(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2025年3月6日(06.03.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/047963 A1

(51) 国際特許分類:
C09K 3/18 (2006.01) *D06M 15/263* (2006.01)
D06M 13/395 (2006.01) *D06M 15/564* (2006.01)
D06M 15/248 (2006.01) *D06M 15/643* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/031325

(22) 国際出願日： 2024年8月30日(30.08.2024)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2023-142400 2023年9月1日(01.09.2023) JP

(71) 出願人: ダイキン工業株式会社 (**DAIKIN INDUSTRIES, LTD.**) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目１３番１号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス Osaka (JP).

(72) 発明者: 山口 のぞみ (**YAMAGUCHI, Nozomi**); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目１３番１号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 山本 祐輝 (**YAMAMOTO, Yuki**); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目１３番１号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 山尾 憲人, 外 (**YAMAO, Norihito** et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町８番１号 大阪梅田ツインタワーズ・ノース 青山特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** WATER REPELLENT COMPOSITION

(54) 発明の名称： 撥水剤組成物

(57) **Abstract:** The present disclosure provides a water repellent composition containing a non-fluorine copolymer (A) containing: a repeating unit derived from a hydrophobic monomer (a1) having a hydrocarbon group having 2-40 carbon atoms; and a repeating unit derived from at least one chloride monomer (a2) selected from the group consisting of vinyl chloride and vinylidene chloride, wherein, in the non-fluorine copolymer (A), the amount of the repeating unit derived from the monomer (a2) is 1-9 wt% with respect to the total of the amount of the repeating unit derived from the monomer (a1) and the amount of the repeating unit derived from the monomer (a2).

(57) 要約：本開示は、炭素数２～４０の炭化水素基を有する疎水性単量体（ａ１）から誘導される繰り返し単位、及び、塩化ビニル及び塩化ビニリデンからなる群から選択される少なくとも一の塩化物単量体（ａ２）から誘導される繰り返し単位を含む非フッ素共重合体（Ａ）を含み、前記非フッ素共重合体（Ａ）において、前記単量体（ａ２）から誘導される繰り返し単位の量が、前記単量体（ａ１）から誘導される繰り返し単位の量と前記単量体（ａ２）から誘導される繰り返し単位の量との合計に対して、１～９重量％である、撥水剤組成物を提供する。

WO 2025/047963 A1

明　細　書

発明の名称 ： 撥水剤組成物

技術分野

[0001]　本開示は、撥水剤組成物に関する。

背景技術

[0002]　基剤（特に繊維製品）に撥水性を付与するための撥水剤として、非フッ素系の撥水剤の開発が進められている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第２０２１／１３２１７２号

特許文献2：特開２０２０－１８９９８０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　従来の撥水剤を繊維製品に用いた場合、縫目が滑脱（つまり、スリップ）して繊維製品としての信頼性が低下する虞がある。

[0005]　本開示は、良好な撥水性と良好な耐スリップ性との両方を繊維製品に付与可能である撥水剤組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006]　本開示は以下の態様を含む：

［項１］

炭素数２～４０の炭化水素基を有する疎水性単量体（ａ１）から誘導される繰り返し単位、及び、塩化ビニル及び塩化ビニリデンからなる群から選択される少なくとも一の塩化物単量体（ａ２）から誘導される繰り返し単位を含む非フッ素共重合体（Ａ）を含み、

前記非フッ素共重合体（Ａ）において、前記単量体（ａ２）から誘導される繰り返し単位の量が、前記単量体（ａ１）から誘導される繰り返し単位の量と前記単量体（ａ２）から誘導される繰り返し単位の量との合計に対して、

１～９重量％である、撥水剤組成物。

［項２］

前記疎水性単量体（ａ１）における前記炭化水素基が炭素数１０以上の直鎖状アルキル基

である、項１に記載の撥水剤組成物。

［項３］

前記疎水性単量体（ａ１）が式：

$CH_2=C(-R^{12})-C(=O)-Y^{11}-(R^{11})_k$

［式中、

R^{11}は炭素数２～４０の炭化水素基であり、

R^{12}は水素原子、一価の有機基又はハロゲン原子であり、

Y^{11}は直接結合、２～４価の炭素数１の炭化水素基、$-C_6H_4-$、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、$-S(=O)_2-$及び－ＮＲ’－（Ｒ’は、水素原子又は炭素数１～４の炭化水素基）から選ばれる少なくとも一以上で構成される２～４価の基であり、

ｋは１～３である。］

で示される化合物である、項１または２に記載の撥水剤組成物。

［項４］

シリコーンを含む、項１～３のいずれか一項に記載の撥水剤組成物。

［項５］

前記シリコーンの量が、前記非フッ素共重合体（Ａ）１００質量部あたり０．１質量部～１０質量部である、項４に記載の撥水剤組成物。

［項６］

前記非フッ素共重合体（Ａ）において、前記単量体（ａ２）から誘導される繰り返し単位の量が、前記単量体（ａ１）から誘導される繰り返し単位の量と前記単量体（ａ２）から誘導される繰り返し単位の量との合計に対して、３～７重量％である、項１～５のいずれか一項に記載の撥水剤組成物。

［項７］

イソシアネート誘導体（Ｂ）をさらに含む、項１～６のいずれか一項に記載の撥水剤組成物。

［項８］

前記イソシアネート誘導体（Ｂ）は、炭素数１２以上３０以下のアルキル基を有する、項７に記載の撥水剤組成物。

［項９］

前記イソシアネート誘導体（Ｂ）は、ポリウレタンである、項７または８に記載の撥水剤組成物。

［項１０］

前記イソシアネート誘導体（Ｂ）の量が、前記非フッ素共重合体（Ａ）１００質量部あたり０．１質量部～１０質量部である、項７～９のいずれか一項に記載の撥水剤組成物。

［項１１］

前記イソシアネート誘導体（Ｂ）は、炭化水素アルコール、糖アルコール修飾体、及びヒドロキシ酸修飾体からなる群から選択される少なくとも１種の活性水素化合物と、非環式脂肪族ポリイソシアネート及びその誘導体からなる群から選択される少なくとも１種の原料イソシアネートとの反応により得られる化合物である、項７～１０に記載の撥水剤組成物。

［項１２］

前記疎水性単量体（ａ１）が式：

$CH_2=C(-R^{12})-C(=O)-Y^{11}-(R^{11})_k$

［式中、

R^{11}は炭素数２～４０の炭化水素基であり、

R^{12}は水素原子、一価の有機基又はハロゲン原子であり、

Y^{11}は直接結合、２～４価の炭素数１の炭化水素基、$-C_6H_4-$、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、$-S(=O)_2-$及び－ＮＲ’－（Ｒ’は、水素原子又は炭素数１～４の炭化水素基）から選ばれる少なくとも一以上で構成される２～４価の基であり、

ｋは１～３である。］

で示される化合物であり、

前記非フッ素共重合体（Ａ）において、前記単量体（ａ２）から誘導される繰り返し単位の量が、前記単量体（ａ１）から誘導される繰り返し単位の量と前記単量体（ａ２）から誘導される繰り返し単位の量との合計に対して、３～７重量％である、項１に記載の撥水剤組成物。

［項１３］

前記疎水性単量体（ａ１）が式：

$CH_2=CH-C(=O)-Y^{11}-R^{11}$

［式中、

R^{11}は炭素数１２以上２５以下のアルキル基であり、

Y^{11}は－Ｏ－又は－Ｏ－$(CH_2)_m$－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－であり、

ｍは、２又は４の整数である。］で示される化合物であり、

前記塩化物単量体（ａ２）が塩化ビニルであり、

前記非フッ素共重合体（Ａ）において、前記単量体（ａ２）から誘導される繰り返し単位の量が、前記単量体（ａ１）から誘導される繰り返し単位の量と前記単量体（ａ２）から誘導される繰り返し単位の量との合計に対して、３～７重量％である、である、項１に記載の撥水剤組成物。

［項１４］

項１～１３のいずれか一項に記載の撥水剤組成物を繊維基材に適用することを含む、繊維製品の製造方法。

［項１５］

前記撥水剤組成物を前記繊維基材に適用する前に、繊維に

$-SO_3M^1$（式中、M^1は一価のカチオンを示す）で示される１価の基、

$-COOM^2$（式中、M^2は一価のカチオンを示す）で示される１価の基、及び

－Ｏ－Ｐ（Ｏ）（ＯX^1）（ＯX^2）（式中、X^1及びX^2はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数１～２２のアルキル基を示す）で示される１価の基からな

る群より選ばれる一以上の官能基を付与する工程を含む、項１４に記載の繊維製品の製造方法。

［項１６］

項１～１５のいずれか一項に記載の撥水剤組成物における前記非フッ素共重合体（Ａ）が付着している繊維製品。

［項１７］

－ＳＯ$_3$Ｍ^1（式中、Ｍ^{1}は一価のカチオンを示す）で示される１価の基、

－ＣＯＯＭ^2（式中、Ｍ^{2}は一価のカチオンを示す）で示される１価の基、及び

－Ｏ－Ｐ（Ｏ）（ＯＸ^1）（ＯＸ^2）（式中、Ｘ^{1}及びＸ^{2}はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数１～２２のアルキル基を示す）で示される１価の基からなる群より選ばれる一以上の官能基を有する化合物が付着している、項１６に記載の繊維製品。

発明の効果

[0007] 本開示における撥水剤組成物は、良好な撥水性と良好な耐スリップ性との両方を基材（特に繊維製品）に付与可能である。

発明を実施するための形態

[0008] ＜用語の定義＞

本明細書において用いられる場合、「ｎ価の基」とは、ｎ個の結合手を有する基、すなわちｎ個の結合を形成する基を意味する。また、「ｎ価の有機基」とは、炭素を含有するｎ価の基を意味する。かかる有機基としては、特に限定されないが、炭化水素基又はその誘導体であり得る。炭化水素基の誘導体とは、炭化水素基の末端又は分子鎖において、１つ又はそれ以上のＮ、Ｏ、Ｓ、Ｓｉ、アミド、スルホニル、シロキサン、カルボニル、カルボニルオキシ、ハロゲン等を有している基を意味する。

[0009] 本明細書において用いられる場合、「炭化水素基」とは、炭素及び水素を含む基であって、炭化水素から水素原子を脱離させた基を意味する。かかる炭化水素基としては、特に限定されるものではないが、Ｃ$_{1-20}$炭化水素基、

例えば、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基等が挙げられる。上記「脂肪族炭化水素基」は、直鎖状、分枝鎖状又は環状のいずれであってもよく、飽和又は不飽和のいずれであってもよい。また、炭化水素基は、１つ又はそれ以上の環構造を含んでいてもよい。炭化水素基は、１つ又はそれ以上の置換基により置換されていてもよい。

[0010] 本明細書において、「各出現において独立して」、「互いにそれぞれ独立して」、「それぞれ独立して」又はこれと同様の表現が明示的に記載されているか否かに関わらず、例外である旨の記載がある場合を除き、化学構造中に複数出現し得る用語（記号）が定義される場合、出現毎に独立して当該定義が適用される。

[0011] 本明細書において説明される化学構造は、当業者によって化学的に不可能または極めて不安定であると認識される化学構造を包含しないように理解されるべきである。

[0012] ＜撥水剤組成物＞

本開示における撥水性組成物は、炭素数２～４０の炭化水素基を有する疎水性単量体（ａ１）から誘導される繰り返し単位、及び、塩化ビニル及び塩化ビニリデンからなる群から選択される少なくとも一の塩化物単量体（ａ２）から誘導される繰り返し単位を含む非フッ素共重合体（Ａ）を含む。非フッ素共重合体（Ａ）において、単量体（ａ２）から誘導される繰り返し単位の量が、単量体（ａ１）から誘導される繰り返し単位の量と単量体（ａ２）から誘導される繰り返し単位の量との合計に対して、１～９重量％である。本開示における撥水性組成物は、基材（特に繊維製品）に付着して、基材に良好な撥水性と良好な耐スリップ性との両方を付与可能である。

[0013] 撥水剤組成物はさらにイソシアネート誘導体（Ｂ）を含んでもよい。撥水剤組成物はさらにその他成分（シリコーン、ワックス、有機酸、界面活性剤、有機溶媒等）を含んでもよい。

[0014] 〔（Ａ）非フッ素共重合体〕

非フッ素共重合体（Ａ）は、フッ素原子を有しない。

[0015] 非フッ素共重合体（Ａ）は、

疎水性単量体（ａ１）から誘導される繰り返し単位、及び

塩化物単量体（ａ２）から誘導される繰り返し単位

を含む。非フッ素共重合体（Ａ）は、さらに

環状炭化水素基含有単量体（ａ３）、及び／又は

架橋性単量体（ａ４）

を含んでもよい。非フッ素共重合体（Ａ）は、その他単量体（ａ５）を含んでもよい。

[0016] （（ａ１）疎水性単量体）

疎水性単量体（ａ１）は、一のエチレン性不飽和二重結合及び炭素数２～４０の炭化水素基を有する。

[0017] 疎水性単量体（ａ１）は少なくとも一の炭素数２～４０の炭化水素基を有していてよい。当該炭化水素基は、脂肪族炭化水素基、特に飽和の脂肪族炭化水素基、特別にアルキル基であることが好ましい。当該炭化水素基は直鎖状又は分岐鎖状であってよく、好ましくは直鎖状である。当該炭化水素基の炭素数は２以上、３以上、４以上、６以上、８以上、１０以上、１１以上、１２以上、１４以上、又は１６以上であってよく、好ましくは６以上である。当該炭化水素基の炭素数は４０以下、３０以下、２５以下、２２以下、又は２０以下であってよく、好ましくは３０以下である。

[0018] 疎水性単量体（ａ１）は式：

$CH_2=C(-R^{12})-C(=O)-Y^{11}-(R^{11})_k$

［式中、

R^{11}は炭素数２～４０の炭化水素基であり、

R^{12}は水素原子、一価の有機基又はハロゲン原子であり、

Y^{11}は直接結合、２～４価の炭素数１の炭化水素基、$-C_6H_4-$、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、$-S(=O)_2-$及び－ＮＲ’－（Ｒ’は、水素原子又は炭素数１～４の炭化水素基）から選ばれる少なくとも一以上で構成される２～４価の基であり、

ｋは１～３である。］

で示される単量体であってよい。

[0019] R^{11}は、分岐状又は直鎖状（好ましくは長鎖の直鎖状）の炭化水素基であることが好ましい。炭化水素基は、脂肪族炭化水素基、特に飽和の脂肪族炭化水素基、特別にアルキル基であることが好ましい。－CH_3基は－CH_2－に比べ表面自由エネルギーが低く撥液性を示しやすい。このため分岐が多く、－CH_3基が多い構造が好ましい。また、一方で一定の長さの長鎖アルキル基はその結晶性由来の高い撥液性を示す。よって、分岐状の炭化水素基（例えば、分岐状のアルキル基）、特にｔ－ブチル基やイソプロピル基、多分岐構造の基、あるいは長鎖の炭化水素基（もしくは長鎖の直鎖状炭化水素基）、例えばアルキル基であってよい。R^{11}の炭素数は、２以上、３以上、４以上、６以上、８以上、１０以上、１１以上、１２以上、１４以上、１６以上、又は１８以上であってよく、好ましくは１０以上である。R^{11}の炭素数は４０以下、３０以下、２５以下、２０以下、１５以下、又は１２以下であってよい。

[0020] ｋは１、２又は３である。Y^{11}が４価の炭素数１の炭化水素基を有する場合等において、ｋ＝３である。Y^{11}が３価の炭素数１の炭化水素基を有する場合等において、ｋ＝２である。Y^{11}が３価及び４価の炭素数１の炭化水素基を有しない場合（例えば、Y^{11}が２価の炭素数１の炭化水素基（－CH_2－）を（例えば１～６個）有する場合）に、ｋ＝１である。

[0021] R^{12}は、水素原子、メチル基、ハロゲン原子、置換又は非置換のベンジル基、置換又は非置換のフェニル基であってよい。R^{12}の例は、水素原子、メチル基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基である。R^{12}は、水素原子、メチル基、塩素原子であることが好ましい。R^{12}はメチル基であることがより好ましい。R^{12}がメチル基であることにより、より高い撥液性が得られる。R^{12}は、特に反応性の観点から、水素原子であってよい。

[0022] Y^{11}は、２価の基であることが好ましい。２～４価の炭素数１の炭化水素基の例は、－CH_2－、枝分かれ構造を有する－ＣＨ＝及び枝分かれ構造を有

する－Ｃ≡である。

[0023] Y^{11}は、－Ｙ’－、－Ｙ’－Ｙ’－、－Ｙ’－Ｃ(＝Ｏ)－、－Ｃ(＝Ｏ)－Ｙ’－、－Ｙ’－Ｃ(＝Ｏ)－Ｙ’－、－Ｙ’－Ｘ’－、－Ｙ’－Ｘ’－Ｙ’－、－Ｙ’－Ｘ’－Ｙ’－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｙ’－Ｘ’－Ｃ（＝Ｏ）－Ｙ’－、－Ｙ’－Ｘ’－Ｙ’－Ｃ（＝Ｏ）－Ｙ’－、又は－Ｙ’－Ｘ’－Ｙ’－Ｘ’－

［式中、Ｙ’はそれぞれ独立して、直接結合、－Ｏ－、－ＮＲ’－（Ｒ’は、水素原子又は炭素数１～４の炭化水素基）又は$-S(=O)_2-$であり、Ｘ’は$-(CH_2)_m-$（ｍは１～５の整数である）、炭素数１～５の不飽和結合を有する直鎖状の炭化水素基、炭素数１～５の枝分かれ構造を有する炭化水素基、又は$-(CH_2)_l-C_6H_4-(CH_2)_l-$（ｌはそれぞれ独立して０～５の整数であり、$-C_6H_4-$はフェニレン基である）である。］

であってよい。Y^{11}は２価の炭化水素基のみでないことが好ましい。

[0024] Y^{11}の具体例は、－Ｏ－、－ＮＨ－、－Ｏ－Ｃ(＝Ｏ)－、－ＮＨ－Ｃ(＝Ｏ)－、－Ｏ－Ｃ(＝Ｏ)－ＮＨ－、－ＮＨ－Ｃ(＝Ｏ)－Ｏ－、－ＮＨ－Ｃ(＝Ｏ)－ＮＨ－、$-O-C_6H_4-$、$-NH-C_6H_4-$、$-O-(CH_2)_m-O-$、$-NH-(CH_2)_m-NH-$、$-O-(CH_2)_m-NH-$、$-NH-(CH_2)_m-O-$、$-O-(CH_2)_m-O-C$（＝Ｏ）－、$-O-(CH_2)_m-C$（＝Ｏ）－Ｏ－、$-NH-(CH_2)_m-O-C$（＝Ｏ）－、$-NH-(CH_2)_m-C$（＝Ｏ）－Ｏ－、$-O-(CH_2)_m-O-C$（＝Ｏ）－ＮＨ－、$-O-(CH_2)_m-NH-C$（＝Ｏ）－Ｏ－、$-O-(CH_2)_m-C$（＝Ｏ）－ＮＨ－、$-O-(CH_2)_m-NH-C$（＝Ｏ）－、$-O-(CH_2)_m-NH-C$（＝Ｏ）－ＮＨ－、$-O-(CH_2)_m-O-C_6H_4-$、$-O-(CH_2)_m-NH-S(=O)_2-$、$-O-(CH_2)_m-S(=O)_2-NH-$、$-NH-(CH_2)_m-NH-S(=O)_2-$、$-NH-(CH_2)_m-S(=O)_2-NH--NH-(CH_2)_m-O-C$（＝Ｏ）－ＮＨ－、$-NH-(CH_2)_m-NH-C$（＝Ｏ）－Ｏ－、$-NH-(CH_2)_m-C$（＝Ｏ）－ＮＨ－、$-NH-(CH_2)_m-NH-C$（＝Ｏ）－、$-NH-(CH_2)_m-NH-C$（＝Ｏ）－ＮＨ－、$-NH-(CH_2)_m-O-C_6H_4-$

、又は－ＮＨ－（ＣＨ$_2$）$_m$－ＮＨ－Ｃ$_6$Ｈ$_4$－である［式中、ｍは１～５の整数、特に２又は４である。］。

[0025] Ｙ^{11}は、－Ｏ－、－ＮＨ－、－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_m$－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_m$－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_m$－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－、－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_m$－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_m$－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－、－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_m$－ＮＨ－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－又は－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_m$－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－ＮＨ－、－ＮＨ－（ＣＨ$_2$）$_m$－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－、－ＮＨ－（ＣＨ$_2$）$_m$－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－、－ＮＨ－（ＣＨ$_2$）$_m$－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－、－ＮＨ－（ＣＨ$_2$）$_m$－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－ＮＨ－（ＣＨ$_2$）$_m$－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－

［式中、ｍは１～５の整数、特に２又は４である。］

であることが好ましい。Ｙ^{11}は、－Ｏ－、－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_m$－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－、－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_m$－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、又は－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_m$－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_m$－ＮＨ－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－又は－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_m$－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－ＮＨ－、特に－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_m$－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－であることがより好ましい。

[0026] Ｙ^{11}は、－Ｏ－、－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_m$－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－、－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_m$－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、又は－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_m$－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－［式中、ｍは１～５の整数、特に２又は４である。］であることがさらに好ましい。

[0027] Ｙ^{11}は、－Ｏ－又は－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_2$－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－であることが特に好ましい。

[0028] 疎水性単量体（ａ１）は、反応性基又は親水性基を有しないことが好ましい。反応性基の例は、エポキシ基、クロロメチル基、ブロモメチル基、ヨードメチル基、イソシアネート基、ブロックイソシアネート基である。親水性基の例は、ヒドロキシル基、ポリアルキレンオキシド基、アミノ基、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、カルボン酸、スルホン酸、リン酸のアルカリ金属又はアルカリ土類金属塩基、塩素又は臭素、ヨウ素イオンが対アニ

オンであるアンモニウム塩基、その他イオン性基等である。ここで、反応性基と親水性基とは互いに重複していてもよい。

[0029] 疎水性単量体（ａ１）はその２５℃水溶解度が１０ｇ／Ｌ以下、５ｇ／Ｌ以下、３ｇ／Ｌ以下、１ｇ／Ｌ以下、０．５ｇ／Ｌ以下、又は０．１ｇ／Ｌ以下であってよく、好ましくは３ｇ／Ｌ以下である。疎水性単量体（ａ１）のホモポリマーはその２５℃水溶解度が１０ｇ／Ｌ以下、５ｇ／Ｌ以下、３ｇ／Ｌ以下、１ｇ／Ｌ以下、０．５ｇ／Ｌ以下、又は０．１ｇ／Ｌ以下であってよく、好ましくは３ｇ／Ｌ以下である。

[0030] 疎水性単量体（ａ１）のホモポリマーの水接触角は７５°以上、８０°以上、８５°以上、９０°以上、９５°以上１００°以上、１０１°以上、１０３°以上、１０５°以上、１１０°以上、１１５°以上、又は１２０°以上であってよく、好ましくは９０°以上、又は１００°以上である。疎水性単量体（ａ１）のホモポリマーの水接触角は１６０°以下、１５０°以下、１４０°以下、１３０°以下、１２５°以下、又は１１０°以下であってよい。水接触角が上記範囲にあることが共重合体の撥液性、特に撥水性の観点等から好ましい。ホモポリマーの水接触角はホモポリマーの固形分濃度１．０％のクロロホルム溶液をシリコンウエハ基板上にスピンコートし、塗膜上に、２μＬの水を滴下し、着滴１秒後の接触角を測定して得られた値であってよい。

[0031] 疎水性単量体（ａ１）の具体例は、次のとおりである。下記の化学式の化合物は、α位が水素原子であるアクリル化合物であるが、α位がメチル基であるメタクリル化合物及びα位が塩素原子であるαクロロアクリル化合物であってよい。

$CH_2=CHC(=O)OC_{18}H_{37}$

$CH_2=CHC(=O)OC_nH_{2n+1}$

$CH_2=CHC(=O)OC_2H_4OC(=O)NHC_{18}H_{37}$

$CH_2=CHC(=O)OC_2H_4NHC(=O)OC_{18}H_{37}$

$CH_2=CHC(=O)OC_mH_{2m}NHC(=O)C_nH_{2n+1}$

$CH_2=CHC(=O)OC_2H_4OC(=O)NHC_nH_{2n+1}$

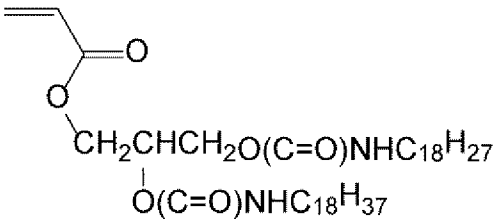
$CH_2=CHC(=O)OC_2H_4NHC(=O)OC_nH_{2n+1}$

$CH_2=CHC(=O)OC_2H_4NHC(=O)NHC_nH_{2n+1}$

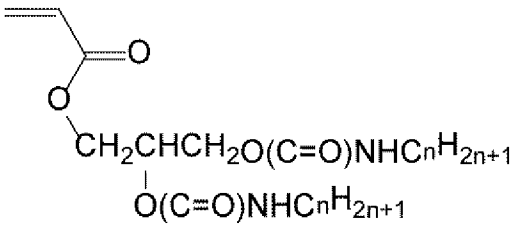
$CH_2=CHC(=O)OC_4H_8OC(=O)NHC_nH_{2n+1}$

$CH_2=CHC(=O)NHC_mH_{2m}OC(=O)NHC_nH_{2n+1}$

[化1]



[化2]

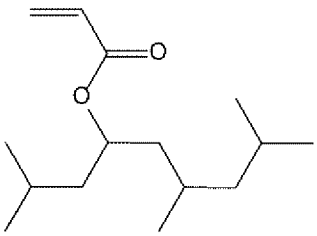


$CH_2=CHC(=O)OC_mH_{2m}NHSO_2C_nH_{2n+1}$

$CH_2=CHC(=O)OC_mH_{2m}SO_2NHC_nH_{2n+1}$

［上記式中、ｎは３～４０の数であり、ｍは１～５の数である。］

[化3]



[0032] 疎水性単量体（ａ１）の好ましい具体例としては、ステアリル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ｔ－ブチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）

アクリレート、イコシル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレート、ステアリルαクロロアクリレート、イコシルαクロロアクリレート、ベヘニルαクロロアクリレート、ステアリン酸アミドエチル（メタ）アクリレート、２－ステアラミドエチルアクリレート、$CH_2=CHC(=O)OC_2H_4NHSO_2C_{18}H_{37}$等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、又は二以上を併用して用いてもよい。

[0033] 撥液性の観点から、疎水性単量体（ａ１）は、アミド基、ウレア基又はウレタン基を有する疎水性単量体（ａ１）を含んでいてもよい。アミド基、ウレア基又はウレタン基を有する疎水性単量体（ａ１）とアミド基、ウレア基又はウレタン基を有しない疎水性単量体（ａ１）との組合せであってもよい。アミド基、ウレア基又はウレタン基を有する疎水性単量体（ａ１）の例としては、$CH_2=C(-R^{12})-C(=O)-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-R^{11}$、$CH_2=C(-R^{12})-C(=O)-O-(CH_2)_m-O-C(=O)-NH-R^{11}$、$CH_2=C(-R^{12})-C(=O)-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-O-R^{11}$、及び$CH_2=C(-R^{12})-C(=O)-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-NH-R^{11}$等が挙げられる。疎水性単量体（ａ１）は、$CH_2=C(-R^{12})-C(=O)-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-R^{11}$を含んでいてよい。

[0034] （（ａ２）塩化物単量体）

非フッ素共重合体（Ａ）は、塩化ビニル及び塩化ビニリデンからなる群から選択される少なくとも一の塩化物単量体（ａ２）から誘導された繰り返し単位を含む。塩化物単量体（ａ２）は塩化ビニルであることが好ましい。

[0035] （（ａ３）環状炭化水素基含有単量体）

非フッ素共重合体（Ａ）は環状炭化水素基含有単量体（ａ３）から誘導される繰り返し単位を有してよい。環状炭化水素基含有単量体（ａ３）は、環状炭化水素基を有する単量体であり、一のエチレン性不飽和二重結合と、環状炭化水素基とを有する単量体であってよい。

