

(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
2015 年 5 月 28 日(28.05.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/076347 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 33/06 (2006.01) *D06M 13/17* (2006.01)
C08F 20/18 (2006.01) *D06M 13/402* (2006.01)
C08K 5/17 (2006.01) *D06M 15/263* (2006.01)
C08K 5/20 (2006.01) *D06M 15/277* (2006.01)
C09K 3/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/080814
- (22) 国際出願日: 2014 年 11 月 20 日(20.11.2014)
- (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 2013-241865 2013 年 11 月 22 日(22.11.2013) JP
- (71) 出願人: ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者: 南 晋一(MINAMI, Shinichi). 福森 正樹(FUKUMORI, Masaki). 山本 育男(YAMAMOTO, Ikuo). 榎本 孝司(ENOMOTO, Takashi).
- (74) 代理人: 鮫島 睦, 外(SAMEJIMA, Mutsumi et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町 8 番 1 号梅

田阪急ビルオフィスタワー青山特許事務所 Osaka (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: AQUEOUS EMULSION SURFACE TREATMENT AGENT

(54) 発明の名称: 水系エマルジョン表面処理剤

(57) Abstract: Provided is a surface treatment agent that does not use a fluorine-containing monomer, and in particular does not use a monomer containing a fluoroalkyl group. Disclosed are (1) a non-fluorinated polymer that comprises a repeating unit that is derived from a long-chain (meth)acrylate ester monomer indicated by formula (a), $\text{CH}_2=\text{CA}^{11}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{A}^{12}$ (wherein A^{11} is a hydrogen atom or a methyl group, and A^{12} is a straight chain or branched aliphatic hydrocarbon group that has 18-30 carbons), (2) a surfactant that contains a surface-active compound that has either or both an amide group and an amino group, and (3) a surface treatment agent that is an aqueous emulsion that contains a liquid medium that contains water.

(57) 要約: 含フッ素単量体、特にフルオロアルキル基含有単量体を使用しない表面処理剤を提供する。
(1) (a) 式: $\text{CH}_2=\text{CA}^{11}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{A}^{12}$ [式中、 A^{11} は、水素原子またはメチル基であり、 A^{12} は、炭素数 18~30 の直鎖または分岐の脂肪族炭化水素基である。]で示される長鎖(メタ)アクリレートエステル単量体から誘導された繰り返し単位を有する非フッ素重合体、(2) アミド基およびアミノ基の一方または両方を有する界面活性化合物を含む界面活性剤、ならびに(3) 水を含む液状媒体を含む水系エマルジョンである表面処理剤が開示されている。

WO 2015/076347 A1

明 細 書

発明の名称：水系エマルション表面処理剤

技術分野

[0001] 本発明は、水系エマルション表面処理剤、特に撥水撥油剤および防汚剤に関する。

背景技術

[0002] 従来、フッ素化合物を含んでなる含フッ素撥水撥油剤が知られている。この撥水撥油剤は、繊維製品などの基材に処理すると、良好な撥水撥油性を示す。

最近の研究結果 [EPAレポート”PRELIMINARY RISK ASSESSMENT OF THE DEVELOPMENTAL TOXICITY ASSOCIATED WITH EXPOSURE TO PERFLUOROOCTANOIC ACID AND ITS SALTS” (<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoara.pdf>)] などから、長鎖フルオロアルキル化合物の一種であるPFOA (perfluorooctanoic acid) に対する環境への負荷の懸念が明らかとなっており、2003年4月14日にEPA (米国環境保護庁) がPFOAに対する科学的調査を強化すると発表した。

