



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103255622 A

(43) 申请公布日 2013.08.21

(21) 申请号 201310112137.1 *C08F 220/28* (2006.01)
(22) 申请日 2005.08.02 *C08F 214/06* (2006.01)
(30) 优先权数据 *D06M 101/34* (2006.01)
2004-245304 2004.08.25 JP *D06M 101/32* (2006.01)
2004-252267 2004.08.31 JP *D06M 101/06* (2006.01)
(62) 分案原申请数据
200580027829.X 2005.08.02
(71) 申请人 大金工业株式会社
地址 日本大阪府大阪市
(72) 发明人 柏木正人
(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127
代理人 丁香兰 赵冬梅
(51) Int. Cl.
D06M 15/29 (2006.01)
C08F 220/22 (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01)
C08F 220/58 (2006.01)

权利要求书3页 说明书15页

(54) 发明名称
防水防油剂组合物

(57) 摘要

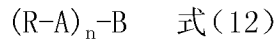
本发明涉及防水防油剂组合物,所述防水防油剂组合物含有下述的成分(A)、(B)、(C)。含氟共聚物A包含聚合性单体(a1),所述聚合性单体(a1)为具有碳原子数为1~6的全氟代烷基或全氟代链烯基的聚合性单体,并且该(a1)的量相对于该共聚物的量为20重量%以上。表面活性剂(B)是以脱水山梨醇酯或其环氧化物加成物为必须成分的表面活性剂。水性介质(C)为实质上仅含有水的介质,或者为含有水和水溶性有机溶剂的介质。

1. 一种防水防油剂水性组合物,该组合物包含下述的含氟共聚物 (A)、表面活性剂 (B) 以及水性介质 (C) ;

其中,所述含氟共聚物 (A) 包含下述聚合性单体 (a1) 以及聚合性单体 (a2),并且根据需要还包含下述聚合性单体 (a3),所述聚合性单体 (a1) 的量相对于该共聚物为 20 重量% 以上;

所述 (a1) 为具有碳原子数为 1 ~ 6 的全氟代烷基或全氟代链烯基的聚合性单体;

所述 (a2) 为能与 (a1) 共聚的聚合性单体,其均聚物的玻璃化转变温度 T_g 为 50°C 以上并且 / 或者熔点 T_m 为 30°C 以上,所述 (a2) 以下述式 (12) 表示,



R:碳原子数为 1 ~ 30 的烷基、环烷基、链烯基或环链烯基

A:二价有机基或单键

B:聚合性不饱和基团

n:1 或 2;

所述 (a3) 为含有极性基团或反应性基团的聚合性单体,所述极性基团为选自羟基 $-\text{OH}$ 、聚氧亚烷基、氨基 $-\text{NR}_2$ 、N-羟甲基 $-\text{NHCH}_2\text{OH}$ 、酰胺基、羧基 $-\text{COOH}$ 、卤素基团组成的组的至少一种基团,所述氨基 $-\text{NR}_2$ 中 R 是氢或碳原子数为 1 ~ 4 的烷基,所述反应性基团为选自环氧基、封端化异氰酸酯基组成的组的至少一种基团;

所述表面活性剂 (B) 为非离子型表面活性剂 (b1),该非离子型表面活性剂 (b1) 是脱水山梨醇酯和 / 或其环氧化物加成物;

所述水性介质 (C) 为仅含有水的介质,或为含有水和有机溶剂的混合物的介质。

2. 如权利要求 1 所述的防水防油剂水性组合物,其中所述含氟共聚物 (A) 中,(a1) 的比例为 40 重量% ~ 95 重量%, (a2) 的比例为 5 重量% ~ 60 重量%, (a3) 的比例为 0 重量% ~ 15 重量%。

3. 如权利要求 1 所述的防水防油剂水性组合物,其中所述非离子型表面活性剂 (b1) 为选自自由单月桂酸脱水山梨醇酯、单硬脂酸脱水山梨醇酯、单棕榈酸脱水山梨醇酯、单油酸脱水山梨醇酯、倍半硬脂酸脱水山梨醇酯、三硬脂酸脱水山梨醇酯、单月桂酸聚氧乙烯脱水山梨醇酯、单棕榈酸聚氧乙烯脱水山梨醇酯、单硬脂酸聚氧乙烯脱水山梨醇酯、单油酸聚氧乙烯脱水山梨醇酯和三硬脂酸聚氧乙烯脱水山梨醇酯组成的组中的至少一种表面活性剂。

4. 如权利要求 1 所述的防水防油剂水性组合物,其中所述表面活性剂 (B) 除含有非离子型表面活性剂 (b1) 之外,还含有 (b2) 脱水山梨醇酯及其环氧化物加成物以外的非离子型表面活性剂 (b2) 和 / 或阳离子型表面活性剂 (b3)。

5. 如权利要求 4 所述的防水防油剂水性组合物,其中所述非离子型表面活性剂 (b2) 选自自由直链状和 / 或支链状的饱和及 / 或不饱和脂肪族基的环氧化物加成物、直链状和 / 或支链状的饱和及 / 或不饱和脂肪酸的聚亚烷基二醇酯、聚氧乙烯 (POE) / 聚氧丙烯 (POP) 共聚物、以及乙炔二醇的环氧化物加成物组成的组。

6. 如权利要求 4 所述的防水防油剂水性组合物,其中所述阳离子型表面活性剂 (b3) 是铵盐。

7. 如权利要求 4 所述的防水防油剂水性组合物,其中所述阳离子型表面活性剂 (b3) 为通式 $\text{R}_p^1-\text{N}^+\text{R}_q^2\text{X}^-$ 表示的铵盐,在通式 $\text{R}_p^1-\text{N}^+\text{R}_q^2\text{X}^-$ 中:

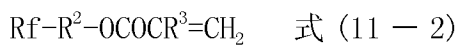
R^1 表示碳原子数为 12 以上的直链状和 / 或支链状的饱和及 / 或不饱和的脂肪族基，
 R^2 表示 H 或表示碳原子数为 1 ~ 4 的烷基、苄基、聚氧亚乙基，
 X 表示卤素、碳原子数为 1 ~ 4 的脂肪酸盐基，
 p 表示 1 或 2, q 表示 2 或 3, 且 $p+q=4$ 。

8. 一种防水防油剂水性混合物, 其含有权利要求 1 ~ 7 任一项所述的防水防油剂组合物并含有交联剂。

9. 一种被处理物的处理方法, 该处理方法包括以权利要求 1 ~ 7 中任一项所述的防水防油剂水性组合物或权利要求 8 所述的防水防油剂水性混合物对被处理物进行处理的步骤。

10. 一种被处理物, 该被处理物是通过权利要求 9 所述的处理方法而得到的。

11. 如权利要求 1 ~ 7 任一项所述的组合物, 其中, 聚合性单体 (a1) 为下述式 (11-2) 所示的化合物,

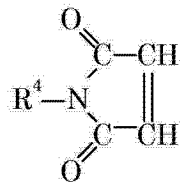


R_f : 碳原子数为 1 ~ 6 的全氟代烷基或全氟代链烯基;

R^2 : 碳原子数为 1 ~ 10 的亚烷基;

R^3 : H、碳原子数为 1 ~ 4 的烷基、或卤素。

12. 如权利要求 1 ~ 7 任一项所述的组合物, 其中, 聚合性单体 (a2) 为下述式 (12-1) ~ (12-5) 所示的化合物,



式(12-5)

R : 碳原子数为 1 ~ 30 的烷基、环烷基、链烯基或环链烯基;

R^1 : 碳原子数为 1 ~ 20 的烷基或链烯基;

