



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I746550 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 11 月 21 日

(21)申請案號：106115545

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 05 月 11 日

(51)Int. Cl. : C09K3/18 (2006.01)

D06M13/395 (2006.01)

D06M15/643 (2006.01)

(30)優先權：2016/06/24 日本

特願 2016-125907

(71)申請人：日商日華化學股份有限公司 (日本) NICCA CHEMICAL CO., LTD. (JP)

日本

日商陶氏東麗股份有限公司 (日本) DOW TORAY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：後藤昌央 GOTOU, AKIHIRO (JP)；前田高輔 MAEDA, KOUSUKE (JP)；柘植好揮 TSUGE, YOSHIKI (JP)；兒島和彥 KOJIMA, KAZUHIKO (JP)；堀誠司 HORI, SEIJI (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 101631813A

JP 2004-59609A

JP 2016-30763A

審查人員：謝岡典

申請專利範圍項數：項 圖式數： 共頁

(54)名稱

撥水劑組合物、及撥水性纖維製品之製造方法

(57)摘要

本發明之撥水劑組合物含有胺基改性聚矽氧、聚矽氧樹脂、及多官能異氰酸酯化合物。



申請日：106/05/11

I746550

【發明摘要】

IPC分類：C09K 3/18 (2006.01)
D06M 13/395 (2006.01)
D06M 15/643 (2006.01)

【中文發明名稱】

撥水劑組合物、及撥水性纖維製品之製造方法

【中文】

本發明之撥水劑組合物含有胺基改性聚矽氧、聚矽氧樹脂、及多官能異氰酸酯化合物。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

撥水劑組合物、及撥水性纖維製品之製造方法

【技術領域】

本發明係關於一種撥水劑組合物、及撥水性纖維製品之製造方法。

【先前技術】

先前，已知有一種具有氟基之氟系撥水劑，且已知有一種藉由將此種氟系撥水劑處理為纖維製品等，對其表面賦予撥水性之纖維製品。此種氟系撥水劑一般藉由使具有氟烷基之單體(monomer)進行聚合或共聚合而製造。經氟系撥水劑處理之纖維製品雖然發揮出優異之撥水性，但由於具有氟烷基之單體為難分解性，故而於環境方面存在問題。

因此，近年來對不含氟之非氟系撥水劑進行研究。例如下述專利文獻1中提出有一種含有包含酯部分之碳數為12以上之(甲基)丙烯酸酯作為單體單元之特定非氟系聚合物的撥水劑。又，下述專利文獻2中提出有一種含有胺基改性聚矽氧及多官能異氰酸酯化合物之柔軟撥水性劑。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

專利文獻1：日本專利特開2006-328624號公報

專利文獻2：日本專利特開2004-059609號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

就實用之方面而言，對非氟系撥水劑要求無損纖維製品之質感而進一步提昇撥水性。因此，對於上述專利文獻1中所記載之撥水劑亦需加以

改善。

上述專利文獻2中所記載之聚矽氧系柔軟撥水性劑雖然獲得良好之質感，但存在如下問題：難以獲得充分之撥水性能，難以與初期之撥水性一起獲得尤其於洗滌後亦可充分維持撥水性之耐久撥水性。

本發明係鑒於上述情況而完成者，其目的在於提供一種可獲得撥水性、耐久撥水性及質感優異之撥水性纖維製品之撥水劑組合物；及使用其之撥水性纖維製品之製造方法。

[解決問題之技術手段]

本發明者等人為了解決上述問題而進行努力研究，結果發現藉由將特定之聚矽氧化合物、聚矽氧樹脂及多官能異氰酸酯化合物加以組合，可獲得表現出高水準之撥水性及耐久撥水性，並且具有柔軟質感之纖維製品，基於該見解而完成了本發明。

本發明提供一種第1撥水劑組合物，其含有胺基改性聚矽氧、聚矽氧樹脂及多官能異氰酸酯化合物。

根據本發明之第1撥水劑組合物，可獲得撥水性、耐久撥水性及質感優異之撥水性纖維製品。又，根據本發明之第1撥水劑組合物，可獲得防止於穿著時接縫開裂之現象之性能即接縫滑脫性亦優異之撥水性纖維製品。認為獲得此種效果之原因在於藉由將上述成分加以組合，可無損纖維之質感而提昇撥水性及耐久撥水性，並且亦可抑制纖維過度伸長或變得過硬。

於上述本發明之第1撥水劑組合物中，多官能異氰酸酯化合物之調配量相對於胺基改性聚矽氧之調配量與聚矽氧樹脂之調配量的合計100質量份，可為1~200質量份。

就撥水性、耐久性撥水性、質感及接縫滑脫性之觀點而言，上述胺基改性聚矽氧之官能基當量可為100~20000 g/mol。此處，胺基改性聚矽氧之官能基當量意指相對於1 mol氮原子之胺基改性聚矽氧之分子量。

又，本發明提供一種第2撥水劑組合物，其含有具有羥基及/或碳數1~3之烷氧基之二甲基聚矽氧烷、含胺基之矽烷偶合劑、聚矽氧樹脂、及多官能異氰酸酯化合物。

根據本發明之第2撥水劑組合物，可實現撥水性、耐久撥水性及質感優異之撥水性纖維製品。又，藉由本發明之第2撥水劑組合物，亦可獲得接縫滑脫性亦優異之撥水性纖維製品。

又，本發明提供一種撥水性纖維製品之製造方法，其包括利用包含上述本發明之第1或第2撥水劑組合物之處理液對纖維進行處理之步驟。

根據本發明之撥水性纖維製品之製造方法，可穩定地製造撥水性、耐久撥水性及質感優異之撥水性纖維製品。又，藉由本發明之方法所製造之撥水纖維製品可成為接縫滑脫性優異者。

[發明之效果]

根據本發明，可提供一種可獲得撥水性、耐久撥水性及質感優異之撥水性纖維製品之撥水劑組合物。又，根據本發明之撥水劑組合物，可對纖維製品等賦予優異之接縫滑脫性。

【實施方式】

以下，對本發明之較佳之實施形態進行詳細說明。但是，本發明並不限定於以下之實施形態。

本實施形態之撥水劑組合物含有包含胺基改性聚矽氧(以下，亦有時稱為(I)成分)及聚矽氧樹脂(以下，亦有時稱為(II)成分)之撥水性成分、以

及多官能異氰酸酯化合物(以下，亦有時稱為(III)成分)。

<胺基改性聚矽氧>

作為胺基改性聚矽氧，可列舉於有機聚矽氧烷之側鏈或末端具有包含胺基及/或亞胺基之有機基的化合物。作為此種有機基，例如可列舉： $-R-NH_2$ 所表示之有機基、及 $-R-NH-R'-NH_2$ 所表示之有機基。作為R及R'，可列舉伸乙基、伸丙基等二價基。胺基及/或亞胺基之一部分或全部可為經封端之胺基及/或亞胺基。經封端之胺基及/或亞胺基例如藉由利用封端劑對胺基及/或亞胺基進行處理而獲得。作為封端劑，例如可列舉：碳數2～22之脂肪酸、碳數2～22之脂肪酸之酸酐、碳數2～22之脂肪酸之醯鹵、碳數1～22之脂肪族單異氰酸酯等。

就撥水性、耐久性撥水性、質感及接縫滑脫性之觀點而言，胺基改性聚矽氧之官能基當量較佳為100～20000 g/mol，更佳為150～12000 g/mol，更佳為200～4000 g/mol。

較佳為胺基改性聚矽氧於25℃下為液狀。胺基改性聚矽氧於25℃下之動黏度較佳為10～100,000 mm²/s，更佳為10～30,000 mm²/s，進而較佳為10～5,000 mm²/s。於25℃下之動黏度為100,000 mm²/s以下之情形時，有變得容易確保作業性及接縫滑脫性之傾向。25℃下之動黏度意指藉由JIS K 2283：2000(烏氏黏度計)中所記載之方法所測得之值。

作為胺基改性聚矽氧，可使用市售品。作為市售品，例如可列舉：KF8005、KF-868、KF-864、KF-393(均為信越化學工業股份有限公司製造，商品名)；XF42-B1989(邁圖高新材料日本有限公司製造)；SF-8417、BY16-853U(均為東麗道康寧股份有限公司製造，商品名)等。

胺基改性聚矽氧可單獨使用1種或將2種以上組合而使用。

關於本實施形態之撥水劑組合物中之胺基改性聚矽氧之調配量，於將撥水劑組合物製成處理浴(例如對纖維進行處理之處理浴)之情形時，以撥水劑組合物總量作為基準，可設為0.01~1質量%。又，於流通時，胺基改性聚矽氧之調配量以撥水劑組合物總量作為基準，可設為0.1~50質量%，亦可為0.2~20質量%。

於本實施形態之撥水劑組合物中，可調配末端或側鏈具有羥基及/或碳數1~3之烷氧基之二甲基聚矽氧烷(以下，亦有時稱為(IV)成分)、及含胺基之矽烷偶合劑(以下，亦有時稱為(V)成分)以代替上述胺基改性聚矽氧。於此情形時之撥水劑組合物(以下，亦有時稱為第2撥水劑組合物)係至少調配(IV)成分、(V)成分、(II)成分及(III)成分而成者。(IV)成分中之上述羥基及/或碳數1~3之烷氧基較佳為與二甲基聚矽氧烷骨架之末端鍵結，更佳為與兩末端鍵結。

(IV)成分與(V)成分之反應物於25℃下之動黏度較佳為10~100,000 mm²/s，更佳為10~30,000 mm²/s，進而較佳為10~5,000 mm²/s。於25℃下之動黏度為100,000 mm²/s以下之情形時，有變得容易確保作業性及接縫滑脫性之傾向。25℃下之動黏度意指藉由JIS K 2283:2000(烏氏黏度計)中所記載之方法所測得之值。

作為含胺基之矽烷偶合劑，例如可列舉：信越化學工業公司製造之KBM-602(N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷)、KBM-603(N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷)、KBM-903(3-胺基丙基三甲氧基矽烷)等具有胺基及碳數1~3之烷氧基之矽烷化合物。

關於第2撥水劑組合物中之(IV)成分及(V)成分之調配量，於將撥水劑組合物製成處理浴(例如對纖維進行處理之處理浴)之情形時，以撥水劑

組合物總量作為基準，可合計設為0.01～1質量%。又，於流通時，(IV)成分及(V)成分之調配量以撥水劑組合物總量作為基準，可合計設為0.1～50質量%，亦可為0.2～20質量%。

(IV)成分及(V)成分之調配比率以(IV)成分之官能基(羥基及碳數1～3之烷氧基之合計)與(V)成分之官能基(碳數1～3之烷氧基之合計)的莫耳比[(IV)：(V)]計可設為20：1～1：1。

<聚矽氧樹脂>

本實施形態之撥水劑組合物包含聚矽氧樹脂作為上述胺基改性聚矽氧、上述(IV)成分、及上述(IV)成分與上述(V)成分之反應物以外之聚矽氧化合物。作為聚矽氧樹脂，較佳為如下有機聚矽氧烷，其包含MQ、MDQ、MT、MTQ、MDT或MDTQ作為構成成分，於25℃下為固體狀，且具有三維結構。又，聚矽氧樹脂較佳為依據JIS K 6249：2003 13.硬度試驗並利用A型硬度計所測得之硬度為20以上，更佳為60以上。此處，M、D、T及Q分別表示 $(R'')_3SiO_{0.5}$ 單元、 $(R'')_2SiO$ 單元、 $R''SiO_{1.5}$ 單元及 SiO_2 單元。R''表示碳數1～10之一價脂肪族羥基、或碳數6～15之一價芳香族羥基。