一方、Federal Register (FR Vol.68, No.73/April 16, 2003 [FRL-2303-8] , <http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoafr.pdf>) やEPA Environmental News FOR RELEASE: MONDAY APRIL 14, 2003 EPA INTENSIFIES SCIENTIFIC INVESTIGATION OF A CHEMICAL PROCESSING AID (<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoaprs.pdf>) やEPA OPPT FACT SHEET April 14, 2003 (<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoafacts.pdf>) は、テロマーが分解または代謝によりPFOAを生成する可能性がある公表している (テロマーとは長鎖フルオロアルキル基のことを意味する)。また、テロマーが、撥水撥油性、防汚性を付与された泡消火剤、ケア製品、洗浄製品、カーペット、テキスタイル、紙、皮革などの多くの製品に使用されていることをも公表している。含フッ素化合物が環境に蓄積することが懸念されている。

また、含フッ素重合体を含んでなる含フッ素撥水撥油剤は、撥水撥油性を発現させるために、繊維製品などの基材に付着させた後に高温（例えば、100℃以上）で熱処理を施さなければならない。高温での熱処理には高いエネルギーを必要とする。

さらに、含フッ素重合体は、高価である。

[0003] したがって、含フッ素重合体を使用しないことあるいは含フッ素重合体の量を低減させることが望まれることがある。

特開2006-328624号公報は、エステル部分の炭素数が12以上の（メタ）アクリル酸エステルを単量体単位として含む非フッ素系ポリマーからなる撥水剤であって、（メタ）アクリル酸エステルの構成割合が非フッ素系ポリマーを構成する単量体単位の全量に対して80～100質量%である撥水剤を開示している。

しかし、この撥水剤は、撥水性に劣っている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2006-328624号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の目的は、優れた撥水性を与え、含フッ素単量体、特にフルオロアルキル基含有単量体を使用しないことが好ましい表面処理剤を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、

（1）長鎖（メタ）アクリレートエステル単量体から誘導された繰返し単位を有する重合体、

（2）アミド基およびアミノ基の一方または両方を有する界面活性化合物を含む界面活性剤、ならびに

(3) 水を含む液状媒体
を含む水系エマルジョン処理剤
を提供する。

[0007] 本発明の好ましい態様は、次のとおりである。

[1]

(1) (a) 式：



[式中、 A^{11} は、水素原子またはメチル基であり、
 A^{12} は、炭素数18～30の直鎖または分岐の脂肪族炭化水素基である。]
で示される長鎖（メタ）アクリレートエステル単量体から誘導された繰り返し単位
を有する非フッ素重合体、

(2) アミド基およびアミノ基の一方または両方を有する界面活性化合物を
含む界面活性剤、ならびに

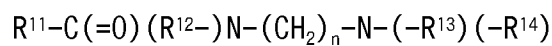
(3) 水を含む液状媒体
を含む水系エマルジョンである表面処理剤。

[2]

非フッ素重合体(1)が、環状炭化水素基を有する（メタ）アクリレート
単量体から誘導された繰り返し単位を有する[1]に記載の表面処理剤。

[3]

アミド基およびアミノ基の一方または両方を有する界面活性化合物が、式
：



[式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} のそれぞれは、独立的に同一または異なって、
水素原子または炭素数1～30の炭化水素基、 n は0～10である。]
で示される化合物である[1]または[2]に記載の表面処理剤。

[4]

界面活性剤(2)が、さらに、ノニオン性界面活性剤およびカチオン性界

面活性剤の一方又は両方を含み、

ノニオン性界面活性剤が、エーテル、エステル、エステルエーテル、アルカノールアミド、多価アルコールおよびアミノオキシドからなる群から選択された少なくとも１種であり、

カチオン性界面活性剤が、アミン、アミン塩、４級アンモニウム塩、イミダゾリンおよびイミダゾリニウム塩からなる群から選択された少なくとも１種である〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の表面処理剤。

〔５〕

表面処理剤が含フッ素重合体を含有しない〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の表面処理剤。

〔６〕

表面処理剤が含フッ素重合体を含有する〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の表面処理剤。

〔７〕

撥水撥油剤または防汚剤である〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の表面処理剤。

〔８〕

〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の表面処理剤で繊維製品を処理することからなる、繊維製品を処理する方法。

