

(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6月26日(26.06.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/134527 A1

- (51) 国際特許分類:
D06M 15/227 (2006.01) *D06M 15/263* (2006.01)
C09K 3/18 (2006.01) *D06M 15/643* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/037855
- (22) 国際出願日: 2024年10月24日(24.10.2024)
- (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 2023-215721 2023年12月21日(21.12.2023) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 (JP).
- (72) 発明者: 木村 吉延 (KIMURA Yoshinobu);
〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地
D I C 株式会社 堺工場内 (JP). 梶川 正浩
(KAJIKAWA Masahiro); 〒5920001 大阪府高石
市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内
(JP). 堤 大士(TSUTSUMI Hiroshi); 〒5920001
大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株
式会社 堺工場内 (JP). 植村 幸司(UEMURA
Kouji); 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3
番地 D I C 株式会社 堺工場内 (JP).
- (74) 代理人: 大野 孝幸(ONO Takayuki); 〒1038233
東京都中央区日本橋三丁目7番20号
D I C 株式会社内 (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, JP, 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).

(54) Title: WATER-REPELLENT AND OIL-REPELLENT TREATMENT AGENT FOR FABRIC, AND FABRIC

(54) 発明の名称: 布帛用撥水撥油処理剤、及び布帛

(57) Abstract: Provided is a water-repellent and oil-repellent treatment agent for fabric including a chlorinated polyolefin composite acrylic resin (A) having a chlorinated polyolefin resin (a1) and an acrylic polymer (a2), an aqueous medium (B), and a modified silicone oil (C), said treatment agent being characterized in that the modified silicone oil (C) includes an amino-modified silicone oil (c1) and a polyether-modified silicone oil (c2). The water-repellent and oil-repellent treatment agent for fabric can impart excellent water repellency and oil repellency to a base material, and therefore can be suitably used as a water-repellent and oil-repellent treatment agent for fabric comprising fibers such as cotton, silk, wool, hemp, polyethylene, nylon, polyester, polyurethane, and rayon.

(57) 要約: 塩素化ポリオレフィン樹脂 (a1) 及びアクリル重合体 (a2) を有する塩素化ポリオレフィン複合アクリル樹脂 (A) と、水性媒体 (B) と、変性シリコンオイル (C) とを含有する布帛用撥水撥油処理剤であって、前記変性シリコンオイル (C) が、アミノ変性シリコンオイル (c1) 及びポリエーテル変性シリコンオイル (c2) を含むものであることを特徴とする布帛用撥水撥油処理剤を提供する。この布帛用撥水撥油処理剤は、基材に優れた撥水性及び撥油性を付与できることから、綿、絹、羊毛、麻、ポリエチレン、ナイロン、ポリエステル、ポリウレタン、及びレーヨン等の繊維からなる布帛の撥水撥油処理剤として好適に使用することができる。

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：布帛用撥水撥油処理剤、及び布帛

技術分野

[0001] 本発明は、布帛用撥水撥油処理剤、及び布帛に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、フッ素系撥水剤を繊維製品等に処理することにより、その表面に撥水性が付与された繊維製品が知られている。しかしながら、フッ素化合物は、環境負荷への懸念があり、また、使用時に高温での熱処理を要すること等から、フッ素化合物を含まない処理剤の検討がなされている。

[0003] このような中、ポリオレフィン樹脂、及びアクリル重合体を有するポリオレフィン複合アクリル樹脂と、水性媒体とを含有する布帛用撥水撥油処理剤が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。

[0004] しかしながら、この撥水撥油処理剤は、撥水性に優れるものの、撥油性が不十分であるという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2022-62389号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明が解決しようとする課題は、環境への負荷が懸念されるフッ素化合物を含まず、優れた撥水性及び撥油性を発現可能な布帛用撥水撥油処理剤を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者等は、上記の課題を解決するため鋭意研究した結果、塩素化ポリオレフィン複合アクリル樹脂と、水性媒体と、特定の変性シリコーンとを含有する布帛用撥水撥油処理剤が、上記課題を解決できることを見出した。

[0008] すなわち、本発明は、塩素化ポリオレフィン樹脂（a1）及びアクリル重

合体（a 2）を有する塩素化ポリオレフィン複合アクリル樹脂（A）と、水性媒体（B）と、変性シリコンオイル（C）とを含有する布帛用撥水撥油処理剤であって、前記変性シリコンオイル（C）が、アミノ変性シリコンオイル（c 1）及びポリエーテル変性シリコンオイル（c 2）を含むものであることを特徴とする布帛用撥水撥油処理剤に関するものである。