R^2 : 碳原子数为 1 ~ 30 的烷基、环烷基、芳香族基或卤素;

R^3 : H、碳原子数为 1 ~ 4 的烷基或卤素;

R^4 : H、碳原子数为 1 ~ 10 的烷基或环烷基。

13. 如权利要求 1 ~ 7 任一项所述的组合物, 其中, 聚合性单体 (a2) 为选自碳原子数为 15 以上的烷基的 (甲基) 丙烯酸酯类; 碳原子数为 6 以上的脂环式烷基或脂环式烯基的 (甲基) 丙烯酸酯类; 氯乙烯; 碳原子数为 15 以上的脂肪酸的乙烯基酯类; N- 烷基马来亚酰胺类、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、苯乙烯、烷基乙烯基醚和 α - 烯炔组成的组的至少一种。

14. 如权利要求 1 ~ 7 任一项所述的组合物, 其中, 含有聚合性单体 (a3), 并且含氟共聚物 (A) 是三元以上的共聚物。

15. 如权利要求 1 ~ 7 任一项所述的组合物, 其中, 聚合性单体 (a3) 中的极性基团是羟

基 -OH 或 N-羟甲基 -NHCH₂OH。

16. 如权利要求 1 ~ 7 任一项所述的组合物,其中,聚合性单体 (a3) 为选自由 (甲基)丙烯酸 3-氯-2-羟基丙酯、N-羟甲基 (甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基丙酯、氯甲基苯乙烯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、双丙酮丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸单甘油酯、(甲基)丙烯酸聚氧化烯基二醇单酯、含有封端化异氰酸酯基的 (甲基)丙烯酸酯组成的组的至少一种。

17. 如权利要求 11 所述的组合物,其中,聚合性单体 (a1) 的式 (11-2) 中, R³ 是卤素。

防水防油剂组合物

[0001] 本申请是分案申请,其原申请的国际申请号是 PCT/JP2005/014117,国际申请日是 2005 年 8 月 2 日,中国国家申请号为 200580027829. X,进入中国的日期为 2007 年 2 月 15 日,发明名称为“防水防油剂组合物”。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种防水防油剂组合物,更具体地说,涉及一种耐水性优异的防水防油剂组合物。

背景技术

[0003] 以往包含具有多氟代烷基的聚合性单体单元的聚合物被广泛用作防水防油剂。为了得到含有多氟代烷基的共聚物,可以使用本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合、乳液聚合等聚合方法,其中溶液聚合、乳液聚合较常用。这其中,从作业环境上的问题、对环境的影响等问题考虑,由乳液聚合制备的水性分散体比与由溶液聚合制备的溶剂分散体更理想。

[0004] 经防水防油剂处理的纤维制品被广泛用于日常衣料、运动衣料、室内用品、户外用品、医用非织布等,随着其用途的扩大,期待进一步改善这些纤维制品的柔软性、防污性、耐水性等,以及改善这些性质的耐久性。

[0005] 近年,为了解决这些问题,在特开 2000-212549、特开 2000-282016 中公开了特定的交联性(反应性)单体的有效性等。

[0006] 特开平 6-10271、特表平 10-501306、特开 2000-136337 中公开了异氰酸酯化合物、封端异氰酸酯化合物的合用。

[0007] 一些专利等的文献中公开了含氟(甲基)丙烯酸酯/氯乙烯(VCl)、偏二氯乙烯(VdCl)或丙烯酸烷基酯等的聚合物。

[0008] 这些当中所用的含有 Rf 基的(甲基)丙烯酸酯的 Rf 基通常是长链氟代烷基(含有 8 个碳原子)。

[0009] 根据最近的研究结果[EPA 报告“PRELIMINARY RISK ASSESSMENT OF THE DEVELOPMENTAL TOXICITY ASSOCIATED WITH EXPOSURE TO PERFLUOROCTANOIC ACID AND ITS SALTS”(http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoara.pdf)]等,已经逐渐明确了长链氟代烷基化合物之一的 PFOA(全氟辛酸,perfluorooctanoic acid)对环境可能带来的负荷;EPA(美国环境保护厅)于 2003 年 4 月 14 日宣布要强化对 PFOA 的科学调查。另一方面,联邦公报(Federal Register)(FR Vol. 68, No. 73/2003 年 4 月 16 日, [FRL-2303-8], http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoafr.pdf)、2003 年 4 月 16 日(星期一)发布的 EPA Environmental News FOR RELEASE:EPA INTENSIFIES SCIENTIFIC INVESTIGATION OF A CHEMICAL PROCESSING AID(http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoaprs.pdf)、2003 年 4 月 14 日的 EPA OPPT FACT SHEET(http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoafacts.pdf)公布了长链氟代烷基(调聚物)有通过分解或代谢生成 PFOA 的可能性。

[0010] 为了使用与调聚物具有不同的化学骨架结构的替代化合物来降低对环境的负荷,

对含有短链 Rf 基的聚合性单体的使用也进行了研究。

[0011] 作为使用含有短链 Rf 基的聚合性单体的现有技术, W003/062521 中公开了一种防水防油剂组合物, 该组合物含有具有短链 Rf 基的 (甲基) 丙烯酸酯与 VC1 或 VdC1 的共聚物以提高耐水性, 但是该组合物的防水防油性和耐水性并不充分, 其长期保存稳定性和对夹杂物的稳定性也不充分。另外, W002/083809、W004/035708 中也记载了使用含有短链 Rf 基的聚合性单体的例子, 但是其防水防油性和耐水性不充分。

[0012] 根据上述文献, 已知在具有含有 Rf 基的丙烯酸酯的聚合单元的聚合物中, 若 Rf 基的链长变短, 则防水防油性能下降。另外发明人的研究中也发现, 若单纯缩短 Rf 基的链长, 则在诸如邦迪斯门试验 (Bundesmann test) 那样的降雨耐久性试验中, 流出水量有显著增加 (耐水性下降) 的现象。

[0013] 也就是说, 现有技术中, 采用具有不同于调聚物的化学骨架结构的替代化合物不能得到在满足降低对环境负荷的目的的同时还满足高度耐水性的防水防油剂水性分散液。

发明内容

[0014] 本发明的目的在于提供一种能够对纤维基材赋予高度耐水性的组合物, 所述组合物中使用具有不同于调聚物的化学骨架结构的化合物, 该化合物在环境方面所造成的问题较少。

[0015] 本发明提供一种防水防油剂水性组合物, 该组合物包含下述的含氟共聚物 (A)、表面活性剂 (B) 以及水性介质 (C)。

[0016] 其中, 所述含氟共聚物 (A) 包含下述聚合性单体 (a1) 以及聚合性单体 (a2), 并且根据需要还包含下述聚合性单体 (a3), 所述聚合性单体 (a1) 的量相对于该共聚物为 20 重量%以上;

[0017] 所述 (a1) 为具有碳原子数为 1 ~ 6 的全氟代烷基或全氟代链烯基的聚合性单体;

[0018] 所述 (a2) 为能与 (a1) 共聚的聚合性单体, 其均聚物的玻璃化转变温度 T_g 为 50°C 以上并且 / 或者熔点 T_m 为 30°C 以上;

[0019] 所述 (a3) 为含有极性基团或反应性基团的聚合性单体。

[0020] 所述表面活性剂 (B) 为非离子型表面活性剂 (b1), 该非离子型表面活性剂 (b1) 是脱水山梨醇酯和 / 或其环氧化物加成物。

[0021] 所述水性介质 (C) 为仅含有水的介质, 或为含有水和有机溶剂的混合物的介质。

[0022] 本发明还提供一种防水防油剂水性混合物, 所述混合物含有上述的防水防油剂水性组合物和交联剂。

[0023] 通过本发明, 能够对纤维基材赋予优异的防水防油性, 特别是能赋予其高度的耐水性, 并且所述纤维基材的稳定性 (机械稳定性、化学稳定性、长期保存性) 良好。

