等合成纤维,人造纤维、乙酸酯等半合成纤维,玻璃纤维、碳纤维等无机纤维,或者它们的混合纤维。使用本发明的拨水拨油剂组合物处理过的物品具有优异的拨水性,其耐久性也优异。

[0172] 在本发明中,利用处理剂对被处理物品进行处理。“处理”是指通过浸渍、喷雾、涂

布等将处理剂用于被处理物。通过处理,作为处理剂有效成分的含氟聚合物浸透被处理物的内部和 / 或附着于被处理物的表面。

[0173] 实施例

[0174] 下面,表示实施例和比较例,进一步详细地说明本发明。

[0175] 以下,只要没有特别说明,%和份表示重量%和重量份。

[0176] 特性如下操作进行测定。

[0177] 拨水拨油性

[0178] 对 T/C 布进行处理时,用水稀释聚合物分散液使固态成分浓度为 30 重量%,用水稀释使 30 重量%分散液的浓度为 3.2%,调制处理液。将 T/C 布(斜纹布,200g/m<sup>2</sup>,未染色布)浸渍在处理液中,用轧板机以 4kg/cm<sup>2</sup>、4m/分钟挤榨,以 170℃进行 1 分钟热处理后,评价处理布的拨水拨油性。同样,用水稀释使 30 重量%分散液的浓度为 4.8%,调制处理液。在对棉布进行处理时,将棉布(斜纹布,160g/m<sup>2</sup>,未染色布)浸渍在处理液中,用轧板机以 4kg/cm<sup>2</sup>、4m/分钟挤榨,以 170℃进行 2 分钟热处理后,评价处理布的拨水拨油性。同样,用水稀释使 30 重量%分散液的浓度为 4.8%,调制处理液。对聚酯布进行处理时,将聚酯布(microfiber navy)浸渍在处理液中,用轧板机以 4kg/cm<sup>2</sup>、4m/分钟挤榨,以 170℃进行 2 分钟热处理后,评价处理布的拨水拨油性。拨水性以利用 AATCC-21 喷雾法的拨水性 No. (参照下述表 1) 表示。关于拨油性,根据 AATCC-118,在试验布上滴加 3 滴下述表 2 所示的试验溶液,观察 30 秒后的浸透状态,将不显示浸渍的试验溶液所付与的拨油性的最高点作为拨油性。相同等级时,拨水拨油性更高时以 + 表示、更低时以 - 表示。

[0179] [表 1]

拨水性 No.	状态
100	表面不湿润, 没有水滴附着
90	表面不湿润, 但附着较小的水滴
[0180] 80	表面呈现较小的单独的水滴状湿润
70	表面的一半呈现湿润, 呈示较小的单独的湿润浸透布的状态
50	表面整体呈现湿润
0	表面和被面整体呈现湿润

[0181] [表 2] 拨油性试验液

点数	试验液	表面张力 (dyne/cm、25℃)
8	正庚烷	20.0
7	正辛烷	21.8
6	正癸烷	23.5
[0182] 5	正十二烷	25.0
4	正十四烷	26.7
3	正十六烷	27.3
2	正十六烷35/液体石蜡(nujol)65的混合液	29.6
1	液体石蜡	31.2
0	不到1的物质	-

[0183] 拨水拨油性的洗涤耐久性

[0184] 根据 JIS L-0217-103 法,用 40℃的洗涤液洗涤 25 分钟(5 分钟×HL,连续 5 次),脱水 3 分钟,漂洗 2 分钟,脱水 3 分钟,漂洗 2 分钟,脱水 3 分钟,进行滚筒干燥,评价之后的拨水拨油性(HL-5)。

[0185] 平均粒径

[0186] 使用激光式光散射法(大塚电子公司生产 Fiber-Optics Particle Analyzer FPAR-1000),测定分散颗粒的平均粒径。

[0187] 以下,将丙烯酸正丁酯记为 n-BA,将 N-羟甲基丙烯酰胺记为 N-MAM,将甲基丙烯酸-3-氯-2-羟基丙酯记为 T-M,将十二烷硫醇记为 L-SH,将甲基丙烯酸正丁酯记为 n-BMA,将甲基丙烯酸叔丁酯记为 t-BMA,将丙烯酸硬脂酯记为 StA,将丙烯酸月桂酯记为 LA,将氯乙烯记为 VC1,将甲基丙烯酸-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛酯记为 13FMA,将丙烯酸-2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-十七氟壬酯记为 17FA。

[0188] 作为乳化剂,将二固化牛油烷基二甲基氯化铵记为 C2ABT,将山梨糖醇单棕榈酸酯记为 PP-40R,将聚乙二醇月桂基醚记为 K220,将聚氧乙烯油基醚记为 B050。

[0189] 另外,将三丙二醇记为 TPG,将 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐记为 NC-32W。