発明の効果

[0009] 本発明の布帛用撥水撥油処理剤は、基材に優れた撥水性及び撥油性を付与できることから、綿、絹、羊毛、麻、ポリエチレン、ナイロン、ポリエステル、ポリウレタン、及びレーヨン等の繊維からなる布帛の撥水撥油処理剤として好適に使用することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の布帛用撥水撥油処理剤は、塩素化ポリオレフィン樹脂（a 1）及びアクリル重合体（a 2）を有する塩素化ポリオレフィン複合アクリル樹脂（A）と、水性媒体（B）と、変性シリコンオイル（C）とを含有する布帛用撥水撥油処理剤であって、前記変性シリコン（C）オイルが、アミノ変性シリコンオイル（c 1）及びポリエーテル変性シリコンオイル（c 2）を含むものである。

[0011] 前記塩素化ポリオレフィン樹脂（a 1）は、ポリオレフィン樹脂が塩素化されたものであるが、ポリオレフィン樹脂としては、例えば、ポリプロピレン、高密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、超々低密度ポリエチレン、ポリメチルペンテン、エチレン-プロピレン共重合体、プロピレン-1-ブテンランダム共重合体、プロピレン-エチレン-1-ブテンランダム共重合体、プロピレンと炭素数5~12の α -オレフィンとからなる共重合体、プロピレン-非共役ジエン共重合体、エチレン-非共役ジエン共重合体、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体、ポリブテン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルトリメトキシシラン共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチ

レン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、及びその水素添加物等が挙げられる。なお、前記塩素化ポリオレフィン樹脂（a1）は、一部をマレイン酸で変性されていてもよい。

[0012] 前記塩素化ポリオレフィン樹脂（a1）は、単独で用いることも2種以上併用することもできるが、塩素化ポリプロピレン樹脂を含むことが好ましい。

[0013] 前記ポリオレフィン樹脂（a1）の塩素化度は、水分散性及び撥油性のバランスがより向上することから、15～35%が好ましく、25～35%がより好ましい。

[0014] 前記塩素化ポリオレフィン樹脂（a1）の軟化点は、合成が容易であることから、50～75℃が好ましく、樹脂の水分散性がより向上することから、50～70℃がより好ましい。

[0015] 前記アクリル重合体（a2）は、（メタ）アクリル単量体、必要に応じて、その他の不飽和単量体を重合して得られる。

[0016] 前記（メタ）アクリル単量体としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート等の炭素原子数が3以下の（メタ）アクリレート；n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート等の炭素原子数4以上の環状又は直鎖アルキル基を有する（メタ）アクリレート；（メタ）アクリルアミド、グリシジル（メタ）アクリレート、2-メチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトシキシラン、ベンジル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコー

ルジ（メタ）アクリレート、ジ（メタ）アクリル酸-1, 4-ブタンジオール、ジ（メタ）アクリル酸-1, 6-ヘキサジオール、トリ（メタ）アクリル酸トリメチロールプロパン、ジ（メタ）アクリル酸グリセリン等の官能基を有する（メタ）アクリレート；（メタ）アクリル酸などが挙げられる。なお、これらの（メタ）アクリル単量体は、単独で用いることも2種以上併用することもできるが、前記炭素原子数が3以下の（メタ）アクリレート、及び前記炭素原子数4以上の環状又は直鎖アルキル基を有する（メタ）アクリレートを併用することが好ましい。また、前記（メタ）アクリル酸、後述する不飽和カルボン酸等のカルボキシル基を有する単量体を使用することが好ましい。

[0017] 前記その他の不飽和単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン化合物；（無水）マレイン酸、フマル酸、（無水）シトラコン酸、メサコン酸、（無水）イタコン酸、（無水）アコニット酸等の不飽和カルボン酸などが挙げられる。なお、これらのその他の単量体は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

[0018] 前記アクリル重合体（a2）の酸価としては、1～15 mg KOH/g であってよく、3～12 mg KOH/g であってよい。

[0019] なお、本発明において、「（メタ）アクリレート」とは、メタクリレートとアクリレート的一方又は両方をいい、「（メタ）アクリル酸」とは、メタクリル酸とアクリル酸的一方又は両方をいい、「（無水）マレイン酸」とは、無水マレイン酸とマレイン酸的一方又は両方をいう。