[0036] 環状炭化水素基含有単量体（ａ３）は、エチレン性不飽和二重結合として

（メタ）アクリル基を有することが好ましく、例えば、エチレン性不飽和二重結合として（メタ）アクリレート基又は（メタ）アクリルアミド基を有してもよい。

[0037] 環状炭化水素基は、脂肪族又は芳香族であってよく、脂肪族であることが好ましい。環状炭化水素基は、飽和又は不飽和であってよく、飽和であることが好ましい。環状炭化水素基は、単環基、多環基、橋かけ環基であってよく、橋架け環基が好ましい。環状炭化水素基は鎖状基（例えば、直鎖状又は分岐鎖状の炭化水素基）を有していてよい。

[0038] 環状炭化水素基の炭素数は４以上、６以上、又は８以上であってよく、３０以下、２６以下、２２以下、１８以下、又は１４以下であってよい。

[0039] 環状炭化水素基の具体例としては、シクロヘキシル基、ｔ－ブチルシクロヘキシル基、アダマンチル基、２－メチル－２－アダマンチル基、２－エチル－２－アダマンチル基、ボルニル基、イソボルニル基、ノルボルニル基、ジシクロペンタニル基、ジシクロペンテニル基、ベンジル基、フェニル基、ナフチル基、２－ｔ－ブチルフェニル基、これらの基から１以上の水素原子を除いた残基（例えば、シクロヘキシレン基、アダマンチレン基、フェニレン基、ナフチレン基等）及びこれらの置換体である基等が挙げられる。

[0040] 環状炭化水素基含有単量体（ａ３）の具体例としては、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、t－ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル（メタ）アクリレート、トリシクロペンタニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、2－メチル－2－アダマンチル（メタ）アクリレート、2－エチル－2－アダマンチル（メタ）アクリレート、これらのアクリレートをアクリルアミドに置換した化合物等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、又は二以上を併用して用いてもよい。

[0041] （（ａ４）架橋性単量体）

非フッ素共重合体（Ａ）は架橋性単量体（ａ４）から誘導される繰り返し単位を有してよい。架橋性単量体（ａ４）は共重合体に架橋性を付与することが可能な単量体であって、反応性基及びオレフィン性炭素－炭素二重結合からなる群からなる群から選択される少なくとも二を有してよい。架橋性単量体（ａ４）は、少なくとも二のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物、又は少なくとも一のエチレン性不飽和二重結合及び少なくとも一の反応性基を有する化合物であってよい。

[0042] 架橋性単量体（ａ４）は、エチレン性不飽和二重結合として（メタ）アクリル基を有することが好ましく、例えば、エチレン性不飽和二重結合として（メタ）アクリレート基又は（メタ）アクリルアミド基を有してもよい。

[0043] 反応性基の例としては、ヒドロキシル基、エポキシ基、クロロメチル基、ブロックイソシアネート基、アミノ基、カルボキシル基、カルボニル基、イソシアネート基（ブロックイソシアネート基）等が挙げられる。

[0044] 架橋性単量体（ａ４）の具体例としては、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミド、ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、グリシジル（メタ）クリレート、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、２，３－ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、３－クロロ－２－ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-アセトアセトキシエチル（メタ）アクリレート、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、モノクロロ酢酸ビニル、メタクリル酸ビニル、グリシジル(メタ)アクリレート、１，４－ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、１，９－ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、これらのアクリレートをアクリルアミドに置換した化合物などが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、又は二以上を併用して用いてもよい。これらは単独で用いてもよいし、又は二以上を併用して用いてもよい。

[0045] （（ａ５）その他単量体）

非フッ素共重合体（Ａ）は単量体（ａ１）～（ａ４）以外のその他単量体（ａ５）から誘導された繰り返し単位を含有してもよい。

[0046] その他単量体（ａ５）の具体例としては、例えば、エチレン、ハロゲン化オレフィン、酢酸ビニル、アクリロニトリル、アルコキシポリアルキレンレングリコール（メタ）アクリレート、及びビニルアルキルエーテルなどが含まれる。他の非フッ素単量体はこれらの例に限定されない。これらは単独で用いてもよいし、又は二以上を併用して用いてもよい。

[0047]（重合体の組成）

疎水性単量体（ａ１）から誘導された繰り返し単位の量は、非フッ素共重合体（Ａ）に対して、５０重量％以上、６０重量％以上、６５重量％以上、７０重量％以上、７５重量％、８０重量％以上、又は８５重量％以上であってよい。疎水性単量体（ａ１）から誘導された繰り返し単位の量は、非フッ素共重合体（Ａ）に対して、９９重量％以下、９８重量％以下、９５重量％以下、９０重量％以下、８０重量％以下、７０重量％以下、又は６０重量％以下であってよい。

[0048] 疎水性単量体（ａ１）から誘導された繰り返し単位のうち、アミド基、ウレア基又はウレタン基を有する疎水性単量体（ａ１）の比率は、１重量％以上、３重量％以上、５重量％以上、１０重量％以上、２０重量％以上、３０重量％以上、５０重量％以上、又は７５重量％以上であってよい。疎水性単量体（ａ１）から誘導された繰り返し単位のうち、アミド基、ウレア基又はウレタン基を有する疎水性単量体（ａ１）の比率は、１００重量％以下、９０重量％以下、８０重量％以下、又は７０重量％以下であってよい。

[0049] 塩化物単量体（ａ２）から誘導された繰り返し単位の量は、非フッ素共重合体（Ａ）に対して、１重量％以上、２重量％以上、３重量％以上、４重量％以上、又は５重量％以上であってよい。塩化物単量体（ａ２）から誘導された繰り返し単位の量は、非フッ素共重合体（Ａ）に対して、１５重量％以下、１３重量％以下、１１重量％以下、１０重量％以下、９重量％以下、８重量％以下、７重量％以下、６重量％以下、又は５重量％以下であってよい

。

[0050] 非フッ素共重合体（Ａ）において、塩化物単量体（ａ２）から誘導される繰り返し単位の量が、疎水性単量体（ａ１）から誘導される繰り返し単位の量と塩化物単量体（ａ２）から誘導される繰り返し単位の量との合計に対して、１重量％以上、２重量％以上、３重量％以上、４重量％以上、又は５重量％以上であってよく、好ましくは３重量％以上であってよい。

[0051] 非フッ素共重合体（Ａ）において、塩化物単量体（ａ２）から誘導される繰り返し単位の量が、疎水性単量体（ａ１）から誘導される繰り返し単位の量と塩化物単量体（ａ２）から誘導される繰り返し単位の量との合計に対して、９重量％以下、８重量％以下、７重量％以下、６重量％以下、又は５重量％以下であってよく、好ましくは７重量％以下、より好ましくは５重量％以下であってよい。

[0052] 環状炭化水素基含有単量体（ａ３）から誘導された繰り返し単位の量は、非フッ素共重合体（Ａ）に対して、０．５重量％以上、１重量％以上、３重量％以上、又は４重量％以上であってよい。環状炭化水素基含有単量体（ａ３）から誘導された繰り返し単位の量は、非フッ素共重合体（Ａ）に対して、３０重量％以下、２０重量％以下、１５重量％以下、１０重量％以下、７．５重量％以下、又は５重量％以下であってよい。であってよい。

[0053] 架橋性単量体（ａ４）から誘導された繰り返し単位の量は、非フッ素共重合体（Ａ）に対して、０．５重量％以上、１重量％以上、３重量％以上、又は４重量％以上であってよい。架橋性単量体（ａ４）から誘導された繰り返し単位の量は、非フッ素共重合体（Ａ）に対して、３０重量％以下、２０重量％以下、１５重量％以下、１０重量％以下、７．５重量％以下、又は５重量％以下であってよい。

[0054] その他単量体（ａ５）から誘導された繰り返し単位の量は、非フッ素共重合体（Ａ）に対して、０．５重量％以上、１重量％以上、３重量％以上、又は４重量％以上であってよい。その他単量体（ａ５）から誘導された繰り返し単位の量は、非フッ素共重合体（Ａ）に対して、３０重量％以下、２０重

量％以下、１５重量％以下、１０重量％以下、又は５重量％以下であってよい。

[0055] 塩化物単量体（ａ２）から誘導された繰り返し単位の量は、疎水性単量体（ａ１）から誘導される繰り返し単位１００重量部に対して、１重量部以上、３重量部以上、５重量部以上、１０重量部以上、２５重量部以上、５０重量部以上、７５重量部以上、又は１００重量部以上であってよい。塩化物単量体（ａ２）から誘導された繰り返し単位の量は、疎水性単量体（ａ１）から誘導される繰り返し単位１００重量部に対して、１５０重量部以下、１２５重量部以下、１００重量部以下、７５重量部以下、５０重量部以下、３０重量部以下、２０重量部以下、１０重量部以下、８重量部以下、７重量部以下、又は６重量部以下であってよい。

[0056] 環状炭化水素基含有単量体（ａ３）から誘導された繰り返し単位の量は、疎水性単量体（ａ１）から誘導される繰り返し単位１００重量部に対して、２．５重量部以上、５重量部以上、１２．５重量部以上、２５重量部以上、３５重量部以上、又は４５重量部以上であってよい。環状炭化水素基含有単量体（ａ３）から誘導された繰り返し単位の量は、疎水性単量体（ａ１）から誘導される繰り返し単位１００重量部に対して、７５重量部以下、６０重量部以下、５０重量部以下、４０重量部以下、３０重量部以下、２０重量部以下、又は１０重量部以下であってよい。

[0057] 架橋性単量体（ａ４）から誘導された繰り返し単位の量は、疎水性単量体（ａ１）から誘導される繰り返し単位１００重量部に対して、２．５重量部以上、５重量部以上、１２．５重量部以上、２５重量部以上、３５重量部以上、又は４５重量部以上であってよい。架橋性単量体（ａ４）から誘導された繰り返し単位の量は、疎水性単量体（ａ１）から誘導される繰り返し単位１００重量部に対して、７５重量部以下、６０重量部以下、５０重量部以下、４０重量部以下、３０重量部以下、２０重量部以下、又は１０重量部以下であってよい。

[0058] その他単量体（ａ５）から誘導された繰り返し単位の量は、疎水性単量体

（ａ１）から誘導される繰り返し単位１００重量部に対して、２．５重量部以上、５重量部以上、１２．５重量部以上、２５重量部以上、３５重量部以上、又は４５重量部以上であってよい。その他単量体（ａ５）から誘導された繰り返し単位の量は、疎水性単量体（ａ１）から誘導される繰り返し単位１００重量部に対して、７５重量部以下、６０重量部以下、５０重量部以下、４０重量部以下、３０重量部以下、２０重量部以下、又は１０重量部以下であってよい。

[0059] 〔（Ｂ）イソシアネート誘導体〕

イソシアネート誘導体（Ｂ）は、活性水素化合物と原料イソシアネートとの反応により得られる化合物であって、活性水素含有化合物から誘導された部分と、原料イソシアネートから誘導された部分とを有する。なお、イソシアネート誘導体（Ｂ）はイソシアネート系硬化剤とは異なり、イソシアネート基を通常有しない。

[0060] イソシアネート誘導体（Ｂ）は、活性水素化合物と原料イソシアネートとの反応により形成する－ＮＨＣＯ－を有する（ここで、－ＮＨＣＯ－はウレタン基又はウレア基の一部であってよい）。－ＮＨＣＯ－は、化合物（ａ）の有する活性水素含有基（典型的にはヒドロキシ基）と、化合物（ｂ）の有する活性水素反応性基（典型的にはイソシアネート基）とが反応して形成される基である。イソシアネート誘導体（Ｂ）は典型的にはウレタン（特にポリウレタン）である。

[0061] イソシアネート誘導体（Ｂ）は、炭素数６以上４０以下の炭化水素基を有していてもよい。炭素数６以上４０以下の炭化水素基は、一価の炭化水素基であってよい。炭化水素基は芳香族炭化水素基又は脂肪族炭化水素基であってよく、脂肪族炭化水素基、特に飽和の脂肪族炭化水素基（アルキル基）であることが好ましい。炭化水素基は、分岐鎖状、環式状又は直鎖状であってよく、より好ましくは鎖状、特に直鎖状である。炭化水素基の炭素数は、６以上、８以上、１０以上、１２以上、１４以上、１６以上、１８以上、２０以上、又は２２以上であってよく、好ましくは１０以上、１２以上、又は、

１６以上である。炭化水素基の炭素数は４０以下、３５以下、３０以下、２５以下、２０以下、１５以下、又は１０以下であってよく、好ましくは３０以下、２５以下、又は２０以下である。

[0062] イソシアネート誘導体（Ｂ）は、炭素数１２以上３０以下のアルキル基を有していてもよい。炭素数１２以上３０以下のアルキル基は、分岐鎖状、又は直鎖状であってよく、より好ましくは鎖状、特に直鎖状である。イソシアネート誘導体（Ｂ）が有するアルキル基は、１２以上、１４以上、１６以上、１８以上、２０以上、又は２２以上であってよく、好ましくは１２以上、又は、１６以上である。イソシアネート誘導体（Ｂ）が有するアルキル基は、３０以下、２５以下、２０以下、１５以下、又は１０以下であってよく、好ましくは３０以下、２５以下、又は２０以下である。

[0063] イソシアネート誘導体（Ｂ）の重量平均分子量は、３０００以上、５０００以上、１００００以上、３００００以上、１０００００以上、３０００００以上、又は５０００００以上であってよい。イソシアネート誘導体（Ｂ）の重量平均分子量は、１０００００以下、７５００００以下、５０００００以下、３０００００以下、１０００００以下、７５０００以下、５０００以下、３００００以下、１００００以下、又は５０００以下であってよい。

[0064] イソシアネート誘導体（Ｂ）の水接触角は５０°以上、５５°以上、６５°以上、７５°以上、８５°以上、９０°以上、１００°以上、又は１０５°以上、１１０°以上、又は１１５°以上であってよい。イソシアネート誘導体（Ｂ）の水接触角は１６０°以下、１４０°以下、１３０°以下、１２０°以下、１１０°以下、１００°以下、又は９０°以下であってよい。イソシアネート誘導体（Ｂ）が上記の下限以上の水接触角を有することにより、基材に良好に撥水性を付与し得る。水接触角とは、イソシアネート誘導体（Ｂ）のスピンコート膜に対する静的接触角であって、スピンコート膜上に、２μＬの水を滴下し、着滴１秒後の接触角を測定して得られるものをいう。

[0065] 〔活性水素化合物〕

活性水素化合物は、イソシアネート基と反応する活性水素基を含む。

[0066] 活性水素基としては、例えば、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシル基が挙げられるが、典型的にはヒドロキシ基である。

[0067] [（α１）炭化水素アルコール]

活性水素化合物は、炭化水素基とヒドロキシとから構成される炭化水素アルコール（α１）であってよい。

[0068] 炭化水素アルコール（α１）における炭化水素基は、上述した炭素数６以上４０以下の炭化水素基であってよく、上記の説明を援用する。炭化水素アルコール（α１）における炭化水素基は、好ましくは上述した炭素数１２以上３０以下のアルキル基であってよく、上記の説明を援用する。

[0069] また、炭化水素アルコール（α１）は、好ましくは、１分子あたり１個のヒドロキシ基を有する。

[0070] 炭化水素アルコール（α１）の例としては、ｎ－トリデカノール、ｎ－テトラデカノール、ｎ－ペンタデカノール、ｎ－ヘキサデカノール、ｎ－ヘプタデカノール、ｎ－オクタデカノール（ステアリルアルコール）、ｎ－ノナデカノール、エイコサノール等の直鎖状飽和炭化水素基含有アルコール；イソミリスチルアルコール、イソセチルアルコール、イソステアリルアルコール、イソイコシルアルコール等の分岐鎖状飽和炭化水素基含有アルコール；テトラデセニルアルコール、ヘキサデセニルアルコール、オレイルアルコール、イコセニルアルコール、ドコセニルアルコール、テトラコセニルアルコール、ヘキサコセニルアルコール、オクタコセニルアルコール等の直鎖状不飽和炭化水素基含有アルコール；フィトール等の分岐鎖状不飽和炭化水素基含有活性水素化合物が挙げられる。

[0071] ここで、直鎖状飽和炭化水素基含有アルコールおよび直鎖状不飽和炭化水素基含有アルコールを併用してもよく、直鎖状飽和炭化水素基含有アルコールおよび直鎖状不飽和炭化水素基含有アルコールの併用する場合には、直鎖状飽和炭化水素基含有アルコールの配合割合は、直鎖状飽和炭化水素基含有

アルコールおよび直鎖状不飽和炭化水素基含有アルコールの総量１００重量部に対して、例えば、４０重量部以上、好ましくは、５５重量部以上、より好ましくは、７０重量部以上であり、また、例えば、９０重量部以下、好ましくは、８０重量部以下である。また、直鎖状不飽和炭化水素基含有アルコールの配合割合は、直鎖状飽和炭化水素基含有アルコールおよび直鎖状不飽和炭化水素基含有アルコールの総量１００重量部に対して、例えば、１０重量部以上、好ましくは、２０重量部以上であり、また、例えば、６０重量部以下、好ましくは、４５重量部以下、より好ましくは、３０重量部以下である。直鎖状飽和炭化水素基含有アルコールの配合割合が、上記下限以上であれば、炭化水素基の結晶性が向上し、その結果、この撥水剤組成物で処理される撥水処理物の撥水性を向上させ得る。

[0072] ［（α２）糖アルコール／ヒドロキシ酸修飾体］

活性水素化合物は、炭素数６以上４０以下の炭化水素基が修飾された糖アルコール／ヒドロキシ酸（糖アルコール及び／又はヒドロキシ酸）である、糖アルコール／ヒドロキシ酸修飾体（α２）であってよい。糖アルコール／ヒドロキシ酸の種類は限定されず、環式又は非環式であってよく、糖アルコールの例としては単糖類、還元糖、アミノ糖、アルドン酸、アルドン酸ラクトンが挙げられ、ヒドロキシ酸の例としてはヒドロキシ多価カルボン酸等が挙げられる。糖アルコール／ヒドロキシ酸は、生体内に存在する物質であってもよい。糖アルコール／ヒドロキシ酸の例としては、アルドース及びケトース、例えば、テトロース、ペントース、ヘキソース及びヘプトース由来の化合物が挙げられるが、これらに限定されず、具体例としては、グルコース、グリセルアルデヒド、エリトロース、アラビノース、リボース、アラビノース、アロース、アルトロース、マンノース、キシロース、リキソース、グロース、ガラクトース、タロース、フルクトース、リブロース、マンノヘプツロース、セドヘプツロース、トレオース、エリスリトール、トレイトール、グルコピラノース、マンノピラノース、タロピラノース、アロピラノース、アルトロピラノース、イドピラノース、グロピラノース、グルシトール、

マンニトール、エリスリトール、ソルビトール、アラビトール、キシリトール、リビトール、ガラクチトール、フシトール、イジトール、イノシトール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ボレミトール、グルコン酸、グリセリン酸、キシロン酸、ガラクタル酸、アスコルビン酸、クエン酸、グルコン酸ラクトン、グリセリン酸ラクトン、キシロン酸ラクトン、グルコサミン、ガラクトサミン又はこれらの混合物が挙げられる。糖アルコール／ヒドロキシ酸の炭素数は、２以上、４以上、又は６以上であってよく、３０以下、２０以下、又は１０以下であってよい。化合物（α２）の平均ＯＨ値は、０超～約２３０、好ましくは約１０～約１７５、最も好ましくは約２５～約１４０の範囲であってよい。

[0073] 糖アルコール／ヒドロキシ酸修飾体（α２）が有する炭素数６以上４０以下の炭化水素基の数は１以上、２以上、３以上、４以上、又は５以上であってよい。糖アルコール／ヒドロキシ酸修飾体（α２）が有する炭素数６以上４０以下の炭化水素基の数は１２以下、９以下、６以下、又は３以下であってよい。糖アルコール／ヒドロキシ酸修飾体（α２）における炭化水素基は、上述した炭素数６以上４０以下の炭化水素基であってよく、上記の説明を援用する。糖アルコール／ヒドロキシ酸修飾体（α２）は、炭素数１２以上３０以下のアルキル基を有していてもよい。炭素数１２以上３０以下のアルキル基については、上記の説明を援用する。

[0074] 糖アルコール／ヒドロキシ酸修飾体（α２）において、糖アルコール及び／又はヒドロキシ酸の有する少なくとも一の活性水素（例えば、ＯＨ基、カルボキシル基における水素）が、－$R^{\alpha 2}$、－Ｃ（Ｏ）$R^{\alpha 2}$、－（CH_2CH_2O）$_n$（ＣＨ（CH_3）CH_2O）$_m$$R^{\alpha 2}$、－（$CH_2CH_2O$）$_n$（ＣＨ（$CH_3$）$CH_2O$）$_m$Ｃ（Ｏ）$R^{\alpha 2}$、又はこれらの混合物から選択される活性水素置換基で置換されていてよい。ここで、$R^{\alpha 2}$は水素原子又は炭素数６以上４０以下の炭化水素基であり、各ｎは、独立して、０～２０であり、各ｍは、独立して、０～２０であり、ｍ＋ｎは、０よりも大きくてよい。なお、化合物（α２）は少なくとも一の活性水素を有し、例えば、糖アルコール／ヒドロキシ酸修

飾体において、糖アルコール／ヒドロキシ酸の活性水素の少なくとも一（１又は２以上）は未修飾であってよく、当該活性水素（例えば－ＯＨ基）が化合物（ｂ）の活性水素反応基（特にイソシアネート基）と反応して－ＮＨＣＯ－を形成してもよい。なお、糖アルコール／ヒドロキシ酸修飾体（α２）が有する炭素数６以上４０以下は、好ましくは上述した炭素数１２以上３０以下のアルキル基であってよく、上記の説明を援用する。

[0075] （（α２１）ソルビタン修飾体）

糖アルコール／ヒドロキシ酸修飾体（α２）は、ソルビタンを炭素数６以上４０以下の炭化水素基で修飾したソルビタン修飾体（α２１）であってよく、特にアルキルソルビタンであってよく、ソルビタンを－$R^{\alpha 2}$、－Ｃ（Ｏ）$R^{\alpha 2}$、－（CH_2CH_2O）$_n$（ＣＨ（CH_3）CH_2O）$_m$$R^{\alpha 2}$、－（$CH_2CH_2O$）$_n$（ＣＨ（$CH_3$）$CH_2O$）$_m$Ｃ（Ｏ）$R^{\alpha 2}$、又はこれらの混合物で置換した化合物であってよい（ここで、$R^{\alpha 2}$は炭素数６以上４０の炭化水素基である）。例えばソルビタンを－Ｃ（Ｏ）$R^{\alpha 2}$で一置換、二置換、又は三置換した化合物であってよい。ここで、ソルビタンは、ソルビトール、イソソルビド又はその他の中間体若しくは副生成物の量を含んでもよい。ソルビタン修飾体（α２１）における炭化水素基は、上述した炭素数６以上４０以下の炭化水素基であってよく、上記の説明を援用する。ソルビタン修飾体（α２１）は、炭素数１２以上３０以下のアルキル基を有していてもよい。炭素数１２以上３０以下のアルキル基については、上記の説明を援用する。スパン（ＳＰＡＮ）などの市販のソルビタン等を上記アルキルソルビタンとして利用可能である。

[0076] 一態様において、少なくとも１つの活性水素置換基は、－Ｃ（Ｏ）$R^{\alpha 2}$であってよく、$R^{\alpha 2}$は炭素数が６～４０、より好ましくは７～２１、最も好ましくは１１～２１の、直鎖・分岐鎖アルキル基であってよい。好ましい化合物としては、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、及びこれらの混合物から誘導される、一置換、二置換及び三置換ソルビタンが挙げ

られる。特に好ましい化合物としては、一置換、二置換及び三置換ソルビタンステアレート、又はソルビタンベヘニンが挙げられる。

[0077] 一態様において、$R^{\alpha 2}$は、少なくとも１つの不飽和結合を含んでもよい。斯かる化合物の例（少なくとも１つの活性水素置換基は－Ｃ（Ｏ）$R^{\alpha 2}$から選択され、$R^{\alpha 2}$は少なくとも１つの不飽和結合を含有する）としては、トリオレイン酸ソルビタン（即ち、式中、$R^{\alpha 2}$は$-C_7H_{14}CH=CHC_8H_{17}$である）が挙げられるが、これらに限定されない。その他の実施例としては、パルミトレイン酸、リノール酸、アラキドン酸及びエルカ酸から誘導される、一置換、二置換及び三置換ソルビタンが挙げられるが、これらに限定されない。

[0078] 一態様において、ソルビタン修飾体（α２１）は、少なくとも１つの活性水素置換基を有し、活性水素置換基は、独立して、$-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^{\alpha 2}$又は$-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^{\alpha 2}$であってよく、それぞれのｍは、独立して０～２０であり、それぞれのｎは、独立して０～２０であり、ｍ＋ｎは、０より大きい）。斯かる化合物はポリソルベートとして知られており、ＴＷＥＥＮ（ツイーン）の商標名で市販されている。これらのソルビタンを、$R^{\alpha 2}$で、一置換、二置換、又は三置換することができる。市販のポリソルベートは、それぞれのR^2がＨ（非置換）である種々のポリソルベートから、それぞれの$R^{\alpha 2}$が６～４０の炭素（完全に置換された）を有する直鎖又は分岐鎖アルキル基であるポリソルベートまでの、多岐にわたる混合物、及びこれらの各種置換物の混合物を含有することが知られている。斯かるソルビタン修飾体（α２１）の例としては、ポリソルベートトリステアレート及びポリソルベートモノステアレートなどのポリソルベートが挙げられる。ｍ＋ｎは０より大きく、$R^{\alpha 2}$は少なくとも１つの不飽和結合を含むソルビタン修飾体（α２１）の例としては、限定されないが、ポリソルベートトリオレエート（ここで、$R^{\alpha 2}$は、$C_7H_{14}CH=CHC_8H_{17}$である）が挙げられ、ポリソルベート８０という名称で市販されている。ソルビタン修飾体（α２１）は種々の活性水素置換基を有する

化合物の混合物を含んでもよく、また、$R^{\alpha 2}$が少なくとも１つの不飽和結合を含む化合物と、$R^{\alpha 2}$が完全に飽和した化合物との混合物を含んでもよい。

[0079]（（α２２）クエン酸修飾体）

糖アルコール／ヒドロキシ酸修飾体（α２）は、クエン酸に炭素数６以上４０以下の炭化水素基を修飾したクエン酸修飾体（α２２）であってよく、特にアルキルシトレートであってよい。例えば、クエン酸修飾体（α２２）は、アルキル基を有する一置換体、二置換体、又は三置換体として存在し得る。クエン酸修飾体（α２２）における炭化水素基は、上述した炭素数６以上４０以下の炭化水素基であってよく、上記の説明を援用する。クエン酸修飾体（α２２）は、炭素数１２以上３０以下のアルキル基を有していてもよい。炭素数１２以上３０以下のアルキル基については、上記の説明を援用する。活性水素置換基が様々な値を有するシトレートの混合物を使用してもよく、また、$R^{\alpha 2}$が少なくとも１つの不飽和結合を有する炭化水素基を有する化合物と、$R^{\alpha 2}$が完全に飽和炭化水素である化合物との混合物を含んでもよい。クエン酸修飾体（α２２）は、$-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^{\alpha 2}$又は、$-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^{\alpha 2}$から選択される活性水素置換基を有してもよい（ここで、$R^{\alpha 2}$は炭素数６以上４０以下の炭化水素基である）。クエン酸修飾体（α２２）の例としては、トリアルキルシトレートが挙げられるが、これらに限定されない。

[0080]（（α２３）ペンタエリスリトール修飾体）

糖アルコール／ヒドロキシ酸修飾体（α２１）は、ペンタエリスリトールに炭素数６以上４０以下の炭化水素基を修飾したペンタエリスリトール修飾体（α２３）であってよく、炭素数６以上４０以下の炭化水素基（特にアルキル基）を有する一置換体、二置換体、又は三置換体であってよく、例えば、ジペンタエリスリオールエステルである。活性水素置換基は、$-CH_2C[CH_2OR^{\alpha 2}]_3$を含んでもよい（ここで、$R^{\alpha 2}$は炭素数６以上４０以下の炭化水素基である）。また、ペンタエリスリトール修飾体（α２３）は、炭化水素基の鎖長が異なる混合物を有する化合物、又は$R^{\alpha 2}$が少なくとも１つの不

飽和結合を含む化合物と、$R^{\alpha 2}$が完全に飽和した化合物との、混合物を含有してもよい。ペンタエリスリトール修飾体（α２３）における炭化水素基は、上述した炭素数６以上４０以下の炭化水素基であってよく、上記の説明を援用する。ペンタエリスリトール修飾体（α２３）は、炭素数１２以上３０以下のアルキル基を有していてもよい。炭素数１２以上３０以下のアルキル基については、上記の説明を援用する。

