

(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
2012年11月1日(01.11.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/147625 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 3/18 (2006.01) C08K 5/20 (2006.01)
C08F 220/22 (2006.01) C08L 33/16 (2006.01)
C08K 5/06 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/060625
 - (22) 国際出願日: 2012年4月19日(19.04.2012)
 - (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 2011-099960 2011年4月27日(27.04.2011) JP
特願 2011-269960 2011年12月9日(09.12.2011) JP
 - (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社(ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
 - (72) 発明者; および
 - (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 金子 匡一 (KANEKO, Kyouchi) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 杉山 和典 (SUGIYAMA, Kazunori) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 福田麗香 (FUKUDA, Reika) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 廣野 高生 (HIRONO, Takao) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
 - (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A 神田スクエア4階 Tokyo (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロピア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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-REPELLENT AGENT COMPOUND, MANUFACTURING METHOD THEREFOR, AND ARTICLE

(54) 発明の名称: 撥水撥油剤組成物、その製造方法および物品

(57) Abstract: Provided are water-repellent and oil-repellent agent compound having low environmental impact and that can impart sufficient water repellency and oil repellency after drying to the surface of an article, and an article having a surface treated with the water-repellent and oil-repellent agent compound. The water-repellent and oil-repellent agent compound contains: a copolymer (A) having a constituent unit based on a monomer (a), a constituent unit based on a monomer (b), and a constituent element based on a monomer (c) and/or a constituent unit based on a monomer (d); and an aqueous medium (B) containing water and a film formation auxiliary (x) and/or a film formation auxiliary (y), where the monomer (a) is a monomer having a C₁-C₆ polyfluoroalkyl group, the monomer (b) is vinylidene chloride, the monomer (c) is a monomer in which the glass transition temperature of the homopolymer is 20°C or higher, the monomer (d) is a monomer having a cross-linkable functional group, the film formation auxiliary (x) is a specific amide-based solvent, and the film formation auxiliary (y) is a specific glycol-based solvent.

(57) 要約: 物品の表面に充分な風乾後撥水撥油性を付与でき、かつ環境負荷が低い撥水撥油剤組成物および該撥水撥油剤組成物によって表面が処理された物品を提供する。単量体(a)に基づく構成単位と、単量体(b)に基づく構成単位と、単量体(c)に基づく構成単位および/または単量体(d)に基づく構成単位と、を有する共重合体(A)と; 水と、造膜助剤(x)および/または造膜助剤(y)とを含む水性媒体(B)とを含む撥水撥油剤組成物。単量体(a): 炭素数1~6のポリフルオロアルキル基を有する単量体、単量体(b): 塩化ビニリデン、単量体(c): 単独重合体のガラス転移温度が20°C以上の単量体、単量体(d): 架橋しうる官能基を有する単量体、造膜助剤(x): 特定のアミド系溶媒、造膜助剤(y): 特定のグリコール系溶媒。

WO 2012/147625 A1

明 細 書

発明の名称：撥水撥油剤組成物、その製造方法および物品

技術分野

[0001] 本発明は、撥水撥油剤組成物、その製造方法および該撥水撥油剤組成物によって表面が処理された物品に関する。

背景技術

[0002] 物品（繊維製品等）の表面に撥水撥油性を付与する方法としては、ポリフルオロアルキル基（以下、 R^f 基と記す。）を有する単量体に基づく構成単位を有する共重合体を水性媒体に分散させたエマルションからなる撥水撥油剤組成物に、物品を浸漬した後、物品を乾燥する方法が知られている。

[0003] 最近では、作業環境の改善、省エネルギーの点から、撥水撥油剤組成物に浸漬した後の物品を室温で乾燥すること（以下、室温で乾燥することを、風乾と記す。）が求められることがある。しかし、撥水撥油剤組成物に浸漬した後の物品を風乾した場合、物品の撥水撥油性（以下、風乾した場合の物品の撥水撥油性を、風乾後撥水撥油性と記す。）が不十分となる。

[0004] 物品の表面に風乾後撥水撥油性を付与できる撥水撥油剤組成物としては、たとえば、下記の撥水撥油剤組成物が提案されている。

（I） R^f 基を有する単量体に基づく構成単位と（II）ウレタンまたはウレア結合を有する単量体に基づく構成単位と（III）単独重合体のガラス転移温度が 50°C 以下である単量体に基づく構成単位と（IV）親水基を有する単量体に基づく構成単位と（V）塩素原子を有する単量体に基づく構成単位とする共重合体（A）と、造膜助剤（B）とが水性媒体に分散した撥水撥油剤組成物（特許文献1）。

[0005] ところで最近、EPA（米国環境保護庁）によって、炭素数が7以上のペルフルオロアルキル基（以下、ペルフルオロアルキル基を R^f 基と記す。）を有する化合物は、環境、生体中で分解し、分解生成物が蓄積するおそれがある点、すなわち環境負荷が高い点が指摘されている。そのため、炭素数が6

以下のR^F基を有する単量体に基づく構成単位を有し、炭素数が7以上のR^F基を有する単量体に基づく構成単位を有しない共重合体からなる撥水撥油剤組成物が要求されている。

[0006] しかし、特許文献1に記載された撥水撥油剤組成物において、(1)の単量体のR^F基の炭素数を6以下とした場合、物品の風乾後撥水撥油性が不十分となる。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平10-273879号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、物品の表面に十分な風乾後撥水撥油性を付与でき、かつ環境負荷が低い撥水撥油剤組成物、その製造方法および該撥水撥油剤組成物によって表面が処理された物品を提供する。

課題を解決するための手段

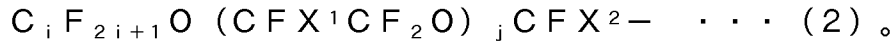
[0009] 本発明の撥水撥油剤組成物は、共重合体(A)と水性媒体(B)とを含み、前記共重合体(A)が、下記単量体(a)に基づく構成単位と、下記単量体(b)に基づく構成単位と、下記単量体(c)に基づく構成単位および下記単量体(d)に基づく構成単位から選ばれる少なくとも1種の構成単位と、を有し、前記水性媒体(B)が、水と、下記造膜助剤(x)および下記造膜助剤(y)から選ばれる少なくとも1種の造膜助剤を含むことを特徴とする。

単量体(a)：下式(1)で表される化合物。

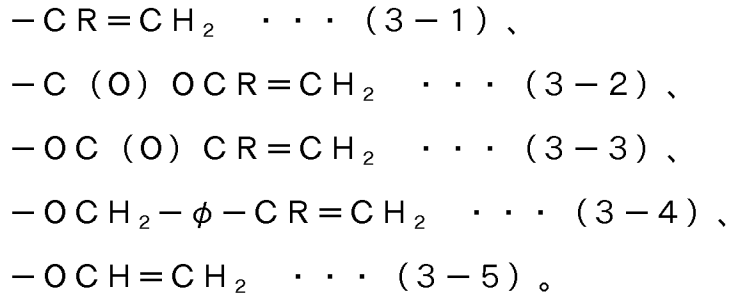


ただし、Zは、炭素数が1~6のポリフルオロアルキル基、または下式(2)で表される基であり、Yは、フッ素原子を有しない2価有機基または単結合であり、nは、1または2であり、Xは、nが1の場合は、下式(3-

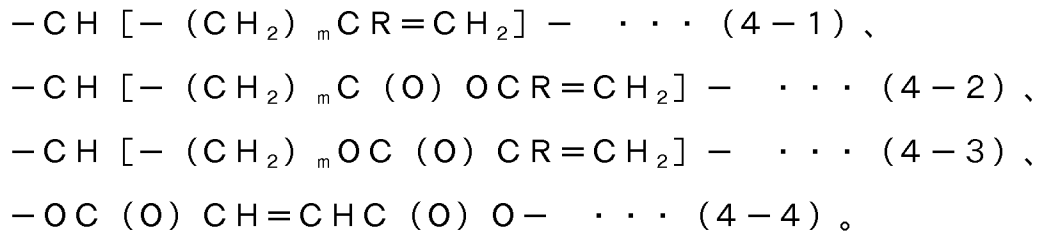
1) ~ (3-5) で表される基のいずれかであり、nが2の場合は、下式 (4-1) ~ (4-4) で表される基のいずれかである。



ただし、iは、1~6の整数であり、jは、0~10の整数であり、X¹およびX²は、それぞれフッ素原子またはトリフルオロメチル基である。



ただし、Rは、水素原子、メチル基またはハロゲン原子であり、φはフェニレン基である。



ただし、Rは、水素原子、メチル基またはハロゲン原子であり、mは0~4の整数である。

単量体 (b) : 塩化ビニリデン。

単量体 (c) : ポリフルオロアルキル基および架橋しうる官能基を有さず、単独重合体のガラス転移温度が20℃以上である単量体。

単量体 (d) : ポリフルオロアルキル基を有さず、架橋しうる官能基を有する単量体。

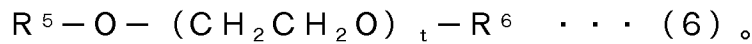
造膜助剤 (x) : 下式 (5) で表される化合物。



ただし、rは0~3の整数であり、sは0または1であり、R¹は炭素数が1~4のアルキル基であり、R²およびR³はそれぞれ独立に炭素数が1~3のアルキル基(ただし、エーテル性の酸素原子を含んでいてもよい。)であ

り、 R^4 は水素原子またはメチル基である。

造膜助剤 (y) : 下式 (6) で表される化合物。



ただし、 t は3または4であり、 R^5 および R^6 はそれぞれ独立に炭素数が1～4のアルキル基である。

[0010] 前記共重合体 (A) は、前記単量体 (a) に基づく構成単位と、前記単量体 (b) に基づく構成単位と、前記単量体 (c) に基づく構成単位と、前記単量体 (d) に基づく構成単位とを有することが好ましい。

前記単量体 (a) としては、式 (1) においてZが炭素数4～6のペルフルオロアルキル基であり、Yが炭素数1～4のアルキレン基であり、 n が1であり、Xが基 (3-3) [ただし、Rは水素原子またはメチル基] である単量体が好ましい。

前記単量体 (c) は、シクロアルキル基または炭素数16～25のアルキル基を有する、アクリレートもしくはメタクリレートであることが好ましい。また、前記単量体 (d) における架橋しうる官能基は、水酸基、ブロックドイソシアネート基、アミノ基またはエポキシ基であることが好ましい。

[0011] 前記造膜助剤 (x) は、3-アルコキシ-N, N-ジアルキルプロピオンアミドであることが好ましく、前記造膜助剤 (y) は、トリエチレングリコールジメチルエーテルまたはテトラエチレングリコールジメチルエーテルであることが好ましい。

前記造膜助剤 (x) および前記造膜助剤 (y) の合計の割合は、前記水性媒体 (B) (100質量%) のうち、0.1～20質量%であることが好ましい。

前記造膜助剤 (x) および前記造膜助剤 (y) の合計量は、前記共重合体 (A) の100質量部に対して、10～4000質量部であることが好ましい。

本発明の撥水撥油剤組成物は、水性媒体中で前記単量体を乳化重合して得られるエマルジョンに前記造膜助剤 (x) および前記造膜助剤 (y) から選

ばれる少なくとも1種を配合して得られるエマルションであることが好ましい。

[0012] 本発明の撥水撥油剤組成物の製造方法は、界面活性剤および重合開始剤の存在下、水性媒体中で前記単量体を重合して共重合体（A）のエマルションを製造した後、得られたエマルションに造膜助剤（x）および造膜助剤（y）から選ばれる少なくとも1種の造膜助剤を配合することを特徴とする。

本発明の撥水撥油剤組成物の製造方法は、また、界面活性剤および重合開始剤の存在下、造膜助剤（x）および造膜助剤（y）から選ばれる少なくとも1種の造膜助剤を含む水性媒体中で、前記単量体を重合して共重合体（A）のエマルションを製造することを特徴とする。

本発明の物品は、本発明の撥水撥油剤組成物によって表面が処理された、前記共重合体（A）の被膜を表面に有する物品である。

発明の効果

[0013] 本発明の撥水撥油剤組成物は、物品の表面に十分な風乾後撥水撥油性を付与でき、かつ環境負荷が低い。

本発明の物品は、十分な風乾後撥水撥油性を有し、かつ環境負荷が低い。

発明を実施するための形態

[0014] 本明細書においては、式（1）で表される化合物を化合物（1）と記す。他の式で表される化合物も同様に記す。

また、本明細書においては、式（2）で表される基を基（2）と記す。他の式で表される基も同様に記す。

また、本明細書における（メタ）アクリレートは、アクリレートまたはメタクリレートを意味する。

また、本明細書における単量体は、重合性不飽和基を有する化合物を意味する。

また、本明細書におけるR¹基は、アルキル基の水素原子の一部またはすべてがフッ素原子に置換された基である。

また、本明細書におけるR^F基は、アルキル基の水素原子のすべてがフッ素

原子に置換された基である。

[0015] <撥水撥油剤組成物>

本発明の撥水撥油剤組成物は、特定の共重合体（A）と、特定の水性媒体（B）とを必須成分として含み、必要に応じて、界面活性剤、添加剤を含む。本発明の撥水撥油剤組成物は、共重合体（A）の微粒子が水性媒体（B）中に安定して分散しているエマルションであることが好ましく、この安定的分散のために通常界面活性剤を含む。