〔９〕

〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の表面処理剤によって処理された繊維製品。

発明の効果

〔０００８〕 本発明の処理剤は、フルオロアルキル基含有単量体を使用しないので、含フッ素化合物の環境への蓄積の懸念がない。本発明の処理剤は、基材に優れた撥水撥油性、特に撥水性を与える。さらに、高温で加熱処理する必要なく、低温処理で撥水性を発現する。

本発明の処理剤は、撥水性の耐久性（特に、洗濯耐久性）に優れている。

非フッ素重合体のみを有効成分とする処理剤によって、フルオロアルキル基含有単量体を構成単位として含む含フッ素重合体のみを有効成分とする処理剤と同等または同等以上の性能（特に、初期の撥水撥油性を含めた撥水撥油性）が得られる。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明において、重合体（好ましくは、非フッ素重合体）は、

（a）長鎖（メタ）アクリレートエステル単量体から誘導された繰り返し単位
を有する。

重合体は、共重合体であってよく、さらに、

（b）短鎖（メタ）アクリレートエステル単量体から誘導された繰り返し単位、

（c）非フッ素架橋性単量体から誘導された繰り返し単位、および

（d）ハロゲン化オレフィン単量体から誘導された繰り返し単位
から成る群から選択された少なくとも1種の繰り返し単位を有していてもよい。

重合体は、フッ素原子を有してもよいが、フッ素原子を有しないことが好ましい。すなわち、重合体は、非フッ素重合体であることが好ましい。

[0010] （a）長鎖（メタ）アクリレートエステル単量体

長鎖（メタ）アクリレートエステル単量体は、式：



[式中、 A^{11} は、水素原子またはメチル基であり、 A^{12} は、炭素数18～30の直鎖または分岐の脂肪族炭化水素基である。]
で示される化合物である。

長鎖（メタ）アクリレートエステル単量体は、フルオロアルキル基を有しない。長鎖（メタ）アクリレートエステル単量体は、フッ素原子を含有してもよいが、フッ素原子を含有しないことが好ましい。

A^{11} は、メチル基であることが特に好ましい。

A¹²は、直鎖状または分岐状の炭化水素基である。直鎖状または分岐状の炭化水素基は、特に直鎖状の炭化水素基であってよい。直鎖状または分岐状の炭化水素基は、炭素数が18～30である。直鎖状または分岐状の炭化水素基は、炭素数18～28、特に18または22であることが好ましく、一般に飽和の脂肪族炭化水素基、特にアルキル基であることが好ましい。

[0011] 長鎖（メタ）アクリレートエステル単量体の特に好ましい具体例は、ステアрил（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレートである。ステアрил（メタ）アクリレートが特に好ましい。

長鎖（メタ）アクリレートエステル単量体が存在することにより、重合体が与える撥水性および風合いが高くなる。

[0012] （b）短鎖（メタ）アクリレートエステル単量体

重合体は、短鎖（メタ）アクリレートエステル単量体から誘導された繰り返し単位を有してもよい。

短鎖（メタ）アクリレートエステル単量体は、式：



[式中、A²¹は、水素原子またはメチル基であり、

A²²は、炭素数18未満の直鎖または分岐の脂肪族炭化水素基である。]

で示される化合物であることが好ましい。

[0013] 短鎖（メタ）アクリレートエステル単量体は、フルオロアルキル基を有しない。短鎖（メタ）アクリレートエステル単量体は、フッ素原子を含有してもよいが、フッ素原子を含有しないことが好ましい。

A²¹は、メチル基であることが特に好ましい。

A²²は、直鎖状または分岐状の炭化水素基である。直鎖状または分岐状の炭化水素基は、特に直鎖状の炭化水素基であってよい。直鎖状または分岐状の炭化水素基は、炭素数が1～17である。直鎖状または分岐状の炭化水素基は、炭素数1～14が好ましく、一般に飽和の脂肪族炭化水素基、特にアルキル基であることが好ましい。

