

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3752713号
(P3752713)

(45) 発行日 平成18年3月8日(2006.3.8)

(24) 登録日 平成17年12月22日(2005.12.22)

(51) Int. Cl. F I
DO6M 13/268 (2006.01) DO6M 13/268
DO6M 15/256 (2006.01) DO6M 15/256
DO6M 23/08 (2006.01) DO6M 23/08
DO6M 15/00 (2006.01) DO6M 15/72
DO6M 101/12 (2006.01) DO6M 101:12

請求項の数 1 (全 14 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平7-311017 (22) 出願日 平成7年11月29日(1995.11.29) (65) 公開番号 特開平9-158045 (43) 公開日 平成9年6月17日(1997.6.17) 審査請求日 平成14年5月23日(2002.5.23)</p>	<p>(73) 特許権者 000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 (72) 発明者 前川 隆茂 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社 中央研究所内 (72) 発明者 金子 匡一 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社 中央研究所内 審査官 穴吹 智子</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 摩擦耐久性の高い繊維処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記処理工程1の後に下記処理工程2で繊維を処理することを特徴とするポリアミド系繊維処理方法。

処理工程1：陰イオン性残基を1個以上とベンゼン環を2個以上有する親水性化合物および水系媒体を含み、かつ、該親水性化合物の量が繊維の100重量部に対して1.0～15.0重量部である処理剤1を用いて処理する工程。

処理工程2：水系媒体中でのゼータ電位が0以上であるポリフルオロアルキル基含有化合物を含む微粒子と水系媒体とを含み、かつ、該微粒子がポリフルオロアルキル基含有重合性単量体の重合した単位を含む重合体の2種以上からなる微粒子であり、かつ、該微粒子外殻には、より親水性の重合体部位が、微粒子内殻には、より疎水性の重合体部位が存在するコアシェル型の微粒子である処理剤2を用いて処理する工程。ただし、該微粒子は前記2種以上の異なる重合体を含む。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、摩擦耐久性に優れた繊維処理方法に関する。さらに詳しくは、ウール等のポリアミド構造を有する繊維に優れた撥水撥油性能および該性能の摩擦耐久性を付与する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、ポリフルオロアルキル基（以下、 R^f 基と記す。）を含有する重合性モノマーの重合体や共重合体、あるいは R^f 基を含有する化合物を、有機溶媒溶液または水系分散液として繊維製品等に処理し、それらの表面に撥水撥油性を付与する技術は知られている。

【0003】

また従来より、洗濯やドライクリーニング等に対する撥水撥油性の耐久性向上を目的として、 R^f 基含有重合性単量体とともに接着性基を有する単量体モノマーを共重合させたり、 R^f 基を含有する重合体と皮膜強度の高いポリマーとをブレンドする試みがなされている。

10

【0004】

また、繊維製品の撥水加工方法としては、まず、 R^f 基を含有する化合物の水分散体で加工し、つぎに R^f 基を含有する化合物の有機溶剤溶液で処理する方法が知られている。

【0005】

たとえば、特開昭58-46176には、カーペットの防汚加工方法としてナイロン繊維を多価フェノール化合物で処理した後に、該ナイロン繊維をフェノール基と反応する低分子量フッ素含有化合物（単量体）と有機溶媒中で反応させる方法が提案されている。また、特開昭60-110981にはセルロース系繊維を樹脂で加工した後に、撥水加工する方法が提案されている。特公平5-12469、特開平2-259165にはポリアミド系繊維をスルホン化フェノールホルムアルデヒド、またはスチレンスルホン酸系処理剤で

20

【0006】**【発明が解決しようとする課題】**

しかし、従来の撥水剤および撥水加工方法においては、有機溶剤中での処理であったり、撥水撥油性の洗濯耐久性、またはドライクリーニング耐久性は満足できるレベルであったとしても、実際の衣料に要求される実用的な耐久機能である撥水性の摩擦耐久性や降雨に対する撥水性の耐久性発現が不十分であった。特に、素材がウールである場合、親水性の比較的高いポリアミド構造を有している上に、単繊維表面構造としてキューティクルが存在し、これに撥水撥油処理した場合、洗濯やドライクリーニングを行う以前に、着用時の摩擦の影響によりその撥水機能が著しく低下し、実用上の問題となっていた。

30

【0007】**【課題を解決するための手段】**

本発明者等は、ウール繊維等のポリアミド繊維に対する撥水撥油性の耐久性発現機構および撥水機能の強化方法について詳細に検討した。

【0008】

その結果、繊維を R^f 基含有化合物で処理する際、前処理として予め繊維製品を特定の親水性化合物で処理することにより、撥水撥油剤のみの処理と比較して実用上問題となる撥水撥油性の摩擦耐久性が著しく向上すること、さらに、特定の親水性化合物の量を特定の

40

【0009】

すなわち本発明は、下記処理工程1の後に下記処理工程2で繊維を処理することを特徴とするポリアミド系繊維処理方法を提供する。

処理工程1：陰イオン性残基を1個以上とベンゼン環を2個以上有する親水性化合物および水系媒体を含み、かつ、該親水性化合物の量が繊維の100重量部に対して1.0～15.0重量部である処理剤1を用いて処理する工程。

