

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6094585号  
(P6094585)

(45) 発行日 平成29年3月15日 (2017. 3. 15)

(24) 登録日 平成29年2月24日 (2017. 2. 24)

(51) Int. Cl.

F I

C09K 3/18 (2006.01)

C09K 3/18 I O 2

B32B 27/30 (2006.01)

B32B 27/30 D

D06M 15/277 (2006.01)

D06M 15/277

請求項の数 13 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2014-528151 (P2014-528151)  
 (86) (22) 出願日 平成25年7月29日 (2013. 7. 29)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2013/070512  
 (87) 国際公開番号 W02014/021277  
 (87) 国際公開日 平成26年2月6日 (2014. 2. 6)  
 審査請求日 平成28年2月18日 (2016. 2. 18)  
 (31) 優先権主張番号 特願2012-171133 (P2012-171133)  
 (32) 優先日 平成24年8月1日 (2012. 8. 1)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000000044  
 旭硝子株式会社  
 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号  
 (74) 代理人 100106909  
 弁理士 棚井 澄雄  
 (74) 代理人 100064908  
 弁理士 志賀 正武  
 (74) 代理人 100094400  
 弁理士 鈴木 三義  
 (74) 代理人 100106057  
 弁理士 柳井 則子  
 (72) 発明者 島田 三奈子  
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 撥水撥油剤組成物および物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記単量体 (a 1) に基づく単位を 60 ~ 95 質量% および下記単量体 (a 2) に基づく単位を 5 ~ 40 質量% 有する共重合体 (A) と、

下記単量体 (b 1) に基づく単位を 50 ~ 95 質量% および下記単量体 (b 2) に基づく単位を 5 ~ 50 質量% 有する共重合体 (B) と、

媒体 (C) とを含み、

前記共重合体 (A) および前記共重合体 (B) の合計 (100 質量%) のうち、前記共重合体 (A) の割合が、70 ~ 90 質量% であり、前記共重合体 (B) の割合が、10 ~ 30 質量% である、撥水撥油剤組成物。

単量体 (a 1) : 下式 (1) で表される化合物。

$$(Z - Y)_n X \cdots (1)$$

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。

$$C_i F_{2i+1} O (C F X^1 C F_2 O)_j C F X^2 \cdots (2)$$

ただし、i は、1 ~ 6 の整数であり、j は、0 ~ 10 の整数であり、X<sup>1</sup> および X<sup>2</sup> 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。

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

ただし、 $\text{R}^2$  は、水素原子、メチル基またはハロゲン原子であり、 $\text{R}$  はフェニレン基である。

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

ただし、 $\text{R}^3$  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 (a 2) : 塩化ビニリデン。

単量体 (b 1) : ハロゲン化オレフィン。

単量体 (b 2) : 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。

#### 【請求項 2】

前記 Z が炭素数 4 ~ 6 のペルフルオロアルキル基である、請求項 1 に記載の撥水撥油剤組成物。

#### 【請求項 3】

前記 Y が炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基であり、前記 n が 1 であり、かつ前記 X が式 (3 - 3) で表される基である、請求項 1 または 2 に記載の撥水撥油剤組成物。

#### 【請求項 4】

前記共重合体 (A) が、さらに下記単量体 (a 3) に基づく単位を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の撥水撥油剤組成物。

単量体 (a 3) : 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。

#### 【請求項 5】

前記単量体 (a 3) における架橋しうる官能基が、水酸基、ブロックダイソシアネート基、アミノ基、N - ヒドロキシメチルアミド基、エポキシ基またはカルボキシ基である、請求項 4 に記載の撥水撥油剤組成物。

#### 【請求項 6】

前記共重合体 (A) が、前記単量体 (a 1) に基づく単位を 65 ~ 89.9 質量%、前記単量体 (a 2) に基づく単位を 10 ~ 34.9 質量%および前記単量体 (a 3) に基づく単位を 0.1 ~ 2.5 質量%有する、請求項 4 または 5 に記載の撥水撥油剤組成物。

#### 【請求項 7】

前記単量体 (b 1) が、塩化ビニルである、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】

前記共重合体 (B) が、さらに前記単量体 (b 1) および前記単量体 (b 2) 以外の単量体である単量体 (b 3) に基づく単位を有する、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】

前記単量体 (b 3) が、前記単量体 (a 1) または炭素数 1 ~ 22 のアルキル基を有する単量体である、請求項 8 に記載の撥水撥油剤組成物。

#### 【請求項 10】

前記単量体 (b 3) に基づく単位の割合が、共重合体 (B) 中の全ての単量体に基づく単位 (100 質量%) のうち、2 ~ 40 質量%である、請求項 8 または 9 に記載の撥水撥油剤組成物。

10

20

30

40

50

## 【請求項 1 1】

多孔質基材を有する物品であって、前記多孔質基材は、少なくともその一面に請求項 1 ~ 1 0 のいずれか一項に記載の撥水撥油剤組成物によって処理された撥水撥油処理面を有し、一方の面に透湿防水膜を有する、物品。

## 【請求項 1 2】

前記多孔質基材が布帛である、請求項 1 1 に記載の物品。

## 【請求項 1 3】

請求項 1 ~ 1 0 のいずれか一項に記載の撥水撥油剤組成物によって多孔質基材の少なくとも一面を処理して撥水撥油処理面を形成し、次いで、前記多孔質基材の一方の面に、透湿防水膜の材料を含むコーティング液を塗布して透湿防水膜を形成する、撥水撥油処理面と透湿防水膜とを有する多孔質基材の製造方法。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0 0 0 1】

本発明は、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に関する。

## 【背景技術】

## 【0 0 0 2】

布帛などの基材の表面に撥水撥油性を付与する方法としては、炭素数が 8 以上のポリフルオロアルキル基（以下、ポリフルオロアルキル基を  $R^F$  基と記す。）を有する単量体に基づく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を用いて基材を処理する方法が知られている。

20

しかし、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単位を有しない共重合体を用いた撥水撥油剤組成物が要求されている。

## 【0 0 0 3】

このような共重合体を含む撥水撥油剤組成物としては、たとえば、下記（1）、（2）の撥水撥油剤組成物が提案されている。

30

（1）下記単量体（a）に基づく単位、下記単量体（b）に基づく単位および下記単量体（c）に基づく単位を有する共重合体と、媒体とを含み、単量体（b）に基づく単位と単量体（c）に基づく単位とのモル比（（b）/（c））が、1 以上である撥水撥油剤組成物（特許文献 1）。

単量体（a）：炭素数が 6 以下の  $R^F$  基を有する単量体。

単量体（b）：塩化ビニル。

単量体（c）： $R^F$  基を有さず、架橋しうる官能基を有するビニルエーテル。

## 【0 0 0 4】

（2）下記単量体（ ）に基づく単位、下記単量体（ ）に基づく単位および必要に応じて下記単量体（ ）に基づく単位を有し、質量平均分子量が 4 0 0 0 0 以上である共重合体と、媒体とを含む撥水撥油剤組成物（特許文献 2）。

40

単量体（ ）：炭素数が 6 以下の  $R^F$  基を有する単量体。

単量体（ ）：塩化ビニリデン。

単量体（ ）： $R^F$  基を有さず、架橋しうる官能基を有する単量体。

## 【0 0 0 5】

（1）、（2）の撥水撥油剤組成物によって表面が処理された布帛などからなる繊維製品は、洗濯後に強制的に加熱せずに乾燥した後の撥水性（以下、洗濯耐久性と記す。）が良好であるとされている。

## 【0 0 0 6】

50

ところで、撥水撥油剤組成物によって表面が処理された物品（スポーツウェア等の繊維製品）においては、身体からの発汗による水蒸気を放出する機能と雨の侵入を防ぐ機能を付与するため、裏面に透湿防水膜が設けられることがある（特許文献3）。該透湿防水膜を有する布帛の製造方法としては、ラミネート法やコーティング法がよく知られている。