[0014] 短鎖（メタ）アクリレートエステル単量体の具体例は、メチル（メタ）ア

クリレート、エチル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ミリスチル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレートである。短鎖（メタ）アクリレートエステル単量体の特に好ましい具体例は、ラウリル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレートである。

短鎖（メタ）アクリレートエステル単量体が存在することにより、撥水性が向上する。短鎖（メタ）アクリレートエステル単量体は、造膜性の調整に使うことができる。

[0015] （c）非フッ素架橋性単量体

重合体は非フッ素架橋性単量体から誘導された繰り返し単位を有してもよいし、あるいは有しなくてもよい。

非フッ素架橋性単量体は、フッ素原子を含まない単量体である。非フッ素架橋性単量体は、少なくとも2つの反応性基および／またはオレフィン性炭素-炭素二重結合（好ましくは、（メタ）アクリレート基）を有し、フッ素を含有しない化合物であってよい。非フッ素架橋性単量体は、少なくとも2つのオレフィン性炭素-炭素二重結合（好ましくは、（メタ）アクリレート基）を有する化合物、あるいは少なくとも1つのオレフィン性炭素-炭素二重結合および少なくとも1つの反応性基を有する化合物であってよい。反応性基の例は、ヒドロキシル基、エポキシ基、クロロメチル基、ブロックイソシアネート基、アミノ基、カルボキシル基、などである。

[0016] 非フッ素架橋性単量体は、反応性基を有するモノ（メタ）アクリレート、ジ（メタ）アクリレートまたはモノ（メタ）アクリルアミドであってよい。あるいは、非フッ素架橋性単量体は、ジ（メタ）アクリレートであってよい。

非フッ素架橋性単量体の1つの例は、ヒドロキシル基を有するビニル単量体である。

非フッ素架橋性単量体としては、例えば、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、*N*-メチロール（メタ）アクリルアミド、ヒドロキシメチル（メタ）ア

クリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-アセトアセトキシエチル(メタ)アクリレート、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、モノクロ酢酸ビニル、メタクリル酸ビニル、グリシジル(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレートなどが例示されるが、これらに限定されるものでない。

非フッ素架橋性単量体が存在することにより、耐久性（特に、洗濯耐久性）が向上する。

[0017] (d) ハロゲン化オレフィン単量体

ハロゲン化オレフィンとは、フッ素原子を有しないことが好ましい。

ハロゲン化オレフィンとは、1～10の塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子で置換されている炭素数2～20のオレフィンであることが好ましい。ハロゲン化オレフィンとは、炭素数2～20の塩素化オレフィン、特に1～5の塩素原子を有する炭素数2～5のオレフィンであることが好ましい。ハロゲン化オレフィンの好ましい具体例は、ハロゲン化ビニル、例えば塩化ビニル、臭化ビニル、ヨウ化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、例えば塩化ビニリデン、臭化ビニリデン、ヨウ化ビニリデンである。塩化ビニルが好ましい。

ハロゲン化オレフィンが存在することにより、耐久性（特に、洗濯耐久性）が向上する。

[0018] (e) 他の単量体

単量体(a)～(d)以外の他の単量体(e)、例えば、非フッ素非架橋性単量体を使用しても良い。

非フッ素非架橋性単量体の例としては、環状炭化水素基を有する非フッ素アクリレート単量体が挙げられる。環状炭化水素基を有する非フッ素アクリレート単量体は、フッ素原子を含まない単量体である。非フッ素アクリレート単量体は、架橋性官能基を有さない。非フッ素アクリレート単量体は、架橋性単量体とは異なり、非架橋性である。

[0019] 好ましい環状炭化水素基を有する非フッ素アクリレート単量体は、式：



[式中、Aは、水素原子、メチル基、または、フッ素原子以外のハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子）であり、

Qは、環状炭化水素基である。]