処理工程2：水系媒体中でのゼータ電位が0以上である R^f 基含有化合物を含む微粒子

50

と水系媒体とを含み、かつ、該微粒子が R^f 基含有重合性単量体の重合した単位を含む重合体の2種以上からなる微粒子であり、かつ、該微粒子外殻には、より親水性の重合体部位が、微粒子内殻には、より疎水性の重合体部位が存在するコアシェル型の微粒子である処理剤2を用いて繊維を処理する工程。ただし、該微粒子は前記2種以上の異なる重合体を含む。

【0010】

本発明の繊維処理方法は、まず、処理工程1として特定の親水性化合物および水系媒体を含む処理剤1で繊維を処理する。特定の親水性化合物は、分子内に陰イオン性残基を1個以上とベンゼン環を2個以上有する親水性化合物である。陰イオン性残基としては、スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基等が挙げられる。親水性化合物における陰イオン性残基が親水性を発揮する部位であり、繊維がポリアミド系繊維である場合には、陰イオン性残基がポリアミド構造のアミノ残基に吸着するものと考えられる。親水性化合物の同一分子内の陰イオン性残基は1種類であっても2種類以上のいずれであってもよく、スルホン酸基が水溶性およびウール繊維への吸着性の点で好ましい。また、親水性化合物はベンゼン環に結合する陰イオン性残基以外の基を有していてもよく、水酸基を有しているのが好ましい。

10

【0011】

該親水性化合物の分子量は、500～5000が好ましく、1000～3000が特に好ましく、さらに1000～2000が好ましい。分子量が低すぎるものは親水性が強くなりすぎる傾向があるため、処理工程2または処理工程2'における処理剤2または処理剤2'中の R^f 基含有化合物の撥水性を阻害するおそれがあり、一方、分子量が大きすぎるものは繊維上に吸着しにくい欠点がある。

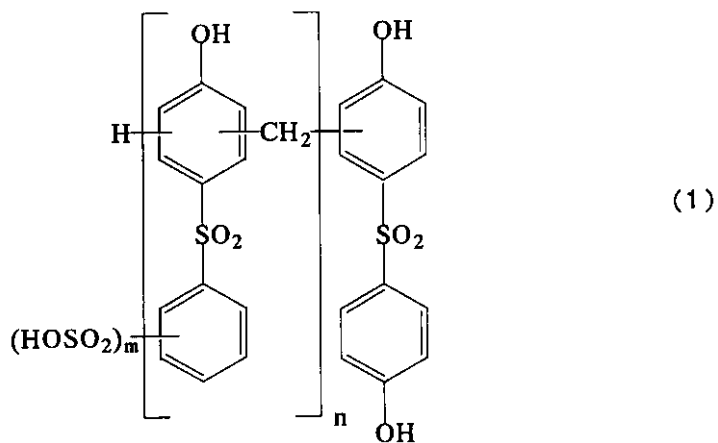
20

【0012】

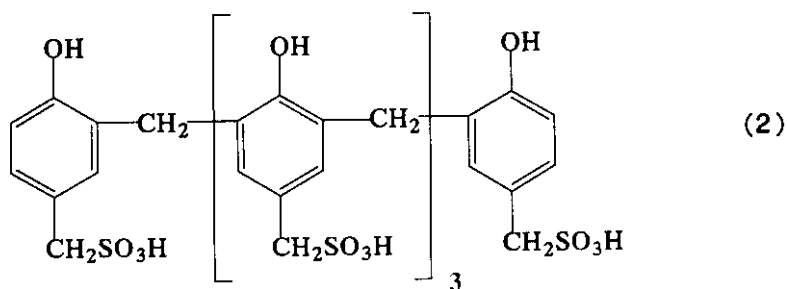
処理工程1に含まれる親水性化合物の好ましい具体例としては、以下の化合物が例示され得る。ただし、下式においてnは2～5の整数、mは1～5の整数を示し、1または2が好ましく、特に1が好ましい。