[0020] 前記塩素化ポリオレフィン複合アクリル樹脂（A）において、前記塩素化ポリオレフィン樹脂（a1）と前記アクリル重合体（a2）との質量比（a1/a2）は、撥水性及び撥油性のバランスがより向上することから、5/95～40/60が好ましく、5/95～30/70がより好ましい。

[0021] 前記塩素化ポリオレフィン複合アクリル樹脂（A）の製造方法としては、簡便に前記塩素化ポリオレフィン複合アクリル樹脂（A）を得られることが

ら、水中重合法又は乳化重合法が好ましい。

[0022] 乳化重合法により、前記塩素化ポリオレフィン複合アクリル樹脂 (A) を得る方法としては、例えば、水性媒体中で、前記塩素化ポリオレフィン樹脂 (a 1)、乳化剤、及び重合開始剤存在下、前記アクリル重合体 (a 2) の単量体原料を 50~100℃の温度でラジカル重合する方法が挙げられる。

[0023] 前記乳化剤としては、例えば、高級アルコールの硫酸エステル及びその塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩、ポリオキシエチレンア

ルキルエーテルの硫酸ハーフエステル塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、コハク酸ジアルキルエステルスルホン酸塩等の陰イオン性乳化剤；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アルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンジフェニルエーテル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体、アセチレンジオール系等の非イオン性乳化剤；アルキルアンモニウム塩等の陽イオン性乳化剤；アルキル (アミド) ベタイン、アルキルジメチルアミノオキシド等の両イオン性乳化剤などが挙げられる。なお、これらの乳化剤は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

[0024] 前記重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビス (イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル)、アゾビスシアノ吉草酸等のアゾ化合物；tert-ブチルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-tert-ブチルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルハイドロパーオキシド等の有機過酸化物；過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の無機過酸化物などが挙げられる。なお、これらの重合開始剤は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。また、これらの重合開始剤は、重合体の原料となる単量体の合計に対し

て、0.1～10質量%の範囲内で使用することが好ましい。

[0025] 前記塩素化ポリオレフィン複合アクリル樹脂（A）の分散安定性がより向上することから、塩基性化合物及び／又は酸性化合物により、pHを調整することが好ましく、前記塩基性化合物としては、例えば、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、2-アミノエタノール、2-ジメチルアミノエタノール等の有機アミン；アンモニア（水）、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基性化合物；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシドの四級アンモニウムヒドロキシドなどが挙げられる。なお、これらの塩基性化合物は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

[0026] 前記酸性化合物としては、例えば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸または乳酸等のカルボン酸化合物；燐酸モノメチルエステル、燐酸ジメチルエステル等の燐酸のモノエステルまたはジエステル；メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等の有機スルホン酸化合物；塩酸、硫酸、硝酸、燐酸等の無機酸などである。これらの中でも、カルボン酸化合物が好ましい。なお、これらの酸性化合物は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

[0027] 前記水性媒体（B）としては、水、水と混和する有機溶剤、及び、これらの混合物が挙げられる。水と混和する有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール及びイソプロパノール等のアルコール；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等のポリアルキレングリコール；ポリアルキレングリコールのアルキルエーテル；N-メチル-2-ピロリドン等のラクタム等が挙げられる。本発明では、水のみを用いても良く、また水及び水と混和する有機溶剤との混合物を用いても良く、水と混和する有機溶剤のみを用いても良い。安全性や環境に対する負荷の点から、水のみ、または

、水及び水と混和する有機溶剤との混合物が好ましく、水のみを使用することが特に好ましい。

[0028] 前記水性媒体（B）は、前記塩素化ポリオレフィン複合アクリル樹脂（A）を水中重合法および乳化重合法により製造する際に使用される水性媒体をそのまま使用することが、簡便であり好ましい。

[0029] 本発明の布帛用撥水撥油処理剤は、前記塩素化ポリオレフィン複合アクリル樹脂（A）及び前記水性媒体（B）を含有するものであるが、乳化重合法等により得られた、前記塩素化ポリオレフィン複合アクリル樹脂（A）が前記水性媒体（B）に分散した水分散体を、水で希釈したものであることが好ましい。