ラミネート法は、多孔質ポリフルオロエチレン膜や微孔質ポリウレタン樹脂膜を撥水撥油剤組成物によって処理された布帛の裏面側に接着性成分等を介して貼合する方法である。コーティング法は、ポリウレタン樹脂やアクリル樹脂等を含むコーティング液を撥水撥油剤組成物によって処理された布帛の裏面側に塗布する方法である。該布帛では、貼合または塗布した樹脂膜が容易に剥がれないことが要求される。

さらに、コーティング液に含まれる媒体としては、塗布後乾燥によって樹脂膜を形成する乾式コーティングの場合、メチルエチルケトン、酢酸エチル、トルエン、イソプロピルアルコール等の揮発性の高い溶媒が用いられる。一方、水中で凝固せしめることによって樹脂膜を形成する湿式コーティング法の場合、N,N-ジメチルホルムアミド(以下、DMFと記す。)等の極性有機溶媒が用いられる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】国際公開第2010/047258号

【特許文献2】国際公開第2010/123042号

【特許文献3】特開平07-229070号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかし、(1)の撥水撥油剤組成物によって処理された布帛の裏面に透湿防水膜を形成するためにコーティング液を塗布すると、布帛の表面側にコーティング液が浸透し、布帛の表面側にも樹脂膜が形成されるため、物品の意匠性を損ねることがある。

一方、(2)の撥水撥油剤組成物によって表面が処理された布帛の裏面に透湿防水膜を形成するためにコーティング液を塗布すると、布帛の表面側へのコーティング液の浸透が抑えられる。しかし、(2)の撥水撥油剤組成物によって表面が処理された布帛と透湿防水膜との密着性が不十分であり、透湿防水膜が剥離しやすいという問題がある。

【0009】

本発明は、撥水撥油性および洗濯耐久性が良好であり、透湿防水膜を形成するためのコーティング液の浸透が抑えられ、かつ透湿防水膜の剥離が抑えられた物品を得ることができ、しかも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布帛などの多孔質基材の表面が処理された物品を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の撥水撥油剤組成物は、下記単量体(a1)に基づく単位を60~95質量%および下記単量体(a2)に基づく単位を5~40質量%有する共重合体(A)と、下記単量体(b1)に基づく単位を50~95質量%および下記単量体(b2)に基づく単位を5~50質量%有する共重合体(B)と、媒体(C)とを含み、

前記共重合体(A)および前記共重合体(B)の合計(100質量%)のうち、前記共重合体(A)の割合が、70~90質量%であり、前記共重合体(B)の割合が、10~30質量%であることを特徴とする。

単量体(a1): 下式(1)で表される化合物。

$(Z-Y)_n X \cdots (1)$

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

10

20

30

40

50

。

$$C_i F_{2i+1} O (CFX^1 CF_2 O)_j CFX^2 - \cdots (2)。$$

ただし、 $i$  は、1 ~ 6 の整数であり、 $j$  は、0 ~ 10 の整数であり、 $X^1$  および  $X^2$  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。

-  $CR^2 = CH_2 \cdots (3-1)$ 、

-  $C(O)OCR^2 = CH_2 \cdots (3-2)$ 、

-  $OC(O)CR^2 = CH_2 \cdots (3-3)$ 、

-  $OCH_2 - CR^2 = CH_2 \cdots (3-4)$ 、

-  $OCH = CH_2 \cdots (3-5)$ 。

ただし、 $R^2$  は、水素原子、メチル基またはハロゲン原子であり、 $-$  はフェニレン基である。 10

-  $CH[-(CH_2)_m CR^3 = CH_2] - \cdots (4-1)$ 、

-  $CH[-(CH_2)_m C(O)OCR^3 = CH_2] - \cdots (4-2)$ 、

-  $CH[-(CH_2)_m OC(O)CR^3 = CH_2] - \cdots (4-3)$ 、

-  $OC(O)CH = CHC(O)O - \cdots (4-4)$ 。

ただし、 $R^3$  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 (a 2) : 塩化ビニリデン。

単量体 (b 1) : ハロゲン化オレフィン。

単量体 (b 2) : ポリフルオロアルキル基を有せず、架橋しうる官能基を有する単量体 20

。

#### 【0011】

前記  $Z$  は炭素数 4 ~ 6 のペルフルオロアルキル基であることが好ましい。

前記  $Y$  は炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基であり、前記  $n$  は 1 であり、かつ前記  $X$  は式 (3-3) で表される基であることが好ましい。

また、前記共重合体 (A) は、さらに下記単量体 (a 3) に基づく単位を有することが好ましく、その単量体 (a 3) 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、N-ヒドロキシメチルアミド基、エポキシ基またはカルボキシ基であることが好ましい。

単量体 (a 3) : ポリフルオロアルキル基を有せず、架橋しうる官能基を有する単量体 30

。

前記共重合体 (A) は、前記単量体 (a 1) に基づく単位を 65 ~ 89.9 質量%、前記単量体 (a 2) に基づく単位を 10 ~ 34.9 質量%および前記単量体 (a 3) に基づく単位を 0.1 ~ 2.5 質量%有することが好ましい。

#### 【0012】

前記単量体 (b 1) は、塩化ビニルであることが好ましい。

前記共重合体 (B) は、さらに前記単量体 (b 1) および前記単量体 (b 2) 以外の単量体である単量体 (b 3) に基づく単位を有することが好ましく、その単量体 (b 3) は、前記単量体 (a 1) または炭素数 1 ~ 22 のアルキル基を有する単量体であることが好ましい。単量体 (b 3) に基づく単位の割合は、共重合体 (B) 中の全ての単量体に基づく単位 (100 質量%) のうち、2 ~ 40 質量%であることが好ましい。 40

#### 【0013】

本発明は、また、多孔質基材を有する物品であって、前記多孔質基材は、少なくともその一面に前記撥水撥油剤組成物によって処理された撥水撥油処理面を有し、一方の面に透湿防水膜を有することを特徴とする。前記多孔質基材は布帛であることが好ましい。

本発明は、さらに、撥水撥油処理面と透湿防水膜とを有する多孔質基材の製造方法であり、前記撥水撥油剤組成物によって多孔質基材の少なくとも一面を処理して撥水撥油処理面を形成し、次いで、前記多孔質基材の一方の面に、透湿防水膜の材料を含むコーティング液を塗布して透湿防水膜を形成することを特徴とする。

#### 【発明の効果】

## 【 0 0 1 4 】

本発明の撥水撥油剤組成物によれば、撥水撥油性および洗濯耐久性が良好であり、透湿防水膜を形成するためのコーティング液の浸透が抑えられ、かつ透湿防水膜の剥離が抑えられた、布帛等の多孔質基材を得ることができる。また、本発明の撥水撥油剤組成物は、環境負荷が低い。

本発明の上記処理を施された多孔質基材を有する物品は、撥水撥油性および洗濯耐久性が良好であり、透湿防水膜等を形成するためのコーティング液の浸透が抑えられることで意匠性に優れ、かつ透湿防水膜が剥離しにくく、しかも環境負荷が低い。

## 【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 1 5 】

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。

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。

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。

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。

本明細書における $R^F$ 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り、 $R^F$ 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。

## 【 0 0 1 6 】

本明細書において撥水撥油剤組成物によって撥水撥油処理される基材のうち、多孔質の基材を「多孔質基材」と記す。多孔質基材の代表例は布帛などのシート状の多孔質基材である。

本明細書における重合体を構成する、単量体に由来する部分を、「単量体に基づく単位」または「単量体単位」と記す。単量体名に「単位」を付してその単量体に基づく単位を表すこともある。

## 【 0 0 1 7 】

本発明における共重合体中の単量体単位の割合は、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、共重合体の製造時の単量体の仕込み量に基づいて算出してよい。