【0013】

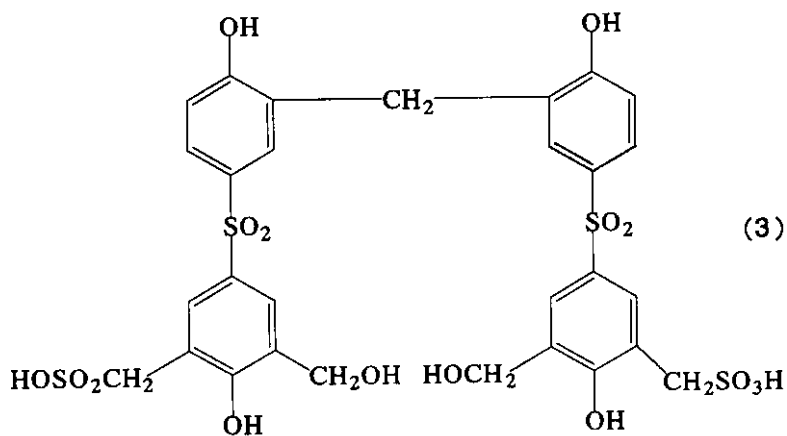
【化1】



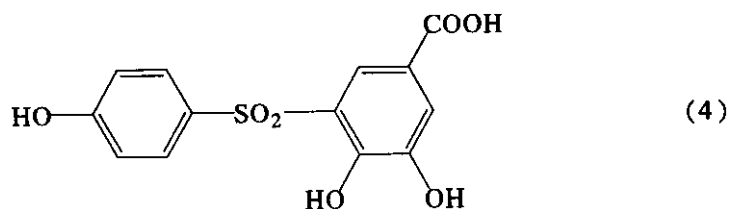
10



20



30



40

【 0 0 1 4 】

上記の親水性化合物は、いわゆるナイロン用フィックス剤として用いられる公知の化合物であり容易に入手できる。

処理工程 1 における処理剤 1 は、上記の特定の親水性化合物および水系媒体を含む。水系媒体としては、水または水と水溶性有機溶剤との混合物が挙げられるが、水のみが好ましい。水溶性有機溶剤としては、水溶性アルコール、グリコール類等が挙げられる。また、水系媒体中の該親水性化合物の量は、0.02 ~ 0.8 重量%が好ましく、特に 0.04 ~ 0.5 重量%が好ましい。

50

【0015】

処理剤1の処理量は、繊維の100重量部に対して親水性化合物の量が1.0～15.0重量部であり、特に2.0～10重量部が好ましい。親水性化合物の量が1.0重量部未満では、洗濯耐久性は発現するものの、より厳しい性能である摩擦に対する耐久性は発現しない。また、親水性化合物の量が繊維の100重量部に対して15.0重量部以上である場合、撥水性の発現を阻害したり、風合いが硬くなるという欠点があり好ましくない。上記の親水性化合物は、フィックス剤として知られるものであるが、通常は染料の固着性向上を目的として用いられるものであり、その処理濃度も少ないものである。しかし、本発明は、この親水性化合物を通常よりも高濃度範囲で用いることによって、撥水撥油剤の性能を低下させることなく、摩擦耐久性向上という新しい機能を見いだしたものである。

10

【0016】

処理剤1には、上記親水性化合物以外の、他の添加成分を配合することもできる。添加成分としては加工浴のpHを調整し、繊維表面への吸着を促進する目的で、酢酸、ギ酸等の有機酸を含有させてもよい。

【0017】

処理工程1における処理方法としては、吸着を確実にける点から吸尽法が好ましい。処理温度は特に限定されず、50～80程度が好ましく、処理時間は10～30分が好ましい。

【0018】

本発明においては、繊維を処理工程1で処理した後に処理工程2または処理工程2'で処理するが、処理工程1の後に、過剰に処理された親水性化合物を除去しておくのが好ましい。除去方法としては、通常の場合、水洗による方法が挙げられる。水洗が不充分であると処理剤2または処理剤2'中の微粒子が凝集、沈降等を発生したり、撥水性発現効果を阻害する。また、必要に応じて処理剤2または処理剤2'の処理前に、繊維を乾燥させておくのが好ましい。

20

【0019】

処理工程2は、水系媒体中でのゼータ電位が0以上である R^f 基含有化合物を含む微粒子と水系媒体とを含み、かつ、該微粒子が R^f 基含有重合性単量体の重合した単位を含む重合体の2種以上からなる微粒子である処理剤2を用いて繊維を処理する工程である。

また、処理工程2'は、水系媒体中でのゼータ電位が0以上である R^f 基含有化合物を含む微粒子と水系媒体とを含み、かつ、該微粒子が R^f 基含有重合性単量体の重合した単位を含む重合体の1種以上と R^f 基を含有しない重合体の1種以上からなる微粒子である処理剤2'を用いて処理する工程である。

30

【0020】

該処理剤2または2'に含まれる微粒子は、水系媒体中での表面電位（ゼータ電位）が0以上である微粒子である。ゼータ電位がマイナスであると繊維表面、特にウール繊維表面への微粒子の吸着阻害が起こるおそれがあり、撥水性や摩擦耐久性も低下するおそれがある。ゼータ電位は+10mV～+80mVが好ましい。

また、該微粒子は R^f 基含有化合物を含む。 R^f 基を含有する化合物は、通常繊維用の撥水撥油処理に用いられる公知ないしは周知の化合物が採用され、 R^f 基含有重合性単量体の重合した単位を含む重合体である。

40

【0021】

ここで、 R^f 基は、アルキル基の水素原子の2個以上がフッ素原子に置換された基である。該アルキル基の水素原子のうちフッ素原子に置換されない水素原子は、塩素原子に置換されていてもよい。また、フッ素原子に置換されない水素原子は、 R^f 基中の末端部分に存在していてもよい。 R^f 基中のフッ素原子の割合は、 $[(R^f$ 基中のフッ素原子の数) / (R^f 基中のフッ素原子の数 + R^f 基中の水素原子の数)] × 100 (%) が60%以上である場合が好ましく、特に80%以上である場合が好ましい。また、 R^f 基は塩素原子を含んでいてもよい。

