

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6424575号
(P6424575)

(45) 発行日 平成30年11月21日(2018.11.21)

(24) 登録日 平成30年11月2日(2018.11.2)

(51) Int.Cl.		F I	
C09K 3/18	(2006.01)	C09K 3/18	102
C08F 220/24	(2006.01)	C08F 220/24	
C08F 220/18	(2006.01)	C08F 220/18	
C08F 216/14	(2006.01)	C08F 216/14	
D06M 15/244	(2006.01)	D06M 15/244	

請求項の数 11 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-226977 (P2014-226977)
 (22) 出願日 平成26年11月7日(2014.11.7)
 (65) 公開番号 特開2016-89087 (P2016-89087A)
 (43) 公開日 平成28年5月23日(2016.5.23)
 審査請求日 平成29年8月3日(2017.8.3)

(73) 特許権者 000000044
 A G C株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
 (74) 代理人 100106909
 弁理士 棚井 澄雄
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100094400
 弁理士 鈴木 三義
 (74) 代理人 100106057
 弁理士 柳井 則子
 (72) 発明者 島田 三奈子
 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭
 硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 撥水撥油剤組成物、その製造方法および物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記単量体 (a) に基づく構成単位と下記単量体 (b) に基づく構成単位と下記単量体 (c) に基づく構成単位とを有し、該単量体 (c) に基づく構成単位の割合が、共重合体を構成するすべての単量体に基づく構成単位 (1 0 0 質量%) のうち、 0 . 1 ~ 2 0 質量% である共重合体を含む、撥水撥油剤組成物。

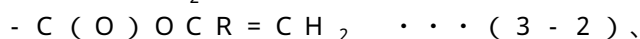
単量体 (a) : 下式 (1) で表される化合物。



ただし、Zは、炭素数が1~6のペルフルオロアルキル基、下式(2-1)で表される基または下式(2-2)で表される基であり、Yは、フッ素原子を有しない2価有機基または単結合であり、nは、1または2であり、Xは、nが1の場合は、下式(3-1)~(3-5)で表される基のいずれかであり、nが2の場合は、下式(4-1)~(4-4)で表される基のいずれかである。



ただし、iは、1~6の整数であり、jは、0~10の整数であり、X¹およびX²は、それぞれフッ素原子またはトリフルオロメチル基であり、pは1~4の整数であり、qは1~3の整数である。



- $\text{OC(O)CR} = \text{CH}_2 \cdots (3-3)$ 、
- $\text{OCH}_2 - \text{CR} = \text{CH}_2 \cdots (3-4)$ 、
- $\text{OCH} = \text{CH}_2 \cdots (3-5)$ 。

ただし、Rは、水素原子、メチル基またはハロゲン原子であり、はフェニレン基である。

- $\text{CH} [- (\text{CH}_2)_m \text{CR} = \text{CH}_2] - \cdots (4-1)$ 、
- $\text{CH} [- (\text{CH}_2)_m \text{C(O)OCR} = \text{CH}_2] - \cdots (4-2)$ 、
- $\text{CH} [- (\text{CH}_2)_m \text{OC(O)CR} = \text{CH}_2] - \cdots (4-3)$ 、
- $\text{OC(O)CH} = \text{CHC(O)O} - \cdots (4-4)$ 。

ただし、Rは、水素原子、メチル基またはハロゲン原子であり、mは0～4の整数である。

単量体(b)：ポリフルオロアルキル基を有さず、炭素数が12以上のアルキル基を有する(メタ)アクリレート。

単量体(c)：ポリフルオロビニルエーテルおよびポリフルオロアリルエーテルのいずれか一方または両方。

【請求項2】

前記共重合体が、下記単量体(d)に基づく構成単位をさらに有する、請求項1に記載の撥水撥油剤組成物。

単量体(d)：ハロゲン化オレフィン。

【請求項3】

前記共重合体が、下記単量体(e)に基づく構成単位をさらに有する、請求項1または2に記載の撥水撥油剤組成物。

単量体(e)：フッ素原子を有さず、架橋しうる官能基を有する単量体。

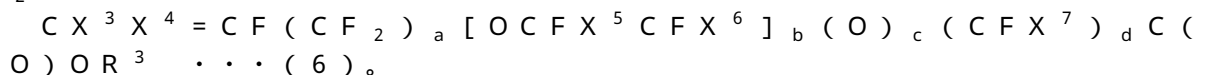
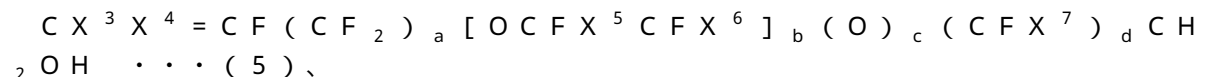
【請求項4】

前記共重合体における前記単量体(a)に基づく構成単位の割合が、前記共重合体を構成する全ての単量体に基づく構成単位(100質量%)のうち、5～40質量%であり、

前記共重合体における前記単量体(b)に基づく構成単位の割合が、前記共重合体を構成する全ての単量体に基づく構成単位(100質量%)のうち、40～94.9質量%である、請求項1～3のいずれか一項に記載の撥水撥油剤組成物。

【請求項5】

前記単量体(c)が、化合物(5)または化合物(6)である、請求項1～4のいずれか一項に記載の撥水撥油剤組成物。



ただし、 $\text{X}^3 \sim \text{X}^7$ は、それぞれ独立して水素原子、フッ素原子またはトリフルオロメチル基であり、 R^3 は、水素原子、アルキル基または置換アルキル基であり、aは、0または1であり、bは、0以上の整数であり、cは、0または1(ただし、bが0のときは、cは1である。)であり、dは、0以上の整数である。

【請求項6】

界面活性剤および重合開始剤の存在下、媒体中にて下記単量体(a)と下記単量体(b)と下記単量体(c)とを含む単量体成分を重合し、該単量体(c)に基づく構成単位の割合が、共重合体を構成するすべての単量体に基づく構成単位(100質量%)のうち、0.1～20質量%である共重合体とする、撥水撥油剤組成物の製造方法。

単量体(a)：下式(1)で表される化合物。



ただし、Zは、炭素数が1～6のペルフルオロアルキル基、下式(2-1)で表される基または下式(2-2)で表される基であり、Yは、フッ素原子を有しない2価有機基または単結合であり、nは、1または2であり、Xは、nが1の場合は、下式(3-1)～

10

20

30

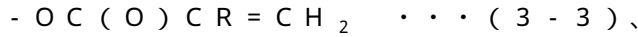
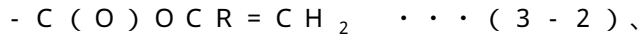
40

50

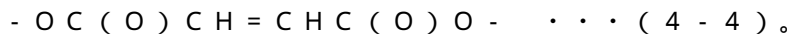
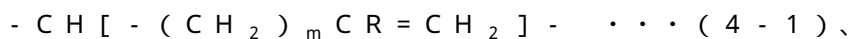
(3 - 5) で表される基のいずれかであり、n が 2 の場合は、下式 (4 - 1) ~ (4 - 4) で表される基のいずれかである。



ただし、i は、1 ~ 6 の整数であり、j は、0 ~ 10 の整数であり、X¹ および X² は、それぞれフッ素原子またはトリフルオロメチル基であり、p は 1 ~ 4 の整数であり、q は 1 ~ 3 の整数である。



ただし、R は、水素原子、メチル基またはハロゲン原子であり、はフェニレン基である。



ただし、R は、水素原子、メチル基またはハロゲン原子であり、m は 0 ~ 4 の整数である。

単量体 (b) : ポリフルオロアルキル基を有さず、炭素数が 12 以上のアルキル基を有する (メタ) アクリレート。

単量体 (c) : ポリフルオロビニルエーテルおよびポリフルオロアリルエーテルのいずれか一方または両方。

【請求項 7】

前記単量体成分が、下記単量体 (d) をさらに含む、請求項 6 に記載の撥水撥油剤組成物の製造方法。

単量体 (d) : ハロゲン化オレフィン。

【請求項 8】

前記単量体成分が、下記単量体 (e) をさらに含む、請求項 6 または 7 に記載の撥水撥油剤組成物の製造方法。

単量体 (e) : フッ素原子を有さず、架橋しうる官能基を有する単量体。

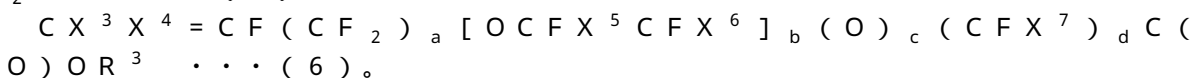
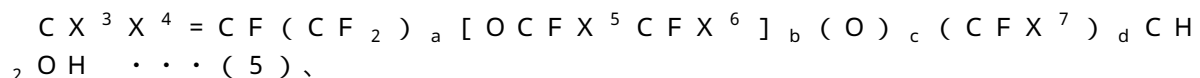
【請求項 9】

前記単量体成分における前記単量体 (a) の割合が、前記単量体成分 (100 質量%) のうち、5 ~ 40 質量% であり、

前記単量体成分における前記単量体 (b) の割合が、前記単量体成分 (100 質量%) のうち、40 ~ 94.9 質量% である、請求項 6 ~ 8 のいずれか一項に記載の撥水撥油剤組成物の製造方法。