[0081] ［（α３）カチオン性活性水素化合物］

活性水素化合物は、活性水素基、及び、カチオン性基を有するカチオン性活性水素化合物（α３）であってよい。

[0082] また、カチオン性活性水素化合物（α３）は、好ましくは、１分子あたり２個以上のヒドロキシ基を有する。

[0083] カチオン性基としては、例えば、３級アミノ基が挙げられる。

[0084] つまり、カチオン性活性水素化合物（α３）は、好ましくは、活性水素基として、１分子あたり２つ以上の水酸基と、カチオン性基として、３級アミノ基とを併有する。

[0085] このようなカチオン性活性水素化合物によれば、液状媒体（例えば水）への良好な分散性を付与でき、また、繊維製品（後述）に親和性を持つカチオン基を樹脂に導入することができるため洗濯耐久性を向上させることができる。

[0086] より好ましくは、カチオン性活性水素化合物は、活性水素基として、１分子あたり２つの水酸基と、カチオン性基として、３級アミノ基とを併有する。

[0087] このようなカチオン性活性水素化合物としては、例えば、Ｎ－メチルジエタノールアミン、Ｎ－エチルジエタノールアミン、Ｎ－プロピルジエタノールアミン、Ｎ－ブチルジエタノールアミン、Ｎ－メチルジプロパノールアミン、プロパノールアミン、などのアルキルジアルカノールアミンや、Ｎ－トリエタノールアミン、Ｎ－トリイソプロパノールアミンなどのトリアルカノールアミンなどが挙げられ、好ましくは、Ｎ－メチルジエタノールアミンが

挙げられる。

[0088] カチオン性活性水素化合物（又は、非フッ素共重合体中の、カチオン性活性水素化合物から誘導される部分）は、酸化合物と塩を形成していてもよい。

[0089] 酸化合物としては、例えば、有機酸、無機酸などが挙げられる。有機酸としては、例えば、酢酸、乳酸、酒石酸、リンゴ酸などが挙げられ、好ましくは、酢酸、乳酸、より好ましくは、酢酸が挙げられる。無機酸としては、例えば、塩酸、硫酸、リン酸などが挙げられ、好ましくは、塩酸が挙げられる。酸化合物としては、好ましくは、有機酸が挙げられる。酸化合物が有機酸を含めば、熱処理により酸が揮発することにより、この撥水剤組成物で処理される撥水処理物の撥水性を向上し得る。また、熱処理により酸が揮発することにより、カチオン基が繊維製品に吸着しやすくなる観点から、繊維製品に対する洗濯耐久性を向上させ得る。

［（α４）その他活性水素含有化合物］

活性水素化合物（α）はその他活性水素化合物（α４）を含んでよい。

[0090] （（α４１）化合物）

活性水素化合物（α４）は、式

$R^{\alpha 41}-X^{\alpha 41}$

［式中、

式中、$R^{\alpha 41}$は、

少なくとも１つの不飽和基を含んでよいC_1～C_{30}直鎖又は分岐鎖アルキル、ヒドロキシ官能性C_1～C_{30}直鎖又は分岐鎖アルキル、ヒドロキシ官能性直鎖又は分岐鎖C_1～C_{30}ポリエーテル、ヒドロキシ官能性直鎖又は分岐鎖ポリエステル、ヒドロキシ官能性直鎖又は分岐鎖オルガノシロキサン、チオール官能性C_1～C_{30}直鎖又は分岐鎖アルキル、アミン官能性C_1～C_{30}直鎖又は分岐鎖アルキル、$Y^-R^{\alpha 411}R^{\alpha 412}R^{\alpha 413}N^+-R^{\alpha 414}-$（ここで、Ｙはハロゲン化物イオン、例えば$Cl^-$である。）、$HOS(=O)_2-R^{\alpha 414}-$、又は$R^{\alpha 411}R^{\alpha 412}C=N-$（ここで、$R^{\alpha 411}$、$R^{\alpha 412}$、$R^{\alpha 413}$はそれぞれ独立して－Ｈ

、C_1～C_6アルキルであり、$R^{\alpha414}$は炭素数１～２０の二価アルキル基であ。）であり、

$X^{\alpha41}$は、－ＯＨ、－Ｃ（Ｏ）ＯＨ、－ＳＨ、－ＮＨ（Ｒ’）、－Ｏ－（CH_2CH_2O）$_s$（ＣＨ（CH_3）CH_2O）$_t$－Ｈ又は－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－（CH_2CH_2O）$_s$（ＣＨ（CH_3）CH_2O）$_t$－Ｈなどのイソシアネート反応性官能基であり（ここで、Ｒ’は、－Ｈ又は一価の有機基であり、ｓは０～５０の整数であり、ｔは０～５０の整数であり、ｓ＋ｔは０より大きい。）。］

で表される化合物（α４１）であってよい。

[0091] 化合物（α４１）は、少なくとも１つのヒドロキシ末端ポリエーテルを含む親水性の水溶性材料であってよく、式中、$X^{\alpha41}$は、－Ｏ－（CH_2CH_2O）$_s$（ＣＨ（CH_3）CH_2O）$_t$－Ｈ又は－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－（CH_2CH_2O）ｓ（ＣＨ（CH_3）CH_2O）$_t$－Ｈである。－（CH_2CH_2O）－は、オキシエチレン基（ＥＯ）を表し、－（ＣＨ（CH_3）CH_2O）－は、オキシプロピレン基（ＰＯ）を表す。これらのポリエーテルは、ＥＯ基のみを、ＰＯ基のみを、又はこれらの混合物を含有することができる。また、これらのポリエーテルは、指定のＰＥＧ－ＰＰＧ－ＰＥＧ（ポリエチレングリコール－ポリプロピレングリコール－ポリエチレングリコール）トリブロックコポリマーとして存在してもよい。

[0092] 一態様において、$X^{\alpha41}$は、－ＯＨ、－Ｃ（Ｏ）ＯＨ、－ＳＨ、－ＮＨ（Ｒ’）であり、$R^{\alpha41}$は、任意選択的に少なくとも１つの不飽和基を含むC_1～C_{30}直鎖又は分岐鎖アルキル、ヒドロキシ官能性C_1～C_{30}直鎖又は分岐鎖アルキル、ヒドロキシ官能性直鎖又は分岐鎖C_1～C_{30}ポリエーテル、ヒドロキシ官能性直鎖又は分岐鎖ポリエステル、ヒドロキシ又はアミン官能性直鎖又は分岐鎖オルガノシロキサン、チオール官能性C_1～C_{30}直鎖又は分岐鎖アルキル、アミン官能性C_1～C_{30}直鎖又は分岐鎖アルキルから選択される。

[0093] $X^{\alpha41}$は、－ＯＨであってよく、斯かる化合物（α４１）の例としては、プロパノール、ブタノールなどのアルキルアルコール、又はステアリルアルコールを含む脂肪族アルコール（$R^{\alpha41}$は、任意選択的に少なくとも１つの不飽

和基を含む、C_1～C_{30}直鎖又は分岐鎖アルキルである）、エタンジオール、プロパンジオール、ブタンジオール又はヘキサンジオールなどのアルキルジオール又はポリオール（$R^{\alpha 41}$は、ヒドロキシ官能性C_1～C_{30}直鎖又は分岐鎖アルキルである）、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリ（エチレングリコール）（ＰＥＧ）、ポリ（プロピレングリコール）（ＰＰＧ）、ポリ（テトラヒドロフラン）などのアルキレングリコールエーテル、又はＰＥＧ、ＰＰＧ又はＴＨＦ単位の混合物を有するグリコールエーテル（$R^{\alpha 41}$は、ヒドロキシ官能性直鎖又は分岐鎖C_1～C_{30}ポリエーテルである）、ポリエステルポリオール（$R^{\alpha 41}$は、ヒドロキシ官能性直鎖又は分岐鎖ポリエステルである）、シリコーンプレポリマーポリオール（$R^{\alpha 41}$は、ヒドロキシ官能性直鎖又は分岐鎖オルガノシロキサンである）、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエタノール（$R^{\alpha 41}$は、アミン官能性C_1～C_{30}直鎖又は分岐鎖アルキルである）、塩化コリン若しくはベタインＨＣＩ（$R^{\alpha 41}$は、$Y^{-}R^{\alpha 411}R^{\alpha 412}R^{\alpha 413}N^{+}-R^{\alpha 414}-$である）、ブタノンオキシム（$R^{\alpha 41}$は、$R^{\alpha 411}R^{\alpha 412}C=N-$である）が挙げられるが、これらに限定されない。ポリエーテルポリオールは、ＥＯ基のみを、ＰＯ基のみを、ＴＨＦ基のみを、又はこれらの混合物を含有することができる。また、これらのポリエーテルは、ＰＥＧ－ＰＰＧ－ＰＥＧ（ポリエチレングリコール－ポリプロピレングリコール－ポリエチレングリコール）によって指定されたものなどの、ブロックコポリマーとして存在し得る。ポリエーテルグリコールは、好ましくは、約２００以上、最も好ましくは３５０～２０００の平均分子量を有する。

[0094] $X^{\alpha 41}$は、－Ｃ（Ｏ）ＯＨであってよく、斯かる化合物（α４１）の例としては、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、パルミトレイン酸、リノール酸、アラキドン酸、オレイン酸、又はエルカ酸などの脂肪酸（$R^{\alpha 41}$は、任意選択的に少なくとも１つの不飽和基を含むC_1～C_{30}直鎖又は分岐鎖アルキルである）、ヒドロキシカプリル酸、ヒドロキシカプリン酸、ヒドロキシラウリン酸、ヒドロキシミリスチン酸、ヒドロキシパルミチン酸

、ヒドロキシステアリン酸、ヒドロキシアラキジン酸、ヒドロキシベヘン酸、ヒドロキシリグノセリン酸、ヒドロキシパルミトレイン酸、ヒドロキシリノール酸、ヒドロキシアラキドン酸、ヒドロキシオレイン酸、又はヒドロキシエルカ酸などのヒドロキシ含有酸（$R^{\alpha 41}$は、ヒドロキシ官能性C_1～C_{30}直鎖又は分岐鎖アルキルである）、及びメルカプトプロピオン酸などのメルカプトアルカン酸（$R^{\alpha 41}$は、チオール官能性C_1～C_{30}直鎖又は分岐鎖アルキルである）が挙げられるが、これらに限定されない。

[0095] $X^{\alpha 41}$は、－ＳＨであってよく、斯かる化合物（α４１）の例としては、ラウリルメルカプタン又はドデシルメルカプタンなどのアルキルチオール（$R^{\alpha 41}$は、任意選択的に少なくとも１つの不飽和基を含むC_1～C_{30}直鎖又は分岐鎖アルキルである）が挙げられるが、これらに限定されない。

[0096] $X^{\alpha 41}$は、－ＮＨ（Ｒ’）であってよく、斯かる化合物（α４１）の例としては、ジイソプロピルアミン、プロピルアミン、ヘキシルアミン、又はラウリルアミンなどのアルキルアミン（$R^{\alpha 41}$は、任意選択的に少なくとも１つの不飽和基を含むC_1～C_{30}直鎖又は分岐鎖アルキルである）、エタノールアミン又はプロパノールアミンなどのアルカノールアミン（$R^{\alpha 41}$は、ヒドロキシ官能性C_1～C_{30}直鎖又は分岐鎖アルキルである）、シリコーンプレポリマーポリアミン（$R^{\alpha 41}$は、アミン官能性直鎖又は分岐鎖オルガノシロキサンである）、アルキルジアミン（$R^{\alpha 41}$は、アミン官能性C_1～C_{30}直鎖又は分岐鎖アルキルである）、及び２－アミノエタンスルホン酸などのアミノアルカンスルホン酸（$R^{\alpha 41}$は、ＨＯ－Ｓ（Ｏ）$_2R^{\alpha 414}$－である）が挙げられるが、これらに限定されない。

[0097] （（α４２）化合物）

化合物（α４２）は、式

$R^{\alpha 421}-(OCH_2CH(OR^{\alpha 422})CH_2)_z-OR^{\alpha 423}$

［式中、

$R^{\alpha 421}$、$R^{\alpha 422}$及び$R^{\alpha 423}$は、少なくとも１つの$R^{\alpha 421}$、$R^{\alpha 422}$又は$R^{\alpha 423}$が－Ｈであって、それぞれ独立して、－Ｈ、$-R^{\alpha 424}$、$-C(O)R^{\alpha 424}$

であり、$R^{\alpha424}$は、独立して、少なくとも１つの不飽和結合を含んでもよい５～２９個の炭素を有する直鎖又は分岐鎖アルキル基であり、ｚは１～１５である。］

[0098] 化合物（α４２）は、一般にポリグリセロールと呼ばれる化合物であってよい。その他の具体例としては、トリグリセロールモノステアレート、トリグリセロールジステアレート、ヘキサグリセロールモノステアレート、ヘキサグリセロールジステアレート、デカグリセリルモノ（カプリレート／カプレート）、デカグリセリルジ（カプリレート／カプレート）、デカグリセロール、ポリグリセロール－３及びＣ１８ジグリセリドが挙げられるが、これらに限定されない。

[0099] （（α４３）鎖延長剤）

化合物（α４）は鎖延長剤（α４３）であってもよい。鎖延長剤（α４３）は分子内に活性水素を含有する官能基を２個以上（例えば２個）有する化合物である。鎖延長剤としては公知の鎖延長剤を使用でき、その例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノールなどの脂肪族又は芳香族ジオール又はポリオール類；エチレンジアミン、ピペラジン、アミノエチルピペラジン、フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン等の脂肪族又は芳香族ジアミン又はポリアミン類；例えばレゾルシノール、カテコール、ヒドロキノン、ビスフェノール、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＡＰ（１，１－ビス（４－ヒドロキシルフェニル）－１－フェニルエタン）、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＫ、ビスフェノールM、テトラメチルビフェノール及びｏ，ｏ’－ジアリル－ビスフェノールＡ等のフェノールヒドロキシル基含有化合物等；アミノエチルエタノールアミン、アミノプロピルエタノールアミン、アミノヘキシルエタノールアミン、アミノエチルプロパノールアミン、アミノプロピルプロパノールアミン、およびアミノヘキシルプロパノールアミン等のアルコールアミン

が挙げられる。

[0100] 一態様では、活性水素化合物は、炭化水素アルコール、糖アルコール修飾体、及びヒドロキシ酸修飾体からなる群から選択される少なくとも１種であってよい。

[0101]〔原料イソシアネート〕

イソシアネート誘導体（Ｂ）は、原料イソシアネートから誘導された部分を有する。

[0102] 原料イソシアネートは、芳香族ポリイソシアネート、非環式脂肪族ポリイソシアネート、環式脂環族ポリイソシアネート、又は橋架環式脂環族ポリイソシアネートであってよい。

[0103] 芳香族ポリイソシアネートは、芳香族環とイソシアネート基を有する化合物である。芳香族ポリイソシアネートが有する芳香族環は、１個以上、２個以上、又は３個以上であってよく、また、５個以下、４個以下、又は３個以下であってよい。

[0104] 非環式脂肪族ポリイソシアネートは、環構造を有さない脂肪族ポリイソシアネートである。非環式脂肪族ポリイソシアネートは、炭素数２以上２０以下の脂肪族炭化水素基を有してもよい。炭素数２以上２０以下の脂肪族炭化水素基は、二価の脂肪族炭化水素基であってよい。脂肪族炭化水素基の炭素数は、２以上、４以上、６以上、８以上、１０以上、１２以上、又は１４以上であってよく、好ましくは４以上、６以上、又は８以上である。脂肪族炭化水素基の炭素数は２０以下、１８以下、１６以下、１４以下、１２以下、又は１０以下であってよく、好ましくは１４以下、１２以下、又は１０以下である。一態様では、非環式脂肪族ポリイソシアネートは、アルキレン基の末端にイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物であってよい。

[0105] 環式脂環族ポリイソシアネートは、環構造を有する脂肪族ポリイソシアネートである。環式脂環族ポリイソシアネートは、芳香族環ではないか炭素環を有する。環式脂環族ポリイソシアネートは、炭素数２以上２０以下の脂肪族炭化水素基を有してもよい。炭素数２以上２０以下の脂肪族炭化水素基は

、上記非環式脂肪族ポリイソシアネートにおける説明を援用する。

[0106] 橋架環式脂環族ポリイソシアネートは、環構造中にメチレン基等による架橋構造を有する多環式化合物である。橋架環式脂環族ポリイソシアネートは、炭素数２以上２０以下以下の脂肪族炭化水素基を有してもよい。炭素数２以上２０以下以下の脂肪族炭化水素基は、上記非環式脂肪族ポリイソシアネートにおける説明を援用する。

[0107] 原料イソシアネートは、原料イソシアネートの誘導体であってよい。ここで、誘導体とは、例えばイソシアヌレート誘導体、アロファネート誘導体、ポリオール誘導体、ビウレット誘導体、ウレア誘導体、オキサジアジントリオン誘導体、カルボジイミド誘導体、ウレトジオン誘導体、ウレトンイミン誘導体等が挙げられる。

[0108] 原料イソシアネートは、芳香族ポリイソシアネート、非環式脂肪族ポリイソシアネート、環式脂環族ポリイソシアネート、及び橋架環式脂環族ポリイソシアネートからなる群から選択されるポリイソシアネートの誘導体であってよい。

[0109] 一態様では、原料イソシアネートは、イソシアヌレート誘導体又はビウレット誘導体であってよい。

[0110] 一態様では、原料イソシアネートは、非環式脂肪族ポリイソシアネートであってよい。

[0111] 原料イソシアネートの例としては、トリレンジイソシアネート（２，４－または２，６－トリレンジイソシアネート若しくはその混合物）（ＴＤＩ）、フェニレンジイソシアネート（ｍ－，ｐ－フェニレンジイソシアネート若しくはその混合物、４，４’－ジフェニルジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート（４，４’－、２，４’または２，２’－ジフェニルメタンジイソシアネート若しくはその混合物）（ＭＤＩ）、４，４’－トルイジンイソシアネート（ＴＯＤＩ）、４，４’－ジフェニルエーテルジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート（１，３－または１，４－キシリレンジイソシアネート若しくはその混合物）（ＸＤＩ）、テトラメチルキシ

リレンジイソシアネート（１，３－または１，４－テトラメチルキシリレンジイソシアネート若しくはその混合物）（ＴＭＸＤＩ）、ω，ω’－ジイソシアネート－１，４－ジエチルベンゼン、ナフタレンジイソシアネート（１，５－、１，４－または１，８－ナフタレンジイソシアネート若しくはその混合物）（ＮＤＩ）、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス（イソシアネートフェニル）チオホスフェート、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート、ニトロジフェニル－４，４’－ジイソシアネート、３，３’－ジメチルジフェニルメタン－４，４’－ジイソシアネート、４，４’－ジフェニルプロパンジイソシアネート、および３，３’－ジメトキシジフェニル－４，４’－ジイソシアネートから選択される、芳香族ポリイソシアネート；

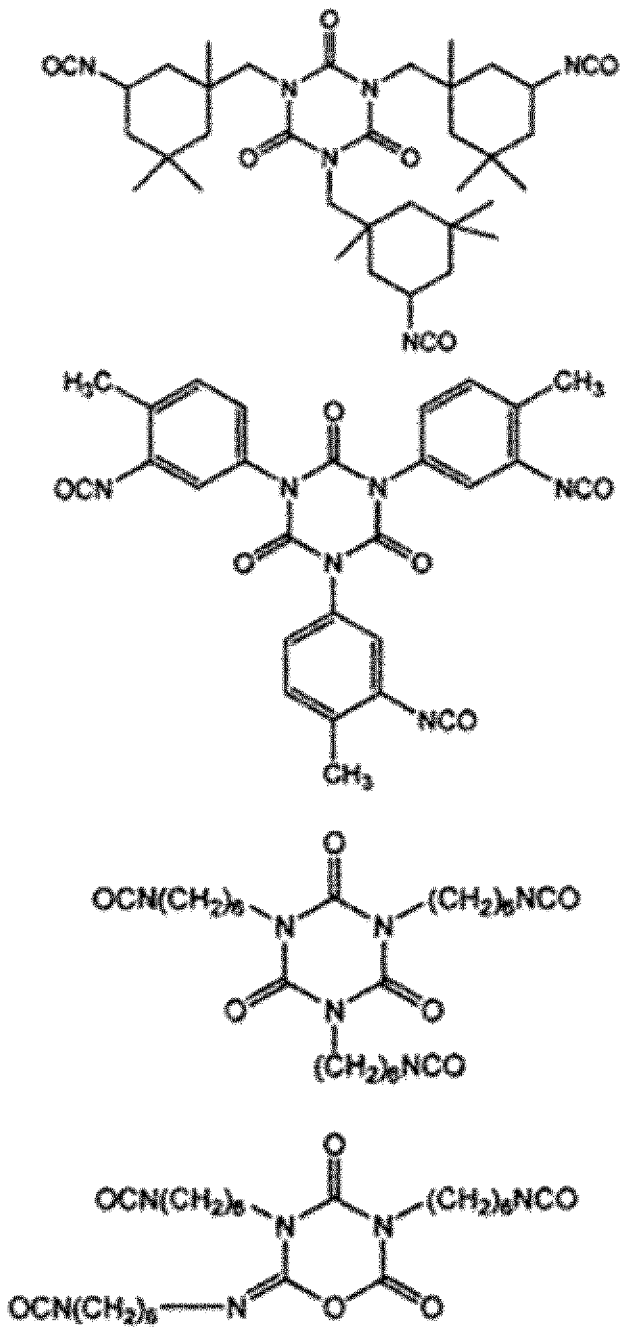
トリメチレンジイソシアネート、１，２－プロピレンジイソシアネート、ブチレンジイソシアネート（テトラメチレンジイソシアネート、１，２－ブチレンジイソシアネート、２，３－ブチレンジイソシアネート、１，３－ブチレンジイソシアネート）、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、２，４，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、２，６－ジイソシアネートメチルカプエート、リジンジイソシアネート、リジンエステルトリイソシアネート、１，６，１１－ウンデカントリイソシアネート、１，３，６－ヘキサメチレントリイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネートから選択される、非環式脂肪族ポリイソシアネート；

１，３－シクロペンタンジイソシアネート、１，３－シクロペンテンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート（１，４－シクロヘキサンジイソシアネート、１，３－シクロヘキサンジイソシアネート）、３－イソシアネートメチル－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（イソホロンジイソシアネート、ＩＰＤＩ）、メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート（４，４’－、２，４’－または２，２’－メチレンビス

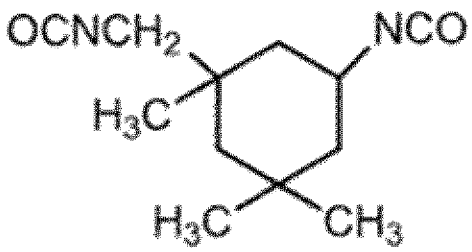
（シクロヘキシルイソシアネート若しくはこれらの混合物）（水添ＭＤＩ）、メチルシクロヘキサンジイソシアネート（メチル－２，４－シクロヘキサンジイソシアネート、メチル－２，６－シクロヘキサンジイソシアネート、ビス（イソシネートメチル）シクロヘキサン（１，３－または１，４－ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン若しくはその混合物）（水添ＸＤＩ）、ダイマー酸ジイソシアネート、トランスシクロヘキサン１，４－ジイソシアネート、水素添加トリレンジイソシアネート（水添ＴＤＩ）、水素添加テトラメチルキシリレンジイソシアネート（水加ＴＭＸＤＩ）から選択される、環式脂環族ポリイソシアネート；

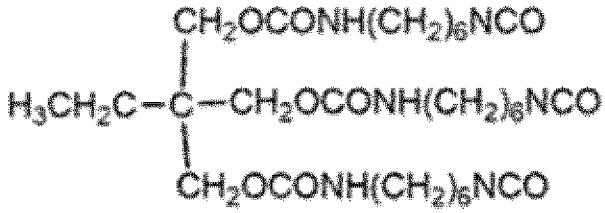
ノルボルネンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネートメチル、ビシクロヘプタントリイソシアネート、ジイソシアナートメチルビシクロヘプタン、ジ（ジイソシアナートメチル）トリシクロデカンから選択される、橋架環式脂環族ポリイソシアネート；

[化4]

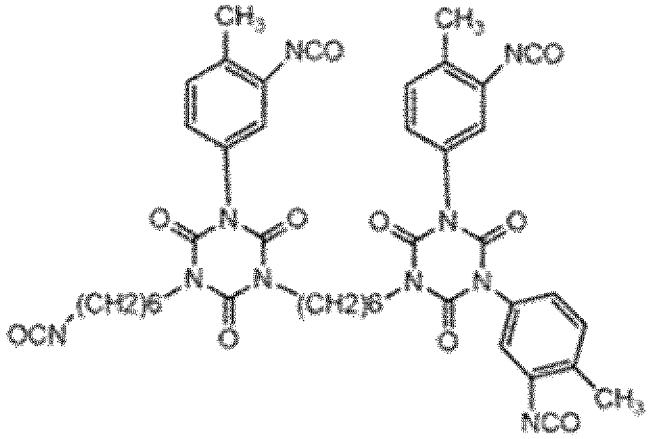


[化5]









から選択される化合物；

および上記イソシアネートの、ビウレット変性体、ポリイソシアネートの多量体（例えば、２量体、３量体（例えば、イソシアヌレート誘導体、イミノオキサジアジンジオン誘導体）、５量体、７量体など）、アロファネート誘導体（例えば、上記したポリイソシアネートと、１価アルコールまたは２価

アルコールとの反応より生成するアロファネート誘導体など）、ポリオール誘導体（例えば、上記したポリイソシアネートと３価アルコール（例えば、トリメチロールプロパンなど）との反応より生成するポリオール誘導体（アルコール付加体、好ましくは、トリメチロールプロパン付加体）など）、ビウレット誘導体（例えば、上記したポリイソシアネートと、水またはアミン類との反応により生成するビウレット誘導体など）、ウレア誘導体（例えば、上記したポリイソシアネートとジアミンとの反応により生成するウレア誘導体など）、オキサジアジントリオン誘導体（例えば、上記したポリイソシアネートと炭酸ガスとの反応により生成するオキサジアジントリオンなど）、カルボジイミド誘導体（上記したポリイソシアネートの脱炭酸縮合反応により生成するカルボジイミド誘導体など）、ウレトジオン誘導体、ウレトンイミン誘導体等；が挙げられる。

[0112] 原料イソシアネートの平均イソシアネート基数は、２以上、好ましくは、２．５、より好ましくは、２．９であり、また、例えば、３．８以下である。原料イソシアネートはイソシアネート基を複数有するポリイソシアネートであってよい。

[0113] 〔イソシアネート誘導体（Ｂ）の合成方法〕

[0114] そして、イソシアネート誘導体（Ｂ）を得るには、活性水素化合物と原料イソシアネートとを反応させる。反応は、１段階で作製してもよいし、複数段階に分けて逐次的に行ってもよい。例えば生成物に未反応の活性水素基又は活性水素反応基が存在する場合、合成を逐次的に行ってもよい。逐次反応は、高ＯＨ数を有する置換糖アルコールを使用するとき等に特に有用である。反応濃度や反応温度等の反応条件は特に限定されず、当業者であれば決定できる。具体的には、活性水素基に対する活性水素反応性基（イソシアネート基）の当量比（活性水素反応性基／活性水素基）が、例えば、１．２以上、好ましくは、１．５以上、また、例えば、２．０以下となるように活性水素化合物と原料イソシアネートとを配合してもよい。

[0115] 〔イソシアネート誘導体の組成〕

化合物（α）から誘導される部分の量は、イソシアネート誘導体（Ｂ）に対して、１０重量％以上、２０重量％以上、３０重量％以上、４０重量％以上、５０重量％以上、６０重量％以上、又は７０重量％以上であってよい。

単量体（α）から誘導される部分の量は、イソシアネート誘導体（Ｂ）に対して、７５重量％以下、６５重量％以下、５５重量％以下、４５重量％以下、３５重量％以下、２５重量％以下、又は１５重量％以下であってよい。

[0116] 炭化水素アルコール（α１）から誘導される部分の量は、活性水素化合物から誘導される部分に対して、１０重量％以上、２０重量％以上、３０重量％以上、４０重量％以上、５０重量％以上、６０重量％以上、又は７０重量％以上であってよい。

炭化水素アルコール（α１）から誘導される部分の量は、活性水素化合物から誘導される部分に対して、７５重量％以下、６５重量％以下、５５重量％以下、４５重量％以下、３５重量％以下、２５重量％以下、又は１５重量％以下であってよい。