で示される化合物であってよい。

[0020] 環状炭化水素基の炭素数は、炭素数4～30、好ましくは4～20である。環状炭化水素基の例は、炭素数4～30、好ましくは4～20、特に5～12の環状脂肪族基、炭素数6～30、好ましくは6～20の芳香族炭化水素基、炭素数7～30、好ましくは7～20の芳香脂肪族炭化水素基である。

環状炭化水素基としては、飽和または不飽和である、単環基、多環基、橋かけ環基などが挙げられる。環状炭化水素基は、飽和であることが好ましい。

環状炭化水素基の炭素数は、15以下、例えば10以下であることが特に好ましい。環状炭化水素基の炭素数を上記範囲にすることにより、強撥水性を与えることができる。

[0021] 環状炭化水素基の具体例は、シクロヘキシル基、*t*-ブチルシクロヘキシル基、イソボルニル基、ジシクロペンタニル基、ジシクロペンテニル基、アダマンチル基である。アクリレート基は、アクリレート基またはメタアクリレート基であることが好ましいが、メタアクリレート基が特に好ましい。環状炭化水素基を有する単量体の具体例としては、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、*t*-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル（メタ）アクリレート、トリシクロペンタニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、2-メチルー2-アダマンチル（メタ）アクリレート、2-エチルー2-アダマンチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0022] 加えて、他の単量体の例には、例えば、エチレン、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、およびビニルアルキルエーテルが含まれる。他の単量体はこれらの例に限定されない。

[0023] 本明細書において、「（メタ）アクリレート」とは、アクリレートまたはメタクリレートを意味し、「（メタ）アクリルアミド」とは、アクリルアミドまたはメタクリルアミドを意味する。

[0024] 撥水性が高くなるので、単量体のそれぞれがアクリレートエステルであることが好ましい。

[0025] 単量体（a）～（e）のそれぞれは、単独であってよく、あるいは2種以上の混合物であってもよい。

[0026] 単量体（a）の量は、重合体に対して40重量%以上、好ましくは50重量部以上である。単量体（a）の量は、重合体に対して、95重量部以下、例えば80重量部以下、あるいは75重量部以下、あるいは70重量部以下であってよい。

重合体において、単量体（a）100重量部に対して、繰返し単位（b）の量が0～150重量部、好ましくは1～40重量部、繰返し単位（c）の量が0～50重量部、好ましくは1～5重量部、繰返し単位（d）の量が0～100重量部、好ましくは1～30重量部、繰返し単位（e）の量が0～100重量部、好ましくは1～30重量部であってよい。

[0027] 重合体の数平均分子量（ M_n ）は、一般に、1000～1000000、例えば5000～500000、特に3000～200000であってよい。重合体の数平均分子量（ M_n ）は、一般に、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により測定する。

重合体は、1種の重合体であってもよいが、2種以上の重合体の組み合わせ

せであってもよい。

[0028] 本発明において、単量体を重合させ、重合体が媒体に分散または溶解した処理剤組成物を得る。

[0029] 本発明において使用する単量体は次のとおりであってよい。

単量体 (a)、

単量体 (a) + (b)、

単量体 (a) + (c)、

単量体 (a) + (b) + (c)、

単量体 (a) + (d)、

単量体 (a) + (b) + (d)、

単量体 (a) + (c) + (d)、あるいは

単量体 (a) + (b) + (c) + (d)。

上記に加えて、単量体 (e) を使用してもよい。

[0030] 非フッ素架橋性単量体 (c) を使用することが好ましい。単量体は、単量体 (a) + 非フッ素架橋性単量体 (c) の組み合わせまたは単量体 (a) + 非フッ素架橋性単量体 (c) + ハロゲン化オレフィン単量体 (d) の組み合わせであることが好ましい。この組み合わせにおいて、撥水性の洗濯耐久性が高い。