【請求項 10】

前記単量体 (c) が、化合物 (5) または化合物 (6) である、請求項 6 ~ 9 のいずれか一項に記載の撥水撥油剤組成物の製造方法。



ただし、X³ ~ X⁷ は、それぞれ独立して水素原子、フッ素原子またはトリフルオロメチル基であり、R³ は、水素原子、アルキル基または置換アルキル基であり、a は、0 または 1 であり、b は、0 以上の整数であり、c は、0 または 1 (ただし、b が 0 のときは、c は 1 である。) であり、d は、0 以上の整数である。

【請求項 11】

10

20

30

40

50

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の撥水撥油剤組成物を用いて処理された、物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、撥水撥油剤組成物、その製造方法、および該撥水撥油剤組成物を用いて処理された物品に関する。

【背景技術】

【0002】

物品（繊維製品等）の表面に撥水撥油性を付与する方法としては、ポリフルオロアルキル基（以下、ポリフルオロアルキル基を R^f 基と記す。）を有する単量体に基づく構成単位を有する共重合体を媒体に分散させた撥水撥油剤組成物を用いて物品を処理する方法が知られている。該撥水撥油剤組成物を用いて処理された物品には、激しい降雨の条件にさらされても撥水撥油性が大きく低下しないこと（豪雨耐久性）が要求される。

【0003】

豪雨耐久性に優れる撥水撥油剤組成物としては、たとえば、下記の撥水撥油剤組成物が提案されている。

下記単量体（a）に基づく構成単位および下記単量体（b）に基づく構成単位を有する共重合体を含み、単量体（b）に基づく構成単位の割合が、単量体（a）に基づく構成単位と単量体（b）に基づく構成単位との合計（100モル%）のうち、30～80モル%である撥水撥油剤組成物（特許文献1）。

単量体（a）：炭素数が1～6のペルフルオロアルキル基（以下、ペルフルオロアルキル基を R^f 基と記す。）を有する（メタ）アクリレート等。

単量体（b）：炭素数が20～30のアルキル基を有する（メタ）アクリレート。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】国際公開第2008/136436号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、該撥水撥油剤組成物を用いて処理された物品は、撥油性が不十分である場合があった。

【0006】

本発明は、撥水性、撥油性および豪雨耐久性のいずれもが良好である物品を得ることができる撥水撥油剤組成物、その製造方法、および撥水性、撥油性および豪雨耐久性のいずれもが良好である物品を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、下記の態様を有する。

[1] 下記単量体（a）に基づく構成単位と下記単量体（b）に基づく構成単位と下記単量体（c）に基づく構成単位とを有し、該単量体（c）に基づく構成単位の割合が、共重合体を構成するすべての単量体に基づく構成単位（100質量%）のうち、0.1～20質量%である共重合体を含む、撥水撥油剤組成物。

単量体（a）：下式（1）で表される化合物。

$(Z - Y)_n X \cdots (1)$ 。

ただし、Zは、炭素数が1～6のペルフルオロアルキル基、下式（2-1）で表される基または下式（2-2）で表される基であり、Yは、フッ素原子を有しない2価有機基または単結合であり、nは、1または2であり、Xは、nが1の場合は、下式（3-1）～（3-5）で表される基のいずれかであり、nが2の場合は、下式（4-1）～（4-4）で表される基のいずれかである。

10

20

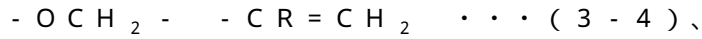
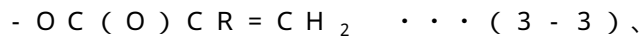
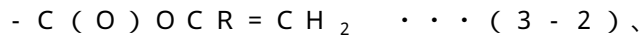
30

40

50

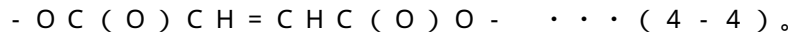
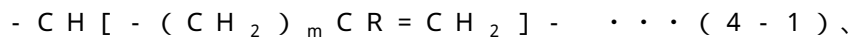


ただし、 i は、1 ~ 6 の整数であり、 j は、0 ~ 10 の整数であり、 X^1 および X^2 は、それぞれフッ素原子またはトリフルオロメチル基であり、 p は 1 ~ 4 の整数であり、 q は 1 ~ 3 の整数である。



10

ただし、 R は、水素原子、メチル基またはハロゲン原子であり、 $-$ はフェニレン基である。



ただし、 R は、水素原子、メチル基またはハロゲン原子であり、 m は 0 ~ 4 の整数である。

単量体 (b) : ポリフルオロアルキル基を有さず、炭素数が 12 以上のアルキル基を有する (メタ) アクリレート。

20

単量体 (c) : ポリフルオロビニルエーテルおよびポリフルオロアリルエーテルのいずれか一方または両方。

[2] 前記共重合体が、下記単量体 (d) に基づく構成単位をさらに有する、[1] の撥水撥油剤組成物。

単量体 (d) : ハロゲン化オレフィン。

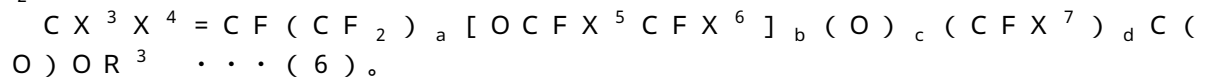
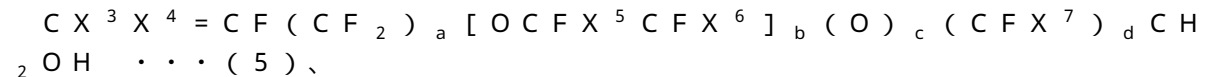
[3] 前記共重合体が、下記単量体 (e) に基づく構成単位をさらに有する、[1] または [2] の撥水撥油剤組成物。

単量体 (e) : フッ素原子を有さず、架橋しうる官能基を有する単量体。

[4] 前記共重合体における前記単量体 (a) に基づく構成単位の割合が、前記共重合体を構成する全ての単量体に基づく構成単位 (100 質量%) のうち、5 ~ 40 質量% であり、前記共重合体における前記単量体 (b) に基づく構成単位の割合が、前記共重合体を構成する全ての単量体に基づく構成単位 (100 質量%) のうち、40 ~ 94.9 質量% である、[1] ~ [3] のいずれかの撥水撥油剤組成物。

30

[5] 前記単量体 (c) が、化合物 (5) または化合物 (6) である、[1] ~ [4] のいずれかの撥水撥油剤組成物。



ただし、 $X^3 \sim X^7$ は、それぞれ独立して水素原子、フッ素原子またはトリフルオロメチル基であり、 R^3 は、水素原子、アルキル基または置換アルキル基であり、 a は、0 または 1 であり、 b は、0 以上の整数であり、 c は、0 または 1 (ただし、 b が 0 のときは、 c は 1 である。) であり、 d は、0 以上の整数である。

40

[6] 界面活性剤および重合開始剤の存在下、媒体中にて下記単量体 (a) と下記単量体 (b) と下記単量体 (c) とを含む単量体成分を重合し、該単量体 (c) に基づく構成単位の割合が、共重合体を構成するすべての単量体に基づく構成単位 (100 質量%) のうち、0.1 ~ 2.0 質量% である共重合体とする、撥水撥油剤組成物の製造方法。

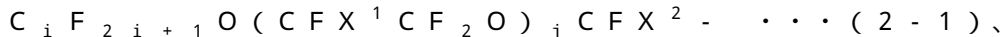
単量体 (a) : 下式 (1) で表される化合物。



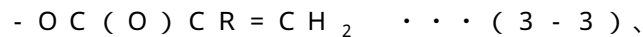
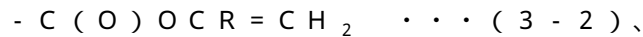
ただし、 Z は、炭素数が 1 ~ 6 のペルフルオロアルキル基、下式 (2-1) で表される

50

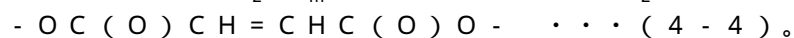
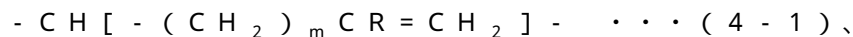
基または下式(2-2)で表される基であり、Yは、フッ素原子を有しない2価有機基または単結合であり、nは、1または2であり、Xは、nが1の場合は、下式(3-1)~(3-5)で表される基のいずれかであり、nが2の場合は、下式(4-1)~(4-4)で表される基のいずれかである。



ただし、iは、1~6の整数であり、jは、0~10の整数であり、X¹およびX²は、それぞれフッ素原子またはトリフルオロメチル基であり、pは1~4の整数であり、qは1~3の整数である。