具体实施方式

[0024] 用于本发明的聚合性单体 (a1) 为具有全氟代烷基或全氟代链烯基以及聚合性不饱和基团的化合物。

[0025] 全氟代烷基或全氟代链烯基的碳原子数的上限为 6, 例如为 5, 特别是为 4。全氟代烷基的例子是 -CF₃、-CF₂CF₃、-CF₂CF₂CF₃、-CF(CF₃)₂、-CF₂CF₂CF₂CF₃、-CF₂CF(CF₃)₂、-C(CF₃)₃、

$-(CF_2)_4CF_3$ 、 $-(CF_2)_2CF(CF_3)_2$ 、 $CF_2C(CF_3)_3$ 、 $-CF(CF_3)CF_2CF_2CF_3$ 、 $-(CF_2)_5CF_3$ 、 $-(CF_2)_3CF(CF_3)_2$ 等。全氟代链烯基的例子是 $-CF=CF(CF_3)$ 、 $-CF=C(CF_3)_2$ 、 $-C(CF_3)=CF(CF(CF_3)_2)$ 、 $-C(CF_2CF_3)=C(CF_3)_2$ 等。

[0026] 聚合性不饱和基团可以是丙烯酸酯基 ($-OC(=O)-CH=CH_2$)、甲基丙烯酸酯基 ($-OC(=O)-C(CH_3)=CH_2$)、乙烯基 ($-CH=CH_2$)、亚乙烯基 ($-CH=CH-$)、乙烯叉基 ($=C=CH_2$)、 α 取代丙烯酸酯基 ($-OC(=O)-CX=CH_2$ [X 为卤素原子 (例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子)、 CFX^1X^2 基 (X^1 和 X^2 是氢原子、氟原子、氯原子、溴原子或碘原子) (例如 CF_3)、氰基、碳原子为 1 ~ 21 的直链状或支链状的氟代烷基、取代或无取代的苜基、取代或无取代的苜基]) 等。

[0027] 聚合性单体 (a1) 例如为下式 (11) 的化合物。

[0028] $(Rf-A)_n-B$ 式 (11)

[0029] Rf : 碳原子数为 1 ~ 6 的全氟代烷基或全氟代链烯基 ;

[0030] A : 二价的有机基或单键 ;

[0031] B : 聚合性不饱和基团 ;

[0032] n : 1 或 2。

[0033] 式 (11) 中, 二价的有机基团 (A 基) 可以是酯基 ($-C(=O)O-$)、酰胺基、亚烷基 (碳原子数 1 ~ 10)、醚基 ($-O-$)、 $-CH_2CH(OX)CH_2-$ (X 为氢或碳原子数为 1 ~ 5 的酰基)、以及上述基团的组合等。

[0034] 聚合性单体 (a1) 可以是下式 (11-1) ~ (11-7) 的化合物。

[0035] $Rf-SO_2-N(R^1)-R^2-OCOCR^3=CH_2$ 式 (11-1)

[0036] $Rf-R^2-OCOCR^3=CH_2$ 式 (11-2)

[0037] $Rf-CO-N(R^1)-R^2-OCOCR^3=CH_2$ 式 (11-3)

[0038] $RfCH_2CH(OR^4)CH_2-OCOCR^3=CH_2$ 式 (11-4)

[0039] $Rf-O-Ar-CH_2-OCOCR^3=CH_2$ 式 (11-5)

[0040] $Rf-R^5-SO_2-R^2-OCOCR^3=CH_2$ 式 (11-6)

[0041] $Rf-R^2-O-CON(R^1)-R^6-OCOCR^3=CH_2$ 式 (11-7)

[0042] Rf : 碳原子数为 1 ~ 6 的全氟代烷基或全氟代链烯基 ;

[0043] R^1 : H 或碳原子数为 1 ~ 4 的烷基 ;

[0044] R^2 : 碳原子数为 1 ~ 10 的亚烷基 ;

[0045] R^3 : H、碳原子数为 1 ~ 4 的烷基、或卤素 ;

[0046] R^4 : H 或碳原子数为 1 ~ 4 的酰基 ;

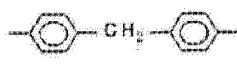
[0047] Ar : 芳香族基, 特别是亚苜基 ;

[0048] R^5 : 碳原子数为 1 ~ 10 的亚烷基或单键 ;

[0049] R^6 : 碳原子数为 1 ~ 10 的亚烷基或 $-R^7-N(R^1)CO-O-R^2-$;

[0050] R^7 : 碳原子数为 1 ~ 10 的亚烷基、环亚烷基、亚苜基、亚苜基、或

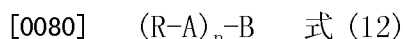
[0051]



[0052] 聚合性单体 (a1) 优选为丙烯酸酯, 其 α 位可以被取代。

[0053] 聚合性单体 (a1) 的具体实例如下所示。

- [0054] $C_2F_5CH_2OCOCH=CH_2$ 、 $C_2F_5CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$ 、
 [0055] $C_2F_5CH_2OCOCF=CH_2$ 、 $C_2F_5CH_2OCOCCl=CH_2$ 、
 [0056] $C_2F_5CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ 、 $C_2F_5CH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$ 、
 [0057] $C_2F_5CH_2CH_2OCOCF=CH_2$ 、 $C_2F_5CH_2CH_2OCOCCl=CH_2$ 、
 [0058] $C_4F_9CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ 、 $C_4F_9CH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$ 、
 [0059] $C_4F_9CH_2CH_2OCOCF=CH_2$ 、 $C_4F_9CH_2CH_2OCOCCl=CH_2$ 、
 [0060] $C_6F_{13}CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ 、 $C_6F_{13}CH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$ 、
 [0061] $C_6F_{13}CH_2CH_2OCOCF=CH_2$ 、 $C_6F_{13}CH_2CH_2OCOCCl=CH_2$ 、
 [0062] $(CF_3)_2CFCF_2CF_2CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ 、
 [0063] $(CF_3)_2CFCF_2CF_2CH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$ 、
 [0064] $(CF_3)_2CFCF_2CF_2CH_2CH_2OCOCF=CH_2$ 、
 [0065] $(CF_3)_2CFCF_2CF_2CH_2CH_2OCOCCl=CH_2$ 、
 [0066] $(CF_3)_2CFCH_2CH_2OCOCH=CH_2$ 、
 [0067] $(CF_3)_2CFCH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$ 、
 [0068] $(CF_3)_2CFCH_2CH_2OCOCF=CH_2$ 、 $(CF_3)_2CFCH_2CH_2OCOCCl=CH_2$ 、
 [0069] $C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ 、
 [0070] $(CF_3)_2CFCF_2CF_2CH_2CH(OCOCH_3)CH_2OCOCH=CH_2$ 、
 [0071] $C_6F_{11}O-C_6H_4-CH_2OCOCH=CH_2$ 、
 [0072] $C_2F_5-SO_2-CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ 、 $C_2F_5-SO_2-CH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$
 [0073] $C_2F_5CH_2H_2-SO_2-CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ 、 $C_2F_5CH_2CH_2-SO_2-CH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$
 [0074] $C_4F_9-SO_2-CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ 、 $C_4F_9-SO_2-CH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$
 [0075] $C_4F_9CH_2CH_2-SO_2-CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ 、 $CH_2CH_2-SO_2-CH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$
 [0076] $C_4F_9CH_2CH_2-O-CO-NH-CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ 、 $C_4F_9CH_2CH_2-O-CO-NH-CH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$
 [0077] $C_4F_9CH_2CH_2-O-CO-NH-R^7-NHCO-O-CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ (R^7 : 亚甲基)
 [0078] $C_4F_9H_2CH_2-O-CO-NH-R^7-NHCO-O-CH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$ (R^7 : 亚甲基)
 [0079] 用于本发明的可以共聚合的聚合性单体 (a2) 没有特别限定, 一般可以为下式 (12) 的化合物。