聚矽氧樹脂一般已知為MQ樹脂、MT樹脂或MDT樹脂，有時亦具有表示為MDQ、MTQ或MDTQ之部分。

聚矽氧樹脂亦可以使其溶解於適當溶劑中而成之溶液之形式取得。作為溶劑，例如可列舉：相對低分子量之甲基聚矽氧烷、十甲基環五矽氧烷、八甲基環四矽氧烷、正己烷、異丙醇、二氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷及該等溶劑之混合物等。

作為聚矽氧樹脂之溶液，例如可列舉：由信越化學工業股份有限公

司市售之KF7312J(含三甲基矽烷基之聚矽氧烷：十甲基環五矽氧烷=50：50混合物)、KF7312F(含三甲基矽烷基之聚矽氧烷：八甲基環四矽氧烷)、KF9021L(含三甲基矽烷基之聚矽氧烷：低黏度甲基聚矽氧烷=50：50混合物)、KF7312L(含三甲基矽烷基之聚矽氧烷：低黏度甲基聚矽氧烷=50：50混合物)等。

作為單獨之聚矽氧樹脂，例如可列舉：由東麗道康寧股份有限公司市售之MQ-1600固形樹脂(Solid Resin)(含三甲基矽烷基之聚矽氧烷)、MQ-1640薄片樹脂(Flake Resin)(含三甲基矽烷基之聚矽氧烷、聚丙基倍半矽氧烷)等。上述市售品包含含三甲基矽烷基之聚矽氧烷，且包含MQ、MDQ、MT、MTQ、MDT或MDTQ。

就撥水性、耐久撥水性及質感之觀點而言，本實施形態之撥水劑組合物中之聚矽氧樹脂之調配量相對於胺基改性聚矽氧的含量100質量份，較佳為10～5000質量份，更佳為50～500質量份。

又，就撥水性、耐久撥水性及質感之觀點而言，本實施形態之第2撥水劑組合物中之聚矽氧樹脂之調配量相對於(IV)成分及(V)成分的合計調配量100質量份，較佳為10～5000質量份，更佳為50～500質量份。

<多官能異氰酸酯化合物>

作為多官能異氰酸酯化合物，只要為分子內具有2個以上之異氰酸酯基之化合物則無特別限定，可使用公知之多異氰酸酯化合物。作為多官能異氰酸酯化合物，例如可列舉：伸烷基二異氰酸酯、芳基二異氰酸酯及環烷基二異氰酸酯等二異氰酸酯化合物；該等二異氰酸酯化合物之二聚物、三聚物或四聚物等改性多異氰酸酯化合物等。伸烷基二異氰酸酯之碳數較佳為1～12。

作為二異氰酸酯化合物，例如可列舉：2,4或2,6-甲苯二異氰酸酯、乙二異氰酸酯、丙二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、對苯二異氰酸酯、四亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、十亞甲基二異氰酸酯、十二亞甲基二異氰酸酯、2,4,4'-三甲基六亞甲基-1,6-二異氰酸酯、苯二異氰酸酯、甲苯或萘二異氰酸酯、4,4'-亞甲基雙(苯基異氰酸酯)、2,4'-亞甲基雙(苯基異氰酸酯)、3,4'-亞甲基雙(苯基異氰酸酯)、4,4'-伸乙基雙(苯基異氰酸酯)、 ω,ω' -二異氰酸基-1,3-二甲基苯、 ω,ω' -二異氰酸基-1,4-二甲基環己烷、 ω,ω' -二異氰酸基-1,4-二甲基苯、 ω,ω' -二異氰酸基-1,3-二甲基環己烷、1-甲基-2,4-二異氰酸基環己烷、4,4'-亞甲基雙(環己基異氰酸酯)、3-異氰酸基-甲基-3,5,5-三甲基環己基異氰酸酯、酸-二異氰酸酯二聚物、 ω,ω' -二異氰酸基二乙基苯、 ω,ω' -二異氰酸基二甲基甲苯、 ω,ω' -二異氰酸基二乙基甲苯、反丁烯二酸雙(2-異氰酸基乙基)酯、1,4-雙(2-異氰酸基-2-丙基)苯及1,3-雙(2-異氰酸基-2-丙基)苯。

作為三異氰酸酯化合物，例如可列舉：三苯基甲烷三異氰酸酯、硫代磷酸三(異氰酸基苯基)酯等。作為四異氰酸酯化合物，例如可列舉二甲基三苯基甲烷四異氰酸酯等。

作為由二異氰酸酯化合物衍生之改性多異氰酸酯化合物，只要為具有2個以上之異氰酸酯基者則無特別限制，例如可列舉：具有縮二脲結構、異氰尿酸酯結構、胺基甲酸酯結構、脲二酮結構、脲基甲酸酯結構、三聚物結構等之多異氰酸酯、三羥甲基丙烷之脂肪族異氰酸酯之加成物等。又，聚合MDI(MDI=二苯基甲烷二異氰酸酯)亦可用作多異氰酸酯化合物。多異氰酸酯化合物可單獨使用1種或將2種以上組合而使用。

多官能異氰酸酯化合物所具有之異氰酸酯基可直接使用，亦可為經

封端劑封端之封端異氰酸酯基。作為封端劑，有3,5-二甲基吡唑、3-甲基吡唑、3,5-二甲基-4-硝基吡唑、3,5-二甲基-4-溴吡唑、吡唑等吡唑類；苯酚、甲基苯酚、氯苯酚、異丁基苯酚、第三丁基苯酚、異戊基苯酚、辛基苯酚、壬基苯酚等酚類； ϵ -己內醯胺、 δ -戊內醯胺、 γ -丁內醯胺等內醯胺類；丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、乙醯丙酮、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯等活性亞甲基化合物類；甲醛脞、乙醛脞、丙酮脞、甲基乙基酮脞、環己酮脞、苯乙酮脞、二苯甲酮脞等脞類；咪唑、2-甲基咪唑等咪唑化合物類；重亞硫酸鈉等。該等中，就耐久撥水性之觀點而言，較佳為吡唑類及脞類。

作為多官能異氰酸酯化合物，亦可使用藉由在多異氰酸酯結構中導入親水基而使之具有界面活性效果，對多異氰酸酯賦予水分散性之水分散性異氰酸酯。又，為了促進胺基與異氰酸酯基之反應，亦可併用有機錫、有機鋅等公知之觸媒。

就撥水性、耐久撥水性及質感之觀點而言，本實施形態之撥水劑組合物中之多官能異氰酸酯化合物之調配量相對於胺基改性聚矽氧之調配量與聚矽氧樹脂調配量的合計100質量份，較佳為1~200質量份，更佳為5~100質量份。

就撥水性、耐久撥水性及質感之觀點而言，本實施形態之第2撥水劑組合物中之多官能異氰酸酯化合物之調配量相對於(IV)成分及(V)成分、以及(II)成分的合計調配量100質量份，較佳為1~200質量份，更佳為5~100質量份。

於本實施形態之撥水劑組合物包含(I)成分、(II)成分、(IV)成分及(V)成分以外之成分作為撥水性成分之情形時，就撥水性、耐久撥水性及

質感之觀點而言，多官能異氰酸酯化合物之調配量相對於撥水性成分總量100質量份，較佳為1~200質量份，更佳為5~100質量份。於此情形時，撥水性成分中之(I)成分及(II)成分之合計調配量以撥水性成分總量作為基準，較佳為1質量%以上，更佳為10~90質量%。於為第2撥水劑組合物之情形時，撥水性成分中之(IV)成分及(V)成分、以及(II)成分之合計調配量以撥水性成分總量作為基準，較佳為1質量%以上，更佳為10~90質量%。

作為(I)成分、(II)成分、(IV)成分及(V)成分以外之撥水性成分，例如可列舉：公知之氟系聚合物、脂肪族烴、脂肪族羧酸及其酯化物、聚烯烴、聚(甲基)丙烯酸酯等含烴基化合物等。

作為先前之氟系聚合物，例如可列舉NK Guard S-33(日華化學股份有限公司製造)等。

作為脂肪族烴，例如可列舉：石蠟系烴、烯烴系烴等。脂肪族烴之碳數較佳為12以上。

脂肪族羧酸可為飽和及不飽和中之任一種，碳數較佳為12以上。可使用此種脂肪族羧酸之酯化物。

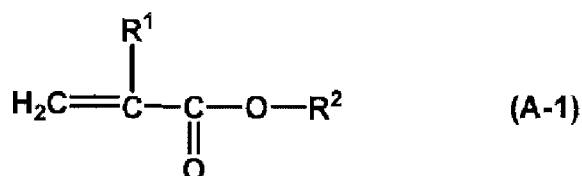
作為聚烯烴，例如可列舉：聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物等。

聚(甲基)丙烯酸酯較佳為經由酯鍵而存在之烴基之碳數為12以上。又，烴基之碳數較佳為24以下。該烴基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀，可為飽和烴，亦可為不飽和烴，可進而具有脂環式或芳香族之環狀。該等中，較佳為該烴基為直鏈狀者，更佳為該烴基為直鏈狀之烷基者。此種聚合物中之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯之單體之構成比率相對於構成聚合物之單體單元的總量，較佳為80~100質量%。又，此種聚合物之重量平均分子量

較佳為50萬以上。又，可使用丙烯酸酯與甲基丙烯酸酯之共聚物。

作為此種聚(甲基)丙烯酸酯(非氟系聚合物)，例如可列舉含有源自下述通式(A-1)所表示之(甲基)丙烯酸酯單體(A)(以下，亦稱為「(A)成分」)之構成單元的非氟丙烯酸系聚合物。

[化1]



[式(A-1)中， R^1 表示氫或甲基， R^2 表示可具有取代基之碳數12以上之一價烴基]

本實施形態中所使用之上述通式(A-1)所表示之(甲基)丙烯酸酯單體(A)具有可具有取代基之碳數為12以上之一價烴基。該烴基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀，可為飽和烴基，亦可為不飽和烴基，可進而具有脂環式或芳香族之環狀。該等中，較佳為該烴基為直鏈狀者，更佳為該烴基為直鏈狀之烷基者。於此情形時，撥水性變得更優異。於碳數12以上之一價烴基具有取代基之情形時，作為該取代基，可列舉：烴基、胺基、羧基、環氧基、異氰酸酯基、封端異氰酸酯基及(甲基)丙烯酸醯氧基等中之1種以上。於本實施形態中，於上述通式(A-1)中， R^2 較佳為未經取代之烴基。

上述烴基之碳數較佳為12~24。若碳數為12以上，則於使包含非氟丙烯酸系聚合物之撥水劑組合物附著於纖維製品等之情形時，撥水性容易進一步提昇。另一方面，若碳數為24以下，則於使包含非氟丙烯酸系聚合物之撥水劑組合物附著於纖維製品等之情形時，有纖維製品之質感進一步

提昇之傾向。

上述烴基之碳數更佳為12~21。於碳數為該範圍之情形時，撥水性及質感尤其優異。作為烴基，尤佳為碳數為12~18之直鏈狀之烷基。

作為上述(A)成分，例如可列舉：(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸鯨蠟酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸肉豆蔻酯、(甲基)丙烯酸十五烷基酯、(甲基)丙烯酸十七烷基酯、(甲基)丙烯酸十九烷基酯、(甲基)丙烯酸二十烷基酯、(甲基)丙烯酸二十一烷基酯、(甲基)丙烯酸山萵酯、(甲基)丙烯酸蠟酯及(甲基)丙烯酸蜜蠟酯。