ただし、Rは、水素原子、メチル基またはハロゲン原子であり、はフェニレン基である。



ただし、Rは、水素原子、メチル基またはハロゲン原子であり、mは0~4の整数である。

単量体(b)：ポリフルオロアルキル基を有さず、炭素数が12以上のアルキル基を有する(メタ)アクリレート。

単量体(c)：ポリフルオロビニルエーテルおよびポリフルオロアリルエーテルのいずれか一方または両方。

[7]前記単量体成分が、下記単量体(d)をさらに含む、[6]の撥水撥油剤組成物の製造方法。

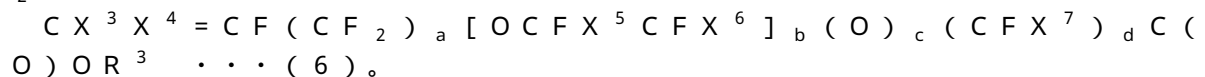
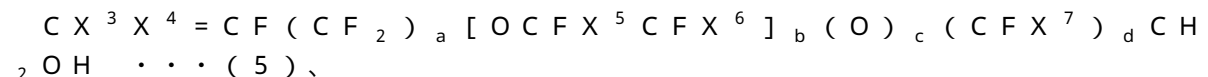
単量体(d)：ハロゲン化オレフィン。

[8]前記単量体成分が、下記単量体(e)をさらに含む、[6]または[7]の撥水撥油剤組成物の製造方法。

単量体(e)：フッ素原子を有さず、架橋しうる官能基を有する単量体。

[9]前記単量体成分における前記単量体(a)の割合が、前記単量体成分(100質量%)のうち、5~40質量%であり、前記単量体成分における前記単量体(b)の割合が、前記単量体成分(100質量%)のうち、40~94.9質量%である、[6]~[8]のいずれかの撥水撥油剤組成物の製造方法。

[10]前記単量体(c)が、化合物(5)または化合物(6)である、[6]~[9]のいずれかの撥水撥油剤組成物の製造方法。



ただし、X³~X⁷は、それぞれ独立して水素原子、フッ素原子またはトリフルオロメチル基であり、R³は、水素原子、アルキル基または置換アルキル基であり、aは、0または1であり、bは、0以上の整数であり、cは、0または1(ただし、bが0のときは、cは1である。)であり、dは、0以上の整数である。

[11]前記[1]~[5]のいずれかの撥水撥油剤組成物を用いて処理された、物品。

【発明の効果】

【0008】

10

20

30

40

50

本発明の撥水撥油剤組成物によれば、撥水性、撥油性および豪雨耐久性のいずれもが良好である物品を得ることができる。

本発明の撥水撥油剤組成物の製造方法によれば、撥水性、撥油性および豪雨耐久性のいずれもが良好である物品を得ることができる撥水撥油剤組成物を製造できる。

本発明の物品は、撥水性、撥油性および豪雨耐久性のいずれもが良好である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本明細書においては、式(1)で表される化合物を化合物(1)と記す。他の式で表される化合物も同様に記す。

本明細書においては、式(2-1)で表される基を基(2-1)と記す。他の式で表される基も同様に記す。

以下の用語の定義は、本明細書および特許請求の範囲にわたって適用される。

「(メタ)アクリレート」は、アクリレートおよびメタクリレートの総称である。

「ビニルエーテル」は、ビニル基および該ビニル基に結合したエーテル性酸素原子を有する化合物を意味し、「ポリフルオロビニルエーテル」は、ビニルエーテルの水素原子の一部またはすべてがフッ素原子に置換された化合物を意味する。

「アリルエーテル」は、アリル基および該アリル基に結合したエーテル性酸素原子を有する化合物を意味し、「ポリフルオロアリルエーテル」は、アリルエーテルの水素原子の一部またはすべてがフッ素原子に置換された化合物を意味する。

「単量体」は、重合性不飽和基を有する化合物を意味する。

「R^F基」は、アルキル基の水素原子の一部またはすべてがフッ素原子に置換された基を意味する。

「R^F基」は、アルキル基の水素原子のすべてがフッ素原子に置換された基を意味する。

「数平均分子量」および「質量平均分子量」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)法によってポリスチレン換算で求めた値である。

【0010】

<撥水撥油剤組成物>

本発明の撥水撥油剤組成物は、特定の共重合体を必須成分として含み、必要に応じて、媒体、界面活性剤、添加剤を含む。

【0011】

(共重合体)

共重合体は、単量体(a)に基づく構成単位と単量体(b)に基づく構成単位と単量体(c)に基づく構成単位とを有する。

共重合体は、単量体(d)に基づく構成単位および/または単量体(e)に基づく構成単位をさらに有することが好ましい。

共重合体は、必要に応じて、単量体(f)に基づく構成単位を有していてもよい。

【0012】

単量体(a)：

単量体(a)は、化合物(1)である。

$(Z - Y)_n X \cdots (1)$ 。

【0013】

Zは、炭素数が1~6のR^F基、基(2-1)または基(2-2)である。

$C_i F_{2i+1} O (CFX^1 CF_2 O)_j C F X^2 - \cdots (2-1)$ 、

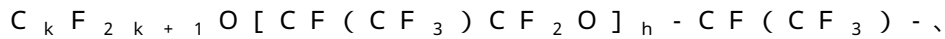
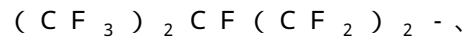
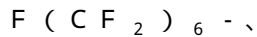
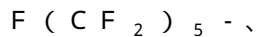
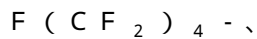
$C_i F_{2i+1} (CH_2 CF_2)_p (CF_2 CF_2)_q - \cdots (2-2)$ 。

ただし、iは、1~6の整数であり、jは、0~10の整数であり、X¹およびX²は、それぞれフッ素原子またはトリフルオロメチル基であり、pは1~4の整数であり、qは1~3の整数である。

R^F基の炭素数は、4~6が好ましく、6が最も好ましい。R^F基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよく、直鎖状が好ましい。

【0014】

Zとしては、下記の基が挙げられる。



ただし、kは、1～6の整数であり、hは0～10の整数であり、rは1または2である。

10

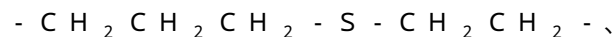
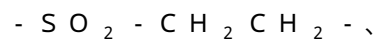
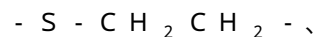
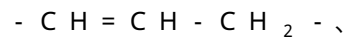
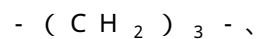
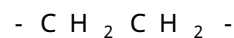
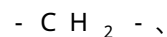
【0015】

Yは、フッ素原子を有しない2価有機基または単結合である。

2価有機基としては、アルキレン基が好ましい。アルキレン基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。アルキレン基は、-O-、-NH-、-CO-、-SO₂-、-S-、-CD¹=CD²-（ただし、D¹、D²は、それぞれ水素原子またはメチル基である。）等を有していてもよい。

【0016】

Yとしては、下記の基が挙げられる。



20

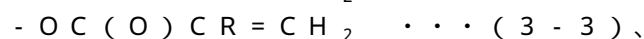
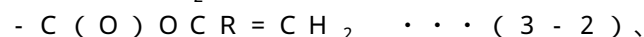
【0017】

nは、1または2である。

Xは、nが1の場合は、基(3-1)～基(3-5)のいずれかであり、nが2の場合は、基(4-1)～基(4-4)のいずれかである。

30

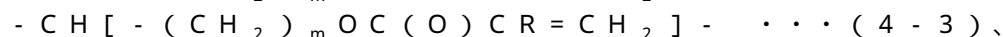
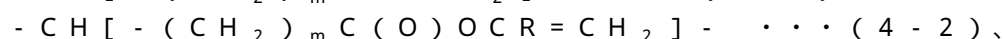
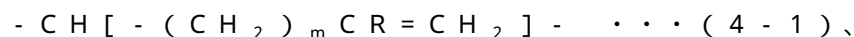
【0018】



ただし、Rは、水素原子、メチル基またはハロゲン原子であり、はフェニレン基である。Rとしては、水素原子、メチル基または塩素原子が好ましい。

40

【0019】



ただし、Rは、水素原子、メチル基またはハロゲン原子であり、mは0～4の整数である。Rとしては、水素原子、メチル基または塩素原子が好ましい。

【0020】

化合物(1)としては、他の単量体との重合性、共重合体の皮膜の柔軟性、物品に対する共重合体の接着性、媒体に対する分散性または溶解性、乳化重合の容易性等の点から、炭素数が1～6のR^F基を有するアクリレート、メタクリレート、位がハロゲン原子で

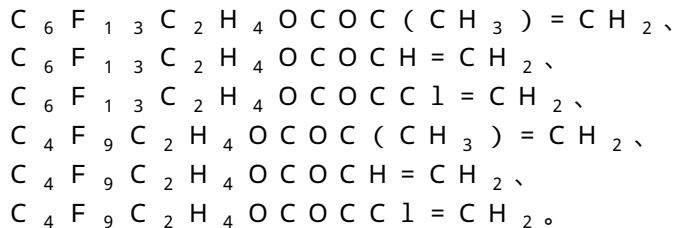
50

置換されたアクリレートが好ましく、炭素数が4～6のR^F基を有するアクリレート、メタクリレート、一位がハロゲン原子で置換されたアクリレートがより好ましい。

化合物(1)としては、Zが炭素数4～6のR^F基であり、Yが炭素数1～4のアルキレン基であり、nが1であり、Xが基(3-3)であり、Rが水素原子、メチル基または塩素原子である化合物が特に好ましい。

