(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
2024年7月4日(04.07.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/143275 A1

(51) 国際特許分類:
C09K 3/18 (2006.01) *C08F 20/18* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/046420

(22) 国際出願日： 2023年12月25日(25.12.2023)

(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 2022-208714 2022年12月26日(26.12.2022) 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: 南 晋一(**MINAMI, Shinichi**); 〒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). 武内 留美(**TAKEUCHI, Rumi**); 〒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). 柏木 正人(**KASHIWAGI, Masato**); 〒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 育男(**YAMAMOTO, Ikuo**); 〒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：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** WATER-REPELLENT AND OIL-RESISTANT AGENT, TEXTILE PRODUCT, AND PRODUCTION METHOD FOR TEXTILE PRODUCT

(54) 発明の名称： 撥水耐油剤、繊維製品および繊維製品の製造方法

(57) **Abstract:** Provided is a water-repellent and oil-resistant agent that has, as a whole, a high biobased carbon content, and that is capable of imparting sufficient water repellency and/or oil resistance to an object to be treated. Furthermore, provided are: a textile product having adhered thereto the water-repellent and oil-resistant agent; and a method for producing a textile product using the water-repellent and oil-resistant agent. The water-repellent and oil-resistant agent comprises a liquid medium and a fluorine-free compound as the main component, and has a biobased carbon content of at least 40% as measured in accordance with ASTM D6866. The fluorine-free compound may have a hydrocarbon group having 7-40 carbon atoms.

(57) 要約：撥水耐油剤全体としてバイオベース炭素含有率が高く、さらに、被処理物に十分な撥水性および／または耐油性を付与することのできる撥水耐油剤を提供する。さらに、この撥水耐油剤が付着した繊維製品、ならびに撥水耐油剤を使用した繊維製品の製造方法を提供する。主成分としての非フッ素化合物と、液状媒体とを含み、ＡＳＴＭ Ｄ６８６６によるバイオベース炭素含有率が４０％以上である、撥水耐油剤である。前記非フッ素化合物は、炭素数７～４０の炭化水素基を有してよい。

WO 2024/143275 A1

明　細　書

発明の名称 ： 撥水耐油剤、繊維製品および繊維製品の製造方法

技術分野

[0001]　本発明は、撥水耐油剤、繊維製品および繊維製品の製造方法に関する。

背景技術

[0002]　近年の環境問題への関心の高まりに伴い、生分解性材料およびバイオベース材料のニーズも高まっている。例えば、特許文献１、２および３には、長鎖アルキル基で修飾されたバイオベース材料を含む耐油剤が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第２０２２／０６５３８２号

特許文献2：国際公開第２０２２／０６５３８４号

特許文献3：国際公開第２０２２／０６５３８５号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　生分解性材料およびバイオベース材料のニーズは、今後より一層高まることが予想される。本開示の目的は、撥水耐油剤全体としてバイオベース炭素含有率が高く、さらに、被処理物に十分な撥水性および／または耐油性を付与することのできる撥水耐油剤を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005]　本開示は、以下の態様を含む。

＜１＞

主成分としての非フッ素化合物と、液状媒体とを含み、

ＡＳＴＭ　Ｄ６８６６によるバイオベース炭素含有率が４０％以上である、撥水耐油剤。

＜２＞

前記非フッ素化合物は、炭素数７～４０の炭化水素基を有する、上記＜１＞に記載の撥水耐油剤。

＜３＞

前記非フッ素化合物は、炭素数７～４０の炭化水素基および（メタ）アクリロイル基を有する（ａ）（メタ）アクリル単量体由来の繰り返し単位を含むポリマーである、上記＜１＞または＜２＞に記載の撥水耐油剤。

＜４＞

前記（ａ）（メタ）アクリル単量体は、下記一般式：

$CH_2=C(-X^1)-C(=O)-Y^1(R^1)_k$

［式中、

X^1は、水素原子、一価の有機基またはフッ素以外のハロゲン原子であり、

Y^1は、２価～４価の炭素数１の炭化水素基、$-C_6H_4-$、－Ｏ－、$-C(=O)-$、$-S(=O)_2-$または－ＮＨ－から選ばれる少なくとも１つ以上で構成される基であり、

R^1は、それぞれ独立して、炭素数７～４０の炭化水素基であり、

ｋは１～３である。］

で表される、上記＜３＞に記載の撥水耐油剤。

＜５＞

前記非フッ素化合物は、前記（ａ）（メタ）アクリル単量体のホモポリマーである、上記＜３＞または＜４＞に記載の撥水耐油剤。

＜６＞

前記非フッ素化合物は、前記（ａ）（メタ）アクリル単量体と、重合性基を有するその他の単量体とのコポリマーであり、

前記その他の単量体は、

（ｂ）（メタ）アクリレートエステル単量体、

（ｃ）非フッ素架橋性単量体、および

（ｄ）フッ素以外のハロゲン原子含有オレフィン単量体

よりなる群から選択される少なくとも１種である、上記＜３＞または＜４＞

に記載の撥水耐油剤。

＜７＞

繊維構造体に適用される、上記＜１＞～＜６＞のいずれかに記載の撥水耐油剤。

＜８＞

上記＜１＞～＜７＞のいずれかに記載の撥水耐油剤を繊維構造体に適用して、前記非フッ素化合物を前記繊維構造体に付着させることを備える、繊維製品の製造方法。

＜９＞

上記＜１＞～＜７＞のいずれかに記載の撥水耐油剤に含まれていた前記非フッ素化合物が付着した、繊維製品。

発明の効果

[0006] 本開示によれば、撥水耐油剤全体としてバイオベース炭素含有率が高く、さらに、被処理物に十分な撥水性および耐油性を付与することのできる撥水耐油剤が提供される。さらに、この撥水耐油剤が付着した繊維製品、ならびに撥水耐油剤を使用した繊維製品の製造方法が提供される。

発明を実施するための形態

[0007] ＜撥水耐油剤＞

撥水耐油剤は、被処理物に、撥水性および耐油性の少なくとも一方を付与することができる。撥水耐油剤は、主成分としての非フッ素化合物と、液状媒体とを含む。非フッ素化合物は、フッ素原子を含有しない。本開示にかかる撥水耐油剤（以下、非フッ素撥水耐油剤と称する。）は、主成分としてフッ素原子を有さない化合物を含むが、これで処理して得られる製品は、高い撥水性および耐油性を発揮し得る。さらに、この高い撥水性および耐油性は、洗濯後にも維持される。つまり、本開示にかかる非フッ素撥水耐油剤で処理された製品は、撥水性および／または耐油性、特に撥水性について高い耐久性を有する。

[0008] 非フッ素撥水耐油剤のＡＳＴＭ　Ｄ６８６６によるバイオベース炭素含有

率（Biobased Content）は、４０％以上である。撥水耐油剤全体としてのバイオベース炭素含有率が高いため、カーボンニュートラルの実現に貢献し、また、この非フッ素撥水耐油剤で処理して得られる製品を処分する際、環境負荷を低減する。

[0009] バイオベース炭素含有率は、非フッ素撥水耐油剤中の全炭素質量のうち、バイオマス由来成分の炭素質量の割合ということができる。具体的には、バイオベース炭素含有率は、非フッ素撥水耐油剤に含まれる有機炭素中の放射性炭素（C_{14}）の濃度である。放射性炭素（C_{14}）の半減期は約５７００年であり、化石燃料中には存在しないことが知られている。すなわち、バイオベース炭素含有率が高いほど、非フッ素撥水耐油剤におけるバイオマス由来成分の量が多く、石油等に代表される化石資源系材料の量が少ないといえる。バイオベース炭素含有率は、ＡＳＴＭ　Ｄ６８６６　Ｂ法に準拠して求められる。

[0010] 非フッ素撥水耐油剤のバイオベース炭素含有率は高いほど好ましい。非フッ素撥水耐油剤のＡＳＴＭ　Ｄ６８６６によるバイオベース炭素含有率は、５０％以上、６０％以上、６３％以上、６５％以上、６７％以上、６９％以上、７０％以上、８０％以上、９０％以上、または９５％以上であってよい。上限は特に制限はないが、例えば９９％以下、９５％以下、９０％以下、８０％以下、７５％以下であってもよい。

[0011]（非フッ素化合物）

非フッ素化合物は、フッ素原子を含有しない。非フッ素化合物は、非フッ素撥水耐油剤における主成分である。主成分とは、非フッ素撥水耐油剤の固形分質量の５０質量％以上を占める成分である。非フッ素化合物の含有量は、非フッ素撥水耐油剤の固形分質量の５０質量％以上、６０質量％以上、７０質量％以上、８０質量％以上、９０質量％以上であってよい。

[0012] 非フッ素化合物の数平均分子量（Ｍｎ）は、１，０００以上１，０００，０００以下であってよい。非フッ素化合物の数平均分子量（Ｍｎ）は、３，０００以上であってよく、５，０００以上であってよい。非フッ素化合物の

数平均分子量（Ｍｎ）は、５００，０００以下であってよく、２００，０００以下であってよい。非フッ素化合物の数平均分子量（Ｍｎ）は、ＧＰＣ（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により測定される。

[0013] 非フッ素化合物のＡＳＴＭ　Ｄ６８６６によるバイオベース炭素含有率もまた、４０％以上であってよい。非フッ素化合物のＡＳＴＭ　Ｄ６８６６によるバイオベース炭素含有率は、５０％以上、６０％以上、７０％以上、８０％以上、９０％以上、または９５％以上であってよい。

[0014] 非フッ素化合物は、例えば、炭素数７～４０の炭化水素基（以下、長鎖炭化水素基と称する。）を有する。非フッ素化合物は、長鎖炭化水素基を有するポリマーであってよい。長鎖炭化水素基によって、優れた撥水性および耐油性が発現する。非フッ素化合物による撥水性および耐油性は、フッ素化合物によるものと同程度あるいはそれ以上である。