[0117] 糖アルコール／ヒドロキシ酸修飾体（α２）から誘導される部分の量は、活性水素化合物から誘導される部分に対して、１０重量％以上、２０重量％以上、３０重量％以上、４０重量％以上、５０重量％以上、６０重量％以上、又は７０重量％以上であってよい。

糖アルコール／ヒドロキシ酸修飾体から誘導される部分の量は、活性水素化合物から誘導される部分に対して、７５重量％以下、６５重量％以下、５５重量％以下、４５重量％以下、３５重量％以下、２５重量％以下、又は１５重量％以下であってよい。

[0118] カチオン性活性水素化合物（α３）から誘導される部分の量は、活性水素化合物から誘導される部分に対して、１０重量％以上、２０重量％以上、３０重量％以上、４０重量％以上、５０重量％以上、６０重量％以上、又は７０重量％以上であってよい。

カチオン性活性水素化合物（α３）から誘導される部分の量は、活性水素化合物から誘導される部分に対して、７５重量％以下、６５重量％以下、５

５重量％以下、４５重量％以下、３５重量％以下、２５重量％以下、又は１５重量％以下であってよい。

[0119] その他活性水素含有化合物（α４）から誘導される部分の量は、その他活性水素含有化合物（α４）から誘導される部分に対して、１０重量％以上、２０重量％以上、３０重量％以上、４０重量％以上、５０重量％以上、６０重量％以上、又は７０重量％以上であってよい。

その他活性水素含有化合物（α４）から誘導される部分の量は、活性水素化合物から誘導される部分に対して、７５重量％以下、６５重量％以下、５５重量％以下、４５重量％以下、３５重量％以下、２５重量％以下、又は１５重量％以下であってよい。

[0120] 原料イソシアネートから誘導される部分の量は、イソシアネート誘導体（Ｂ）に対して、１０重量％以上、２０重量％以上、３０重量％以上、４０重量％以上、５０重量％以上、６０重量％以上、又は７０重量％以上であってよい。

原料イソシアネートから誘導される部分の量は、イソシアネート誘導体（Ｂ）に対して、７５重量％以下、６５重量％以下、５５重量％以下、４５重量％以下、３５重量％以下、２５重量％以下、又は１５重量％以下であってよい。

[0121]〔イソシアネート誘導体（Ｂ）の量〕

イソシアネート誘導体（Ｂ）の量は、非フッ素共重合体（Ａ）１００重量部あたり０．１重量部以上、１重量部以上、３重量部以上、５重量部以上、１０重量部以上、１５重量部以上、又は２０重量部以上であってよい。イソシアネート誘導体（Ｂ）の量は、非フッ素共重合体（Ａ）１００重量部に対して、５０重量部以下、４０重量部以下、３０重量部以下、２０重量部以下、１０重量部以下、又は５重量部以下であってよい。

[0122]〔シリコーン〕

本開示における撥水剤組成物は、疎水性単量体（ａ１）とは別に、シリコーンを含むことが好ましい。シリコーンを含むことで、撥水性、及び耐スリ

ップ性を良好に兼ね備え得る。

[0123] シリコーンは、式：

$(R^{53})_3Si-O-[-Si(R^{51})_2-O-]_a-[-Si(R^{51})_2-O-]_b-Si(R^{53})_3$ （Ｓ１）

［式中、Ｒ^{51}のそれぞれは、独立に、水素原子、炭素数１～４０のアルキル基、炭素数６～４０のアリール基又は炭素数１～４０のアルコキシ基を表し、

Ｒ^{53}のそれぞれは、独立に、水素原子、炭素数１～４０のアルキル基、炭素数６～４０のアリール基、炭素数１～４０のアルコキシ基又は炭素数１～４０の飽和の炭化水素基を表し、

ａは０以上の整数を表し、ｂは１以上の整数を表し、（ａ＋ｂ）は５～２００である。］

で示される重合体であってよい。

[0124] Ｒ^{51}及びＲ^{53}において、炭素数１～４０のアルキル基及び炭素数６～４０のアリール基は、非置換であってよく、あるいは置換されていてもよい。

Ｒ^{51}及びＲ^{53}の具体例は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基；フェニル基、トリル基、ナフチル基、又はこれらの基に結合する水素原子の一部又は全部がハロゲン原子、アミノ基、シアノ基等で置換された基等が挙げられる。Ｒ^{51}及びＲ^{53}は、メチル基又はエチル基であることが好ましい。

Ｒ^{51}及びＲ^{53}において、炭素数１～４０のアルコキシ基は、直鎖状であっても分岐状であってもよい。炭素数１～４０のアルコキシ基の例は、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基である。

[0125] シリコーンは、長鎖炭化水素基を少なくとも１つ有してよい。例えば、式（Ｓ１）におけるＲ^{51}の少なくとも１つ、Ｒ^{53}の少なくとも１つ、又はＲ^{51}及びＲ^{53}のそれぞれの少なくとも１つが長鎖炭化水素基であってよく、Ｒ^{51}の少なくとも１つ（例えば１つ）が長鎖炭化水素基であってよい。ここで、

長鎖炭化水素基は、６以上、１０以上、１５以上、又は２０以上、好ましくは１０以上又は２３以上の飽和の炭化水素基であってよい。ここで、炭化水素基は、直鎖又は分岐であってよく、アルキル基であることが好ましい。炭化水素基の具体例は、ヘキシル基（炭素数６）、オクチル基（炭素数８）、ラウリル基（炭素数１２）、ミリスチル基（炭素数１４）、ステアリル基（炭素数１８）、ベヘニル基（炭素数２２）、トリコシル基（炭素数２３）、リグノセリル基（テトラコシル基、炭素数２４）、セロチル基（ヘキサコシル基、炭素数２６）、モンチル基（オクタコシル基、炭素数２８）、メリシル基（トリアコンタン基、炭素数３０）、ドトリアコンタン基（炭素数３２）である。

[0126] 工業的に製造し易く、入手が容易であるという点で、長鎖炭化水素基であるR^{51}及びR^{53}以外のR^{51}及びR^{53}は水素原子又はメチル基であることが好ましく、メチル基であることがより好ましい。

[0127] ａは０以上の整数である。工業的に製造しやすく、入手が容易であるという点で、ａは、４０以下、３０以下、２０以下であってよく、３０以下であることが好ましい。

[0128] ａとｂの合計は５～２００である。工業的に製造しやすく、入手が容易であり、取り扱いが容易であるという点で、ａとｂの合計は、１０～１００であることが好ましく、４０～６０であることがより好ましい。ａは、０～１５０、例えば１～１００であってよい。ｂの下限は、１又は２又は３であってよく、ｂの上限は、１５０、１０又は５であってよい。

[0129] ａ又はｂが２以上である場合に、複数で存在するR^{51}及びR^{52}のそれぞれは、同一であってもあるいは異なっていてもよい。

[0130] R^{51}とR^{53}基（例えば下記式（Ｓ２）で表される場合R^{51}とR^{52}基とR^{53}基）の合計の５０モル％以上がメチル基であることが好ましい。

[0131] ａ又はｂによって括られる繰り返し単位の存在順序は、化学式で表示した存在順序に限定されず、任意である。すなわち、シリコーンは、ランダム重合体であっても、あるいはブロック重合体であってもよい。

[0132] 例えば、シリコーンは、式：

$(R^{53})_3Si-O-[-Si(R^{51})_2-O-]_a-[-Si(R^{51})(R^{52})-O-]_b-Si(R^{53})_3$ （Ｓ２）

［式中、Ｒ^{51}のそれぞれは、独立に、水素原子、炭素数１～４０のアルキル基、炭素数６～４０のアリール基、炭素数１～４０のアルコキシ基、又は長鎖炭化水素基を表し、

Ｒ^{52}のそれぞれは、独立に、長鎖炭化水素基を表し、

Ｒ^{53}のそれぞれは、独立に、水素原子、炭素数１～４０のアルキル基、炭素数６～４０のアリール基、炭素数１～４０のアルコキシ基、又は長鎖炭化水素基を表し、

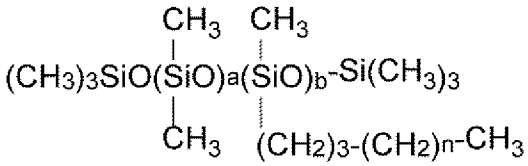
ａは０以上の整数を表し、ｂは１以上の整数を表し、（ａ＋ｂ）は５～２００である。］

で示される重合体であってよい。

式（Ｓ２）において、Ｒ^{51}及びＲ^{53}は、炭素数３～４０のアルキル基又は炭素数６～４０の不飽和炭化水素基（例えば芳香族環を有する炭化水素基）を有していてもよいが、これら基を有しないことが好ましい。

[0133] シリコーンの例は、次のとおりである。

[化6]



［式中、ａは０～１５０の整数を表し、

ｂは１～１５０の整数を表し、

（ａ＋ｂ）は５～２００であり、

ｎは１～３６（好ましくはｎは長鎖炭化水素基）の整数である。］

[0134] シリコーンは、従来公知の方法により合成することができる。シリコーンは、例えば、ＳｉＨ基を有するシリコーンに、α－オレフィンをヒドロシリル化反応させることにより得ることができる。

[0135] ＳｉＨ基を有するシリコーンとしては、例えば、重合度が１０～２００で

あるメチルハイドロジェンシリコーン、又は、ジメチルシロキサンとメチルハイドロジェンシロキサンとの共重合体等が挙げられる。これらの中でも、工業的に製造しやすく、入手が容易であるという点で、メチルハイドロジェンシリコーンが好ましい。ハイドロジェンシリコーン（例えばメチルハイドロジェンシリコーン）とはポリジオルガノシロキサンの側鎖の一部が水素に置換され、水素原子がケイ素原子に直結したものである。ハイドロジェンシリコーンの使用にあたっては、反応性を向上させるために触媒を使用しても良い。例えば亜鉛、錫、マンガン、コバルト、鉄及びアミン系の触媒を使用することができる。これらの触媒としては有機酸金属塩が好ましく、有機酸としては脂肪酸が好ましい。取り扱い性に優れる観点からはステアリン酸亜鉛等を使用することができる。触媒はメチルハイドロジェンシリコーンに対し１０～４０％使用すると効果を発揮しやすくなるので好ましい。アミノ変性、エポキシ変性シリコーン、カルボキシ変性シリコーン及びメチルハイドロジェンシリコーンは二種以上が混合されていても良い。いずれも反応基を有するシリコーンであり、造膜性を有するシリコーンであることが好ましい。造膜性とは、該シリコーンを各々エマルジョン状態で繊維表面に付着させた後、オイル状やゲル状ではなく、固体状の膜を形成することをいう。

[0136] α－オレフィンは、シリコーンにおいて、長鎖炭化水素基の由来となる化合物である。α－オレフィンの具体例は、１－トリコセン、１－テトラコセン、１－ヘキサコセン、１－オクタコセン、１－トリアコンテン、１－ドトリアコンテンである。

ヒドロシリル化反応は、必要に応じて触媒の存在下、上記ＳｉＨ基を有するシリコーンに、α－オレフィンを段階的に或いは一度に反応させることにより行ってもよい。

[0137] ヒドロシリル化反応に用いられるＳｉＨ基を有するシリコーン及びα－オレフィンの使用量はそれぞれ、ＳｉＨ基を有するシリコーンのＳｉＨ基当量、又は数平均分子量等に応じて適宜選択され得る。

[0138] ヒドロシリル化反応に用いられる触媒としては、例えば、白金、パラジウ

ム等の化合物が挙げられ、中でも白金化合物が好ましい。白金化合物としては、例えば、塩化白金（ＩＶ）等が挙げられる。

[0139] ヒドロシリル化反応の反応条件は、特に制限はなく、適宜調整することができる。反応温度は、例えば１０～２００℃、好ましくは５０～１５０℃である。反応時間は、例えば、反応温度が５０～１５０℃のとき、３～１２時間とすることができる。

ヒドロシリル化反応は、不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。不活性ガスとしては、例えば、窒素、アルゴン等が挙げられる。無溶媒下でも反応は進行するが、溶媒を使用してもよい。溶媒としては、例えば、ジオキサン、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、酢酸ブチル等が挙げられる。

[0140] （反応性シリコーン）

シリコーンは反応性シリコーンを含んでいてよい。反応性シリコーンには、側鎖、片末端、両末端、又は側鎖及び両末端において、反応基を有するポリシロキサンが挙げられるが、耐滑脱性に優れると同時に撥水性に優れる観点から、側鎖及び／又は両末端に反応基を有するポリシロキサンであってもよい。反応性シリコーンとしては、分子内に反応基を有するものであれば、特に限定されないが、たとえば、アミノ変性シリコーン、エポキシ変性シリコーン、カルボキシ変性シリコーン、ハイドロジェン変成シリコーン等が挙げられる。反応性シリコーンは上述の式（Ｓ１）又は式（Ｓ２）における一以上の置換基が反応基に置換されたものであってよい。

[0141] アミノ変性シリコーンとしては、ケイ素原子に直結した有機基に、アミノ基が結合した構造を有するものがあげられる。有機基はアルキレン基、２価の芳香族基いずれであってもよい。アルキレン基としては炭素数２以上のものが好ましい。２価の芳香族基としては炭素数６以上のものが好ましい。アミノ基としては、１級アミノ基、２級アミノ基、３級アミノ基いずれであってもよい。アミノ基が結合した有機基としては以下のものが例示される。２－アミノエチル基、Ｎ－メチル－２－アミノエチル基、Ｎ，Ｎ－ジメチル－

２－アミノエチル基、Ｎ－エチル－２－アミノエチル基、Ｎ，Ｎ－ジエチル－２－アミノエチル基、Ｎ，Ｎ－メチルエチル－２－アミノエチル基、３－アミノプロピル基、Ｎ－メチル－３－アミノプロピル基、Ｎ，Ｎ－ジメチル－３－アミノプロピル基、Ｎ－エチル－３－アノプロピル基、Ｎ，Ｎ－ジエチル－３－アミノプロピル基、Ｎ，Ｎ－メチルエチル－３－アミノプロピル基。これらの官能基はポリシロキサンの側鎖にあっても、末端にあってもよい。

[0142] エポキシ変性シリコーンとしてはケイ素原子に直結した有機基に、エポキシ基が結合した構造を有するものが挙げられる。有機基はアルキレン基、２価の芳香族基いずれであってもよい。このようなかたちとしては前記有機基との間でグリシジルエーテルのかたちで結合するのが通常である。このような官能基としては３－グリシドキシプロピル基、２－グリシドキシエチル基が例示される。これらの官能基はポリシロキサンの側鎖にあっても、末端にあってもよい。

[0143] カルボキシ変性シリコーンとしてはケイ素原子に直結した有機基にカルボキシ基が結合した構造を有するものが挙げられる。有機基はアルキレン基、２価の芳香族基いずれであってもよい。アルキレン基としては炭素数２以上のものが好ましい。２価の芳香族基としては炭素数６以上のものが好ましい。このような官能基としては３－カルボキシプロピル基、２－カルボキシエチル基が例示される。これらの官能基はポリシロキサンの側鎖にあっても、末端にあってもよい。

[0144] （シリコーンレジン）

シリコーンはシリコーンレジンを含んでいてよい。シリコーンレジンは、$R_3SiO_{1/2}$単位（Ｍ単位）、$RSiO_{3/2}$単位（Ｔ単位）及び$SiO_{4/2}$単位（Ｑ単位）から選ばれる少なくとも１種からなるシリコーンレジンであり、Ｒは直鎖又は分岐の炭素数１～１８の一価アルキル基である、またＭ単位のみ及びＱ単位のみからなるシリコーンレジンを除く）。シリコーンレジン（Ｂ）は、$R_2SiO_{2/2}$単位（Ｄ単位）を含まない方が、本願効果を発揮す

る観点から、好ましい。

[0145] シリコーンレジンは、ゾルの状態であると好ましい。Ｒを例示すると、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、オクチル基、２－エチルヘキシル基、デシル基、セチル基、ステアリル基等が挙げられるが、シリコーンレジン（Ｂ）がゾルの状態である場合における安定性、原料の入手のし易さ及び価格面から、Ｒはメチル基であることが好ましく、特に全てのＲの９０％以上がメチル基であることが好ましい。なお、Ｒは異なる種類の基を併用してもよい。

[0146] シリコーンレジンに$R_2SiO_{2/2}$単位（Ｄ単位）を含むと、撥水剤組成物の低滑脱性が損なわれ得る。また、Ｑ単位のみからなるシリコーンレジンは撥水剤組成物としての撥水性能を阻害し得る。

[0147] シリコーンレジンの構造は、（ｉ）Ｍ単位とＱ単位、（ｉｉ）Ｍ単位とＴ単位とＱ単位、（ｉｉｉ）Ｍ単位とＴ単位、（ｉｖ）Ｔ単位とＱ単位、（ｖ）Ｔ単位のみからなるシリコーンレジンが例示され、好ましくは、（ｉ）Ｍ単位とＱ単位からなるシリコーンレジン及び（ｖ）Ｔ単位のみからなるシリコーンレジンであってよい。（ｉ）Ｍ単位とＱ単位からなるシリコーンレジンのＭ単位とＱ単位のモル比率（Ｍ／Ｑ）は、Ｍ／Ｑ＝０．６～１．３であることが好ましく、Ｍ／Ｑ＝０．８～１．１であることがより好ましい。なお、これらのシリコーンレジンは２種以上を併用してもよい。

[0148] また、シリコーンレジン（Ｂ）はケイ素原子に結合した水酸基を含む構成単位を含有することができる。具体的には、（ＨＯ）$RSiO_{2/2}$単位や、$(HO)_2RSiO_{1/2}$単位、（ＨＯ）$SiO_{3/2}$単位、$(HO)_2SiO_{2/2}$単位、$(HO)_3SiO_{1/2}$単位が挙げられ、水酸基の一部がＲＯ基で表されるアルコキシ基であってもよい。

[0149] シリコーンレジンを含むゾルは、特許３８５２９２１に記載のように、オルガノジシロキサンとテトラアルコキシシラン及びその部分加水分解縮合物を、界面活性剤を含む水中で均一分散及び重合を行う製造方法や、以下に示すシラン化合物を水中で加水分解させる製造方法で得ることができる。

[0150] シラン化合物を水中で加水分解させる製造方法について詳述する。製造するための原料として、加水分解性基の種類がクロル或いはアルコキシであり、加水分解性基を１個、３個又は４個含有し、上記条件を満たすアルキル基を有するシラン化合物であれば如何なるものでも使用可能である。具体的には、テトラクロルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリクロルシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリクロルシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリクロルシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリクロルシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、ブチルトリクロルシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、イソブチルトリクロルシラン、イソブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリクロルシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、２－エチルヘキシルトリクロルシラン、２－エチルヘキシルトリメトキシシラン、２－エチルヘキシルトリエトキシシラン、デシルトリクロルシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、セチルトリクロルシラン、セチルトリメトキシシラン、セチルトリエトキシシラン、ステアリルトリクロルシラン、ステアリルトリメトキシシラン、ステアリルトリエトキシシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルイソプロポキシシラン、ジメチルエチルクロルシラン、ジメチルエチルメトキシシラン、ジメチルエチルエトキシシラン、ジメチルプロピルクロルシラン、ジメチルプロピルメトキシシラン、ジメチルプロピルエトキシシラン、ジメチルイソプロピルクロルシラン、ジメチルイソプロピルメトキシシラン、ジメチルイソプロピルエトキシシラン、ジメチルヘキシルクロルシラン、ジメチルヘキシルメトキシシラン、ジメチルヘキシルエトキシシラン、ジメチルデシルクロルシラン、ジメチルデシルメトキシシラン、ジメチルデ

シルエトキシシラン、ジメチルセチルクロルシラン、ジメチルセチルメトキシシラン、ジメチルセチルエトキシシラン、ジメチルステアリルクロルシラン、ジメチルステアリルメトキシシラン、ジメチルステアリルエトキシシラン、及びこれらの部分加水分解物等が使用可能なシラン化合物として挙げられるが、使用可能なシラン化合物はこれに限定されるものではない。操作性、副生物の留去のし易さ、及び原料の入手の容易さから、メトキシシラン或いはエトキシシランを使用するのがより好ましい。これらのシラン化合物の１種または２種以上の混合物を使用してもよい。

[0151] シラン化合物を水中で加水分解させる方法としては通常知られる一般的な方法を用いることができる。即ち、水中にシラン化合物を滴下しながら加水分解反応を行う方法や、水とシラン化合物を一括で混合してその後に加水分解反応を行う方法である。

加水分解反応を実施するに際し、加水分解触媒を使用してもよい。加水分解触媒としては従来公知の触媒を使用することができ、酸性又はアルカリ性のものを使用するのがよい。酸性触媒の場合はハロゲン化水素、カルボン酸、スルホン酸、酸性或いは弱酸性の無機塩、イオン交換樹脂等の固体酸が好ましい。アルカリ性触媒の場合は水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム等のアルカリ金属塩、ナトリウムシラノレート、カリウムシラノレート等のアルカリ金属シラノレート、トリエチルアミン、ジエチルアミン、アニリン等のアミン類、アンモニア水等を用いることができる。触媒量は水溶液のｐＨが２～７および７～１２になるように添加量を調整することが好ましい。また反応終了後には必要に応じて、酸性又はアルカリ性触媒を中和する中和剤を添加してもよい。

[0152] 水溶液にはシラン化合物及び加水分解反応生成物を水中に分散させるために界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤には特に制限はないが、例えばアルキル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルリン酸塩等のアニオン系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフ

ェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル等のノニオン系界面活性剤、４級アンモニウム塩、アルキルアミン酢酸塩等のカチオン系界面活性剤、アルキルベタイン、アルキルイミダゾリン等の両性界面活性剤等が使用可能で、これらを単独又は２種以上を併用して使用することができる。また界面活性剤として酸性又はアルカリ性を示すものは、加水分解触媒としても使用することができる。界面活性剤を添加する際の添加量に特に制限はないが、シラン化合物１００重量部に対して１～５０重量部であることが好ましい。１重量部より少ないと界面活性剤を添加する効果が十分に得られず、５０重量部より多いと撥水剤の撥水性が損なわれる可能性がある。

[0153] 水とシラン化合物の混合物に、必要に応じて加水分解触媒及び界面活性剤を添加し、０～９０℃で１０分間～２４時間加水分解反応を行ってよい。その後に必要に応じて中和反応を行うことでシリコーンレジンを得ることができる。また加水分解反応により副生したアルコール類や中和塩等は減圧留去や濾過等で除去することができる。このシリコーンレジンには種々の添加剤を配合することができる。例えば目的に応じて防腐剤、増粘剤等を配合することができる。

[0154] （シリコーンの量）

シリコーンの量は、非フッ素共重合体（Ａ）１００重量部に対して、０．１重量部以上、１重量部以上、３重量部以上、５重量部以上、１０重量部以上、１５重量部以上、又は２０重量部以上であってよい。シリコーンの量は、非フッ素共重合体（Ａ）１００重量部に対して、５０重量部以下、４０重量部以下、３０重量部以下、２０重量部以下、１０重量部以下、又は５重量部以下であってよい。

[0155] 〔ワックス〕

本開示における撥水剤組成物は、疎水性単量体（ａ１）とは別に、ワックスを含むことが好ましい。ワックスを含むことで、撥水性、及び耐スリップ性を良好に兼ね備え得る。本開示における撥水剤組成物はシリコーン及びワックスの両方を含んでもよいし、シリコーン及びワックスのいずれか一方の

みを含んでもよい。

[0156] ワックスとしては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシャートロプシュワックス、ポリオレフィンワックス（ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等）、酸化ポリオレフィンワックス、動植物蝋、及び鉱物蝋等が挙げられる。パラフィンワックスが好ましい。ワックスを構成する化合物の具体例は、ノルマルアルカン（例えば、トリコサン、テトラコサン、ペンタコサン、ヘキサコサン、ヘプタコサン、オクタコサン、ノナコサン、トリアコンタン、ヘントリアコンタン、ドトリアコンタン、トリトリアコンタン、テトラトリアコンタン、ペンタトリアコンタン、ヘキサトリアコンタン）、ノルマルアルケン（例えば、１－エイコセン、１－ドコセン、１－トリコセン、１－テトラコセン、１－ペンタコセン、１－ヘキサコセン、１－ヘプタコセン、１－オクタコセン、ノナコサン、トリアコンタン、ヘントリアコンタン、ドトリアコンタン、トリトリアコンタン、テトラトリアコンタン、ペンタトリアコンタン、ヘキサトリアコンタン）である。ワックスを構成する化合物の炭素数は、２０～６０、例えば、２５～４５であることが好ましい。ワックスの分子量は、２００～２０００、例えば２５０～１５００、３００～１０００であってよい。これらは単独で用いてもよいし、又は二以上を併用してもよい。

[0157] ワックスの融点は、５０℃以上、５５℃以上、６０℃以上、６５℃以上、又は７０℃以上であってよく、好ましくは５５℃以上、より好ましくは６０℃以上である。ワックスの融点は、JIS K 2235-1991に準拠して測定される。

[0158] （ワックスの量）

ワックスの量は、非フッ素共重合体（Ａ）１００重量部に対して、０．１重量部以上、１重量部以上、３重量部以上、５重量部以上、１０重量部以上、１５重量部以上、又は２０重量部以上であってよい。ワックスの量は、非フッ素共重合体（Ａ）１００重量部に対して、５０重量部以下、４０重量部以下、３０重量部以下、２０重量部以下、１０重量部以下、５重量部以下であってよい。

[0159]〔無機粒子〕

本開示における撥水剤組成物は、無機粒子を含んでもよい。無機粒子を含むことで、撥水性、および耐スリップ性をより良好に付与し得る。無機粒子は、アルミニウム化合物（例えばアルミナ）、ケイ素化合物（例えばシリカ）、チタン化合物等であってよい。これらは単独で使用してもよく、また二以上を併用して使用してもよい。無機粒子は、親水性表面処理がなされていてもよく、又は疎水性表面処理がなされていてもよい。

[0160] 無機粒子の平均一次粒子径は、５ｎｍ以上、１０ｎｍ以上、１５ｎｍ以上、２０ｎｍ以上、２５ｎｍ以上、又は３０ｎｍ以上であってよい。無機粒子の平均一次粒子径は、６００ｎｍ以下、４００ｎｍ以下、２００ｎｍ以下、１００ｎｍ以下、４０ｎｍ以下、３７．５ｎｍ以下、３５ｎｍ以下、３２．５ｎｍ以下、３０ｎｍ以下、２７．５ｎｍ以下、２５ｎｍ以下、又は２２．５ｎｍ以下であってよく、好ましくは４０ｎｍ以下である。上記範囲にあることで、撥水性、及び耐スリップ性を良好に兼ね備え得る。平均一次粒子径は顕微鏡（走査型電子顕微鏡又は透過型電子顕微鏡）で測定することができる。具体的には、顕微鏡により生地の任意の位置を任意の倍率により上方から観察する。次に、粒子形状が球状の場合には、その直径、非球状の場合には、最長径と最短径の平均値を粒子径（粒径）と見なすこととする。視野内に存在する全ての粒子の粒径を測定し、視野を移動して再度粒径を測定することを繰り返すことで、粒径を１０点以上測定し、その平均値を平均一次粒子径とする。

[0161]（無機粒子の量）

無機粒子の量は、非フッ素共重合体（Ａ）１００重量部に対して、０．１重量部以上、１重量部以上、３重量部以上、５重量部以上、１０重量部以上、１５重量部以上、又は２０重量部以上であってよい。無機粒子の量は、非フッ素共重合体（Ａ）１００重量部に対して、５０重量部以下、４０重量部以下、３０重量部以下、２０重量部以下、１０重量部以下、５重量部以下であってよい。

[0162] 〔液状媒体〕

撥水剤組成物は液状媒体を含んでもよい。液状媒体は水、有機溶媒、又は水と有機溶媒との混合物である。好ましくは水と有機溶媒との混合物である。有機溶媒を含むことにより、撥水性、及び耐スリップ性を良好に兼ね備え得る。