[0030] また、必要に応じて脱溶剤工程を経ることにより、本発明の布帛用撥水撥油処理剤中の有機溶剤量を低減することができる。

[0031] 前記変性シリコンオイル（C）は、アミノ変性シリコンオイル（c 1）及びポリエーテル変性シリコンオイル（c 2）を含むものである。

[0032] 前記アミノ変性シリコンオイル（c 1）は、アミノ基を有するシリコンであるが、アミノプロピル基やイミノプロピル基を有するシリコンオイルが好ましく、イミノプロピル基を有するシリコンオイルがより好ましい。

[0033] 前記アミノ変性シリコンオイル（c 1）の官能基当量は、1,000～7,000が好ましい。

[0034] 前記ポリエーテル変性シリコンオイル（c 2）は、ポリエーテル構造を有するシリコンであるが、前記ポリエーテル変性シリコンオイル（c 2）のHLBは、5～13が好ましい。

[0035] 前記変性シリコンオイル（C）において、前記アミノ変性シリコンオイル（c 1）と前記ポリエーテル変性シリコンオイル（c 2）との質量比（c 1 / c 2）は10 / 90～90 / 10が好ましく、20 / 80～80 / 20がより好ましい。

[0036] 前記アミノ変性シリコンオイル（c 1）の含有量は、撥水性及び撥油性

のバランスがより向上することから、前記アクリル重合体（A）100質量
に対し、0.5～25質量%が好ましく、2～20質量%がより好ましい。

[0037] 前記ポリエーテル変性シリコンオイル（c2）の含有量は、撥水性及び
撥油性のバランスがより向上することから、前記アクリル重合体（A）100
質量に対し、0.5～25質量%が好ましく、2～20質量%がより好ま
しい。

[0038] なお、本発明の布帛用撥水撥油処理剤には、前記変性シリコンオイル（
C）以外のシリコンオイルを含むこともできる。

[0039] 本発明の布帛用撥水撥油処理剤中の塩素化ポリオレフィン複合アクリル樹
脂（A）は、10質量%未満が好ましく、3質量%未満がより好ましく、0
.05%以上が好ましく、0.1%以上がより好ましい。

[0040] 本発明の布帛用撥水撥油処理剤中の水性媒体（B）は、90質量%以上が
好ましく、97%以上がより好ましい、99.95質量%未満が好ましく、
99.9%未満がより好ましい。

[0041] また、本発明の布帛用撥水撥油処理剤は、必要に応じて、撥水剤、撥油剤
、分散剤、硬化触媒、潤滑剤、充填剤、チキソ付与剤、粘着付与剤、ワック
ス、熱安定剤、耐光安定剤、蛍光増白剤、発泡剤等の添加剤、pH調整剤、
レベリング剤、ゲル化防止剤、分散安定剤、酸化防止剤、ラジカル捕捉剤、
耐熱性付与剤、無機充填剤、有機充填剤、可塑剤、補強剤、触媒、抗菌剤、
防カビ剤、防錆剤、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、顔料、染料、導電性付与
剤、帯電防止剤、透湿性向上剤、撥油剤、中空発泡体、結晶水含有化合物、
難燃剤、吸水剤、吸湿剤、消臭剤、整泡剤、消泡剤、防黴剤、防腐剤、防藻
剤、顔料分散剤、ブロッキング防止剤、加水分解防止剤等を併用することが
できる。

[0042] 本発明の布帛用撥水撥油処理剤は、各成分の分散状態をより均質なものに
することができることから、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル等のノ
ニオン分散剤を含有していることがより好ましい。なお、これらのノニオン
分散剤は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

[0043] 布帛用撥水撥油処理剤中の前記ノニオン分散剤の含有量は、各成分の分散状態をより均質なものにできることから、前記塩素化ポリオレフィン複合アクリル樹脂（A）100質量部に対し、0.1～10質量%が好ましく、0.2～5質量%がより好ましい。

[0044] 本発明の布帛用撥水撥油処理剤を用いて処理可能な布帛としては、例えば、ナイロン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリプロピレン、レーヨン等の化学繊維からなる布帛、上記化学繊維2種類以上を混紡した布帛が挙げられる。

実施例

[0045] 以下に本発明を具体的な実施例を挙げてより詳細に説明する。

[0046] (合成例1：塩素化ポリオレフィン複合アクリル樹脂の水分散体(1)の合成)