[0015] ポリマーにおいて、長鎖炭化水素基の配置は特に限定されない。長鎖炭化水素基は、例えば、ポリマーの側鎖として配置されてよく、デンドリマー構造ポリマーのデンドロンの一部として配置されてよく、ヌレート骨格を有するポリマーの末端に配置されてよく、ポリマーの繰り返し単位に含まれていてよい。

[0016] 非フッ素化合物は、グラフト鎖として長鎖炭化水素基を有するポリマーであってよい。非フッ素化合物は、長鎖炭化水素基を有する単量体と、ポリイソシアネートと、必要に応じて用いられる他の単量体との反応物であってよい。この場合、長鎖炭化水素基は、デンドリマー構造ポリマーのデンドロンの一部として配置されるか、あるいは、ヌレート骨格を有するポリマーの末端に配置され得る。非フッ素化合物は、長鎖炭化水素基および重合性基を有する単量体の重合物、あるいは、長鎖炭化水素基および重合性基を有する単量体と、重合性基を有するその他の単量体との反応物であってよい。これらの場合、長鎖炭化水素基は、ポリマーの繰り返し単位に含まれる。

[0017] なかでも、長鎖炭化水素基は、ポリマーの繰り返し単位に含まれていてよい。言い換えれば、非フッ素化合物は、長鎖炭化水素基および重合性基を有

する単量体由来の繰り返し単位を含むポリマーであってよい。

[0018] 重合性基としては、例えば、エポキシ基、グリシジル基、ビニル基、アルケニル基、アルキニル基、（メタ）アクリロイル基、イソシアネート基、ブロックイソシアネート基、アリル基が挙げられる。なかでも、重合性基は、エチレン性不飽和二重結合を有していてよく、（メタ）アクリロイル基であってよい。非フッ素化合物は、ウレタン結合、アミド結合、ウレア結合、スルホニル結合、スルホニルアミド結合を含んでよく、含まなくてよい。

[0019] 「（メタ）アクリロイル基」とは、アクリロイル基またはメタクリロイル基を意味する。「（メタ）アクリレート」とは、アクリレートまたはメタクリレートを意味する。

[0020] 特に、非フッ素化合物は、長鎖炭化水素基および（メタ）アクリル基を有する（ａ）（メタ）アクリル単量体由来の繰り返し単位を含むポリマーであってよい。非フッ素化合物は、（ａ）（メタ）アクリル単量体のホモポリマーであってよい。

[0021] （ａ）（メタ）アクリル単量体

（ａ）（メタ）アクリル単量体（以下、単に単量体（ａ）と称する場合がある。）は、長鎖炭化水素基と（メタ）アクリル基とを有する。単量体（ａ）は、例えば、下記一般式：

$CH_2=C(-X^1)-C(=O)-Y^1(R^1)_k$

［式中、

X^1は、水素原子、一価の有機基またはフッ素以外のハロゲン原子であり、

Y^1は、２価～４価の炭素数１の炭化水素基、$-C_6H_4-$、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、$-S(=O)_2-$および－ＮＨ－から選ばれる少なくとも１つ以上で構成される基であり、

R^1は、それぞれ独立して、炭素数７～４０の炭化水素基であり、

ｋは１～３の整数である。］

で表される。

[0022] X^1において、一価の有機基としては、例えば、メチル基、置換または非置

換のベンジル基、置換または非置換のフェニル基、シアノ基が挙げられる。フッ素以外のハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。X^1は、水素原子、メチル基または塩素原子であってよく、水素原子であってよい。

[0023] Y^1に含まれる炭素数１の炭化水素基の価数は、２価～４価であり、２価であってよい。炭素数１の炭化水素基としては、例えば、－CH_2－、枝分かれ構造を与える－ＣＨ＝（二重結合を意味するものではない）、または、枝分かれ構造を与える－Ｃ≡（三重結合を意味するものではない）が挙げられる。

[0024] Y^1は、－Ｙ’－、－Ｙ’－Ｙ’－、－Ｙ’－Ｃ(＝Ｏ)－、－Ｃ(＝Ｏ)－Ｙ’－、－Ｙ’－Ｃ(＝Ｏ)－Ｙ’－、－Ｙ’－Ｒ’－、－Ｙ’－Ｒ’－Ｙ’－、－Ｙ’－Ｒ’－Ｙ’－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｙ’－Ｒ’－Ｃ（＝Ｏ）－Ｙ’－、－Ｙ’－Ｒ’－Ｙ’－Ｃ（＝Ｏ）－Ｙ’－、または－Ｙ’－Ｒ’－Ｙ’－Ｒ’－（式中、Ｙ’は、直接結合、－Ｏ－、－ＮＨ－または－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－であり、Ｒ’は－$(CH_2)_m$－（ｍは１～５の整数である）または－C_6H_4－（フェニレン基）である。）であってよい。

[0025] Y^1の具体例としては、－Ｏ－、－ＮＨ－、－Ｏ－Ｃ(＝Ｏ)－、－Ｃ(＝Ｏ)－ＮＨ－、－ＮＨ－Ｃ(＝Ｏ)－、－Ｏ－Ｃ(＝Ｏ)－ＮＨ－、－ＮＨ－Ｃ(＝Ｏ)－Ｏ－、－ＮＨ－Ｃ(＝Ｏ)－ＮＨ－、－Ｏ－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－$(CH_2)_m$－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－、－ＮＨ－（CH_2）$_m$－ＮＨ－C_6H_4－、－ＮＨ－（CH_2）$_m$－ＮＨ－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－、または－ＮＨ－（CH_2）$_m$－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－ＮＨ－（式中、ｍは１～５、特に２または４である。）が挙げられる。

[0026] なかでも、Y^1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）$_2$－、－Ｏ－（CH_2）$_m$－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－ＮＨ－、－ＮＨ－（CH_2）$_m$－ＮＨ－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－、または－ＮＨ－（CH_2）$_m$－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－ＮＨ－（式中、ｍは１～５の整数、特に２または４である。）であってよい。Y^1は、－Ｏ－または－Ｏ－（CH_2）$_m$－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－であってよく、－Ｏ－（CH_2）$_m$－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－であってよい。Y^1は、炭素数１の炭化水素基でなくてよい。

[0027] R^1において、炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であってよく、飽和した長鎖炭化水素基であってよく、アルキル基であってよい。R^1の炭素数は、１０以上、１２以上、１４以上、１６以上、１８以上、または２０以上であってよい。R^1の炭素数は、４０以下、３５以下、３０以下、２５以下、２２以下、２０以下、または１８以下であってよい。R^1の炭素数は、１０以上３０以下であってよく、１２以上３０以下であってよい。

[0028] 単量体（ａ）は、１種を単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いられる。

[0029] 単量体（ａ）は、例えば、長鎖脂肪族アルコールと（メタ）アクリル酸との脱水反応、または、長鎖脂肪族アルコールと（メタ）アクリル酸エステルとのエステル交換反応といった公知の方法により製造できる。長鎖脂肪族アルコールは、例えば、高バイオベース炭素含有率の油脂を原料として使用した還元法、あるいは、非バイオベース材料由来のエチレンを原料として使用したチーグラー法によって、製造できる。いずれの方法によって得られる長

鎖脂肪族アルコールも、市販されている。

[0030] バイオベース材料とは、バイオベース炭素含有率が１％以上である有機化合物を言う。非バイオベース材料とは、バイオベース炭素含有率が１％未満である有機化合物を言う。

[0031] 単量体（ａ）のＡＳＴＭ Ｄ６８６６によるバイオベース炭素含有率もまた、４０％以上であってよい。非フッ素化合物のＡＳＴＭ Ｄ６８６６によるバイオベース炭素含有率は、５０％以上、６０％以上、７０％以上、８０％以上、９０％以上、または９５％以上であってよい。

[0032] （ｂ）～（ｄ）単量体

非フッ素化合物は、単量体（ａ）と、重合性基を有するその他の単量体とのコポリマーであってよい。非フッ素化合物は、これら単量体のランダム共重合体であってよく、ブロック共重合体であってよい。耐油性の観点から、ランダム共重合体であってよい。

[0033] 重合性基を有するその他の単量体としては、例えば、

（ｂ）（メタ）アクリレートエステル単量体、

（ｃ）非フッ素架橋性単量体、および

（ｄ）フッ素以外のハロゲン原子含有オレフィン単量体

よりなる群から選択される少なくとも１種が挙げられる。

[0034] （ｂ）（メタ）アクリレートエステル単量体

（ｂ）（メタ）アクリレートエステル単量体（以下、単に単量体（ｂ）と称する場合がある。）は、単量体（ａ）以外のアクリル系化合物である。単量体（ｂ）としては、例えば、

（ｂ１）脂肪族炭化水素基を有する（メタ）アクリレートエステル単量体、および

（ｂ２）環状炭化水素基を有する（メタ）アクリレートエステル単量体

の少なくとも一方が挙げられる。

[0035] （ｂ１）脂肪族炭化水素基を有する（メタ）アクリレートエステル単量体

（ｂ１）脂肪族炭化水素基含有（メタ）アクリレートエステル（以下、単

に単量体（ｂ１）と称する場合がある。）によって、被処理物の風合いが柔軟になり易い。単量体（ｂ１）において、脂肪族炭化水素基は、アルコール残基を形成してよい。単量体（ｂ１）もまた、フッ素原子を含有しない。

[0036] 単量体（ｂ１）は、例えば、下記一般式：

$CH_2=C(-A^{11})-C(=O)-O-A^{12}$

［式中、

A^{11}は、水素原子またはメチル基であり、

A^{12}は、炭素数１～４０の直鎖または分岐の脂肪族炭化水素基である。］

で表される。

[0037] A^{12}は、直鎖の脂肪族炭化水素基であってよい。A^{12}は、直鎖または分岐の飽和した脂肪族炭化水素基であってよく、直鎖または分岐のアルキル基であってよい。A^{12}の炭素数は、１０以上であってよく、１８以上であってよい。A^{12}の炭素数は、２８以下であってよい。A^{12}の炭素数は、１８～２８であってよく、１８であってよく、２２であってよい。