[0163] 有機溶媒の例は、エステル（例えば、炭素数２～４０のエステル、具体的には、酢酸エチル、酢酸ブチル）、ケトン（例えば、炭素数２～４０のケトン、具体的には、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトン）、アルコール（例えば、炭素数１～４０のアルコール、具体的には、イソプロピルアルコール）、芳香族系溶剤（例えば、トルエン及びキシレン）、石油系溶剤（例えば、炭素数５～１０のアルカン、具体的には、ナフサ、灯油）である。有機溶媒は水溶性有機溶媒であることが好ましい。水溶性有機溶媒は少なくとも一のヒドロキシ基を有している化合物（例えば、アルコール、グリコール系溶媒等の多価アルコール、多価アルコールのエーテル体（例えばモノエーテル体）等）を含んでいてもよい。これらは単独で用いてもよいし、又は二以上を併用してもよい。

[0164] （液状媒体の量）

液状媒体の量は、撥水剤組成物に対して、４０重量％以上、５０重量％以上、６０重量％以上、７０重量％以上、８０重量％以上、９０重量％以上、９５重量％以上、又は９７重量％以上であってよい。液状媒体の量は、撥水剤組成物に対して、９９．９重量％以下、９９重量％以下、９５重量％以下、９０重量％以下、８０重量％以下、７０重量％以下、６０重量％以下、又は５０重量％以下であってよい。

[0165] 有機溶媒の量は、撥水剤組成物に対して、０．５重量％以上、１重量％以上、２重量％以上、３重量％以上、５重量％以上、７．５重量％以上、１０重量％以上、１２．５重量％以上、１５重量％以上、又は２０重量％以上であってよい。有機溶媒の量は、撥水剤組成物に対して、７５重量％以下、５０重量％以下、４０重量％以下、３０重量％以下、２５重量％以下、２０重

量％以下、１５重量％以下、１０重量％以下、又は５重量％以下であってよい。

[0166] 有機溶媒の量は、液状媒体に対して、１重量％以上、３重量％以上、５重量％以上、１０重量％以上、２０重量％以上、３０重量％以上、又は４０重量％以上であってよい。有機溶媒の量は、液状媒体に対して、５５重量％以下、４５重量％以下、３５重量％以下、２５重量％以下、１５重量％以下、１２．５重量％以下、７．５重量％以下、又は５．０重量％以下であってよい。

[0167] 有機溶媒の量は、非フッ素共重合体（Ａ）１００重量部に対して、１重量部以上、３重量部以上、５重量部以上、１０重量部以上、２０重量部以上、３０重量部以上、４０重量部以上、又は５０重量部以上であってよい。有機溶媒の量は、非フッ素共重合体（Ａ）１００重量部に対して、２００重量部以下、１７５重量部以下、１５０重量部以下、１２５重量部以下、１００重量部以下、８０重量部以下、６０重量部以下、４０重量部以下、２０重量部以下、又は１０重量部以下であってよい。

[0168] 有機溶媒の量は、水１００重量部に対して、０．５重量部以上、１重量部以上、１．５重量部以上、３重量部以上、５重量部以上、１０重量部以上、１５重量部以上、２０重量部以上、３０重量部以上、又は４０重量部以上であってよい。有機溶媒の量は、水１００重量部に対して、１００重量部以下、７５重量部以下、５０重量部以下、２５重量部以下、１０重量部以下、又は５重量部以下であってよい。

[0169] 〔分散剤〕

撥水剤組成物は、非フッ素共重合体（Ａ）の分散性を高めるために分散剤を含んでいてよい。分散剤は高分子分散剤であってよく、好ましくは親水性高分子系分散剤である。分散剤としては、ポリビニルピロリドンやポリビニルアルコール、ポリグリセリン、ポリアクリル酸塩等を用いることができる。これらは単独で用いてもよいし、又は二以上を併用してもよい。

[0170] （分散剤の量）

分散剤の量は、非フッ素共重合体（Ａ）１００重量部に対して、０．１重量部以上、１重量部以上、３重量部以上、５重量部以上、１０重量部以上、１５重量部以上、又は２０重量部以上であってよい。分散剤の量は、非フッ素共重合体（Ａ）１００重量部に対して、５０重量部以下、４０重量部以下、３０重量部以下、２０重量部以下、１０重量部以下、５重量部以下であってよい。

[0171] 〔界面活性剤〕

撥水剤組成物は、界面活性剤を含むことが好ましい。撥水剤組成物において、界面活性剤は、ノニオン性界面活性剤を含んでよい。界面活性剤を含むことにより、撥水性、及び耐スリップ性を良好に兼ね備え得る。さらに、界面活性剤は、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、及び両性界面活性剤から選択された一種以上の界面活性剤を含んでもよい。ノニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤の組み合わせを用いることが好ましい。

[0172] （ノニオン性界面活性剤）

ノニオン性界面活性剤の例としては、エーテル、エステル、エステルエーテル、アルカノールアミド、多価アルコール及びアミンオキシドが挙げられる。

[0173] エーテルの例は、オキシアルキレン基（好ましくは、ポリオキシエチレン基）を有する化合物である。

[0174] エステルの例は、アルコールと脂肪酸のエステルである。アルコールの例は、１～６価（特に２～５価）の炭素数１～５０（特に炭素数１０～３０）のアルコール（例えば、脂肪族アルコール）である。脂肪酸の例は、炭素数２～５０、特に炭素数５～３０の飽和又は不飽和の脂肪酸である。

[0175] エステルエーテルの例は、アルコールと脂肪酸のエステルに、アルキレンオキシド（特にエチレンオキシド）を付加した化合物である。アルコールの例は、１～６価（特に２～５価）の炭素数１～５０（特に炭素数３～３０）のアルコール（例えば、脂肪族アルコール）である。脂肪酸の例は、炭素数２～５０、特に炭素数５～３０の飽和又は不飽和の脂肪酸である。

[0176] アルカノールアミドの例は、脂肪酸とアルカノールアミンから形成されている。アルカノールアミドは、モノアルカノールアミド又はジアルカノールアミノであってよい。脂肪酸の例は、炭素数２～５０、特に炭素数５～３０の飽和又は不飽和の脂肪酸である。アルカノールアミンは、１～３のアミノ基及び１～５ヒドロキシル基を有する炭素数２～５０、特に５～３０のアルカノールであってよい。

[0177] 多価アルコールは、２～５価の炭素数１０～３０のアルコールであってよい。

アミンオキシドは、アミン（二級アミン又は好ましくは三級アミン）の酸化物（例えば炭素数５～５０）であってよい。

[0178] ノニオン性界面活性剤は、オキシアルキレン基（好ましくはポリオキシエチレン基）を有するノニオン性界面活性剤であることが好ましい。オキシアルキレン基におけるアルキレン基の炭素数は、２～１０であることが好ましい。ノニオン性界面活性剤の分子におけるオキシアルキレン基の数は、一般に、２～１００であることが好ましい。

ノニオン性界面活性剤は、エーテル、エステル、エステルエーテル、アルカノールアミド、多価アルコール及びアミンオキシドからなる群から選択されており、オキシアルキレン基を有するノニオン性界面活性剤であることが好ましい。

[0179] ノニオン性界面活性剤は、直鎖状及び／又は分岐状の脂肪族（飽和及び／又は不飽和）基のアルキレンオキシド付加物、直鎖状及び／又は分岐状脂肪酸（飽和及び／又は不飽和）のポリアルキレングリコールエステル、ポリオキシエチレン（POE）／ポリオキシプロピレン（POP）共重合体（ランダム共重合体又はブロック共重合体）、アセチレングリコールのアルキレンオキシド付加物等であってよい。これらの中で、アルキレンオキシド付加部分及びポリアルキレングリコール部分の構造がポリオキシエチレン（POE）又はポリオキシプロピレン（POP）又はPOE/POP共重合体（ランダム共重合体であってもブロック共重合体であってよい）であるものが好ましい。

また、ノニオン性界面活性剤は、環境上の問題（生分解性、環境ホルモン等）から芳香族基を含まない構造が好ましい。

[0180] ノニオン性界面活性剤は、式：

$$R^1O-(CH_2CH_2O)_p-(R^2O)_q-R^3$$

[式中、R^1は炭素数１～２２のアルキル基又は炭素数２～２２のアルケニル基又はアシル基であり、

R^2のそれぞれは、独立的に同一又は異なって、炭素数３以上（例えば、３～１０）のアルキレン基であり、

R^3は水素原子、炭素数１～２２のアルキル基又は炭素数２～２２のアルケニル基であり、

ｐは２以上の数であり、

ｑは0又は１以上の数である。]

で示される化合物であってよい。

[0181] R^1は、炭素数８～２０、特に１０～１８であることが好ましい。R^1の好ましい具体例としては、ラウリル基、トリデシル基、オレイル基が挙げられる。

R^2の例は、プロピレン基、ブチレン基である。

ノニオン性界面活性剤において、ｐは３以上の数（例えば、５～２００）であってよい。ｑは、２以上の数（例えば５～２００）であってよい。すなわち、$-(R^2O)_q-$がポリオキシアルキレン鎖を形成してもよい。

ノニオン性界面活性剤は、中央に親水性のポリオキシエチレン鎖と疎水性のオキシアルキレン鎖（特に、ポリオキシアルキレン鎖）を含有したポリオキシエチレンアルキレンアルキルエーテルであってよい。疎水性のオキシアルキレン鎖としては、オキシプロピレン鎖、オキシブチレン鎖、スチレン鎖等が挙げられるが、中でも、オキシプロピレン鎖が好ましい。

[0182] ノニオン性界面活性剤の具体例には、エチレンオキシドとヘキシルフェノール、イソオクタチルフェノール、ヘキサデカノール、オレイン酸、アルカン（$C_{12}-C_{16}$）チオール、ソルビタンモノ脂肪酸（C_7-C_{19}）又はアル

キル（C_{12}－C_{18}）アミン等との縮合生成物が包含される。

[0183] ポリオキシエチレンブロックの割合がノニオン性界面活性剤（コポリマー）の分子量に対して５～８０重量%、例えば３０～７５重量%、特に４０～７０重量%であることができる。

ノニオン性界面活性剤の平均分子量は、一般に３００～５,０００、例えば、５００～３,０００である。

ノニオン界面活性剤は、ＨＬＢ（親水性疎水性バランス）が１５未満（特に５以下）である化合物とＨＬＢが１５以上である化合物の混合物であってよい。ＨＬＢが１５未満である化合物の例は、ソルビタン脂肪酸エステルである。ＨＬＢが１５以上である化合物の例はポリオキシエチレンアルキルエーテルである。ＨＬＢ１５未満の化合物とＨＬＢ１５以上の化合物の重量比は、９０：１０～２０：８０、例えば８５：１５～５５：４５であってよい。

ノニオン性界面活性剤は、一種単独であってよく、あるいは二種以上の混合物であってもよい。

[0184] （カチオン性界面活性剤）

カチオン性界面活性剤は、アミド基を有しない化合物であることが好ましい。

[0185] カチオン性界面活性剤は、アミン塩、４級アンモニウム塩、オキシエチレン付加型アンモニウム塩であってよい。カチオン性界面活性剤の具体例としては、特に限定されないが、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリン等のアミン塩型界面活性剤、アルキルトリメチルアンモニム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウム等の４級アンモニウム塩型界面活性剤等が挙げられる。

[0186] カチオン性界面活性剤の好ましい例は、

$R^{21}-N^{+}(-R^{22})(-R^{23})(-R^{24})\ X^{-}$

［式中、R^{21}、R^{22}、R^{23}及びR^{24}は炭素数１～４０の炭化水素基、
Xはアニオン性基である。］
の化合物である。

R^{21}、R^{22}、R^{23}及び-R^{24}の具体例は、アルキル基（例えば、メチル基、ブチル基、ステアリル基、パルミチル基）である。Xの具体例は、ハロゲン（例えば、塩素）、酸（例えば、塩酸、酢酸）である。

カチオン性界面活性剤は、モノアルキルトリメチルアンモニウム塩（アルキルの炭素数４～４０）であることが特に好ましい。

[0187] カチオン性界面活性剤は、アンモニウム塩であることが好ましい。カチオン性界面活性剤は、式：

$$R^1_p - N^+R^2_qX^-$$

［式中、R^1はC12以上（例えばC_{12}～C_{50}）の直鎖状及び／又は分岐状の脂肪族（飽和及び／又は不飽和）基、
R^2はH又はC1～4のアルキル基、ベンジル基、ポリオキシエチレン基（オキシエチレン基の数例えば１（特に２、特別には３）～５０）
（CH_3、C_2H_5が特に好ましい）、
Xはハロゲン原子（例えば、）、C_1～C_4の脂肪酸塩基、
pは1又は2、qは2又は3で、p+q=4である。］
で示されるアンモニウム塩であってよい。R^1の炭素数は、１２～５０、例えば１２～３０であってよい。

[0188] カチオン性界面活性剤の具体例には、ドデシルトリメチルアンモニウムアセテート、トリメチルテトラデシルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルオクタデシルアンモニウムクロライド、（ドデシルメチルベンジル）トリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルドデシルジメチルアンモニウムクロライド、メチルドデシルジ（ヒドロポリオキシエチレン）アンモニウムクロライド、ベンジルドデシルジ（ヒドロポリオキシエチレン）アンモニウムクロライド、Ｎ－［２－（ジエチルアミノ）エチル］オレアミド塩酸塩が包含される。

[0189] アニオン性界面活性剤の例としては、アルキルエーテル硫酸塩、アルキル硫酸塩、アルケニルエーテル硫酸塩、アルケニル硫酸塩、オレフィンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、飽和又は不飽和脂肪酸塩、アルキル又はアルケニルエーテルカルボン酸塩、α－スルホン脂肪酸塩、Ｎ－アシルアミノ酸型界面活性剤、リン酸モノ又はジエステル型界面活性剤、及びスルホコハク酸エステルが挙げられる。

[0190] 両性界面活性剤の例としては、アラニン類、イミダゾリニウムベタイン類、アミドベタイン類、酢酸ベタイン等が挙げられ、具体的には、ラウリルベタイン、ステアリルベタイン、ラウリ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、ラウリ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等が挙げられる。

[0191] 界面活性剤はノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、及び両性界面活性剤のそれぞれが一種又は２以上の組み合わせであってよい。

[0192]（界面活性剤の量）

界面活性剤の量は、非フッ素共重合体（Ａ）１００重量部に対して、０．１重量部以上、１重量部以上、３重量部以上、５重量部以上、１０重量部以上、１５重量部以上、又は２０重量部以上であってよい。界面活性剤の量は、非フッ素共重合体（Ａ）１００重量部に対して、５０重量部以下、４０重量部以下、３０重量部以下、２０重量部以下、１０重量部以下、５重量部以下であってよい。

カチオン性界面活性剤の量は、界面活性剤の全量に対して、５重量％以上、好ましくは１０重量％以上、より好ましくは２０重量％以上であってよい。ノニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤の重量比は、好ましくは９５：５～２０：８０、より好ましくは８５：１５～４０：６０である。

カチオン性界面活性剤の量は、撥水性樹脂１００重量部に対して、０．０５～１０重量部、例えば、０．１～８重量部であってよい。界面活性剤の合計量は、撥水性樹脂１００重量部に対して、０．１～２０重量部、例えば、０．２～１０重量部であってよい。

[0193] 〔硬化剤〕

撥水剤組成物は、硬化剤（活性水素反応性化合物又は活性水素含有化合物）を含んでよい。重合して非フッ素共重合体（Ａ）を得た後に、撥水剤組成物に硬化剤を加えてもよい。

[0194] 撥水剤組成物における硬化剤（架橋剤）は非フッ素共重合体（Ａ）を良好に硬化させ得る。硬化剤は、非フッ素共重合体（Ａ）の有する活性水素又は活性水素反応性基と反応する活性水素反応性化合物又は活性水素含有化合物であってよい。活性水素反応性化合物の例は、ポリイソシアネート化合物、エポキシ化合物、クロロメチル基含有化合物、カルボキシル基含有化合物及びヒドラジド化合物である。活性水素含有化合物の例は、ヒドロキシル基含有化合物、アミノ基含有化合物及びカルボキシル基含有化合物、ケトン基含有化合物、ヒドラジド化合物及びメラミン化合物である。

[0195] 硬化剤はポリイソシアネート化合物であってよい。ポリイソシアネート化合物は、１分子中にイソシアネート基を２個以上有する化合物である。ポリイソシアネート化合物は、架橋剤として働く。ポリイソシアネート化合物の例は、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート及びこれらポリイソシアネートの誘導体等を挙げることができる。

[0196] 脂肪族ポリイソシアネートの例は、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、１，２－プロピレンジイソシアネート、１，２－ブチレンジイソシアネート、２，３－ブチレンジイソシアネート、１，３－ブチレンジイソシアネート、２，４，４－又は２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、２，６－ジイソシアナトメチルカプロエートの脂肪族ジイソシアネート、及びリジンエステルトリイソシアネート、１，４，８－トリイソシアナトオクタン、１，６，１１－トリイソシアナトウンデカン、１，８－ジイソシアナト－４－イソシアナトメチルオクタン、１，３，６－トリイソシアナトヘキサン、２，５，７－トリメチル－１，８－ジ

イソシアナト－５－イソシアナトメチルオクタン等の脂肪族トリイソシアネート等である。これらは単独で用いてもよいし、又は二以上を併用して用いてもよい。

[0197] 脂環族ポリイソシアネートの例は、脂環族ジイソシアネート及び脂環族トリイソシアネート等である。脂環族ポリイソシアネートの具体例は、１，３－シクロペンテンジイソシアネート、３－イソシアナトメチル－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（イソホロンジイソシアネート）、１，３，５－トリイソシアナトシクロヘキサンである。これらは単独で用いてもよいし、又は二以上を併用して用いてもよい。

[0198] 芳香脂肪族ポリイソシアネートの例は、芳香脂肪族ジイソシアネート及び芳香脂肪族トリイソシアネートである。芳香脂肪族ポリイソシアネートの具体例は、１，３－若しくは１，４－キシリレンジイソシアネート又はその混合物、１，３－又は１，４－ビス（１－イソシアナト－１－メチルエチル）ベンゼン（テトラメチルキシリレンジイソシアネート）若しくはその混合物、１，３，５－トリイソシアナトメチルベンゼンである。これらは単独で用いてもよいし、又は二以上を併用して用いてもよい。

[0199] 芳香族ポリイソシアネートの例は、芳香族ジイソシアネート、芳香族トリイソシアネート、芳香族テトライソシアネートである。芳香族ポリイソシアネートの具体例は、ｍ－フェニレンジイソシアネート、ｐ－フェニレンジイソシアネート、４，４’－ジフェニルジイソシアネート、１，５－ナフタレンジイソシアネート、２，４’－又は４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート若しくはその混合物、２，４－又は２，６－トリレンジイソシアネート若しくはその混合物、トリフェニルメタン－４，４’，４’’－トリイソシアネート、及び４，４’－ジフェニルメタン－２，２’，５，５’－テトライソシアネート等である。これらは単独で用いてもよいし、又は二以上を併用して用いてもよい。

[0200] ポリイソシアネートの誘導体は、例えば、上記したポリイソシアネート化合物のダイマー、トリマー、ビウレット、アロファネート、カルボジイミド

、ウレトジオン、ウレトイミン、イソシアヌレート、イミノオキサジアジンジオン等の各種誘導体を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、又は二以上を併用して用いてもよい。

[0201] これらポリイソシアネートは、一種又は二種以上を組合せて使用することができる。

ポリイソシアネート化合物として、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基をブロック剤でブロックした化合物であるブロック化ポリイソシアネート化合物(ブロックイソシアネート)を使用することが好ましい。水溶液中でも比較的安定であり、撥水剤組成物と同じ水溶液中でも使用可能である等の理由からブロック化ポリイソシアネート化合物を使用することが好ましい。

[0202] ブロック剤は、遊離のイソシアネート基を封鎖するものである。ブロック化ポリイソシアネート化合物は、例えば、１００℃以上、例えば１３０℃以上に加熱することにより、イソシアネート基が再生し、ヒドロキシル基と容易に反応することができる。ブロック剤の例は、フェノール系化合物、ラクタム系化合物、脂肪族アルコール系化合物、オキシム系化合物等である。ポリイソシアネート化合物は、単独で又は二種以上を組合せて使用することができる。

[0203] エポキシ化合物は、エポキシ基を有する化合物である。エポキシ化合物の例は、ポリオキシアルキレン基を有するエポキシ化合物、例えば、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル及びポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル；並びにソルビトールポリグリシジルエーテル等である。

クロロメチル基含有化合物はクロロメチル基を有する化合物である。クロロメチル基含有化合物の例は、クロロメチルポリスチレン等である。

カルボキシル基含有化合物はカルボキシル基を有する化合物である。カルボキシル基含有化合物の例は、(ポリ)アクリル酸、(ポリ)メタクリル酸等である。

[0204] ケトン基含有化合物の具体例としては、（ポリ）ジアセトンアクリルアミ

ド、ジアセトンアルコール等が挙げられる。

ヒドラジド化合物の具体例としては、ヒドラジン、カルボヒドラジド、アジピン酸ヒドラジド等が挙げられる。

メラミン化合物の具体例としては、メラミン樹脂、メチルエーテル化メラミン樹脂等が挙げられる。

[0205] （硬化剤の量）

硬化剤の量は、非フッ素共重合体（Ａ）１００重量部に対して、０．１重量部以上、１重量部以上、３重量部以上、５重量部以上、１０重量部以上、１５重量部以上、又は２０重量部以上であってよい。硬化剤の量は、非フッ素共重合体（Ａ）１００重量部に対して、５０重量部以下、４０重量部以下、３０重量部以下、２０重量部以下、１０重量部以下、５重量部以下であってよい。

[0206] 上記で挙げたシリコーン、ワックス、無機粒子、液状媒体、分散剤、界面活性剤、または硬化剤は、非フッ素共重合体（Ａ）を製造した後に加えてもよいし、上記で挙げたシリコーン、ワックス、無機粒子、液状媒体、分散剤、界面活性剤、または硬化剤の存在化で非フッ素共重合体（Ａ）の単量体を重合して非フッ素共重合体（Ａ）を製造してもよい。

[0207] 〔他の成分〕

撥水剤組成物は、上記成分以外の他の成分を含んでよい。非フッ素共重合体（Ａ）を製造した後に、他の成分を加えてもよい。他の成分の例としては、撥水及び／又は撥油剤、スリップ防止剤、帯電防止剤、防腐剤、紫外線吸収剤、抗菌剤、消臭剤、香料等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、又は二以上を併用して用いてもよい。前記の成分以外に、その他成分として、風合い調整剤、柔軟剤、抗菌剤、難燃剤、塗料定着剤、防シワ剤、乾燥速度調整剤、架橋剤、造膜助剤、相溶化剤、凍結防止剤、粘度調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、ｐＨ調整剤、防虫剤、消泡剤、縮み防止剤、洗濯じわ防止剤、形状保持剤、ドレープ性保持剤、アイロン性向上剤、増白剤、白化剤、布地柔軟化クレイ、ポリビニルピロリドン等の移染防止剤、高分子

分散剤、汚れ剥離剤、スカム分散剤、４，４－ビス（２－スルホスチリル）ビフェニルジナトリウム（チバスペシャルティケミカルズ製チノパールＣＢＳ－Ｘ）等の蛍光増白剤、染料固定剤、１，４－ビス（３－アミノプロピル）ピペラジン等の退色防止剤、染み抜き剤、繊維表面改質剤としてセルラーゼ、アミラーゼ、プロテアーゼ、リパーゼ、ケラチナーゼ等の酵素、抑泡剤、水分吸放出性等絹の風合い・機能を付与できるものとしてシルクプロテインパウダー、それらの表面改質物、乳化分散液があり、具体的にはＫ－５０、Ｋ－３０、Ｋ－１０、Ａ－７０５、Ｓ－７０２、Ｌ－７１０、ＦＰシリーズ（出光石油化学）、加水分解シルク液（上毛）、シルクゲンＧソルブルＳ（一丸ファルコス）、アルキレンテレフタレート及び／又はアルキレンイソフタレート単位とポリオキシアルキレン単位からなる非イオン性高分子化合物、例えば互応化学工業製ＦＲ６２７、クラリアントジャパン製ＳＲＣ－１等の汚染防止剤等を配合することができる。これらは単独で使用してもよく、また二以上を併用して使用してもよい。

[0208]（帯電防止剤）

帯電防止剤の例としては、第４級アンモニウム塩、ピリジニウム塩、第１、第２、第３アミノ基等のカチオン性官能基を有すカチオン型帯電防止剤；スルホン酸塩や硫酸エステル塩、ホスホン酸塩、リン酸エステル塩等のアニオン性官能基を有するアニオン型帯電防止剤；アルキルベタイン及びその誘導体、イミダゾリン及びその誘導体、アラニン及びその誘導体等の両性型帯電防止剤、アミノアルコール及びその誘導体、グリセリン及びその誘導体、ポリエチレングリコール及びその誘導体等のノニオン型帯電防止剤等が挙げられる。これらのカチオン型、アニオン型、両性イオン型のイオン導電性基を有する単量体を重合若しくは共重合して得られたイオン導電性重合体であってもよい。これらは単独で使用してもよく、また二以上を併用してもよい。

[0209]（防菌防カビ剤）

防菌防カビ剤は、菌などの微生物、好ましくは真菌および細菌の両方の増

殖を抑制する少なくとも１種の防菌防カビ剤である。防菌防カビ剤は、特に限定されるものでないが、日本防菌防黴学会誌　1998　VOL.26に列挙されている、以下のような一般的に使用される防菌防カビ剤を使用することができる。

[0210] Bis（3－aminopropyl）dodecylamine（トリアルキルトリアミン）などのアミン系、

Ethyl alcohol（エチルアルコール、エタノール）、Iso－propyl alcohol（イソプロパノール）、Propyl alcohol（プロピルアルコール、プロパノール）、Tris（hydroxymethyl）nitromethane（トリスニトロ）、1,1,1－Trichloro－2－methyl－2－propanol（クロロブタノール）、2－Bromo－2－nitropropane－1,3－diol（プロノボール、プロノゾール、プロノコット）などのアルコール系、

1,5－Pentanediol（グルタルアルデヒド）、Formaldehyde（ホルムアルデヒド）、α－Bromocinnamic aldehyde（α－ブロムシンアムアルデヒド）などのアルデヒド系、

2－n－Octyl－4－isothiazolin－3－one（スケーンM－8）、5－Chloro－2－methyl－4－isothiazolin－3－one／2－Methyl－4－isothiazolin－3－one（ケーソンCG, NS－500W）、1,2－Benzisothiazolone－3（BIT）、N－n－Butyl－1,2－benzisothiazolone－3（n－プチルBIT）などのイソチアゾリン系、

Allyl isothiocyanate（アリールイソチオシアネート，イソチオシアン酸アリル）などのイソチオシアネート系、

2－（4－Thiazolyl）－benzimidazol（チアベンダゾール,TBZ）、Methyl－2－benzimidazole carbamate（2－ベンツイミダゾリルカルバミン酸メチル,プリベントールBCM）などのイミダゾール系、

Glycerol laurate（ラウリシジン，グリセルモノラウレート，モノグリセリド）などのエステル系、

4,4－Dimethyl－1,3－oxazolidine（バイオパンCS－1135，オキサジンA）などのオキサゾリジン系、

3,4,4’－Trichlorocarbanilide（トリクロカルバン，トリクロロカルバニリド），4,4’－Dichloro－3－（3－Fluoromethyl）－carbanilide（ハロカルバン，クロフルカルバン）などのカーバニリド系、

3－Iodo－2－propynylbutyl carbamate（グライシカル）などのカーバメート系、

Benzoic acid（安息香酸，ベンゼンカルボン酸）、Flexa－2,4－dienoic acid（ソルビン酸，2－プロパニルアクリル酸）、Octanoic acid（カプリル酸）、Propionic acid（プロピオン酸）、Undecylenic acid（10－ウンデシレン酸、10－ウンデセン酸）、Potassium hexa－2,4－dienoic acid（ソルビン酸カリウム，2－プロペニルアクリル酸カリウム）、Potassium propionate（プロピオン酸カリウム）、Calcium propionate（プロピオン酸カルシウム）、Sodium benzoate（安息香酸ナトリウム）、Sodium propionate（プロピオン酸ナトリウム）、Magnesate（2－）,bis（2－carboxybenzene carboperoxato）dihydrogene（フタル酸モノマグネシウム）、Zinc undecylenate（ウンデシレン酸亜鉛）などのカルボン酸系、

8－Hydroxyquinoline（8－ヒドロキシキノリン）、Bis（quinolin－8－olate）copper（キノリン銅，オキシン銅，8－キノリノール銅）などのキノリン系、