[0081] R: 碳原子数为 1 ~ 30 的烷基、环烷基、链烯基或环链烯基;

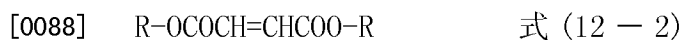
[0082] A: 二价的有机基或单键;

[0083] B: 聚合性不饱和基团;

[0084] n: 1 或 2。

[0085] 式 (12) 中, 二价的有机基 (A 基) 可以是酯基 ($-C(=O)O-$ 或 $-OC(=O)-$)、酰胺基、醚基 ($-O-$) 等。聚合性不饱和基 (B 基) 可以是丙烯酸酯基 ($-OC(=O)-CH=CH_2$)、甲基丙烯酸酯基 ($-OC(=O)-C(CH_3)=CH_2$)、乙烯基 ($-CH=CH_2$)、亚乙烯基 ($-CH=CH-$)、乙烯叉基 ($=C=CH_2$)、 α 取代丙烯酸酯基 ($-OC(=O)-CX=CH_2$ (X 为卤素 (例如氟、氯或溴)、 CF_3 或 CN)) 等。

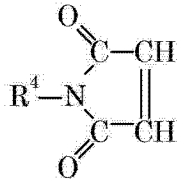
[0086] 进一步, 聚合性单体 (a2) 可以是下式 (12-1) ~ (12-5) 的化合物。



[0089] $R^1\text{-COOCH=CH}_2$ 式 (12-3)

[0090] $R^2\text{-CR}^3\text{=CH}_2$ 式 (12-4)

[0091]



式(12-5)

[0092] R:碳原子数为 1~30 的烷基、环烷基、链烯基或环链烯基;

[0093] R^1 :碳原子数为 1~20 的烷基或链烯基;

[0094] R^2 :碳原子数为 1~30 的烷基、环烷基、芳香族基或卤素;

[0095] R^3 :H、碳原子数为 1~4 的烷基或卤素;

[0096] R^4 :H、碳原子数为 1~10 的烷基或环烷基。

[0097] 聚合性单体 (a2) 的具体实例为诸如 (甲基) 丙烯酸十六烷基酯、(甲基) 丙烯酸硬脂酯、(甲基) 丙烯酸二十二酯等碳原子数为 15 以上的烷基的 (甲基) 丙烯酸酯类; 诸如 (甲基) 丙烯酸环己酯、(甲基) 丙烯酸异冰片酯、(甲基) 丙烯酸三环癸基酯等碳原子数为 6 以上的脂环式烷基或脂环式烯基的 (甲基) 丙烯酸酯类; 氯乙烯; 硬脂酸乙烯酯等的碳原子数 15 以上的脂肪酸的乙烯基酯类; 诸如 N-甲基马来亚酰胺、N-环己基马来亚酰胺等 N-烷基马来亚酰胺类。

[0098] 聚合性单体 (a2) 的其他的实例为甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、苯乙烯、烷基乙烯醚、 α -烯烃等。

[0099] 对于聚合性单体 (a2), 优选由该聚合性单体形成的均聚物的玻璃化转变温度 (T_g) 为 50°C 以上, 例如 60°C 以上, 特别是 70°C 以上, 并且 / 或者熔点 (T_m) 为 30°C 以上, 例如 40°C 以上, 特别是 50°C 以上。 T_g 和 / 或 T_m 在此范围内的情况下, 可以得到高防水防油性。 优选 T_g 的上限为 200°C 且 T_m 的上限为 200°C 。

[0100] 根据需要, 用于本发明的聚合性单体 (a3) 含有极性基团和 / 或反应性基团。

[0101] 极性基团的实例为羟基 (-OH)、聚氧亚烷基、氨基 (- NR_2 (R 是氢或碳原子数为 1~4 的烷基))、N-羟甲基 (- NHCH_2OH)、酰胺基、羧基 (-COOH)、卤素基团等。

[0102] 反应性基团的实例为环氧基、封端化异氰酸酯基等。

[0103] 聚合性单体 (a3) 的具体实例为 (甲基) 丙烯酸 3-氯-2-羟基丙酯、N-羟甲基 (甲基) 丙烯酰胺、(甲基) 丙烯酸 2-羟基乙酯、(甲基) 丙烯酸 2-羟基丙酯、氯甲基苯乙烯、(甲基) 丙烯酸缩水甘油酯、双丙酮丙烯酰胺、(甲基) 丙烯酸单甘油酯、(甲基) 丙烯酸聚氧化烯基二醇单酯、含有封端化异氰酸酯基的 (甲基) 丙烯酸酯等。

[0104] 对于共聚物 (A), 除了 (a1)、(a2)、(a3) 之外, 还可以含有能够与 (a1) 共聚合的聚合性单体, 该能够与 (a1) 共聚合的聚合性单体例如为 (甲基) 丙烯酸丁酯、(甲基) 丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基) 丙烯酸月桂酯等碳原子数为 14 以下的烷基的 (甲基) 丙烯酸酯、偏二氯乙烯、丁二烯、氯丁二烯、异戊二烯、醋酸乙烯酯、烷基乙烯基醚等。

[0105] 共聚物 (A) 可以是均聚物或 2 元共聚物, 但优选是 3 元以上的共聚物。

[0106] 在共聚物 (A) 中的 (a1)、(a2)、(a3) 比例为:

[0107] (a1) 为 20 重量%~100 重量%, (a2) 为 0 重量%~80 重量%, (a3) 为 0 重量%~

20 重量%；

[0108] 优选 (a1) 为 30 重量%~95 重量%，(a2) 为 5 重量%~70 重量%，(a3) 为 0 重量%~15 重量%；

[0109] 更优选 (a1) 为 35 重量%~90 重量%，(a2) 为 9 重量%~60 重量%，(a3) 为 1 重量%~10 重量%。

[0110] 用于本发明的表面活性剂 (B) 以非离子型表面活性剂 (b1) 脱水山梨醇酯或其环氧化物加成物作为其必须成分。

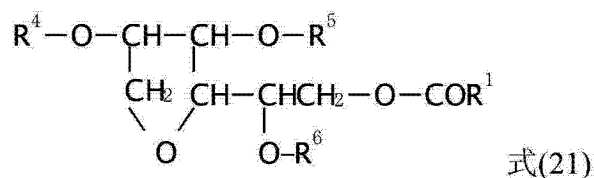
[0111] 表面活性剂 (B) 还可以包含 (b2) 其他非离子型表面活性剂和 / 或 (b3) 阳离子型表面活性剂。