【0021】

化合物(1)の好ましい具体例としては、下記のもの挙げられる。



10

【0022】

単量体(b)：

単量体(b)は、R^f基を有さず、炭素数が12以上のアルキル基を有する(メタ)アクリレートである。アルキル基の炭素数は、18～30が好ましく、20～24がより好ましい。

アルキル基の炭素数が前記下限値以上であれば、撥水撥油剤組成物を用いて処理された物品の豪雨耐久性が良好となる。アルキル基の炭素数が前記上限値以下であれば、重合操作における取り扱いが容易であり、収率よく共重合体を得ることができる。

20

単量体(b)としては、ステアリル(メタ)アクリレートまたはベヘニル(メタ)アクリレートが好ましく、ベヘニル(メタ)アクリレートがより好ましく、ベヘニルアクリレートがさらに好ましい。

【0023】

単量体(c)：

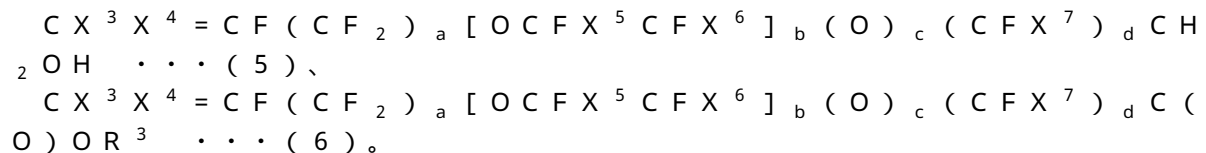
単量体(c)は、ポリフルオロビニルエーテル(ただし、単量体(a)を除く。)およびポリフルオロアリルエーテルのいずれか一方または両方である。

共重合体が単量体(c)に基づく構成単位を有することにより、単量体(a)に基づく構成単位に由来する撥油性および単量体(b)に基づく構成単位に由来する豪雨耐久性の両方を十分に発揮できる。

30

【0024】

単量体(c)としては、化合物(5)または化合物(6)が好ましい。



【0025】

X³～X⁷は、それぞれ独立して水素原子、フッ素原子またはトリフルオロメチル基である。

40

R³は、水素原子、アルキル基または置換アルキル基であり、アルキル基が好ましい。アルキル基の炭素数は、1～12が好ましく、1～6が特に好ましい。アルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。

aは、0または1である。

bは、0以上の整数であり、1～20が好ましく、1～5がさらに好ましい。

cは、0または1である。ただし、bが0のときは、cは1である。

dは、0以上の整数であり、1～20が好ましく、1～5がさらに好ましい。

【0026】

化合物(5)としては、下記の化合物が挙げられる。



50

$\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2 \text{CF}(\text{CF}_3) \text{OCF}_2 \text{CF}_2 \text{CH}_2 \text{OH}$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CFCF}_2 \text{OCF}(\text{CF}_3) \text{CF}_2 \text{OCF}(\text{CF}_3) \text{CH}_2 \text{OH}$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CFCF}_2 \text{OCF}(\text{CF}_3) \text{CF}_2 \text{OCF}(\text{CF}_3) \text{CF}_2 \text{OCF}(\text{CF}_3) \text{CH}_2 \text{OH}$ 。

【0027】

化合物(6)としては、下記の化合物が挙げられる。

$\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2 \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ 、
 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2 \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ 、
 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2 \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{C}(\text{O})\text{OC}_3\text{H}_7$ 、
 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2 \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{C}(\text{O})\text{OC}_4\text{H}_9$ 、
 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2 \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{C}(\text{O})\text{OC}_5\text{H}_{11}$ 、
 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2 \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{C}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_{13}$ 、
 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2 \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{C}(\text{O})\text{OC}_8\text{H}_{17}$ 、
 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2 \text{CF}(\text{CF}_3) \text{OCF}_2 \text{CF}_2 \text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ 、
 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2 \text{CF}(\text{CF}_3) \text{OCF}_2 \text{CF}_2 \text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ 、
 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2 \text{CF}(\text{CF}_3) \text{OCF}_2 \text{CF}_2 \text{C}(\text{O})\text{OC}_3\text{H}_7$ 、
 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2 \text{CF}(\text{CF}_3) \text{OCF}_2 \text{CF}_2 \text{C}(\text{O})\text{OC}_4\text{H}_9$ 、
 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2 \text{CF}(\text{CF}_3) \text{OCF}_2 \text{CF}_2 \text{C}(\text{O})\text{OC}_5\text{H}_{11}$ 、
 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2 \text{CF}(\text{CF}_3) \text{OCF}_2 \text{CF}_2 \text{C}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_{13}$ 、
 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2 \text{CF}(\text{CF}_3) \text{OCF}_2 \text{CF}_2 \text{C}(\text{O})\text{OC}_8\text{H}_{17}$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CFCF}_2 \text{OCF}(\text{CF}_3) \text{CF}_2 \text{OCF}(\text{CF}_3) \text{COOCH}_3$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CFCF}_2 \text{OCF}(\text{CF}_3) \text{CF}_2 \text{OCF}(\text{CF}_3) \text{CF}_2 \text{OCF}(\text{CF}_3) \text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ 、
 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2 \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CFCF}_2 \text{OCF}(\text{CF}_3) \text{CF}_2 \text{OCF}(\text{CF}_3) \text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CFCF}_2 \text{OCF}(\text{CF}_3) \text{CF}_2 \text{OCF}(\text{CF}_3) \text{CF}_2 \text{OCF}(\text{CF}_3) \text{C}(\text{O})\text{OH}$ 。

【0028】

化合物(5)、化合物(6)は、特許第1454966号公報、特許第3012324号公報、特開2008-138219号公報等に記載された公知の方法によって製造できる。

【0029】

単量体(c)としては、架橋しうる官能基を有するポリフルオロビニルエーテルまたは架橋しうる官能基を有するポリフルオロアリルエーテルを用いてもよい。

架橋しうる官能基としては、共有結合、イオン結合または水素結合のうち少なくとも1つ以上の結合を有する官能基、または、該結合の相互作用により架橋構造を形成できる官能基が好ましい。

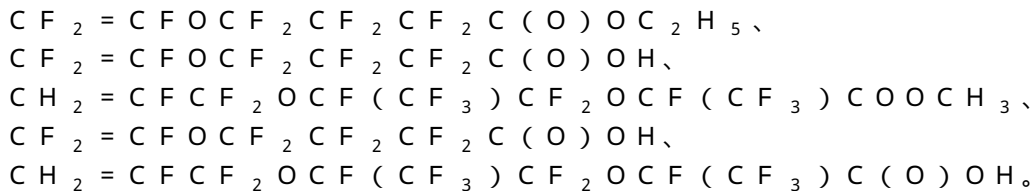
【0030】

該官能基としては、水酸基、イソシアネート基、ブロックドイソシアネート基、アルコキシシリル基、アミノ基、アルコキシメチルアミド基、シラノール基、アンモニウム基、アミド基、エポキシ基、水酸基、オキサゾリン基、カルボキシル基、アルケニル基、スルホン酸基等が挙げられ、エポキシ基、ブロックドイソシアネート基、アルコキシシリル基、アミノ基、またはカルボキシル基が好ましく、種々の官能基との反応性の点から、水酸基またはカルボキシル基が特に好ましい。

【0031】

単量体(c)としては、下記の化合物が特に好ましい。

$\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2 \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{CH}_2 \text{OH}$ 、
 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2 \text{CF}(\text{CF}_3) \text{OCF}_2 \text{CF}_2 \text{CH}_2 \text{OH}$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CFCF}_2 \text{OCF}(\text{CF}_3) \text{CF}_2 \text{OCF}(\text{CF}_3) \text{CH}_2 \text{OH}$ 、
 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2 \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ 、



【0032】

単量体(d)：

単量体(d)は、ハロゲン化オレフィンである。

単量体(b)に基づく構成単位と単量体(d)に基づく構成単位とを組み合わせることにより、物品との密着性が向上するため、撥水撥油剤組成物を用いて処理された物品の豪雨耐久性がさらに向上する。

10

【0033】

ハロゲン化オレフィンとしては、塩素化オレフィンまたはフッ素化オレフィンが好ましく、具体的には、塩化ビニル、塩化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデンが挙げられる。物品との密着性の点からは、塩化ビニルまたは塩化ビニリデンがより好ましく、塩化ビニルが特に好ましい。

【0034】

単量体(e)：

単量体(e)は、フッ素原子を有さず、架橋しうる官能基を有する単量体である。

共重合体が単量体(e)に基づく構成単位を有することにより、撥水撥油剤組成物を用いて処理された物品の耐久性(洗濯耐久性および豪雨耐久性)がさらに向上する。

20

【0035】

架橋しうる官能基としては、共有結合、イオン結合または水素結合のうち少なくとも1つ以上の結合を有する官能基、または、該結合の相互作用により架橋構造を形成できる官能基が好ましい。