[0031] (2) 界面活性剤

界面活性剤は、アミド基およびアミノ基の一方または両方を有する界面活性化合物を含んでなるか、あるいはアミド基およびアミノ基の一方または両方を有する界面活性化合物のみからなってよい。界面活性化合物は、アミド基およびアミノ基の両方を有する界面活性化合物（すなわち、アミドアミン界面活性剤）であることが好ましい。

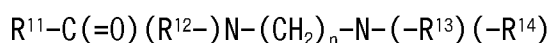
界面活性剤は、アミド基およびアミノ基の一方または両方を有する界面活性化合物（特に、アミドアミン界面活性剤（2-1））のみからなってよい。あるいは、界面活性剤は、アミド基およびアミノ基の一方または両方を有する界面活性化合物（アミドアミン界面活性剤（2-1））に加えて、

他の界面活性剤、例えば、ノニオン性界面活性剤（２－２）およびカチオン性界面活性剤（２－３）からなる群から選択された少なくとも１種の界面活性剤を含有してもよい。他の界面活性剤としては、例えば、オキシアルキレン基を有するアミン界面活性剤、アミノオキサイド界面活性剤、両性界面活性剤が挙げられる。界面活性剤はアニオン性界面活性剤を含まないことが好ましい。

[0032] （２－１）アミドアミン界面活性剤

アミドアミン界面活性剤は、アミド基とアミノ基を有する化合物である。

アミドアミン界面活性剤は、式：



[式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} のそれぞれは、独立的に同一または異なって、水素原子または炭素数１～３０の炭化水素基、
 n は０～１０である。]

で示される化合物であることが好ましい。

R^{11} はアルキル基またはアルケニル基であることが好ましい。 R^{11} の炭素数は、８～３０、例えば、１２～２４であってよい。 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} は、水素原子またはアルキル基であることが好ましい。 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} の炭素数は、１～６、特に１～４であることが好ましい。 n は、０～１０、例えば１～１０、特に２～５である。

[0033] アミドアミン界面活性剤の具体例としては、イソステアリン酸ジエチルアミノエチルアミド、オレイン酸ジメチルアミノエチルアミド、オレイン酸ジメチルアミノプロピルアミド、オレイン酸ジエチルアミノエチルアミド、オレイン酸ジエチルアミノプロピルアミド、ステアリン酸ジエチルアミノエチルアミド、ステアリン酸ジエチルアミノプロピルアミド、ステアリン酸ジブチルアミノエチルアミド、ステアリン酸ジブチルアミノプロピルアミド、ステアリン酸ジプロピルアミノプロピルアミド、ステアリン酸ジプロピルアミノエチルアミド、ステアリン酸ジメチルアミノエチルアミド、ステアリン酸ジメチルアミノプロピルアミド、パルミチン酸ジエチルアミノエチルアミド

、パルミチン酸ジエチルアミノプロピルアミド、パルミチン酸ジメチルアミノエチルアミド、パルミチン酸ジメチルアミノプロピルアミド、ベヘニン酸ジエチルアミノエチルアミド、ベヘニン酸ジエチルアミノプロピルアミド、ベヘニン酸ジメチルアミノプロピルアミド等が挙げられる。

[0034] アミドアミン界面活性剤は、塩、例えば、酸塩又は第4級アンモニウム塩であってもよい。塩において、カチオン性基はアミノ基の窒素原子であり、アニオン性基は種々である。アニオン性基として、ハロゲンイオン、サルフェートイオン、水酸基で置換されていても良い炭素数1～4のカルボキシレートイオン、又は炭素数1～4のアルキルサルフェートイオンを挙げることができる。