[0016] （共重合体（A））

共重合体（A）は、単量体（a）に基づく構成単位と、単量体（b）に基づく構成単位と、単量体（c）に基づく構成単位および単量体（d）に基づく構成単位のいずれかまたは両方とを有する。

共重合体（A）は、風乾後撥水撥油性および動的撥水性（豪雨撥水性）の点から、単量体（a）に基づく構成単位と、単量体（b）に基づく構成単位と、単量体（c）に基づく構成単位と、単量体（d）に基づく構成単位とを有することが好ましい。

共重合体（A）は、単量体（a）～単量体（d）以外の単量体（e）に基づく構成単位を有していてもよい。

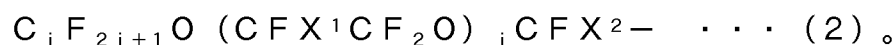
[0017] 単量体（a）：

単量体（a）は、化合物（1）である。



単量体（a）に基づく構成単位を有することにより、物品に撥水撥油性を付与できる。

[0018] Zは、炭素数が1～6のR^f基（ただし、該R^f基はエーテル性の酸素原子を含んでいてもよい。）、または基（2）である。



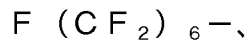
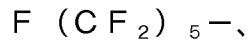
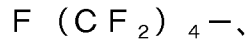
ただし、iは、1～6の整数であり、jは、0～10の整数であり、X¹およびX²は、それぞれ独立にフッ素原子またはトリフルオロメチル基である。

Zとしては、炭素数4～6のR^f基が好ましく、炭素数6のR^f基がより好

ましい。

R^f基としては、R^F基が好ましい。R^f基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよく、直鎖状が好ましい。R^f基の炭素数は4～6が好ましい。

[0019] Zとしては、下記の基が挙げられる。

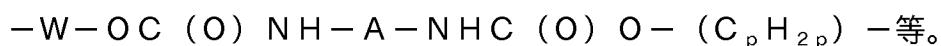
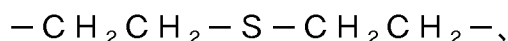
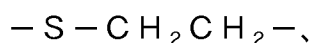
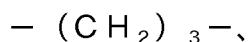
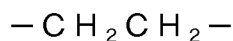
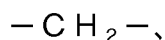


ただし、kは、1～6の整数であり、hは0～10の整数である。

[0020] Yは、フッ素原子を有しない2価有機基または単結合である。

2価有機基としては、アルキレン基が好ましい。アルキレン基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。アルキレン基の炭素数は2～6が好ましい。2価有機基は、-O-、-NH-、-CO-、-S-、-SO₂-、-CD¹=CD²-（ただし、D¹、D²は、それぞれ独立に水素原子またはメチル基である。）等を有していてもよい。

[0021] Yとしては、下記の基が挙げられる。

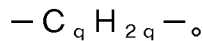
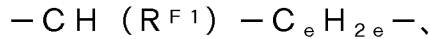
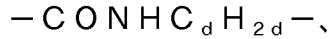
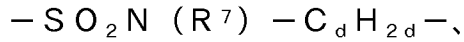


[0022] ただし、pは、2～30の整数である。

Aは、分岐のない対照的なアルキレン基、アリーレン基またはアラルキレ

ン基であり、 $-\text{C}_6\text{H}_{12}-$ 、 $-\phi-\text{CH}_2-\phi-$ 、 $-\phi-$ （ただし、 ϕ はフェニレン基である。）が好ましい。

Wは、下記の基のいずれかである。



ただし、 R^7 は、水素原子または炭素数1～4のアルキル基であり、 d は、2～8の整数であり、 $\text{R}^{\text{F}1}$ は、炭素数1～6のペルフルオロアルキル基であり、 e は、0～6の整数であり、 q は、1～20の整数である。 $\text{R}^{\text{F}1}$ としては、炭素数4または6のペルフルオロアルキル基が好ましい。

[0023] n は、1または2である。

X は、 n が1の場合は、基(3-1)～基(3-5)のいずれかであり、 n が2の場合は、基(4-1)～基(4-4)のいずれかである。

[0024] $-\text{CR}=\text{CH}_2 \cdots (3-1)$ 、
 $-\text{C}(\text{O})\text{OCR}=\text{CH}_2 \cdots (3-2)$ 、
 $-\text{OC}(\text{O})\text{CR}=\text{CH}_2 \cdots (3-3)$ 、
 $-\text{OCH}_2-\phi-\text{CR}=\text{CH}_2 \cdots (3-4)$ 、
 $-\text{OCH}=\text{CH}_2 \cdots (3-5)$ 。

ただし、 R は、水素原子、メチル基またはハロゲン原子であり、 ϕ はフェニレン基である。

[0025] $-\text{CH}[-(\text{CH}_2)_m\text{CR}=\text{CH}_2]- \cdots (4-1)$ 、
 $-\text{CH}[-(\text{CH}_2)_m\text{C}(\text{O})\text{OCR}=\text{CH}_2]- \cdots (4-2)$ 、
 $-\text{CH}[-(\text{CH}_2)_m\text{OC}(\text{O})\text{CR}=\text{CH}_2]- \cdots (4-3)$ 、
 $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{O}- \cdots (4-4)$ 。

ただし、 R は、水素原子、メチル基またはハロゲン原子であり、 m は0～4の整数である。

[0026] 上記Zは R^{F} 基であることが好ましく、Yはアルキレン基であることが好ま

しく、 n は1であることが好ましい。その場合、 X は基(3-3)~基(3-5)であることが好ましく、基(3-3)であることがより好ましい。また、上記 R は水素原子であるかメチル基であることが好ましい。

[0027] 化合物(1)としては、他の単量体との重合性、共重合体(A)を含む被膜の柔軟性、物品に対する共重合体(A)の接着性、水性媒体に対する分散性、乳化重合の容易性等の点から、炭素数が4~6の R^F 基を有する(メタ)アクリレートが好ましい。

化合物(1)としては、 Z が炭素数4~6の R^F 基であり、 Y が炭素数1~4のアルキレン基であり、 n が1であり、 X が基(3-3) [ただし、 R は水素原子またはメチル基]である化合物が特に好ましい。

[0028] 単量体(b) :

単量体(b)は、塩化ビニリデンである。

単量体(b)に基づく構成単位を有することにより、物品に対する共重合体(A)の親和性、造膜性が向上するため、撥水撥油剤組成物に浸漬した後の物品を風乾した場合であっても、物品(繊維製品等)における繊維間のように共重合体(A)による被膜が形成されにくい部分にも共重合体(A)が隅々まで浸透し、共重合体(A)による均一で理想的な被膜を形成できる。その結果、物品に十分な風乾後撥水撥油性を付与できる。

[0029] 単量体(c) :

単量体(c)は、 R^F 基および後述する架橋しうる官能基を有さず、単独重合体のガラス転移温度(以下、 T_g と記す。)が 20°C 以上である単量体である。

単量体(c)に基づく構成単位を有することにより、風乾後撥水撥油性を向上させるとともに物品に動的撥水性(豪雨撥水性)を付与できる。

単量体(c)の1種である塩化ビニルは、単量体(b)の塩化ビニリデンと同様に塩素化オレフィンの1種であり、塩化ビニルに基づく構成単位は共重合体(A)に単量体(b)に基づく構成単位と同様の特性を与える。従って、共重合体(A)が単量体(b)に基づく構成単位を有することより、さ

らに塩化ビニルに基づく構成単位を有する必要性は少ない。したがって、共重合体（A）が塩化ビニルに基づく構成単位を有する場合であっても、共重合体（A）における塩化ビニルに基づく構成単位の含有量は、塩化ビニルに基づく構成単位と単量体（b）に基づく構成単位との合計量に対して40質量%以下であることが好ましい。より好ましい共重合体（A）は塩化ビニルに基づく構成単位を実質的に有しない共重合体である。

[0030] 単量体（c）の単独重合体のT_gは、22℃以上が好ましく、40℃以上がより好ましく、60℃以上がさらに好ましく、100℃以上が特に好ましい。また、T_gの上限は200℃であることが好ましい。

単量体（c）の単独重合体のT_gは、JIS K 7121：1987に準じ、示差走査熱量測定（DSC）法で測定した中間点ガラス転移温度とする。

[0031] 単量体（c）としては、下記の化合物が挙げられる。

メチルメタクリレート（T_g：105℃）、エチルメタクリレート（T_g：65℃）、n-プロピルメタクリレート（T_g：33℃）、イソプロピルメタクリレート（T_g：81℃）、n-ブチルメタクリレート（T_g：20℃）、イソブチルメタクリレート（T_g：48℃）、t-ブチルメタクリレート（T_g：41℃）、t-ブチルメタクリレート（T_g：107℃）、セチルメタクリレート（T_g：23.5℃）、セチルアクリート（T_g：34℃）、ステアリルメタクリレート（T_g：35℃）、ステアリルアクリレート（T_g：47℃）、ベヘニルメタクリレート（T_g：55℃）、ベヘニルアクリレート（T_g：66℃）、イソボルニルアクリレート（T_g：90℃）、イソボルニルメタクリレート（T_g：180℃）、スチレン（T_g：100℃）、塩化ビニル（T_g：82℃）、ベンジルメタアクリレート（T_g：55℃）、シクロヘキシルメタアクリレート（T_g：66℃）、テトラヒドロフリルメタアクリレート（T_g：60℃）、フェノキシエチルメタアクリレート（T_g：36℃）、シクロペンタニルメタアクリレート（T_g：175℃）、シクロペンタニルアクリレート（T_g：120℃）

、シクロペンテニルオキシエチルメタアクリレート（ T_g : 45°C）。

[0032] 単量体（c）としては、風乾後撥水撥油性および動的撥水性（豪雨撥水性）の点から、シクロアルキル基または炭素数16～25のアルキル基を有する（メタ）アクリレートが好ましく、具体的には、ステアリルアクリレート、ベヘニルアクリレート、ベヘニルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレートなどが好ましい。

[0033] 単量体（d）：

単量体（d）は、R^f基を有さず、架橋しうる官能基を有する単量体である。

単量体（d）に基づく構成単位を有することにより、風乾後撥水撥油性を向上させるとともに物品に動的撥水性（豪雨撥水性）を付与できる。

[0034] 架橋しうる官能基としては、共有結合、イオン結合または水素結合のうち少なくとも1つ以上の結合を有する官能基、または、該結合の相互作用により架橋構造を形成できる官能基が好ましい。また、分子内に活性な有機基、水素やハロゲン等の元素を有する化合物であってもよい。

該官能基としては、水酸基、イソシアネート基、ブロックドイソシアネート基、アルコキシシリル基、アミノ基、N-アルコキシメチルアミド基、シラノール基、アンモニウム基、アミド基、エポキシ基、オキサゾリン基、カルボキシ基、アルケニル基、スルホ基等が好ましく、水酸基、ブロックドイソシアネート基、アミノ基、エポキシ基が特に好ましい。

[0035] 単量体（d）としては、（メタ）アクリレート類、アクリルアミド類、ビニルエーテル類、またはビニルエステル類が好ましい。

単量体（d）としては、下記の化合物が挙げられる。

[0036] 2-イソシアナトエチル（メタ）アクリレート、3-イソシアナトプロピル（メタ）アクリレート、4-イソシアナトブチル（メタ）アクリレート、2-イソシアナトエチル（メタ）アクリレートの2-ブタノンオキシム付加体、2-イソシアナトエチル（メタ）アクリレートのピラゾール付加体、2-イソシアナトエチル（メタ）アクリレートの3,5-ジメチルピラゾール

付加体、2-イソシアナトエチル（メタ）アクリレートの3-メチルピラゾール付加体、2-イソシアナトエチル（メタ）アクリレートの ϵ -カプロラクタム付加体、3-イソシアナトプロピル（メタ）アクリレートの2-ブタノンオキシム付加体、3-イソシアナトプロピル（メタ）アクリレートのピラゾール付加体、3-イソシアナトプロピル（メタ）アクリレートの3,5-ジメチルピラゾール付加体、3-イソシアナトプロピル（メタ）アクリレートの3-メチルピラゾール付加体、3-イソシアナトプロピル（メタ）アクリレートの ϵ -カプロラクタム付加体、4-イソシアナトブチル（メタ）アクリレートの2-ブタノンオキシム付加体、4-イソシアナトブチル（メタ）アクリレートのピラゾール付加体、4-イソシアナトブチル（メタ）アクリレートの3,5-ジメチルピラゾール付加体、4-イソシアナトブチル（メタ）アクリレートの3-メチルピラゾール付加体、4-イソシアナトブチル（メタ）アクリレートの ϵ -カプロラクタム付加体。

[0037] メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、エトキシメチル（メタ）アクリルアミド、ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、ダイアセトン（メタ）アクリルアミド、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、トリメトキシビニルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイルモルホリン、（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリルアミドエチルトリメチルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド。