【0022】

50

R^f 基は、直鎖または分岐の構造が好ましく、特に直鎖の構造が好ましい。分岐の構造である場合には、分岐部分が R^f 基の末端付近に存在することが好ましい。また、分岐部分は炭素数が 1 ~ 4 程度の短鎖である場合が好ましい。また、R^f 基の炭素数は 4 ~ 20 が好ましく、特に 6 ~ 16 が好ましい。R^f 基は、上記のフッ素原子の割合が実質的に 100% である場合のペルフルオロアルキル基またはペルフルオロアルキル基部分を含む R^f 基が好ましい。ペルフルオロアルキル基も直鎖の構造が好ましい。直鎖のペルフルオロアルキル基としては、 $CF_3(CF_2)_k$ - [ただし、k は 3 ~ 19 の整数である。] で表される基が好ましい。

【0023】

R^f 基を含む重合性単量体（以下、R^f 基含有重合性単量体と記す。）は、上記の R^f 基と重合性不飽和基を有する化合物を意味する。R^f 基含有重合性単量体の R^f 基は、上記の R^f 基と同様の意味を示し、好ましい態様も同じである。さらに、R^f 基含有重合性単量体は、R^f 基の炭素数の異なる化合物の 2 種以上の混合物であってもよく、その場合、R^f 基の平均炭素数は 6 以上が好ましい。

【0024】

R^f 基含有重合性単量体としては、前記の $CF_3(CF_2)_k$ - [ただし、k は 3 ~ 19 の整数である。] で表されるペルフルオロアルキル基と重合性不飽和基を有するペルフルオロアルキル基含有重合性単量体が好ましい。ペルフルオロアルキル基含有重合性単量体は、k の数の異なる化合物の 2 種以上の混合物であってもよいが、k の平均が 6 以上である場合が好ましい。6 未満であると撥水撥油性が低くなり、目的の機能を発現しないおそれがある。k の値、または k の平均は、6 ~ 16 が好ましく、特に 8 ~ 14 が好ましく、さらに 9 ~ 12 が好ましい。k の値が大きすぎるものは常温で固体状であり、昇華性も高く、取扱いが困難である。

【0025】

R^f 基含有重合性単量体において、上記の R^f 基と重合性不飽和基とは、直接または結合基を介して間接的に結合しており、間接的に結合している場合が好ましい。結合基としては、2 価以上の結合基が好ましく、特に 2 価の結合基が好ましく、アルキレン結合、エステル結合、アミド結合、アミノ結合、ウレタン結合、エーテル結合、フェニレンオキシ結合、スルホニル結合、またはこれらの結合を含む結合基が好ましい。これらの R^f 基含有重合性単量体は、公知ないしは周知の化合物が採用できる。また、R^f 基含有重合性単量体は、R^f 基含有アルコール、R^f 基含有カルボン酸、R^f 基含有スルホン酸等から公知の方法で容易に合成できる。

【0026】

R^f 基含有重合性単量体としては、R^f 基の 1 個が、重合性不飽和基と 2 価の結合基を介して連結している構造の化合物が好ましい。例えば、R^f 基含有アクリレート、R^f 基含有メタクリレート、R^f 基含有スチレン、R^f 基含有ビニルエステル、R^f 基含有フマレート等が好ましい。

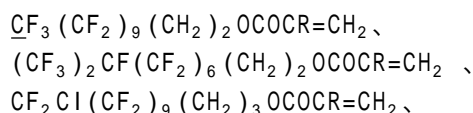
【0027】

さらに、R^f 基含有重合性単量体は、汎用性の点から、特に、上記の R^f 基含有アクリレートまたはメタクリレートが好ましい。なお、以下においてアクリレートとメタクリレートを総称して（メタ）アクリレートと記す。R^f 基含有（メタ）アクリレートは、他のモノマーとの重合性、およびウール繊維表面に形成された皮膜の柔軟性、接着性、溶解性、乳化重合の容易性等の観点からも有利である。

【0028】

R^f 基含有重合性単量体の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されない。なお、以下において R は水素原子またはメチル基を示す。

【0029】



10

20

30

40

50

$\text{HCF}_2(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{O})\text{CR}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_{11}\text{OCOCR}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CONH}(\text{CH}_2)_5\text{OCOCR}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{O}(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{OCOCR}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2\text{COOCH}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_3\text{OCOCR}=\text{CH}_2$ 。

【0030】

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{OCH}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCR}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_4\text{OCOCR}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{13}\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{13}(\text{CH}_2)_6\text{OCOCR}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{HCF}_2(\text{CF}_2)_9\text{CH}=\text{CH}_2$ 。