[0112] 脱水山梨醇酯是羧酸 (碳原子数为 1~30) 与脱水山梨醇的酯。脱水山梨醇酯中的羧酸的摩尔数为 1、2 或 3。优选为单羧酸酯。

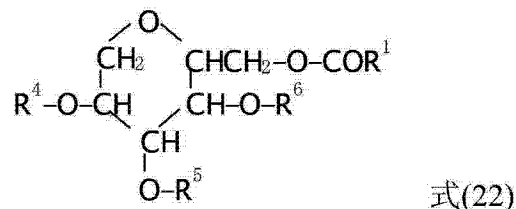
[0113] 脱水山梨醇酯的环氧化物加成物中,环氧化物优选是环氧乙烷或环氧丙烷。环氧化物加成物中,环氧化物的加成摩尔数可以为 1~50,特别可以为 1~30。

[0114] (b1) 中的脱水山梨醇酯或其环氧化物加成物可以是下述式 (21) 或式 (22) 表示的表面活性剂。

[0115]



[0116]



[0117] 上述式中, R^1 是碳原子数为 1~22 的烷基或碳原子数为 2~22 的链烯基; R^4 、 R^5 、 R^6 是 H、 $\text{R}^1\text{CO-}$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p\text{-}$ (R^2O) $_q\text{-}$ R^3 (R^2 是碳原子数为 3 以上的亚烷基; R^3 为氢原子、碳原子数为 1~22 的烷基或碳原子数为 2~22 的链烯基; p 为 2 以上的数; q 为 0 或 1 以上的数)。

[0118] 以式 (21) 或 (22) 表示的非离子型表面活性剂 (b1) 的具体实例是单月桂酸脱水山梨醇酯、单硬脂酸脱水山梨醇酯、单棕榈酸脱水山梨醇酯、单油酸脱水山梨醇酯、倍半硬脂酸脱水山梨醇酯、三硬脂酸脱水山梨醇酯、单月桂酸聚氧乙烯脱水山梨醇酯、单棕榈酸聚氧乙烯脱水山梨醇酯、单硬脂酸聚氧乙烯脱水山梨醇酯、单油酸聚氧乙烯脱水山梨醇酯和三硬脂酸聚氧乙烯脱水山梨醇酯等。

[0119] 作为其他非离子型表面活性剂 (b2), 可以是直链状和 / 或支链状的饱和及 / 或不饱和脂肪族基的环氧化物加成物、直链状和 / 或支链状饱和及 / 或不饱和脂肪酸的聚亚烷基二醇酯、聚氧乙烯 (POE) / 聚氧丙烯 (POP) 共聚物 (无规共聚物或嵌段共聚物)、乙炔二醇的环氧化物加成物等。其中, 优选环氧化物加成部分和聚亚烷基二醇部分的结构是聚氧乙烯 (POE) 或聚氧丙烯 (POP) 或者 POE/POP 共聚物 (无规共聚物或嵌段共聚物)。

[0120] 另外,从环境上的问题(生物降解性、环境激素等)方面考虑,其他非离子型表面活性剂(b2)优选结构上不含芳香族基。

[0121] 其他非离子型表面活性剂(b2)可以是式(23)表示的表面活性剂。

[0122] $R^1O-(CH_2CH_2O)_p-(R^2O)_q-R^3$ 式(23)

[0123] 上述式中, R^1 是碳原子数为1~22的烷基或碳原子数为2~22的链烯基; R^2 是碳原子数为3以上(例如3~10)的亚烷基; R^3 为氢原子、碳原子数为1~22的烷基或碳原子数为2~22的链烯基;p为2以上的数;q为0或1以上的数。

[0124] R^2 的示例为亚丙基和亚丁基。

[0125] 式(23)所示的非离子型表面活性剂(b2)的具体例子是:

[0126] $C_{10}H_{21}O-(CH_2CH_2O)_p-(C_3H_6O)_q-H$ 、

[0127] $C_{12}H_{25}O-(CH_2CH_2O)_p-(C_3H_6O)_q-H$ 、

[0128] $C_{16}H_{31}O-(CH_2CH_2O)_p-(C_3H_6O)_q-H$ 、

[0129] $C_{16}H_{33}O-(CH_2CH_2O)_p-(C_3H_6O)_q-H$ 、

[0130] $C_{18}H_{35}O-(CH_2CH_2O)_p-(C_3H_6O)_q-H$ 、

[0131] $C_{18}H_{37}O-(CH_2CH_2O)_p-(C_3H_6O)_q-H$ 、

[0132] $C_{12}H_{25}O-(CH_2CH_2O)_p-(C_3H_6O)_q-C_{12}H_{25}$ 、

[0133] $C_{16}H_{31}O-(CH_2CH_2O)_p-(C_3H_6O)_q-C_{16}H_{31}$ 、

[0134] $C_{16}H_{33}O-(CH_2CH_2O)_p-(C_3H_6O)_q-C_{12}H_{25}$ 、

[0135] $iso-C_{13}H_{27}O-(CH_2CH_2O)_p-(C_3H_6O)_q-H$ 等。

[0136] 上述式中,p和q与上述意义相同。

[0137] 此外,非离子型表面活性剂(b2)可以为以下式(24)表示的表面活性剂。

[0138] $R^1COO-(CH_2CH_2O)_p-(R^2O)_q-R^7$ 式(24)

[0139] 上述式中, R^1 是碳原子数为1~22的烷基或碳原子数为2~22的链烯基; R^2 是碳原子数为3以上(例如3~10)的亚烷基; R^7 为H、 R^1CO- 、或 R^3 (R^3 是碳原子数为1~22的烷基或碳原子数为2~22的链烯基);p为2以上的数;q为0或1以上的数。

[0140] 以式(24)表示的非离子型表面活性剂(b2)的具体实例为:

[0141] $C_{17}H_{35}COO-(CH_2CH_2O)_p-H$ 、

[0142] $C_{17}H_{33}COO-(CH_2CH_2O)_p-H$ 、

[0143] $C_{17}H_{35}COO-(CH_2CH_2O)_p-(C_3H_6O)_q-H$ 、

[0144] $C_{17}H_{35}COO-(CH_2CH_2O)_p-OCC_{17}H_{35}$ 、

[0145] $C_{15}H_{31}COO-(CH_2CH_2O)_p-H$ 、

[0146] $C_{11}H_{23}COO-(CH_2CH_2O)_p-H$ 等。

[0147] 上述式中,p和q与上述意义相同。

[0148] 还可以并用上述以外的其他非离子型表面活性剂。

[0149] 阳离子型表面活性剂(b3)优选是铵盐。阳离子型表面活性剂(b3)可以是 $R^1_p-N^+R^2_qX^-$ 结构的铵盐, $R^1_p-N^+R^2_qX^-$ 中:

[0150] R^1 是碳原子数为12以上(例如为12~50)的直链状和/或支链状的脂肪族(饱和及/或不饱和)基;

[0151] R^2 为H或碳原子数为1~4的烷基、苄基、聚氧乙烯基(氧乙烯基的数例如为1(特

别为 2, 更特别为 3) ~ 50), 该 R^2 特别优选为 CH_3 、 C_2H_5 ;

[0152] X 为卤素、碳原子数为 1 ~ 4 的脂肪酸盐基;

[0153] p 为 1 或 2, q 为 2 或 3, 且 $p+q=4$ 。

[0154] R^1 可以具有 12 ~ 50 个碳原子, 例如具有 12 ~ 30 个碳原子。

[0155] 表面活性剂 (B) 中, 非离子型表面活性剂 (b1) 相对于表面活性剂 (B) 的比例为 1 重量% ~ 100 重量%, 例如为 5 重量% ~ 100 重量%。其他非离子型表面活性剂 (b2) 相对于 100 重量份非离子型表面活性剂 (b1) 的量可以为 0 ~ 1000 重量份, 例如为 5 重量份 ~ 500 重量份。相对于非离子型表面活性剂 (b1) 和 (b2) 的合计量 100 重量份, 阳离子型表面活性剂 (b3) 的量可以为 0 重量份 ~ 500 重量份, 例如为 1 重量份 ~ 300 重量份。