[0038] t-ブチル（メタ）アクリルアミドスルホン酸、（メタ）アクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、グリシジル（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、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレー

ト、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリオキシアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-(メタ)アクリロイルオキシヘキサヒドロフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェート、アリル(メタ)アクリレート、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-(2-ビニルオキサゾリン)ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートのポリカプロラクトンエステル。

[0039] トリ(メタ)アリルイソシアヌレート(T(M)AIC、日本化成社製)、トリアリルシアヌレート(TAC、日本化成社製)、フェニルグリシジルエーテルアクリレートトルエンジイソシアネートウレタンプレポリマー(AT-600、共栄社化学社製)、3-(メチルエチルケトオキシム)イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシル(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)シアナート(テックコートHE-6P、京絹化成社製)。ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートのポリカプロラクトンエステル(プラクセルFA、FMシリーズ ダイセル化学工業社製)。

[0040] 2-クロロエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシイソプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、4-ヒドロキシシクロヘキシルビニルエーテル、ヘキサメチレングリコールモノビニルエーテル、1,4-シクロヘキサジメタノールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールモノビニルエーテル、ジプロピレングリコールモノビニルエーテル、グリシジルビニルエーテル、2-アミノエチルビニルエーテル、3-アミノプロピルビニルエーテル、2-アミノブチルビニルエーテル、アリルビニルエーテル、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、ノナンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサジオールジビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ペンタエリ

スリトールテトラビニルエーテル。

[0041] 単量体 (d) としては、風乾後撥水撥油性および動的撥水性 (豪雨撥水性) の点から、2-イソシアナトエチル (メタ) アクリレートの3, 5-ジメチルピラゾール付加体、2-イソシアナトエチル (メタ) アクリレートの2-ブタノンオキシム付加体、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、N-メチロール (メタ) アクリルアミド、グリシジル (メタ) アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートのポリカプロラクトンエステル (プラクセルFA、FMシリーズ ダイセル化学工業社製) が好ましい。

[0042] 単量体 (e) :

単量体 (e) は、単量体 (a)、単量体 (b)、単量体 (c) および単量体 (d) 以外の単量体である。

単量体 (e) としては、公知の化合物が挙げられる。

[0043] 単量体 (a) に基づく構成単位の割合は、風乾後撥水撥油性および動的撥水性 (豪雨撥水性) の点から、全ての単量体に基づく構成単位 (100質量%) のうち、30~80質量%が好ましく、50~80質量%がより好ましく、65~75質量%が特に好ましい。

単量体 (b) に基づく構成単位の割合は、風乾後撥水撥油性および動的撥水性 (豪雨撥水性) の点から、全ての単量体に基づく構成単位 (100質量%) のうち、5~40質量%が好ましく、10~30質量%がより好ましく、10~20質量%が特に好ましい。

[0044] 単量体 (c) に基づく構成単位および単量体 (d) に基づく構成単位の合計の割合は、風乾後撥水撥油性および動的撥水性 (豪雨撥水性) の点から、全ての単量体に基づく構成単位 (100質量%) のうち、2~40質量%が好ましく、2~20質量%がより好ましく、5~15質量%が特に好ましい。

単量体 (e) に基づく構成単位の割合は、全ての単量体に基づく構成単位 (100質量%) のうち、0~50質量%が好ましく、0~30質量%がよ

り好ましく、0～10質量%が特に好ましい。

[0045] 本発明における単量体に基づく構成単位の割合は、NMR分析および元素分析から求める。なお、NMR分析および元素分析から求められない場合は、撥水撥油剤組成物の製造時の単量体の仕込み量に基づいて算出してもよい。

[0046] 共重合体(A)の質量平均分子量(Mw)は、50000以上であり、60000以上が特に好ましい。該範囲内であれば、風乾後撥水撥油性および動的撥水性(豪雨撥水性)をさらに向上できる。共重合体(A)の質量平均分子量(Mw)は、造膜性、保存安定性の点から、500000以下が好ましく、300000以下が特に好ましい。

共重合体(A)の数平均分子量(Mn)は、12000以上が好ましく、15000以上が特に好ましい。共重合体(A)の数平均分子量(Mn)は、300000以下が好ましく、150000以下が特に好ましい。

共重合体(A)の質量平均分子量(Mw)および数平均分子量(Mn)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によって測定される、ポリスチレン換算の分子量であり、具体的には、下記の方法で測定する。

[0047] 共重合体(A)をテトラヒドロフラン(以下、THFと記す。)に溶解させ、0.5質量%の溶液とし、0.2 μ mのフィルタに通し、分析サンプルとする。該サンプルについて、数平均分子量(Mn)および質量平均分子量(Mw)を下記条件にて測定する。

測定温度：23℃、

注入量：0.2mL、

流出速度：1mL/分、

溶離液：THF。

[0048] 本発明の撥水撥油剤組成物においては、共重合体(A)が水性媒体中に微粒子として分散していることが好ましい。共重合体(A)の微粒子としては、特に、水性媒体中で単量体を乳化重合で得られる微粒子が好ましい。

共重合体(A)の平均粒子径は、10～1000nmが好ましく、10～

300nmがより好ましく、10～250nmが特に好ましい。平均粒子径が該範囲内であれば、界面活性剤等を多量に用いる必要がなく、撥水性が良好であり、染色された布帛類を処理した場合に色落ちが発生せず、水性媒体中で分散粒子が安定に存在できて沈降することがない。

共重合体（A）の平均粒子径は、動的光散乱装置、電子顕微鏡等によって測定される。

[0049] （水性媒体）

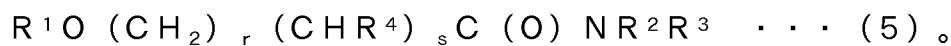
水性媒体は、水と、造膜助剤（x）および造膜助剤（y）から選ばれる少なくとも1種の造膜助剤と、必要に応じて他の媒体とを含む。

造膜助剤（x）および造膜助剤（y）は、共重合体（A）との相溶性が良好であることから共重合体（A）を効果的に膨潤または溶解させることができる。さらに、造膜助剤（x）および造膜助剤（y）は、沸点が比較的高いため、風乾時に水よりも蒸発しにくいことから、物品（繊維製品等）における繊維間のように共重合体（A）による被膜が形成されにくい部分にも造膜助剤（x）または造膜助剤（y）によって共重合体（A）が浸透し、共重合体（A）による均一な被膜を形成できる。その結果、物品に十分な風乾後撥水撥油性を付与できる。

[0050] 本発明の撥水撥油剤組成物は、造膜助剤（x）および造膜助剤（y）から選ばれる少なくとも1種の造膜助剤を含有する。以下、造膜助剤（x）と造膜助剤（y）とを総称して造膜助剤ともいう。

造膜助剤（x）：

造膜助剤（x）は、化合物（5）である。



ただし、rは0～3の整数であり、sは0または1であり、R¹は炭素数が1～4のアルキル基であり、R²およびR³はそれぞれ独立に炭素数が1～3のアルキル基（ただし、エーテル性の酸素原子を含んでいてもよい。）であり、R⁴は水素原子またはメチル基である。

[0051] R¹は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよく、直鎖状が好ましい

。

R¹としては、たとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基等が挙げられ、*n*-ブチル基が好ましい。

R²およびR³としては、たとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、メトキシエチル基等が挙げられ、いずれもメチル基であることが好ましい。

R⁴は水素原子であることが好ましく、*r* + *s* は1または2であることが好ましい。

化合物(5)としては、下記の化合物が挙げられる。

[0052] 3-メトキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミド、3-エトキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミド、3-*n*-プロポキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミド、3-イソプロポキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミド、3-*n*-ブトキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミド、3-メトキシ-N, N-ジエチルプロピオンアミド、3-エトキシ-N, N-ジエチルプロピオンアミド、3-*n*-プロポキシ-N, N-ジエチルプロピオンアミド、3-イソプロポキシ-N, N-ジエチルプロピオンアミド、3-*n*-ブトキシ-N, N-ジエチルプロピオンアミド、3-メトキシ-N, N-ジプロピルプロピオンアミド、3-エトキシ-N, N-ジプロピルプロピオンアミド、3-*n*-プロポキシ-N, N-ジプロピルプロピオンアミド、3-イソプロポキシ-N, N-ジプロピルプロピオンアミド、3-*n*-ブトキシ-N, N-ジプロピルプロピオンアミド。

[0053] 3-メトキシ-2-メチル-N, N-ジメチルプロピオンアミド、3-エトキシ-2-メチル-N, N-ジメチルプロピオンアミド、3-*n*-プロポキシ-2-メチル-N, N-ジメチルプロピオンアミド、3-イソプロポキシ-2-メチル-N, N-ジメチルプロピオンアミド、3-*n*-ブトキシ-2-メチル-N, N-ジメチルプロピオンアミド、3-メトキシ-2-メチル-N, N-ジエチルプロピオンアミド、3-エトキシ-2-メチル-N, N-ジエチルプロピオンアミド、3-*n*-プロポキシ-2-メチル-N, N

ーリエチルプロピオンアミド、3-イソプロポキシ-2-メチル-N, N-ジエチルプロピオンアミド、3-n-ブトキシ-2-メチル-N, N-ジエチルプロピオンアミド、3-メトキシ-2-メチル-N, N-ジプロピルプロピオンアミド、3-エトキシ-2-メチル-N, N-ジプロピルプロピオンアミド、3-n-プロポキシ-2-メチル-N, N-ジプロピルプロピオンアミド、3-イソプロポキシ-2-メチル-N, N-ジプロピルプロピオンアミド、3-n-ブトキシ-2-メチル-N, N-ジプロピルプロピオンアミド。

[0054] 2-メトキシ-N, N-ジメチル酢酸アミド、2-エトキシ-N, N-ジメチル酢酸アミド、2-n-プロポキシ-N, N-ジメチル酢酸アミド、2-イソプロポキシ-N, N-ジメチル酢酸アミド、2-n-ブトキシ-N, N-ジメチル酢酸アミド、2-メトキシ-N, N-ジエチル酢酸アミド、2-エトキシ-N, N-ジエチル酢酸アミド、2-n-プロポキシ-N, N-ジエチル酢酸アミド、2-イソプロポキシ-N, N-ジエチル酢酸アミド、2-n-ブトキシ-N, N-ジエチル酢酸アミド、2-メトキシ-N, N-ジプロピル酢酸アミド、2-エトキシ-N, N-ジプロピル酢酸アミド、2-n-プロポキシ-N, N-ジプロピル酢酸アミド、2-イソプロポキシ-N, N-ジプロピル酢酸アミド、2-n-ブトキシ-N, N-ジプロピル酢酸アミド。

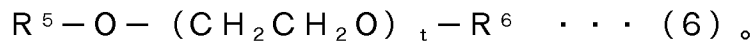
[0055] 1-メトキシ-N, N-ジメチル蟻酸アミド、1-エトキシ-N, N-ジメチル蟻酸アミド、1-n-プロポキシ-N, N-ジメチル蟻酸アミド、1-イソプロポキシ-N, N-ジメチル蟻酸アミド、1-n-ブトキシ-N, N-ジメチル蟻酸アミド、1-メトキシ-N, N-ジエチル蟻酸アミド、1-エトキシ-N, N-ジエチル蟻酸アミド、1-n-プロポキシ-N, N-ジエチル蟻酸アミド、1-イソプロポキシ-N, N-ジエチル蟻酸アミド、1-n-ブトキシ-N, N-ジエチル蟻酸アミド、1-メトキシ-N, N-ジプロピル蟻酸アミド、1-エトキシ-N, N-ジプロピル蟻酸アミド、1-n-プロポキシ-N, N-ジプロピル蟻酸アミド、1-イソプロポキシ-

N, N-ジプロピル蟻酸アミド、1-n-ブトキシ-N, N-ジプロピル蟻酸アミド等。

[0056] 化合物(5)としては、共重合体(A)との相溶性に優れる点から、3-アルコキシ-N, N-ジアルキルプロピオンアミドが好ましく、3-n-ブトキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミド(沸点: 252°C)、3-メトキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミド(沸点: 204°C)がより好ましく、3-n-ブトキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミドが特に好ましい。

[0057] 造膜助剤(y) :

造膜助剤(y)は、化合物(6)である。



ただし、tは3または4であり、R⁵およびR⁶はそれぞれ独立に炭素数が1~4のアルキル基である。

[0058] tが2以下では、低沸点のため、風乾時に水より先に蒸発してしまうことから、基材の上に均一な共重合体(A)の被膜を形成することができず、物品に十分な風乾後撥水撥油性を付与できない。tが5以上では、高沸点のため、蒸発が遅く、残留した造膜助剤による撥水性能の低下や風乾の長時間化により、物品に十分な風乾後撥水撥油性を付与しにくい。

R⁵、R⁶は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよく、直鎖状が好ましい。

R⁵、R⁶としては、たとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基等が挙げられ、メチル基が好ましい。