[0190] 合成例 1

[0191] 在 500mL 的容器中,作为聚合性单体,加入 n-BA(63.11g)、N-MAM(1.26g)、T-M(0.63g)、L-SH(0.9g)、乳化剂 C2ABT(0.91g)和 PP-40R(1.22g)、K220(5.25g)、B050(1.3g)、水(103.4g)、TPG(18.62g),用均化器进行前分散之后,使用超声波乳化机,边冷却边处理 5 分钟,得到单体混合物的乳化液。

[0192] 将该乳化液加入具备冷却管、氮气导入管和温度计的 500mL 的可分离式烧瓶中,进行氮气置换后,在水(4g)中溶解引发剂 NC-32W(0.38g)并添加之后,升温至 60℃后,进行 3 小时聚合,得到固态成分 35.3%、平均粒径 0.109 μm 的非氟聚合物颗粒的分散液(207.1g)。

[0193] 合成例 2 ~ 16

[0194] 按照与合成例 1 相同的方法,使表 3 所示的单体混合物乳化,使用 VC1 作为单体时,使用 500mL 不锈钢制的高压釜,其他情况则加入具备冷却管、氮气导入管和温度计的 500mL 的可分离式烧瓶,使其聚合,得到各种非氟聚合物颗粒。

[0195] [表 3]

[0196]

	合成例1	合成例2	合成例3	合成例4
n-BA	63.00			
n-BMA		84.31		
t-BMA			84.31	
LA				
StA				84.31
VCI				
N-MAM	1.18	1.69	1.69	1.69
T-M	0.63	0.84	0.84	0.84
L-SH	0.90	0.62	0.62	0.62
TPG	18.49	24.88	24.88	24.88
纯水	107.87	138.13	138.13	138.13
C2ABT	0.94	1.01	1.01	1.01
PP40R	1.28	1.35	1.35	1.35
K220	5.26	5.85	5.85	5.85
BO50	1.35	1.45	1.45	1.45
NC-32W	0.38	1.02	1.02	1.02
聚合后浓度	35.3	37.8	41.1	37.3
聚合后粒径( $\mu\text{m}$ )	0.109	0.105	0.108	0.156
产量	207.1	252.5	255.3	247.7

[0197] [表4]

[0198]

	合成例 5	合成例 6	合成例 7	合成例 8
n-BA			13.27	13.27
n-BMA				
t-BMA				
LA	38.77			
StA		39.02		
VCI	24.4	24.6	49.6	49.8
N-MAM	1.27	1.26	1.26	1.26
T-M	0.63	0.63	0.64	0.63
L-SH	0.61	0.52	0.50	0.56
TPG	18.18	18.66	18.88	18.62
纯水	104.45	103.15	103.92	105.9



C2ABT	0.99	1	0.96	0.21
PP40R	1.36	1.38	1.42	0.23
K220	6.07	5.89	5.91	0.89
B050	1.46	1.5	1.45	0.26
NC-32W	0.76	0.76	0.76	0.76
聚合后浓度	36.9	36.9	34.2	35.2
聚合后粒径 ( $\mu\text{m}$ )	0.113	0.115	0.199	0.284
产量	189.6	192.1	184.5	187.94

[0199] [表 5]

[0200]

	合成例 9	合成例 10	合成例 11	合成例 12
13FMA	49.98	42.22	42.36	
17FA				42.14
BA				
StA	12.97	5.38	5.39	5.40
VCI		16.6	15.3	15.10
N-MAM	1.39	1.28	1.31	1.26
T-M	0.66	0.63	0.63	0.61
L-SH				
TPG	18.62	18.68	18.54	18.30
纯水	103.4	104.46	103.27	97.63
C2ABT	0.47	0.48	1.26	1.24
PP40R	0.63	0.69	1.07	1
K220	2.74	2.75	7.36	7.34

B050	0.68	0.62	1.88	1.82
NC-32W	0.38	0.38	0.38	0.38
聚合后浓度	34.4	33.7	36.96	36.26
聚合后粒径 ( $\mu\text{m}$ )	0.134	0.156	0.056	0.086
产量	195.0	200.6	190.1	191.3

[0201] [表 6]

	合成例13	合成例14	合成例15	合成例16
n-BA			5.53	3.67
StA	25.15	40.20	2.72	5.37
13FMA	37.68	22.69	21.36	28.38
17FA				
VCl			37.5	26.7
N-MAM	1.36	1.36	1.20	1.23
T-M	0.87	0.67	0.55	0.58
L-SH			0.09	0.17
TPG	18.51	18.51	17.17	17.55
纯水	102.12	102.12	97.76	101.18
G2ABT	0.74	0.80	0.67	0.69
PP40R	0.98	1.03	1.04	0.98
K220	4.39	4.35	4.00	4.12
B050	1.08	1.11	1.06	1.08
NC-32W	0.38	0.37	0.51	0.48
聚合后浓度	36.6	36.0	34.6	34.7
聚合后粒径 ( $\mu\text{m}$ )	0.118	0.126	0.123	0.092
产量	190.6	188.3	183.7	185.1
含氟单体总含量(重量%)	58.1	35.0	34.8	46.8