[0038] 単量体（ｂ１）の具体例としては、ラウリル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0039] 単量体（ｂ１）は、１種を単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いられる。

[0040] （ｂ２）環状炭化水素基を有する（メタ）アクリレートエステル単量体

（ｂ２）環状炭化水素基含有（メタ）アクリレートエステル単量体（以下、単に単量体（ｂ２）と称する場合がある。）によって、加工安定性が改良されたり、被処理物の撥水性が向上したりし得る。単量体（ｂ２）もまた、フッ素原子を含有しない。

[0041] 単量体（ｂ２）は、そのホモポリマーの融点が高い（例えば、５０℃以上、特に８０℃以上）ことが望ましい。

[0042] 単量体（ｂ２）は、例えば、下記一般式：

$CH_2=C(-A^{21})-C(=O)-O-A^{22}$

［式中、

A^{21}は、水素原子、メチル基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、炭素数２～２１の直鎖または分岐のアルキル基、シアノ基、置換または非置換のベンジル基、置換または非置換のフェニル基であり、

A^{22}は、炭素数４～４０の環状炭化水素含有基である。］

で表される。

[0043] A^{21}は、水素原子、メチル基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基であってよく、塩素原子であってよい。

[0044] A^{22}は、飽和または不飽和の、単環基、多環基であってよい。A^{22}は、飽和した環状炭化水素基であってよく、飽和した環状脂肪族基であってよい。環状炭化水素基の炭素数は、６以上であってよく、７以上であってよい。環状炭化水素基の炭素数は、２０以下であってよく、１５以下であってよく、１２以下であってよい。環状炭化水素基としては、例えば、炭素数４～２０（特に５～１２）の環状脂肪族基、炭素数６～２０の芳香族基、炭素数７～２０の芳香環を有する脂肪族基が挙げられる。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、イソボルニル基、ジシクロペンタニル基、ジシクロペンテニル基が挙げられる。環状炭化水素基は、鎖状基（例えば、直鎖または分岐の炭化水素基）を有していてよい。

[0045] 単量体（ｂ２）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）アクリレートが挙げられる。

[0046] 単量体（ｂ２）は、１種を単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いられる。

[0047] （ｃ）非フッ素架橋性単量体

（ｃ）非フッ素架橋性単量体（以下、単に単量体（ｃ）と称する場合がある。）によって、被処理物の撥水性および耐油性の耐久性がより高くなり得る。単量体（ｃ）は、フッ素原子を含まず、少なくとも２つの上記重合性基

および／または反応性基を有する。反応性基としては、例えば、ヒドロキシル基、クロロメチル基、アミノ基、カルボキシル基が挙げられる。

[0048] 単量体（ｃ）は、少なくとも２つのエチレン性不飽和二重結合（特に、（メタ）アクリロイル基）を有していてよく、少なくとも１つのエチレン性不飽和二重結合と少なくとも１つの反応性基を有していてよい。

[0049] 単量体（ｃ）は、反応性基を有するモノ（メタ）アクリレート、ジ（メタ）アクリレートまたはモノ（メタ）アクリルアミドであってよい。単量体（ｃ）は、ジ（メタ）アクリレートであってよい。単量体（ｃ）は、ヒドロキシル基とビニル基とを有していてよい。

[0050] 単量体（ｃ）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、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)アクリレートが挙げられる。

[0051] 単量体（ｃ）は、１種を単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いられる。

[0052] （ｄ）ハロゲン原子含有オレフィン単量体

（ｄ）ハロゲン原子含有オレフィン単量体（以下、単に単量体（ｄ）と称する場合がある。）によって、被処理物の撥水性および耐油性の耐久性がより高くなり得る。単量体（ｄ）は、フッ素原子以外のハロゲン原子（塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子）を、例えば、１個以上１０個以下有する。オレフィンの炭素数は、２～２０であってよい。オレフィンの炭素数は、５以下であってよい。

[0053] 単量体（ｄ）は、１個以上１０個以下のフッ素原子以外のハロゲン原子を有し、炭素数が２～２０であってよい。単量体（ｄ）は、１個以上１０個以下の塩素を有し、炭素数２～２０であってよい。単量体（ｄ）は、１個以上５個以下の塩素原子を有し、炭素数が２～５であってよい。

[0054] 単量体（ｄ）の具体例としては、ハロゲン化ビニル（例えば、塩化ビニル、臭化ビニル、ヨウ化ビニル）、ハロゲン化ビニリデン（例えば、塩化ビニリデン、臭化ビニリデン、ヨウ化ビニリデン）が挙げられる。なかでも、撥水性（特に撥水性の耐久性）が高くなる点で、塩化ビニルであってよい。

[0055] 単量体（ｄ）は、１種を単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いられる。

[0056] （ｅ）他の単量体

非フッ素化合物は、単量体（ａ）と、単量体（ｂ）、単量体（ｃ）および単量体（ｄ）の少なくとも１つと、これら以外の（ｅ）他の単量体（以下、単に単量体（ｅ）と称する場合がある。）とのコポリマーであってよく、単量体（ａ）と単量体（ｅ）とのコポリマーであってよい。単量体（ｅ）は、フッ素原子を含まず、上記重合性基および反応性基を合計で１以下有する。

[0057] 単量体（ｅ）の具体例としては、エチレン、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、およびビニルアルキルエーテルが挙げられる。

[0058] 単量体（ｅ）は、１種を単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いられる。

[0059] 非フッ素化合物に占める単量体（ａ）由来の繰り返し単位（ａ）で構成される部分の質量割合Ｗａは、２質量％以上１００質量％以下であってよい。上記質量割合Ｗａは、非フッ素化合物の、１０質量％以上、２０質量％以上、３０質量％以上、４０質量％以上、あるいは５０質量％以上、６０質量％以上、７０質量％以上、７５質量％以上、８０質量％以上、８５質量％以上

、９０質量％以上であってよい。質量割合Ｗａは、非フッ素化合物の９５質量％以下、８０質量％以下、７５質量％以下、あるいは７０質量％以下であってよい。

[0060] 特にＡＳＴＭ　Ｄ６８６６によるバイオベース炭素含有率が８０％以上である単量体（ａ）由来の繰り返し単位（ａ）で構成される部分の質量割合Ｗａは、２質量％以上１００質量％以下であってよい。当該質量割合Ｗａは、非フッ素化合物の、１０質量％以上、２０質量％以上、３０質量％以上、４０質量％以上、あるいは５０質量％以上、６０質量％以上、７０質量％以上、７５質量％以上、８０質量％以上、８５質量％以上、９０質量％以上であってよい。当該質量割合Ｗａは、非フッ素化合物の９５質量％以下、８０質量％以下、７５質量％以下、あるいは７０質量％以下であってよい。

[0061] 単量体（ｂ）由来の繰り返し単位（ｂ）で構成される部分の質量割合Ｗｂは、繰り返し単位（ａ）で構成される部分の質量を１００質量％としたとき、０質量％以上２，０００質量％以下であってよい。上記質量割合Ｗｂは、１質量％以上であってよく、５質量％以上であってよい。質量割合Ｗｂは、１００質量％以下であってよく、８０質量％以下であってよい。

[0062] 単量体（ｂ１）および（ｂ２）由来の繰り返し単位（ｂ１）、（ｂ２）で構成される部分の質量割合Ｗｂ１、Ｗｂ２はそれぞれ、繰り返し単位（ａ）で構成される部分の質量を１００質量％としたとき、０質量％以上１５０質量％以下であってよい。上記質量割合Ｗｂ１、Ｗｂ２はそれぞれ、１質量％以上であってよく、２質量％以上であってよい。質量割合Ｗｂ１、Ｗｂ２はそれぞれ、１００質量％以下であってよく、５０質量％以下であってよい。

[0063] 単量体（ｃ）由来の繰り返し単位（ｃ）で構成される部分の質量割合Ｗｃは、繰り返し単位（ａ）で構成される部分の質量を１００質量％としたとき、０質量％以上５０質量％以下であってよい。上記質量割合Ｗｃは、１質量％以上であってよく、２質量％以上であってよい。上記質量割合Ｗｃは、１０質量％以下であってよく、８質量％以下であってよい。

[0064] 単量体（ｄ）由来の繰り返し単位（ｄ）で構成される部分の質量割合Ｗｄ

は、繰り返し単位（ａ）で構成される部分の質量を１００質量％としたとき、０質量％以上１００質量％以下であってよい。上記質量割合Ｗｄは、１質量％以上であってよく、２質量％以上、３質量％以上であってよい。上記質量割合Ｗｄは、６０質量％以下であってよく、３０質量％以下、２０質量％以下、１０質量％以下、７質量％以下、５質量％以下、３質量％以下であってよい。

[0065] 単量体（ｄ）によって、撥水性（特に撥水性の耐久性）が高くなり易い。一方、撥水耐油剤のバイオベース炭素含有率が高まる点で、単量体（ｄ）の質量割合Ｗｄは少なくてよい。

[0066] 単量体（ｅ）由来の繰り返し単位（ｅ）で構成される部分の質量割合Ｗｅは、繰り返し単位（ａ）で構成される部分の質量を１００質量％としたとき、０質量％以上１００質量％以下であってよい。上記質量割合Ｗｅは、１質量％以上であってよく、２質量％以上であってよい。上記質量割合Ｗｅの上記質量割合は、３０質量％以下であってよく、１０質量％以下であってよい。