化合物(6)としては、下記の化合物が挙げられる。

[0059] テトラエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジn-プロピルエーテル、トリエチレングリコールジn-プロピルエーテル、テトラエチレングリコールイソプロピルエーテル、トリエチレングリコールジイソプロピル

ルエーテル、テトラエチレングリコールジ n -ブチルエーテル、トリエチレングリコールジ n -ブチルエーテル等。

- [0060] 化合物(6)としては、共重合体(A)との相溶性に優れる点から、テトラエチレングリコールジメチルエーテル(沸点:275℃)、トリエチレングリコールジメチルエーテル(沸点:216℃)が好ましく、テトラエチレングリコールジメチルエーテルが特に好ましい。
- [0061] 造膜助剤(x)および造膜助剤(y)の沸点は、それぞれ100℃以上が好ましく、200℃以上がより好ましく、250℃以上が特に好ましい。沸点が100℃以上であれば、造膜助剤が、風乾時に基材の上に均一な共重合体(A)の被膜を形成することができ、風乾後撥水撥油性をさらに向上できる。
- [0062] 水性媒体中における造膜助剤の割合、すなわち造膜助剤(x)および造膜助剤(y)の合計の割合は、水性媒体(B)(100質量%)のうち、0.1~20質量%が好ましく、0.5~10質量%がより好ましく、1~5質量%が特に好ましい。造膜助剤の割合が0.1質量%以上であれば、風乾後撥水撥油性をさらに向上できる。造膜助剤の割合が20質量%以下であれば、乳化状態の安定性が良好となり、撥水撥油性組成物中の沈殿等を生じにくく、理想的な加工状態を実現することができる。
- [0063] 共重合体(A)に対する造膜助剤の量、すなわち共重合体(A)に対する造膜助剤(x)および造膜助剤(y)の合計の量は、共重合体(A)の100質量部に対して、10~4000質量部が好ましく、50~2000質量部がより好ましく、300~1000質量部がさらに好ましく、500~1000質量部が特に好ましい。造膜助剤の量が10質量部以上であれば、共重合体(A)との相溶性が向上し、物品の表面に均一な被膜を形成しやすい。造膜助剤の量が4000質量部以下であれば、基材の上に均一な共重合体(A)の被膜を形成することができ、物品により一層の風乾後撥水撥油性を付与できる。
- [0064] 他の媒体としては、アルコール、グリコール、グリコールエーテル、ハロ

ゲン化合物、ケトン、エステル、エーテル、窒素化合物、硫黄化合物、有機酸等が挙げられる。

[0065] アルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチルプロパノール、1, 1-ジメチルエタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、1, 1-ジメチルプロパノール、3-メチル-2-ブタノール、1, 2-ジメチルプロパノール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、1, 4-ブタンジオール等が挙げられる。

[0066] グリコール、グリコールエーテルとしては、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、ヘキシレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコール、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコール等が挙げられる。

[0067] ハロゲン化合物としては、ハロゲン化炭化水素、ハロゲン化エーテル等が挙げられる。

ハロゲン化炭化水素としては、ハイドロクロロフルオロカーボン、ハイドロフルオロカーボン、ハイドロブロモカーボン等が挙げられる。

[0068] ハロゲン化エーテルとしては、ハイドロフルオロエーテル等が挙げられる

。

ハイドロフルオロエーテルとしては、分離型ハイドロフルオロエーテル、非分離型ハイドロフルオロエーテル等が挙げられる。分離型ハイドロフルオロエーテルとは、エーテル性酸素原子を介してR^F基またはペルフルオロアルキレン基、および、アルキル基またはアルキレン基が結合している化合物である。非分離型ハイドロフルオロエーテルとは、部分的にフッ素化されたアルキル基またはアルキレン基を含むハイドロフルオロエーテルである。

[0069] ケトンとしては、アセトン、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘキサノン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。

エステルとしては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ペンチル等が挙げられる。

エーテルとしては、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、THF等が挙げられる。

[0070] 窒素化合物としては、ホルムアミド、モノメチルホルムアミド、ジメチルホルムアミド、モノエチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、N-メチルピロリドン、ピリジン等が挙げられる。

硫黄化合物としては、ジメチルスルホキシド、スルホラン等が挙げられる

。

有機酸としては、酢酸、プロピオン酸、りんご酸、乳酸等が挙げられる。

[0071] 他の媒体の割合は、水性媒体（100質量%）のうち、50質量%以下が好ましく、40質量%以下がより好ましく、0~30質量%が特に好ましい

。

[0072] （界面活性剤）

本発明の撥水撥油剤組成物は通常界面活性剤を含有する。この界面活性剤は共重合体（A）の微粒子が水性媒体（B）中で安定的に分散させるために必要とされる。前記単量体を水性媒体中で乳化重合して得られる共重合体（A）のエマルジョンを製造するために、乳化重合に使用する水性媒体は界面

活性剤が配合される。本発明の撥水撥油剤組成物中の界面活性剤の少なくとも一部はこの重合の際に使用された界面活性剤である。また、乳化重合で得られたエマルジョンにさらに界面活性剤を配合することもできる。

[0073] 界面活性剤としては、炭化水素系界面活性剤またはフッ素系界面活性剤が挙げられ、それぞれ、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、または両性界面活性剤が挙げられる。界面活性剤としては、添加剤との相溶性の点から、ノニオン性界面活性剤と両性界面活性剤の併用が好ましく、基材との密着性の観点からノニオン性界面活性剤の単独使用、および、ノニオン性界面活性剤とカチオン界面活性剤の併用が好ましい。

ノニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤との比（ノニオン性界面活性剤／カチオン性界面活性剤）は、97／3～40／60（質量比）が好ましい。

[0074] ノニオン性界面活性剤としては、界面活性剤 $s^1 \sim s^6$ からなる群から選ばれる1種以上が好ましい。

[0075] 界面活性剤 s^1 :

界面活性剤 s^1 は、ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンモノアルケニルエーテル、ポリオキシアルキレンモノアルカポリエニルエーテル、またはポリオキシアルキレンモノポリフルオロアルキルエーテルである。

界面活性剤 s^1 としては、ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンモノアルケニルエーテル、またはポリオキシアルキレンモノポリフルオロアルキルエーテルが好ましい。界面活性剤 s^1 は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

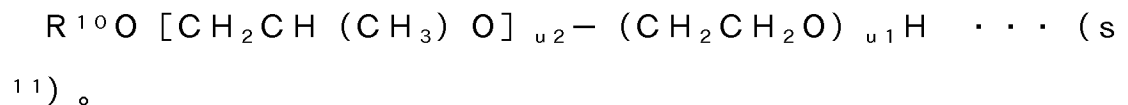
[0076] アルキル基、アルケニル基、アルカポリエニル基またはポリフルオロアルキル基（以下、アルキル基、アルケニル基、アルカポリエニル基およびポリフルオロアルキル基をまとめて R^s 基と記す。）としては、炭素数が4～26の基が好ましい。 R^s 基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。

分岐状のR^s基としては、2級アルキル基、2級アルケニル基または2級アルカポリエニル基が好ましい。R^s基は、水素原子の一部または全てがフッ素原子で置換されていてもよい。

[0077] R^s基の具体例としては、オクチル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、ステアリル基（オクタデシル基）、ベヘニル基（ドコシル基）、オレイル基（9-オクタデセニル基）、ヘプタデシルフルオロオクチル基、トリデシルフルオロヘキシル基、1H, 1H, 2H, 2H-トリデシルフルオロオクチル基、1H, 1H, 2H, 2H-ノナフルオロヘキシル基等が挙げられる。

[0078] ポリオキシアルキレン（以下、POAと記す。）鎖としては、ポリオキシエチレン（以下、POEと記す。）鎖および／またはポリオキシプロピレン（以下、POPと記す。）鎖が2個以上連なった鎖が好ましい。POA鎖は、1種のPOA鎖からなる鎖であってもよく、2種以上のPOA鎖からなる鎖であってもよい。2種以上のPOA鎖からなる場合、各POA鎖はブロック状に連結されることが好ましい。

[0079] 界面活性剤s¹としては、化合物（s¹¹）がより好ましい。



ただし、R¹⁰は、炭素数が8以上のアルキル基または炭素数が8以上のアルケニル基であり、u₁は、5～50の整数であり、u₂は、0～20の整数である。R¹⁰は、水素原子の一部がフッ素原子に置換されていてもよい。

[0080] u₁が5以上であれば、水に可溶となり、水系媒体中に均一に溶解するため、撥水撥油剤組成物の物品への浸透性が良好となる。u₁が50以下であれば、親水性が抑えられ、撥水性が良好となる。

u₂が20以下であれば、水に可溶となり、水系媒体中に均一に溶解するため、撥水撥油剤組成物の物品への浸透性が良好となる。

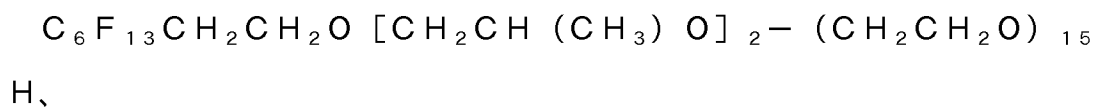
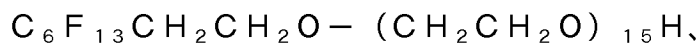
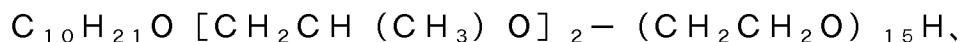
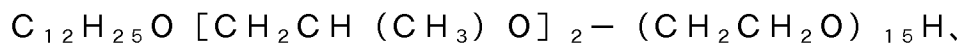
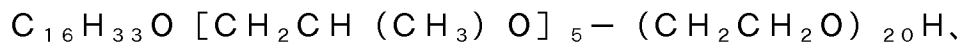
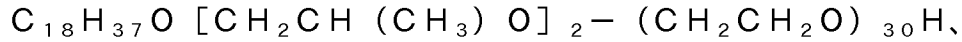
[0081] u₁およびu₂が2以上である場合、POE鎖とPOP鎖とはブロック状に連結される。

R¹⁰としては、直鎖状または分岐状のものが好ましい。

u₁は、10～30の整数が好ましい。

u₂は、0～10の整数が好ましい。

[0082] 化合物 (s¹¹) としては、下記の化合物が挙げられる。ただし、POE鎖とPOP鎖とはブロック状に連結される。



。

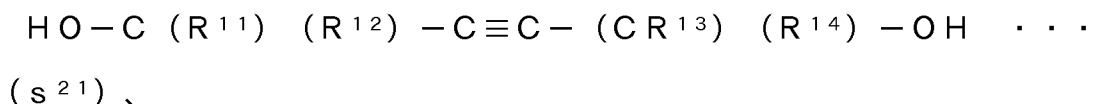
[0083] 界面活性剤 s² :

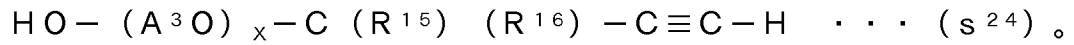
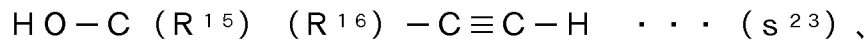
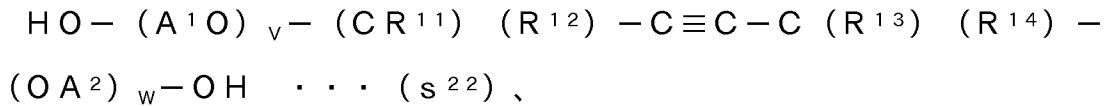
界面活性剤 s²は、分子中に1個以上の炭素-炭素三重結合および1個以上の水酸基を有する化合物からなるノニオン性界面活性剤である。

界面活性剤 s²としては、分子中に1個の炭素-炭素三重結合、および1個または2個の水酸基を有する化合物からなるノニオン性界面活性剤が好ましい。

界面活性剤 s²は、分子中にPOA鎖を有してもよい。POA鎖としては、POE鎖、POP鎖、POE鎖とPOP鎖とがランダム状に連結された鎖、またはPOE鎖とPOP鎖とがブロック状に連結された鎖が挙げられる。

[0084] 界面活性剤 s²としては、化合物 (s²¹) ~ (s²⁴) が好ましい。





[0085] $\text{A}^1 \sim \text{A}^3$ は、それぞれアルキレン基である。

v および w は、それぞれ0以上の整数であり、 $(v+w)$ は、1以上の整数である。

x は、1以上の整数である。

v 、 w 、 x が、それぞれ2以上である場合、 $\text{A}^1 \sim \text{A}^3$ は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

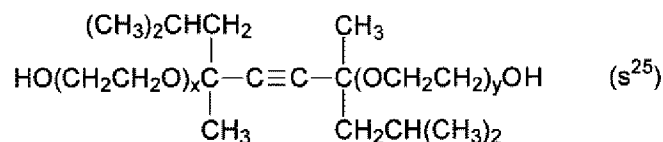
POA鎖としては、POE鎖、POP鎖、またはPOE鎖とPOP鎖とを含む鎖が好ましい。POA鎖の繰り返し単位の数は、1～50が好ましい。