該官能基としては、イソシアネート基、ブロックイソシアネート基、アルコキシシリル基、アミノ基、アルコキシメチルアミド基、シラノール基、アンモニウム基、アミド基、エポキシ基、水酸基、オキサゾリン基、カルボキシル基、アルケニル基、スルホン酸基等が好ましい。特に、エポキシ基、水酸基、ブロックイソシアネート基、アルコキシシリル基、アミノ基、またはカルボキシル基が好ましい。

30

【0036】

単量体(e)としては、(メタ)アクリレート類、アクリルアミド類、ビニルエーテル類、またはビニルエステル類が好ましい。

単量体(e)としては、下記の化合物が挙げられる。

【0037】

2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレート、3-イソシアナトプロピル(メタ)アクリレート、4-イソシアナトブチル(メタ)アクリレート、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレートの2-ブタノンオキシム付加体、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレートのピラゾール付加体、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレートの3,5-ジメチルピラゾール付加体、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレートの3-メチルピラゾール付加体、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレートの-カプロラクタム付加体、3-イソシアナトプロピル(メタ)アクリレートの2-ブタノンオキシム付加体、3-イソシアナトプロピル(メタ)アクリレートのピラゾール付加体。

40

【0038】

3-イソシアナトプロピル(メタ)アクリレートの3,5-ジメチルピラゾール付加体、3-イソシアナトプロピル(メタ)アクリレートの3-メチルピラゾール付加体、3-イソシアナトプロピル(メタ)アクリレートの-カプロラクタム付加体、4-イソシアナトブチル(メタ)アクリレートの2-ブタノンオキシム付加体、4-イソシアナトブチル(メタ)アクリレートのピラゾール付加体、4-イソシアナトブチル(メタ)アクリレートの3,5-ジメチルピラゾール付加体、4-イソシアナトブチル(メタ)アクリレー

50

トの3 - メチルピラゾール付加体、4 - イソシアナトブチル(メタ)アクリレートの - カプロラクタム付加体。

【0039】

メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、 - メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、トリメトキシビニルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルモルホリン、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリルアミドエチルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド。

10

【0040】

t - ブチル(メタ)アクリルアミドスルホン酸、(メタ)アクリルアミド、N - メチル(メタ)アクリルアミド、N - メチロール(メタ)アクリルアミド、N - ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、グリシジル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4 - ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリオキシアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、2 - (メタ)アクリロイルキシエチルコハク酸、2 - (メタ)アクリロイルキシヘキサヒドロフタル酸、2 - (メタ)アクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェート、アリル(メタ)アクリレート、2 - ビニル - 2 - オキサゾリン、2 - ビニル - 4 - メチル - (2 - ビニルオキサゾリン)ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートのポリカプロラクトンエステル。

20

【0041】

トリ(メタ)アリルイソシアヌレート(T(M)AIC、日本化成社製)、トリアリルシアヌレート(TAC、日本化成社製)、フェニルグリシジルエチルアクリレートトリレンジイソシアナート(AT - 600、共栄社化学社製)、3 - (メチルエチルケトオキシム)イソシアナトメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキシル(2 - ヒドロキシエチルメタクリレート)シアナート(テックコートHE - 6P、京絹化成社製)。

30

【0042】

単量体(d)としては、N - メチロール(メタ)アクリルアミド、N - ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、4 - ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2 - イソシアナトエチル(メタ)アクリレートの3, 5 - ジメチルピラゾール付加体、3 - イソシアナトプロピル(メタ)アクリレートの3, 5 - ジメチルピラゾール付加体、ジアセトンアクリルアミド、グリシジルメタクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートのポリカプロラクトンエステル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートのポリカプロラクトンエステル、AT - 600またはテックコートHE - 6Pが好ましい。単量体(d)としては、N - メチロール(メタ)アクリルアミド、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、4 - ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2 - イソシアナトエチル(メタ)アクリレートの3, 5 - ジメチルピラゾール付加体、または3 - イソシアナトプロピル(メタ)アクリレートの3, 5 - ジメチルピラゾール付加体が特に好ましい。

40

【0043】

単量体(f) :

単量体(f)は、単量体(a)、単量体(b)、単量体(c)、単量体(d)および単量体(e)を除く単量体である。

単量体(f)としては、下記の化合物が挙げられる。

メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルメタクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2 - エチルヘキシル(メタ)アクリレート

50

、ブチルメタクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ブテン、イソプレン、ブタジエン、エチレン、プロピレン、ビニルエチレン、ペンテン、エチル-2-プロピレン、ブチルエチレン、シクロヘキシルプロピルエチレン、デシルエチレン、ドデシルエチレン、ヘキセン、イソヘキシルエチレン、ネオペンチルエチレン、(1,2-ジエトキシカルボニル)エチレン、(1,2-ジプロポキシカルボニル)エチレン、メトキシエチレン、エトキシエチレン、ブトキシエチレン、2-メトキシプロピレン、ペンチルオキシエチレン、シクロペンタノイルオキシエチレン、シクロペンチルアセトキシエチレン、スチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ヘキシルスチレン、オクチルスチレン、ノニルスチレン、クロロプレン。

【0044】

10

N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、ビニルアルキルエーテル、ビニルアルキルケトン、ブチルアクリレート、プロピルメタクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、デシルメタクリレート、シクロドデシルアクリレート、3-エトキシプロピルアクリレート、メトキシ-ブチルアクリレート、2-エチルブチルアクリレート、1,3-ジメチルブチルアクリレート、2-メチルペンチルアクリレート、アジリジニルエチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルポリオキシアルキレン(メタ)アクリレート、ポリオキシアルキレンジ(メタ)アクリレート。

【0045】

クロトン酸アルキルエステル、マレイン酸アルキルエステル、フマル酸アルキルエステル、シトラコン酸アルキルエステル、メサコン酸アルキルエステル、トリアリルシアヌレート、酢酸アリル、N-ビニルカルバゾール、マレイミド、N-メチルマレイミド、側鎖にシリコンを有する(メタ)アクリレート、ウレタン結合を有する(メタ)アクリレート、末端が炭素数1~4のアルキル基であるポリオキシアルキレン鎖を有する(メタ)アクリレート、アルキレンジ(メタ)アクリレート等。

20

【0046】

単量体(a)に基づく構成単位の割合は、撥水撥油剤組成物を用いて処理された物品の撥水撥油性および耐久性の点から、共重合体を構成する全ての単量体に基づく構成単位(100質量%)のうち、5~40質量%が好ましく、10~30質量%がより好ましく、12~25質量%がさらに好ましい。

単量体(b)に基づく構成単位の割合は、撥水撥油剤組成物を用いて処理された物品の撥水撥油性および耐久性の点から、共重合体を構成する全ての単量体に基づく構成単位(100質量%)のうち、40~94.9質量%が好ましく、40~84.9質量%がより好ましく、40~82.9質量%がさらに好ましい。

30

単量体(c)に基づく構成単位の割合は、撥水撥油剤組成物を用いて処理された物品の撥水撥油性および耐久性の点から、共重合体を構成する全ての単量体に基づく構成単位(100質量%)のうち、0.1~20質量%が好ましく、0.1~15質量%がより好ましく、0.1~13質量%がさらに好ましい。

単量体(d)に基づく構成単位の割合は、撥水撥油剤組成物を用いて処理された物品の撥水撥油性および耐久性の点から、共重合体を構成する全ての単量体に基づく構成単位(100質量%)のうち、0~30質量%が好ましく、5~25質量%がより好ましく、5~22質量%がさらに好ましい。

40

単量体(e)に基づく構成単位の割合は、撥水撥油剤組成物を用いて処理された物品の撥水撥油性および耐久性の点から、共重合体を構成する全ての単量体に基づく構成単位(100質量%)のうち、0~10質量%が好ましく、0~8質量%がより好ましい。

単量体(f)に基づく構成単位の割合は、撥水撥油剤組成物を用いて処理された物品の撥水撥油性および耐久性の点から、共重合体を構成する全ての単量体に基づく構成単位(100質量%)のうち、0~35質量%が好ましく、0~15質量%がより好ましい。

本発明における単量体に基づく構成単位の割合は、共重合体の製造時の単量体の仕込み量に基づいて算出する。

【0047】

50

共重合体の質量平均分子量 (Mw) は、8000 ~ 500000 が好ましく、10000 ~ 400000 がより好ましい。共重合体の質量平均分子量 (Mw) が前記範囲内であれば、撥水性と撥油性を共に発現することができる。

共重合体の数平均分子量 (Mn) は、3000 ~ 200000 が好ましく、5000 ~ 180000 がより好ましい。共重合体の数平均分子量 (Mn) が前記範囲内であれば、撥水性と撥油性を共に発現することができる。

【0048】

(媒体)

媒体としては、水、アルコール、グリコール、グリコールエーテル、グリコールエステル、ハロゲン化合物、炭化水素、ケトン、エステル、エーテル、窒素化合物、硫黄化合物、無機溶剤、有機酸等が挙げられ、溶解性、取扱いの容易さの点から、水、アルコール、グリコール、グリコールエーテルおよびグリコールエステルからなる群から選ばれた1種以上の媒体が好ましい。