[0156] 表面活性剂 (B) 的合计使用量相对于 100 重量份的聚合性单体 (A) 可以为 0.1 重量份 ~ 20 重量份, 优选为 1 重量份 ~ 15 重量份。

[0157] 用于本发明的水性介质 (C) 可以仅含有水, 也可以是水和有机溶剂的混合物。水性介质 (C) 可以实质上仅含有水 (水的含量至少为 98 重量%, 特别是至少为 99 重量%)。

[0158] 有机溶剂优选为能够与水混合的有机溶剂。有机溶剂的例子可以举出乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、二丙二醇单甲基醚、丙酮、丁酮、乙醇、异丙醇等。

[0159] 使用有机溶剂的情况下, 考虑到引火性、异味、对环境的负荷等, 优选尽量少量 (相对于共聚物 (A) 例如为 40 重量% 以下, 优选为 30 重量% 以下) 地使用高引火点 (例如为 20°C 以上, 优选为 50°C 以上) 的溶剂。

[0160] 水性介质 (C) 的含量可以是使得含氟共聚物 (A) 相对于水性组合物的含量为 0.01 重量% ~ 80 重量%、例如为 0.02 重量% ~ 50 重量% 的量。

[0161] 本发明的防水防油剂水性组合物可以通过以下制造方法进行制造: 将聚合性单体 (a1)、(a2)、(a3)、表面活性剂 (B)、水性介质 (C) 进行投料、乳化, 然后进行聚合。根据需要可以采用滴加聚合、种子聚合等方法。另外, 还可以在使用 (b1) 以外的表面活性剂进行乳液聚合后添加非离子性表面活性剂 (b1) 来进行制造。

[0162] 聚合性单体的一部分为气态单体的时候, 可以通过以下方法制造: 将该气态单体以外的物质进行投料、乳化, 然后在聚合前将气态单体进行投料、聚合。

[0163] 在进行乳化的情况下, 根据需要, 优选利用均质混合器 (homomixer) 等进行预先分散后, 使用超声波乳化机或高压均质器进行乳化, 以使乳化后的聚合性单体的粒径为 0.3 μm 以下。

[0164] 在聚合时, 可以使用用于调整共聚物的分子量的链转移剂和聚合引发剂。

[0165] 作为链转移剂, 可以举出辛基硫醇、十二烷基硫醇、硬脂基硫醇、2-羟基乙基硫醇等。

[0166] 此外, 作为聚合引发剂, 可以举出 2, 2' - 偶氮二异丁腈、2, 2' - 偶氮二 (2-脒基丙烷) · 二盐酸盐、2, 2' - 偶氮二 [2-(2-咪唑啉-2-基) 丙烷] · 二盐酸盐等偶氮类引发剂, 叔丁基过氧化新戊酸酯、叔丁基过氧化新癸酸酯等过氧化物引发剂、氧化还原类引发剂等。

[0167] 在所得到的防水防油剂组合物中, 从沉降稳定性的观点出发, 分散树脂的粒径优选为 0.25 μm 以下, 例如为 0.15 μm 以下。

[0168] 在本发明的防水防油剂组合物中, 根据需要, 可以进一步包含交联剂、其他聚合物、其他防水剂、防油剂、防污剂、防虫剂、阻燃剂、抗静电剂、染料稳定剂、防皱剂、防缩剂、

质地加工剂、柔软整理剂、消泡剂等添加剂等。

[0169] 为了改善耐水性,优选并用交联剂。

[0170] 作为交联剂,可以举出以封端化异氰酸酯化合物、蜜胺树脂化合物、乙二醛类树脂化合物、尿素类树脂化合物、交联型单体(N-羟甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸2-异氰酸酯基乙酯的封端化物等)为必须聚合单元的聚合物等,优选封端化异氰酸酯化合物或蜜胺树脂化合物。此处,封端化异氰酸酯化合物为不具有聚合性不饱和基团的化合物,优选为用封端剂将多异氰酸酯的异氰酸酯基封端的结构化合物。作为蜜胺树脂化合物,可以举出三羟甲基蜜胺、六羟甲基蜜胺等。

[0171] 对于利用本发明所得到的防水防油剂组合物进行处理的被处理物,可以为纤维制品、纸、木材、皮革、塑料、玻璃、砖、水泥、石材等,特别优选为纤维、丝或布等形态的纤维制品。

[0172] 通过使本发明的组合物(特别是含氟共聚物)附着到被处理物上,对被处理物进行处理。

[0173] 将本发明的组合物施用到被处理物上时,优选利用涂布、浸渍、喷涂、填料、辊涂或这些方法的组合。一般地,将被处理物浸渍到防水防油剂水性组合物中,利用轧辊除去多余的液体,然后进行干燥并且根据需要进行热固化。将本发明的组合物施用至被处理物时,其处理量优选为使共聚物(A)为被处理物的约0.01重量%~1重量%。

[0174] 实施例

[0175] 下面给出实施例,对本发明进行具体的说明。实施例中,若未特别指出,则“%”和“份”分别表示“重量%”和“重量份”。

[0176] 在实施例中,对评价的各特性进行如下测定。

[0177] 防水防油性

[0178] 用水稀释聚合物分散液以使固形物浓度为0.6重量%,制备处理液。将尼龙塔夫绸布(Kanebo制ナチュレーヌ、尼龙6、藏青染色布)(Ny)和聚酯/棉混纺布(斜纹织物、未染色、丝光纱加工)(PET/C)浸渍到处理液中,用轧液机挤压,使纤维吸液率(wet pickup)为40%(尼龙)、60%(聚酯/棉混纺布),于100℃干燥2分钟,再于160℃热处理1分钟后,评价处理布的防水防油性。

[0179] 以JIS-L-1092的喷雾法的防水性No.(参照下述表1)表示防水性。

[0180] 按照AATCC-TM118在试验布上的两个地方滴加数滴下述表2所示的试验溶液,观察30秒后的浸透状态,以未出现浸透的试验溶液所赋予的防油性的最高点作为防油性。

[0181] 表1

[0182]

| 防水性 No. | 状态 |
|---------|----------|
| 5 | 表面没有粘附湿润 |
| 4 | 表面微弱粘附湿润 |
| 3 | 表面部分湿润 |

| | |
|---|--------|
| 2 | 表面湿润 |
| 1 | 表面全部湿润 |

[0183] 表 2

[0184]

| 防油性 | 试验溶液 | 表面张力 (达因/cm, 25°C) |
|-----|-----------------------|--------------------|
| 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 | 正十六烷 35/ 液体石蜡 65 混合溶液 | 29.6 |
| 1 | 液体石蜡 | 31.2 |
| 0 | 达不到 1 的物质 | — |

[0185] 邦迪斯门试验

[0186] 用水稀释聚合物分散液以使固形物浓度为 0.6 重量%，制备处理液。将聚酯/棉混纺织布（斜纹织物、未染色、丝光纱加工）(PET/C) 浸渍到处理液中，用轧液机挤压，使纤维吸液率 (wet pickup) 为 60%（聚酯/棉混纺织布），于 100°C 干燥 2 分钟，再于 160°C 热处理 1 分钟后，评价该处理布的流出水量。