[0067] 質量割合Ｗｂ、Ｗｃ、ＷｄおよびＷｅは、Ｗｂ：Ｗｃ：Ｗｄ：Ｗｅ＝０～８０質量％：０～１０質量％：０～４０質量％：０～２０質量％であってよく、３～７５質量％：０．５～５質量％：２～３０質量％：０～１０質量％であってよく、１０～７０質量％：０．８～３質量％：５～２５質量％：０～５質量％であってよい。

[0068] 非フッ素化合物を製造する際の、単量体（ａ）、単量体（ｂ）、単量体（ｃ）、単量体（ｄ）および単量体（ｅ）の仕込み質量比を、質量割合Ｗａ、Ｗｂ、Ｗｃ、ＷｄおよびＷｅとみなしてよい。

[0069] ポリマーである非フッ素化合物は、通常の重合方法によって製造できる。重合反応の条件も適宜設定すればよい。重合方法としては、溶液重合、懸濁重合、乳化重合が挙げられる。なかでも乳化重合であってよい。溶液重合により非フッ素化合物を製造した後、溶剤の除去および界面活性剤および水の添加を行って、非フッ素化合物の水系エマルションを得てもよい。

[0070] 溶液重合では、重合開始剤の存在下で、上記の単量体を有機溶媒に溶解させ、窒素置換後、３０～１２０℃の範囲で１～１０時間、加熱撹拌する方法が採用される。

[0071] 乳化重合では、重合開始剤および乳化剤の存在下で、上記単量体を水中に乳化させ、窒素置換後、５０～８０℃の範囲で１～１０時間、撹拌して重合させる方法が採用される。

[0072] 重合反応において、連鎖移動剤を使用してもよい。連鎖移動剤の使用量に応じて、非フッ素化合物の分子量を変化させることができる。

[0073] （乳化剤）

非フッ素撥水耐油剤は、乳化剤を含んでいてよい。乳化剤のＡＳＴＭ　Ｄ６８６６によるバイオベース炭素含有率もまた、４０％以上であってよい。乳化剤のＡＳＴＭ　Ｄ６８６６によるバイオベース炭素含有率は、５０％以上、６０％以上、７０％以上、８０％以上、９０％以上、９５％以上であってよい。

[0074] 乳化剤としては、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、および両性界面活性剤よりなる群から選択される１種以上が挙げられる。非フッ素撥水耐油剤は、ノニオン性界面活性剤を含んでいてよく、ノニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤とを含んでいてよい。被処理物が繊維構造体である場合、非フッ素撥水耐油剤は、ノニオン性界面活性剤を含むことが望ましい。

[0075] 長鎖アルキル基を含有する乳化剤において、当該長鎖アルキル基は、バイオベース材料由来であってよく、非バイオベース材料由来であってよい。乳化剤は、バイオベース材料由来または非バイオベース材料由来のいずれであってもよい。乳化剤は市販品であってよい。

[0076] ノニオン性界面活性剤

ノニオン性界面活性剤としては、例えば、エーテル化合物、エステル化合物、エステルエーテル化合物、アルカノールアミド、多価アルコールおよびアミンオキシドが挙げられる。

[0077] エーテル化合物としては、例えば、オキシアルキレン基（好ましくは、ポリオキシエチレン基）を有する化合物が挙げられる。

[0078] エステル化合物としては、例えば、アルコールと脂肪酸とのエステル化合物が挙げられる。アルコールとしては、例えば、１～６価（特に２～５価）の炭素数１～５０（特に炭素数１０～３０）のアルコールが挙げられる。なかでも、脂肪族アルコールであってよい。脂肪酸としては、例えば、炭素数２～５０、特に炭素数５～３０の飽和または不飽和の脂肪酸が挙げられる。

[0079] エステルエーテル化合物としては、例えば、アルコールと脂肪酸とのエステルに、アルキレンオキシド（特にエチレンオキシド）を付加した化合物が挙げられる。アルコールおよび脂肪酸は、エステル化合物の原料として挙げたものと同様であってよい。

[0080] アルカノールアミドとしては、例えば、脂肪酸とアルカノールアミンとの反応物が挙げられる。アルカノールアミドは、モノアルカノールアミドまたはジアルカノールアミドであってよい。アルカノールアミンは、１～３のアミノ基および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。脂肪酸は、エステル化合物の原料として挙げたものと同様であってよい。

[0081] 多価アルコールとしては、例えば、２～５価の炭素数１０～５０のアルコールが挙げられる。

[0082] アミンオキシドとしては、例えば、アミン（二級アミンまたは好ましくは三級アミン）の酸化物（例えば炭素数５～５０）が挙げられる。

[0083] 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）を有していてよい。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であってよい。ノニオン性界面活性剤１分子当たりのオキシアルキレン基の数は、２～１００であってよい。

[0084] ノニオン性界面活性剤は、エーテル化合物、エステル化合物、エステルエーテル化合物、アルカノールアミド、多価アルコールおよびアミンオキシドよりなる群から選択される少なくとも１種であり、かつ、オキシアルキレン

基を有していてよい。

[0085] ノニオン性界面活性剤は、１種を単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いられる。

[0086] カチオン性界面活性剤

カチオン性界面活性剤としては、例えば、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が挙げられる。

[0087] カチオン性界面活性剤は、例えば、下記一般式：

$R^{51}-N^{+}(-R^{52})(-R^{53})(-R^{54})X^{-}$

［式中、

R^{51}、R^{52}、R^{53}およびR^{54}は、炭素数１～３０の炭化水素基であり、

Ｘは、アニオン性基である。］

で表される。

[0088] R^{51}、R^{52}、R^{53}およびR^{54}は、例えば、アルキル基（メチル基、ブチル基、ステアリル基、パルミチル基等）である。Ｘは、例えば、ハロゲン（塩素等）、酸（塩酸、酢酸等）である。

[0089] カチオン性界面活性剤の具体例としては、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；モノアルキルトリメチルアンモニウム塩、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が挙げられる。なかでも、モノアルキルトリメチルアンモニウム塩（特に、アルキルの炭素数が４～３０）であってよい。

[0090] カチオン性界面活性剤は、アンモニウム塩であってよい。アンモニウム塩は、例えば、下記一般式：

$R^{61}{}_{p}-N^{+}R^{62}{}_{q}X^{-}$

［式中、

R^{61}は、炭素数１２以上の脂肪族炭化水素基であり、

R^{62}は、水素原子、炭素数１～４のアルキル基、ベンジル基、ポリオキシ

エチレン基であり、

Ｘは、ハロゲン原子または炭素数１～４の脂肪酸塩基であり、

ｐは、１または２であり、

ｑは、２または３であり、

ｐ＋ｑは、４である。］

で表される。

[0091] Ｒ^{61}の炭素数は、５０以下であってよく、３０以下であってよい。Ｒ^{61}は、直鎖であってよく、分岐していてよい。Ｒ^{61}は、飽和していてよく、不飽和であってよい。

[0092] Ｒ^{62}において、ポリオキシエチレン基のオキシエチレン基の数は、例えば１～５０であり、２であってよく、３であってよい。Ｒ^{62}は、CH_3であってよく、C_2H_5であってよい。

[0093] Ｘにおいて、ハロゲン原子は塩素原子であってよい。

[0094] アンモニウム塩であるカチオン性界面活性剤の具体例としては、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挙げられる。

[0095] カチオン性界面活性剤は、１種を単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いられる。

[0096] <u>アニオン性界面活性剤</u>

アニオン性界面活性剤としては、例えば、炭素数８～３０の脂肪酸の塩；炭素数８～３０のアルキル基を有するアルキルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸塩等のスルホン酸塩；炭素数８～３０のアルキル基を有するア

ルキル硫酸エステル塩等の硫酸エステル塩が挙げられる。

[0097] アニオン性界面活性剤の具体例としては、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミン、ココイルサルコシンナトリウム、ナトリウムＮ － ココイルメチルタウリン、ポリオキシエチレンヤシアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ジエーテルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム、α － オレフィンスルホン酸ナトリウム、ラウリルリン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸ナトリウムが挙げられる。

[0098] アニオン性界面活性剤は、１種を単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いられる。

[0099] 両性界面活性剤

両性界面活性剤としては、例えば、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、酢酸ベタインが挙げられる。両性界面活性剤の具体例としては、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が挙げられる。

[0100] 両性界面活性剤は、１種を単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いられる。

[0101] 乳化剤の含有量は、非フッ素化合物１００質量部に対して、０．１質量部以上２０質量部以下であってよい。乳化剤の含有量は、非フッ素化合物１００質量部に対して、０．２質量部以上であってよい。乳化剤の含有量は、非フッ素化合物１００質量部に対して、１０質量部以下であってよい。

[0102] ノニオン性界面活性剤の割合は、乳化剤全量に対して、５質量％以上１００質量％以下であってよい。ノニオン性界面活性剤の割合は、乳化剤全量に対して、１０質量％以上であってよく、２０質量％以上であってよい。

[0103] （液状媒体）

非フッ素撥水耐油剤は、液状媒体を含む。液状媒体としては、水、有機溶媒、または水と有機溶媒との混合物が挙げられる。

[0104] 非フッ素撥水耐油剤は、通常、溶液または分散液である。溶液において、非フッ素化合物は有機溶媒に溶解している。分散液において、非フッ素化合物は水性媒体（水、または水と有機溶媒との混合物）に分散している。

[0105] 有機溶媒としては、例えば、エステル（例えば、炭素数２～３０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２～３０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１～３０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、トルエンおよびキシレン）、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）が挙げられる。

[0106] 液状媒体は、水、あるいは水と有機溶媒との混合物であってよく、水であってよい。混合物において、有機溶媒の量は、液状媒体全量の３０質量％以下であってよく、１０質量％以下であってよい。混合物において、有機溶媒の量は、液状媒体全量の０．１質量％以上であってよい。