10

【0031】

R^f 基含有重合性単量体の重合した単位を含む重合体は、 R^f 基含有重合性単量体の重合した単位¹の1種以上を含む重合体、または、 R^f 基含有重合性単量体の重合した単位¹の1種以上と他の重合性単量体の重合した単位¹の1種以上を含む重合体のいずれであってもよい。しかし、目的とする性能をより発現させるためには、該重合体中のフッ素含量は、重合体中に50～70重量%とするのが好ましい。

20

【0032】

該他の重合性単量体は、上記の R^f 基含有重合性単量体と重合可能な不飽和基を含有する化合物であれば特に限定されない。また他の重合性単量体は1種以上を用いることができ、2種以上の場合には任意の割合で用いることができる。なお以下において、他の重合性単量体を共重合性モノマーと記す。

【0033】

共重合性モノマーとしては、(メタ)アクリレート類、(メタ)アクリルアミド類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、フマレート類、マレエート類等が挙げられる。これらの共重合性モノマーは、炭化水素基やベンゼン環を有する場合は好ましく、特に炭化水素基を有する場合は好ましい。また共重合性モノマーとしては、塩化ビニル、エチレン、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、スチレン類等であってもよい。

30

【0034】

共重合性モノマーは、エポキシ基、ハロゲン原子、水酸基、アミド基、アミノ基、イミノ基、アルコキシシリル基、N-メチロール基、N-アルキルオキシアルキル基、ブロック化されたイソシアネート基等の重合性不飽和基¹以外の反応性基を含有する共重合性モノマーであってもよい。たとえば、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(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、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジイソプロピル(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、¹-トリメトキシシリルプロピル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート等が好ましい。

40

【0035】

ブロック化されたイソシアネート基を有する共重合性モノマーとしては、水酸基含有(メタ)アクリレートとポリイソシアネート化合物とを少なくとも1個のイソシアネート基が残る割合で反応させて得られた反応生成物のブロック化物、水酸基含有(メタ)アクリレ

50

ートに少なくとも1個のブロック化イソシアネート基と少なくとも1個のイソシアネート基とを有するポリイソシアネート化合物を反応させた反応生成物等が好ましい。

【0036】

ここで、水酸基含有(メタ)アクリレートとしては、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、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリ(オキシエチレン/オキシプロピレン)グリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンモノ(メタ)アクリレート等が好ましい。

【0037】

また、ポリイソシアネート化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート、またはイソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキレンジイソシアネート、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン等の脂環族ポリイソシアネート、およびそれらのヌレート変性体、プレポリマー変性体、ビュレット変性体等が挙げられ、脂肪族ジイソシアネートまたは脂環族ジイソシアネートが好ましい。

【0038】

また、ブロック化剤としては、オキシム類、アルキルケトオキシム類、フェノール類、ジケトン類、マロン酸エステル類、ラクタム類、アルコール類等が挙げられる。具体的には、シクロヘキサンオキシム、メチルエチルケトオキシム、フェノール、クレゾール、アセチルアセトン、マロン酸ジエチル、イソプロパノール、t-ブタノール、 ϵ -カプロラクタム、マレイン酸イミド、重亜硫酸ナトリウム等が挙げられ、シクロヘキサンオキシム、メチルエチルケトオキシム等が好ましい。

【0039】

処理剤2における微粒子は、(1) R^f 基含有重合性単量体の重合した単位を含む重合体の2種以上からなる微粒子であり、処理剤2'における微粒子は、(2) R^f 基含有重合性単量体の重合した単位を含む重合体の1種以上と R^f 基を含有しない重合体の1種以上からなる微粒子である。(1)または(2)の微粒子であると、処理剤1との組み合わせで、さらに、高い摩擦耐久性を得ることができる。

【0040】

微粒子が(1) R^f 基含有重合性単量体の重合した単位を含む重合体の2種以上からなる微粒子である場合、該重合体は、それぞれ、異なる R^f 基含有重合性単量体の重合した単位を含む重合体、または、フッ素含有量の異なる重合体であるのが好ましい。

【0041】

また、微粒子が(2) R^f 基含有重合性単量体の重合した単位を含む重合体の1種以上と R^f 基を含有しない重合体の1種以上からなる微粒子である場合、 R^f 基含有重合性単量体の重合した単位を含む重合体の1種と R^f 基を含有しない重合体の1種からなる微粒子が好ましい。 R^f 基を含有しない重合体は、前記の共重合性モノマーから選ばれる1種以上の重合性単量体の重合した単位を含む重合体であるのが好ましい。共重合モノマーとしては上述の共重合モノマーから1種以上を任意に選択できる。

【0042】

前記の(1)または(2)の微粒子は、いわゆるコアシェル型の微粒子として水系媒体中に存在しているのが摩擦耐久性向上の点から好ましい。コアシェル型の微粒子とは、微粒子が前記の2種以上の異なる重合体を含み、微粒子外殻には、より親水性の重合体部位が、微粒子内殻には、より疎水性の重合体部位が存在する粒子の形態をいう。