攪拌機、還流冷却管、温度計および窒素吹き込み管を備えた4つ口フラスコにイオン交換水を138質量部入れ、70℃まで昇温した。別の容器にノニオン乳化剤（第一工業製薬株式会社製「TDS-200D」）6質量部、アニオン乳化剤（第一工業製薬株式会社「ハイテノールLA-12」）4質量部をイオン交換水120質量部に溶解した乳化剤水溶液を作成し、これに塩素化ポリオレフィン樹脂（a1-1）（日本製紙株式会社製「スーパークロン836S」；塩素化度27～29%、軟化点60～70℃）34質量部、メチルシクロヘキサン116質量部、シクロヘキシルメタクリレート111質量部、メタクリル酸メチル31質量部、メタクリル酸1.5質量部の混合物を仕込み攪拌乳化した後、更にこれをホモジナイザーで8000rpm、15min攪拌し微乳化を実施し、この微乳化物と、過硫酸アンモニウム0.8質量部のイオン交換水34質量部による溶解物を2時間かけて滴下し、67～73℃にて反応を行った。その後70℃で120分間ホールドしたのち、同温度で25%アンモニア水2質量部、イオン交換水300質量部を添加し、中和を行った。これを90℃減圧（0.080～0.095MPa）下、脱溶剤した後、冷却を行い、塩素化ポリオレフィン複合アクリル樹脂の

水分散体（１）を得た。この水分散体の性状値は、不揮発分４０質量％、ｐＨ７．４、粘度９ｍＰａ・ｓであった。

[0047]（合成例２：塩素化ポリオレフィン複合アクリル樹脂の水分散体（２）の合成）

合成例１で使用した塩素化ポリオレフィン樹脂（a 1-1）を、塩素化ポリオレフィン樹脂（a 1-2）（日本製紙株式会社製「スーパークロン２０３０Ｓ」；塩素化度２９～３１％、軟化点５５～６５℃）に変更した以外は、合成例１と同様にして、塩素化ポリオレフィン複合アクリル樹脂の水分散体（２）を得た。この水分散体の性状値は、不揮発分４０質量％、ｐＨ７．２、粘度７ｍＰａ・ｓであった。

[0048]（合成例３：ポリオレフィン複合アクリル樹脂の水分散体（r 1）の合成）

合成例１で使用した塩素化ポリオレフィン樹脂（a 1-1）をポリオレフィン樹脂（出光石油化学株式会社製「エルモデュＳ-４００」）に変更した以外は、合成例１と同様にして、ポリオレフィン複合アクリル樹脂の水分散体（R 1）を得た。この水分散体の性状値は、不揮発分４０質量％、ｐＨ７．０、粘度１１ｍＰａ・ｓであった。

[0049]（実施例１：布帛用撥水撥油処理剤（１）の製造及び評価）

合成例１で得た塩素化ポリオレフィン複合アクリル樹脂の水分散体（１）６４．１質量部に対し、分散剤（第一工業製薬株式会社製「ノイゲンＸＬ-４１」；ポリオキシアルキレン分岐デシルエーテル）０．１５質量部、アミノ変性シリコーンオイル（ダウ東レ株式会社製「DOWSIL SF-8417」）３質量部、及びポリエーテル変性シリコーンオイル（ダウ東レ株式会社製「DOWSIL SF-8410」）１質量部を添加し、その後イオン交換水で不揮発分を０．６質量％に調整し、布帛用撥水撥油処理剤（１）を得た。

[0050]（実施例２：布帛用撥水撥油処理剤（２）の製造及び評価）

実施例１で使用したアミノ変性シリコーンオイル３質量部を２質量部に変更し、ポリエーテル変性シリコーンオイル１質量部を２質量部に変更した以

外は、実施例1と同様にして、不揮発分0.6質量%の布帛用撥水撥油処理剤(2)を得た。

[0051] (実施例3：布帛用撥水撥油処理剤(3)の製造及び評価)

実施例1で使用したアミノ変性シリコンオイル3質量部を1質量部に変更し、ポリエーテル変性シリコンオイル1質量部を3質量部に変更した以外は、実施例1と同様にして、不揮発分0.6質量%の布帛用撥水撥油処理剤(3)を得た。

[0052] (実施例4：布帛用撥水撥油処理剤(4)の製造及び評価)

実施例1で使用した塩素化ポリオレフィン複合アクリル樹脂の水分散体(1)を塩素化ポリオレフィン複合アクリル樹脂の水分散体(2)に変更した以外は、実施例1と同様にして、不揮発分0.6質量%の布帛用撥水撥油処理剤(4)を得た。