10

【0049】

アルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチルプロパノール、1,1-ジメチルエタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、1,1-ジメチルプロパノール、3-メチル-2-ブタノール、1,2-ジメチルプロパノール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール等が挙げられる。

20

【0050】

グリコール、グリコールエーテルとしては、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセタート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、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、プロピレングリコールジメチルエーテル、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ジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコール、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコール、ヘキシレングリコール等が挙げられる。

30

【0051】

ハロゲン化合物としては、ハロゲン化炭化水素、ハロゲン化エーテル等が挙げられる。

ハロゲン化炭化水素としては、ハイドロクロロフルオロカーボン、ハイドロフルオロカーボン、ハイドロブロモカーボン等が挙げられる。

【0052】

ハロゲン化エーテルとしては、ハイドロフルオロエーテル等が挙げられる。

40

ハイドロフルオロエーテルとしては、分離型ハイドロフルオロエーテル、非分離型ハイドロフルオロエーテル等が挙げられる。分離型ハイドロフルオロエーテルとは、エーテル性酸素原子を介してR^F基またはペルフルオロアルキレン基、および、アルキル基またはアルキレン基が結合している化合物である。非分離型ハイドロフルオロエーテルとは、部分的にフッ素化されたアルキル基またはアルキレン基を含むハイドロフルオロエーテルである。

【0053】

炭化水素としては、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素等が挙げられる。

脂肪族炭化水素としては、ペンタン、2-メチルブタン、3-メチルペンタン、ヘキサ

50

ン、2,2-ジメチルブタン、2,3-ジメチルブタン、ヘプタン、オクタン、2,2,4-トリメチルペンタン、2,2,3-トリメチルヘキサン、デカン、ウンデカン、ドデカン、2,2,4,6,6-ペンタメチルヘプタン、トリデカン、テトラデカン、ヘキサデカン等が挙げられる。

脂環式炭化水素としては、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等が挙げられる。

芳香族炭化水素としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられる。

【0054】

ケトンとしては、アセトン、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘキサノン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。

エステルとしては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ペンチル等が挙げられる。

エーテルとしては、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

【0055】

窒素化合物としては、ピリジン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等が挙げられる。

硫黄化合物としては、ジメチルスルホキシド、スルホラン等が挙げられる。

無機溶剤としては、液体二酸化炭素が挙げられる。

有機酸としては、酢酸、プロピオン酸、りんご酸、乳酸、イタコン酸等が挙げられる。

【0056】

媒体は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。媒体を2種以上混合して用いる場合、水と混合して用いることが好ましい。混合した媒体を用いることにより、共重合体の溶解性、分散性の制御がしやすく、加工時における物品に対する浸透性、濡れ性、溶媒乾燥速度等の制御がしやすい。

本発明の撥水撥油剤組成物は、共重合体を20質量%含む組成物とした場合に、水以外の前記媒体を0~40質量%含むのが好ましく、1~20質量%がより好ましい。

【0057】

(界面活性剤)

界面活性剤としては、炭化水素系界面活性剤またはフッ素系界面活性剤が挙げられ、それぞれ、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、または両性界面活性剤が挙げられる。

界面活性剤としては、添加剤との相溶性の点からは、ノニオン性界面活性剤と両性界面活性剤との併用が好ましく、共重合体エマルションの安定性の点からは、ノニオン性界面活性剤の単独使用、またはノニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤との併用が好ましい。

ノニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤との比(ノニオン性界面活性剤/カチオン性界面活性剤)は、97/3~40/60(質量比)が好ましい。

【0058】

ノニオン性界面活性剤としては、国際公開第2010/047258号、国際公開第2010/123042号に記載された界面活性剤 $s^1 \sim s^6$ からなる群、および特許第5569614号公報に記載のアミドアミン界面活性剤から選ばれる1種以上が好ましい。

界面活性剤がカチオン性界面活性剤を含む場合、該カチオン性界面活性剤としては、国際公開第2010/047258号、国際公開第2010/123042号に記載された界面活性剤 s^7 が好ましい。

界面活性剤が両性界面活性剤を含む場合、該両性界面活性剤としては、国際公開第2010/047258号、国際公開第2010/123042号に記載された界面活性剤 s^8 が好ましい。

また、界面活性剤として、国際公開第2010/047258号、国際公開第2010/123042号に記載された界面活性剤 s^9 (高分子界面活性剤)を用いてもよい。

10

20

30

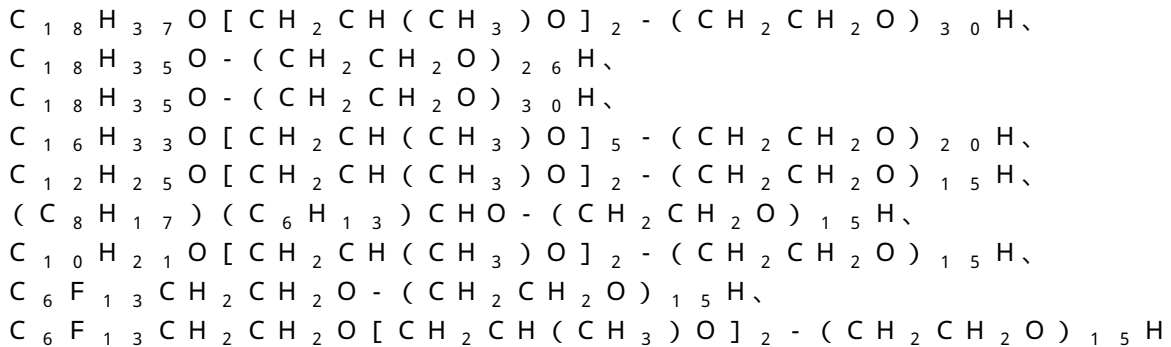
40

50

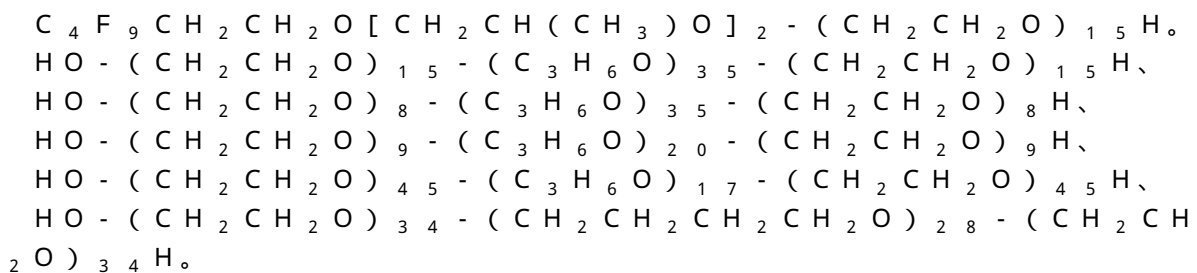
界面活性剤の好ましい態様は、国際公開第2010/047258号、国際公開第2010/123042号に記載された好ましい態様と同様である。

【0059】

ノニオン性界面活性剤の好ましい具体例としては、下記の化合物が挙げられる。



10



20

【0060】

カチオン性界面活性剤の好ましい具体例としては、下記の化合物が挙げられる。

ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、
 ステアリルジメチルモノエチルアンモニウムエチル硫酸塩、
 ステアリルモノメチルジ(ポリエチレングリコール)アンモニウムクロライド、
 フルオロヘキシルトリメチルアンモニウムクロライド、
 ジ(牛脂アルキル)ジメチルアンモニウムクロライド、
 ジメチルモノココナッツアミン酢酸塩、
 特許第5569614号公報に記載のアミドアミン第4級アンモニウム塩等。

30

【0061】

両性界面活性剤の好ましい具体例としては、下記の化合物が挙げられる。

ドデシルベタイン、
 ステアリルベタイン、
 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。

【0062】

界面活性剤の合計量は、共重合体(100質量部)に対して、1~10質量部が好ましく、2~8質量部がより好ましい。

40

【0063】

(添加剤)

添加剤としては、浸透剤、消泡剤、吸水剤、帯電防止剤、防黴剤、風合い調整剤、造膜助剤、水溶性高分子(ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等)、熱硬化剤(メラミン樹脂、ウレタン樹脂等)、エポキシ硬化剤(イソフタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバチン酸ジヒドラジド、ドデカン二酸ジヒドラジド、1,6-ヘキサメチレンビス(N,N-ジメチルセミカルバジド)、1,1,1',1'-テトラメチル-4,4'-(メチレン-ジ-パラ-フェニレン)ジセミカルバジド、スピログリコール等)、熱硬化触媒、架橋触媒、合成樹脂、繊維安定剤等が挙げられる。

【0064】

50

(撥水撥油剤組成物の製造方法)

本発明の撥水撥油剤組成物は、たとえば、下記(i)または(ii)の方法で製造できる。

(i)界面活性剤および重合開始剤の存在下、媒体中にて単量体(a)~(c)、必要に応じて単量体(d)~(f)を含む単量体成分を重合して共重合体の溶液、分散液またはエマルションを得た後、必要に応じて、他の媒体、他の界面活性剤、添加剤を加える方法。