【0043】

このような R^f 基含有重合性単量体の重合した単位を含む重合体の微粒子の合成方法としては特に限定されず、公知ないしは周知の重合方法が採用でき、乳化重合法または分散重合法で重合するのが好ましい。特に、コアシェル型の微粒子を製造する場合には、いわゆるシード重合法等の多段階の重合法を採用するのが好ましい。

10

20

30

40

50

【0044】

重合時に乳化剤を用いる場合には、微粒子のゼータ電位の観点からノニオン型、カチオン型、両性型の公知ないしは周知の乳化剤から選ばれる1種以上が採用できるが、アニオン性の乳化剤は好ましくない。乳化剤の量は、重合性単量体の100重量部に対して、0.5~20重量部が好ましく、特に、撥水撥油性および分散液の安定性の点から1~10重量部程度が好ましい。

【0045】

重合媒体としては、水または水に有機溶剤を含ませたものが挙げられる。有機溶剤としては水溶性の有機溶剤が好ましく、エステル系、ケトン系、エーテル系等の有機溶剤が好ましい。エステル系の有機溶剤としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、コハク酸ジエチル等が好ましく、ケトン系の有機溶剤としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトン等が好ましく、エーテル系の有機溶剤としては、ジエチレングリコール、ジブピレングリコール、トリエチレングリコール、グリコール、およびこれらのモノメチルエーテルまたはジメチルエーテル、ジエチルエーテル等が好ましい。これらのうち、有機溶剤としては、引火性が低い等の点からエーテル系の有機溶剤が好ましい。水と有機溶剤の比率は特に限定されず、いずれの割合であってもよい。

10

【0046】

重合開始剤としては、水溶性または油溶性の重合開始剤が好ましく、アゾ系、過酸化系、レドックス系等の汎用の開始剤が重合温度に応じて使用できる。重合温度は特に限定されないが、20~150が好ましい。重合終了後のゼータ電位をプラスにするためにはアゾアミン類の開始剤が特に好ましい。

20

【0047】

重合反応は、重合を開始する前段階として重合性単量体、水および乳化剤からなる混合物を、ホモキサマーまたは高圧乳化機等で処理し、あらかじめ前分散させた後に実施するのが好ましい。

【0048】

処理剤2または処理剤2'における微粒子は、エマルジョンまたはディスパージョンとして水系媒体中に存在するのが好ましい。

【0049】

処理剤2または処理剤2'は、 R^f 基含有化合物の濃度が水系媒体の100重量部に対して1~50重量部程度であるのが好ましく、該濃度となるように水で調整するのが好ましい。濃度は目的や組成物の形態によって適宜変更され得る。また、処理剤2または処理剤2'の処理量は処理剤1を処理する前の繊維の100重量部に対して固形分濃度で0.1~10重量部が好ましく、特に0.2~5重量部が好ましい。処理剤2または処理剤2'の処理量が少ないと、摩擦耐久性が低下するおそれがある。

30

【0050】

さらに、処理剤2または処理剤2'には、上記以外の添加成分を配合することもできる。たとえば、他の撥水剤や撥油剤、架橋剤、防虫剤、難燃剤、帯電防止剤、防シワ剤などの添加剤を適宜添加併用することが可能である。

【0051】

処理工程2または処理工程2'は、通常のパディング法、または、吸尽法等の処理方法で実施するのが好ましく、処理の簡便性の点からパディング法が好ましい。

40

【0052】

本発明の繊維処理方法は、特にポリアミド構造を有する各種繊維に有効な方法であり、さらにウール繊維に適した処理方法である。ウール繊維としては、ウール繊維およびウール繊維と他の繊維との混紡繊維のいずれであってもよい。また、該ウール繊維は、繊維製品となっていてよく、スーツ、スポーツウェア等の外衣類、作業着、ユニフォーム類が挙げられる。また、ウール以外の繊維としてはナイロン等が挙げられる。

【0053】

本発明の繊維処理方法によればこれらの繊維に撥水撥油性、防汚性、その耐洗濯性、耐ド

50

ライクリーニング性を付与できる。そしてさらに、摩擦に対する耐久性に優れたこれらの性能を付与できる。

【0054】

【実施例】

以下、本発明を実施例および比較例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されない。なお、実施例における各種評価は以下に示す方法および基準にしたがって実施した。

【0055】

[撥水性の評価方法]

JIS-L-1092のスプレー法による撥水性ナンバー(表1参照)で表した。通常シャワー水温は27とした。なお、下記の撥水性ナンバーに+(-)印を付して表した評価結果は、それぞれの評価がナンバーで表したものよりもわずかに良い(悪い)ものを示す。

10

【0056】

[ドライクリーニング方法]

JIS-L-1092.3.2.(2)記載の方法にしたがった。

【0057】

[摩擦耐久後降雨試験の評価方法]

試料を湿綿布を装着したピリングテストで5分間摩擦(押し圧450g)した後に、JIS-L-1092(C)法記載の方法(ブンデスマン試験)にしたがい、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、表面の濡れ状態を表1の撥水性ナンバーにしたがって判定した。

20

【0058】

[撥油性の評価方法]