[0053] (実施例5：布帛用撥水撥油処理剤(5)の製造及び評価)

実施例1で使用した塩素化ポリオレフィン複合アクリル樹脂の水分散体(1)を塩素化ポリオレフィン複合アクリル樹脂の水分散体(2)に変更し、アミノ変性シリコンオイル3質量部を1質量部に変更し、ポリエーテル変性シリコンオイル1質量部を3質量部に変更した以外は、実施例1と同様にして、不揮発分0.6質量%の布帛用撥水撥油処理剤(5)を得た。

[0054] (比較例1：布帛用撥水撥油処理剤(R1)の製造及び評価)

合成例3で得たポリオレフィン複合アクリル樹脂の水分散体64.1質量部に対し、分散剤(第一工業製薬株式会社製「ノイゲンXL-41」；ポリオキシアルキレン分岐デシルエーテル)0.15質量部、及びアミノ変性シリコンオイル(ダウ東レ株式会社製「DOWSIL SF-8417」)4質量部を添加し、その後イオン交換水で不揮発分を0.6質量%に調整し、希釈し布帛用撥水撥油処理剤(R1)を得た。

[0055] [試験布の作製]

上記で得た布帛用撥水撥油処理剤をマングル塗工機にて基布(高密度ナイロン生地)にウエット15.6g/m²の目付け量にてディップニップ法にて

塗工し、130℃で5分間、さらに160℃で5分間乾燥し、試験布を得た。

[0056] [撥水性の評価]

JIS L1092:2009のA法に準拠して、上記で得た試験布が平滑になる様に張り45度に傾斜させて置き、スポイドで水を数滴滴下して、試験布表面での水の状態を確認する撥水性試験を実施し、下記の基準により、撥水性を評価した。

G5: 水滴が分割せず、拭取り後跡無し

G4: 水滴分離、拭取り後跡無し

G3: 滴下時しみ無し、拭取り後跡あり

G2: 滴下後滲込跡

G1: 完全浸込

[0057] [撥油性の評価]

AATCC118に準拠して、ピンエンボス加工された紙ワイパーの上に上記で得た試験布を置き、n-ヘキサデカン（撥油性試験3級）を1滴滴下し、n-ヘキサデカンが生地に浸み込むまでの時間を測定した。なお、浸み込むまでの時間が長い方が、撥油性が高い。また、試験布にn-ヘキサデカンを1滴滴下した60秒後に、試験布の縦糸と横糸に沿ってn-ヘキサデカンの染み広がりを定規で測定し、楕円の面積の公式にて面積（mm²）を算出した。なお、染み広がりの面積が小さい方が、撥油性が高い。

[0058] 上記の実施例1～5及び比較例1の配合及び評価結果を表1に示す。

[0059]

[表1]

表1		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1
布帛用撥水撥油処理剤		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(R1)
配合 (質量部)	塩素化ポリオレフィン複合アクリル樹脂の水分散体(1)	64.1	64.1	64.1			
	塩素化ポリオレフィン複合アクリル樹脂の水分散体(2)				64.1	64.1	
	ポリオレフィン複合アクリル樹脂の水分散体						64.1
	アミノ変性シリコーン	3	2	1	3	1	4
	ポリエーテル変性シリコーン	1	2	3	1	3	
	分散剤	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
	イオン交換水	適量	適量	適量	適量	適量	適量
撥水性試験		G3	G3	G3	G5	G3	G5
撥油性試験 時間(sec)		>60	>60	>60	>60	>60	1
撥油性試験 面積(mm ²)		141	276	408	276	153	77