## 【 0 0 1 8 】

共重合体の質量平均分子量( $M_w$ )および数平均分子量( $M_n$ )は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)で測定される、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。

## 【 0 0 1 9 】

共重合体を、フッ素系溶媒(旭硝子社製、AK-225)/テトラヒドロフラン(THF)=6/4(体積比)の混合溶媒に溶解させ、0.5質量%の溶液とし、0.2 $\mu$ 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( $M_n$ )および質量平均分子量( $M_w$ )を下記条件にて測定する。

測定温度: 37℃、

注入量: 50 $\mu$ L、

流出速度: 1mL/分、

溶離液: フッ素系溶媒(旭硝子社製、AK-225)/THF=6/4(体積比)の混合溶媒。

## 【 0 0 2 0 】

## &lt; 撥水撥油剤組成物 &gt;

本発明の撥水撥油剤組成物は、特定の共重合体(A)と、特定の共重合体(B)と、媒体(C)とを必須成分として含み、必要に応じて、界面活性剤(D)、添加剤(E)を含む。

## 【0021】

(共重合体(A))

共重合体(A)は、単量体(a1)に基づく単位および単量体(a2)に基づく単位を有する。

共重合体(A)は、単量体(a3)に基づく単位をさらに有することが好ましく、必要に応じて後述の単量体(a4)に基づく単位を有していてもよい。

## 【0022】

単量体(a1):

単量体(a)は、化合物(1)である。

$(Z-Y)_n X \cdots (1)$ 。

10

## 【0023】

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。

$C_i F_{2i+1} O (CFX^1 CF_2 O)_j CFX^2 - \cdots (2)$ 。

ただし、iは、1~6の整数であり、jは、0~10の整数であり、 $X^1$ および $X^2$ 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。

$R^f$ 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。 $R^f$ 基としては、炭素数4~6の直鎖状の $R^F$ 基が特に好ましい。

Zとしては、下記の基が挙げられる。

20

$F(CF_2)_4-$ 、 $F(CF_2)_5-$ 、 $F(CF_2)_6-$ 、 $(CF_3)_2 CF(CF_2)_2-$ 、 $C_k F_{2k+1} O [CF(CF_3) CF_2 O]_h - CF(CF_3)-$ 等。

ただし、kは、1~6の整数であり、hは0~10の整数である。

## 【0024】

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く、その炭素数は1~6が好ましい。前記2価有機基は、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CD^1=CD^2-$ (ただし、 $D^1$ 、 $D^2$ は、それぞれ独立に水素原子またはメチル基である。)等を有する有機基であってもよい。特に好ましいYは炭素数2~4の直鎖状のアルキレン基である。

30

## 【0025】

Yとしては、下記の基が挙げられる。

$-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-CH_2CH_2CH(CH_3)-$ 、 $-CH=CH-CH_2-$ 、 $-S-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-S-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-SO_2-CH_2CH_2-$ 、 $-W-OC(O)NH-V-NHC(O)O-(C_pH_{2p})-$ 等。

ただし、pは、2~30の整数である。

V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、 $-C_6H_{12}-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-$ (ただし、 $-$ はフェニレン基である。)が好ましい。

40

Wは、下記の基のいずれかである。

$-SO_2N(R^1)-C_dH_{2d}-$ 、 $-CONHC_dH_{2d}-$ 、 $-C_qH_{2q}-$ 。

ただし、 $R^1$ 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、qは、1~20の整数である。

## 【0026】

nは、1または2である。nは1であることが好ましい。

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。

## 【0027】

$-CR^2=CH_2 \cdots (3-1)$ 、

50

- $C(O)OCR^2 = CH_2 \cdots (3-2)$ 、
- $OC(O)CR^2 = CH_2 \cdots (3-3)$ 、
- $OCH_2 - CR^2 = CH_2 \cdots (3-4)$ 、
- $OCH = CH_2 \cdots (3-5)$ 。

ただし、 $R^2$  は、水素原子、メチル基またはハロゲン原子であり、 $X$  はフェニレン基である。

$n$  が 1 の場合、 $X$  は基 (3-3) であることが好ましい。

#### 【0028】

- $CH[-(CH_2)_m CR^3 = CH_2] - \cdots (4-1)$ 、
- $CH[-(CH_2)_m C(O)OCR^3 = CH_2] - \cdots (4-2)$ 、
- $CH[-(CH_2)_m OC(O)CR^3 = CH_2] - \cdots (4-3)$ 、
- $OC(O)CH = CHC(O)O - \cdots (4-4)$ 。

ただし、 $R^3$  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。

$n$  が 2 の場合、 $X$  は基 (4-3) であることが好ましい。

#### 【0029】

化合物 (1) としては、他の単量体との重合性、共重合体 (A) を含む皮膜の柔軟性、基材に対する共重合体 (A) の接着性、媒体 (C) 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) である化合物が好ましい。

#### 【0030】

単量体 (a2) :

単量体 (a2) は、塩化ビニリデンである。

単量体 (a2) 単位を有することによって、基材に対する共重合体 (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基材を風乾した場合であっても、布帛における繊維間のように共重合体 (A) による皮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皮膜を形成できると考えられる。その結果、物品に十分な洗濯耐久性を付与できると考えられる。

#### 【0031】

単量体 (a3) :

単量体 (a3) 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 (a3) 単位を有することによって、透湿防水膜の剥離が抑えられる。また、物品の洗濯耐久性がさらに向上する。

#### 【0032】

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って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官能基であってもよい。

#### 【0033】

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-ヒドロキシメチルアミド基、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、透湿防水膜を構成するウレタン樹脂のイソシアネート基、後述する熱硬化剤のアミノ基やイソシアネート基と直接または他の化合物 (水等) を介して反応しうる、水酸基、ブロックドイソシアネート基、アミノ基、N-ヒドロキシメチルアミド基、エポキシ基、カルボキシ基が特に好ましい。

#### 【0034】

単量体 (a3) 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 (a 3) としては、下記の化合物が挙げられる。

【0035】

(メタ)アクリレート類：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)アクリレート、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、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(商品名「ブラクセル」のFA、FMシリーズダイセル化学工業社製)、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-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-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-カプロラクタム付加体。

【0036】

アクリルアミド類：(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、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。

【0037】

3-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。

(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】

ビニルエーテル類：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。

【0039】

単量体 (a 3) としては、なかでも(メタ)アクリレート類、アクリルアミド類が好ましく、具体的には、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

10

20

30

40

50

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 (商品名「プラクセル」の F A、F M シリーズ ダイセル化学工業社製) が好ましい。

#### 【0040】

単量体 (a 4) :

単量体 (a 4) は、単量体 (a 1)、単量体 (a 2) および単量体 (a 3) を除く、他の単量体である。

単量体 (a 4) としては、(メタ) アクリレート類、不飽和カルボン酸エステル類などが好ましい。(メタ) アクリレート類としては、炭素数 1 ~ 22 のアルキル基を有するアルキル (メタ) アクリレートおよび単環または多環の炭素数 5 ~ 16 のシクロアルキル基を有するシクロアルキル (メタ) アクリレートが好ましい。不飽和カルボン酸エステル類としては、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基を有する不飽和モノカルボン酸モノアルキルエステルや不飽和ジカルボン酸ジアルキルエステルが好ましい。それら以外の化合物を含め、単量体 (a 4) としては、たとえば、下記の化合物が挙げられる。

#### 【0041】

(メタ) アクリレート類: メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、n - ブチル (メタ) アクリレート、t - ブチル (メタ) アクリレート、i - ブチル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、2 - エチルヘキシル (メタ) アクリレート、n - ヘキシル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、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、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、側鎖にシロキサン結合のくり返し構造を有する (メタ) アクリレート、ウレタン結合を有する (メタ) アクリレート。