[0086] $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{16}$ は、それぞれ水素原子またはアルキル基である。

アルキル基としては、炭素数が1～12のアルキル基が好ましく、炭素数が1～4のアルキル基がより好ましい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基等が挙げられる。

[0087] 化合物 (s^{22}) としては、化合物 (s^{25}) が好ましい。

[0088] [化1]



[0089] ただし、 y および z は、それぞれ0～100の整数である。

化合物 (s^{25}) は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

化合物 (s^{25}) としては、 x および y が0である化合物、 y と z との和が平均1～4である化合物、または y と z との和が平均10～30である化合

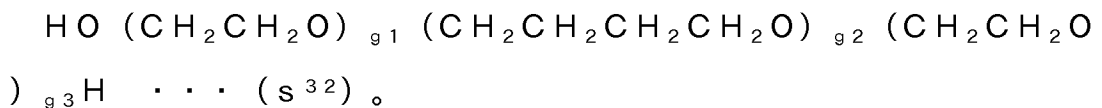
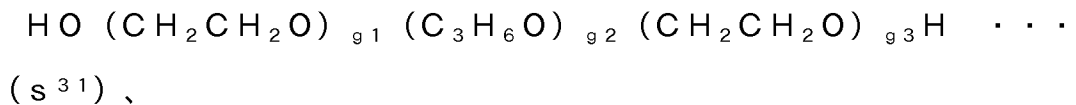
物が好ましい。

[0090] 界面活性剤 s^3 :

界面活性剤 s^3 は、POE鎖と、炭素数が3以上のオキシアルキレンが2個以上連続して連なったPOA鎖とが連結し、かつ両末端が水酸基である化合物からなるノニオン性界面活性剤である。

該POA鎖としては、ポリオキシブテン（以下、POBと記す。）および／またはPOP鎖が好ましい。

[0091] 界面活性剤 s^3 としては、化合物 (s^{31}) または化合物 (s^{32}) が好ましい。



[0092] g_1 は、0～200の整数である。

g_2 は、2～100の整数である。

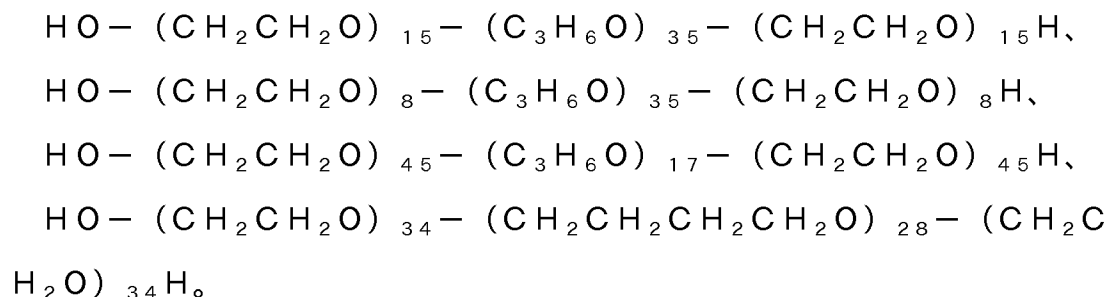
g_3 は、0～200の整数である。

g_1 が0の場合、 g_3 は、2以上の整数である。 g_3 が0の場合、 g_1 は、2以上の整数である。

$-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}-$ は、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ であってもよく、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ であってもよく、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ と $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ とが混在したものであってもよい。

POA鎖は、ブロック状である。

[0093] 界面活性剤 s^3 としては、下記の化合物が挙げられる。



[0094] 界面活性剤 s^4 :

界面活性剤 s^4 は、分子中にアミノオキシド部分を有するノニオン性界面活性剤である。

界面活性剤 s^4 としては、化合物 (s^{41}) が好ましい。

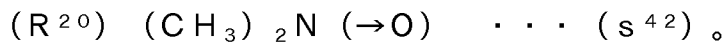


[0095] $R^{17} \sim R^{19}$ は、それぞれ 1 価炭化水素基である。

本発明においては、アミノオキシド ($N \rightarrow O$) を有する界面活性剤をノニオン性界面活性剤として扱う。

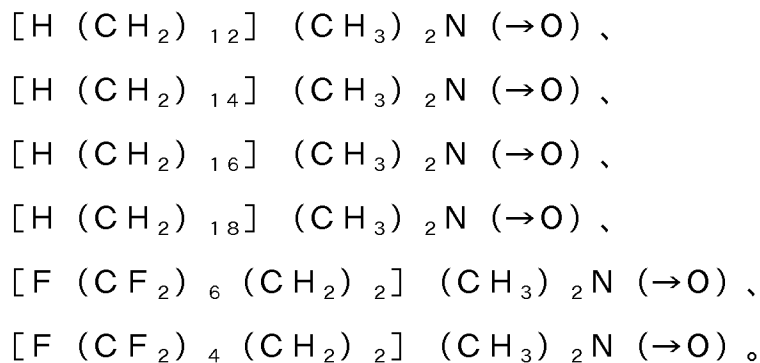
化合物 (s^{41}) は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0096] 化合物 (s^{41}) としては、共重合体 (A) の分散安定性の点から、化合物 (s^{42}) が好ましい。



[0097] R^{20} は、炭素数が 6 ~ 22 のアルキル基、炭素数が 6 ~ 22 のアルケニル基、炭素数が 6 ~ 22 のアルキル基が結合したフェニル基、炭素数が 6 ~ 22 のアルケニル基が結合したフェニル基、または炭素数が 6 ~ 13 のポリフルオロアルキル基である。 R^{20} としては、炭素数が 8 ~ 22 のアルキル基、または炭素数が 8 ~ 22 のアルケニル基、または炭素数が 4 ~ 9 のポリフルオロアルキル基が好ましい。

[0098] 化合物 (s^{42}) としては、下記の化合物が挙げられる。



[0099] 界面活性剤 s^5 :

界面活性剤 s^5 は、ポリオキシエチレンモノ (置換フェニル) エーテルの縮

合物またはポリオキシエチレンモノ（置換フェニル）エーテルからなるノニオン性界面活性剤である。

置換フェニル基としては、1価炭化水素基で置換されたフェニル基が好ましく、アルキル基、アルケニル基またはスチリル基で置換されたフェニル基がより好ましい。

[0100] 界面活性剤 s⁵としては、ポリオキシエチレンモノ（アルキルフェニル）エーテルの縮合物、ポリオキシエチレンモノ（アルケニルフェニル）エーテルの縮合物、ポリオキシエチレンモノ（アルキルフェニル）エーテル、ポリオキシエチレンモノ（アルケニルフェニル）エーテル、またはポリオキシエチレンモノ〔（アルキル）（スチリル）フェニル〕エーテルが好ましい。

[0101] ポリオキシエチレンモノ（置換フェニル）エーテルの縮合物またはポリオキシエチレンモノ（置換フェニル）エーテルとしては、ポリオキシエチレンモノ（ノニルフェニル）エーテルのホルムアルデヒド縮合物、ポリオキシエチレンモノ（ノニルフェニル）エーテル、ポリオキシエチレンモノ（オクチルフェニル）エーテル、ポリオキシエチレンモノ（オレイルフェニル）エーテル、ポリオキシエチレンモノ〔（ノニル）（スチリル）フェニル〕エーテル、ポリオキシエチレンモノ〔（オレイル）（スチリル）フェニル〕エーテル等が挙げられる。

[0102] 界面活性剤 s⁶ :

界面活性剤 s⁶は、ポリオール脂肪酸エステルからなるノニオン性界面活性剤である。

ポリオールとは、グリセリン、ソルビタン、ソルビット、ポリグリセリン、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレングリセリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンエーテル、ポリオキシエチレンソルビットエーテルを表わす。

[0103] 界面活性剤 s⁶としては、ステアリン酸とポリエチレングリコールとの1 : 1（モル比）エステル、ソルビットとポリエチレングリコールとのエーテルとオレイン酸との1 : 4（モル比）エステル、ポリオキシエチレングリコー

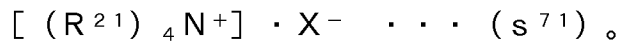
ルとソルビタンとのエーテルとステアリン酸との1 : 1 (モル比) エステル、ポリエチレングリコールとソルビタンとのエーテルとオレイン酸との1 : 1 (モル比) エステル、ドデカン酸とソルビタンとの1 : 1 (モル比) エステル、オレイン酸とデカグリセリンとの1 : 1または2 : 1 (モル比) エステル、ステアリン酸とデカグリセリンとの1 : 1または2 : 1 (モル比) エステルが挙げられる。

[0104] 界面活性剤 s^7 :

界面活性剤がカチオン性界面活性剤を含む場合、該カチオン性界面活性剤としては、界面活性剤 s^7 が好ましい。

界面活性剤 s^7 は、置換アンモニウム塩形のカチオン性界面活性剤である。

[0105] 界面活性剤 s^7 としては、窒素原子に結合する水素原子の1個以上が、アルキル基、アルケニル基または末端が水酸基であるPOA鎖で置換されたアンモニウム塩が好ましく、化合物 (s^{71}) がより好ましい。



[0106] R^{21} は、水素原子、炭素数が1~22のアルキル基、炭素数が2~22のアルケニル基、炭素数が1~9のポリフルオロアルキル基、または末端が水酸基であるPOA鎖である。4つの R^{21} は、同一であってもよく、異なってもよいが、4つの R^{21} は同時に水素原子ではない。

R^{21} としては、炭素数が6~22の長鎖アルキル基、炭素数が6~22の長鎖アルケニル基、または炭素数が1~9のフルオロアルキル基が好ましい。

R^{21} が長鎖アルキル基以外のアルキル基の場合、 R^{21} としては、メチル基またはエチル基が好ましい。

R^{21} が、末端が水酸基であるPOA鎖の場合、POA鎖としては、POE鎖が好ましい。

[0107] X^- は、対イオンである。

X^- としては、塩素イオン、エチル硫酸イオン、または酢酸イオンが好ましい。

[0108] 化合物 (s⁷¹) としては、モノステアリルトリメチルアンモニウムクロリド、モノステアリルジメチルモノエチルアンモニウムエチル硫酸塩、モノ (ステアリル) モノメチルジ (ポリエチレングリコール) アンモニウムクロリド、モノフルオロヘキシルトリメチルアンモニウムクロリド、ジ (牛脂アルキル) ジメチルアンモニウムクロリド、ジメチルモノココナッツアミン酢酸塩等が挙げられる。

[0109] 界面活性剤 s⁸ :

界面活性剤が両性界面活性剤を含む場合、該両性界面活性剤としては、界面活性剤 s⁸ が好ましい。

界面活性剤 s⁸ は、アラニン類、イミダゾリニウムベタイン類、アミドベタイン類または酢酸ベタインである。

[0110] 疎水基としては、炭素数が 6 ~ 22 の長鎖アルキル基、炭素数が 6 ~ 22 の長鎖アルケニル基、または炭素数が 1 ~ 9 のポリフルオロアルキル基が好ましい。

界面活性剤 s⁸ としては、ドデシルベタイン、ステアリルベタイン、ドデシ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、ドデシルジメチルアミノ酢酸ベタイン、脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン等が挙げられる。

具体例としては、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン水溶液 (日光ケミカルズ製 NIKKOL AM-301)、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン水溶液 (日光ケミカルズ製、NIKKOL AM-3130N)、N-ヤシ油脂肪酸アシル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルエチレンジアミンナトリウム水溶液 (日光ケミカルズ NIKKOL AM-101) 等が挙げられる。

[0111] 界面活性剤 s⁹ :

界面活性剤 s⁹ は、親水性単量体と炭化水素系疎水性単量体および/またはフッ素系疎水性単量体との、ブロック共重合体、ランダム共重合体、または親水性共重合体の疎水性変性物からなる高分子界面活性剤である。

[0112] 界面活性剤 s^9 としては、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレートと長鎖アルキルアクリレートとのブロックまたはランダム共重合体、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレートとフルオロ（メタ）アクリレートとのブロックまたはランダム共重合体、酢酸ビニルと長鎖アルキルビニルエーテルとのブロックまたはランダム共重合体、酢酸ビニルと長鎖アルキルビニルエステルとのブロックまたはランダム共重合体、スチレンと無水マレイン酸との重合体、ポリビニルアルコールとステアリン酸との縮合物、ポリビニルアルコールとステアリルメルカプタンとの縮合物、ポリアリルアミンとステアリン酸との縮合物、ポリエチレンイミンとステアリルアルコールとの縮合物、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース等が挙げられる。

[0113] 界面活性剤 s^9 の市販品としては、クラレ社のMPポリマー（商品番号：MP-103、MP-203）、エルフアトケム社のSMAレジン、信越化学社のメトローズ、日本触媒社のエポミンRP、セイミケミカル社のサーフロン（商品番号：S-381、S-393）等が挙げられる。