表2に示す試験溶液を試験布上の2ヶ所に数滴(径約4mm)置き、30秒後の浸透状態により判別した(AATCC-TM118-1966)。

【0059】

【表1】

撥水性ナンバー	状 態
100	表面に付着湿潤のないもの
90	表面にわずかに付着湿潤を示すもの
80	表面に部分的湿潤を示すもの
70	表面に湿潤を示すもの
50	表面全体に湿潤を示すもの
0	表裏両面が完全に湿潤を示すもの

30

40

【0060】

【表2】

撥油性 ナンバー	試験溶液	表面張力 dyn/cm25°C
8	n-ヘプタン	20.0
7	n-オクタン	21.8
6	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	ヌジオール65重量部とヘキサ デカン5重量部の混合溶液	29.6
1	ヌジオール	31.2
0	1に及ばないもの	—

10

【0061】

20

[参考例1] 処理剤2の製造例

ペルフルオロアルキルエチルアクリレート [$C_{q-1}F_{2q-1}(CH_2)_2OCHOCH=CH_2$; q は、6、8、10、12、14、16の混合物で、平均は9である。] (以下FAと記す。) 3013g、ドデシルメルカプタン55.8g、ノニオン系乳化剤のポリオキシエチレン2級アルキルエーテル155g、カチオン性乳化剤のアルキルジメチルアミン酢酸塩15.5g、水5032gをホモジナイザーで前分散した後、高圧ホモジナイザー(マントンゴウリン社製乳化機)を用いて、400kg/cm²で処理し乳化液を得た。

【0062】

30

乳化液の7000gを10リットルのステンレス製オートクレーブにいれ、アゾビスイソブチロニトリル39.8gを加えた後、窒素置換した。60℃に昇温後、8時間重合させた(固形分38.8%(重合収率97.0%)。10リットルステンレス製オートクレーブに、上記のポリマー分散液(固形分濃度38.8%)の5000g(固形分1940g; 100重量部)、FAの349g(60重量部)、シクロヘキシルメタクリレートの175g(30重量部)、グリシジルメタクリレートの58.2重量部(10重量部)を仕込んだ。

【0063】

40

さらにジプロピレングリコールモノメチルエーテル252g、水359gを加え、総固形分量が40重量%になるように調整した。混合物を攪拌した後、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩25.0gを加え、窒素置換の後、60℃で15時間重合させた。冷却後、分散液を取り出した。固形分濃度は38.2重量%であった。エマルジョン粒子の透過型電子顕微鏡観察を行ったところ、得られた粒子はコアシェル構造を有する粒子径約0.2μmの微粒子であった。またpH6の水溶液のエマルジョンのゼータ電位は+16mVを示した。得られた分散液の固形分濃度を20重量%に調整して処理剤2原液とした。

【0064】

[参考例2] ゼータ電位がマイナスである撥水剤ラテックスの製造例

参考例1で用いたカチオン性乳化剤のアルキルジメチルアミン酢酸塩の代わりに、アニオン性乳化剤のポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウムを使用する以外は、参考例1と同様の操作によりペルフルオロアルキル基含有水性分散体を得て、撥水剤ラテックスを調

50

整した。得られたエマルジョンのゼータ電位はpH7で-6mVを示した。

【0065】

[参考例3] 処理剤2'の製造例

FA3100g、ステアリルアクリレート1650g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート165g、N-メチロールアクリルアミド85g、ドデシルメルカプタン13g、ポリオキシエチレン2級アルキルエーテル300g、アルキルジメチルアミン酢酸塩30g、ジブロピレングリコールモノメチルエーテル2000g、水5000gを、60においてホモジナイザーで前分散した後、高圧ホモジナイザー(マントンゴウリン社製乳化機)を用いて、60、400kg/cm²で処理し白色乳化液を得た。

【0066】

乳化液の7000gを10リットルのステンレス製オートクレーブにいれ、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩25.0gを加えた後、窒素置換した。60に昇温後、12時間重合させた(固形分40.9%(重合収率94%)。冷却後、分散液を取り出した。エマルジョン粒子の透過型電子顕微鏡観察を行ったところ、得られた粒子は粒子径約0.15μmの微粒子であった。またpH6の水溶液のエマルジョンのゼータ電位は+20mVを示した。得られた分散液の固形分濃度をイオン交換水で20重量%に調整して処理剤2'原液とした。

【0067】

[実施例1]

(処理工程1)

親水性化合物(前記式(1)におけるnが2~5、mが1の混合物であり、平均分子量が1800の化合物)を0.27g、イオン交換水300gを500mlビーカーにいれ、ここにウールトロピカル布(布重量10.0g)を浸漬し、これをウォーターバスに装着した(布重量100に対する親水性化合物の重量は2.7重量%、浴比約1:30、加工浴中の親水性化合物の濃度0.09%)。浴温度を70にあげ、ゆっくり攪拌しながらそのまま15分保持した後に布帛を取り出し、イオン交換水で充分洗浄し、風乾した。

【0068】

(処理工程2)