不飽和カルボン酸エステル類: クロトン酸アルキルエステル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジプロピル、マレイン酸ジオクチル等のマレイン酸アルキルエステル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジプロピル等のフマル酸アルキルエステル、シトラコン酸アルキルエステル、メサコン酸アルキルエステル、酢酸アリル。

その他: N - ビニルカルバゾール、マレイミド、N - メチルマレイミド、ビニルピロリドン、塩化ビニル。

#### 【0042】

単量体単位の組み合わせとしては、撥水撥油性および洗濯耐久性の点から、単量体 (a 1): 炭素数 4 ~ 6 の R<sup>F</sup> 基を有する (メタ) アクリレート単位、単量体 (a 2): 塩化ビニリデン単位、および上述した好ましい態様の単量体 (a 3) 単位の組み合わせが好ましい。

#### 【0043】

単量体 (a 1) 単位の割合は、撥水撥油性および洗濯耐久性の点から、共重合体 (A) 中の全ての単量体単位 (100 質量%) のうち、60 ~ 95 質量% であり、65 ~ 89.9 質量% が好ましく、70 ~ 84.5 質量% が特に好ましい。

単量体 (a 2) 単位の割合は、撥水撥油性および洗濯耐久性の点から、共重合体 (A) 中の全ての単量体単位 (100 質量%) のうち、5 ~ 40 質量% であり、10 ~ 34.9 質量% が好ましく、15 ~ 29.5 質量% が特に好ましい。

#### 【0044】

単量体 (a 3) 単位の割合は、共重合体 (A) 中の全ての単量体単位 (100 質量%) のうち、0 ~ 35 質量% が好ましく、透湿防水膜との密着性および洗濯耐久性の点から、0.1 ~ 25 質量% がより好ましく、0.5 ~ 15 質量% が特に好ましい。

単量体 (a 4) 単位の割合は、共重合体 (A) 中の全ての単量体単位 (100 質量%) のうち、0 ~ 35 質量% が好ましく、0 ~ 30 質量% がより好ましく、0 ~ 15 質量% が特に好ましい。

## 【 0 0 4 5 】

共重合体 ( A ) の質量平均分子量 (  $M_w$  ) は、7 万以上が好ましく、7 . 5 万以上がより好ましく、8 万以上が特に好ましい。前記の範囲であれば、透湿防水膜等を形成するためのコーティング液を多孔質基材の裏面に塗布した際のコーティング液の表面側への浸透を抑えられる。共重合体 ( A ) の質量平均分子量 (  $M_w$  ) は、造膜性、保存安定性の点から、2 0 万以下が好ましく、1 7 万以下が特に好ましい。

共重合体 ( A ) の数平均分子量 (  $M_n$  ) は、3 . 2 万以上が好ましく、3 . 5 万以上が特に好ましい。共重合体 ( A ) の数平均分子量 (  $M_n$  ) は、1 0 万以下が好ましく、8 万以下が特に好ましい。

## 【 0 0 4 6 】

10

( 共重合体 ( B ) )

共重合体 ( B ) は、単量体 ( b 1 ) に基づく単位および単量体 ( b 2 ) に基づく単位を有する。

共重合体 ( B ) は、必要に応じて単量体 ( b 3 ) に基づく単位を有していてもよい。

## 【 0 0 4 7 】

単量体 ( b 1 ) :

単量体 ( b 1 ) は、ハロゲン化オレフィンである。

単量体 ( b 1 ) 単位を有することによって、皮膜の強度が向上し、また、基材や透湿防水膜との密着性が向上する。

ハロゲン化オレフィンとしては、塩素化オレフィンまたはフッ素化オレフィンが好ましく、具体的には、塩化ビニル、塩化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデンが挙げられる。基材や透湿防水膜との密着性の点からは、塩化ビニルまたは塩化ビニリデンがより好ましく、塩化ビニルが特に好ましい。

20

## 【 0 0 4 8 】

単量体 ( b 2 ) :

単量体 ( b 2 ) 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 ( b 2 ) 単位を有することによって、透湿防水膜の剥離が抑えられる。また、物品の洗濯耐久性がさらに向上する。

## 【 0 0 4 9 】

架橋しうる官能基としては、単量体 ( a 3 ) において例示した官能基が挙げられ、好ましい態様も同様である。

30

単量体 ( b 2 ) としては、単量体 ( a 3 ) において例示した化合物が挙げられ、好ましい態様も同様である。

## 【 0 0 5 0 】

単量体 ( b 3 ) :

単量体 ( b 3 ) は、単量体 ( b 1 ) および単量体 ( b 2 ) を除く、他の単量体である。

単量体 ( b 3 ) としては、上述した単量体 ( a 1 ) や上述した単量体 ( a 4 ) で例示した化合物が挙げられる。

単量体 ( b 3 ) としては、単量体 ( a 1 ) や単量体 ( a 4 ) が好ましい。

共重合体 ( B ) としては、共重合体 ( A ) との相溶性の観点から、単量体 ( b 3 ) に基づく単位を含有し、かつその単量体 ( b 3 ) の少なくとも一部は上述した単量体 ( a 1 ) である共重合体 ( B ) が好ましい。

40

## 【 0 0 5 1 】

単量体単位の組み合わせとしては、透湿防水膜の剥離が抑えられる点から、単量体 ( b 1 ) として塩化ビニル単位または塩化ビニリデン単位、上述した好ましい態様の単量体 ( b 2 ) 単位、および単量体 ( b 3 ) 単位の組み合わせが好ましい。

単量体 ( b 1 ) 単位の割合は、透湿防水膜の剥離が抑えられる点から、共重合体 ( B ) 中の全ての単量体単位 ( 1 0 0 質量% ) のうち、5 0 ~ 9 5 質量%であり、5 5 ~ 9 5 質量%がより好ましく、5 5 ~ 9 0 質量%が特に好ましい。

単量体 ( b 2 ) 単位の割合は、透湿防水膜の剥離が抑えられる点から、共重合体 ( B )

50

中の全ての単量体単位（１００質量％）のうち、５～５０質量％であり、５～４５質量％が好ましく、５～２５質量％がより好ましく、１０～２０質量％が特に好ましい。

【００５２】

単量体（ｂ３）単位の割合は、共重合体（Ｂ）中の全ての単量体単位（１００質量％）のうち、０～４５質量％が好ましく、２～４０質量％がより好ましく、５～３５質量％が特に好ましい。

【００５３】

共重合体（Ｂ）の質量平均分子量（ $M_w$ ）は、１万以上が好ましく、２万以上がより好ましく、３万以上が特に好ましい。前記の範囲であれば、撥水撥油性および洗濯耐久性に優れる。共重合体（Ｂ）の質量平均分子量（ $M_w$ ）は、造膜性、保存安定性の点から、１００万以下が好ましく、５０万以下が特に好ましい。

10

共重合体（Ｂ）の数平均分子量（ $M_n$ ）は、５千以上が好ましく、１万以上が特に好ましい。共重合体（Ｂ）の数平均分子量（ $M_n$ ）は、３０万以下が好ましく、１５万以下が特に好ましい。

【００５４】

（共重合体の製造方法）

共重合体（Ａ）および共重合体（Ｂ）は、たとえば、重合開始剤の存在下、媒体中にて上述の各単量体を含む単量体成分を重合して共重合体の溶液、分散液またはエマルションを得る方法によって製造される。

重合法としては、溶液重合法、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、前記重合法は、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。

20

【００５５】

共重合体（Ａ）および共重合体（Ｂ）の製造方法としては、界面活性剤および重合開始剤の存在下、水性媒体中にて上述の各単量体を含む単量体成分を乳化重合して共重合体のエマルションを得る方法が好ましい。

共重合体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。

30

【００５６】

重合開始剤：

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。

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、水性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。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。