上述(A)成分可具有選自由能夠與交聯劑進行反應之羥基、胺基、羧基、環氧基及異氰酸酯基所組成之群中之至少1種官能基。於此情形時，可進一步提昇所獲得之纖維製品之耐久撥水性。異氰酸酯基可形成經封端劑保護之封端異氰酸酯基。又，於上述(A)成分具有胺基之情形時，可進一步提昇所獲得之纖維製品之質感。

上述(A)成分較佳為1分子內具有1個聚合性不飽和基之單官能之(甲基)丙烯酸酯單體。

上述(A)成分可單獨使用1種，亦可將2種以上組合而使用。

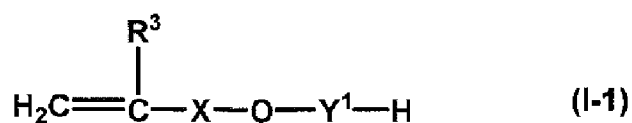
就所獲得之纖維製品之耐久撥水性之方面而言，上述(A)成分較佳為將丙烯酸酯單體(a1)與甲基丙烯酸酯單體(a2)併用。所調配之(a1)成分之質量與(a2)成分之質量的比(a1)/(a2)較佳為30/70~90/10，更佳為40/60~85/15，進而較佳為50/50~80/20。於(a1)/(a2)為上述範圍內之情形時，所獲得之纖維製品之耐久撥水性變得更良好。

關於非氟丙烯酸系聚合物中之上述(A)成分之單體之合計構成比率，就所獲得之纖維製品之撥水性及耐久撥水性之方面而言，相對於構成非氟

系聚合物之單體成分之總量，較佳為50～100質量%，更佳為55～100質量%，進而較佳為60～100質量%。

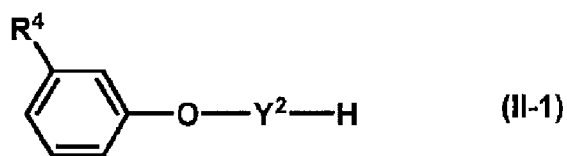
就可進一步提昇所獲得之纖維製品之撥水性、以及非氟丙烯酸系聚合物於乳化聚合或分散聚合時及聚合後之組合物中之乳化穩定性之方面而言，非氟丙烯酸系聚合物較佳為除(A)成分以外，亦含有選自如下化合物中之至少1種反應性乳化劑(B)(以下，亦稱為「(B)成分」)作為單體成分，即：(B1)HLB為7～18之下述通式(I-1)所表示之化合物；(B2)HLB為7～18之下述通式(II-1)所表示之化合物；及(B3)HLB為7～18之對具有羥基及聚合性不飽和基之油脂加成碳數2～4之環氧烷而成的化合物。

[化2]



[式(I-1)中，R³表示氫或甲基，X表示碳數1～6之直鏈或支鏈之伸烷基，Y¹表示包含碳數2～4之伸烷氧基之二價基]

[化3]



[式(II-1)中，R⁴表示具有聚合性不飽和基之碳數13～17之一價不飽和烴基，Y²表示包含碳數2～4之伸烷氧基之二價基]

「反應性乳化劑」係具有自由基反應性之乳化分散劑、即分子內具

有1個以上之聚合性不飽和基之界面活性劑，可與(甲基)丙烯酸酯之類之單體進行共聚合。

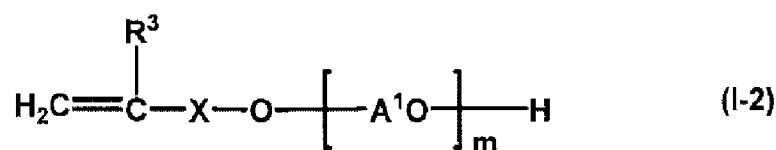
又，「HLB」係將伸乙氧基視為親水基，將其以外均視為親油基，並藉由Griffin法所算出之HLB值。

本實施形態中所使用之上述(B1)~(B3)之化合物之HLB為7~18，就非氟丙烯酸系聚合物於乳化聚合或分散聚合時及聚合後之組合物中之乳化穩定性(以下，簡稱為乳化穩定性)之方面而言，較佳為9~15。進而，就撥水劑組合物之儲存穩定性之方面而言，更佳為併用具有上述範圍內之不同之HLB的2種以上之反應性乳化劑(B)。

於本實施形態中所使用之上述通式(I-1)所表示之反應性乳化劑(B1)中， R^3 為氫或甲基，就與(A)成分之共聚合性之方面而言，更佳為甲基。 X 為碳數1~6之直鏈或支鏈之伸烷基，就本實施形態之非氟丙烯酸系聚合物之乳化穩定性之方面而言，更佳為碳數2~3之直鏈伸烷基。 Y^1 係包含碳數2~4之伸烷氧基之二價基。關於 Y^1 中之伸烷氧基之種類、組合及加成數，可以成為上述HLB之範圍內之方式適當選擇。又，於伸烷氧基為2種以上之情形時，該等可具有嵌段加成結構或無規加成結構。

作為上述通式(I-1)所表示之化合物，較佳為下述通式(I-2)所表示之化合物。

[化4]



[式(I-2)中， R^3 表示氫或甲基， X 表示碳數1~6之直鏈或支鏈之伸烷基， A^1O 表示碳數2~4之伸烷氧基， m 可以成為上述HLB之範圍內之方式適當選擇，具體而言，較佳為1~80之整數，於 m 為2以上時， m 個 A^1O 可相同，亦可不同]

於上述通式(I-2)所表示之化合物中， R^3 為氫或甲基，就與(A)成分之共聚合性之方面而言，更佳為甲基。 X 為碳數1~6之直鏈或支鏈之伸烷基，就非氟丙烯酸系聚合物之乳化穩定性之方面而言，更佳為碳數2~3之直鏈伸烷基。 A^1O 為碳數2~4之伸烷氧基。關於 A^1O 之種類及組合、以及 m 之數量，可以成為上述HLB之範圍內之方式適當選擇。就非氟丙烯酸系聚合物之乳化穩定性之方面而言， m 較佳為1~80之整數，更佳為1~60之整數。於 m 為2以上時， m 個 A^1O 可相同，亦可不同。又，於 A^1O 為2種以上之情形時，該等可具有嵌段加成結構或無規加成結構。

上述通式(I-2)所表示之反應性乳化劑(B1)可藉由先前公知之方法獲得，並無特別限定。又，可自市售品容易地獲取，例如可列舉：花王股份有限公司製造之「Latemul PD-420」、「Latemul PD-430」、「Latemul PD-450」等。

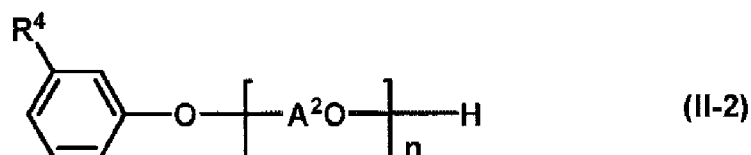
於本實施形態中所使用之上述通式(II-1)所表示之反應性乳化劑(B2)中， R^4 係具有聚合性不飽和基之碳數13~17之一價不飽和烴基，可列舉：十三碳烯基、十三碳二烯基、十四碳烯基、十四碳二烯基、十五碳烯基、十五碳二烯基、十五碳三烯基、十七碳烯基、十七碳二烯基、十七碳三烯基等。就非氟系聚合物之乳化穩定性之方面而言， R^4 更佳為碳數14~16之一價不飽和烴基。

Y^2 係包含碳數2~4之伸烷氧基之二價基。關於 Y^2 中之伸烷氧基之種

類、組合及加成數，可以成為上述HLB之範圍內之方式適當選擇。又，於伸烷氧基為2種以上之情形時，該等可具有嵌段加成結構或無規加成結構。就非氟丙烯酸系聚合物之乳化穩定性之方面而言，伸烷氧基更佳為伸乙氧基。

作為上述通式(II-1)所表示之化合物，較佳為下述通式(II-2)所表示之化合物。

[化5]



[式(II-2)中， R^4 表示具有聚合性不飽和基之碳數13~17之一價不飽和烴基， A^2O 表示碳數2~4之伸烷氧基， n 可以成為上述HLB之範圍內之方式適當選擇，具體而言，較佳為1~50之整數，於 n 為2以上時， n 個 A^2O 可相同，亦可不同]

上述通式(II-2)所表示之化合物中之 R^4 可列舉與上述通式(II-1)中之 R^4 相同者。

A^2O 為碳數2~4之伸烷氧基。就非氟丙烯酸系聚合物之乳化穩定性之方面而言，關於 A^2O 之種類及組合、以及 n 之數量，可以成為上述HLB之範圍內之方式適當選擇。就非氟丙烯酸系聚合物之乳化穩定性之方面而言， A^2O 更佳為伸乙氧基， n 較佳為1~50之整數，更佳為5~20之整數，進而較佳為8~14之整數。於 n 為2以上時， n 個 A^2O 可相同，亦可不同。又，於 A^2O 為2種以上之情形時，該等可具有嵌段加成結構或無規加成結

構。

本實施形態中所使用之上述通式(II-2)所表示之反應性乳化劑(B2)可藉由利用先前公知之方法對具有對應之不飽和烴基的苯酚加成環氧烷而合成，並無特別限定。例如，可藉由使用苛性鈉、苛性鉀等鹼性觸媒，於加壓下，於120~170℃下，加成特定量之環氧烷而合成。

於上述具有對應之不飽和烴基之苯酚中，除以工業方式製造之純品或混合物以外，亦包含以自植物等萃取、精製之純品或混合物之形式存在者。例如可列舉：自腰果之殼等中萃取之統稱為腰果酚的3-[8(Z),11(Z),14-十五碳三烯基]苯酚、3-[8(Z),11(Z)-十五碳二烯基]苯酚、3-[8(Z)-十五碳烯基]苯酚、3-[11(Z)-十五碳烯基]苯酚等。

本實施形態中所使用之反應性乳化劑(B3)係HLB為7~18之對具有烴基及聚合性不飽和基之油脂加成碳數2~4之環氧烷而成的化合物。作為具有烴基及聚合性不飽和基之油脂，可列舉：可包含不飽和脂肪酸(棕櫚油酸、油酸、亞麻油酸、 α -次亞麻油酸、花生四烯酸、二十碳五烯酸、二十二碳五烯酸等)之脂肪酸之甘油單或二酯、包含至少1種烴基不飽和脂肪酸(蓖麻油酸、反蓖麻酸、2-烴基二十四碳烯酸等)之脂肪酸之甘油三酯。就非氟系聚合物之乳化穩定性之方面而言，較佳為包含至少1種烴基不飽和脂肪酸之脂肪酸之甘油三酯之環氧烷加成物，更佳為蓖麻油(包含蓖麻油酸之脂肪酸之甘油三酯)之碳數2~4之環氧烷加成物，進而較佳為蓖麻油之環氧乙烷加成物。進而，環氧烷之加成莫耳數可以成為上述HLB之範圍內之方式適當選擇，就非氟丙烯酸系聚合物之乳化穩定性之方面而言，更佳為20~50莫耳，進而較佳為25~45莫耳。又，於環氧烷為2種以上之情形時，該等可具有嵌段加成結構或無規加成結構。