[0202]

[0203] 实施例 1 ~ 6, 比较例 1 ~ 6

[0204] 用水稀释合成例 1 ~ 16 中得到的聚合物颗粒分散液, 使固态成分浓度为 30 重量%, 将稀释得到的分散液以表 7 ~ 10 所示的混合比混合, 得到分散液混合物。

[0205] [表 7]

	实施例 1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
非氟乳液 含氟乳液	合成例5 合成例10	合成例6 合成例10	合成例7 合成例10	合成例8 合成例11	合成例7 合成例10
非氟聚合物/ 含氟聚合物	49.0/51.0	49.0/51.0	49.0/51.0	46.0/54.0	31.0/69.0
含氟单体总含量(重量%)	34.8	34.8	34.8	34.8	49.7

[0206]

[0207] [表 8]

[0208]

	实施例6
非氟乳液 含氟乳液	合成例7 合成例12
非氟聚合物/ 含氟聚合物	52.9/47.1
含氟单体总含量(重量%)	36.4

[0209] [表 9]

[0210]

例	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5
非氟乳液	合成例1	合成例1	合成例2	合成例3	合成例4
含氟乳液	合成例9	合成例10	合成例10	合成例10	合成例10
非氟聚合物/ 含氟聚合物	53.8/46.2	46.0/54.0	46.0/54.0	46.0/54.0	46.0/54.0
含氟单体总含量(重量%)	35.0	36.3	36.3	36.3	36.3

[0211] [表 10]

[0212]

例	比较例 6
非氟乳液	合成例 1
含氟乳液	合成例 10
非氟聚合物 / 含氟聚合物	20.0/80.0
含氟单体总含量(重量%)	56.0

[0213] 试验例 1 ~ 6

[0214] 对上述实施例 1 ~ 6 中得到的聚合物颗粒分散液评价拨水拨油性。

[0215] 评价结果如表 11 所示。

[0216] [表 11]

[0217]

试验例	聚合物分散液	拨水			拨油		
		T/C	棉	聚酯	T/C	棉	聚酯
1	实施例1	100	100	90	6+	4	5
2	实施例2	100	100	100+	6	3+	5
3	实施例3	100	80-	100	6	4	5
4	实施例4	100	100	100	6+	4	5
5	实施例5	100+	100	100	6	5	7
6	实施例6	90	80	100	3	4	8

[0218] 比较试验例 1 ~ 6

[0219] 对上述比较例 1 ~ 6 中得到的聚合物颗粒分散液评价拨水拨油性。

[0220] 评价结果如表 12 所示。

[0221] [表 12]

比较试验例	聚合物分散液	拨水			拨油		
		T/C	棉	聚酯	T/C	棉	聚酯
[0222] 1	比较例1	100	70+	70	6	2	5
2	比较例2	100	80+	70	6	3	4
3	比较例3	100	100	80-	6	5	8
4	比较例4	90	90+	80+	5	3	6
5	比较例5	90	100	80-	5	4	6
6	比较例6	100+	100	80	6	5	4

[0223] 比较试验例 7 ~ 10

[0224] 对上述合成例 13 ~ 16 中得到的聚合物颗粒分散液评价拨水拨油性。

[0225] 评价结果如表 13 所示。

[0226] [表 13]

比较试验例	聚合物分散液	拨水			拨油		
		T/C	棉	聚酯	T/C	棉	聚酯
[0227] 7	合成例13	100+	100	80	6	4	4
8	合成例14	100+	90+	80	6	4	4
9	合成例15	70	70	70	5	3	2
10	合成例16	80-	80	80+	5	5	2

[0228] 试验例 7 ~ 8 和比较试验例 11 ~ 12

[0229] 对于按照试验例 1 中所示的方法对表 14、表 15 所示的树脂水性分散液进行处理而得到的各种坯料,评价拨水拨油性的洗涤耐久性。

[0230] 评价结果如表 14 ~ 15 所示。

[0231]

[表 14]

试验例	拨水			拨水 HL-5			拨油 初期			拨油 HL-5		
	T/C	棉	聚酯	T/C	棉	聚酯	T/C	棉	聚酯	T/O	棉	聚酯
7	100	90	100	70	50	70+	6+	5-	4	5	2	6
8	100	90+	100	70-	50+	80	6	4	5	5	3	6

[表 15]

比较试验例	拨水			拨水 HL-5			拨油 初期			拨油 HL-5		
	T/O	棉	聚酯	T/O	棉	聚酯	T/O	棉	聚酯	T/O	棉	聚酯
11	100	80+	70	70	80	70+	6	3	4	4	2	5
12	70	70	70	50+	80	70+	5	3	2	6	2	6