40

【００５７】

分子量調整剤：

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。

分子量調整剤の添加量は、共重合体の $M_w$ および $M_n$ が前記の範囲になるように適宜調整すればよい。

【００５８】

媒体：

50

媒体としては、後述する媒体（Ｃ）が挙げられ、水性媒体が好ましい。

水性媒体としては、後述する水性媒体と同様のものが挙げられ、好ましい態様も同様である。

#### 【００５９】

界面活性剤：

界面活性剤としては、後述する界面活性剤（Ｄ）が挙げられ、好ましい態様も同様である。

#### 【００６０】

単量体成分中の各単量体の割合は、単量体がほぼ１００％重合することから、前記共重合体中の各単量体単位の割合と同様であり、好ましい態様も同様である。

10

#### 【００６１】

エマルションの固形分濃度は、共重合体の製造直後は、エマルション（１００質量％）中、２０～４０質量％が好ましい。なお、該固形分濃度は、共重合体の他、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の含有割合は、共重合体の製造直後は、１８～４０質量％が好ましい。

エマルションの固形分濃度は、加熱前のエマルションの質量と、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。

#### 【００６２】

（媒体（Ｃ））

媒体（Ｃ）としては、水、アルコール（アルカノール、アルキレングリコール、ポリアルキレングリコールなど）、多価アルコールのモノアルキルエーテル、ハロゲン化合物、炭化水素、ケトン、エステル、エーテル、窒素化合物、硫黄化合物、無機溶媒、有機酸等が挙げられる。

20

アルコールとしては、炭素数６以下のアルカノール、炭素数４以下の２価アルコール（アルキレングリコールなど）、炭素数４以下の２価アルコールの多量体（ジアルキレングリコールやトリアルキレングリコールなど）が好ましい。多価アルコールのモノアルキルエーテルとしては、炭素数４以下のアルキレングリコールやその多量体であるポリアルキレングリコールの、アルキル基の炭素数が１～４であるモノアルキルエーテルが好ましい。

。

媒体（Ｃ）としては、溶解性、取扱いの容易さの点から、水性媒体が好ましい。

30

#### 【００６３】

水性媒体としては、水、または水溶性有機溶媒を含む水が挙げられる。

水溶性有機溶媒としては、tert-ブタノール、３-メトキシメチルブタノール、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、トリプロピレングリコール等が挙げられ、ジプロピレングリコール、トリ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が好ましい。

水性媒体が水溶性有機溶媒を含む場合、水溶性有機溶媒の含有量は、水の１００質量部に対して、１～８０質量部が好ましく、１０～６０質量部がより好ましい。

#### 【００６４】

（界面活性剤（Ｄ））

40

界面活性剤（Ｄ）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（Ｄ）としては、添加剤との相溶性の点からは、ノニオン性界面活性剤と両性界面活性剤との併用が好ましく、密着性の点からは、ノニオン性界面活性剤の単独使用、またはノニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤との併用が好ましい。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。

。

#### 【００６５】

ノニオン性界面活性剤としては、特許文献１、２に記載された界面活性剤  $s^1 \sim s^6$  が

50

らなる群から選ばれる１種以上が好ましい。

界面活性剤（Ｄ）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、特許文献１、２に記載された界面活性剤  $s^7$  が好ましい。

界面活性剤（Ｄ）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、特許文献１、２に記載された界面活性剤  $s^8$  が好ましい。

また、界面活性剤（Ｄ）として、特許文献１、２に記載された界面活性剤  $s^9$ （高分子界面活性剤）を用いてもよい。

界面活性剤（Ｄ）の好ましい態様は、特許文献１、２に記載された好ましい態様と同様である。

#### 【００６６】

10

（添加剤（Ｅ））

添加剤（Ｅ）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、造膜助剤、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。

20

#### 【００６７】

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）および共重合体（Ｂ）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、脂肪族アミド系化合物、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。

#### 【００６８】

（撥水撥油剤組成物における各成分の割合）

共重合体（Ａ）の割合は、共重合体（Ａ）および共重合体（Ｂ）の合計（１００質量％）のうち、７０～９０質量％であり、７５～９０質量％が好ましく、８１～９０質量％が特に好ましい。共重合体（Ａ）の割合が７０質量％以上であれば、撥水撥油性および洗濯耐久性が良好であり、かつ透湿防水膜を形成するためのコーティング液の浸透が抑えられる。共重合体（Ａ）の割合が９０質量％以下であれば、透湿防水膜の剥離が抑えられる。

30

#### 【００６９】

共重合体（Ｂ）の割合は、共重合体（Ａ）および共重合体（Ｂ）の合計（１００質量％）のうち、１０～３０質量％であり、１０～２５質量％が好ましく、１０～１９質量％が特に好ましい。共重合体（Ｂ）の割合が１０質量％以上であれば、透湿防水膜の剥離が抑えられる。共重合体（Ｂ）の割合が３０質量％以下であれば、撥水撥油性および洗濯耐久性が良好であり、かつ透湿防水膜を形成するためのコーティング液の浸透が抑えられる。

40

#### 【００７０】

界面活性剤（Ｄ）の量は、共重合体（Ａ）および共重合体（Ｂ）の合計（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。

#### 【００７１】

本発明の撥水撥油剤組成物の固形分濃度は、基材の処理時は、撥水撥油剤組成物（１００質量％）中、０．２～５質量％が好ましい。

撥水撥油剤組成物の固形分濃度は、加熱前の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。

#### 【００７２】

50

(平均粒子径)

本発明の撥水撥油剤組成物においては、共重合体が水性媒体中に粒子として分散していることが好ましい。

共重合体の平均粒子径は、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できる。

【0073】

(作用効果)

以上説明した本発明の撥水撥油剤組成物にあつては、単量体(a1)単位を60～95質量%および単量体(a2)単位を5～40質量%有する共重合体(A)を特定の割合で含むため、撥水撥油性および洗濯耐久性が良好であり、かつ透湿防水膜を形成するためのコーティング液の浸透が抑えられた多孔質基材を得ることができる。

【0074】

また、本発明の撥水撥油剤組成物にあつては、単量体(b1)単位を50～95質量%および単量体(b2)単位を5～50質量%有する共重合体(B)を特定の割合で含むため、透湿防水膜の剥離が抑えられた物品を得ることができる。

【0075】

また、本発明の撥水撥油剤組成物にあつては、共重合体(A)および共重合体(B)が炭素数7以上のR<sup>F</sup>基を有する単量体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。

【0076】

(用途)

本発明の撥水撥油剤組成物は、基材の表面の処理に用いることができる。また、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って撥水撥油性を付与する用途にも有用である。

【0077】

処理される基材としては、繊維(天然繊維、合成繊維、混紡繊維等)、布帛(織物、編物、不織布等)、各種繊維製品(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)、樹脂製品、紙、皮革、金属製品、石材製品、コンクリート製品、石膏製品、ガラス製品等が挙げられる。

基材としては、多孔質基材が好ましい。多孔質基材としては、布帛(織物、編物、不織布等)、衣料物品などの多孔質繊維製品、多孔質樹脂シート、軽石、木材等が挙げられる。特に布帛が好ましい。

処理方法としては、たとえば、公知の塗工方法によって基材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、または基材を、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。

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。

【0078】

<物品>

本発明は、一面に前記撥水撥油剤組成物によって処理された撥水撥油処理面を有し、一方の面に透湿防水膜を有する多孔質基材、を有する物品である。たとえば、一方の面が撥水撥油処理面であり、他方の撥水撥油処理されていない面に透湿防水膜を有する布帛やその布帛を使用して得られた衣料物品などが挙げられる。また、布帛の両面が撥水撥油処理面であり、一方の撥水撥油処理面の上面に透湿防水膜を有する布帛やその布帛を使用して得