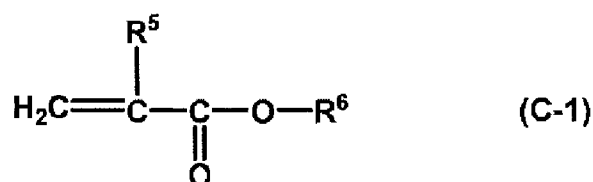
本實施形態中所使用之反應性乳化劑(B3)可藉由利用先前公知之方法對具有羥基及聚合性不飽和基之油脂加成環氧烷而合成，並無特別限定。例如，可藉由使用苛性鈉、苛性鉀等鹼性觸媒，於加壓下，於120～170℃下，對包含蓖麻油酸之脂肪酸之甘油三酯、即蓖麻油加成特定量之環氧烷而合成。

關於非氟丙烯酸系聚合物中之上述(B)成分之單體之構成比率，就可進一步提昇所獲得之纖維製品之撥水性、及非氟丙烯酸系聚合物之乳化穩定性之觀點而言，相對於構成非氟丙烯酸系聚合物之單體成分之總量，較佳為0.5～20質量%，更佳為1～15質量%，進而較佳為3～10質量%。

就可進一步提昇所獲得之纖維製品之耐久撥水性之方面而言，非氟丙烯酸系聚合物較佳為除(A)成分以外，亦含有選自由下述(C1)、(C2)、(C3)、(C4)及(C5)所組成之群中之至少1種第2(甲基)丙烯酸酯單體(C)(以下，亦稱為「(C)成分」)作為單體成分。

(C1)係(C5)以外之下述通式(C-1)所表示之(甲基)丙烯酸酯單體。

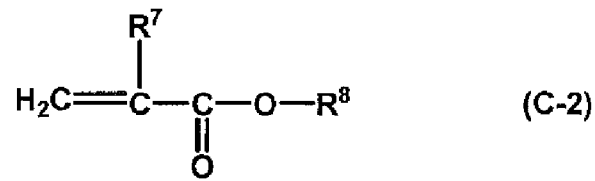
[化6]



[式(C-1)中，R⁵表示氫或甲基，R⁶表示具有選自由羥基、胺基、羧基、環氧基、異氰酸酯基及(甲基)丙烯醯氧基所組成之群中之至少1種官能基之碳數1～11的一價鏈狀烴基；其中，分子內之(甲基)丙烯醯氧基之數量為2以下]

(C2)係下述通式(C-2)所表示之(甲基)丙烯酸酯單體。

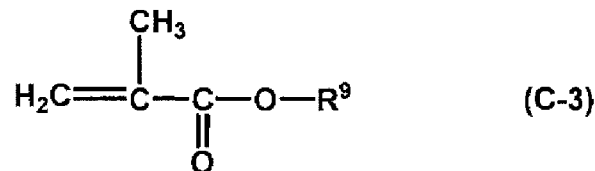
[化7]



[式(C-2)中， R^7 表示氫或甲基， R^8 表示可具有取代基之碳數1~11之一價環狀烴基]

(C3)係下述通式(C-3)所表示之(甲基)丙烯酸酯單體。

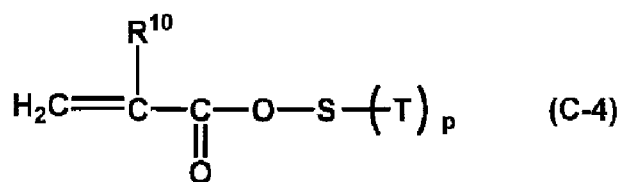
[化8]



[式(C-3)中， R^9 表示未經取代之碳數1~4之一價鏈狀烴基]

(C4)係下述通式(C-4)所表示之(甲基)丙烯酸酯單體。

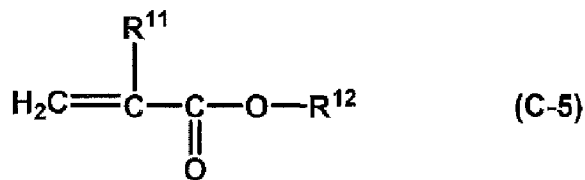
[化9]



[式(C-4)中， R^{10} 表示氫或甲基， p 表示2以上之整數， S 表示 $(p+1)$ 價有機基， T 表示具有聚合性不飽和基之一價有機基]

(C5)係下述通式(C-5)所表示之(甲基)丙烯酸酯單體。

[化10]



[式(C-5)中， R^{11} 表示氫或甲基， R^{12} 表示具有選自由氯基及溴基所組成之群中之至少1種官能基及羥基的碳數3~6之一價鏈狀飽和烴基]

上述(C1)之單體係於酯部分具有碳數1~11之一價鏈狀烴基的(甲基)丙烯酸酯單體，且為上述(C5)以外之(甲基)丙烯酸酯單體，該碳數1~11之一價鏈狀烴基具有選自由羥基、胺基、羧基、環氧基、異氰酸酯基及(甲基)丙烯醯氧基所組成之群中之至少1種官能基。就能夠與交聯劑進行反應之方面而言，上述碳數1~11之一價鏈狀烴基較佳為具有選自由羥基、胺基、羧基、環氧基及異氰酸酯基所組成之群中之至少1種官能基。於將含有具有該等能夠與交聯劑進行反應之基之(C1)之單體的非氟丙烯酸系聚合物與交聯劑一併對纖維製品進行處理之情形時，可於維持所獲得之纖維製品之質感之狀態下，進一步提昇耐久撥水性。異氰酸酯基可為經封端劑保護之封端異氰酸酯基。

上述鏈狀烴基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀，可為飽和烴基，亦可為不飽和烴基。又，鏈狀烴基除上述官能基以外，亦可進而具有取代基。其中，就可進一步提昇所獲得之纖維製品之耐久撥水性之方面而言，較佳為直鏈狀、及/或飽和烴基。

作為具體之(C1)之單體，可列舉：(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸二甲基胺基乙酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、1,1-雙(丙烯醯氧基甲基)乙基異氰酸酯等。該等單體可單獨使用1種，亦可將2種以上組合而使用。其中，就可進一步提昇所獲得之纖維製品之耐久撥水性之方面而言，

較佳為(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、1,1-雙(丙烯酸醯氧基甲基)乙基異氰酸酯。進而，就進一步提昇所獲得之纖維製品之質感之方面而言，較佳為(甲基)丙烯酸二甲基胺基乙酯。

關於非氟丙烯酸系聚合物中之上述(C1)之單體之構成比率，就所獲得之纖維製品之撥水性及質感之觀點而言，相對於構成非氟丙烯酸系聚合物之單體成分之總量，較佳為1~30質量%，更佳為3~25質量%，進而較佳為5~20質量%。

上述(C2)之單體係於酯部分具有碳數1~11之一價環狀烴基之(甲基)丙烯酸酯單體，作為環狀烴基，可列舉：異苧基、環己基、二環戊基等。該等環狀烴基可具有烷基等取代基。其中，於取代基為烴基之情形時，選擇取代基及環狀烴基之碳數之合計成為11以下之烴基。又，就進一步之耐久撥水性提昇之觀點而言，該等環狀烴基較佳為與酯鍵直接鍵結。環狀烴基可為脂環式，亦可為芳香族，於為脂環式之情形時，可為飽和烴基，亦可為不飽和烴基。作為具體之單體，可列舉：(甲基)丙烯酸異苧酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸二環戊酯等。該等單體可單獨使用1種，亦可將2種以上組合而使用。其中，就可進一步提昇所獲得之纖維製品之耐久撥水性之方面而言，較佳為(甲基)丙烯酸異苧酯、甲基丙烯酸環己酯，更佳為甲基丙烯酸異苧酯。

關於非氟丙烯酸系聚合物中之上述(C2)之單體之構成比率，就所獲得之纖維製品之撥水性及質感之觀點而言，相對於構成非氟丙烯酸系聚合物之單體成分之總量，較佳為1~30質量%，更佳為3~25質量%，進而較佳為5~20質量%。

上述(C3)之單體係未經取代之碳數1~4之一價鏈狀烴基與酯部分之

酯鍵直接鍵結而成之甲基丙烯酸酯單體。作為碳數1~4之鏈狀烴基，較佳為碳數1~2之直鏈烴基、及碳數3~4之支鏈烴基。作為碳數1~4之鏈狀烴基，例如可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基等。作為具體之化合物，可列舉：甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯。該等單體可單獨使用1種，亦可將2種以上組合而使用。其中，就可進一步提昇所獲得之纖維製品之耐久撥水性之方面而言，較佳為甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸第三丁酯，更佳為甲基丙烯酸甲酯。

關於非氟丙烯酸系聚合物中之上述(C3)之單體之構成比率，就所獲得之纖維製品之撥水性及質感之觀點而言，相對於構成非氟系聚合物之單體成分之總量，較佳為1~30質量%，更佳為3~25質量%，進而較佳為5~20質量%。

上述(C4)之單體係1分子內具有3個以上之聚合性不飽和基之(甲基)丙烯酸酯單體。於本實施形態中，較佳為上述通式(C-4)中之T為(甲基)丙烯酸醯氧基之1分子內具有3個以上之(甲基)丙烯酸醯氧基之多官能的(甲基)丙烯酸酯單體。於式(C-4)中，p個T可相同，亦可不同。作為具體之化合物，例如可列舉：乙氧基化異三聚氰酸三丙烯酸酯、四羥甲基甲烷四丙烯酸酯、四羥甲基甲烷四甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、二季戊四醇六甲基丙烯酸酯等。該等單體可單獨使用1種，亦可將2種以上組合而使用。其中，就可進一步提昇所獲得之纖維製品之耐久撥水性之方面而言，更佳為四羥甲基甲烷四丙烯酸酯及乙氧

基化異三聚氰酸三丙烯酸酯。

關於非氟丙烯酸系聚合物中之上述(C4)之單體之構成比率，就所獲得之纖維製品之撥水性及質感之觀點而言，相對於構成非氟丙烯酸系聚合物之單體成分之總量，較佳為1~30質量%，更佳為3~25質量%，進而較佳為5~20質量%。

上述(C5)之單體具有碳數3~6之一價鏈狀飽和烴基，該碳數3~6之一價鏈狀飽和烴基具有選自由氯基及溴基所組成之群中之至少1種官能基及羥基。於上述(C5)之單體中， R^{11} 為氫或甲基。就所獲得之纖維製品之耐久撥水性之方面而言， R^{11} 較佳為甲基。

R^{12} 係具有選自由氯基及溴基所組成之群中之至少1種官能基及羥基的碳數3~6之一價鏈狀飽和烴基。鏈狀飽和烴基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。於鏈狀飽和烴基為直鏈狀之情形時，所獲得之纖維製品之耐久撥水性更優異。就所獲得之纖維製品之耐久撥水性之方面而言，鏈狀飽和烴基之碳數較佳為3~4，更佳為3。

就所獲得之纖維製品之耐久撥水性之方面而言，上述鏈狀飽和烴基較佳為具有一個或兩個氯基及一個羥基，更佳為具有一個氯基及一個羥基。又，就所獲得之纖維製品之耐久撥水性之方面而言，鏈狀飽和烴基進而較佳為於 β 位(與 $CH_2=CR^{11}(CO)O$ -鍵結之碳原子之鄰接之碳原子)具有羥基。作為具體之上述鏈狀飽和烴基，例如可列舉：3-氯-2-羥基丙基、3-氯-2-羥基丁基、5-氯-2-羥基戊基、3-氯-2-羥基-2-甲基丙基及3-溴-2-羥基丙基。