参考例1で製造した処理剤2'原液(固形分濃度20%)8%、メラミン樹脂(住友化学社製スミテックスレジンM3)0.3%、触媒(住友化学社製スミテックスアクセラレーターACX)0.3%、イソプロパノール1.5%を含む加工浴水溶液を調製し、これに処理工程1のウールトロピカル布を浸漬、2本のゴムローラーの間で布をしぼって、ウェットピックアップを60重量%とした(浸漬と絞りをそれぞれ2回ずつ繰り返した)。ついで、処理布を110で90秒間乾燥し、さらに150で60秒間熱処理し、試験布を得た。得られた試験布について撥水撥油性能を測定したところ、撥水性ナンバーは100、撥油性ナンバーは6であった。

【0069】

また、摩擦後降雨試験を上記で得られた試験布について行ったところ撥水性ナンバーは90であった。さらに、この試験布を同様の方法で5回繰り返しドライクリーニングを行った後、90で60秒間乾燥し摩擦後降雨試験を実施したところ、撥水性ナンバーは80を維持していた。

【0070】

[実施例2]

親水性化合物の量を0.54g使用する以外は実施例1と同様に処理工程1(布重量100に対する親水性化合物の重量は5.4重量%、浴比約1:30、加工浴中の親水性化合物の濃度0.18%)、つぎに処理工程2を経て試験布を得た。得られた試験布の初期撥水性、撥油性、摩擦後降雨試験後の撥水性はそれぞれ、100、6、100-であった。さらにドライクリーニング5回後、90で60秒乾燥したものの摩擦後降雨試験を実施したところ、撥水性ナンバーは80であった。

【0071】

10

20

30

40

50

[実施例 3]

処理剤 2 原液として参考例 3 で製造した処理剤 2 ' 原液を使用する以外は実施例 1 と同様の操作により試験布を得た。得られた試験布について撥水撥油性能を測定したところ、撥水性ナンバーは 100、撥油性ナンバーは 6 であった。

【 0072 】

また、摩擦後降雨試験を上記で得られた試験布について行ったところ撥水性ナンバーは 80 - であった。さらに、この試験布を同様の方法で 5 回繰り返しドライクリーニングを行った後、90 で 60 秒間乾燥し摩擦後降雨試験を実施したところ、撥水性ナンバーは 70 であった。

【 0073 】

[実施例 4]

処理布をナイロンタフタに変更する以外は実施例 2 と同様の操作により試験布を得た。得られた試験布について撥水撥油性能を測定したところ、撥水性ナンバーは 100、撥油性ナンバーは 7 であった。

【 0074 】

また、摩擦後降雨試験を上記で得られた試験布について行ったところ撥水性ナンバーは 100 であった。さらに、この試験布を同様の方法で 10 回繰り返し洗濯を行った後、室温で乾燥し摩擦後降雨試験を実施したところ、撥水性ナンバーは 80 であった。

【 0075 】

[比較例 1] 処理工程 1 を省略した例

実施例 1 で処理工程 1 を行わないこと以外は同様の操作により試験布を得た。試験布の初期撥水性ナンバーは 100、撥油ナンバーは 3 であった。摩擦後降雨試験を実施したところ撥水性ナンバーは 50 であった。

【 0076 】

[比較例 2]

親水性化合物として実施例 1 と同じ化合物を 2.0 g 使用する以外は実施例 1 と同様に処理工程 1 (布重量 100 に対する親水性化合物の重量は 20 重量%、浴比約 1 : 30、加工浴中の親水性化合物の濃度 0.66%)、つぎに処理工程 2 を経て試験布を得た。得られた試験布の初期撥水性、撥油性、摩擦後降雨試験後の撥水性はそれぞれ、80、3 であった。

【 0077 】

[比較例 3] ゼータ電位がマイナスである処理剤を使用した例

実施例 1 の処理工程 2 における処理剤 2 原液の代わりに参考例 2 で製造した撥水剤ラテックスを用いる以外は、実施例 1 と同様の操作により試験布を得た。試験布の初期撥水性ナンバーは 70、撥油性ナンバーは 4 であった。摩擦後降雨試験を行ったところ撥水性ナンバーは 0 であった。

【 0078 】

【 発明の効果 】

本発明の繊維処理方法によれば、繊維および繊維製品に優れた撥水撥油性能を付与できる。また、本発明の方法によれば、実用上重要な性能である優れた摩擦耐久性、および降雨に対する撥水性も付与できる。該摩擦耐久性は、ドライクリーニング後においても発揮し得る。また、従来、これらの性能を付与することが困難であったウール繊維等のポリアミド系繊維、および、該繊維製品に対しても、優れた性能を付与できる利点もある。また、本発明で用いる処理剤は、いずれも水系の処理剤であるため、取扱や環境保護の点からも有利である。

10

20

30

40

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭58-046176(JP,A)
特開平07-278442(JP,A)
特開平02-243685(JP,A)
特開昭58-046176(JP,A)
特公平05-012469(JP,B2)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
D06M 13/00~15/72
D06M 23/08