[0107] 液状媒体の含有量は、非フッ素化合物１質量部に対して、０．２質量部以上１００質量部以下であってよい。液状媒体の含有量は、非フッ素化合物１質量部に対して、０．５質量部以上であってよく、１質量部以上であってよい。液状媒体の含有量は、非フッ素化合物１質量部に対して、５０質量部以下であってよく、２０質量部以下であってよい。

[0108] （用途）

本開示に係る非フッ素撥水耐油剤は、外的処理剤（表面処理剤）あるいは内的処理剤として使用できる。非フッ素撥水耐油剤で処理して得られる製品は、高い撥水性および／または耐油性を有する。そのため、非フッ素撥水耐油剤は、撥水剤および／または耐油剤として利用される。さらに、非フッ素撥水耐油剤は、防汚剤、撥油剤、汚れ脱離剤、剥離剤あるいは離型剤または

その成分として利用され得る。撥水耐油剤は、非フッ素撥水耐油剤と、液状媒体と、用途に応じた他の成分とを含み得る。

[0109] 非フッ素撥水耐油剤を用いた処理の対象物としては、例えば、繊維構造体、皮革、ガラス、石材、木材、毛皮、石綿、レンガ、セメント、金属、金属酸化物、鋳物、プラスチック、プラスタが挙げられる。なかでも、繊維構造体であってよい。

[0110] （添加剤）

非フッ素撥水耐油剤を含む外的処理剤あるいは内的処理剤は、さらに添加剤を含んでいてよい。添加剤としては、例えば、上記の非フッ素化合物以外の撥水剤および撥油剤、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、消泡剤、風合い調整剤、すべり性調整剤、帯電防止剤、親水化剤、抗菌剤、防腐剤、防虫剤、芳香剤、難燃剤が挙げられる。

[0111] 添加剤のＡＳＴＭ　Ｄ６８６６によるバイオベース炭素含有率もまた、４０％以上であってよい。添加剤のＡＳＴＭ　Ｄ６８６６によるバイオベース炭素含有率は、５０％以上、６０％以上、７０％以上、８０％以上、９０％以上、９５％以上であってよい。

[0112] ＜繊維製品＞

繊維構造体を上記の撥水耐油剤、あるいは上記の撥水耐油剤を含む外的処理剤あるいは内的処理剤（以下、単に処理剤と総称する場合がある。）で処理することにより、繊維製品が得られる。本開示は、上記の撥水耐油剤に含まれていた非フッ素化合物が付着した繊維製品を包含する。「付着」とは、非フッ素化合物と繊維製品とが物理的結合または化学的結合していることをいう。

[0113] （繊維構造体）

被処理物は、繊維構造体である。繊維構造体としては、例えば、繊維そのもの；糸、例えば繊維の少なくとも１種を撚って得られる糸：紙、例えばパルプを抄紙して得られる紙；繊維または糸により形成されるスライバー、粗

糸、織物、編物または不織布；が挙げられる。

[0114] 繊維種としては、例えば、パルプ、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；これらの混合繊維が挙げられる。パルプとしては、例えば、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が挙げられる。

[0115] 以下、パルプおよびパルプを含む繊維構造体を、便宜的に紙製基材と総称する。その他の繊維およびその他の繊維を原料とする繊維構造体を、便宜的に布製基材と総称する。上記の撥水耐油剤あるいはこれを含む処理剤で処理された紙製基材を紙製品と称し、上記の撥水耐油剤あるいはこれを含む処理剤で処理された布製基材を布製品と称する。

[0116] 紙製基材

紙製基材は、パルプ、紙、前処理された紙、紙を成形した成形体であってよい。紙製基材の具体例としては、食品包装用紙、紙でできた容器、石膏ボード原紙、コート原紙、中質紙、一般ライナー、中芯、中性純白ロール紙、中性ライナー、防錆ライナー、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）が挙げられる。本開示に係る撥水耐油剤は、特に食品包装用紙に好適に用いられる。

[0117] 布製基材

布製基材は、繊維、糸、スライバー、粗糸、織物、編物、不織布や、織物、編物または不織布を裁断し、必要に応じて前処理、縫製および／または染色された布製品であってよい。布製品の具体例としては、衣料品、寝具、各種フィルター（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）が挙げられる。

[0118] 撥水耐油剤が内的処理剤として使用された場合、非フッ素化合物の付着量は、繊維構造体（典型的にはパルプ）１００質量部に対して、０．１質量部以上、０．５質量部以上、１質量部以上、５質量部以上、１０質量部以上、２０質量部以上、３０質量部以上、４０質量部以上であってよい。上記の非フッ素化合物の付着量は、繊維構造体１００質量部に対して、１００質量部以下、８０質量部以下、６０質量部以下、４０質量部以下、２０質量部以下、１０質量部以下であってよい。

[0119] 撥水耐油剤が外的処理剤として使用された場合、非フッ素化合物の付着量は、０．０１ｇ／ｍ^{2}以上、０．０３ｇ／ｍ^{2}以上、０．０５ｇ／ｍ^{2}以上、０．１０ｇ／ｍ^{2}以上、０．３０ｇ／ｍ^{2}以上、０.５０ｇ／ｍ^{2}以上であってよい。上記の非フッ素化合物の付着量は、５ｇ／ｍ^{2}以下、３ｇ／ｍ^{2}以下、２ｇ／ｍ^{2}以下、１．５ｇ／ｍ^{2}以下、０.５０ｇ／ｍ^{2}以下、０．３０ｇ／ｍ^{2}以下であってよい。

[0120] ＜繊維製品の製造方法＞

本開示は、繊維製品の製造方法を包含する。繊維製品は、非フッ素撥水耐油剤を繊維構造体に適用して、上記の非フッ素化合物を繊維構造体に付着させることを備える方法により製造される。繊維製品には、必要に応じて種々の後処理が行われる。

[0121] （処理方法）

非フッ素撥水耐油剤を従来既知の方法により繊維構造体に適用する。これにより、非フッ素撥水耐油剤（代表的には、非フッ素化合物）が繊維構造体の内部に浸透する、および／または繊維構造体の表面に付着する。「非フッ素撥水耐油剤を適用する」とは、繊維構造体を非フッ素撥水耐油剤あるいはこれを含む処理剤に浸漬すること、繊維構造体に非フッ素撥水耐油剤あるいはこれを含む処理剤を噴霧あるいは塗布することを含む。「適用する」とは、また、パルプスラリーに非フッ素撥水耐油剤を混合することを含む。

[0122] 非フッ素撥水耐油剤は、繊維構造体の製造過程および使用中の様々な段階

で、適用することができる。例えば、紙製基材を製造するための乾燥工程中に、非フッ素撥水耐油剤を適用してもよい。例えば、布製基材を洗濯やドライクリーニングするときに、非フッ素撥水耐油剤を適用してよい。

[0123] 非フッ素撥水耐油剤あるいはこれを含む処理剤において、非フッ素化合物の濃度は、例えば、０．０１質量％以上５０質量％以下である。非フッ素化合物の付着量が上記の範囲になるように、非フッ素化合物の濃度を調整すればよい。

[0124] 非フッ素撥水耐油剤の適用後、非フッ素撥水耐油剤あるいは処理剤に含まれ得る液状媒体を除去するために、繊維構造体を加熱してもよい。加熱条件は、好ましくは減圧下において、例えば、３０℃以上（例えば、５０～１２０℃）である。

[0125] 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

[0126] 次に、実施例を挙げて本開示を具体的に説明する。ただし、これらの説明は本開示を限定するものでない。以下において、部、％又は比は、特記しない限り、質量部、質量％又は質量比を表す。表中、「バイオ由来」はバイオベース材料由来であることを意味し、「非バイオ由来」は非バイオベース材料由来であることを意味する。

[0127] バイオベース炭素含有率は、ＡＳＴＭ　Ｄ６８６６　Ｂ法に準拠して求めた。

[0128] ［実施例１］

（１）非フッ素撥水耐油剤Ａの調製

５００ｍｌ反応フラスコに、ステアリルアクリレート（ＳｔＡ、バイオベース材料由来、バイオベース炭素含有率８５％）１１５ｇ、純水２４０ｇ、トリプロピレングリコール２７．０ｇ、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム（カチオン性界面活性剤、バイオベース材料由来、バイオベース炭素含有率８５％）４．０ｇ、ポリオキシエチレンイソトリデシルエーテル（ノニ

オン性界面活性剤、非バイオベース材料由来）７．０ｇ、酢酸０．２３ｇを投入し、撹拌下、６０℃で１５分間、超音波を用いてこれらを乳化分散させた。反応フラスコ内を窒素置換した後、ラウリルメルカプタン０．２４ｇ、２，２－アゾビス（２－アミジノプロパン）２塩酸塩０．４８ｇ（以下、Ｖ－５０と記す）および水９ｇを含む溶液を添加した。６０℃で５時間反応させて、非フッ素化合物ａ（ＳｔＡのホモポリマー、バイオベース炭素含有率８５％）の水性分散液である非フッ素撥水耐油剤Ａ（バイオベース炭素含有率７０％、固形分濃度３０質量％）を得た。