Bis（dimethylthiocarbamoyl）disulfide（TMTD，チウラム）などのサルファイド系、

2,4,4’－Trichloro－2’－hydroxydiphenyl（トリクロサン，イルガサン　DP300）などのジフェニルエーテル系、

N,N－Dimethyl－N’－（fluorodichloromethylthio）－N”－phenylsulfamide（シクロフルアニド，プリベントールA4－S）、N－Dichlorofluoromethylthio－N’,N’－dimethyl－N－p－torylsulfamide（トリフルアミド，プリベントールA5）などのスルファミド系、

Protamine（しらこタンパク，しらこ分解物，核タンパク）Hen egg lysozyme（卵白リゾチーム）などのタンパク質系、

2－（4－Thiocyanomethylthio）benzothiazol（ベンチアゾール）などのチアゾール系、

Sodium N－methyldithiocarbamate（N－メチルジチオカルバミン酸ナトリウム、カーバムナトリウム）などのチオカーバメート系、

Hexahydro－1,3,5－tris（hydroxyethyl）－S－triadine（バイオパンGK，トリアジン）、

CAVINON（100,200）（カビノン（100，200））、α－[2－（4－Chlorophenyl）ethyl]－α－（1,1－dimethylethyl）－1H－1,2,4－triazole－1－ethanol（デブコナゾール）などのトリアジン系、

4－Isopropyl－2－hydroxy－cyclohepta－2,4,6－triene－1－one（ヒノキチオール、β－ツヤプリシン）などのトロポロン系、

2,4,5,6－Tetrachloroisophthalonitrile（テトラクロロイソフタロニトリル）、1,2－Dibromo－2,4－dicyanobutane（テクタマール38）などのニトリル系、

1,1'－（Hexamethylene bis[5－（4－chlorophenyl）biguanide]digluconate（グルクロン酸クロルヘキシジン）、Bis（p－chlorophenyldiguanide）hexane dihydrochloride（クロルヘキシジン塩酸塩）などのビグアナイド系、

1－Bromo－3－chloro－5,5'－dimethyl hydantoin（ダントブロム）、1,3－Bis－（hydroxymethyl）－5,5'－dimethyl hydantoin（グライダント、ダントガード）などのヒダントイン系、

Sodium pyridine thiol－1－oxide（ピリチオンナトリウム）、Zinc bis（2－pyridylthio－1－oxide）（ジンクピリチオン，ジンクオマジン、ZPT）、2,3,5,6－Tetrachloro－4－（methylsulphonyl）pyridine（デンシル）、Copper bis（2－pyridylthio－1－oxide）（カッパーピリチオン，カッパーオマージン，CuPT）などのピリジン系、

2－Isopropyl－5－methylphenol（チモール，2－イソプロピル－5－メチルフェノール）、3－Methyl－4－iso－propylphenol（イソプロピルメチルフェノール、ピオゾール）、o－Phenylphenol（OPP、オルトフェニルフェノール）

、Phenol（フェノール、石炭酸）、Butyl－p－hydroxybenzoate（ブチルパラベン）、Ethyl－p－hydroxybenzoate（エチルパラベン）、Methyl－p－hydroxybenzoate（メチルパラベン）、Propyl－p－hydroxybenzoate（プロピルパラベン）、m－Methylphenol（メタクレゾール）、o－Methylphenol（オルトクレゾール）、p－Methylphenol（パラクレゾール）、o－Phenylsodiumphenoxide（オルトフェニルフェノールナトリウム）、2－Benzyl－4－chlorophenol（クロロフェン）、p－Chlorophenol（パラクロルフェノール）、4－Chloro－3,5－dimethylphenol（パラクロロメタキシレノール）、2－Methyl－3－chlorophenol（パラクロロメタクレゾール）などのフェノール系、

N－（Fluorodichloromethylthio）－phthalimide（フルオロフォルペット，ブリベントールA3）などのフタルイミド系、

ε－Poly－L－lysine（ポリリジン、ε－ポリリジン）などのペプチド系、

4－（2－Nitrobutyl）morpholine／4,4’－（2－nitrotrimethylene）dimorpholine（バイオパンP－1487）などのモルフォリン系、

Diiodomethyl－p－trylsulfone（ジヨージドメチルパラトリルスルフォン）、Polyvinylpyrolidone iodide（ポリビニルピロリドンヨード、ポビドンヨード、イソジン）、p－Chlorophenyl－3－iodopropagyl formal（パラクロロフェニル－3－ヨウ化プロパギルフォルマール）、3－Bromo－2,3－diiodo－2－propenylethylcarbonate（サンプラス）などのヨウ素系、

Sodium hypochlorite（次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸ソーダ）、Sodium dichlorinated isocyanurate（ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム）、Trichlorinated isocyanuric acid（トリクロロイソジアヌル酸）などの塩素系、

Hydrogen peroxide（過酸化水素）、Chlorine dioxide（安定化二酸化塩素、ビオトーク）、Peracetic acid（過酢酸）などの過酸化物系、

Copper naphthenate（ナフテン酸銅）、Silver／Zirconium phosphate（ノバロンAG300）、Silver chloride／Titanium oxide（塩化銀／酸化チタン）、Silver－Zinc／Calcium phosphate（銀・リン酸亜鉛カルシウム、シルバーエース）、Silver－Zinc／Zeolite（銀亜鉛アルミノケイ酸塩、銀亜鉛ゼオライ

ト）、Zinc oxide, Silver／Zirconium phosphate（ノバロンAGZ330）、N－Stearoyl－L－glutamic acid AgCu salt（ホロンキラー）などの金属塩系、1－L－（1,3,5／2,4）－1,5－Diamino－4－O－（2,5－dideoxy－α－D－glucopyranosyl）－2,3－cyclohexandiol（ST－7）などの抗生物質系、Ethylene oxide（EO、エチレンオキサイド）、Propylene oxide（PO、プロピレンオキサイド）などの酸化物系、4,4'－（Tetramethylenedicarbonyldiamino）bis（1－decylpyridinium bromide）（ダイマー135）、Decyldimethylbenzylammonium chloride（ベンザルコニウムクロライド）、Didecyldimethylammonium chloride（ジデシルジメチルアンモニウムクロライド、バーダック2250／80）、Diisobutylphenoxyethoxydimethylbenzylammonium chloride（塩化ベンゾトニウム、ハイアミン1622）、Hexadecyl trimethyl ammonium bromide（臭化セチルアンモニウム、セトリミド、CTAB、セクブロン）、N,N'－Hexamethylenebis（4－carbamoyl－1－decylpyridinium bromide）（ダイマー38）、N－Alkyl－N,N－dimethyl－N－benzylammonium chloride（塩化ベンザルコニウム、ハイアミン3500J）、N－Decyl－N－isononyl－N,N'－dimethylammonium chloride（バーダック170P）、5－（Trimethoxysilyl）propyldimethyloctadecylammonium（DC－5700）、Hexadecyl pyridinium chloride（セチルピリジニウムクロライド）などの第四級アンモニウム塩系、β－1,4－Poly－D－glucosamine（キトサン）などの糖質、N'－（3,4－Dichlorophenyl）－N,N－dimethylurea（デュウロン、DCMU、ブリベントールA6）などの尿素系などが挙げられる。特に2－n－オクチル－4－イソチアゾリン－3－オン（スケーンM6）、5－クロロ－2－メチル－4－イソチアゾリン－3－オン／2－メチル－4－イソチアゾリン－3－オンの混合物、1,2－ベンズイソチアゾリン－3－オン（BIT）、N－n－ブチル－1,2－ベンズイソチアゾリン－3－オン（BBIT）などのイソチアゾリン系の防菌防カビ剤が好ましい。

[0211] 特に、2－n－オクチル－4－イソチアゾリン－3－オン、5－クロロ－2－メ

チル－4－イソチアゾリン－3－オン／2－メチル－4－イソチアゾリン－3－オンの混合物、1,2－ベンズイソチアゾリン－3－オン（BIT）、N－n－ブチル－1,2－ベンズイソチアゾリン－3－オン（BBIT）などのイソチアゾリン系の防菌防カビ剤が好ましい。これらの防菌防カビ剤は１種または２種以上を組合せて使用することができる。

[0212] 防菌防カビ剤の量は、撥水剤組成物の全体に対して、有効成分濃度として１．５ｐｐｍ以上、７．５ｐｐｍ以上、３０ｐｐｍ以上m、７５ｐｐｍ以上、又は１００ｐｐｍ以上であってよく、また、６００ｐｐｍ以下、４５０ｐｐｍ以下、３００ｐｐｍ以下、２００ｐｐｍ以下、１５０ｐｐｍ以下、又は１００ｐｐｍ以下であってよい。例えば、防菌防カビ剤の量は、撥水剤組成物の全体に対して、１．５～４５０ｐｐｍ、好ましくは７．５～３００ｐｐｍ、特に好ましくは７５～１５０ｐｐｍであってよい。

[0213] 防菌防カビ剤の量は、非フッ素共重合体（Ａ）に対して、１．５ｐｐｍ以上、７．５ｐｐｍ以上、３０ｐｐｍ以上m、７５ｐｐｍ以上、１５０ｐｐｍ以上、２５０ｐｐｍ以上、又は３００ｐｐｍ以上であってよく、また、１５００ｐｐｍ以下、１０００ｐｐｍ以下、７５０ｐｐｍ以下、４５０ｐｐｍ以下、３００ｐｐｍ以下、２００ｐｐｍ以下、１５０ｐｐｍ以下、又は１５０ｐｐｍ以下であってよい。例えば、防菌防カビ剤の量は、非フッ素共重合体（Ａ）に対して、４．５～１３５０ｐｐｍ、好ましくは２２．５～９００ｐｐｍ、特に好ましくは２２５～４５０ｐｐｍであってよい。

[0214] 防菌防カビ剤は、以下の防腐剤又は抗菌剤として使用してもよい。

[0215] （防腐剤）

防腐剤は、主に、防腐力、殺菌力を強化し、長期保存中の防腐性を保つために用いられ得る防腐剤としては、例えば、イソチアゾリン系有機硫黄化合物、ベンズイソチアゾリン系有機硫黄化合物、安息香酸類、2－Bromo－2－nitropropane－1,3－diol等が挙げられる。防腐剤の量は、撥水剤組成物の総重量に対し、０．０００１～１重量％であることが好ましい。防腐剤の量が前記範囲の下限値以上であると、防腐剤の添加効果が充分に得られ、上限値以

下であると、撥水剤組成物の保存安定性が良好である。

[0216]（抗菌剤）

抗菌剤は、繊維上での菌の増殖を抑え、さらには微生物の分解物由来の嫌なにおいの発生を抑える効果を有する成分である。抗菌剤としては、例えば、四級アンモニウム塩等のカチオン性殺菌剤、ビス－（２－ピリジルチオ－１－オキシド）亜鉛、ポリヘキサメチレンビグアニジン塩酸塩、８－オキシキノリン、ポリリジン等が挙げられる。

[0217]（紫外線吸収剤）

紫外線吸収剤は、紫外線を防御する効果のある薬剤であり、紫外線を吸収し、赤外線や可視光線等に変換して放出する成分である。紫外線吸収剤としては、例えば、アミノ安息香酸誘導体、サリチル酸誘導体、ケイ皮酸誘導体、ベンゾフェノン誘導体、アゾール系化合物、４－ｔ－ブチル－４’－メトキシベンゾイルメタン等が挙げられる。

[0218]（消臭剤）

消臭剤としては、クラスターデキストリン、メチル－β－シクロデキストリン、２－ヒドロキシプロピル－β－シクロデキストリン、モノアセチル－β－シクロデキストリン、アシルアミドプロピルジメチルアミンオキシド、アミノカルボン酸系金属錯体（国際公開第２０１２／０９０５８０号記載のメチルグリシンジ酢酸３ナトリウムの亜鉛錯体）等が挙げられる。

[0219]（香料）

香料としては特に限定されないが、使用できる香料原料のリストは、様々な文献、例えば「Ｐｅｒｆｕｍｅ ａｎｄ Ｆｌａｖｏｒ Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ」，Ｖｏｌ．ｌａｎｄ II，Ｓｔｅｆｆｅｎ Ａｒｃｔａｎｄｅｒ，Ａｌｌｕｒｅｄ Ｐｕｂ．Ｃｏ．（１９９４）及び「合成香料　化学と商品知識」、印藤元一著、化学工業日報社（１９９６）及び「Ｐｅｒｆｕｍｅ ａｎｄ Ｆｌａｖｏｒ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ ｏｆ Ｎａｔｕｒａｌ Ｏｒｉｇｉｎ」，Ｓｔｅｆｆｅｎ Ａｒｃｔａｎｄｅｒ，Ａｌｌｕｒｅｄ Ｐｕｂ．Ｃｏ．（１９９４）及び「香りの百科」、日本香料協会編、朝倉書店

（１９８９）及び「Ｐｅｒｆｕｍｅｒｙ Ｍａｔｅｒｉａｌ Ｐｅｒｆｏｒｍａｎｃｅ Ｖ．３．３」，Ｂｏｅｌｅｎｓ Ａｒｏｍａ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｉｎｆｏｒｍａｔｉｏｎ Ｓｅｒｖｉｃｅ（１９９６）及び「Ｆｌｏｗｅｒ ｏｉｌｓ ａｎｄ Ｆｌｏｒａｌ Ｃｏｍｐｏｕｎｄｓ Ｉｎ Ｐｅｒｆｕｍｅｒｙ」，Ｄａｎｕｔｅ Ｌａｊａｕｊｉｓ Ａｎｏｎｉｓ，Ａｌｌｕｒｅｄ Ｐｕｂ．Ｃｏ．（１９９３）等で見られ、それぞれを引用することにより本明細書の開示の一部とされる。

[0220] （他の成分の量）

他の成分の量は、非フッ素共重合体（Ａ）１００重量部に対して、０．１重量部以上、１重量部以上、３重量部以上、５重量部以上、１０重量部以上、１５重量部以上、又は２０重量部以上であってよい。他の成分の量は、非フッ素共重合体（Ａ）１００重量部に対して、５０重量部以下、４０重量部以下、３０重量部以下、２０重量部以下、１０重量部以下、５重量部以下であってよい。

[0221] ＜撥水剤組成物の製造方法＞

撥水剤組成物の製造方法は、イソシアネート誘導体（Ｂ）の存在下において、炭素数２～４０の炭化水素基を有する疎水性単量体（ａ１）と塩化ビニル及び塩化ビニリデンからなる群から選択される少なくとも一の塩化物単量体（ａ２）とを共重合することにより非フッ素共重合体（Ａ）を得ることを含む。かかる方法（以下、第１方法とする。）により、本開示の撥水剤組成物を得ることができる。

[0222] 一実施形態では、撥水剤組成物の製造方法は、イソシアネート誘導体（Ｂ）と界面活性剤と液状媒体との存在下において、炭素数２～４０の炭化水素基を有する疎水性単量体（ａ１）と塩化ビニル及び塩化ビニリデンからなる群から選択される少なくとも一の塩化物単量体（ａ２）とを共重合することにより非フッ素共重合体（Ａ）を得ることを含む。かかる方法により、本開示の撥水剤組成物を得ることができる。

[0223] 重合方法としては、例えば、懸濁重合、乳化重合などが挙げられ、非フッ

素共重合体（Ａ）のエマルションを得る観点から、乳化重合が挙げられる。

[0224] 乳化重合を採用する場合には、まず、上記単量体（詳しくは、炭素数２～４０の炭化水素基を有する疎水性単量体（ａ１）と塩化ビニル及び塩化ビニリデンからなる群から選択される少なくとも一の塩化物単量体（ａ２）と、必要により配合される環状炭化水素基含有単量体（ａ３）と、必要により配合される架橋性単量体（ａ４）と、必要により配合されるその他単量体（ａ５））の全部または一部と、イソシアネート誘導体（Ｂ）と界面活性剤と液状媒体とを混合し、混合液を調製する。

[0225] 界面活性剤の配合割合は、単量体（詳しくは、炭素数２～４０の炭化水素基を有する疎水性単量体（ａ１）と塩化ビニル及び塩化ビニリデンからなる群から選択される少なくとも一の塩化物単量体（ａ２）と、必要により配合される環状炭化水素基含有単量体（ａ３）と、必要により配合される架橋性単量体（ａ４）と、必要により配合されるその他単量体（ａ５）、以下同様）の総量１００重量部に対して、例えば、１重量部以上、好ましくは、３重量部以上、また、例えば、１０重量部以下、好ましくは、５重量部以下であってよい。

[0226] 液状媒体の配合割合は、単量体の総量１００重量部に対して、例えば、１００重量部以上、好ましくは、２００重量部以上、また、例えば、４００重量部以下、好ましくは、３００重量部以下であってよい。液状媒体は、上記で挙げたものを用いてもよい。例えば、液状媒体は、水であってよい。乳化重合では、さらに有機溶媒を加えてもよい。有機溶媒としては、上記で挙げた液状媒体のものを用いてもよい。有機溶媒は、水溶性グリコール系溶剤であってよく、例えばエチレングリコール、またはプロピレングリコールであってよい。

[0227] 乳化重合では、上記で挙げた有機酸を加えてもよい。例えば、有機酸は、酢酸等のカルボン酸であってよい。有機酸は、単量体の総量１００重量部に対して、例えば、０．０１重量部以上、０．１重量部以上であっておく、１重量部以下、０．５重量部以下であってよい。

[0228] 次いで、この混合液に、乳化剤を配合してもよい。

[0229] 乳化剤としては、公知の乳化剤が挙げられ、例えば、カチオン性乳化剤、アニオン性乳化剤などが挙げられる。

[0230] また、乳化剤としては、上記の界面活性剤を用いることもできる。

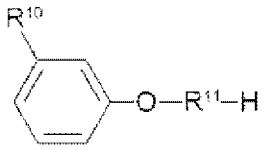
[0231] また、乳化剤は、反応性乳化剤を含んでもよい。乳化剤が、反応性乳化剤を含む場合には、非フッ素共重合体（Ａ）（上記単量体の重合体）は、反応性乳化剤に由来する構成単位を含む重合体となる。

[0232] 非フッ素共重合体（Ａ）が、反応性乳化剤に由来する構成単位を含む重合体であれば、撥水性を低下させることなくして、水分散体（撥剤剤組成物）の製品安定性が改良される。

[0233] 反応性乳化剤は、ラジカル反応性を有する乳化分散剤、すなわち、分子内に１つ以上の重合性不飽和基を有する乳化剤であり、上記した単量体と共重合可能な乳化剤である。

反応性乳化剤として、例えば、特開２０１７－２５４４０号公報の反応性乳化剤などが挙げられ、好ましくは、下記式で示される反応性乳化剤が挙げられる。

[化7]



[0234] 上記式中、Ｒ^{10}は、炭素数１２以上２０以下のエチレン性不飽和二重結合基を有する有機残基を示す。

[0235] Ｒ^{11}は、炭素数２以上１０以下のオキシアルキレン基を示し、好ましくは、オキシエチレン基を示す

[0236] 反応性乳化剤が、上記式で示される反応性乳化剤であれば、撥水性を低下させることなくして、水分散体（撥剤剤組成物）の製品安定性が改良される。

上記式で示される反応性乳化剤として、好ましくは、ポリオキシエチレンア

ルキルフェノールなどが挙げられる。

[0237] 乳化剤は、単独使用または２種類以上併用することができる。

[0238] 乳化剤の配合割合は、単量体の総量１００重量部に対して、例えば、５重量部以上、また、例えば、１８重量部以下であってよい。

[0239] また、乳化剤の配合割合は、イソシアネート誘導体（Ｂ）および非フッ素共重合体（Ａ）の総量１００重量部に対して、例えば、８重量部以上であり、また、例えば、２０重量部以下であってよい。

[0240] また、乳化剤の配合割合は、撥水剤組成物に対して、例えば、０．５重量％以上、また、例えば、５重量％以下であってよい。

[0241] そして、上記した各成分を混合した後、この混合液を撹拌し、混合液に超音波を与え、混合液を乳化する。

[0242] 撹拌する方法として、例えば、ホモミキサー（ホモミクサー）、超音波ホモジナイザー、加圧式ホモジナイザー、マイルダー、多孔膜圧入分散機などの分散機が用いられ、好ましくは、ホモミキサーが用いられる。

[0243] 攪拌条件は、適宜設定され、ホモミキサーを用いる場合には、その回転数を、例えば、５００ｒｐｍ以上に、例えば、１００００ｒｐｍ以下に設定する。攪拌時間は、例えば、０．５分間以上であり、また、例えば、１０分以下、好ましくは、５分以下である。攪拌温度は、例えば、５０℃以上であり、また、例えば、９０℃以下である。

[0244] 次いで、この混合液に、上記の混合液を調製するときに、単量体の一部を配合した場合には、上記の単量体の残部を配合する。

[0245] 次いで、この混合液に、重合開始剤を配合する。

[0246] 重合開始剤としては、例えば、アゾビスイソブチルアミジン－二塩酸塩、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなど過硫酸物などの水溶性重合開始剤、例えば、ベンゾイルパーオキシド、ジ－ｔ－ブチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ｔ－ブチルパーオキシピバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートなどの有機パーオキシドなどの油溶性重合開始

剤などが挙げられ、好ましくは、アゾ化合物、より好ましくは、アゾビスイソブチロニトリルが挙げられる。

[0247] 重合開始剤の配合割合は、単量体１００重量部に対して、例えば、０．０１重量部以上、例えば、１０重量部以下であってよい。

[0248] また、この混合液には、必要により、連鎖移動剤を配合することができる。

[0249] 連鎖移動剤としては、例えば、ラウリルメルカプタン、チオグリコール、チオグリセロールなどのメルカプタン基含有化合物（特に、（例えば炭素数１以上３０以下の）アルキルメルカプタン）、次亜リン酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウムなどの無機塩などが挙げられ、好ましくは、ラウリルメルカプタンが挙げられる。

[0250] 連鎖移動剤の配合割合は、単量体１００重量部に対して、例えば、０．０１重量部以上、また、例えば、１０重量部以下であってよい。

[0251] そして、この混合液を、加熱して、単量体を重合する。

[0252] 加熱条件として、加熱温度が、例えば、４０℃以上であり、また、例えば、８０℃以下であり、また、加熱時間は、例えば、１時間以上であり、また、例えば、６時間以下である。

これにより、非フッ素共重合体（Ａ）のエマルションが得られ、イソシアネート誘導体（Ｂ）と、非フッ素共重合体（Ａ）（エマルション）とを含む撥水剤組成物が得られる。

[0253] 第１方法では、イソシアネート誘導体（Ｂ）の存在下で、上記した非フッ素共重合体（Ａ）を構成する単量体を重合するが、単量体を重合した後に、イソシアネート誘導体（Ｂ）を配合することもできる（第２方法）。また、界面活性剤と液状媒体との存在下で、単量体を重合した後に、イソシアネート誘導体（Ｂ）を配合することもできる（第３方法）。

[0254] 第３方法は、イソシアネート誘導体（Ｂ）の非存在下で、上記した非フッ素共重合体（Ａ）を構成する単量体を重合すること以外、上記製造方法と同様の内容である。第３方法で得られた非フッ素共重合体（Ａ）は、イソシア

ネート誘導体（Ｂ）と組み合わせることで、本開示の撥水組成物を得ることができる。

[0255] また、単量体を重合し、非フッ素共重合体（Ａ）を調製した後、得られた非フッ素共重合体（Ａ）と、イソシアネート誘導体（Ｂ）とを配合することもできる（第４方法）。また、まず、単量体を重合し、非フッ素共重合体（Ａ）を調製した後、得られた非フッ素共重合体（Ａ）と、イソシアネート誘導体（Ｂ）、界面活性剤および液状媒体とを配合することもできる（第５方法）。

[0256] 第４方法および第５方法において、重合方法としては、例えば、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などが挙げられる。

[0257] 溶液重合を採用する場合には、上記した重合開始剤の存在下で、単量体を有機溶媒に溶解させ、窒素置換後、撹拌しながら加熱する。

[0258] 重合開始剤としては、上記した重合開始剤を用いてもよい。重合開始剤の配合割合は、単量体１００重量部に対して、例えば、０．０１重量部以上、また、例えば、２０重量部以下、好ましくは、１０重量部以下であってよい。

[0259] 有機溶媒としては、上記した液状媒体で挙げた溶剤などが挙げられる。有機溶媒は、例えば、グリコール（例えば、炭素数２～４０のグリコール、具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール等）、エステル（例えば、炭素数２～４０のエステル、具体的には、酢酸エチル、酢酸ブチル）、ケトン（例えば、炭素数２～４０のケトン、具体的には、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン）、アルコール（例えば、炭素数１～４０のアルコール、具体的には、エタノール、ブタノール、イソプロピルアルコール）であってよい。有機溶媒としては、好ましくは、水溶性グリコール系溶剤（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール等）を用いてもよい。

[0260] 有機溶媒の配合割合は、単量体１００重量部に対して、例えば、１０重量部以上、好ましくは、５０重量部以上、また、例えば、２０００重量部以下

、好ましくは、１０００重量部以下であってよい。

[0261] 加熱条件として、加熱温度は、例えば、３０℃以上、また、例えば、１２０℃以下であってよく、加熱時間は、例えば、１時間以上、また、例えば、１０時間以下であってよい。

[0262] 以上により、非フッ素共重合体（Ａ）が得られる。

[0263] そして、溶液重合により非フッ素共重合体（Ａ）を生成した後に、有機溶媒を除去し、非フッ素共重合体（Ａ）を、イソシアネート誘導体（Ｂ）とともに、界面活性剤および液状媒体に配合することによって、非フッ素共重合体（Ａ）のエマルションを調製することができる。

[0264] ＜撥水剤組成物の用途＞

本開示における撥水剤組成物の用途の例としては、外的処理剤（表面処理剤）又は内的処理剤、撥剤（撥水剤、撥油剤又は撥水撥油剤等、特に撥水剤）、防汚剤、汚れ脱離剤、剥離剤、離型剤（外部離型剤又は内部離型剤）等が挙げられる。

[0265] ＜処理製品の製造方法＞

本開示における処理製品の製造方法は、本開示の撥水剤組成物を基材（特に繊維基材）に適用する工程を含む。

[0266] ［処理製品］

本開示の撥水剤組成物で処理され基材としては、繊維製品、石材、フィルター（例えば、静電フィルター）、防塵マスク、燃料電池の部品（例えば、ガス拡散電極及びガス拡散支持体）、ガラス、紙、木、皮革、毛皮、石綿、レンガ、セメント、金属及び酸化物、窯業製品、プラスチック、塗面、及びプラスター等を挙げることができる。繊維製品としては種々の例を挙げることができる。例えば、綿、麻、羊毛、絹等の動植物性天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン等の合成繊維、レーヨン、アセテート等の半合成繊維、ガラス繊維、炭素繊維、アスベスト繊維等の無機繊維、あるいはこれらの混合繊維が挙げられる。撥水剤組成物で処理される基材の一例として、織

編物の例について詳述する。

[0267] （織編物）

・編織物の製造方法

織編物は、上記の混繊交絡糸を製織編して生機を得た後、これを後加工及び撥水加工することにより得ることができる。製織編は、公知の織機、編機を用いて行えばよく、製織編に先立つ準備工程も公知の設備を使用すればよい。

[0268] また、後加工では、まず、生機を精練・リラックスする。精練・リラックスは、８０～１３０℃の温度下で連続方式又はバッチ方式により行えばよい。通常は、１００℃以下でバッチ方式により行うのが好ましく、特にジェットノズルを備えた高圧液流染色機を用いて行うのが好ましい。

[0269] 精練・リラックスした後は、織編物をプレセットする。プレセットは、通常、ピンテンターを用いて、１７０～２００℃で３０～１２０秒間乾熱処理する。プレセット後は、常法に基づいて染色し、その後、必要に応じてファイナルセットを行う。

[0270] 後加工した後は、織編物を撥水加工してよい。撥水加工では、まず、撥水剤を含む水溶液（本開示における撥水剤組成物であってよい）を調製する。次に、パディング法、スプレー法、キスロールコータ法、スリットコータ法等に基づき、上記後加工後の織編物に上記水溶液を付与し、１０５～１９０℃で３０～１５０秒間乾熱処理すればよい。上記水溶液には、必要に応じて架橋剤、柔軟剤、帯電防止剤等を併せて含ませてもよい。撥水加工後は、撥水性能のさらなる向上のため、織編物をカレンダー加工してもよい。

[0271] 織編物は、衣料用途、特にユニフォームウェア用途、レディースウェア用途、スポーツウェア用途に好適に用いられる。

[0272] ・積層生地

本開示の織編物の片面に透湿防水層を設けた積層生地として提供してもよい。透湿防水層は織編物へ直接積層されてなるものであってもよいし、接着剤層を介して織編物に積層されてなるものであってもよい。なお、本開示の