10

20

30

40

50

られた衣料物品などであってもよい。

透湿防水膜としては、微孔質ポリウレタン樹脂膜等が挙げられる。

【0079】

さらに、本発明はまた、前記撥水撥油剤組成物によって多孔質基材の少なくとも一面を処理して撥水撥油処理面を形成し、次いで、前記多孔質基材の一方の面に、透湿防水膜の材料を含むコーティング液を塗布して透湿防水膜を形成する、撥水撥油処理面と透湿防水膜とを有する多孔質基材の製造方法、である。

具体的には、例えば、多孔質基材の一面を撥水撥油処理し、次いで撥水撥油処理されていない面に透湿防水膜を形成する方法、多孔質基材の両面を撥水撥油処理し、次いで一方の撥水撥油処理された面に透湿防水膜を形成する方法、などにより撥水撥油処理面と透湿防水膜とを有する多孔質基材を製造する。

10

多孔質基材としては布帛が好ましく、透湿防水膜としては微孔質ポリウレタン樹脂膜が好ましい。

【0080】

コーティング液は、透湿防水膜の材料、溶媒等を含むものである。

透湿防水膜の材料としては、ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを反応させて得られる従来公知のポリウレタン樹脂を採用できる。ポリイソシアネート成分としては、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート等が単独でまたは混合して用いられる。具体的には、トリレン-2,4-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,6-ヘキサンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート等を主成分として用い、必要に応じて3官能以上のポリイソシアネートを用いてもよい。ポリオール成分としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール等が用いられる。ポリエーテルポリオールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラエチレングリコール等が用いられる。ポリエステルポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール等のジオールと、アジピン酸、セバチン酸等の二塩基酸との反応生成物、またはカプロラクトン等の開環重合物を用いることができ、勿論、オキシ酸モノマーまたはそのプレポリマーの重合物も用いることができる。

20

【0081】

溶媒としては、極性有機溶媒が好ましく用いられ、たとえば、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ヘキサメチレンホスホンアミド等が挙げられる。ポリウレタン樹脂溶液中に助剤、たとえば、フッ素系撥水剤や架橋剤を添加してもよい。

30

【0082】

透湿防水膜は、たとえば、多孔質基材の一方の表面にコーティング液を塗布し、ついで所定時間静置し、ついで所定時間水に浸漬して溶媒を除去し、ついで乾燥することによって形成できる。コーティング方法としては、ナイフコーティング、ナイフオーバーロールコーティング、リバースロールコーティング等の各種のコーティング方法を用いることができる。

【0083】

以上説明した本発明の多孔質基材の製造方法にあつては、撥水撥油性および洗濯耐久性が良好であり、透湿防水膜等を形成するためのコーティング液の浸透が抑えられることで意匠性に優れ、かつ透湿防水膜が剥離しにくく、しかも環境負荷が低い、撥水撥油処理面と透湿防水膜とを有する多孔質基材が得られる。

40

【実施例】

【0084】

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1~13は製造例であり、例15、22~26、28~30、32~37は実施例であり、例14、16~21、27、31は比較例である。

【0085】

50



## &lt; 共重合体の物性 &gt;

下記の回収方法にて回収された共重合体について、分子量の測定を行った。

## (回収方法)

エマルションの6 gを、2 - プロパノール(以下、IPAと記す。)の60 gに滴下し、攪拌して固体を析出させた。3000 rpmで5分間遠心分離した後、得られた固体を分離した。再度、IPAの12 gを加えてよく攪拌した。3000 rpmで5分間遠心分離した後、得られた固体を上澄み液から分離し、35 で一晩真空乾燥して共重合体を得た。

【0086】

## (分子量)

回収した共重合体をフッ素系溶媒(旭硝子社製、AK-225)/THF = 6/4(体積比)の混合溶媒に溶解させ、0.5質量%の溶液とし、0.2 μmのフィルタに通し、分析サンプルとした。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)を測定した。測定条件は下記のとおりである。

【0087】

装置: 東ソー社製、HLC-8220GPC、  
カラム: Polymer laboratories社製、MIXED-Cおよび100 Aを直列でつなげたもの、

測定温度: 37、

注入量: 50 μL、

流出速度: 1 mL/分、

標準試料: Polymer laboratories社製、EasiCal PS-2、

溶離液: フッ素系溶媒(旭硝子社製、AK-225)/THF = 6/4(体積比)の混合溶媒。

【0088】

## &lt; 処理された布帛の評価 &gt;

## (撥水性)

試験布について、JIS L 1092-1998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。3等級以上であるものを撥水性が発現しているものとみなす。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。

【0089】

## (洗濯耐久性)

試験布について、JIS L 0217別表103の水洗い法にしたがって、洗濯を20回または50回繰り返した。洗濯後、室温25、湿度60%の部屋で一晩風乾させた後、前記撥水性を評価した。

【0090】

## (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。

【0091】

10

20

30

40

【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	ヌジョール65部/ ヘキサデカン35部	29.6
1	ヌジョール	31.2
0	1におよばないもの	——

10

## 【0092】

(洗濯耐久性)

試験布について、JIS L 0217別表103の水洗い法にしたがって、洗濯を20回繰り返した。洗濯後、室温25℃、湿度60%の部屋で一晩風乾させた後、前記撥油性を評価した。

20

## 【0093】

(コーティング液の浸透)

色差計(コニカミノルタ社製、CR310)を用い、透湿防水膜を形成する前に、透湿防水膜が形成されない側の試験布の表面の明度を測定し、透湿防水膜を形成した後に、透湿防水膜が形成されていない側の試験布の表面の明度を測定し、それらの差(L)を求めた。

## 【0094】

(剥離強度)

試験布の透湿防水膜に熱融着テープを熱プレスにて張りつけた。テンシロン万能試験機(島津製作所社製、AGS-X)を用いて2.5cmのテープが剥がれる時にかかる力(剥離強度)を測定した。測定を合計で3回行い、剥離強度の平均値を求めた。剥離強度が大きいほど、コーティング液によって形成された透湿防水膜が剥がれにくいことを示す。

30

## 【0095】

&lt;略号&gt;

(単量体)

CmFA:  $F(CF_2)_mCH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$  (mが6~16の混合物であり、mが8以上のものが99質量%以上であり、mの平均値は9である。)、

FMA:  $F(CF_2)_6CH_2CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$ 、

VCN: 塩化ビニル、

40

VDC: 塩化ビニリデン、

STA: ステアリルアクリレート、

BeA: ベヘニルアクリレート、

BMA: n-ブチルメタクリレート、

MMA: メチルメタクリレート、

CHMA: シクロヘキシルメタクリレート、

DOM: ジオクチルマレエート、

D-BI: 2-イソシアナトエチルメタクリレートの3,5-ジメチルピラゾール付加体、

NMAA: N-メチロールアクリルアミド、

50

HEMA：2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、  
GMA：グリシジルメタクリレート。

【0096】

(界面活性剤(D))

PEO-20：ポリオキシエチレンオレイルエーテル(エチレンオキシド約26モル付加物)(花王社製、エマルゲンE430)の10質量%水溶液、

PEO-13：ポリオキシエチレンオレイルエーテル(エチレンオキシド約13モル付加物)(花王社製、エマルゲンE420)の10質量%水溶液、

SFY：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(エチレンオキシド付加モル数30)(日信化学工業社製、サーフィノール485)の10質量%水溶液、

P204：エチレンオキシドプロピレンオキシド重合体(エチレンオキシド40質量%含有)(日油社製、プロノン204)の10%水溶液、

AM3130：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の10質量%水溶液、

AM301：ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタインの10質量%水溶液、

TMAC：トリメチルアンモニウムクロリド(ライオン社製、アーカード18-63)の10質量%水溶液。

【0097】

(媒体(C))

DPG：ジプロピレングリコール、  
水：イオン交換水。

【0098】

(分子量調整剤)

nDOSH：n - ドデシルメルカプタン、  
StSH：ステアリルメルカプタン。

【0099】

(重合開始剤)