[0129] （２）処理液Ａの調製

得られた非フッ素撥水耐油剤Ａを５ｇ、架橋剤を１ｇ、および水を９４ｇ混合して、非フッ素撥水耐油剤Ａを含む処理液Ａを得た。

[0130] （３）布製品の製造

試験用布（ポリエステル生地）を処理液Ａに浸漬し、マングル（ピックアップ率４５％）に通した。次いで、１７０℃で１分間、熱乾燥して、布製品を得た。

[0131] ［実施例２］

（１）非フッ素撥水耐油剤Ｂの調製

５００ｍＬオートクレーブに、ステアリルアクリレート（ＳｔＡ、バイオベース材料由来、バイオベース炭素含有率８５％）３５ｇ、純水１４５ｇ、ポリオキシエチレンイソトリデシルエーテル（ノニオン性界面活性剤、非バイオベース材料由来）３ｇ、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム（カチオン性界面活性剤、バイオベース材料由来、バイオベース炭素含有率８５％）２ｇを投入し、撹拌下、６０℃で１５分間、超音波を用いてこれらを乳化分散させた。オートクレーブ内を窒素置換した後、塩化ビニル（ＶＣＭ）を１２．５ｇを圧入し、さらに２，２－アゾビス（２－アミジノプロパン）２塩酸塩０．５ｇを添加した。続いて、６０℃で２０時間反応させて、非フッ素化合物ｂ（ＳｔＡ／ＶＣＭ（＝８０／２０）のコポリマー、バイオベース炭素含有率６８％）の水性分散液である非フッ素撥水耐油剤Ｂ（バイオベー

ス炭素含有率６０％、固形分濃度３０質量％）を得た。非フッ素化合物ｂの組成（繰り返し単位ごとの質量割合）は、単量体の仕込み比（質量）にほぼ一致した。

[0132] （２）処理液Ｂの調製

得られた非フッ素撥水耐油剤Ｂを５ｇ、架橋剤を１ｇ、および水を９４ｇ混合して、非フッ素撥水耐油剤Ｂを含む処理液Ｂを得た。

[0133] （３）布製品の製造

処理液Ａに替えて、処理液Ｂを用いたこと以外は、実施例１と同様にして布製品を得た。

[0134] ［実施例３］

（１）非フッ素撥水耐油剤Ｃの調製

５００ｍｌ反応フラスコに、ステアリルアクリレート（ＳｔＡ、バイオベース材料由来、バイオベース炭素含有率８５％）１１５ｇ、純水２４０ｇ、トリプロピレングリコール２７．０ｇ、塩化アルキルトリメチルアンモニウム（カチオン性界面活性剤、非バイオベース材料由来）４．０ｇ、ポリオキシエチレンイソトリデシルエーテル（ノニオン性界面活性剤、非バイオベース材料由来）７．０ｇ、酢酸０．２３ｇを投入し、攪拌下、６０℃で１５分間、超音波を用いてこれらを乳化分散させた。反応フラスコ内を窒素置換した後、ラウリルメルカプタン０．２４ｇ、２，２－アゾビス（２－アミジノプロパン）２塩酸塩０．４８ｇ（以下、Ｖ－５０と記す）および水９ｇを含む溶液を添加した。６０℃で５時間反応させて、非フッ素化合物ｃ（ＳｔＡのホモポリマー、バイオベース炭素含有率８５％）の水性分散液である非フッ素撥水耐油剤Ｃ（バイオベース炭素含有率６７％、固形分濃度３０質量％）を得た。

[0135] （２）処理液Ｃの調製

得られた非フッ素撥水耐油剤Ｃを５ｇ、架橋剤を１ｇ、および水を９４ｇ混合して、非フッ素撥水耐油剤Ｃを含む処理液Ｃを得た。

[0136] （３）布製品の製造

処理液Ａに替えて、処理液Ｃを用いたこと以外は、実施例１と同様にして布製品を得た。

[0137] ［実施例４］

（１）非フッ素撥水耐油剤Ｄの調製

５００ｍｌ反応フラスコに、ステアリルアクリレート（ＳｔＡ、バイオベース材料由来、バイオベース炭素含有率８５％）１１１ｇ、グリシジルメタクリレート（ＧＭＡ、非バイオベース材料由来）５ｇ、純水２４０ｇ、トリプロピレングリコール２７．０ｇ、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム（カチオン性界面活性剤、バイオベース材料由来、バイオベース炭素含有率８５％）４．０ｇ、ポリオキシエチレンアルケニルエーテル（ノニオン性界面活性剤１、バイオベース材料由来、バイオベース炭素含有率１５％）３．８ｇ、ポリオキシエチレンイソトリデシルエーテル（ノニオン性界面活性剤２、非バイオベース材料由来）２．８ｇ、酢酸０．２３ｇを投入し、攪拌下、６０℃で１５分間、超音波を用いてこれらを乳化分散させた。反応フラスコ内を窒素置換した後、ラウリルメルカプタン０．２４ｇ、２，２－アゾビス（２－アミジノプロパン）２塩酸塩０．４８ｇ（以下、Ｖ－５０と記す）および水９ｇを含む溶液を添加した。６０℃で５時間反応させて、非フッ素化合物ｄ（ＳｔＡ/ＧＭＡのコポリマー、バイオベース炭素含有率８１％）の水性分散液である非フッ素撥水耐油剤Ｄ（バイオベース炭素含有率69％、固形分濃度３０質量％）を得た。

[0138] （２）処理液Ｄの調製

得られた非フッ素撥水耐油剤Ｄを５ｇ、架橋剤を１ｇ、および水を９４ｇ混合して、非フッ素撥水耐油剤Ｄを含む処理液Ｄを得た。

[0139] （３）布製品の製造

処理液Ａに替えて、処理液Ｄを用いたこと以外は、実施例１と同様にして布製品を得た。

[0140] ［実施例５］

（１）非フッ素撥水耐油剤Ｅの調製

５００ｍＬオートクレーブに、ステアリルアクリレート（ＳｔＡ、バイオベース材料由来、バイオベース炭素含有率８５％）４５．５ｇ、ダイアセトンアクリルアミド（ＤＡＡＭ、非バイオベース材料由来）１．１ｇ、純水１３８ｇ、ポリオキシエチレンアルケニルエーテル（ノニオン性界面活性剤、バイオベース材料由来、バイオベース炭素含有率１５％）１．４ｇ、ソルビタンステアレート（ノニオン性界面活性剤、バイオベース材料由来、バイオベース炭素含有率９５％以上）３．８ｇ、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム（カチオン性界面活性剤、バイオベース材料由来、バイオベース炭素含有率８５％）０．６ｇを投入し、攪拌下、６０℃で１５分間、超音波を用いてこれらを乳化分散させた。ラウリルメルカプタン０．４４ｇを添加し、オートクレーブ内を窒素置換した後、塩化ビニル（ＶＣＭ、非バイオベース材料由来）１６．７ｇを圧入し、さらに２，２－アゾビス（２－アミジノプロパン）２塩酸塩０．６６ｇを添加した。続いて、６０℃で５時間反応させた後、未反応の塩化ビニル（ＶＣＭ）を除去して、非フッ素化合物ｅ（ＳｔＡ／ＶＣＭ／ＤＡＡＭ（＝７８／２０／２）のコポリマー、バイオベース炭素含有率６５％）の水性分散液である非フッ素撥水耐油剤Ｅ（バイオベース炭素含有率６０％、固形分濃度３０質量％）を得た。ポリマーの塩素含有量から計算した塩化ビニル（ＶＣＭ）の反応率は７０％であった。

[0141] （２）処理液Ｅの調製

得られた非フッ素撥水耐油剤Ｅを５ｇ、架橋剤を１ｇ、および水を９４ｇ混合して、非フッ素撥水耐油剤Ｅを含む処理液Ｅを得た。

[0142] （３）布製品の製造

処理液Ａに替えて、処理液Ｅを用いたこと以外は、実施例１と同様にして布製品を得た。

[0143] ［実施例６］

（１）非フッ素撥水耐油剤Ｆの調製

５００ｍＬオートクレーブに、ステアリルアクリレート（ＳｔＡ、バイオベース材料由来、バイオベース炭素含有率８５％）５２．２ｇ、ダイアセト

ンアクリルアミド（ＤＡＡＭ、非バイオベース材料由来）１．１ｇ、純水１３８ｇ、ポリオキシエチレンアルケニルエーテル（ノニオン性界面活性剤、バイオベース材料由来、バイオベース炭素含有率１５％）１．４ｇ、ソルビタンステアレート（ノニオン性界面活性剤、バイオベース材料由来、バイオベース炭素含有率９５％以上）３．８ｇ、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム（カチオン性界面活性剤、バイオベース材料由来、バイオベース炭素含有率８５％）０．６ｇを投入し、攪拌下、６０℃で１５分間、超音波を用いてこれらを乳化分散させた。ラウリルメルカプタン０．４４ｇを添加し、オートクレーブ内を窒素置換した後、塩化ビニル（ＶＣＭ、非バイオベース材料由来）７．２ｇを圧入し、さらに２，２－アゾビス（２－アミジノプロパン）２塩酸塩０．６６ｇを添加した。続いて、６０℃で５時間反応させた後、未反応の塩化ビニル（ＶＣＭ）を除去して、非フッ素化合物ｆ（ＳｔＡ／ＶＣＭ／ＤＡＡＭ（＝８９／９／２）のコポリマー、バイオベース炭素含有率７５％）の水性分散液である非フッ素撥水耐油剤Ｆ（バイオベース炭素含有率６４％、固形分濃度３０質量％）を得た。ポリマーの塩素含有量から計算した塩化ビニル（ＶＣＭ）の反応率は７０％であった。

[0144] （２）処理液Ｆの調製

得られた非フッ素撥水耐油剤Ｆを５ｇ、架橋剤を１ｇ、および水を９４ｇ混合して、非フッ素撥水耐油剤Ｆを含む処理液Ｆを得た。

[0145] （３）布製品の製造

処理液Ａに替えて、処理液Ｆを用いたこと以外は、実施例１と同様にして布製品を得た。

[0146] ［比較例１］

（１）含フッ素撥水耐油剤の調製

５００ｍｌ反応フラスコに、$CF_3CF_2-(CF_2CF_2)_n-CH_2CH_2OCOC((Cl)=CH_2$（ｎ＝２．０、１３ＦＣＩＡ）１０２．１ｇ、純水１９４ｇ、トリプロピレングリコール３４．１ｇ、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム（カチオン性界面活性剤、バイオベース材料由来、バイオ