積層生地を衣料用途等に用いる場合は、織編物側が雨水等に晒されるように配置される。

[0273] ・透湿防水層

透湿防水層とは、織編物の一方面を被覆している層であって、防水性及び透湿性を有する樹脂によって形成された層である。

[0274] 透湿防水層は、織編物へ直接樹脂（透湿防水層を構成する樹脂）を塗布することによって形成されてもよいし、後述の接着剤層を介して織編物片面に積層されていてもよい。本開示においては、織編物にループ又はたるみに起因する微細な突出部を有する混繊交絡糸を使用している。そのため、当該突出部が接着剤層、又は透湿防水層と強固に絡むことで、アンカー効果が発現するために、織編物と透湿防水層とがより一層剥離し難くなる。通常の織編物（上記の突出部が、表面に十分に維持されていない織編物）を用いた場合は、アンカー効果が十分に発現しない可能性があり、こうした場合は織編物と透湿防水層とは剥離し易くなる傾向にある。

[0275] 透湿防水層を構成する樹脂としては、特に限定されるものではないが、主成分としてのポリウレタン樹脂から構成されることが好ましく、例えばポリウレタン樹脂が８０重量％以上の割合で含有されることが好ましい。ポリウレタン樹脂は、一般に、透湿性及び防水性を有する樹脂層の形成に適する。中でも、透湿性を考慮すると微多孔タイプが好ましいが、長時間の降雨に晒される可能性や、洗濯等で繰り返しの使用が想定される場合には、微多孔タイプではなく無孔タイプの透湿ウレタンを用いてもよい。

[0276] ポリウレタン樹脂としては、ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを反応させて得られる従来公知のものを採用しうる。

[0277] 透湿防水層は微多孔質な構造を有していてもよいし、無多孔な構造を有していてもよい。また、微多孔質な構造を有する場合、所望の透湿性を確保するために、透湿防水層に無機微粉末を含有させることができる。

[0278] 無機微粉末としては、例えば二酸化珪素、二酸化アルミニウム、又は二酸化チタン等からなる微粉末が挙げられる。また、無機微粉末の平均一次粒子

径としては、７～４０ｎｍ程度が好ましい。無機微粉末の量は透湿防水層全量に対して３～５０重量％であることが好ましく、５～５０重量％であることが好ましい。

[0279] 透湿防水層の厚みは、５μｍ以上であることが好ましく、１０～３０μｍであることがより好ましい。厚みが上記範囲であると防水性及び透湿性のバランスに優れるものとなり、更に風合いや引裂強力といった面で利点がある。

[0280] ・接着剤層

積層生地は、接着剤層を含むことが好ましい。つまり、織編物と透湿防水層とは接着剤層を介して積層されることが好ましい。その理由について、以下に述べる。本開示においては織編物として、上述のように、表面にループ又はたるみに起因する微細な突出部を有するものを採用している。そのため、突出部が接着剤層と強固に絡むことで、アンカー効果が発現するために、織編物と透湿防水層とがより一層剥離し難くなる。

[0281] また、上記の織編物に、例えばコーティング法等により直接透湿防水層を積層する場合においては、織編物表面の突出部が透湿防水層を突き抜け、その結果ピンホールが形成されて耐水性、強力に劣る場合がある。また、コーティングが均一とならず、透湿防水層に厚みムラができてしまう懸念もある。これを防ぐために、例えばカレンダー加工等で織編物表面の平滑化を図ると、突出部又は空気保持層が低減することにより撥水性が低下してしまう場合がある。従って、本開示においては、織編物と透湿防水層とは接着剤層を介して積層されることが好ましいといえる。

[0282] 接着剤層を構成する接着剤の種類としては、特に制限されないが、透湿防水層との相溶性に優れるものであることが好ましい。例えば、透湿防水層を構成する樹脂として、ポリウレタン樹脂を主成分とするものを選定した場合は、ポリウレタン系接着剤からなる接着剤層を採用することが好ましい。ポリウレタン系接着剤は、エーテル系、エステル系、ポリカ系等のいずれの構造のものを使用してもよいが、優れた透湿性を付与するという観点から、好

ましくはエーテル系が挙げられる。

[0283] 接着剤層は織編物の一方の面の全面に形成されてもよいし、透湿性又は風合い等の観点からパターン状に形成されていてもよい。パターン状の形態としては、特に限定されないが、点状、線状、格子状、市松模様、亀甲模様等が挙げられ、何れも全体に均一に配置されていることが好ましい。

[0284] 接着剤層の厚みとしては、１０～１００μｍ程度が好ましく、２０～８０μｍがより好ましい。厚みが１０μｍ未満では、接着剤の占有面積を広くしても、耐久性ある積層生地が得られ難く、１００μｍを超えると、製造コストがかさむうえにそれ以上の接着性も期待できない傾向にあり、何れも好ましくない。

[0285] ・裏地用繊維布帛

本開示の積層生地では、透湿防水層上（透湿防水層において、本開示の織編物が積層されている面とは反対側の面）に裏地用繊維布帛が積層されていてもよい。裏地用繊維布帛により透湿防水層を保護することができ、防水性（耐水圧）及び強度に一層優れたものとすることができる。また、裏地用繊維布帛を積層することによって、積層生地全体の伸長を抑えることができるため、積層後の仕上工程や着用時のテンション等による織編物の伸長によって、混繊複合糸の突出部が引っ張られた結果として突出部が低減することを抑制でき、上記の撥水性をより高く維持することができる。また、裏地用繊維布帛が積層されると、撥水性をより一層向上させることもできる。

[0286] 裏地用繊維布帛としては、各種の織物、編物等が挙げられる。中でも、編物は、織物に比べて表面に構成糸条が突出し易く平坦な表面状態とならず、アンカー効果がより発揮されて透湿防水層と剥離し難い点から、好適である。とりわけ、トリコット編地は、それ以外の組織を有する編地と比較すると伸縮性が抑えられているため、編目空隙が大きくなり過ぎず、撥水性をより効果的に発現できるので好ましい。また、トリコット編地は製編時に長い生機を得ることができ繋ぎ目が少なく、透湿防水層上に均一に積層することができる点でも好ましい。

[0287] 裏地用繊維布帛を構成する繊維の素材については特に限定されず、適宜に選択できるが、ナイロン繊維であることが好ましい。なぜなら、一般にナイロン繊維においては酸性染料が用いられるために、分散染料が用いられるポリエステル繊維等において問題となる、透湿防水層への分散染料の移行昇華が起こり難いためである。裏地用繊維布帛の構成繊維の形態（長繊維、短繊維又は紡績糸）、又は繊度については特に限定されず、本開示の効果を損なわない範囲で適宜に選定できる。

[0288] ・積層生地の特性

積層生地は、優れた防水性を有している。本開示の積層生地が有する防水性の好適な例として、ＪＩＳ　Ｌ　１０９２：２００９　Ａ法（低水圧法）に規定される耐水試験に従って測定される水位が、例えば、１００００ｍｍ以上、好ましくは１５０００ｍｍ以上、更に好ましくは１６０００ｍｍ以上、特に好ましくは２００００ｍｍ以上が挙げられる。当該水位の上限値については、特に制限されないが、例えば例えば５００００ｍｍ又は２５０００ｍｍが挙げられる。

[0289] 積層生地は、優れた透湿性を有している。本開示の積層生地が有する透湿性の好適な例として、ＪＩＳ　Ｌ　１０９９：２０１２　Ｂ－１法（酢酸カリウム法）に従って測定される透湿度が、例えば、１００００ｇ／m^2・２４ｈ以上、好ましくは１５０００ｇ／m^2・２４ｈ以上、更に好ましく、２００００ｇ／m^2・２４ｈ以上が挙げられる。当該透湿度の上限値については、特に制限されないが、例えば４００００ｇ／m^2・２４ｈ又は３５０００ｇ／m^2・２４ｈ・ｍｍが挙げられる。

[0290] 積層生地は、織編物と透湿防水層との層間剥離が抑制されている。本開示の積層生地において、織編物と透湿防水層との剥離強力の好適な例として、ＪＩＳ　Ｌ　１０８９の手法に従って測定される剥離強力が、例えば、５Ｎ／２．５４ｃｍ以上、好ましくは５～５０Ｎ／２．５４ｃｍ、更に好ましくは６～３０Ｎ／２．５４ｃｍ、特に好ましくは９～２５Ｎ／２．５４ｃｍが挙げられる。剥離強度を上記範囲とするには、例えば、カレンダー加工が施

されていない織編物を採用したり、接着剤層を設けたりすればよい。

[0291] ・積層生地の製造方法

積層生地の製造方法については、特に制限されないが、例えば、以下に示す第一の製造方法及び第二の製造方法が挙げられる。

第一の製造方法：織編物の表面に、前記透湿防水層を構成する樹脂を塗布することで、前記透湿防水層を形成する工程を含む。

第二の製造方法：織編物又は透湿防水層上に接着剤層を形成する工程と、接着剤層を介して織編物と透湿防水層とを貼り合わせる工程、とを含む。

[0292] 積層生地に使用される織編物（即ち、前述する本開示の織編物）は、生地表面における突出部を出来るだけ維持しておくことが好ましい。例えば、コーティング加工等を容易にするために、織編物にカレンダー加工を施すと、混繊交絡糸の微細な突出部が潰れて平坦な表面となってしまい、特定の水滴転がり角度を達成することができない場合がある。更に、カレンダー加工を施すと、上記の空気保持層を十分に維持することができず、所望の撥水性が達成できなくなる場合がある。従って、カレンダー加工の条件は十分に検討することが好ましく、例えば、織編物にカレンダー加工を施す場合、混繊交絡糸の突出部を低減させすぎないような通常の条件（例えば、温度１３０℃以上、線圧２００～２００００Ｎ／ｃｍ）を採用すればよい。なお、加熱することなくカレンダー加工を行ってもよい。

[0293] 第一の製造方法において、織編物の表面に透湿防水層を構成する樹脂を塗布する手法としては、例えば、コーティング法が挙げられる。コーティング法において、ナイフコーター又はコンマコーターを使用することができる。また、優れた透湿性を備えさせるという観点から、湿式法により透湿防水層を得ることが好ましい。

[0294] 第二の製造方法において、織編物又は透湿防水層上に接着剤層を形成する手法として、例えば、ラミネート法が挙げられる。ラミネート法において、接着剤層の形成には樹脂溶液を用いる方法、又はホットメルトによる方法を採用することができる。まず、透湿防水層形成用樹脂組成物（例えば、樹脂

と有機溶剤とを含む樹脂組成物）を、離型材（離型紙、離型布又は離型フィルム等）の表面にクリアランスを設け、厚みを調節しながら透湿防水層を形成し熱処理することで完全に反応させフィルムを得る。離型材は、貼合わせた後又は熟成した後に、適宜に取り除くことができる。

[0295] そして、織編物又は透湿防水層の上に、接着剤層を形成する。例えば、樹脂溶液を用いた方法であれば、二液硬化型であって粘度を５００～５０００ｍＰａ・ｓの範囲に調製したポリウレタン樹脂溶液を全面、又はパターン状に塗布してもよい。その後乾燥して接着剤層を形成し、接着剤層を介して織編物と透湿防水層とを貼り合わせ、両者を圧着若しくは熱圧着することで、第二の製造方法を実行することができる。

[0296] 一方、ホットメルトの場合には、空気中の水分と反応する湿気硬化型樹脂を用いることが好適であり、実用上は８０～１５０℃程度の温度域で溶融するものがより好ましい。この場合、まず、樹脂の融点及び溶融時の粘性等を考慮しながらホットメルト樹脂を溶融させる。その後、織編物又は透湿防水層の上に溶融した樹脂を塗布し常温で冷却しながら熟成させて接着剤層を形成する。その後、接着剤層を介して織編物と透湿防水層とを貼り合わせ、圧着することで、第二の製造方法を実行することができる。

[0297] 製造方法において、第二の製造方法を採用することが好ましい。コーティング法を用いて透湿防水層を積層した場合、織編物表面の微細な突出部に起因して透湿防水層にピンホールが発生する懸念があり、耐水圧が低下する傾向にあるからである。また、均一な透湿防水層を形成しようとして織編物にカレンダー加工を施した場合は、突出部又は空気保持層が低減し所望の撥水性が達成できなくなる懸念があり、カレンダー条件の精査が別途必要となるため、工程自体が煩雑になる場合がある。

[0298] その後、公知の適宜な手法を用いて、透湿防水層上に裏地用繊維布帛を積層することができる。

[0299] ・積層生地の用途

積層生地は、撥水性及び透湿防水性に優れ、過酷な環境下でも透湿防水層

が剥離しないため、屋外にて使用されるユニフォーム衣料、スポーツ衣料、アウトドア製品等の分野において、好適に用いられる。

[0300] ［処理方法］

本開示の撥水剤組成物は、処理剤（特に表面処理剤）として、従来既知の方法により基材に適用することができる。本開示における撥水剤組成物を、必要により有機溶媒又は水に分散して希釈して、浸漬塗布、スプレー塗布、泡塗布等のような既知の方法により、基材の表面に付着させ、乾燥する方法であってよい。乾燥後、撥水剤組成物における固形成分が付着した繊維製品が得られる。また、必要ならば、適当な架橋剤と共に適用し、キュアリングを行ってもよい。さらに、本開示の撥水剤組成物と、撥水及び／又は撥油剤、スリップ防止剤、帯電防止剤、風合い調整剤、柔軟剤、抗菌剤、難燃剤、塗料定着剤、防シワ剤、乾燥速度調整剤、架橋剤、造膜助剤、相溶化剤、凍結防止剤、粘度調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、ｐＨ調整剤、防虫剤、消泡剤等の各種添加剤とを併用することも可能である。各種添加剤の例としては、上述の撥水剤組成物における「他の成分」で説明したものと同様であってよい。基材と接触させる処理剤における非フッ素共重合体（Ａ）の濃度は、用途によって適宜変更されてよいが、０．０１～１０重量％、例えば０．０５～５重量％であってよい。

[0301] ［繊維製品］

基材である繊維製品としては種々の例を挙げることができるが、例えば布製品や紙製品が挙げられる。基材である繊維製品は、繊維基材とも称す。

[0302] 布製品の例としては、綿、麻、羊毛、絹等の動植物性天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン等の合成繊維、レーヨン、アセテート等の半合成繊維、ガラス繊維、炭素繊維、アスベスト繊維等の無機繊維、あるいはこれらの混合繊維が挙げられる。布製品には、織物、編物及び不織布、衣料品形態の布及びカーペットが含まれるが、布とする前の状態の繊維、糸、中間繊維製品（例えば、スライバー又は粗糸等）に対して、処理がなされてもよい

。

[0303] 紙製品の例としては、クラフトパルプあるいはサルファイトパルプ等の晒あるいは未晒化学パルプ、砕木パルプ、機械パルプあるいはサーモメカニカルパルプ等の晒あるいは未晒高収率パルプ、新聞古紙、雑誌古紙、段ボール古紙あるいは脱墨古紙等の古紙パルプ等からなる紙、紙でできた容器、紙でできた成形体等が挙げられる。紙製品の具体例としては、食品用包装用紙、石膏ボード原紙、コート原紙、中質紙、一般ライナー及び中芯、中性純白ロール紙、中性ライナー、防錆ライナー及び金属合紙、クラフト紙、中性印刷筆記用紙、中性コート原紙、中性ＰＰＣ用紙、中性感熱用紙、中性感圧原紙、中性インクジェット用紙及び中性情報用紙、モールド紙（モールド容器）等である。

[0304] 撥水剤組成物は、繊維製品（例えば、布）を液体で処理するために知られている方法のいずれかによって繊維製品に適用することができる。繊維製品を撥水剤組成物に浸してよく、あるいは、繊維製品に溶液を付着又は噴霧してよい。処理された繊維製品は、撥水性を発現させるために、好ましくは、加熱により乾燥及びキュアリングが行われる。加熱温度は例えば１００℃～２００℃、１００℃～１７０℃又は１００℃～１２０℃であってよい。本開示において低温加熱（例えば、１００℃～１４０℃）であっても良好な性能が得られる。本開示において加熱時間は５秒～６０分であってよく、例えば３０秒～３分であってよい。

[0305] あるいは、撥水剤組成物はクリーニング法によって繊維製品に適用してよく、例えば、洗濯適用又はドライクリーニング法等において繊維製品に適用してよい。

[0306] 処理される繊維製品は、布であってよく、これには、織物（織布）、編物（編布）及び不織布、衣料品形態の布及びカーペット等が含まれるが、繊維又は糸又は中間繊維製品（例えば、スライバー又は粗糸等）であってもよい。本開示の撥水剤組成物は、繊維製品（例えば合成繊維）を撥水性にすることにおいて特に効果的である。

[0307] 繊維製品を構成する繊維は、天然繊維、合成繊維、半合成繊維、再生繊維又は無機繊維であってよい。繊維は、一種単独で用いても、二種以上を併用してもよい。

[0308] 天然繊維の例としては、綿、亜麻、パルプ等のセルロース系繊維、キチン、キトサン、羊毛、絹である。ウッドパルプの具体例は、グランドウッドパルプ（ＧＰ），プレッシャーライズドグランドウッドパルプ（ＰＧＷ），サーモメカニカルパルプ（ＴＭＰ）等の機械パルプ、針葉樹高歩留り未晒クラフトパルプ（ＨＮＫＰ；Ｎ材），針葉樹晒クラフトパルプ（ＮＢＫＰ；Ｎ材、ＮＢ材），広葉樹未晒クラフトパルプ（ＬＵＫＰ；Ｌ材），広葉樹晒クラフトパルプ（ＬＢＫＰ、Ｌ材）等の化学パルプ、デインキングパルプ（ＤＩＰ），ウェイストパルプ（ＷＰ）等の古紙パルプやセミケミカルパルプ（ＣＰ）等である。

[0309] 合成繊維の例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、共重合ポリエステル等のポリエステル；線状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン；ナイロン６、ナイロン６６、ナイロン６１０、ナイロン４６等のポリアミド；ポリアクリロニトリル等のアクリル繊維；ポリビニルアルコール、ポリウレタン、ポリ塩化ビニルである。

半合成繊維の例は、アセテート、トリアセテートである。再生繊維の例は、レーヨン、キュプラ、ポリノジックレーヨン、リヨセル、テンセルである。無機繊維の例は、ガラス繊維、炭素繊維である。

[0310] あるいは、繊維製品は皮革であってよい。製造重合体を、皮革を疎水性及び疎油性にするために、皮革加工の様々な段階で、例えば、皮革の湿潤加工の期間中に、又は、皮革の仕上げの期間中に、水溶液又は水性乳化物から皮革に適用してよい。

あるいは、繊維製品は紙であってもよい。製造重合体を、予め形成した紙に適用してよく、又は、製紙の様々な段階で、例えば、紙の乾燥期間中に適

用してもよい。

[0311] 「処理」とは、撥水剤組成物を、浸漬、噴霧、塗布等により基材に適用することを意味する。処理により、撥水剤組成物の有効成分である非フッ素共重合体（Ａ）及びイソシアネート誘導体（Ｂ）が基材の内部に浸透する及び／又は基材の表面に付着する。換言すると、処理により、本開示の撥水剤組成物における非フッ素共重合体（Ａ）及びイソシアネート誘導体（Ｂ）が付着している基材（例えば、繊維製品）が得られる。

[0312] ［繊維製品の前処理］

繊維製品は、本開示の撥水剤組成物で処理する前に前処理されていてもよい。繊維製品の前処理を行うことで、撥水剤組成物で処理後の繊維製品に優れた堅牢性を付与し得る。

[0313] 繊維製品の前処理の例は、反応性第四級アンモニウム塩との反応等によるカチオン化処理、スルホン化、カルボキシル化、リン酸化等のアニオン化処理、アニオン化処理後のアセチル化処理、ベンゾイル化処理、カルボキシメチル化処理、グラフト化処理、タンニン酸処理、高分子コーティング処理等が挙げられる。

[0314] 繊維製品を前処理する方法としては、限定されないが、従来既知の方法により繊維製品を前処理することができる。前処理液を必要により有機溶媒又は水に分散して希釈して、浸漬塗布、スプレー塗布、泡塗布等のような既知の方法により、繊維製品の表面に付着させ、乾燥する方法であってよい。求める処理の程度に応じて前処理液のｐＨ及び温度等が調整されてよい。繊維製品を前処理する方法の一例として、繊維製品を炭化水素系撥水剤で前処理する方法について詳述する。

[0315] 繊維製品の前処理方法は、繊維に－ＳＯ$_3$Ｍ^1（式中、Ｍ^{1}は一価のカチオンを示す）で示される１価の基、－ＣＯＯＭ^2（式中、Ｍ^{2}は一価のカチオンを示す）で示される１価の基、及び－Ｏ－Ｐ（Ｏ）（ＯＸ^1）（ＯＸ^2）（式中、Ｘ^{1}及びＸ^{2}はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数１～２２のアルキル基を示す）で示される１価の基からなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基

（以下、「特定官能基」という場合もある）を付与する工程を備えてもよい。

[0316] M^1としては、Ｈ、Ｋ、Ｎａ又は置換基を有していてもよいアンモニウムイオンが挙げられる。M^2としては、Ｈ、Ｋ、Ｎａ又は置換基を有していてもよいアンモニウムイオンが挙げられる。X^1又はX^2がアルキル基である場合、炭素数１～２２のアルキル基であることが好ましく、炭素数４～１２のアルキル基であることがより好ましい。

[0317] 上記特定官能基を含む繊維（以下、「官能基含有繊維」という場合もある）は、例えば、以下の方法により用意することができる。

（ｉ）繊維材料に、上記特定官能基を有する化合物を付着させる。なお、化合物の付着は、上記特定官能基が十分な量で残される範囲で化合物の一部と繊維の一部とが化学的に結合している状態であってもよい。

（ｉｉ）繊維を構成する材料に上記特定官能基が直接導入されている繊維を用意する。

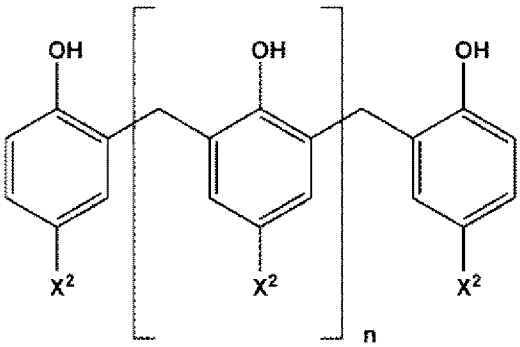
[0318] （ｉ）の場合、例えば、繊維材料を、上記特定官能基を有する化合物の一種以上が含まれる前処理液で処理する官能基導入工程により、官能基含有繊維を得ることができる。

[0319] 繊維材料の素材としては、特に制限はなく、綿、麻、絹、羊毛等の天然繊維、レーヨン、アセテート等の半合成繊維、ポリアミド（ナイロン等）、ポリエステル、ポリウレタン、ポリプロピレン等の合成繊維及びこれらの複合繊維、混紡繊維等が挙げられる。繊維材料の形態は繊維（トウ、スライバー等）、糸、編物（交編を含む）、織物（交織を含む）、不織布、紙等のいずれの形態であってもよい。

[0320] 本実施形態においては、得られる繊維製品の撥水性が良好になる観点から、ポリアミド及びポリエステルを素材として含む繊維材料を用いることが好ましく、特に、ナイロン６、ナイロン６，６等のナイロン、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリトリメチルテレフタレート、ポリ乳酸等のポリエステル、及びこれらが含まれる混合繊維を用いることが好ましい。

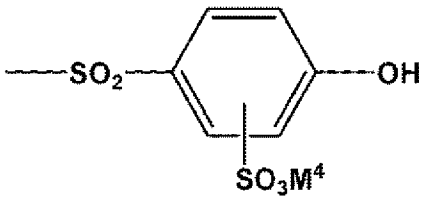
[0321] 上記－ＳＯ$_3$Ｍ^{1}を有する化合物としては、フェノール系高分子を用いることができる。このようなフェノール系高分子としては、例えば、下記一般式で表される化合物を少なくとも一種含むものが挙げられる。

[0322] [化8]



［式（２）中、Ｘ^{2}は－ＳＯ$_3$Ｍ^3（式中、Ｍ^{3}は１価のカチオンを示す）又は下記一般式で表される基を表し、ｎは２０～３０００の整数である。］

[0323] [化9]



［式中、Ｍ^{4}は１価のカチオンを表す。］

[0324] 上記Ｍ^{3}としては、Ｈ、Ｋ、Ｎａ又は置換基を有していてもよいアンモニウムイオンが挙げられる。

[0325] 上記Ｍ^{4}としては、Ｈ、Ｋ、Ｎａ又は置換基を有していてもよいアンモニウムイオンが挙げられる。

[0326] 上記一般式で表される化合物は、例えば、フェノールスルホン酸のホルマリン縮合物、スルホン化ビスフェノールＳのホルマリン縮合物であってもよい。

[0327] 上記－ＣＯＯＭ^{2}を有する化合物としては、ポリカルボン酸系ポリマーが挙げられる。

[0328] ポリカルボン酸系ポリマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸

、マレイン酸等をモノマーとして用いて従来公知のラジカル重合法で合成したポリマー、又は、市販されているものを使用することができる。

[0329] ポリカルボン酸系ポリマーの製造方法としては、例えば、上記モノマー及び／又はその塩の水溶液にラジカル重合開始剤を添加して、３０～１５０℃で２～５時間加熱反応させる方法が挙げられる。このとき、上記モノマー及び／又はその塩の水溶液に、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類やアセトン等の水性溶剤を添加してもよい。ラジカル重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、過硫酸塩と重亜硫酸ナトリウム等の組み合わせによるレドックス系重合開始剤、過酸化水素、水溶性アゾ系重合開始剤等が挙げられる。これらのラジカル重合開始剤は単独で使用してもよく、又は二以上を併用してもよい。さらに、ラジカル重合の際には、重合度を調整する目的で連鎖移動剤（例えば、チオグリコール酸オクチル）を添加してもよい。

[0330] ラジカル重合には、上記モノマーのほかに共重合可能なモノマーを使用することができる。共重合可能なモノマーとしては、エチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル等のビニル系モノマー、アクリルアミド、アクリレート類、メタクリレート類等が挙げられる。アクリレート類及びメタクリレート類は、ヒドロキシル基等の置換基を有していてもよい炭素数１～３の炭化水素基を有するものが好ましい。このようなアクリレート類又はメタクリレート類としては、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、２－ヒドロキシエチルアクリレート、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート等が挙げられる。これらの共重合可能なモノマーは、単独で使用してもよく、又は二以上を併用してもよい。

[0331] ポリカルボン酸系ポリマー中のカルボキシル基はフリーであっても、アルカリ金属やアミン系化合物等によって中和されていてもよい。アルカリ金属としては、ナトリウム、カリウム、リチウム等が挙げられ、アミン系化合物

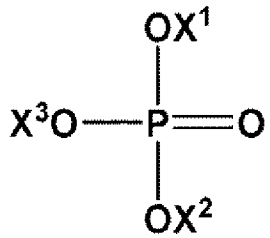
としてはアンモニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。

[0332] ポリカルボン酸系ポリマーの重量平均分子量は、得られる繊維製品の撥水性が良好となる観点から、１０００～２００００が好ましく、３０００～１５０００がより好ましい。

[0333] ポリカルボン酸系ポリマーは、「ネオクリスタル７７０」（日華化学株式会社製、商品名）、「セロポールＰＣ－３００」（三洋化成工業株式会社製、商品名）等の市販品を用いることができる。

[0334] 上記－Ｏ－Ｐ（Ｏ）（ＯＸ^{1}）（ＯＸ^{2}）を有する化合物としては、例えば、下記一般式で表されるリン酸エステル化合物が挙げられる。

[化10]



［式中、Ｘ^{1}又はＸ^{2}は上記と同義であり、Ｘ^{3}は炭素数１～２２のアルキル基を示す。］

[0335] 上記リン酸エステル化合物としては、アルキルエステル部分が、炭素数１～２２のアルキル基であるリン酸モノエステル、ジエステル及びトリエステル、並びにこれらの混合物を用いることができる。

[0336] 得られる繊維製品の撥水性が良好となる観点から、ラウリルリン酸エステル、デシルリン酸エステルを用いることが好ましい。

[0337] リン酸エステル化合物は、例えば、「フォスファノールＭＬ－２００」（東邦化学工業株式会社製、商品名）等の市販品を用いることができる。

[0338] 上記特定官能基を有する化合物の一種以上が含まれる前処理液は、例えば、上述した化合物の水溶液とすることができる。また、前処理液には、酸、アルカリ、界面活性剤、キレート剤等を含有させてもよい。