作為具體之(C5)之單體，例如可列舉：(甲基)丙烯酸3-氯-2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸3-氯-2-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸5-氯-2-羥基戊酯及(甲

基)丙烯酸3-溴-2-羥基丙酯。其中，就可進一步提昇所獲得之纖維製品之耐久撥水性之方面而言，較佳為(甲基)丙烯酸3-氯-2-羥基丙酯，更佳為甲基丙烯酸3-氯-2-羥基丙酯。

關於非氟丙烯酸系聚合物中之上述(C5)之單體之構成比率，就所獲得之纖維製品之耐久撥水性之方面而言，相對於構成非氟丙烯酸系聚合物之單體成分之總量，較佳為1~30質量%，更佳為3~25質量%，進而較佳為5~20質量%。

關於非氟丙烯酸系聚合物中之上述(C)成分之單體之合計構成比率，就所獲得之纖維製品之撥水性及質感之觀點而言，相對於構成非氟丙烯酸系聚合物之單體成分之總量，較佳為1~30質量%，更佳為3~25質量%，進而較佳為5~20質量%。

非氟丙烯酸系聚合物除(A)成分、(B)成分及(C)成分以外，亦可於無損本發明之效果之範圍內含有能夠與該等進行共聚合之單官能之單體(D)(以下，亦稱為「(D)成分」)。

作為上述(D)之單體，例如可列舉：(甲基)丙烯醯基嗎啉、(A)成分及(C)成分以外之具有羥基之(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸、反丁烯二酸酯、順丁烯二酸酯、反丁烯二酸、順丁烯二酸、(甲基)丙烯醯胺、N-羥甲基丙烯醯胺、乙烯醚類、乙烯酯類、乙烯、苯乙烯等不含氟之(E)成分以外之乙烯基系單體等。再者，(A)成分及(C)成分以外之具有羥基之(甲基)丙烯酸酯可於羥基具有乙烯基、羥基、胺基、環氧基及異氰酸酯基、封端異氰酸酯基等取代基，亦可具有四級銨基等能夠與交聯劑進行反應之基以外之取代基，亦可具有醚鍵、酯鍵、醯胺鍵或胺基甲酸酯鍵等。作為(A)成分及(C)成分以外之(甲基)丙烯酸酯，例如可列舉：丙烯酸甲酯、(甲基)

丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯等。

關於非氟丙烯酸系聚合物中之上述(D)成分之單體之構成比率，就所獲得之纖維製品之撥水性及質感之觀點而言，相對於構成非氟丙烯酸系聚合物之單體成分之總量，較佳為10質量%以下。

就進一步提昇所獲得之纖維製品之耐久撥水性之方面而言，非氟丙烯酸系聚合物較佳為具有選自由能夠與交聯劑進行反應之羥基、胺基、羧基、環氧基及異氰酸酯基所組成之群中之至少1種官能基。異氰酸酯基可形成經封端劑保護之封端異氰酸酯基。又，就亦進一步提昇所獲得之纖維製品之質感之方面而言，非氟丙烯酸系聚合物較佳為具有胺基。

就可進一步提昇所獲得之纖維製品之撥水性及對塗層之剝離強度之方面而言，非氟丙烯酸系聚合物較佳為除(A)成分以外，亦含有氯乙烯及偏二氯乙烯中之至少任1種單體(E)(以下，亦稱為「(E)成分」)作為單體成分。

就所獲得之纖維製品之撥水性及對塗層之剝離強度之方面而言，本實施形態中所使用之氯乙烯及偏二氯乙烯中之至少任1種單體(E)較佳為氯乙烯。

關於非氟丙烯酸系聚合物中之上述(E)成分之單體之構成比率，就可進一步提昇所獲得之纖維製品對塗層之剝離強度之觀點而言，相對於構成非氟丙烯酸系聚合物之單體成分之總量，較佳為1~45質量%，更佳為3~40質量%，進而較佳為5~35質量%。

對上述非氟丙烯酸系聚合物之製造方法進行說明。

非氟丙烯酸系聚合物可藉由自由基聚合法而製造。又，於該自由基聚合法中，就所獲得之撥水劑之性能及環境之方面而言，較佳為藉由乳化

聚合法或分散聚合法進行聚合。

例如，可於介質中，使上述通式(A-1)所表示之(甲基)丙烯酸酯單體(A)進行乳化聚合或分散聚合，藉此獲得非氟丙烯酸系聚合物。更具體而言，例如，可於介質中加入(A)成分及視需要之上述(B)成分、上述(C)成分、上述(D)成分及上述(E)成分、以及乳化助劑或分散助劑，使該混合液乳化或分散，獲得乳化物或分散物。於所獲得之乳化物或分散物中加入聚合起始劑，藉此開始進行聚合反應，使單體及反應性乳化劑進行聚合。再者，作為使上述混合液乳化或分散之機構，可列舉：均質混合機、高壓乳化機或超音波等。

作為上述乳化助劑或分散助劑等(以下，亦稱為「乳化助劑等」)，可使用選自上述反應性乳化劑(B)以外之非離子界面活性劑、陽離子界面活性劑、陰離子界面活性劑及兩性界面活性劑中之1種以上。乳化助劑等之含量相對於所有單體100質量份，較佳為0.5~30質量份，更佳為1~20質量份，進而較佳為1~10質量份。若上述乳化助劑等之含量為0.5質量份以上，則有混合液之分散穩定性進一步提昇之傾向，若乳化助劑等之含量為30質量份以下，則有所獲得之撥水劑組合物之撥水性進一步提昇之傾向。

作為乳化聚合或分散聚合之介質，較佳為水，可視需要將水與有機溶劑加以混合。作為此時之有機溶劑，例如可列舉：甲醇或乙醇等醇類；乙酸乙酯等酯類；丙酮或甲基乙基酮等酮類；二乙醚等醚類等；丙二醇、二丙二醇、三丙二醇等二醇類。再者，水與有機溶劑之比率並無特別限定。

作為上述聚合起始劑，可適當使用偶氮系、過氧化物系或氧化還原系等之公知之聚合起始劑。關於聚合起始劑之含量，相對於所有單體100

質量份，較佳為聚合起始劑0.01～2質量份。若聚合起始劑之含量為上述範圍，則可高效率地製造重量平均分子量為10萬以上之非氟丙烯酸系聚合物。

又，於聚合反應中，以分子量調整為目的，可使用十二硫醇、第三丁醇等鏈轉移劑。

再者，為了進行分子量調整，可使用聚合抑制劑。藉由聚合抑制劑之添加，可容易地獲得具有所需之重量平均分子量之非氟丙烯酸系聚合物。

聚合反應之溫度較佳為20℃～150℃。若溫度為20℃以上，則有聚合容易變得充分之傾向，若溫度為150℃以下，則反應熱之控制容易變得容易。

於聚合反應中，所獲得之非氟丙烯酸系聚合物之重量平均分子量可藉由上述聚合起始劑、鏈轉移劑、聚合抑制劑之含量之增減而進行調整，105℃下之熔融黏度可藉由多官能單體之含量、及聚合起始劑之含量之增減而進行調整。再者，於欲降低105℃下之熔融黏度之情形時，減少具有2個以上之能夠進行聚合之官能基之單體之含量，或者增加聚合起始劑之含量即可。

關於藉由乳化聚合或分散聚合而獲得之聚合物乳化液或分散液中之非氟丙烯酸系聚合物之含量，就組合物之儲存穩定性及處理性之觀點而言，相對於乳化液或分散液之總量，較佳為設為10～50質量%，更佳為設為20～40質量%。

作為上述含烴基化合物，例如可列舉：Neoseed NR-90(日華化學股份有限公司製造)、NR-158(日華化學股份有限公司製造)、TH-44(日華化

學股份有限公司製造)、PW-182(大和化學股份有限公司製造)、Phobol RSH(Huntsman Japan股份有限公司製造)、Paragium ECO-500(Ohara Paragium Chemical股份有限公司製造)、NX018(Nanotex股份有限公司製造)等。

<其他成分>

除上述所說明之各成分以外，本實施形態之撥水劑組合物亦可進而含有界面活性劑、消泡劑、有機酸、無機酸、醇、抗菌劑、防黴劑、pH值調整劑、著色劑、二氧化矽、抗氧化劑、除臭劑、各種觸媒、乳化穩定劑、各種有機溶劑、螯合劑、防靜電劑、胺基改性聚矽氧以外之有機改性聚矽氧、多官能異氰酸酯化合物以外之交聯劑等。

界面活性劑係以聚環氧烷加成物作為必須，可進而包含其他界面活性劑。其他界面活性劑可使用具有如下作用者，例如擴大穩定地保持乳液之狀態之溫度區域，調整調配至水中而製備稀釋液之情形時產生之起泡量。其他界面活性劑包含非離子性界面活性劑、陰離子性界面活性劑、陽離子性界面活性劑、兩性界面活性劑中之任一者即可。其他界面活性劑可單獨使用1種或將2種以上組合而使用。

作為消泡劑，並無特別限定，例如可列舉：蓖麻油、芝麻油、亞麻籽油、動植物油等油脂系消泡劑；硬脂酸、油酸、棕櫚酸等脂肪酸系消泡劑；硬脂酸異戊酯、琥珀酸二硬脂酯、乙二醇二硬脂酸酯、硬脂酸丁酯等脂肪酸酯系消泡劑；聚氧伸烷基單羥醇二第三戊基苯氧基乙醇、3-庚醇、2-乙基己醇等醇系消泡劑；二第三戊基苯氧基乙醇、3-庚基溶纖劑、壬基溶纖劑、3-庚基卡必醇等醚系消泡劑；磷酸三丁酯、磷酸三(丁氧基乙基)酯等磷酸酯系消泡劑；二戊基胺等胺系消泡劑；聚伸烷基醯胺、醯基化聚

胺等醯胺系消泡劑；月桂基硫酸酯鈉等硫酸酯系消泡劑；礦物油等。消泡劑可單獨使用1種或將2種以上組合而使用。

作為有機酸，並無特別限定，例如可列舉：乳酸、乙酸、丙酸、順丁烯二酸、草酸、甲酸、甲磺酸、甲苯磺酸等。有機酸可單獨使用1種或將2種以上組合而使用。

作為無機酸，並無特別限定，例如可列舉：氯化氫、硫酸、硝酸等。無機酸可單獨使用1種或將2種以上組合而使用。

作為醇，並無特別限定，例如可列舉：乙醇、異丙醇、甘油、三羥甲基丙烷、二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、丙二醇等。醇可單獨使用1種或將2種以上組合而使用。

作為防靜電劑，較佳為使用不易阻礙撥水性之性能者。作為防靜電劑，例如可列舉：高級醇硫酸酯鹽、硫酸化油、磺酸鹽、四級銨鹽、咪唑啉型四級鹽等陽離子系界面活性劑；聚乙二醇型、多元醇酯型等之非離子系界面活性劑；咪唑啉型四級鹽、丙胺酸型、甜菜鹼型等之兩性界面活性劑；作為高分子化合物型而於上文說明之防靜電性聚合物、聚烷基胺等。防靜電劑可單獨使用1種或將2種以上組合而使用。