[0187] 对于流出水量，基于 DIN53888 的邦迪斯门试验法测定 10 分钟后的流出水量（流出水量，透过处理布的水量）。流出水量少是理想的。

[0188] 沉降稳定性

[0189] 将固形物为 30 质量% 的防水防油剂组合物于 40°C 静置 1 个月后，观察沉降的发生。优选没有沉降物。

[0190] ○ : 完全没有沉降物

[0191] △ : 有少量沉降物

[0192] × : 有很多沉降物

[0193] 机械稳定性

[0194] 将防水防油剂组合物用自来水稀释到固形物浓度为 0.2 质量%，用均质混合器于 3000rpm 搅拌 10 分钟后，将出现的浮渣过滤到黑色棉布上。优选没有浮渣。

[0195] ○ : 完全没有浮渣

[0196] △ :有少量浮渣

[0197] × :有很多浮渣

[0198] 化学稳定性

[0199] 将防水防油剂组合物用自来水稀释到固形物浓度为 0.6 质量%，向其中添加 0.006 重量%的分散染料，充分混合后观察凝集物的出现。优选没有凝集物。

[0200] ○ :完全没有凝集物生成

[0201] △ :凝集物少量生成

[0202] × :凝集物大量生成

[0203] 实施例 1

[0204] 投入 38.1g 的 $C_4F_9CH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$ (以下记做 9FMA)、14.6g 的丙烯酸硬脂酯 (以下记做 StA)、1.2g 的 N-羟甲基丙烯酰胺 (以下记做 N-MAM)、0.6g 的甲基丙烯酸 3-氯-2-羟基丙酯 (以下记做 CHPMA)、0.8g 的聚氧乙烯-聚氧丙烯烷基醚 (非离子型表面活性剂, HLB 值 12) (日本油脂 (株) 制造 EBD-12)、3.0g 的聚氧乙烯脱水山梨醇单月桂酸酯 (HLB 值为 17) (日本油脂 (株) 制造 LT-221)、1.4g 的十六烷基三甲基氯化铵 (STMAC)、16g 的三丙二醇、70g 的离子交换水、0.03g 的十二烷基硫醇、0.12g 的醋酸。加热到 60℃, 并且用均质混合器进行预分散后, 用超声波乳化机乳化 15 分钟。

[0205] 将所述乳化液转移到 300ml 的四口烧瓶 (带有搅拌机、冷凝管、温度计、氮气导入管) 中, 氮气置换后, 于 60℃ 添加 0.3g 的聚合引发剂偶氮二脒基丙烷·二盐酸盐, 引发聚合。于 60℃ 搅拌 4 小时后, 利用 GC 确认单体消失, 得到固形物为 40% 的水性分散体。用离子交换水稀释该水性分散体, 得到固形物为 30% 的防水防油剂组合物。聚合物的组成与投入的单体组成基本一致。

[0206] 对防水防油剂组合物的特性进行了评价。结果见表 3。

[0207] 实施例 2 ~ 5、比较例 1 ~ 6

[0208] 以与实施例 1 同样的方法进行的操作, 区别仅在于将乳化剂的种类和量按表 3 所示进行变更, 由此得到固形物为 30% 的防水防油剂组合物。对于所得到的组合物, 评价各特性。结果见表 3。

[0209] 表 3

[0210]

| | 乳化剂 | HLB 值 | 实施例 | | | | | 比较例 | | | | | |
|--------------|-------------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 非离子型表面活性剂 | PP-40R(b1) | 7 | | | | | 0.8 | | | | | | |
| | LP-20R(b1) | 9 | | | | 0.8 | | | | | | | |
| | LT-221(b1) | 17 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | | | | | | | |
| | EBD-12(b2) | 12 | 0.8 | | | | | | | | | | |
| | EBD-9(b2) | 9 | | 0.8 | | | | | | | | 1.4 | |
| | EBD-4(b2) | 4 | | | 0.8 | | | 3.8 | | | | | |
| | BT-20(b2) | 16 | | | | | 3.0 | | | | | | |
| | 普罗隆 204(b2) | 5 | | | | | | | 0.8 | | | | |
| | BO-20(b2) | 17 | | | | | | | 3.0 | | | | |
| | BO-50(b2) | 18 | | | | | | | | | | 3.8 | |
| BS-20(b2) | 18 | | | | | | | | | 3.8 | | 1.4 | |
| 阴离子型表面活性剂 | STMAC(b3) | | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | | | | |
| | CPOEAC(b3) | | | | | | | | | 5.2 | 1.4 | | |
| | SPOEAS | | | | | | | | | | | | 0.8 |
| | STDS | | | | | | | | | | | | 3.0 |
| 防水性 | Ny | | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 1 | 1 |
| | PET/C | | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 3 | 3 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 防油性 | Ny | | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | 0 | 0 |
| | PET/C | | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 2 | 1 | 2 | 2 | 0 | 0 |
| 邦迪斯门流出水量(ml) | | | | | | | | | | | | | |
| 10 分钟后 | | | 9 | 8 | 5 | 7 | 8 | 52 | 36 | 37 | 48 | 343 | 288 |
| 沉降稳定性 | | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | × | △ | △ | ○ |
| 机械稳定性 | | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | × | × | ○ |
| 化学稳定性 | | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | △ | × | ○ | ○ | ○ |

[0211] PP-40R:单棕榈酸脱水山梨醇酯(日本油脂(株)制造)

[0212] LP-20R:单月桂酸脱水山梨醇酯(日本油脂(株)制造)

[0213] LT-221:单月桂酸聚氧乙烯脱水山梨醇酯(日本油脂(株)制造)

[0214] EBD-12、EBD-9、EBD-4:聚氧乙烯聚氧丙烯烷基醚(日本油脂(株)制造)

[0215] BT-20:聚氧乙烯仲烷基醚(日光化学(株)制造)

[0216] BS-20:聚氧乙烯硬脂基醚(日光化学(株)制造)

[0217] BO-20、BO-50:聚氧乙烯油基醚(日光化学(株)制造)

[0218] 普罗隆 204(プロノン 204):聚氧乙烯·聚氧丙烯嵌段共聚物(日本油脂(株)制造)

[0219] STMAC:硬脂基三甲基氯化铵

[0220] CPOEAC:椰子油烷基二(聚氧乙烯)甲基氯化铵

[0221] SPOEAS:聚氧乙烯烷基醚硫酸钠

[0222] STDS:十四烯磺酸钠

[0223] 实施例 6

[0224] 投入 32.7g 的 $C_4F_9CH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$ (以下记做 9FMA)、20.0g 的丙烯酸硬脂酯(以下记做 StA)、1.2g 的 N-羟甲基丙烯酰胺(以下记做 N-MAM)、0.6g 的甲基丙烯酸

3-氯-2-羟基丙酯（以下记做 CHPMA）、0.8g 的聚氧乙烯-聚氧丙烯烷基醚（非离子型表面活性剂，HLB 值为 9）（日本油脂（株）制造 EBD-9）、3.0g 的单月桂酸聚氧乙烯脱水山梨醇酯（HLB 值 17）（日本油脂（株）制造 LT-221）、1.4g 的十六烷基三甲基氯化铵、16g 的三丙二醇、70g 的离子交换水、0.03g 的十二烷基硫醇、0.12g 的醋酸。加热到 60℃，并且用均质混合器进行预分散后，用超声波乳化机乳化 15 分钟。

[0225] 将所述乳化液转移到 300ml 的四口烧瓶（带有搅拌机、冷凝管、温度计、氮气导入管）中，氮气置换后，于 60℃ 添加 0.3g 的聚合引发剂偶氮二脒基丙烷·二盐酸盐，引发聚合。于 60℃ 搅拌 4 小时后，利用气相色谱（GC）确认单体消失，得到固形物为 40% 的聚合物的水性分散体。用离子交换水稀释该水性分散体，得到固形物为 30% 的防水防油剂组合物。聚合物的组成与投入的单体组成基本一致。