[0114] 界面活性剤 s^9 としては、媒体が有機溶媒の場合または有機溶媒の混合比率が多い場合、界面活性剤 s^{91} が好ましい。

界面活性剤 s^{91} ：親油性単量体とフッ素系単量体とのブロック共重合体またはランダム共重合体（そのポリフルオロアルキル変性体）からなる高分子界面活性剤。

[0115] 界面活性剤 s^{91} としては、アルキルアクリレートとフルオロ（メタ）アクリレートとの共重合体、アルキルビニルエーテルとフルオロアルキルビニルエーテルとの共重合体等が挙げられる。

界面活性剤 s^{91} の市販品としては、セイミケミカル社のサーフロン（商品番号：S-383、SC-100シリーズ）が挙げられる。

[0116] 界面活性剤の組み合わせとしては、基材との密着性、得られた乳化液の安定性の点から、界面活性剤 s^1 と界面活性剤 s^2 の組み合わせ、界面活性剤 s^1 と界面活性剤 s^3 の組み合わせ、界面活性剤 s^1 と界面活性剤 s^2 と界面活性剤

s^3 の組み合わせ、界面活性剤 s^1 および／または界面活性剤 s^2 と界面活性剤 s^7 との組み合わせ、または界面活性剤 s^1 と界面活性剤 s^3 と界面活性剤 s^7 との組み合わせ、または界面活性剤 s^1 と界面活性剤 s^2 と界面活性剤 s^3 と界面活性剤 s^7 との組み合わせが好ましく、界面活性剤 s^7 が化合物 (s^{71}) である上記の組み合わせがより好ましい。添加剤との相溶性の点からは、界面活性剤 s^1 および／または界面活性剤 s^2 と界面活性剤 s^8 の組み合わせ、または界面活性剤 s^1 と界面活性剤 s^2 と界面活性剤 s^3 と界面活性剤 s^8 の組み合わせが好ましい。

[0117] 界面活性剤としては、物品（繊維製品等）への浸透性を付与する場合には、HLBが12以下の界面活性剤を併用することが好ましい。HLBとは、界面活性剤の水と油への親和性の程度を表す値であって、0から20の値をとる。値が小さいほど親油性を示し、値が大きいほど親水性を示す。この値の算出にはいくつかの手法が提唱されている。例えばグリフィン法では $20 \times$ 親水部分の式量の総和/分子量で定義される。

[0118] HLBが12以下の界面活性剤としては、下記のものが好ましい。

界面活性剤 s^1 : 化合物 (s^{11}) のうち、 $s+r$ が2~10（好ましくは3~8）の整数であり、 r が2~10（好ましくは3~8）の整数である化合物が好ましい。

界面活性剤 s^2 : 化合物 (s^{25}) のうち、 $x+y$ が4以下である化合物が好ましい。

界面活性剤 s^6 : ソルビタン脂肪酸エステルのうち、脂肪酸の炭素数が5~30である化合物が好ましい。具体例としては、ポリオキシエチレン2モル付加物オレイルエーテル（日光ケミカルズ社製、NIKKOL BO-2V、HLB=7.5）、ポリオキシエチレン7モル付加物オレイルエーテル（日光ケミカルズ社製、NIKKOL BO-7V、HLB=10.5）、ポリオキシエチレン5モル付加物ベヘニルエーテル（日光ケミカルズ社製、NIKKOL BB-5、HLB=10.5）、ポリオキシエチレン4モル付加物C12-15アルキルエーテル（日光ケミカルズ社製、NIKKOL

BD-4、HLB=10.5)、ポリオキシエチレン1モルポリオキシプロピレン4モル付加物セチルエーテル(日光ケミカルズ社製、NIKKOL PBC-31、HLB=9.5)、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオールエチレンオキサイド3.5モル付加物(日信化学工業社製、サーフィノール440、HLB=8)、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオールエチレンオキサイド1.3モル付加物(日信化学工業社製、サーフィノール420、HLB=4)、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール(日信化学工業社製、サーフィノール104、HLB=4)、ソルビタンパルミテート(日油社製、ノニオンPP-40R、HLB=6.7)等が挙げられる。

[0119] 界面活性剤の量は、共重合体(A)の100質量部に対して、1~10質量部が好ましく、1~9質量部がより好ましく、1~7質量部が特に好ましい。

[0120] (添加剤)

添加剤としては、浸透剤、消泡剤、吸水剤、帯電防止剤、制電性重合体、防皺剤、風合い調整剤、水溶性高分子(ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等)、熱硬化剤(メラミン樹脂、ウレタン樹脂、トリアジン環含有化合物、イソシアネート系化合物等)、エポキシ硬化剤(イソフタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバチン酸ジヒドラジド、ドデカン二酸ジヒドラジド、1,6-ヘキサメチレンビス(N,N-ジメチルセミカルバジド)、1,1,1',1'-テトラメチル-4,4'-(メチレンジ-パラフェニレン)ジセミカルバジド、スピログリコール等)、熱硬化触媒、架橋触媒(有機酸類、塩化アンモニウム等)、合成樹脂、繊維安定剤、無機微粒子等が挙げられる。

[0121] また、本発明の撥水撥油剤組成物は、必要に応じて、共重合体(A)以外の、撥水性およびまたは撥油性を発現できる共重合体(たとえば、市販の撥水剤、市販の撥油剤、市販の撥水撥油剤、市販のSR剤等)、フッ素原子を有しない撥水性化合物等を含んでいてもよい。フッ素原子を有しない撥水性

化合物としては、パラフィン系化合物、脂肪族アמיד系化合物、アルキルエチレン尿素化合物、シリコン系化合物等が挙げられる。

[0122] (撥水撥油剤組成物の製造方法)

本発明の撥水撥油剤組成物は、たとえば、下記の方法 (α) または (β) で製造される。

(α) 界面活性剤および重合開始剤の存在下、水性媒体中で前記単量体成分を重合して共重合体 (A) の分散液またはエマルションを製造した後、これに造膜助剤 (x) および造膜助剤 (y) から選ばれる少なくとも1種の造膜助剤を配合する方法。造膜助剤の配合と同様に、製造された分散液やエマルションに、必要に応じて、水などの媒体、界面活性剤、添加剤等を配合することができる。

(β) 界面活性剤および重合開始剤の存在下、造膜助剤 (x) および造膜助剤 (y) から選ばれる少なくとも1種の造膜助剤を含む水性媒体中で、前記単量体成分を重合して共重合体 (A) の分散液またはエマルションを製造する方法。製造された分散液やエマルションに、必要に応じて、水などの媒体、界面活性剤、添加剤等を配合することができる。また、製造された分散液やエマルションに、さらに造膜助剤 (x) および造膜助剤 (y) から選ばれる少なくとも1種の造膜助剤を配合することもできる。

なお、これらの方法において、重合により得られた分散液やエマルションに造膜助剤や水などの媒体を配合することを以下希釈ともいう。

[0123] 重合法としては、分散重合法、乳化重合法、懸濁重合法等が挙げられ、乳化重合が好ましい。また、重合法は、それぞれ一括重合であってもよく、多段重合であってもよい。

重合法としては、界面活性剤および重合開始剤の存在下、水および必要に応じて他の媒体を含む水性媒体中にて、単量体成分を乳化重合して共重合体 (A) のエマルションを得る方法が好ましい。

[0124] 共重合体 (A) の収率が向上する点から、乳化重合の前に、単量体、界面活性剤および水性媒体からなる混合物を前乳化することが好ましい。たとえ

ば、単量体、界面活性剤および水性媒体からなる混合物を、超音波攪拌装置、ホモミキサーまたは高圧乳化機で混合分散する。

[0125] 重合開始剤としては、熱重合開始剤、光重合開始剤、放射線重合開始剤、ラジカル重合開始剤、イオン性重合開始剤等が挙げられ、水溶性または油溶性のラジカル重合開始剤が好ましい。

[0126] ラジカル重合開始剤としては、アゾ系重合開始剤、過酸化物系重合開始剤、レドックス系開始剤等の汎用の開始剤が、重合温度に応じて用いられる。ラジカル重合開始剤としては、アゾ系化合物が特に好ましく、水系媒体中で重合を行う場合、アゾ系化合物の塩がより好ましい。アゾ系化合物およびアゾ系化合物の塩としては、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミド)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二硫酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]酢酸塩、2, 2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)2-メチルプロピオンアミジン]水和物、2, 2'-アゾビス(1-イミノ-1-ピロリジノ-2-メチルプロパン)二塩酸塩が挙げられる。重合温度は20~150℃が好ましい。

重合開始剤の添加量は、単量体成分の100質量部に対して、0.1~5質量部が好ましく、0.1~3質量部がより好ましい。

[0127] 単量体成分の重合の際には、分子量調整剤を用いてもよい。分子量調整剤としては、芳香族系化合物、メルカプトアルコール類またはメルカプタン類が好ましく、アルキルメルカプタン類が特に好ましい。分子量調整剤としては、メルカプトエタノール、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、ステアリルメルカプタン、チオグリセロール、 α -メチルスチレンダイマ ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)$)

$_2Ph$ 、 Ph はフェニル基である。)、ジエチレングリコールビス(3-メルカプトブチレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、2,4,6-トリメルカプトトリアジン、1,3,5-トリス(3-メルカプトブチルオキシエチル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオン等の多官能メルカプト化合物等が挙げられる。

分子量調整剤の添加量は、単量体成分の100質量部に対して、0~5質量部が好ましく、0~2質量部がより好ましい。

[0128] 単量体(a)~(e)の割合は、これら単量体がほぼ100%で共重合することから、前記単量体(a)~(e)に基づく構成単位の割合と同様に用いることができ、好ましい態様も同様である。

[0129] 方法(α)において、単量体成分を重合させる際の水性媒体は前記造膜助剤を含有せず、水からなるか、場合によっては水以外の媒体と水との混合物からなる。重合により得られた分散液やエマルジョンに前記造膜助剤を配合することによって、その配合後の分散液やエマルジョンにおける水性媒体は水性媒体(B)となる。造膜助剤の配合と同様に、重合により得られた分散液やエマルジョンに水や他の媒体を配合して希釈することもできる。また、重合により得られた分散液やエマルジョンに、必要に応じて、前記界面活性剤や添加剤を配合することもできる。配合する界面活性剤としては、重合の際に水性媒体に添加した界面活性剤と同種の界面活性剤であっても、異なる界面活性剤であってもよい。添加剤の一部または全部は、重合の際に使用する水性媒体に添加することもできる。

[0130] 方法(β)においては、単量体成分を重合させる際に使用する水性媒体は前記造膜助剤を含有し、重合により得られた分散液やエマルジョンにおける水性媒体は水性媒体(B)である。方法(β)においては、重合により得られた分散液やエマルジョンにさらに前記造膜助剤、水、その他の媒体を、必要に応じて配合して希釈することもできる。さらに、重合により得られた分散液やエマルジョンに、必要に応じて、前記界面活性剤や添加剤を配合する

こともできる。配合する界面活性剤としては、重合の際に使用する水性媒体に添加した界面活性剤と同種の界面活性剤であっても、異なる界面活性剤であってもよい。添加剤の一部または全部は、重合の際に使用する水性媒体に添加することもできる。

[0131] 方法 (α) および方法 (β) のいずれにおいても、重合法は乳化重合であることが好ましく、乳化重合により共重合体 (A) の微粒子が前記水性媒体中に安定的に分散したエマルションが得られる。このエマルションは、水、造膜助剤、その他の媒体等をそれに配合しても、分散安定性が良好である。

本発明の撥水撥油剤組成物は、方法 (α) で製造されたエマルションであることが好ましい。特に、方法 (α) により、比較的多量の造膜助剤を有する、分散安定性が良好な撥水撥油剤組成物を容易に得ることができる。また、方法 (α) は方法 (β) よりも物品の種類、物品への処理条件に応じて簡便に造膜助剤の割合を調整することができる。さらに、撥水撥油剤組成物における水性媒体の組成の調整も容易である。たとえば、方法 (α) では、布等の物品の種類や処理条件 (浴温度、風乾温度等) などに応じて造膜助剤の最適量を容易に設定できる。

[0132] エマルションの固形分濃度は、乳化重合直後 (すなわち、希釈する前) は、エマルション (100質量%) のうち、20~40質量%が好ましい。なお、該固形分濃度は、共重合体 (A) の他、界面活性剤も含む濃度である。エマルションにおける共重合体 (A) の割合は、乳化重合直後は、18~40質量%が好ましい。

[0133] 本発明の撥水撥油剤組成物の固形分濃度は、物品の処理時は、撥水撥油剤組成物 (100質量%) のうち、0.2~5質量%が好ましい。このため、通常は、乳化重合で製造されたエマルションを水、造膜助剤、その他の媒体の1つ以上で希釈し、希釈されたエマルションを物品の処理に使用する。

エマルションまたは撥水撥油剤組成物の固形分濃度は、加熱前のエマルションまたは撥水撥油剤組成物の質量と、120℃の対流式乾燥機にて4時間乾燥した後の質量とから計算される。

[0134] (作用効果)

以上説明した本発明の撥水撥油剤組成物にあっては、共重合体(A)を含み、かつ水と、造膜助剤(x)および造膜助剤(y)から選ばれる少なくとも1種の造膜助剤を含む水性媒体(B)とを必須成分とするため、物品の表面に十分な風乾後撥水撥油性を付与できる。