[0339] 繊維材料を上記前処理液で処理する方法としては、例えば、パディング処

理、浸漬処理、スプレー処理、コーティング処理が挙げられる。パディング処理としては、例えば、繊維染色加工辞典（昭和３８年、日刊工業新聞社発行）の３９６～３９７頁や色染化学ＩＩＩ（１９７５年、実教出版株式会社発行）の２５６～２６０頁に記載のパディング装置を用いた方法が挙げられる。コーティング処理としては、例えば、染色仕上機器総覧（昭和５６年、繊維社発行）の４７３～４７７頁に記載のコーティング機を用いる方法が挙げられる。浸漬処理としては、例えば、染色仕上機器総覧（昭和５６年、繊維社発行）の１９６～２４７頁に記載のバッチ式染色機を用いる方法が挙げられ、液流染色機、気流染色機、ドラム染色機、ウインス染色機、ワッシャー染色機、チーズ染色機等を用いることができる。スプレー処理としては、例えば、圧搾空気で処理液を霧状にして吹き付けるエアースプレーや、液圧霧化方式のエアースプレーを用いた方法が挙げられる。このときの処理液の濃度や付与後の熱処理等の処理条件は、その目的や性能等の諸条件を考慮して、適宜調整することができる。また、前処理液が水を含有する場合は、繊維材料に付着させた後に水を除去するために乾燥させることが好ましい。乾燥方法としては、特に制限はなく、乾熱法、湿熱法のいずれであってもよい。乾燥温度も特に制限されないが、例えば、室温～２００℃で１０秒～数日間乾燥させればよい。必要に応じて、乾燥後に１００～１８０℃の温度で１０秒～５分間程度加熱処理してもよい。

[0340] なお、繊維材料が染色されるものである場合、前処理液による処理は、染色前でも、染色と同浴で行ってもよいが、還元ソーピングを行う場合は、その過程で吸着した上記特定官能基を有する化合物（例えば、フェノール系高分子化合物等）が、脱落してしまうおそれがあるので、染色後の還元ソーピング後に行うことが好ましい。

[0341] 浸漬処理における処理温度は、６０～１３０℃とすることができる。処理時間は、５～６０分とすることができる。

[0342] 前処理液による官能基導入工程は、上記特定官能基を有する化合物の付着量が、繊維材料１００重量部に対し、１．０～７．０重量部になる量で処理

することが好ましい。この範囲内であると、耐久撥水性及び風合いを高水準で両立させることができる。

[0343] 前処理液は、ｐＨを３～５に調整することが好ましい。ｐＨ調整は、酢酸、リンゴ酸等のｐＨ調整剤を用いることができる。

[0344] 前処理液には、上記特定官能基を有する化合物を塩析効果により有効に繊維材料に吸着させるために塩を併用することもできる。使用できる塩としては、例えば、塩化ナトリウム、炭酸ナトリウム、硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウムが挙げられる。

[0345] 前処理液による官能基導入工程では、過剰に処理された上記特定官能基を有する化合物を除去することが好ましい。除去方法としては、水洗による方法が挙げられる。十分な除去を行うことにより、後段の撥水加工において撥水性の発現が阻害されることを抑制することができ、加えて、得られる繊維製品の風合が良好となる。また、得られる官能基含有繊維は、炭化水素系撥水剤に接触させる前に、十分乾燥させておくことが好ましい。

[0346] （ｉｉ）繊維を構成する材料に上記特定官能基が直接導入されている繊維としては、例えば、カチオン可染ポリエステル（ＣＤ－ＰＥＴ）が挙げられる。

[0347] 官能基含有繊維は、得られる繊維製品の撥水性が良好となる観点から、表面のゼータ電位が－１００～－０．１ｍＶであることが好ましく、－５０～－１ｍＶであることがより好ましい。繊維の表面のゼータ電位は、例えば、ゼータ電位・粒径測定システムＥＬＳＺ－１０００ＺＳ（大塚電子株式会社製）にて測定することができる。

[0348] 以上、実施形態を説明したが、特許請求の範囲の趣旨及び範囲から逸脱することなく、形態や詳細の多様な変更が可能なことが理解されるであろう。

実施例

[0349] 以下に、本開示の実施例について具体的に説明するが、実施例が本開示を限定するものではない。

[0350] ［撥水性試験］

ＪＩＳ－Ｌ－１０９２（ＡＡＴＣＣ－２２）のスプレー法に準じて試験用処理布の撥水性を評価した。

以下に示す基準で撥水性を評価した。なお、点数が大きいほど、撥水性が良好であることを意味する。

[0351] １００　表面に湿潤や水滴の付着が観測されなかった。

９０　表面に湿潤しないが、小さな水滴の付着が観測された。

８０　表面に小さな個々の水滴上の湿潤が観測された。

７０　表面の半分に湿潤を示し、小さな個々の湿潤が布を浸透する状態が観測された。

５０　表面全体に湿潤が観測された。

０　表面および裏面が全体に湿潤が観測された。

[0352] ［スリップ性］

試験用布をＩＳＯ　１３９３６－２に準じて、荷重１６０Ｎにて経糸滑脱で試験を行い、縫目滑脱（ｍｍ）を測定した。縫目滑脱の値が小さいほど耐スリップ性に優れる。

[0353] ［原料の調製］

（アクリル重合体含有水分散液の製造例）

製造例１

５００ｍｌのプラスチック製容器に、有機溶媒として、水溶性グリコール系溶剤３０ｇ、液状媒体として、純水１２０ｇ、長鎖脂肪族炭化水素基含有（メタ）アクリレートとして、ステアリルアクリレート５８．２ｇ、界面活性剤として、ソルビタン脂肪酸エステル２ｇ、有機酸として酢酸を０．１ｇ、カチオン性乳化剤２ｇおよびポリオキシエチレンアルキルエーテル６ｇを仕込み、８０℃に加熱し、ホモミキサーで１分、２０００ｒｐｍで攪拌した後、超音波で１５分間、乳化分散させた。

次いで、この混合物を５００ｍｌのオートクレーブに移し、窒素置換後、連鎖移動剤として、ラウリルメルカプタン０．２ｇ、共重合性モノマーとして、塩化ビニルを１．８ｇ仕込んだ。さらに、重合開始剤として、アゾ基含

有水溶性開始剤１ｇを添加し、６０℃で昇温し、４時間反応させてアクリル重合体（炭化水素系撥水性樹脂）の水分散液を得た。この分散液を、さらに、純水で希釈して固形分濃度３０％の炭化水素系撥水性樹脂の水分散液（詳しくは、炭化水素系撥水性樹脂と界面活性剤と液状媒体とを含む水分散液）を調製した。

[0354] 製造例２～製造例７

表１に従って、配合処方を変更した以外は、製造例１と同様にして、アクリル重合体と界面活性剤と液体媒体とを含む水分散液を調製した。

[0355] [表1]

	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7
ステアリルアクリレート	58.2	57	55.8	55.8	60	51.6	48
ステアリル基含有アミドアクリレート				1.2			
塩化ビニル	1.8	3	4.2	3		8.4	12
アゾ基含有水溶性開始剤	1	1	1	1	1	1	1
ラウリルメルカプタン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
水溶性グリコール系溶剤	30	30	30	30	30	30	30
カチオン系乳化剤	2	2	2	2	2	2	2
反応性乳化剤							
ソルビタン脂肪酸エステル	2	2	2	2	2	2	2
ポリオキシエチレンアルキルエーテル	6	6	6	6	6	6	6
酢酸	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
純水	120	120	120	120	120	120	120

表中の数字は仕込み量(g)

[0356] （ポリウレタン含有水分散液の製造例）

製造例８

１．脂肪族ポリイソシアネート誘導体の合成

温度計、攪拌装置、窒素導入管および冷却管が装着された反応器において、窒素雰囲気下、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ、三井化学社製、商品名：タケネート７００）５００質量部、２，６－ジ（ｔｅｒｔ-ブチル）－４－メチルフェノール（別名：ジブチルヒドロキシトルエン、ＢＨＴ、ヒンダードフェノール系酸化防止剤）０．２５質量部、テトラフェニル・ジプロピレングリコール・ジホスファイト（有機亜リン酸エステル、

助触媒）０．２５質量を混合した後、この混合液に１，３－ブタンジオール１０．７質量部を加え、窒素を、その液相に１時間導入した。その後、混合液を８０℃に昇温し３時間反応後、６０℃に降温した。その後、イソシアヌレート化触媒として、トリメチル－Ｎ－２－ヒドロキシプロピルアンモニウム・２－エチルヘキサノエート　０．２質量部加え、１．５時間反応させた。その後、ＨＤＩ　１００質量部に対して、ｏ－トルエンスルホンアミド０．０４質量部を添加した。その後、この反応混合液を、薄膜蒸留装置（温度１５０℃、真空度９３．３Ｐａ）に通液して、残存ＨＤＩモノマー量が０．５％以下になるまで蒸留し、脂肪族ポリイソシアネート誘導体（ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体）を得た。得られた脂肪族ポリイソシアネート誘導体の、イソシアネート基含有率は２０．９％、平均イソシアネート官能基数は３．０であった。

[0357] ２．炭化水素系ポリウレタンの製造

攪拌機、温度計、冷却器および窒素ガス導入管を備えた反応器に、前記脂肪族ポリイソシアネート誘導体１００．２０ｇ、長鎖活性水素化合物として、カルコール８０９８（ステアリルアルコール、花王株式会社製）６７．６０ｇおよびオレインアルコール２２．３０ｇを混合し、窒素雰囲気化１１０℃で、イソシアネート基の濃度が３．６７％になるまで４時間反応させた。

次いで、反応液を８０℃に冷却し、カチオン性活性水素化合物として、Ｎ－メチルジエタノールアミン９．９０ｇを加え、８０℃で１時間反応させた。

次いで、溶剤として、メチルエチルケトン５０．００ｇを加え、８０℃で、赤外吸収スペクトルによりイソシアネート基が消失したことが確認できるまで反応させた。

次いで、反応液にメチルエルケトン５７．６９ｇを加え、８０℃に昇温し、反応液が完全に溶解するまで混合した後、７５℃に冷却した。

その後、酸化合物として酢酸１８．９６ｇを加えて中和させた。

次いで、反応液を７５℃に保ちながら、７０℃に加温したイオン交換水８

００．０ｇを徐々に加えて乳化（内部乳化）させた。

次いで、エバポレーターにて、水浴温度６０℃減圧下で、固形分濃度が２０重量％以上となるまで脱溶剤した。

次いで、酸化合物（酢酸）を除く固形分濃度が２０重量％となるようにイオン交換水にて調整することにより、ポリウレタンを含む水分散液を得た。

[0358] 製造例９

攪拌棒、温度計、還流管を備えた５００ｍＬの四つ口フラスコに、ソルビタントリステアレート１１６ｇ、４－メチル－２－ペンタノン（ＭＩＢＫ）１５０ｇを仕込んだ。次いで、この混合液の余分な水蒸気を除去するために、混合液の温度を７０℃に維持しながら、混合液を撹拌し、混合液を１時間還流し、その後、５０℃まで放冷した。そして、撹拌を維持しながら、混合液に、デスモジュールＮ－１００（ヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット誘導体、コベストロ社）３０ｇを滴下ロートで滴下した。滴下終了後、触媒として、ジブチルスズジラウレートを１滴加えて、８０℃で１時間反応させた。次いで、ソルビタンモノステアレート２５ｇを加えて、さらに、８０℃で４時間反応させた。

次いで、６０℃に冷却後、反応液を回収し、反応液と、任意量のカチオン性乳化剤およびポリオキシエチレンアルキルエーテルを含む６０℃の水とをゆっくり混和させた。混和液を、ホモミキサーを用いて、１分６０００ｒｐｍで撹拌後、超音波で１５分間、乳化分散した。その後、減圧操作で溶剤（ＭＩＢＫ）を除去した後、純水を加えて濃度調製し、固形分濃度が２０％のポリウレタンを含む水分散液を得た。

[0359] 製造例１０

攪拌棒、温度計、還流管を備えた５００ｍＬの四つ口フラスコに、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）１５０ｇ、ステアリルアルコール５１ｇを仕込んだ。次いで、この混合液の余分な水蒸気を除去するために、混合液の温度を７０℃に維持しながら、混合液を撹拌し、混合液を１時間還流し、その後、５０℃まで放冷した。そして、混合液に、デスモジュールＮ３２００Ａ（ヘキ

サメチレンジイソシアネートのビウレット誘導体、コベストロ社製）３０ｇを加え、さらに、８０℃で４時間反応させた。

次いで、６０℃に冷却後、反応液を回収し、反応液と、任意量のポリオキシエチレンアルキルエーテルを含む６０℃の水とをゆっくり混和した。この混和液を、ホモミキサーで１分６０００ｒｐｍで撹拌後、超音波で１５分間、乳化分散した。

次いで、減圧操作で溶剤（ＭＥＫ）を除去した後、純水を加えて濃度調製し、固形分濃度が２０％のポリウレタンを含む水分散液を得た。

[0360] （シリコーン含有水分散液の製造例）

製造例１１

攪拌棒、温度計、還流管を備えた２００ｍＬの四つ口フラスコに、メチルハイドロジェンシリコーンオイル（１Ｈ　ＮＭＲにより測定したＳｉＨ：ＳｉCH_3モル比＝５０：５０）１２ｇおよび白金触媒０．０２ｇを仕込んだ。次いで、１－ヘキサコセン３６ｇを滴下ロートに仕込み、７０℃に維持しながら、滴下ロートから１－ヘキサコセンを滴下した。滴下終了後、さらに、７０℃３時間反応させた。赤外分光法（ＩＲ）によりＳｉＨのピークが消失したことを確認し、固体状のシリコーン重合体４７ｇを得た。

次いで、シリコーン重合体２８ｇ、水溶性グリコール系溶剤５．６ｇ、純水６０ｇ、ソルビタン脂肪酸エステル１．７ｇ、ポリオキシエチレンアルキルエーテル０．７ｇ、カチオン性乳化剤０．６ｇを２５０ｍｌガラス製容器へ仕込み、７５℃に加熱し、ホモミキサーで１分、２０００ｒｐｍで攪拌した後、超音波で１０分間、乳化分散させ、シリコーン重合体の水分散液を得た。その後、純水を追加し、固形分濃度が３０重量％のシリコーン重合体の水分散液を調製した。

[0361] （ワックス含有水分散液の製造例）

製造例１２

圧反応容器にパラフィンワックス(融点　７５℃)１５０ｇ、純水３５０ｇ、ポリオキシエチレンアルキルエーテル４．５ｇ、ソルビタン脂肪酸エステル

３ｇを入れて密封し、攪拌しながら、１１０～１２０℃に昇温後、高圧下で３０分間高圧乳化することにより、ワックスの水分散液を調製した。その後、純水を追加し、固形分を３０重量％のワックスの水分散液を調製した。

[0362] 製造例１３

反応容器に融点１５０℃、酸価４４ｍｇＫＯＨ／ｇ、密度０．９３の酸化ポリプロピレンワックス１５０ｇ、イオン交換水３２５ｇ、ＨＬＢ１５の界面活性剤を２５ｇ、４８％水酸化カリウム水溶液５ｇ、を入れて密封し、撹拌しながら１６０℃に昇温後、高圧下で１時間高圧乳化後、９０℃に冷却し、ポリプロピレンワックスの水分散液を得た。その後、純水を追加し、固形分３０重量％のポリプロピレンワックスの水分散液を調製した。

[0363] ［実施例１～１１、比較例１～４］

上述した水分散液と表２に示す親水性粒子（平均一時粒子径 ２５ｎｍ、ゼータ電位＋４５ｍＶ、濁度２．０ｐｐｍ）を添加混合して、表２に示す組成重量比に合わせた固形分濃度３０％の水分散液を得た。この水分散液を水道水によって希釈して、固形分濃度１．０重量％の試験液１０００ｇを調製した。次いで、この試験液に、試験用布（ポリエステル生地、ナイロン生地）を含浸した後、マングルに通し、試験用布を１６０℃で１分間、ピンテンターに通し、乾燥、キュアリングして、上述した試験を行った。

[0364] ［実施例１２］

上述した水分散液と表２に示す防菌防カビ剤（ベンズイソチアゾリン－３－オン７５ｐｐｍ、さらに５－クロロ－２－メチル－２Ｈ－イソチアゾール－３－オンおよび２－メチル－２Ｈ－イソチアゾール－３－オンの混合物（重量比３：１）７５ｐｐｍ）を添加混合して、表２に示す組成重量比に合わせた固形分濃度３０％の水分散液を得た。この水分散液を水道水によって希釈して、固形分濃度１．０重量％の試験液１０００ｇを調製した。次いで、この試験液に、試験用布（ポリエステル生地、ナイロン生地）を含浸した後、マングルに通し、試験用布を１６０℃で１分間、ピンテンターに通し、乾燥、キュアリングして、上述した試験を行った。

[0365] [表2]

分類	備考	実施例												比較例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4
(A)非フッ素重合体	アクリル化合物	製造例1	100														
		製造例2		100			75				75	75	70	70				
		製造例3			100			75									
		製造例4				100			75								
		製造例5												100			
		製造例6													100		75
		製造例7														100	
(B)イソシアネート誘導体	ウレタン化合物	製造例8				5	5	5	5								5
		製造例9								5							
		製造例10									5	5	5				
その他成分	シリコーン	製造例11				5	5	5	5	5	5	5	5				5
	ワックス	製造例12				10	10	10	10	10	10	10	10				10
		製造例13										5	5				
	シリカ粒子					5	5	5	5	5	5	5	5				5
	防菌防カビ剤												150ppm				
評価項目	撥水性	ポリエステル	85	85	90	85	90	95	95	95	95	95	95	80	95	95	95
		ナイロン	90	90	90	90	85	90	90	90	90	90	90	80	90	95	90
	スリップ性	ポリエステル	2.5	3	3.8	3	1	1.4	1.8	1.3	1.3	1.3	1.4	2	4.1	6.5	2.3

[0366] 以上、実施形態を説明したが、特許請求の範囲の趣旨及び範囲から逸脱することなく、形態や詳細の多様な変更が可能なことが理解されるであろう。

請求の範囲

[請求項1] 炭素数２～４０の炭化水素基を有する疎水性単量体（ａ１）から誘導される繰り返し単位、及び、塩化ビニル及び塩化ビニリデンからなる群から選択される少なくとも一の塩化物単量体（ａ２）から誘導される繰り返し単位を含む非フッ素共重合体（Ａ）を含み、

前記非フッ素共重合体（Ａ）において、前記単量体（ａ２）から誘導される繰り返し単位の量が、前記単量体（ａ１）から誘導される繰り返し単位の量と前記単量体（ａ２）から誘導される繰り返し単位の量との合計に対して、１～９重量％である、撥水剤組成物。

[請求項2] 前記疎水性単量体（ａ１）における前記炭化水素基が炭素数１０以上の直鎖状アルキル基

である、請求項１に記載の撥水剤組成物。

[請求項3] 前記疎水性単量体（ａ１）が式：

$CH_2=C(-R^{12})-C(=O)-Y^{11}-(R^{11})_k$

［式中、

R^{11}は炭素数２～４０の炭化水素基であり、

R^{12}は水素原子、一価の有機基又はハロゲン原子であり、

Y^{11}は直接結合、２～４価の炭素数１の炭化水素基、$-C_6H_4-$、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－及び－ＮＲ’－（Ｒ’は、水素原子又は炭素数１～４の炭化水素基）から選ばれる少なくとも一以上で構成される２～４価の基であり、

ｋは１～３である。］

で示される化合物である、請求項１または２に記載の撥水剤組成物。

[請求項4] シリコーンを含む、請求項１～３のいずれか一項に記載の撥水剤組成物。

[請求項5] 前記シリコーンの量が、前記非フッ素共重合体（Ａ）１００質量部あたり０．１質量部～２０質量部である、請求項４に記載の撥水剤組成物。

[請求項6] 前記非フッ素共重合体（Ａ）において、前記単量体（ａ２）から誘導される繰り返し単位の量が、前記単量体（ａ１）から誘導される繰り返し単位の量と前記単量体（ａ２）から誘導される繰り返し単位の量との合計に対して、３～７重量％である、請求項１～５のいずれか一項に記載の撥水剤組成物。

[請求項7] イソシアネート誘導体（Ｂ）をさらに含む、請求項１～６のいずれか一項に記載の撥水剤組成物。

[請求項8] 前記イソシアネート誘導体（Ｂ）は、炭素数１２以上３０以下のアルキル基を有する、請求項７に記載の撥水剤組成物。

[請求項9] 前記イソシアネート誘導体（Ｂ）は、ポリウレタンである、請求項７または８に記載の撥水剤組成物。

[請求項10] 前記イソシアネート誘導体（Ｂ）の量が、前記非フッ素共重合体（Ａ）１００質量部あたり０．１質量部～２０質量部である、請求項７～９のいずれか一項に記載の撥水剤組成物。

[請求項11] 前記イソシアネート誘導体（Ｂ）は、炭化水素アルコール、糖アルコール修飾体、及びヒドロキシ酸修飾体からなる群から選択される少なくとも１種の活性水素化合物と、非環式脂肪族ポリイソシアネート及びその誘導体からなる群から選択される少なくとも１種の原料イソシアネートとの反応により得られる化合物である、請求項７～１０のいずれか一項に記載の撥水剤組成物。

[請求項12] 前記疎水性単量体（ａ１）が式：

$CH_2=C(-R^{12})-C(=O)-Y^{11}-(R^{11})_k$

［式中、

R^{11}は炭素数２～４０の炭化水素基であり、

R^{12}は水素原子、一価の有機基又はハロゲン原子であり、

Y^{11}は直接結合、２～４価の炭素数１の炭化水素基、$-C_6H_4-$、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、$-S(=O)_2-$及び－ＮＲ’－（Ｒ’は、水素原子又は炭素数１～４の炭化水素基）から選ばれる少なくとも

一以上で構成される２～４価の基であり、

ｋは１～３である。］

で示される化合物であり、

前記非フッ素共重合体（Ａ）において、前記単量体（ａ２）から誘導される繰り返し単位の量が、前記単量体（ａ１）から誘導される繰り返し単位の量と前記単量体（ａ２）から誘導される繰り返し単位の量との合計に対して、３～７重量％である、請求項１に記載の撥水剤組成物。

[請求項13] 前記疎水性単量体（ａ１）が式：

$CH_2=CH-C(=O)-Y^{11}-R^{11}$

［式中、

R^{11}は炭素数１２以上２５以下のアルキル基であり、

Y^{11}は－Ｏ－又は－Ｏ－$(CH_2)_m$－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－であり、

ｍは、２又は４の整数である。］で示される化合物であり、

前記塩化物単量体（ａ２）が塩化ビニルであり、

前記非フッ素共重合体（Ａ）において、前記単量体（ａ２）から誘導される繰り返し単位の量が、前記単量体（ａ１）から誘導される繰り返し単位の量と前記単量体（ａ２）から誘導される繰り返し単位の量との合計に対して、３～７重量％である、である、請求項１に記載の撥水剤組成物。

[請求項14] 請求項１～１３のいずれか一項に記載の撥水剤組成物を繊維基材に適用することを含む、繊維製品の製造方法。

[請求項15] 前記撥水剤組成物を前記繊維基材に適用する前に、繊維に

$-SO_3M^1$（式中、M^1は一価のカチオンを示す）で示される１価の基、

$-COOM^2$（式中、M^2は一価のカチオンを示す）で示される１価の基、及び

－Ｏ－Ｐ（Ｏ）（ＯX^1）（ＯX^2）（式中、X^1及びX^2はそれぞれ

独立に水素原子又は炭素数１～２２のアルキル基を示す）で示される１価の基からなる群より選ばれる一以上の官能基を付与する工程を含む、請求項１４に記載の繊維製品の製造方法。

[請求項16] 請求項１～１３のいずれか一項に記載の撥水剤組成物における前記非フッ素共重合体（Ａ）が付着している繊維製品。

[請求項17] －ＳＯ$_3$Ｍ^1（式中、Ｍ^{1}は一価のカチオンを示す）で示される１価の基、

－ＣＯＯＭ^2（式中、Ｍ^{2}は一価のカチオンを示す）で示される１価の基、及び

－Ｏ－Ｐ（Ｏ）（ＯＸ^1）（ＯＸ^2）（式中、Ｘ^{1}及びＸ^{2}はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数１～２２のアルキル基を示す）で示される１価の基からなる群より選ばれる一以上の官能基を有する化合物が付着している、請求項１６に記載の繊維製品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/031325

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 3/18(2006.01)i; ***D06M 13/395***(2006.01)i; ***D06M 15/248***(2006.01)i; ***D06M 15/263***(2006.01)i; ***D06M 15/564***(2006.01)i; ***D06M 15/643***(2006.01)i
FI: C09K3/18 104; D06M15/248; D06M15/263; D06M15/564; D06M15/643; D06M13/395; C09K3/18 101

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K3/18; D06M13/395; D06M15/248; D06M15/263; D06M15/564; D06M15/643

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2022-169275 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 09 November 2022 (2022-11-09) claims, paragraphs [0004], [0124]-[0125], [0171]-[0172], [0174], [0218], tables 1-2, polymerization example 3	1-3, 6, 12-17
Y		4-5, 7-11, 14-17
Y	WO 2021/132172 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 01 July 2021 (2021-07-01) claims, paragraphs [0007], [0312]-[0319], [0342], table 3, examples 16-19	4-5, 7-11, 14-17
A	WO 2020/162547 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 13 August 2020 (2020-08-13) entire text	1-17
A	JP 2021-195407 A (MEISEI CHEMICAL WORKS LTD.) 27 December 2021 (2021-12-27) entire text	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
15 October 2024	**19 November 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/031325

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2022-169275 A	09 November 2022	US 2024/0060232 A1 claims, paragraphs [0154]-[0156], [0214]-[0216], [0218], [0277]-[0278], tables 1-2, polymerization example 3 WO 2022/230617 A1 EP 4332134 A1 CN 117222681 A KR 10-2023-0145424 A	
WO 2021/132172 A1	01 July 2021	US 2023/0037578 A1 claims, paragraphs [0007], [0337]-[0346], table 3, examples 16-19 EP 4083078 A1 CN 114867815 A KR 10-2022-0128612 A	
WO 2020/162547 A1	13 August 2020	US 2021/0363280 A1 entire text EP 3922694 A1 CN 113412323 A KR 10-2021-0110373 A	
JP 2021-195407 A	27 December 2021	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/031325

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C09K 3/18(2006.01)i; D06M 13/395(2006.01)i; D06M 15/248(2006.01)i; D06M 15/263(2006.01)i; D06M 15/564(2006.01)i; D06M 15/643(2006.01)i
FI: C09K3/18 104; D06M15/248; D06M15/263; D06M15/564; D06M15/643; D06M13/395; C09K3/18 101

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C09K3/18; D06M13/395; D06M15/248; D06M15/263; D06M15/564; D06M15/643

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2022-169275 A（ダイキン工業株式会社）09.11.2022（2022-11-09） 特許請求の範囲，段落0004,0124-0125,0171-0172,0174,0218，表1-2，重合例3	1-3,6,12-17
Y		4-5,7-11,14-17
Y	WO 2021/132172 A1（三井化学株式会社）01.07.2021（2021-07-01） 請求の範囲，段落0007,0312-0319,0342，表3，実施例16-19	4-5,7-11,14-17
A	WO 2020/162547 A1（ダイキン工業株式会社）13.08.2020（2020-08-13） 全文	1-17
A	JP 2021-195407 A（明成化学工業株式会社）27.12.2021（2021-12-27） 全文	1-17

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
15.10.2024	19.11.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
田中　雅之 4V 8378

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/031325

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2022-169275 A	09.11.2022	US 2024/0060232 A1 特許請求の範囲，段落0154-0156,0214-0216,0218,0277-0278，表1-2，重合例3 WO 2022/230617 A1 EP 4332134 A1 CN 117222681 A KR 10-2023-0145424 A	
WO 2021/132172 A1	01.07.2021	US 2023/0037578 A1 請求の範囲，段落0007，0337-0346，表3，実施例16-19 EP 4083078 A1 CN 114867815 A KR 10-2022-0128612 A	
WO 2020/162547 A1	13.08.2020	US 2021/0363280 A1 全文 EP 3922694 A1 CN 113412323 A KR 10-2021-0110373 A	
JP 2021-195407 A	27.12.2021	（ファミリーなし）	