作為上述多官能異氰酸酯化合物以外之交聯劑，例如可列舉：三聚氰胺樹脂、乙二醛樹脂等。

作為三聚氰胺樹脂，可使用具有三聚氰胺骨架之化合物，例如可列舉：三羥甲基三聚氰胺、六羥甲基三聚氰胺等聚羥甲基三聚氰胺；聚羥甲基三聚氰胺之羥甲基之一部分或全部成為具有碳數1~6之烷基之烷氧基甲基的烷氧基甲基三聚氰胺；聚羥甲基三聚氰胺之羥甲基之一部分或全部成為具有碳數2~6之醯基之醯氧基甲基的醯氧基甲基三聚氰胺等。該等三聚

氰胺樹脂可為單體、或二聚物以上之多聚物中之任一者，或者亦可使用該等之混合物。進而，亦可使用於三聚氰胺之一部分共縮合脲等而成者。作為此種三聚氰胺樹脂，例如可列舉：DIC股份有限公司製造之Beckamine APM、Beckamine M-3、Beckamine M-3(60)、Beckamine MA-S、Beckamine J-101及Beckamine J-101LF；Union Chemical Industry股份有限公司製造之Unika Resin 380K；三木理研工業股份有限公司製造之Riken Resin MM系列等。

作為乙二醛樹脂，可使用先前公知者。作為乙二醛樹脂，例如可列舉：1,3-二甲基乙二醛脲系樹脂、二羥甲基二羥基伸乙基脲系樹脂、二羥甲基二羥基伸丙基脲系樹脂等。該等樹脂之官能基可經其他官能基取代。作為此種乙二醛樹脂，例如可列舉：DIC股份有限公司製造之Beckamine N-80、Beckamine NS-11、Beckamine LF-K、Beckamine NS-19、Beckamine LF-55P Conch、Beckamine NS-210L、Beckamine NS-200及Beckamine NF-3；Union Chemical Industry股份有限公司製造之Uni Resin GS-20E；三木理研工業股份有限公司製造之Riken Resin RG系列及Riken Resin MS系列等。

就促進反應之觀點而言，較佳為於三聚氰胺樹脂及乙二醛樹脂中使用觸媒。作為此種觸媒，只要為通常使用之觸媒則無特別限制，例如可列舉：氟硼化銨、氟硼化鋅等氟硼化化合物；氯化鎂、硫酸鎂等中性金屬鹽觸媒；磷酸、鹽酸、硼酸等無機酸等。於該等觸媒中亦可視需要併用檸檬酸、酒石酸、蘋果酸、順丁烯二酸、乳酸等有機酸等作為輔觸媒。作為此種觸媒，例如可列舉：DIC股份有限公司製造之Catalyst ACX、Catalyst 376、Catalyst O、Catalyst M、Catalyst G(GT)、Catalyst X-110、

Catalyst GT-3及Catalyst NFC-1；Union Chemical Industry股份有限公司製造之Unika Catalyst 3-P及Unika Catalyst MC-109；三木理研工業股份有限公司製造之Riken Fixer RC系列、Riken Fixer MX系列及Riken Fixer RZ-5等。

上述本實施形態之撥水劑組合物可適宜地用於纖維製品加工劑、紙製品加工劑、皮製品加工劑等用途。

對本實施形態之撥水劑組合物之製造方法進行說明。

本實施形態之撥水劑組合物可藉由將上述胺基改性聚矽氧、聚矽氧樹脂及多官能異氰酸酯化合物加以混合而獲得。本實施形態之撥水劑組合物中之上述各成分之含量可設為上述較佳之調配量。

本實施形態之撥水劑組合物可為預先將胺基改性聚矽氧與多官能異氰酸酯化合物加以混合之1劑型，亦可為分為將上述3種成分中之2種成分混合而成之1劑、與另1種成分之1劑的2劑型，亦可為上述3種成分各自分開之3劑型。就操作之簡便性之觀點而言，本實施形態之撥水劑組合物較佳為將上述3種成分分散(包含乳化、溶解)於水性介質中。

於成為預先混合(I)成分、(II)成分及(III)成分之1劑型之情形時，本實施形態之撥水劑組合物可藉由將(I)成分、(II)成分及(III)成分同時分散(包含乳化、溶解)於水性介質中，或者藉由將使3種成分中之至少1種成分分散於水性介質中而成之分散液、與使另一成分分散於水性介質中而成之分散液加以混合，或者藉由將(I)成分、(II)成分及(III)成分之各自之分散液加以混合而獲得。

作為將上述各成分分散於水性介質中之方法，例如可列舉將各成分、水性介質、及視需要之分散劑加以混合攪拌。於進行混合攪拌之情形

時，可使用乳化分散機(Milder)、高速攪拌機、均質機、超音波均質機、均質混合機、珠磨機、球磨機(pearl mill)、珠磨分散機(Dynomill)、Aspec Mill、籃式珠磨機(Basket Mill)、球磨機(ball mill)、奈米超高壓均質機(Nanomizer)、Altimizer、濕式微粒化裝置(Star Burst)等先前公知之乳化分散機。該等乳化分散機可單獨使用1種或將2種以上組合而使用。

作為水性介質，較佳為水、或水與混合於水中之親水性溶劑之混合溶劑。作為親水性溶劑，例如可列舉：甲醇、乙醇、異丙醇、乙二醇、二乙二醇、己二醇、甘油、乙二醇單丁醚、二乙二醇單丁醚、Solfit(3-甲氧基-3-甲基丁醇)、N-甲基吡咯啉酮、二甲基甲醯胺、二甲基亞砷等。

就分散穩定性之觀點而言，上述分散液較佳為進而包含界面活性劑。作為此種界面活性劑，只要為可提昇乳化分散穩定性者，則無特別限定，例如可列舉：公知之非離子性界面活性劑、陰離子性界面活性劑、陽離子性界面活性劑、兩性界面活性劑等。該等可單獨使用1種或將2種以上組合而使用。

上述分散液可直接用作處理液，亦可進而藉由水性介質或疏水性有機溶劑進行稀釋，藉此獲得處理液。

關於本實施形態之第2撥水劑組合物，可藉由使用(IV)成分及(V)成分代替(I)成分而製造。

對本實施形態之撥水性纖維製品之製造方法進行說明。

本實施形態之方法包括利用包含上述本實施形態之撥水劑組合物之處理液對纖維進行處理之步驟。經過該步驟，可獲得撥水性纖維製品。

作為纖維之原材料，並無特別限制，可列舉：棉、麻、蠶絲、羊毛等天然纖維；嫫縈、乙酸酯等半合成纖維；尼龍、聚酯、聚胺基甲酸酯、

聚丙烯等合成纖維；及該等之複合纖維、混紡纖維等。纖維之形態可為紗、布、不織布、紙等中之任一形態。纖維可為纖維製品。

作為利用包含本實施形態之撥水劑組合物之處理液對纖維進行處理之方法，例如可列舉：使用包含(I)成分、(II)成分及(III)成分之處理液，藉由1個步驟進行處理之方法；使用包含上述3種成分中之2種成分之處理液、及包含另1種成分之處理液，藉由2個步驟進行處理之方法；使用分別包含上述3種成分之3種分散液，藉由3個步驟進行處理之方法。於藉由2個步驟或3個步驟進行處理之情形時，對各成分進行處理之順序可為任一順序。於應用第2撥水劑組合物之情形時，將(IV)成分及(V)成分調配於處理液中來代替(I)成分即可。

作為利用上述處理液對纖維進行處理之方法，例如可列舉浸漬、噴霧、塗佈等加工方法。又，於撥水劑組合物含有水之情形時，較佳為於使之附著於纖維後進行乾燥而去除水。

本實施形態之撥水劑組合物對纖維之附著量可根據所要求之撥水性之程度而適當調整，較佳為相對於纖維100 g，以撥水劑組合物之附著量成為0.1~5 g之方式進行調整，更佳為以成為0.1~3 g之方式進行調整。若撥水劑組合物之附著量為0.1 g以上，則有纖維更容易發揮充分之撥水性之傾向，若為5 g以下，則有纖維之質感進一步提昇，又，經濟上亦有利之傾向。

又，較佳為於使本實施形態之撥水劑組合物附著於纖維後，適當進行熱處理。溫度條件並無特別限制，就撥水性、耐久性撥水性及質感之觀點而言，較佳為於110~180℃下進行1~5分鐘。

本實施形態之撥水性纖維製品由於表現出優異之撥水性及柔軟質

感，故而適宜地用於羽絨服用被套、外套、夾克衫、防風外衣、罩衫、禮服襯衫、裙子、西裝褲、手套、帽子、被褥被套、被褥乾燥防護罩、幕簾或帳篷類等衣服用途品、非衣服用途品等纖維用途。

[實施例]

以下，藉由實施例進一步說明本發明，但本發明並不受該等實施例任何限制。

<胺基改性聚矽氧分散液之製備>

(製備例A1)

將作為胺基改性聚矽氧之KF8005(信越化學工業股份有限公司製造，商品名)60質量份、甲酸0.5質量份、及碳數12~14之支鏈醇之環氧乙烷5莫耳加成物2質量份加以混合。繼而，於所獲得之混合物中，少量逐次添加混合水37.5質量份，而獲得包含60質量%之胺基改性聚矽氧之分散液。

(製備例A2~A7)

將胺基改性聚矽氧自KF8005變更為表1中所記載之胺基改性聚矽氧，除此以外，以與製備例A1相同之方式獲得包含60質量%之胺基改性聚矽氧之分散液。再者，KF-868、KF-864、KF-393係信越化學工業股份有限公司製造之商品名，SF-8417、BY16-853U係東麗道康寧股份有限公司製造之商品名，XF42-B1989係邁圖高新材料日本有限公司製造之商品名。

<胺基改性聚矽氧之物性>

將上述所使用之胺基改性聚矽氧之官能基當量(單位：g/mol)、及25℃下之動黏度(單位：mm²/s)示於表1。

[表1]

	原料	官能基當量	動黏度
製備例A1	KF8005 (側鏈二胺)	11000	1200
製備例A2	KF-868 (側鏈單胺)	8800	90
製備例A3	KF-864 (側鏈單胺)	3800	1700
製備例A4	SF-8417 (側鏈二胺)	1800	1200
製備例A5	XF42-B1989 (側鏈胺基兩末端鯨蠟硬脂基)	1500	900
製備例A6	KF-393 (側鏈二胺)	350	70
製備例A7	BY16-853U (兩末端改性單胺)	460	13

< 聚矽氧樹脂分散液之調整 >

(製備例B1)

於作為聚矽氧樹脂之MQ-1600(含三甲基矽烷基之聚矽氧烷，東麗道康寧股份有限公司製造，商品名)50質量份中添加二甲基聚矽氧(6 cs，東麗道康寧股份有限公司製造)50質量份，進行混合直至聚矽氧樹脂溶解，而獲得混合物。將所獲得之混合物60質量份、與碳數12~14之支鏈醇之環氧乙烷5莫耳加成物2質量份混合。繼而，少量逐次添加混合水38質量份，而獲得包含30質量%之聚矽氧樹脂之分散液。

(製備例B2)

使用KF9021L(信越化學工業股份有限公司製造，商品名，溶劑：低黏度甲基聚矽氧烷(KF-96L-2cs)，含三甲基矽烷基之聚矽氧烷：溶劑(質量比)=50：50)代替MQ-1600與二甲基聚矽氧之混合物，除此以外，以與製備例B1相同之方式獲得包含30質量%之聚矽氧樹脂之分散液。

(製備例B3)