(ii)界面活性剤および重合開始剤の存在下、媒体中にて単量体(a)~(c)、必要に応じて単量体(d)~(f)を含む単量体成分を重合して共重合体の溶液、分散液またはエマルションを得た後、共重合体を分離し、共重合体に媒体、界面活性剤、必要に応じて添加剤を加える方法。

重合法としては、分散重合法、乳化重合法、懸濁重合法等が挙げられる。

【0065】

撥水撥油剤組成物の製造方法としては、界面活性剤および重合開始剤の存在下、水系媒体中で単量体(a)~(c)、必要に応じて単量体(d)~(f)を含む単量体成分を乳化重合して共重合体のエマルションを得る方法が好ましい。

共重合体の収率が向上する点から、乳化重合の前に、単量体、界面活性剤および水系媒体からなる混合物を前乳化することが好ましい。たとえば、単量体、界面活性剤および水系媒体からなる混合物を、ホモミキサーまたは高圧乳化機で混合分散する。

【0066】

重合開始剤としては、熱重合開始剤、光重合開始剤、放射線重合開始剤、ラジカル重合開始剤、イオン性重合開始剤等が挙げられ、水溶性または油溶性のラジカル重合開始剤が好ましい。

ラジカル重合開始剤としては、アゾ系重合開始剤、過酸化物系重合開始剤、レドックス系開始剤等の汎用の開始剤が、重合温度に応じて用いられる。ラジカル重合開始剤としては、アゾ系化合物が特に好ましく、水系媒体中で重合を行う場合、アゾ系化合物の塩がより好ましい。重合温度は20~150が好ましい。

【0067】

単量体の重合の際には、分子量調整剤を用いてもよい。分子量調整剤としては、芳香族系化合物、メルカプトアルコール類またはメルカプトタン類が好ましく、アルキルメルカプトタン類が特に好ましい。分子量調整剤としては、メルカプトエタノール、n-オクチルメルカプトタン、n-ドデシルメルカプトタン、t-ドデシルメルカプトタン、ステアリルメルカプトタン、 α -メチルスチレンダイマ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$ 。ただし、Phはフェニル基である。)等が挙げられる。

【0068】

単量体(a)~(f)の割合は、重合後に残存する単量体がほとんど検出されないことから、それぞれ上述した単量体(a)~(f)に基づく構成単位の割合と同様であり、好ましい態様も同様である。

【0069】

本発明の撥水撥油剤組成物は、共重合体が媒体中に粒子として分散していることが好ましい。共重合体の平均粒子径は、10~1000nmが好ましく、10~300nmがより好ましく、10~200nmが特に好ましい。平均粒子径が該範囲であれば、界面活性剤等を多量に用いる必要がなく、撥水撥油性が良好であり、染色された布帛類を処理した場合に色落ちが発生せず、媒体中で分散粒子が安定に存在できて沈降することがない。共重合体の平均粒子径は、動的光散乱装置、電子顕微鏡等により測定できる。

【0070】

本発明の撥水撥油剤組成物の固形分濃度は、撥水撥油剤組成物の製造直後は、撥水撥油剤組成物(100質量%)中、25~40質量%が好ましい。

本発明の撥水撥油剤組成物の固形分濃度は、物品の処理時は、撥水撥油剤組成物(100質量%)中、0.2~5質量%が好ましい。

10

20

30

40

50

撥水撥油剤組成物の固形分濃度は、加熱前の撥水撥油剤組成物の質量と、120 の対流式乾燥機にて4時間乾燥した後の質量とから計算される。

【0071】

(作用機序)

以上説明した本発明の撥水撥油剤組成物にあっては、単量体(a)に基づく構成単位および単量体(b)に基づく構成単位に加え、単量体(c)に基づく構成単位をさらに有する共重合体を含むため、該撥水撥油剤組成物を用いて物品を処理することによって、撥水性、撥油性および豪雨耐久性のいずれもが良好である物品を得ることができる。

また、本発明の撥水撥油剤組成物にあっては、共重合体が炭素数7以上のR^F基を有する単量体に基づく構成単位を有しないため、環境への影響が指摘されているペルフルオロオクタン酸(PFOA)やペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)およびその前駆体、類縁体の含有量(固形分濃度20%とした場合の含有量)を国際公開第2009/081822号に記載の方法によるLC-MS/MSの分析値として検出限界以下にすることができる。

【0072】

<物品>

本発明の物品は、本発明の撥水撥油剤組成物を用いて処理された物品である。

本発明の撥水撥油剤組成物で処理される物品としては、繊維(天然繊維、合成繊維、混紡繊維等)、各種繊維製品、不織布、樹脂、紙、皮革、木材、金属、石、コンクリート、石膏、ガラス等が挙げられる。

処理方法としては、たとえば、公知の塗工方法によって物品に撥水撥油剤組成物を塗布または含浸した後、乾燥する方法が挙げられる。

【0073】

本発明の撥水撥油剤組成物を用いて物品を処理すると、皮膜が柔軟であるため繊維製品においてはその風合いが柔軟になり、高品位な撥水撥油性を物品に付与できる。また、表面の接着性に優れ、低温でのキュアリングでも撥水撥油性を付与できる。また、摩擦や洗濯による性能の低下が少なく、加工初期の性能を安定して維持できる。また、紙へ処理した場合は、低温の乾燥条件でも、優れたサイズ性、撥水性および耐油性を紙に付与できる。樹脂、ガラスまたは金属表面などに処理した場合には、物品への密着性が良好で造膜性に優れた撥水撥油性皮膜を形成できる。

【実施例】

【0074】

以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

例1~7、8、10、11実施例であり、9、12は比較例である。

【0075】

(撥水性)

試験布について、JIS L 1092のスプレー試験にしたがって撥水性を評価した。撥水性は、1~5の5段階の等級で表した。点数が大きいくほど撥水性が良好であることを示す。3等級以上であるものを撥水性が発現しているものとみなす。等級に+(-)を記したものは、当該等級の標準的なものと比べてそれぞれの性質がわずかに良い(悪い)ことを示す。

【0076】

(撥水性の摩擦耐久性)

マーチンデル摩擦試験機を用い、試験布の摩擦面に水の2mLを滴下し、試験布の摩擦面を500回摩擦し、温度25℃、湿度55%の部屋で一晩風乾させた後、試験布の摩擦面の前記撥水性を評価した。

【0077】

(撥水性の洗濯耐久性)

試験布について、JIS L 0217の別表103の水洗い法にしたがって、洗濯を20回繰り返した。洗濯後、室温25℃、湿度55%の部屋で一晩風乾させた後、試験布

10

20

30

40

50

の前記撥水性を評価した。

【0078】

(撥油性)

試験布について、AATCC-TM118-1966の試験方法にしたがって撥油性を評価した。撥油性は、表1に示す等級で表した。等級に+(-)を記したものは、それぞれの性質がわずかに良い(悪い)ことを示す。

【0079】

【表1】

撥油性No.	試験溶液	表面張力(25°C) [mN/m]
8	n-ヘプタン	19.8
7	n-オクタン	21.4
6	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	24.7
4	n-テトラデカン	26.4
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	ヌジオール65部/ ヘキサデカン35部	29.6
1	ヌジオール	31.2
0	1におよばないもの	—

10

20

【0080】

(豪雨耐久性)

試験布について、JIS L 1092(C)法に記載の方法(ブンデスマン試験)にしたがって、降雨量を100cc/分、降雨水温を20、降雨時間10分とする条件で降雨させ、撥水性を評価した。撥水性は、1~5の5段階の等級で表した。点数が大きいほど撥水性が良好であることを示す。3等級以上であるものを撥水性が発現しているものとみなす。等級に+(-)を記したものは、それぞれの性質がわずかに良い(悪い)ことを示す。

30

【0081】

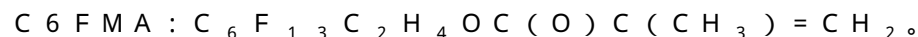
(豪雨耐久性の洗濯耐久性)

試験布について、JIS L 0217の別表103の水洗い法にしたがって、洗濯を5回繰り返した。洗濯後、室温25、湿度55%の部屋で一晩風乾させた後、試験布の前記豪雨耐久性を評価した。

【0082】

(略号)

単量体(a):



40

【0083】

単量体(b):

BeA: ベヘニルアクリレート、
STA: ステアリルアクリレート。

【0084】

単量体(c):



【0085】

単量体(d):

50

V C 1 : 塩化ビニル。

【 0 0 8 6 】

単量体 (e) :

H E M A : 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、

N - M A M : N - メチロールアクリルアミド。

【 0 0 8 7 】

界面活性剤 s^1 :

P E O - 2 0 : ポリオキシエチレンオレイルエーテル (花王社製、エマルゲン (登録商標) E 4 3 0、エチレンオキシド約 2 6 モル付加物) の 1 0 質量 % 水溶液。

【 0 0 8 8 】

界面活性剤 s^3 :

P 2 0 4 : エチレンオキシドプロピレンオキシド重合体 (日油社製、プロノン (登録商標) 2 0 4、エチレンオキシドの割合は 4 0 質量 %。) の 1 0 質量 % 水溶液。

【 0 0 8 9 】

界面活性剤 s^7 :