[0135] また、本発明の撥水撥油剤組成物にあっては、共重合体(A)が、炭素数が7以上のR^F基を有する単量体に基づく構成単位を有しないため、環境への影響が指摘されている、ペルフルオロオクタン酸(PFOA)やペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)およびその前駆体、類縁体の含有量(固形分濃度20質量%とした場合の含有量)を国際公開第2009/081822号に記載の方法によるLC-MS/MSの分析値として検出限界以下にすることができる。

[0136] <物品>

本発明の物品は、本発明の撥水撥油剤組成物によって表面が処理されたものであり、共重合体(A)の被膜を表面に有する物品である。

処理される物品としては、繊維(天然繊維、合成繊維、混紡繊維等)、各種繊維製品、不織布、樹脂、紙、皮革、金属、石、コンクリート、石膏、ガラス等が挙げられる。

処理方法としては、たとえば、公知の塗工方法によって物品に撥水撥油剤組成物を含む塗布液を塗布した後、乾燥する方法、または物品を、撥水撥油剤組成物を含む塗布液に浸漬した後、乾燥する方法が挙げられる。

[0137] 本発明の撥水撥油剤組成物による処理の後に、さらに、帯電防止加工、柔軟加工、抗菌加工、消臭加工、防水加工等を行ってもよい。

防水加工としては、防水膜を付与する加工が挙げられる。防水膜としては、ウレタン樹脂やアクリル樹脂から得られる多孔質膜、ウレタン樹脂やアクリル樹脂から得られる無孔質膜、ポリテトラフルオロエチレン膜、またはこれらを組み合わせた透湿防水膜が挙げられる。

[0138] 本発明の撥水撥油剤組成物を用いて物品を処理すると、物品表面に共重合

体（A）の被膜が形成され、物品に撥水撥油性を付与できる。また、形成された被膜の物品表面への接着性に優れ、低温でのキュアリングでも撥水撥油性を付与できる。また、摩擦や洗濯による性能の低下が少なく、初期の性能を安定して維持できる。また、紙へ処理した場合は、低温の乾燥条件でも、優れたサイズ性、撥水撥油性を紙に付与できる。樹脂、ガラスまたは金属表面などに処理した場合には、物品への密着性が良好で造膜性に優れた撥水撥油性の被膜を形成できる。

実施例

[0139] 以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

例1～17は製造例であり、例18～20、33～35、40～43、52、53、57は実施例であり、例21～32、36～39、44～51、54～56、58～65は比較例である。

[0140] <試験布の評価>

（撥油性）

試験布について、AATCC-TM118-1966の試験方法にしたがって撥油性を評価した。撥油性は、表1に示す等級で表した。等級に+（-）を記したものは、それぞれの性質がわずかに良い（悪い）ことを示す。

[0141] [表1]

撥油性No.	試験溶液	表面張力(25℃) [mN/m]
8	n-ヘプタン	20.0
7	n-オクタン	21.8
6	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	ヌジオール65部/ ヘキサデカン35部	29.6
1	ヌジオール	31.2
0	1におよばないもの	—

[0142] (撥水性)

試験布について、JIS L1092-1992のスプレー試験にしたがって撥水性を評価した。撥水性は、1～5の5段階の等級で表した。点数が大きいほど撥水性が良好であることを示す。等級に+(-)を記したものは、当該等級の標準的なものと比べてそれぞれの性質がわずかに良い(悪い)ことを示す。

[0143] (動的撥水性)

試験布について、JIS L1092(C)法に記載の方法(ブンデスマン試験)にしたがって、降雨量を80cc/分、降雨水温を20℃、降雨時間10分とする条件で降雨させ、撥水性を評価した。撥水性は、1～5の5段階の等級で表した。点数が大きいほど撥水性が良好であることを示す。等級に+(-)を記したものは、それぞれの性質がわずかに良い(悪い)ことを示す。

[0144] <略号>

(単量体(a))



[0145] (単量体(b))

VdCl : 塩化ビニリデン (Tg : -18℃)。

[0146] (単量体(c))

VCl : 塩化ビニル (Tg : 82℃)、

VA : ベヘニルアクリレート (Tg : 66℃)、

StA : ステアリルアクリレート (Tg : 47℃)、

StMA : ステアリルメタクリレート (Tg : 35℃)、

CetMA : セチルメタクリレート (Tg : 23.5℃)、

CyhMA : シクロヘキシルメタクリレート (Tg : 66℃)、

n-BuMA : n-ブチルメタクリレート (Tg : 20℃)、

IB-X : イソボルニルメタクリレート (Tg : 180℃)。

[0147] (単量体(d))

H E A : 2-ヒドロキシエチルアクリレート。

[0148] (単量体 (e))

C m F A : F (C F ₂)_m C H₂ C H₂ O C (O) C H = C H₂ (m が 6 ~ 1 6 の混合物であり、 m が 8 以上のものが 9 9 質量%以上であり、 m の平均値は 9 である。) 、

L a A : ラウリルアクリレート (T g : 1 5 ° C) 、

E t A : エチルアクリレート (T g : - 2 2 ° C) 。

[0149] (界面活性剤)

E - 4 3 0 : ポリオキシエチレンオレイルエーテル (花王社製、エマルゲン E 4 3 0) 、

S F N - 4 6 5 : 2 , 4 , 7 , 9-テトラメチル-5-デシン-4 , 7-ジオールエチレンオキシド付加物 (日信化学工業社製、サーフィノール 4 6 5) 、

P - 2 0 4 : エチレンオキシドプロピレンオキシド重合体 (日油社製、プロノン 2 0 4) 、

A q - 1 8 : ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド (ライオン社製、アーカード 1 8 - 6 3) 、

A q - C : ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド (ライオン社製、アーカード C - 5 0) 。

[0150] (分子量調整剤)

S t S H : ステアリルメルカプタン。

[0151] (重合開始剤)

V A - 0 6 1 A : 2 , 2'-アゾビス [2 - (2-イミダゾリン-2-イル)プロパン] (和光純薬社製、 V A - 0 6 1) の酢酸塩。

[0152] (水)

水 : 脱イオン水。

[0153] (造膜助剤 (x))

D M B u P A : 3-n-ブトキシ-N , N-ジメチルプロピオンアミド (

出光興産社製、エクアミドB100、沸点：252℃）。

[0154] (造膜助剤 (y))

TeEGDME：テトラエチレングリコールジメチルエーテル（沸点：275℃）。

[0155] (他の媒体 (他の造膜助剤))

DPG：ジプロピレングリコール（沸点：232℃）、

EGDMA：エチレングリコールジメチルエーテル（沸点：83℃）、

DEGDMA：ジエチレングリコールジメチルエーテル（沸点：162℃）、

TrPG：トリプロピレングリコール（沸点：232℃）、

DPGMMA：ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点：190℃）。

[0156] [例1]

ガラス製ビーカーに、C6FMAの178.0g、VAの12.8g、IB-Xの12.8g、HEAの1.28g、E-430の5.11g、SFN-465の2.55g、P-204の2.55g、Aq-18の2.55g、Aq-Cの1.28g、StSHの1.28g、DPGの76.6g、水の404.7gを入れ、65℃で40分間加温した後、ミキサー（SMT社製、HIGH-FLEX DISPERSER HG-92）を用いて予備乳化液を得た。

[0157] 得られた予備乳化液を、60℃を保ちながら、高圧乳化機（ゴーリン社製、LAB60）を用いて、乳化圧：40MPa、1passにて処理して乳化液を得た。得られた乳化液をステンレス製の反応容器に入れ、20℃以下に冷却し、VdClの48.5g、VA-061Aの1.28gを加えた。気相を窒素置換し、60℃で12時間の重合反応を行い、共重合体（A-1）のエマルションを得た。各単量体に基づく構成単位の割合を表2に示す。

[0158] [例2～17]

各単量体の仕込み量が、表2に示す各単量体に基づく構成単位の割合とな

るように変更した以外は、例1と同様にして共重合体のエマルションを得た。
各単量体に基づく構成単位の割合を表2に示す。

[0159] [表2]

例	共重合体	単量体に基づく構成単位の割合 [質量%]													
		(a) C6 FMA	(e) Cm FA	(b) VdCl	(c) VCl	(c) VA	(c) StA	(c) St MA	(c) Cet MA	(c) Cyh MA	(c) n-Bu MA	(e) LaA	(e) EtA	(c) IB-X	(d) HEA
1	A-1	70.5		19		5								5	0.5
2	A-2	70.5		19			5							5	0.5
3	A-3	70.5		12	7		5							5	0.5
4	A'-4		70.5		19		10								0.5
5	A'-5	20			19	60.5									0.5
6	A'-6	70.5			19		10								0.5
7	A'-7	70.5			19			10							0.5
8	A'-8	80		20											
9	A-9	70.5		20		9.5									
10	A-10	70.5		20										9.5	
11	A-11	78		20											2
12	A-12	70.5		19.5				10							
13	A-13	70.5		19.5					10						
14	A-14	70.5		19.5						10					
15	A-15	70.5		19.5							10				
16	A'-16	70.5		19.5								10			
17	A'-17	70.5		19.5									10		

[0160] [例18]

共重合体 (A-1) のエマルションを水で希釈し、DMBuPAを加えて、固形分濃度：0.6質量%、DMBuPA濃度：2.0%の撥水撥油剤組成物を得た。

撥水撥油剤組成物に極細ポリエステル・ウーリーおよび高密度ナイロン・タフタを浸漬した後、ウェットピックアップがそれぞれ63質量%、57質量%となるように絞った。これらを温度：23℃、湿度：50%にて24時間風乾したものを試験布とした。該試験布を評価した。結果を表3に示す。

[0161] [例19~24、32~35、40~43、48、49]

共重合体 (A-1) を表3に示すものに変更した以外は、例18と同様にして試験布を得た。試験布の評価結果を表3に示す。

[0162] [例25]

共重合体 (A-1) のエマルションを水で希釈し、固形分濃度：0.6質

量%の撥水撥油剤組成物を得た。

該撥水撥油剤組成物を用いた以外は、例18と同様にして試験布を得た。

試験布の評価結果を表3に示す。

[0163] [例26~31、36~39、44~47、50、51]

共重合体(A-1)を表3に示すものに変更した以外は、例25と同様にして試験布を得た。試験布の評価結果を表3に示す。

[0164] [表3]

例	共重合体	固形分	DMBuPA	極細ポリエステル・ウーリー			高密度ナイロン・タタ		
		[質量%]	[質量%]	撥油性	撥水性	動的撥水	撥油性	撥水性	動的撥水
18	A-1	0.6	2.0	5	5	5	5	5	4+
19	A-2	0.6	2.0	5	5	5	5	5	4+
20	A-3	0.6	2.0	5	5	5	5	5	4+
21	A'-4	0.6	2.0	0	2	1	0	2+	1
22	A'-5	0.6	2.0	0	0	1	0	0	1
23	A'-6	0.6	2.0	2	4+	1+	1	4	2
24	A'-7	0.6	2.0	6	4+	2+	5	4	2
25	A-1	0.6	0	1-	2+	1	1-	3	1
26	A-2	0.6	0	1-	2	1	1-	2+	1
27	A-3	0.6	0	1	2+	1	1	3	1
28	A'-4	0.6	0	0	0	1	0	0	1
29	A'-5	0.6	0	0	0	1	0	0	1
30	A'-6	0.6	0	0	2+	1	0	2+	1
31	A'-7	0.6	0	2-	2	1	2-	2	1
32	A'-8	0.6	2.0	3-	5-	2-	2-	3+	1+
33	A-9	0.6	2.0	6-	5	5	5-	5	4
34	A-10	0.6	2.0	5-	5	5	4	5	4
35	A-11	0.6	2.0	5	5	5	4	5	4
36	A'-8	0.6	0	1	2	1	1	2+	1
37	A-9	0.6	0	1-	2+	1	1-	3-	1
38	A-10	0.6	0	0	2	1	0	2	1
39	A-11	0.6	0	0	2+	1	0	2	1
40	A-12	0.6	2.0	6-	5	5	5	5	4
41	A-13	0.6	2.0	6-	5	5	5	5	4
42	A-14	0.6	2.0	5-	5	5	5-	5	4
43	A-15	0.6	2.0	5	5	5	5	5	3+
44	A-12	0.6	0	2-	3	1	2-	4	1
45	A-13	0.6	0	2-	3	1	2-	4	1
46	A-14	0.6	0	0	2	1	0	2+	1
47	A-15	0.6	0	2-	2+	1	2-	3+	1
48	A'-16	0.6	2.0	6-	5	5	6-	5-	2
49	A'-17	0.6	2.0	6-	5	4+	6-	5-	2+
50	A'-16	0.6	0	3-	90-	1	2-	4	1
51	A'-17	0.6	0	2-	80+	1	2-	3+	1

[0165] [例 5 2、5 3]

DMBuPA濃度を表 4 に示す濃度に変更した以外は、例 1 8 と同様に
して試験布を得た。試験布の評価結果を表 4 に示す。

[0166] [例 5 4～5 6]