使用KF7312L(信越化學工業股份有限公司製造，商品名，溶劑：低黏度甲基聚矽氧烷(KF-96L-2cs)，含三甲基矽烷基之聚矽氧烷：溶劑(質量比)=50：50)代替MQ-1600與二甲基聚矽氧之混合物，除此以外，以與製備例B1相同之方式獲得包含30質量%之聚矽氧樹脂之分散液。

<多官能異氰酸酯化合物分散液之調整>

(製備例C1：三羥甲基丙烷與甲苯二異氰酸酯之反應生成物之甲基乙基酮肟封端化物之分散液)

首先，作為三羥甲基丙烷與甲苯二異氰酸酯之反應生成物，準備Polurene AD(三羥甲基丙烷與甲苯二異氰酸酯(2,4異構物與2,6異構物之質量比為80：20)之反應生成物之含量75質量%，溶劑：乙酸乙酯，SAPICI公司製造，商品名)。

將上述所準備之三羥甲基丙烷與甲苯二異氰酸酯之反應生成物1莫耳加熱至60～70℃。繼而，緩慢添加甲基乙基酮肟3莫耳，於60～70℃下進行反應直至藉由紅外分光光度計所確認之異氰酸酯含量成為零，添加乙酸乙酯，而獲得包含98.7質量%之甲基乙基酮肟封端多異氰酸酯化合物的無色透明之黏稠液狀組合物。

將上述所獲得之組合物180質量份、與作為非離子界面活性劑之三苯乙烯化苯酚之環氧乙烷30莫耳加成物20質量份加以混合，使該等均一化。一面攪拌一面緩慢添加水後，於30 MPa下進行均質機處理，而獲得包含40質量%之三羥甲基丙烷與甲苯二異氰酸酯之反應生成物之甲基乙基酮肟封端化物的分散液。

(製備例C2：六亞甲基二異氰酸酯之異氰尿酸酯型之甲基乙基酮肟封

端化物之分散液)

於反應容器中添加Duranate THA-100(六亞甲基二異氰酸酯之異氰尿酸酯型，NCO官能基數：3，含量100質量%，旭化成化學公司製造，商品名)1莫耳及甲基異丁基酮，加熱至60~70℃。繼而，緩慢添加甲基乙基酮肟3莫耳，於60~70℃下進行反應直至藉由紅外分光光度計所確認之異氰酸酯含量成為零，藉此獲得包含98.7質量%之甲基乙基酮肟封端多異氰酸酯化合物之無色透明之黏稠液狀組合物。

將上述所獲得之組合物180質量份、作為有機溶劑之甲基乙基酮20質量份、及作為非離子界面活性劑之三苯乙烯化苯酚之環氧乙烷30莫耳加成物20質量份加以混合，使該等均一化。一面攪拌一面緩慢添加水後，於30 MPa下進行均質機處理，而獲得包含40質量%之六亞甲基二異氰酸酯之異氰尿酸酯型之甲基乙基酮肟封端化物的分散液。

(製備例C3：六亞甲基二異氰酸酯縮二脲之二甲基吡啶封端體)

於反應容器中添加Duranate 24A-100(六亞甲基二異氰酸酯之縮二脲型，NCO官能基數：3，含量100質量%，旭化成化學公司製造，商品名)1莫耳及甲基異丁基酮，加熱至60~70℃。繼而，緩慢添加3,5-二甲基吡啶3莫耳，於60~70℃下進行反應直至藉由紅外分光光度計所確認之異氰酸酯含量成為零，藉此獲得包含98.7質量%之二甲基吡啶封端多異氰酸酯化合物之無色透明之黏稠液狀組合物。

將上述所獲得之組合物180質量份、作為有機溶劑之二乙二醇單丁醚140質量份、及作為非離子界面活性劑之三苯乙烯化苯酚之環氧乙烷30莫耳加成物20質量份加以混合，使該等均一化。一面攪拌一面緩慢添加水後，於30 MPa下進行均質機處理，而獲得包含40質量%之六亞甲基二異

氰酸酯縮二脲之二甲基吡啶封端體之分散液。

<交聯劑>

(製備例C4)

準備Beckamine M-3(三羥甲基胺，DIC股份有限公司製造，商品名)。

<觸媒>

(製備例C5)

準備Beckamine ACX(有機胺系觸媒，DIC股份有限公司製造，商品名)。

<非氟丙烯酸系聚合物分散液之調整>

(製備例D1)

於500 mL耐壓燒瓶中放入丙烯酸硬脂酯30 g、丙烯酸月桂酯10 g、氯乙烯20 g、三苯乙烯化苯酚30莫耳環氧乙烷加成物5 g、Arquad T-28(Lion股份有限公司製造，商品名，氯化硬脂基三甲基銨)3 g、三丙二醇25 g及水206.7 g，於45°C下進行混合攪拌，而獲得混合液。對該混合液照射超音波，使所有單體乳化分散。繼而，將偶氮雙(異丁基脒)二鹽酸鹽0.3 g添加至混合液中，於氮氣環境下於60°C下進行6小時自由基聚合，而獲得包含20質量%之非氟丙烯酸系聚合物之非氟丙烯酸系聚合物分散液。

<聚矽氧油分散液>

(製備例E1)

將二甲基聚矽氧(25°C下之動黏度為6 cs，東麗道康寧股份有限公司製造)30質量份、與碳數12~14之支鏈醇之環氧乙烷5莫耳加成物2質量份

加以混合。繼而，少量逐次添加混合水68質量份，而獲得包含30質量%之聚矽氧油之分散液。

<撥水性纖維製品之製作>

(實施例1)

於以成為製備例A1中所獲得之胺基改性聚矽氧分散液0.6質量%、製備例B1中所獲得之聚矽氧樹脂分散液1.4質量%、製備例C1中所獲得之多官能異氰酸酯化合物分散液1.0質量%、Nicepole FE-26(防靜電劑，日華化學股份有限公司製造，商品名)0.5質量%及Texport BG-290(滲透劑，日華化學股份有限公司製造，商品名)0.5質量%之方式利用水進行稀釋而成之處理液中，將進行染色後之聚酯100%布或尼龍100%布進行浸漬處理(拾取率60質量%)後，於130℃下乾燥1分鐘。進而，於聚酯100%布中，於180℃下進行30秒熱處理，於尼龍100%布中，於170℃下進行30秒熱處理，而獲得撥水性纖維製品。再者，於表中示出胺基改性聚矽氧及聚矽氧樹脂之合計調配量與多官能異氰酸酯化合物之調配量之質量比、以及胺基改性聚矽氧之調配量與聚矽氧樹脂之調配量之質量比。

(實施例2~10)

使用表2或3所示之胺基改性聚矽氧分散液代替製備例A1中所獲得之胺基改性聚矽氧分散液，如表2或3所示變更胺基改性聚矽氧分散液及聚矽氧樹脂分散液之調配量(質量%)，除此以外，以與實施例1相同之方式分別獲得撥水性纖維製品。

(實施例11)

將作為胺基改性聚矽氧之SF-8417(東麗道康寧股份有限公司製造，商品名)18質量份、甲酸0.2質量份、作為聚矽氧樹脂之MQ-1600(東麗道

康寧股份有限公司製造，商品名)與二甲基聚矽氧之1：1混合物42質量份、及碳數12~14之支鏈醇之環氧乙烷5莫耳加成物2質量份加以混合。繼而，於所獲得之混合物中，少量逐次添加混合水37.8質量份，而獲得合計包含60質量%之胺基改性聚矽氧及聚矽氧樹脂之分散液(胺基改性聚矽氧：聚矽氧樹脂(質量比)=100：117)。

以成為2質量%之方式使用上述所獲得之分散液代替製備例A1中所獲得之胺基改性聚矽氧分散液及製備例B1中所獲得之聚矽氧樹脂分散液，除此以外，以與實施例1相同之方式獲得撥水性纖維製品。

(實施例12)

如表3所示變更胺基改性聚矽氧分散液及聚矽氧樹脂分散液之調配量(質量%)，進而以成為表3所示之調配量(質量%)之方式加入製備例D1中所獲得之非氟丙烯酸系聚合物分散液，除此以外，以與實施例1相同之方式獲得撥水性纖維製品。

(實施例13及14)

如表4所示變更聚矽氧樹脂分散液，除此以外，以與實施例7相同之方式獲得撥水性纖維製品。

(實施例15、16及18~22)

如表4或5所示變更多官能異氰酸酯化合物分散液之種類及調配量(質量%)，除此以外，以與實施例7相同之方式獲得撥水性纖維製品。

(實施例17)

如表4所示變更多官能異氰酸酯化合物分散液之調配量(質量%)，進而使用製備例C4之交聯劑及製備例C5之觸媒，除此以外，以與實施例7相同之方式獲得撥水性纖維製品。

(比較例1)

不使用聚矽氧樹脂分散液，如表6所示變更胺基改性聚矽氧分散液，除此以外，以與實施例1相同之方式獲得撥水性纖維製品。

(比較例2)

不使用聚矽氧樹脂分散液及胺基改性聚矽氧分散液，以成為6.0質量%之方式使用製備例D1中所獲得之非氟丙烯酸系聚合物分散液，除此以外，以與實施例1相同之方式獲得撥水性纖維製品。

(比較例3)

不使用胺基改性聚矽氧分散液，如表6所示變更聚矽氧樹脂分散液，除此以外，以與實施例1相同之方式獲得撥水性纖維製品。

(比較例4)

不使用多官能異氰酸酯化合物分散液，使用製備例C4之交聯劑及製備例C5之觸媒，除此以外，以與實施例7相同之方式獲得撥水性纖維製品。

(比較例5)

不使用多官能異氰酸酯化合物分散液，除此以外，以與實施例7相同之方式獲得撥水性纖維製品。

(比較例6)

使用製備例E1之聚矽氧油分散液代替聚矽氧樹脂分散液，除此以外，以與實施例7相同之方式獲得撥水性纖維製品。

針對上述所獲得之撥水性纖維製品，藉由下述方法測定撥水性、洗滌後之撥水性、質感(僅聚酯)及接縫滑脫性(僅尼龍)。將結果示於表2～6。

(纖維製品之撥水性評價)

依據JIS L 1092(2009)之噴霧法，將淋浴水溫設為20°C進行試驗。結果係根據下述等級進行目測評價。再者，於特性稍微良好之情形時，對等級附上「+」，於特性稍差之情形時，對等級附上「-」。

撥水性：狀態

5：於表面不附著濕潤者

4：於表面稍顯示出附著濕潤者

3：於表面部分地顯示出濕潤者

2：於表面顯示出濕潤者

1：於整個表面顯示出濕潤者

0：正面及背面兩面完全地顯示出濕潤者

(纖維製品之耐久撥水性評價)

針對上述撥水性纖維製品，進行藉由JIS L 0217(1995)之103法之洗滌10次(L-10)，以與上述撥水性評價方法相同之方式評價風乾後之撥水性。

(纖維製品之質感評價)

根據下述所示之5個等級，手工評價上述撥水性纖維製品。

1：硬～5：軟

(纖維製品之接縫滑脫性評價)

藉由JIS L 1096：2010之8.23滑脫阻力 8.23.1接縫滑脫法 b)B法而測定上述撥水性纖維製品之接縫滑脫阻力。數值越小，表示接縫滑脫性越優異，尤其將4 mm以下之情形判斷為良好。

[表2]