[0226] 对防水防油剂组合物的特性进行评价。结果见表 4。

[0227] 实施例 7～9、比较例 7～8

[0228] 以与实施例 6 同样的方法进行的操作，区别仅在于将单体的种类和量按表 4 所示进行变更，由此得到固形物为 30% 的防水防油剂组合物。对于所得到的组合物，评价各特性。结果见表 4。

[0229] 实施例 10

[0230] 包含氯乙烯的聚合物：

[0231] 投入 87.2g 的 $C_4F_9CH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$ （以下记做 9FMA）、11.3g 的丙烯酸硬脂酯（以下记做 StA）、2.8g 的 N-羟甲基丙烯酰胺（以下记做 N-MAM）、0.7g 的甲基丙烯酸 3-氯-2-羟基丙酯（以下记做 CHPMA）、2.1g 的单棕榈酸脱水山梨醇酯（非离子型表面活性剂，HLB 值 7）（日本油脂（株）制造 PP-40R）、2.1g 的聚氧乙烯油基醚（HLB 值 18）（日光化学（株）制造 B0-50）、6.4g 的聚氧乙烯聚氧丙烯十六烷基醚（HLB 值 13）（日光化学（株）制造 PBC-44）、2.3g 的二硬脂基二甲基氯化铵（阳离子型表面活性剂）、272.3g 的离子交换水、0.5g 的十二烷基硫醇、0.7g 的醋酸。加热到 60℃，并且用均质混合器进行预分散后，用超声波乳化机乳化 15 分钟。

[0232] 将所述乳化液转移到 1000ml 高压釜（带有搅拌机、温度计、氮气导入管）中，氮气置换后，投入 33.0g 的氯乙烯。添加 1.0g 的聚合引发剂偶氮二脒基丙烷·二盐酸盐，加热到 60℃ 后，引发聚合。

[0233] 于 60℃ 反应 4 小时后，排出未反应的氯乙烯单体。氯乙烯单体的反应率为 80%。利用 GC，确认了其他单体消失，得到固形物为 32% 的水性分散体。用离子交换水稀释该水性分散体，得到固形物为 30% 的防水防油剂组合物。

[0234] 对于所得到的组合物，评价各特性。结果见表 4。

[0235] 实施例 11～14

[0236] 以与实施例 10 同样的方法进行的操作，区别仅在于将单体的种类和量按表 4 所示进行变更，由此得到固形物为 30% 的防水防油剂组合物。对于所得到的组合物，评价各特性。结果见表 4。

[0237] 表 4

[0238]

| 单体 | | | 实施例 | | | | | | | | 比较例 | | |
|--------------|-----------|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 7 | 8 |
| 含氟单体 | 9FMA(a1) | | 32.7 | | | | 34.8 | | | | | 32.7 | |
| | 13FMA(a1) | | | 32.7 | | | | 34.8 | | | | | 32.7 |
| | 9FA(a1) | | | | | | | | | | | | |
| | 9FCA(a1) | | | 38.1 | 30.5 | | | | 34.8 | 34.8 | 34.8 | | |
| | 13FCA(a1) | | | | 7.6 | | | | | | | | |
| 共聚单体 | StA(a2) | Tm=56°C | 20.0 | 20.0 | 14.6 | | 4.7 | 4.7 | 10.5 | | | | |
| | TCDA(a2) | Tg=120°C | | | | 14.6 | | | | | 4.7 | | |
| | VCl(a2) | Tg=81°C | | | | | 13.2 | 13.2 | 7.4 | 13.2 | 13.2 | | |
| | LA | Tg=3°C | | | | | | | | 4.7 | | | |
| | 2EHA | Tg=50°C | | | | | | | | | | | 20.0 |
| | BuA | Tg=54°C | | | | | | | | | | 20.0 | |
| | N-MAM(a3) | | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 |
| | CHPMA(a3) | | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 |
| 防水性 | Ny | | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 3 | 2 |
| | PET/C | | 4 | 5 | 5 | 5 | 4 | 5 | 5 | 5 | 5 | 2 | 1 |
| 防油性 | Ny | | 2 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 1 | 0 |
| | PET/C | | 4 | 6 | 5 | 5 | 5 | 6 | 6 | 6 | 6 | 2 | 1 |
| 邦迪斯门流出水量(ml) | | | | | | | | | | | | | |
| 10 分钟后 | | | 13 | 7 | 7 | 8 | 9 | 6 | 8 | 5 | 7 | 86 | 163 |
| 沉降稳定性 | | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 机械稳定性 | | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 化学稳定性 | | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

[0239] 9FMA : $C_4F_9CH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$

[0240] 13FMA : $C_6F_{13}CH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$

[0241] 9FA : $C_4F_9CH_2CH_2OCOCH=CH_2$

[0242] 9FCA : $C_4F_9CH_2CH_2COCCl=CH_2$

[0243] 13FCA : $C_6F_{13}CH_2CH_2COCCl=CH_2$

[0244] StA : 丙烯酸硬脂酯

[0245] TCDA : 丙烯酸三环癸基酯

[0246] VCl : 氯乙烯

[0247] LA : 丙烯酸月桂酯

[0248] 2EHA : 丙烯酸 2- 乙基己酯

[0249] BuA : 丙烯酸正丁酯

[0250] N-MAM : N- 羟甲基丙烯酰胺

[0251] CHPMA : 甲基丙烯酸 3- 氯 -2- 羟基丙酯

[0252] 实施例 15

[0253] 用水稀释实施例 6 得到的固形物为 30% 的防水防油剂组合物, 形成固形物为 0.45% 的处理浴。使用该处理浴, 与实施例 6 同样地评价防水性、防油性、邦迪斯门流出水量。结果见表 5。

[0254] 实施例 16

[0255] 用水稀释实施例 6 得到的固形物为 30% 的防水防油剂组合物, 使固形物为 0.45%,

并在其中添加 0.3% 的蜜胺树脂（住友化学制造, Sumitex 树脂 M-3), 0.1% 的催化剂（住友化学制造, Sumitex Accelerator ACX), 制成处理浴。使用该处理浴, 与实施例 15 同样地评价防水性、防油性、邦迪斯门流出水量。结果见表 5。

[0256] 实施例 17

[0257] 用水稀释实施例 6 得到的固形物为 30% 的防水防油剂组合物, 使固形物为 0.45%, 并在其中添加 0.5% 的封端化异氰酸酯交联剂（第一工业制药制造, Elastron BN-69), 制成处理浴。使用该处理浴, 与实施例 15 同样地评价防水性、防油性、邦迪斯门流出水量。结果见表 5。

[0258] 表 5

[0259]

| | 实施例 | | |
|-----------------------------|-----|------|------|
| | 15 | 16 | 17 |
| 防水防油剂组合物 实施例 6 的防水防油剂组合物 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| 交联剂和催化剂 | | | |
| 蜜胺树脂(M-3) | - | 0.3 | - |
| 催化剂(ACX) | - | 0.1 | - |
| 封端化异氰酸酯(BN-69) | - | - | 0.5 |
| 稀释水 | 98 | 97.6 | 97.5 |
| 防水性 | | | |
| Ny | 5 | 5 | 5 |
| PET/C | 4 | 4 | 4 |
| 防油性 | | | |
| Ny | 2 | 2 | 2 |
| PET/C | 4 | 4 | 4 |
| 邦迪斯门流出水量 | | | |
| 10 分钟后 | 16 | 6 | 8 |