[0060] 実施例1～5の本発明の布帛用撥水撥油処理剤は、撥水性及び撥油性を付与できることが確認された。

[0061] 比較例1は、本発明の必須原料である塩素化ポリオレフィン樹脂を使用しなかった例であるが、撥油性が不十分であることが確認された。

請求の範囲

- [請求項1] 塩素化ポリオレフィン樹脂（a1）及びアクリル重合体（a2）を有する塩素化ポリオレフィン複合アクリル樹脂（A）と、水性媒体（B）と、変性シリコーンオイル（C）とを含有する布帛用撥水撥油処理剤であって、前記変性シリコーンオイル（C）が、アミノ変性シリコーンオイル（c1）及びポリエーテル変性シリコーンオイル（c2）を含むものであることを特徴とする布帛用撥水撥油処理剤。
- [請求項2] 前記塩素化ポリオレフィン樹脂（a1）とアクリル重合体（a2）との質量比（a1 / a2）が5 / 95 ~ 40 / 60である請求項1記載の布帛用撥水撥油処理剤。
- [請求項3] 前記塩素化ポリオレフィン樹脂（a1）の軟化点が50 ~ 75℃である請求項1記載の布帛用撥水撥油処理剤。
- [請求項4] 前記塩素化ポリオレフィン樹脂（a1）の塩素化度が15 ~ 35%である請求項1記載の布帛用撥水撥油処理剤。
- [請求項5] ノニオン分散剤を含有する請求項1記載の布帛用撥水撥油処理剤。
- [請求項6] 請求項1 ~ 5のいずれか1項に記載の布帛用撥水撥油処理剤で処理された布帛。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/037855

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>D06M 15/227</i> (2006.01)i; <i>C09K 3/18</i> (2006.01)i; <i>D06M 15/263</i> (2006.01)i; <i>D06M 15/643</i> (2006.01)i FI: D06M15/227; C09K3/18 104; D06M15/263; D06M15/643		
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) D06M15/227; C09K3/18; D06M15/263; 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 1971-2025 Registered utility model specifications of Japan 1996-2025 Published registered utility model applications of Japan 1994-2025		
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.
Y	JP 2022-62389 A (DIC CORPORATION) 20 April 2022 (2022-04-20) claims 1, 4-5, paragraphs [0036]-[0037]	1-6
Y	JP 59-157379 A (OSAKA SODA CO., LTD.) 06 September 1984 (1984-09-06) p. 2, upper right column, lines 5-6, p. 3, lower left column, lines 9-17	1-6
Y	JP 2010-222746 A (KONISHI CO., LTD.) 07 October 2010 (2010-10-07) paragraph [0029]	1-6
A	CN 113463393 A (CHANGCHUN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 01 October 2021 (2021-10-01) entire text	1-6
A	CN 108797123 A (JIESHOU CITY HUIZHU FISHING GEAR CO., LTD.) 13 November 2018 (2018-11-13) entire text	1-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 09 January 2025		Date of mailing of the international search report 21 January 2025
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/037855

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
JP	2022-62389	A	20 April 2022	CN	114293376 A	
JP	59-157379	A	06 September 1984	(Family: none)		
JP	2010-222746	A	07 October 2010	(Family: none)		
CN	113463393	A	01 October 2021	(Family: none)		
CN	108797123	A	13 November 2018	(Family: none)		

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） D06M 15/227(2006.01)i; C09K 3/18(2006.01)i; D06M 15/263(2006.01)i; D06M 15/643(2006.01)i FI: D06M15/227; C09K3/18 104; D06M15/263; D06M15/643		
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）） D06M15/227; C09K3/18; D06M15/263; 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 - 2025年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2025年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2025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
Y	JP 2022-62389 A (D I C株式会社) 20.04.2022 (2022 - 04 - 20) 請求項 1、4 - 5、[0036]-[0037]	1-6
Y	JP 59-157379 A (大阪曹達株式会社) 06.09.1984 (1984 - 09 - 06) 第 2 頁右上欄 5 - 6 行目、第 3 頁左下欄 9 - 1 7 行目	1-6
Y	JP 2010-222746 A (コニシ株式会社) 07.10.2010 (2010 - 10 - 07) [0029]	1-6
A	CN 113463393 A (CHANGCHUN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 01.10.2021 (2021 - 10 - 01) 全文	1-6
A	CN 108797123 A (JIESHOU CITY HUIZHU FISHING GEAR CO., LTD.) 13.11.2018 (2018 - 11 - 13) 全文	1-6
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 09.01.2025	国際調査報告の発送日 21.01.2025	
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） 山下 航永 4S 2568 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	

国際調査報告
特許ファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/037855

引用文献	公表日	特許ファミリー文献	公表日
JP 2022-62389 A	20.04.2022	CN 114293376 A	
JP 59-157379 A	06.09.1984	(ファミリーなし)	
JP 2010-222746 A	07.10.2010	(ファミリーなし)	
CN 113463393 A	01.10.2021	(ファミリーなし)	
CN 108797123 A	13.11.2018	(ファミリーなし)	