		實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6
胺基改性聚矽氧分散液	製備例A1	0.6	-	-	-	-	-
	製備例A2	-	0.6	-	-	-	-
	製備例A3	-	-	0.6	-	-	-
	製備例A4	-	-	-	-	-	-
	製備例A5	-	-	-	0.6	-	-
	製備例A6	-	-	-	-	0.6	-
	製備例A7	-	-	-	-	-	0.6
聚矽氧樹脂分散液	製備例B1	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
	製備例B2	-	-	-	-	-	-
	製備例B3	-	-	-	-	-	-
(胺基改性聚矽氧+聚矽氧樹脂)分散液		-	-	-	-	-	-
多官能異氰酸酯化合物分散液	製備例C1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	製備例C2	-	-	-	-	-	-
	製備例C3	-	-	-	-	-	-
交聯劑	製備例C4	-	-	-	-	-	-
觸媒	製備例C5	-	-	-	-	-	-
非氣丙烯酸系聚合物分散液	製備例D1	-	-	-	-	-	-
防靜電劑	Nicepole FE-26	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
滲透劑	Texport BG-290	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水		96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0
胺基改性聚矽氧+聚矽氧樹脂：多官能異氰酸酯化合物		100：51	100：51	100：51	100：51	100：51	100：51
胺基改性聚矽氧：聚矽氧樹脂		100：117	100：117	100：117	100：117	100：117	100：117
撥水性(聚酯)	洗滌0次(L-0)	4	5-	5-	5	5	5-
耐久撥水性(聚酯)	洗滌10次(L-10)	3	3	4-	4-	4-	3
撥水性(尼龍)	洗滌0次(L-0)	5-	5-	5-	5-	5-	4
耐久撥水性(尼龍)	洗滌10次(L-10)	3	3+	3	3	3	3
質感(聚酯)		5	5	5	5	5	5
接縫滑脫性(尼龍)(mm)		3.9	3.8	3.2	2.5	2.4	2.5

[表3]

		實施例7	實施例8	實施例9	實施例10	實施例11	實施例12
胺基改性聚矽氧分散液	製備例A1	-	-	-	-	-	-
	製備例A2	-	-	-	-	-	-
	製備例A3	-	-	-	-	-	-
	製備例A4	0.6	0.2	1.0	1.4	-	0.3
	製備例A5	-	-	-	-	-	-
	製備例A6	-	-	-	-	-	-
	製備例A7	-	-	-	-	-	-
聚矽氧樹脂分散液	製備例B1	1.4	1.8	1.0	0.6	-	0.7
	製備例B2	-	-	-	-	-	-
	製備例B3	-	-	-	-	-	-
(胺基改性聚矽氧 + 聚矽氧樹脂)分散液		-	-	-	-	2.0	-
多官能異氰酸酯化合物分散液	製備例C1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	製備例C2	-	-	-	-	-	-
	製備例C3	-	-	-	-	-	-
交聯劑	製備例C4	-	-	-	-	-	-
觸媒	製備例C5	-	-	-	-	-	-
非氟丙烯酸系聚合物分散液	製備例D1	-	-	-	-	-	3.0
防靜電劑	Nicepole FE-26	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
滲透劑	Texport BG-290	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水		96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	94.0
胺基改性聚矽氧 + 聚矽氧樹脂：多官能異氰酸酯化合物		100：51	100：51	100：51	100：51	100：51	100：102
胺基改性聚矽氧：聚矽氧樹脂		100：117	100：450	100：50	100：21	100：117	100：117
撥水性(聚酯)	洗滌0次(L-0)	5	5-	4	4-	5	5
耐久撥水性(聚酯)	洗滌10次(L-10)	4	4+	3	3	4+	3
撥水性(尼龍)	洗滌0次(L-0)	5-	5-	4	4-	5-	4
耐久撥水性(尼龍)	洗滌10次(L-10)	4+	4+	3	3	4	3
質感(聚酯)		5	5	5	5	5	4
接縫滑脫性(尼龍)(mm)		2.6	2.3	3.2	3.7	2.6	3.3

[表4]

		實施例13	實施例14	實施例15	實施例16	實施例17	實施例18
胺基改性聚矽氧分散液	製備例A1	-	-	-	-	-	-
	製備例A2	-	-	-	-	-	-
	製備例A3	-	-	-	-	-	-
	製備例A4	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	製備例A5	-	-	-	-	-	-
	製備例A6	-	-	-	-	-	-
	製備例A7	-	-	-	-	-	-
聚矽氧樹脂分散液	製備例B1	-	-	1.4	1.4	1.4	1.4
	製備例B2	1.4	-	-	-	-	-
	製備例B3	-	1.4	-	-	-	-
(胺基改性聚矽氧 聚矽氧樹脂)分散液		-	-	-	-	-	-
多官能異氰酸酯化合物分散液	製備例C1	1.0	1.0	-	-	0.5	2.0
	製備例C2	-	-	1.0	-	-	-
	製備例C3	-	-	-	1.0	-	-
交聯劑	製備例C4	-	-	-	-	0.2	-
觸媒	製備例C5	-	-	-	-	0.1	-
非氣丙烯酸系聚合物分散液	製備例D1	-	-	-	-	-	-
防靜電劑	Nicepole FE-26	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
滲透劑	Texport BG-290	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水		96.0	96.0	96.0	96.0	96.2	95.0
胺基改性聚矽氧 聚矽氧樹脂 : 多官能異氰酸酯化合物		100 : 51	100 : 51	100 : 51	100 : 51	100 : 26	100 : 102
胺基改性聚矽氧 : 聚矽氧樹脂		100 : 117	100 : 117	100 : 117	100 : 117	100 : 117	100 : 117
撥水性(聚酯)	洗滌0次(L-0)	5	5-	5	5	5	5
耐久撥水性(聚酯)	洗滌10次(L-10)	4-	4-	4-	4-	3	4+
撥水性(尼龍)	洗滌0次(L-0)	5	5-	5-	5-	5	5
耐久撥水性(尼龍)	洗滌10次(L-10)	4-	4-	4-	4-	3	4+
質感(聚酯)		5	5	5	5	5	4
接縫滑脫性(尼龍)(mm)		2.0	2.2	2.2	2.4	2.9	2.5

[表5]

		實施例19	實施例20	實施例21	實施例22
胺基改性聚矽氧分散液	製備例A1	-	-	-	-
	製備例A2	-	-	-	-
	製備例A3	-	-	-	-
	製備例A4	0.6	0.6	0.6	0.6
	製備例A5	-	-	-	-
	製備例A6	-	-	-	-
	製備例A7	-	-	-	-
聚矽氧樹脂分散液	製備例B1	1.4	1.4	1.4	1.4
	製備例B2	-	-	-	-
	製備例B3	-	-	-	-
(胺基改性聚矽氧 + 聚矽氧樹脂)分散液		-	-	-	-
多官能異氰酸酯化合物分散液	製備例C1	1.5	0.5	0.3	0.1
	製備例C2	-	-	-	-
	製備例C3	-	-	-	-
交聯劑	製備例C4	-	-	-	-
觸媒	製備例C5	-	-	-	-
非氟丙烯酸系聚合物分散液	製備例D1	-	-	-	-
防靜電劑	Nicepole FE-26	0.5	0.5	0.5	0.5
滲透劑	Texport BG-290	0.5	0.5	0.5	0.5
水		95.5	96.5	96.7	96.9
胺基改性聚矽氧 + 聚矽氧樹脂：多官能異氰酸酯化合物		100：77	100：26	100：15	100：5
胺基改性聚矽氧：聚矽氧樹脂		100：117	100：117	100：117	100：117
撥水性(聚酯)	洗滌0次(L-0)	5	5	4	4
耐久撥水性(聚酯)	洗滌10次(L-10)	4+	3+	3	3+
撥水性(尼龍)	洗滌0次(L-0)	5	5	4+	3+
耐久撥水性(尼龍)	洗滌10次(L-10)	4	3	3	3
質感(聚酯)		4	5	5	5
接縫滑脫性(尼龍)(mm)		2.7	3.0	3.3	3.4

[表6]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
胺基改性聚矽氧分散液	製備例A1	-	-	-	-	-	-
	製備例A2	-	-	-	-	-	-
	製備例A3	-	-	-	-	-	-
	製備例A4	2.0	-	-	0.6	0.6	0.6
	製備例A5	-	-	-	-	-	-
	製備例A6	-	-	-	-	-	-
	製備例A7	-	-	-	-	-	-
聚矽氧樹脂分散液	製備例B1	-	-	2.0	1.4	1.4	-
	製備例B2	-	-	-	-	-	-
	製備例B3	-	-	-	-	-	-
(胺基改性聚矽氧-聚矽氧樹脂)分散液		-	-	-	-	-	-
多官能異氰酸酯化合物分散液	製備例C1	1.0	1.0	1.0	-	-	1.0
	製備例C2	-	-	-	-	-	-
	製備例C3	-	-	-	-	-	-
交聯劑	製備例C4	-	-	-	0.5	-	-
觸媒	製備例C5	-	-	-	0.2	-	-
非氣丙稀酸系聚合物分散液	製備例D1	-	6.0	-	-	-	-
聚矽氧油分散液	製備例E1	-	-	-	-	-	1.4
防靜電劑	Nicepole FE-26	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
滲透劑	Texport BG-290	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水		96.0	92.0	96.0	96.3	97.0	96.0
胺基改性聚矽氧-聚矽氧樹脂：多官能異氰酸酯化合物		100：33	0：100	100：67	100：0	100：0	100：111
胺基改性聚矽氧：聚矽氧樹脂		100：0	0：0	0：100	100：117	100：117	100：0
撥水性(聚脲)	洗滌0次(L-0)	2	4	1	1	3	2
耐久撥水性(聚脲)	洗滌10次(L-10)	1	2	1	1+	1	1
撥水性(尼龍)	洗滌0次(L-0)	2	4	1	1	2	2
耐久撥水性(尼龍)	洗滌10次(L-10)	1	1	1	1+	1	1
質感(聚脲)		5	2	2.0	5	5	4
接縫滲透性(尼龍)(mm)		11.8	8.4	2.0	3.7	4.2	6.0

確認到利用實施例1～22之撥水劑組合物進行處理後之撥水性纖維製品於撥水性、耐久撥水性及質感方面優異，接縫滑脫性亦優異。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種撥水劑組合物，其含有胺基改性聚矽氧、聚矽氧樹脂、多官能異氰酸酯化合物、及水性介質，且

上述聚矽氧樹脂包含MQ、MDQ、MTQ或MDTQ作為構成成分（M、D、T及Q分別表示 $(R'')_3SiO_{0.5}$ 單元、 $(R'')_2SiO$ 單元、 $R''SiO_{1.5}$ 單元及 SiO_2 單元， R'' 表示碳數1~10之一價脂肪族烴基、或碳數6~15之一價芳香族烴基）。

【第2項】

如請求項1之撥水劑組合物，其中上述多官能異氰酸酯化合物之調配量相對於上述胺基改性聚矽氧之調配量與上述聚矽氧樹脂之調配量的合計100質量份，為1~200質量份。

【第3項】

如請求項1或2之撥水劑組合物，其中上述胺基改性聚矽氧之官能基當量為100~20000 g/mol。

【第4項】

如請求項1或2之撥水劑組合物，其中上述胺基改性聚矽氧於側鏈具有以 $-R-NH-R'-NH_2$ （R及R'分別獨立地表示伸乙基或伸丙基）所表示之有機基。

【第5項】

一種撥水性纖維製品之製造方法，其包括利用包含如請求項1至4中任一項之撥水劑組合物之處理液對纖維進行處理之步驟。