VA061A：2, 2' - アゾビス[2 - (2 - イミダゾリン - 2 - イル)プロパン]酢酸塩の10質量%水溶液、

V-50：2, 2' - アゾビス(2 - メチルプロピオンアミジン)・2塩酸塩の10質量%水溶液。

【0100】

(添加剤)

KB1000：シリコーン系柔軟剤(明成化学工業社製、ハイスフターKB1000)

DP9C：ブロックダイソシアネート(バクセンデン社製 Trixene DP9C/214)、

TP-10：ブロックダイソシアネート(明成化学工業社製、メイカネートTP-10)

M-3：メラミン樹脂(DIC社製、ベッカミンM-3)、

ACX：架橋触媒(DIC社製、アクセラレーターACX)。

【0101】

<共重合体の製造>

(共重合体(A))

[例1]

ガラス製ビーカーに、FMAの218g、HEMAの3g、PEO-13の109g、AM3130の96g、DPGの82g、水の239g、StSHの0.3gを入れ、60で30分間加温した後、ホモミキサー(日本精機製作所社製、バイオミキサー)を用いて混合して混合液を得た。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 0 2 】

得られた混合液を、60 に保ちながら高圧乳化機（ＡＰＶラニエ社製、ミニラボ）を用いて、40 MPaで処理して乳化液を得た。得られた乳化液をステンレス鋼製反応器に入れ、40 以下となるまで冷却した。V-50の1.3 gを加えて、気相を窒素置換した後、VDCの49 gを導入し、攪拌しながら60 で15時間重合反応を行い、共重合体（A-1）のエマルションを得た。固形分は36.1質量％であった。各原料の仕込み量を表2に示す。各単量体単位の割合、分子量調整剤の添加量、分子量を表3に示す。

## 【 0 1 0 3 】

【表2】

仕込み (g)	例1
FMA	218
STA	
BeA	
BMA	
MMA	
CHMA	
DOM	
D-BI	
NMAM	
HEMA	3
GMA	
PEO-20	
PEO-13	109
SFY	
P204	
AM3130	96
AM301	
TMAC	
DPG	82
水	239
nDoSH	
StSH	0.3
乳化液仕込み量 <sub>g</sub>	699.7
VCM	
VDC	49
VA061A	
V-50	1.3
固形分 (質量%)	36.9
共重合体	A-1

## 【 0 1 0 4 】

10

20

30

40

【表 3】

単量体単位 (質量%)	例
	1
FMA	80
VCM	
VDC	19
STA	
BeA	
BMA	
CHMA	
DOM	
D-BI	
NMAM	
HEMA	1
GMA	
nDoSH	
StSH	0.1
Mn	3.8万
Mw	14万
共重合体	A-1

10

20

## 【0105】

(共重合体(B))

〔例2～13〕

各原料の仕込み量を、表4に示す量に変更した以外は、例1と同様にして共重合体(B-1)～(B-3)、(B'-4)～(B'-5)、(B-6)～(B-9)、(B'-10)～(B'-12)のエマルションを得た。なお、VCMの添加のタイミングはVDCと同じとした。各原料の仕込み量を表4に示す。各単量体単位の割合、分子量調整剤の添加量を表5に示す。

30

## 【0106】

【表 4】

仕込み (g)	例											
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
FMA	4	2	4	115	110	5		4	5	203	47	138
STA										19		127
BeA											158	
BMA			22									
MMA												
CHMA				77	69							
DOM											11	
D-BI	3	2	3			4	3			11		6
NMAM									4			6
HEMA	3	2	3			4	3	3	4		3	
GMA	11	6	11	82	69		11	11				
PEO-20	54		54	110	110	54	54	54	54	85	83	
PEO-13		24										
SFY												83
P204				27	27					25	14	
AM3130				14	14							
AM301		21										
TMAC	16		16			16	16	16	16	25	14	28
DPG	33	18	33	82	82	33	33	33	33	82	83	83
水	587	677	587	290	290	587	587	587	587	304	328	328
nDoSH										2.7	2.8	2.1
StSH	0.5	0.3	0.5	1.1	1.1	0.5	0.5	0.5	0.5			
乳化液仕 込み量 g	668.5	704.7	688.5	749.2	723.2	659.5	664.5	665.5	659.5	709.7	696.3	749.3
VCM	81		61		26	90	85	84	90	39	53	
VDC		45										
VA061A	0.5	0.3	0.5	0.8	0.8	0.5	0.5	0.5	0.5	1.3	0.7	0.7
V-50												
固形分 (質量%)	14.6	8.1	14.6	36.5	36.5	14.6	14.6	14.6	14.6	36.5	36.3	36.2
共重合体	B-1	B-2	B-3	B'-4	B'-5	B-6	B-7	B-8	B-9	B'-10	B'-11	B'-12

【 0 1 0 7 】

【表 5】

単量体単位 (質量%)	例											
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
FMA	4	4	4	42	40	5		4	4	74	17	50
VCM	80		60		10	88.4	83.4	82.6	89.4	15	20.5	
VDC		80										
STA										7		46
BeA											57.5	
BMA			20									
CHMA				28	25							
DOM											4	
D-BI	3	3	3			3.3	3.1			4		2
NMAM									3.3			2
HEMA	3	3	3			3.3	3.1	3.1	3.3		1	
GMA	10	10	10	30	25		10.4	10.3				
nDoSH										1	1	0.75
StSH	0.5	0.5	0.5	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5			
共重合体	B-1	B-2	B-3	B'-4	B'-5	B-6	B-7	B-8	B-9	B'-10	B'-11	B'-12

10

## 【 0 1 0 8 】

< 撥水撥油剤組成物の調製および布帛の処理 >

20

## 〔 例 1 4 ~ 1 7 〕

表 6 に示す共重合体 ( A ) のエマルションおよび共重合体 ( B ) のエマルションを、表 6 に示す質量比で混合し、ついで水で希釈し、固形分濃度を 1 . 2 質量 % に調整した後、表 6 に示す添加剤を、それぞれの濃度が表 6 に示す濃度となるように添加して撥水撥油剤組成物を得た。

## 【 0 1 0 9 】

パディング法によって撥水撥油剤組成物に基布 ( ナイロン高密度タフタ ) を浸漬した後、ウェットピックアップが 5 2 質量 % となるように絞った。これを 1 1 0 で 9 0 秒間、1 7 0 で 6 0 秒間加熱し、2 5 、湿度 6 0 % の部屋で一晩調整したものを試験布とした。

30

## 【 0 1 1 0 】

レザミン C U - 4 7 0 0 ( 大日精化工業社製、ウレタンプレポリマー ) の 5 0 g 、コロネート H L ( 日本ポリウレタン工業社製 ) の 0 . 5 g 、セイカセブン A L T # 8 0 0 0 ( 大日精化工業社製 ) の 1 . 0 g 、DMF の 2 5 g を混合し、コーティング液を得た。

## 【 0 1 1 1 】

アプリケーション ( R K P r i n t C o a t I n s t r u m e n t s L t d . ) を用いて、乾燥後の厚さが 4 0  $\mu$  m となるように、コーティング速度 : 0 . 1 m / 秒、コーティング液温度 : 3 5 の条件にて、試験布の裏面にコーティング液を塗布した。コーティング後の試験布を 1 分間静置した後、2 0 の水に 2 分間浸漬し、ついで 4 0 の水に 2 分間浸漬し、1 2 0 で 6 0 秒間乾燥したものを透湿防水膜付き試験布とした。該試験布を評価した。結果を表 6 に示す。