ベース炭素含有率８５％）５．７ｇ、ポリオキシエチレンアルキルエーテル（ノニオン性界面活性剤、非バイオベース材料由来）７．０ｇを投入し、攪拌下、６０℃で１５分間、超音波を用いてこれらを乳化分散させた。反応フラスコ内を窒素置換した後、アゾ基含有水溶性重合開始剤０．４ｇおよび水９ｇを含む溶液を添加した。６０℃で２０時間反応させて、フッ素含有ポリマーの水性分散液である含フッ素撥水耐油剤（バイオベース炭素含有率３％、固形分濃度３０質量％）を得た。

[0147] （２）処理液ｘ１の調製

得られた含フッ素撥水耐油剤を５ｇ、架橋剤を１ｇ、および水を９４ｇ混合して、含フッ素撥水耐油剤を含む処理液ｘ１を得た。

[0148] （３）布製品の製造

処理液Ａに替えて、処理液ｘ１を用いたこと以外は、実施例１と同様にして布製品を得た。

[0149] ［比較例２］

（１）石油系撥水耐油剤の調製

５００ｍｌ反応フラスコに、パラフィンワックス（融点５０℃、バイオベース炭素含有率１％未満）１０２．１ｇ、純水１９４ｇ、トリプロピレングリコール３４．１ｇ、塩化アルキルトリメチルアンモニウム（カチオン性界面活性剤、非バイオベース材料由来）５．７ｇ、ポリオキシエチレンアルキルエーテル（ノニオン性界面活性剤、非バイオベース材料由来）７．０ｇを投入した。攪拌下、６０℃で１５分間、超音波を用いてこれらを乳化分散させて、パラフィンワックスの水性分散液である石油系撥水耐油剤（バイオベース炭素含有率０．２％、固形分濃度３０質量％）を得た。

[0150] （２）処理液ｙ１の調製

得られた石油系撥水耐油剤を５ｇ、架橋剤を１ｇ、および水を９４ｇ混合して、石油系撥水耐油剤を含む処理液ｙ１を得た。

[0151] （３）布製品の製造

処理液Ａに替えて、処理液ｙ１を用いたこと以外は、実施例１と同様にし

て布製品を得た。

[0152] ［比較例３］

（１）非フッ素撥水耐油剤ｚ１の調製

５００ｍｌ反応フラスコに、ステアリルアクリレート（ＳｔＡ、非バイオベース材料由来、バイオベース炭素含有率１％未満）１１５ｇ、純水２４０ｇ、トリプロピレングリコール２７．０ｇ、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム（カチオン性界面活性剤、バイオベース材料由来、バイオベース炭素含有率８５％）４．０ｇ、ポリオキシエチレンイソトリデシルエーテル（ノニオン性界面活性剤、非バイオベース材料由来）７．０ｇ、酢酸０．２３ｇを投入し、撹拌下、６０℃で１５分間、超音波を用いてこれらを乳化分散させた。反応フラスコ内を窒素置換した後、ラウリルメルカプタン０．２４ｇ、２，２－アゾビス（２－アミジノプロパン）２塩酸塩０．４８ｇ（以下、Ｖ－５０と記す）および水９ｇを含む溶液を添加した。６０℃で５時間反応させて、非フッ素化合物（ＳｔＡのホモポリマー）の水性分散液である非フッ素撥水耐油剤ｚ１（バイオベース炭素含有率２％、固形分濃度３０質量％）を得た。

[0153] （２）処理液ｚ１の調製

得られた非フッ素撥水耐油剤ｚ１を５ｇ、架橋剤を１ｇ、および水を９４ｇ混合して、非フッ素撥水耐油剤ｚ１を含む処理液ｚ１を得た。

[0154] （３）布製品の製造

処理液Ａに替えて、処理液ｚ１を用いたこと以外は、実施例１と同様にして布製品を得た。

[0155] ［評価］

得られた布製品に対して、以下の評価を行った。評価結果を表２および３に示す。

[0156] （撥水性）

ＪＩＳ　Ｌ－１０９２（ＡＡＴＣＣ－２２）のスプレー法に準じて、得られた布製品の撥水性を評価した。評価を、表１に示された撥水性Ｎｏ．によ

って示す。点数が大きいほど撥水性が良好なことを示す。

評価に関し、各撥水Ｎｏ．の中間に位置する状態を、５刻みで表す場合がある。例えば、撥水Ｎｏ．９０と撥水Ｎｏ．１００との間にある状態を撥水Ｎｏ．９５と表現し、撥水Ｎｏ．８０と撥水Ｎｏ．９０との間にある状態を撥水Ｎｏ．８５と表現する。

[0157] [表1]

撥水性Ｎｏ．	状態
１００	表面に湿潤や水滴の付着がないもの
９０	表面に湿潤しないが、小さな水滴の付着を示すもの
８０	表面に小さな個々の水滴上の湿潤を示すもの
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を示すもの
５０	表面全体に湿潤を示すもの
０	表面および裏面が全体に湿潤を示すもの

[0158] （撥水性の耐久性）

ＪＩＳ　Ｌ－０２１７　１０３に従い、得られた布製品を５回繰り返して洗濯した後の撥水性と、得られた布製品を１０回繰り返して洗濯した後の撥水性とを、上記と同様にして評価した。

[0159] [表2]

		実施例					
		1	2	3	4	5	6
ポリマー組成		StA	StA/VCM	StA	StS/GMA	StA/VCM/DAAM	StA/VCM/DAAM
原料モノマー	StA	バイオ由来	バイオ由来	バイオ由来	バイオ由来	バイオ由来	バイオ由来
	VCM		非バイオ由来			非バイオ由来	非バイオ由来
	GMA				非バイオ由来		
	ＤＡＡＭ					非バイオ由来	非バイオ由来
界面活性剤（カチオン）		バイオ由来	バイオ由来	非バイオ由来	バイオ由来	バイオ由来	バイオ由来
界面活性剤（ノニオン）		非バイオ由来	非バイオ由来	非バイオ由来	バイオ由来 非バイオ由来	バイオ由来 バイオ由来	バイオ由来 バイオ由来
撥水耐油剤のバイオベース炭素含有率		70%	60%	67%	69%	60%	64%
撥水性（No.）	初期	100	100	100	100	100	100
	洗濯5回	90	100	90	95	100	100
	洗濯10回	90	90	90	90	95	95

[0160]

[表3]

		比較例		
		1	2	3
ポリマー組成		13FCIA	WAX	StA
原料モノマー	StA			非バイオ由来
	VCM			
	GMA			
	ＤＡＡＭ			
界面活性剤（カチオン）		バイオ由来	非バイオ由来	バイオ由来
界面活性剤（ノニオン）		非バイオ由来	非バイオ由来	非バイオ由来
撥水耐油剤のバイオベース炭素含有率		3%	0.20%	2%
撥水性（No.）	初期	100	90	100
	洗濯5回	90	80	90
	洗濯10回	80	80	90

[0161] ［実施例７］

（１）非フッ素撥水耐油剤Ｇの調製

実施例２と同様にして得られた非フッ素撥水耐油剤Ｂ（バイオベース炭素含有率６０％、固形分濃度３０質量％）と、比較例２と同様にして得られたパラフィンワックスの水性分散液である石油系撥水耐油剤（バイオベース炭素含有率０．２％、固形分濃度３０質量％）とを、質量比で８０：２０で混合して、非フッ素撥水耐油剤Ｇ（バイオベース炭素含有率４８％、固形分濃度３０質量％）を得た。

[0162] （２）処理液Ｇの調製

得られた非フッ素撥水耐油剤Ｇを５ｇ、架橋剤を１ｇ、および水を９４ｇ混合して、非フッ素撥水耐油剤Ｇを含む処理液Ｇを得た。

[0163] （３）布製品の製造

処理液Ａに替えて、処理液Ｇを用いたこと以外は、実施例１と同様にして布製品を得た。

[0164] ［比較例４］

（１）非フッ素撥水耐油剤ｚ２の調製

実施例２と同様にして得られた非フッ素撥水耐油剤Ｂ（バイオベース炭素含有率６０％、固形分濃度３０質量％）と、比較例２と同様にして得られた

パラフィンワックスの水性分散液である石油系撥水耐油剤（バイオベース炭素含有率０．２％、固形分濃度３０質量％）とを、質量比５０：５０で混合して、非フッ素撥水耐油剤ｚ２（バイオベース炭素含有率３０％、固形分濃度３０質量％）を得た。

[0165] （２）処理液ｚ２の調製

得られた非フッ素撥水耐油剤ｚ２を５ｇ、架橋剤を１ｇ、および水を９４ｇ混合して、非フッ素撥水耐油剤ｚ２を含む処理液ｚ２を得た。

（３）布製品の製造

処理液Ａに替えて、処理液ｚ２を用いたこと以外は、実施例１と同様にして布製品を得た。

[0166] ［評価］

得られた布製品に対して、上記と同様にして撥水性の評価を行った。評価結果を表４に示す。表４には、実施例２および比較例２の結果も併せて示している。

[0167] [表4]

		実施例		比較例	
		2	7	2	4
非フッ素撥水耐油剤Ｂ（質量割合）		100	80	0	50
石油系撥水耐油剤（質量割合）		0	20	100	50
撥水耐油剤のバイオベース炭素含有率		60%	48%	0.20%	30%
撥水性（No.）	初期	100	100	90	100
	洗濯5回	100	95	80	90
	洗濯10回	90	90	80	80

[0168] ［実施例８］

（１）処理液Ｈの調製

実施例１と同様にして製造された非フッ素撥水耐油剤Ａ、澱粉（バイオベース炭素含有率４０％以上）および水を混合して、処理液Ｈ（バイオベース炭素含有率７０％）を得た。非フッ素化合物ａの固形分濃度は２．４質量％、澱粉の固形分濃度は７質量％であった。