DMBuPA濃度を表 4 に示す濃度に変更した以外は、例 2 3 と同様に
して試験布を得た。試験布の評価結果を表 4 に示す。

[0167] [表4]

例	共重合体	固形分	DMBuPA	極細ポリエステル・ウーリー			高密度ナイロン・タフ		
		[質量%]	[質量%]	撥油性	撥水性	動的撥水	撥油性	撥水性	動的撥水
25	A-1	0.6	0	1-	2+	1	1-	3	1
52	A-1	0.6	1.0	5-	5	4+	3-	5-	3+
18	A-1	0.6	2.0	5	5	5	5	5	4+
53	A-1	0.6	4.0	5	5	5	5	5	5-
30	A'-6	0.6	0	0	2+	1	0	2+	1
54	A'-6	0.6	1.0	2	4	1+	1	4	1+
23	A'-6	0.6	2.0	2	4+	1+	1	4	2
55	A'-6	0.6	4.0	4	5	3	4-	5-	2
56	A'-6	0.6	8.0	5-	5	3+	4	5-	3

[0168] [例 5 7～5 9]

DMBuPAを表 5 に示す造膜助剤に変更した以外は、例 1 8 と同様に
して試験布を得た。試験布の評価結果を表 5 に示す。

[0169] [例 6 0～6 2]

DMBuPAを表 5 に示す造膜助剤に変更した以外は、例 2 3 と同様に
して試験布を得た。試験布の評価結果を表 5 に示す。

[0170]

[表5]

例	共重合体	固形分 質量[%]	造膜助剤 2.0 質量%	極細ポリエステル・ウーリー			高密度ナイロン・タタ		
				撥油性	撥水性	動的撥水	撥油性	撥水性	動的撥水
18	A-1	0.6	DMBuPA	5	5	5	5	5	4+
57	A-1	0.6	TeEGDME	5	5	5	5	5	4
58	A-1	0.6	EGDME	2-	3-	1	2-	3+	1
59	A-1	0.6	DEGDME	2-	3	2	2-	3+	1
23	A'-6	0.6	DMBuPA	2	4+	1+	1	4	2
60	A'-6	0.6	TeEGDME	3-	4	2	2	4	3-
61	A'-6	0.6	EGDME	2-	3-	1+	1-	2+	1
62	A'-6	0.6	DEGDME	2-	3+	2-	2-	3	1

[0171] [例 6 3 ~ 6 5]

DMBuPA を表 6 に示す造膜助剤に変更した以外は、例 1 8 と同様にして試験布を得た。試験布の評価結果を表 6 に示す。

[0172] [表6]

例	共重合体	固形分 質量[%]	造膜助剤 2.0 質量%	極細ポリエステル・ウーリー			高密度ナイロン・タタ		
				撥油性	撥水性	動的撥水	撥油性	撥水性	動的撥水
18	A-1	0.6	DMBuPA	5	5	5	5	5	4+
63	A-1	0.6	DPG	5-	4+	3	2-	4	1
64	A-1	0.6	TrPG	4	4	2+	2	4	1+
65	A-1	0.6	DPGMME	5	4+	3+	1-	4+	1

産業上の利用可能性

[0173] 本発明の撥水撥油剤組成物は、繊維製品（衣料物品（スポーツウェア、コート、ブルゾン、作業用衣料、ユニフォーム等）、かばん、産業資材等）、不織布、皮革製品、石材、コンクリート系建築材料等に撥水撥油性を付与する用途に有用である。また、着用性能劣化製品等の補修剤として有用である。また、濾過材料用コーティング剤、表面保護剤として有用である。さらに、ポリプロピレン、ナイロン等と混合して成形、繊維化することにより撥水撥油性を付与する用途にも有用である。

なお、2011年4月27日に出願された日本特許出願2011-099960号および2011年12月9日に出願された日本特許出願2011-

269960号の明細書、特許請求の範囲及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

[請求項1]

共重合体 (A) と水性媒体 (B) とを含み、

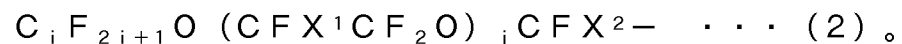
前記共重合体 (A) が、下記単量体 (a) に基づく構成単位と、下記単量体 (b) に基づく構成単位と、下記単量体 (c) に基づく構成単位および下記単量体 (d) に基づく構成単位から選ばれる少なくとも1種の構成単位と、を有し、

前記水性媒体 (B) が、水と、下記造膜助剤 (x) および下記造膜助剤 (y) から選ばれる少なくとも1種の造膜助剤を含む、撥水撥油剤組成物。

単量体 (a) : 下式 (1) で表される化合物。



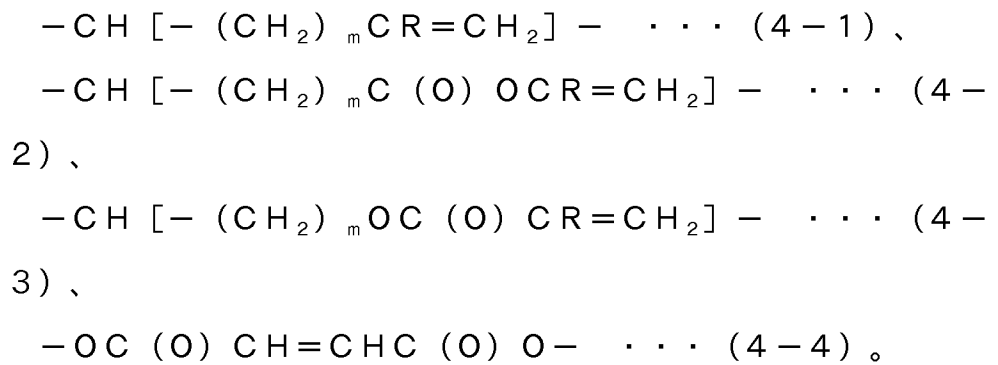
ただし、Zは、炭素数が1～6のポリフルオロアルキル基、または下式 (2) で表される基であり、Yは、フッ素原子を有しない2価有機基または単結合であり、nは、1または2であり、Xは、nが1の場合は、下式 (3-1) ～ (3-5) で表される基のいずれかであり、nが2の場合は、下式 (4-1) ～ (4-4) で表される基のいずれかである。



ただし、iは、1～6の整数であり、jは、0～10の整数であり、X¹およびX²は、それぞれフッ素原子またはトリフルオロメチル基である。



ただし、Rは、水素原子、メチル基またはハロゲン原子であり、φはフェニレン基である。



ただし、Rは、水素原子、メチル基またはハロゲン原子であり、mは0～4の整数である。

単量体 (b) : 塩化ビニリデン。

単量体 (c) : ポリフルオロアルキル基および架橋しうる官能基を有さず、単独重合体のガラス転移温度が20℃以上である単量体。

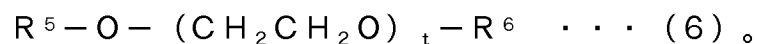
単量体 (d) : ポリフルオロアルキル基を有さず、架橋しうる官能基を有する単量体。

造膜助剤 (x) : 下式 (5) で表される化合物。



ただし、rは0～3の整数であり、sは0または1であり、R¹は炭素数が1～4のアルキル基であり、R²およびR³はそれぞれ独立に炭素数が1～3のアルキル基(ただし、エーテル性の酸素原子を含んでいてもよい。)であり、R⁴は水素原子またはメチル基である。

造膜助剤 (y) : 下式 (6) で表される化合物。



ただし、tは3または4であり、R⁵およびR⁶はそれぞれ独立に炭素数が1～4のアルキル基である。

[請求項2] 前記共重合体 (A) が、前記単量体 (a) に基づく構成単位と、前記単量体 (b) に基づく構成単位と、前記単量体 (c) に基づく構成単位と、前記単量体 (d) に基づく構成単位とを有する、請求項1に記載の撥水撥油剤組成物。

[請求項3] Zが炭素数4～6のペルフルオロアルキル基であり、Yが炭素数1

～4のアルキレン基であり、nが1であり、Xが基(3-3) [ただし、Rは水素原子またはメチル基] である、請求項1または2に記載の撥水撥油剤組成物。

[請求項4] 単量体(c)が、シクロアルキル基または炭素数16～25のアルキル基を有する、アクリレートもしくはメタクリレートである、請求項1～3のいずれか一項に記載の撥水撥油剤組成物。

[請求項5] 単量体(d)における架橋しうる官能基が水酸基、ブロックドイソシアネート基、アミノ基またはエポキシ基である、請求項1～4のいずれか一項に記載の撥水撥油剤組成物。

[請求項6] 前記造膜助剤(x)が、3-アルコキシ-N, N-ジアルキルプロピオンアミドである、請求項1～5のいずれか一項に記載の撥水撥油剤組成物。

[請求項7] 前記造膜助剤(y)が、トリエチレングリコールジメチルエーテルまたはテトラエチレングリコールジメチルエーテルである、請求項1～6のいずれか一項に記載の撥水撥油剤組成物。

[請求項8] 前記造膜助剤(x)および前記造膜助剤(y)の合計の割合が、前記水性媒体(B)(100質量%)のうち、0.1～20質量%である、請求項1～7のいずれか一項に記載の撥水撥油剤組成物。

[請求項9] 前記造膜助剤(x)および前記造膜助剤(y)の合計量が、前記共重合体(A)の100質量部に対して、10～4000質量部である、請求項1～8のいずれか一項に記載の撥水撥油剤組成物。

[請求項10] 撥水撥油剤組成物が、水性媒体中で前記単量体を乳化重合して得られるエマルジョンに前記造膜助剤(x)および前記造膜助剤(y)から選ばれる少なくとも1種を配合して得られるエマルジョンである、請求項1～9のいずれか一項に記載の撥水撥油剤組成物。

[請求項11] 界面活性剤および重合開始剤の存在下、水性媒体中で前記単量体を重合して共重合体(A)のエマルジョンを製造した後、得られたエマルジョンに造膜助剤(x)および造膜助剤(y)から選ばれる少なく

とも1種の造膜助剤を配合することを特徴とする請求項1～10のいずれか一項に記載の撥水撥油剤組成物の製造方法。

[請求項12] 界面活性剤および重合開始剤の存在下、造膜助剤(x)および造膜助剤(y)から選ばれる少なくとも1種の造膜助剤を含む水性媒体中で、前記単量体を重合して共重合体(A)のエマルションを製造することを特徴とする請求項1～10のいずれか一項に記載の撥水撥油剤組成物の製造方法。

[請求項13] 請求項1～10のいずれか一項に記載の撥水撥油剤組成物によって表面が処理された、前記共重合体(A)の被膜を表面に有する物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060625

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K3/18(2006.01)i, C08F220/22(2006.01)i, C08K5/06(2006.01)i, C08K5/20(2006.01)i, C08L33/16(2006.01)i

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, C08F220/22, C08K5/06, C08K5/20, C08L33/16

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
A	WO 2010/140668 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 09 December 2010 (09.12.2010), claims; paragraph [0118]; examples (Family: none)	1-13
A	WO 2010/123042 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 28 October 2010 (28.10.2010), claims; paragraph [0117]; examples & EP 2423292 A1 & KR 10-2011-0138249 A	1-13
A	WO 2006/075373 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 20 July 2006 (20.07.2006), claims; paragraphs [0001] to [0005]; examples & CN 101098851 A	1-13

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

"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
12 July, 2012 (12.07.12)

Date of mailing of the international search report
24 July, 2012 (24.07.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060625

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-250353 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 09 September 2004 (09.09.2004), claims; paragraphs [0001] to [0005]; examples (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09K3/18(2006.01)i, C08F220/22(2006.01)i, C08K5/06(2006.01)i, C08K5/20(2006.01)i, C08L33/16(2006.01)i

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))

Int.Cl. C09K3/18, C08F220/22, C08K5/06, C08K5/20, C08L33/16

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

日本国实用新案公報	1922-1996年
日本国公開实用新案公報	1971-2012年
日本国实用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録实用新案公報	1994-2012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
A	WO 2010/140668 A1 (旭硝子株式会社) 2010. 12. 09, 特許請求の範囲, 段落[0118], 実施例 (ファミリーなし)	1-13
A	WO 2010/123042 A1 (旭硝子株式会社) 2010. 10. 28, 特許請求の範囲, 段落[0117], 実施例 & EP 2423292 A1 & KR 10-2011-0138249 A	1-13
A	WO 2006/075373 A1 (出光興産株式会社) 2006. 07. 20, 特許請求の範囲, 段落[0001]-[0005], 実施例 & CN 101098851 A	1-13

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
 「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矛盾するものではなく、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

12. 07. 2012

国際調査報告の発送日

24. 07. 2012

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)	4 Z	3 5 5 3
坂井 哲也		
電話番号 03-3581-1101 内線 3480		

C (続き) . 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
A	JP 2004-250353 A (出光石油化学株式会社) 2004. 09. 09, 特許請求 の範囲, 段落[0001]-[0005], 実施例 (ファミリーなし)	1-13