40

## 【 0 1 1 2 】

【表 6】

		例			
		14	15	16	17
共重合体 (A)	種類	A-1	A-1	A-1	A-1
	(質量%)	100	80	80	80
共重合体 (B)	種類		B-1	B'-5	B'-4
	(質量%)		20	20	20
添加剤 (質量%)	KB1000				
	DP9C	0.5	0.5	0.5	0.5
	TP-10				
	M-3	0.3	0.3	0.3	0.3
	ACX	0.3	0.3	0.3	0.3
撥水性	初期	5	5	5	5
	洗濯 20 回	4	3+	4	4
	洗濯 50 回	3++	3+	3++	3++
撥油性	初期	3-	3	3	3
	洗濯 20 回	2	2+	2+	2+
コーティング 適性	浸透 ( $\Delta L$ )	0.5	0.5	0.5	0.4
	剥離強度 (N)	6	8	4	<1

10

20

## 【0113】

例 14 ~ 17 は、共重合体 (A) に共重合体 (B) を加えることによる効果を示す例である。例 14、15 の結果から、共重合体 (A) に本発明の範囲内の共重合体 (B) を加えると、透湿防水膜の剥離強度が高くなることがわかる。例 16、17 の結果から、共重合体 (A) に、本発明の範囲外の共重合体 (B') を加えると、透湿防水膜の剥離強度が低くなることがわかる。

30

## 【0114】

〔例 18 ~ 26〕

表 7 に示す共重合体 (A) のエマルションおよび共重合体 (B) のエマルションを、表 7 に示す質量比で混合し、ついで水で希釈し、固形分濃度を 1 . 2 質量% に調整した後、表 7 に示す添加剤を、それぞれの濃度が表 7 に示す濃度となるように添加して撥水撥油剤組成物を得た。

## 【0115】

例 14 ~ 17 と同様にして、基布 (ナイロン高密度タフタ) を撥水撥油剤組成物で処理して、試験布を得た。

例 18 ~ 21 は、例 14 ~ 17 と同様にして透湿防水膜付き試験布を得た。また、例 22 ~ 26 は、コーティング後の試験布の静置時間を 5 分間に変更した以外は、例 14 ~ 17 と同様にして、透湿防水膜付き試験布を得た。該試験布を評価した。結果を表 7 に示す。

40

## 【0116】



【表 7】

		例								
		18	19	20	21	22	23	24	25	26
共重合体 (A)	種類	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	(質量%)	100	80	80	80	80	80	80	80	80
共重合体 (B)	種類		B'-10	B'-11	B'-12	B-1	B-6	B-7	B-8	B-9
	(質量%)		20	20	20	20	20	20	20	20
添加剤 (質量%)	KB1000	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	DP9C	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	TP-10									
	M-3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	ACX	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
撥水性	初期	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+
	洗濯 20 回	3	3	3	2+	3	3	3	3+	3+
	洗濯 50 回	3	2	2	2	3-	3-	3-	3	3
撥油性	初期	3-	3	2	2	3-	3-	3-	3-	3-
	洗濯 20 回	2-	2-	1	1	2-	2-	2-	1+	1+
コーティング 適性	浸透 ( $\Delta L$ )	0.9	0.7	1.1	0.7	1.6	1.4	1.2	1.3	1.1
	剥離強度 (N)	3	5	3	2	7	7	7	7	7

## 【0117】

例 18 は、共重合体 (A) を単独で用いた例である。

例 19 ~ 21 は、共重合体 (A) に公知の環境負荷が低い撥水撥油剤を加えた例である。例 18 ~ 21 の結果から、共重合体 (A) に、公知の撥水撥油剤である共重合体 (B' - 10) ~ (B' - 12) を加えても、透湿防水膜の剥離強度が大きく改善されないことがわかる。

例 22 ~ 26 は、共重合体 (A) に共重合体 (B) を加えることによる効果を示す例である。例 22 ~ 26 の結果から、共重合体 (A) に本発明の範囲内の共重合体 (B) を加えると、コーティング後の静置時間が長いことによる影響がみられ、コーティング液の浸透が若干増えるものの、透湿防水膜の剥離強度が高くなることがわかる。

## 【0118】

〔例 27 ~ 37〕

表 8 ~ 9 に示す共重合体 (A) のエマルションおよび共重合体 (B) のエマルションを、表 8 ~ 9 に示す質量比で混合し、ついで水で希釈し、固形分濃度を 1.2 質量% に調整した後、表 8 ~ 9 に示す添加剤を、それぞれの濃度が表 8 ~ 9 に示す濃度となるように添加して撥水撥油剤組成物を得た。

## 【0119】

例 14 ~ 17 と同様にして、基布 (ナイロン高密度タフタ) を撥水撥油剤組成物で処理して、試験布を得た。

乾燥後の厚さを 10  $\mu\text{m}$  に変更し、コーティング後の試験布の静置時間を 5 分間に変更した以外は、例 14 ~ 17 と同様にして、透湿防水膜付き試験布を得た。該試験布を評価した。結果を表 8 ~ 9 に示す。

## 【0120】

【表 8】

		例							
		27	28	29	30	31	32	33	34
共重合体 (A)	種類	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	(質量%)	100	90	80	70	60	90	80	70
共重合体 (B)	種類		B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	B-2	B-2
	(質量%)		10	20	30	40	10	20	30
添加剤 (質量%)	KB1000	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	DP9C								
	TP-10	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	M-3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	ACX	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
撥水性	初期	4+	5-	5-	4+	4+	4+	4+	5-
	洗濯 20 回	4	4	4	3+	2	4	4	4
	洗濯 50 回	3+	3+	3+	3	2	3+	3+	3
撥油性	初期	3-	3-	2+	2+	2	2+	2+	2+
	洗濯 20 回	2	2+	2	1+	1-	1+	2-	2-
コーティング 適性	浸透 ( $\Delta L$ )	2.6	2.5	2.5	2.9	3.4	2.1	2.1	2.2
	剥離強度 (N)	3	6	6	6	7	6	5	5

10

20

【 0 1 2 1 】

【表 9】

		例			
		27	35	36	37
共重合体 (A)	種類	A-1	A-1	A-1	A-1
	(質量%)	100	90	80	70
共重合体 (B)	種類		B-3	B-3	B-3
	(質量%)		10	20	30
添加剤 (質量%)	KB1000	1.5	1.5	1.5	1.5
	DP9C				
	TP-10	0.5	0.5	0.5	0.5
	M-3	0.3	0.3	0.3	0.3
	ACX	0.3	0.3	0.3	0.3
撥水性	初期	4+	5-	5-	4+
	洗濯 20 回	4	4	3+	3+
	洗濯 50 回	3+	3+	3	3
撥油性	初期	3-	2+	2+	2
	洗濯 20 回	2	1+	2	2-
コーティング 適性	浸透 ( $\Delta L$ )	2.6	2.4	2.4	2.6
	剥離強度 (N)	3	6	5	6

30

40

【 0 1 2 2 】

50

例 27 は、共重合体 (A) を単独で用いた例である。

例 28 ~ 37 は、共重合体 (A) と共重合体 (B) との質量比を変えた例である。例 28 ~ 37 の結果から、共重合体 (A) の割合が 70 ~ 90 質量%、共重合体 (B) の割合が 10 ~ 30 質量% の範囲において、コーティング液の浸透の抑制と、透湿防水膜の剥離強度とのバランスが良好であることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0123】

本発明の撥水撥油剤組成物は、布帛（織物、編物、不織布等）、各種繊維製品（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）等の撥水撥油剤として有用である。

なお、2012 年 8 月 1 日に出願された日本特許出願 2012 - 171133 号の明細書、特許請求の範囲およ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。

---

フロントページの続き

(72)発明者 大森 勇一  
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

審査官 中野 孝一

(56)参考文献 国際公開第2009/041650(WO,A1)  
特開2009-215370(JP,A)  
国際公開第2009/041648(WO,A1)  
国際公開第2009/148098(WO,A1)  
特開2009-155591(JP,A)  
国際公開第2009/145234(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)  
C09K3/18、  
B32B27/30、  
D06M15/19-15/687、  
C08F214/00-214/28、  
C08F220/00-220/30