T M A C : ステアリルトリメチルアンモニウムクロライドの 1 0 質量 % 水溶液。

【 0 0 9 0 】

媒体 :

D P M : ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、

水 : イオン交換水。

【 0 0 9 1 】

分子量調整剤 :

D o S H : n - ドデシルメルカプタン。

【 0 0 9 2 】

重合開始剤 :

V A 0 6 1 A : 2 , 2 ' - アゾビス [2 - (2 - イミダゾリン - 2 - イル) プロパン] (和光純薬社製、V A 0 6 1) の酢酸塩の 1 0 質量 % 水溶液。

【 0 0 9 3 】

〔 例 1 〕

ガラス製ビーカーに、C 6 F M A の 4 . 5 g、B e A の 1 5 . 0 g、P F V B E - O H の 0 . 0 5 g、P E O - 2 0 の 6 . 2 3 g、T M A C の 0 . 2 5 g、P 2 0 4 の 1 . 2 5 g、D P M の 1 5 . 0 g、水の 2 9 . 7 g、D o S H の 0 . 2 5 g を入れ、6 0 で 3 0 分間加温した後、ホモミキサー (日本精機製作所社製、バイオミキサー) を用いて混合して混合液を得た。

【 0 0 9 4 】

得られた混合液を、6 0 に保ちながら高圧乳化機 (A P V ラニエ社製、ミニラボ) を用いて、4 0 M P a で処理して乳化液を得た。得られた乳化液をステンレス製反応容器に入れ、4 0 以下となるまで冷却した。V A 0 6 1 A の 2 . 4 9 g を加えて、気相を窒素置換した後、V C 1 の 5 . 4 g を添加した。攪拌しながら 6 0 で 1 5 時間重合反応を行い、共重合体のエマルションを得た。各単量体に基づく構成単位の割合を表 3 に示す。

【 0 0 9 5 】

共重合体のエマルションを蒸留水で希釈し、固形分濃度を 1 質量 % に調整した後、メラミン樹脂架橋剤 (D I C 社製、ベッカミン (登録商標) M 3) および酸触媒 (D I C 社製、アクセラレーター A C X) を、それぞれの濃度が 0 . 3 質量 % となるように添加し、撥水撥油剤組成物を得た。

【 0 0 9 6 】

撥水撥油剤組成物に、染色済みポリエステルタフタまたは染色済みナイロンタフタを浸漬し、それぞれウェットピックアップが 3 5 質量 %、8 6 質量 % となるように絞った。これを 1 1 0 で 6 0 秒間乾燥した後、1 7 0 で 6 0 秒間乾燥したものを試験布とした。該試験布について、撥油性、撥水性、撥水性の摩擦耐久性、撥水性の洗濯耐久性、豪雨耐

10

20

30

40

50

久性および豪雨耐久性の洗濯耐久性を評価した。結果を表 4、表 5 に示す。

【 0 0 9 7 】

〔 例 2 ~ 1 2 〕

単量体の種類および/または仕込量を表 2 に示す量に変更した以外は、例 1 と同様に
して共重合体のエマルションを得た。各単量体に基づく構成単位の割合を表 3 に示す。

該エマルションを用いた以外は、例 1 と同様にして撥水撥油剤組成物を得た。

該撥水撥油剤組成物を用いた以外は、例 1 と同様にして試験布を得た。該試験布につ
いて、撥油性、撥水性、撥水性の摩擦耐久性、撥水性の洗濯耐久性、豪雨耐久性および豪
雨耐久性の洗濯耐久性を評価した。結果を表 4、表 5 に示す。

【 0 0 9 8 】

【表 2】

例	仕込量(g)														固形分 (質量%)	
	単量体						界面活性剂				媒体		分子量 調整剂	重合 開始剂		
	(a)		(b)		(e)		(c)		S ¹	S ⁷	S ³	DPM				水
	C6 FMA	VCI	BeA	STA	HEMA	N-MAM	PFVBE -OH	PFVBE ME	PEO -20	TMAC	P204					
1	4.5	5.4	15.0				0.05		6.23	0.25	1.25	15.0	29.7	0.25	2.49	32.1
2	4.5	5.4	15.0				0.12		6.23	0.25	1.25	15.0	29.7	0.25	2.49	32.3
3	4.5	5.2	15.0				0.25		6.23	0.25	1.25	15.0	29.7	0.25	2.49	30.5
4	4.5	5.0	15.0				0.50		6.23	0.25	1.25	15.0	29.7	0.25	2.49	30.5
5	4.5	4.7	15.0				0.75		6.23	0.25	1.25	15.0	29.7	0.25	2.49	32.5
6	3.7	5.0	15.0				1.25		6.23	0.25	1.25	15.0	29.7	0.25	2.49	28.5
7	3.7	4.5	14.2				2.49		6.23	0.25	1.25	15.0	29.7	0.25	2.49	28.5
8	3.7	4.5	13.0				3.74		6.23	0.25	1.25	15.0	29.7	0.25	2.49	26.3
9	3.7	5.2	15.0		0.12	0.92			6.23	0.25	1.25	15.0	29.7	0.25	2.49	28.6
10	4.5	5.2		15.0			0.25		6.23	0.25	1.25	15.0	29.7	0.25	2.49	31.5
11	4.5	5.2	15.0					0.25	6.23	0.25	1.25	15.0	29.7	0.25	2.49	30.0
12	4.5	5.5	15.0						6.23	0.25	1.25	15.0	29.7	0.25	2.49	30.3

【 0 0 9 9 】

10

20

30

40

【表 3】

例	単量体に基づく構成単位の割合(質量%)										
	(a)	(d)		(b)			(e)			(c)	
	C6FMA	VCI		BeA	STA	HEMA	N-MAM	PFVBE-OH	PFVBE-ME		
1	18	21.8		60				0.2			
2	18	21.5		60				0.5			
3	18	21		60				1			
4	18	20		60				2			
5	18	19		60				3			
6	15	20		60				5			
7	15	18		57				10			
8	15	18		52				15			
9	14.8	21		60		0.5	3.7				
10	18	21			60			1			
11	18	21		60							1
12	18	22		60							

【 0 1 0 0 】

10

20

30

40

【表 4】

例	ポリエステルタフタ					
	撥油性		撥水性		豪雨耐久性	
	洗濯回数	洗濯回数	洗濯回数	洗濯回数	洗濯回数	洗濯回数
	0回	0回	500回	20回	0回	5回
1	4	5	5-	4	4	3+
2	4	5	5-	4	4	3+
3	4	5	5-	4	4	3+
4	4	5	4	4	4	3+
5	4	5	4	4	4	3+
6	3	5	4-	4	4	3+
7	3	5	4-	4	4	3+
8	3-	5	4-	3+	4	3+
9	1	5	3	3+	4	3+
10	3	5	3	4-	4	3+
11	3	5	4-	4	4	3+
12	1	5	2+	3-	4	2+

【 0 1 0 1 】

10

20

30

40

【表 5】

例	ナイロンタフタ					
	撥油性		撥水性		豪雨耐久性	
	洗濯回数	洗濯回数	湿摩擦回数	洗濯回数	洗濯回数	洗濯回数
	0回	0回	500回	20回	0回	5回
1	4	5	5-	5-	4+	4-
2	4	5	5-	4+	4+	4-
3	4	5	5-	4+	4+	4
4	3	5	4	4+	4+	4
5	3	5	4	4+	4+	4
6	3	5	4-	4+	4+	4
7	3	5	4-	4+	4+	4
8	3-	5	3+	4	4+	3+
9	1	5	3	3+	4+	3+
10	3	5	3	4	4+	3+
11	4	5	4-	5-	4+	4
12	1	5	2+	3-	4	2+

10

20

30

40

【産業上の利用可能性】

【0102】

本発明の撥水撥油剤組成物は、繊維製品（衣料物品（スポーツウェア、コート、ブルゾン、作業用衣料、ユニフォーム等）、かばん、産業資材等）、不織布、皮革製品、木材、石材、コンクリート系建築材料等に撥水撥油性を付与するための撥水撥油剤として有用である。また、有機溶媒液体またはその蒸気存在下で用いられる濾過材料用コーティング剤、表面保護剤、エレクトロニクス用コーティング剤、防汚コーティング剤として有用である。さらに、ポリプロピレン、ナイロン等と混合して成形、繊維化することにより撥水撥油性を付与する用途にも有用である。

50

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
D 0 6 M 15/277 (2006.01) D 0 6 M 15/277
D 0 6 M 15/353 (2006.01) D 0 6 M 15/353
D 0 6 M 15/256 (2006.01) D 0 6 M 15/256

(72)発明者 善本 由紀子
東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内

(72)発明者 大森 勇一
東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内

審査官 井上 恵理

(56)参考文献 特開平08-199111(JP,A)
国際公開第2013/121985(WO,A1)
特開2016-089050(JP,A)
特許第3012324(JP,B2)
特開2008-138219(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 9 K 3 / 1 8
C 0 9 K 3 / 0 0
C 0 8 C 1 9 / 0 0 - 1 9 / 4 4
C 0 8 F 6 / 0 0 - 3 0 1 / 0 0
C 0 9 D 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
C 0 7 C 3 1 / 3 8
B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)