[0169] （２）紙製品の製造

ＬＢＫＰ（広葉樹さらしクラフトパルプ）６０質量％とＮＢＫＰ（針葉樹さらしクラフトパルプ）４０質量％とを混合して、パルプのろ水度が４００ｍｌ（Canadian Standard Freeness）のパルプスラリーを調製した。得られたパルプスラリーに、湿潤紙力剤およびサイズ剤を添加した後、長網抄紙機により、紙密度が０．５８ｇ／ｃｍ^3、坪量４５ｇ／ｍ^{2}の紙を製造した。得られた紙に対して、処理液Ｈを用いてサイズプレス処理を行った後、ドラムドライヤーで乾燥して、紙製品（加工紙）を得た。

[0170] ［実施例９］

非フッ素撥水耐油剤Ａに替えて、実施例２と同様にして製造された非フッ素撥水耐油剤Ｂを用いたこと以外は、実施例８と同様にして、処理液Ｉおよび紙製品を得た。

[0171] ［比較例５］

非フッ素撥水耐油剤Ａに替えて、比較例１と同様にして製造された含フッ素撥水耐油剤を用いたこと以外は、実施例８と同様にして、処理液ｘ２および紙製品を得た。

[0172] ［比較例６］

非フッ素撥水耐油剤Ａに替えて、比較例２と同様にして製造された石油系撥水耐油剤を用いたこと以外は、実施例８と同様にして、処理液ｙ２および紙製品を得た。

[0173] ［評価］

得られた紙製品に対して、以下の評価を行った。評価結果を表６に示す。

[0174] （耐油性（ＫＩＴ法））

ＴＡＰＰＩ　Ｔ－５５９ｃｍ－０２法に準じて、耐油性（ＫＩＴ法）を評価した。ＫＩＴ試験液として、ひまし油、トルエン、ヘプタンを表３の比率で混合したものを用いた。具体的には、ＫＩＴ試験液１滴を紙に滴下して、１５秒後にＫＩＴ試験液の浸透状態を観察した。紙製品の内部に浸透しなかったＫＩＴ試験液のうち、耐油度の数値の最も大きいものを、当該紙製品の

耐油性とした。ＫＩＴ試験液の耐油度の数値が大きいほど耐油性が高い。

[0175] [表5]

混合比 （ｖｏｌ％）

耐油度（KIT試験液）	ひまし油	トルエン	ヘプタン
1	100	0	0
2	90	5	5
3	80	10	10
4	70	15	15
5	60	20	20
6	50	25	25
7	40	30	30
8	30	35	35
9	20	40	40
10	10	45	45
11	0	45	55
12	0	50	50

[0176] [表6]

	実施例		比較例	
	8	9	5	6
ポリマー組成	StA	StA/VCM	13FCIA	WAX
撥水耐油剤のバイオベース炭素含有率	70%	60%	0.20%	0.20%
耐油性（耐油度No.）	3	3	6	2

産業上の利用可能性

[0177] 本開示の撥水耐油剤は、撥水性および／または耐油性が求められる種々の製品の処理剤として好適である。

[0178] 本願は、２０２２年１２月２６日付けで日本国にて出願された特願２０２２－２０８７１４に基づく優先権を主張し、その記載内容の全てが、参照することにより本明細書に援用される。

請求の範囲

[請求項1] 主成分としての非フッ素化合物と、液状媒体とを含み、

ＡＳＴＭ　Ｄ６８６６によるバイオベース炭素含有率が４０％以上である、撥水耐油剤。

[請求項2] 前記非フッ素化合物は、炭素数７～４０の炭化水素基を有する、請求項１に記載の撥水耐油剤。

[請求項3] 前記非フッ素化合物は、炭素数７～４０の炭化水素基および（メタ）アクリロイル基を有する（ａ）（メタ）アクリル単量体由来の繰り返し単位を含むポリマーである、請求項１または２に記載の撥水耐油剤。

[請求項4] 前記（ａ）（メタ）アクリル単量体は、下記一般式：

$CH_2=C(-X^1)-C(=O)-Y^1(R^1)_k$

[式中、

X^1は、水素原子、一価の有機基またはフッ素以外のハロゲン原子であり、

Y^1は、２価～４価の炭素数１の炭化水素基、$-C_6H_4-$、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、$-S(=O)_2-$および－ＮＨ－から選ばれる少なくとも１つ以上で構成される基であり、

R^1は、それぞれ独立して、炭素数７～４０の炭化水素基であり、

ｋは１～３の整数である。]

で表される、請求項３に記載の撥水耐油剤。

[請求項5] 前記非フッ素化合物は、前記（ａ）（メタ）アクリル単量体のホモポリマーである、請求項３または４に記載の撥水耐油剤。

[請求項6] 前記非フッ素化合物は、前記（ａ）（メタ）アクリル単量体と、重合性基を有するその他の単量体とのコポリマーであり、

前記その他の単量体は、

（ｂ）（メタ）アクリレートエステル単量体、

（ｃ）非フッ素架橋性単量体、および

（ｄ）フッ素以外のハロゲン原子含有オレフィン単量体

よりなる群から選択される少なくとも１種である、請求項３または４に記載の撥水耐油剤。

[請求項7] 繊維構造体に適用される、請求項１～６のいずれか一項に記載の撥水耐油剤。

[請求項8] 請求項１～７のいずれか一項に記載の撥水耐油剤を繊維構造体に適用して、前記非フッ素化合物を前記繊維構造体に付着させることを備える、繊維製品の製造方法。

[請求項9] 請求項１～７のいずれか一項に記載の撥水耐油剤に含まれていた前記非フッ素化合物が付着した、繊維製品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/046420

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 3/18(2006.01)i; ***C08F 20/18***(2006.01)i
FI: C09K3/18 101; C08F20/18

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; C08F20/18

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	WO 2022/065384 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 31 March 2022 (2022-03-31) claims, paragraphs [0126]-[0144], etc.	1-4, 7-9
X	WO 2022/065385 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 31 March 2022 (2022-03-31) claims, paragraphs [0126]-[0148], etc.	1-4, 7-9
Y	WO 2020/067448 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 02 April 2020 (2020-04-02) claims, paragraphs [0162]-[0231], tables 1-2, etc.	1-9
Y	JP 2019-026747 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 21 February 2019 (2019-02-21) claims, paragraphs [0093]-[0121], etc.	1-9
Y	US 2018/0171051 A1 (CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION) 21 June 2018 (2018-06-21) claims, paragraphs [0015]-[0017], [0084]-[0093], tables 1-2, etc.	1-9
Y	WO 2022/210893 A1 (SEKISUI PLASTICS CO., LTD.) 06 October 2022 (2022-10-06) claims, paragraphs [0186]-[0207], table 2, etc.	1-9

☐ 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 February 2024	**27 February 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/JP2023/046420

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2022/065384 A1	31 March 2022	US 2023/0220140 A1 claims, paragraphs [0159]-[0202], etc. EP 4223764 A1 KR 10-2022-0148870 A CN 115515996 A	
WO 2022/065385 A1	31 March 2022	US 2023/0227596 A1 claims, paragraphs [0162]-[0197], etc. EP 4219572 A1 CN 116323722 A KR 10-2023-0053670 A	
WO 2020/067448 A1	02 April 2020	US 2021/0214545 A1 claims, paragraphs [0371]-[0738], tables 1, 2, etc. EP 3858881 A1 KR 10-2020-0139211 A CN 112437783 A	
JP 2019-026747 A	21 February 2019	(Family: none)	
US 2018/0171051 A1	21 June 2018	WO 2018/118221 A1	
WO 2022/210893 A1	06 October 2022	KR 10-2023-0159449 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/046420

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; C08F 20/18(2006.01)i
FI: C09K3/18 101; C08F20/18

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; C08F20/18

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	WO 2022/065384 A1 (ダイキン工業株式会社) 31.03.2022 (2022-03-31) 請求の範囲、段落[0126]-[0144]等	1-4, 7-9
X	WO 2022/065385 A1 (ダイキン工業株式会社) 31.03.2022 (2022-03-31) 請求の範囲、段落[0126]-[0148]等	1-4, 7-9
Y	WO 2020/067448 A1 (ダイキン工業株式会社) 02.04.2020 (2020-04-02) 請求の範囲、段落[0162]-[0231]、表１－２等	1-9
Y	JP 2019-026747 A (ダイキン工業株式会社) 21.02.2019 (2019-02-21) 特許請求の範囲、段落[0093]-[0121]等	1-9
Y	US 2018/0171051 A1 (CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION) 21.06.2018 (2018-06-21) CLAIMS, 段落[0015]-[0017], [0084]-[0093], TABLE1-2等	1-9
Y	WO 2022/210893 A1 (積水化成品工業株式会社) 06.10.2022 (2022-10-06) 請求の範囲、段落[0186]-[0207]、表２等	1-9

☐ 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
15.02.2024	27.02.2024

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）

井上　恵理 4V 4767

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

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/JP2023/046420

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2022/065384 A1	31.03.2022	US 2023/0220140 A1 CLAIMS, 段落[0159]-[0202]等 EP 4223764 A1 KR 10-2022-0148870 A CN 115515996 A	
WO 2022/065385 A1	31.03.2022	US 2023/0227596 A1 CLAIMS, 段落[0162]-[0197]等 EP 4219572 A1 CN 116323722 A KR 10-2023-0053670 A	
WO 2020/067448 A1	02.04.2020	US 2021/0214545 A1 CLAIMS, 段落[0371]-[0738], TABLE1-2等 EP 3858881 A1 KR 10-2020-0139211 A CN 112437783 A	
JP 2019-026747 A	21.02.2019	（ファミリーなし）	
US 2018/0171051 A1	21.06.2018	WO 2018/118221 A1	
WO 2022/210893 A1	06.10.2022	KR 10-2023-0159449 A	