[0035] 酸塩は、アミドアミンを酸、例えば無機酸および／または有機酸で中和して得られる。無機酸としては、塩酸、硫酸及びリン酸等が挙げられる。有機酸としては、酢酸、プロピオン酸等の短鎖モノカルボン酸；ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘン酸、エルカ酸等の長鎖モノカルボン酸；マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸等のジカルボン酸；グリコール酸、乳酸、ヒドロキシアクリル酸、グリセリン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等のヒドロキシカルボン酸；ポリグルタミン酸等のポリカルボン酸；グルタミン酸、アスパラギン酸等の酸性アミノ酸；アルキルサルフェート、アルキルスルホネート、アルキルリン酸エステル等が挙げられる。これらの中で、無機酸、短鎖モノカルボン酸、ジカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、酸性アミノ酸が一般的に用いられ、更に塩酸、硫酸、酢酸、コハク酸、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、グルタミン酸が特に用いられる。

第4級アンモニウム塩は、アミドアミンを4級化することによって得ることができる。

[0036] アミドアミン界面活性剤は、非イオン性またはイオン性（カチオン性）であってもよいが、非イオン性であることが好ましい。非イオン性の場合は酸などのイオン性化合物を添加してイオン化して使用することが好ましい。

[0037] (2-2) ノニオン性界面活性剤

ノニオン性界面活性剤の例としては、エーテル、エステル、エステルエーテル、アルカノールアミド、多価アルコールおよびアミノオキシドが挙げられる。

エーテルの例は、オキシアルキレン基（好ましくは、ポリオキシエチレン基）を有する化合物である。

エステルの例は、アルコールと脂肪酸のエステルである。アルコールの例は、1～6価（特に2～5価）の炭素数1～50（特に炭素数3～30）のアルコール（例えば、脂肪族アルコール）である。脂肪酸の例は、炭素数2～50、特に炭素数5～30の飽和または不飽和の脂肪酸である。

エステルエーテルの例は、アルコールと脂肪酸のエステルに、アルキレンオキシド（特にエチレンオキシド）を付加した化合物である。アルコールの例は、1～6価（特に2～5価）の炭素数1～50（特に炭素数3～30）のアルコール（例えば、脂肪族アルコール）である。脂肪酸の例は、炭素数2～50、特に炭素数5～30の飽和または不飽和の脂肪酸である。

アルカノールアミドの例は、脂肪酸とアルカノールアミンから形成されている。アルカノールアミドは、モノアルカノールアミドまたはジアルカノールアミノであってよい。脂肪酸の例は、炭素数2～50、特に炭素数5～30の飽和または不飽和の脂肪酸である。アルカノールアミンは、1～3のアミノ基および1～5ヒドロキシル基を有する炭素数2～50、特に5～30のアルカノールであってよい。

多価アルコールは、2～5価の炭素数3～30のアルコールであってよい。

アミノオキシドは、アミン（二級アミンまたは好ましくは三級アミン）の酸化物（例えば炭素数5～50）であってよい。

[0038] ノニオン性界面活性剤は、オキシアルキレン基（好ましくはポリオキシエチレン基）を有するノニオン性界面活性剤であることが好ましい。オキシアルキレン基におけるアルキレン基の炭素数は、2～10であることが好まし

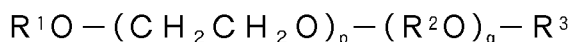
い。ノニオン性界面活性剤の分子におけるオキシアルキレン基の数は、一般に、2～100であることが好ましい。

ノニオン性界面活性剤は、エーテル、エステル、エステルエーテル、アルカノールアミド、多価アルコールおよびアミノオキシドからなる群から選択されており、オキシアルキレン基を有するノニオン性界面活性剤であることが好ましい。

[0039] ノニオン性界面活性剤は、直鎖状および／または分岐状の脂肪族（飽和および／または不飽和）基のアルキレンオキシド付加物、直鎖状および／または分岐状脂肪酸（飽和および／または不飽和）のポリアルキレングリコールエステル、ポリオキシエチレン（P0E）／ポリオキシプロピレン（P0P）共重合体（ランダム共重合体またはブロック共重合体）、アセチレングリコールのアルキレンオキシド付加物等であってよい。これらの中で、アルキレンオキシド付加部分およびポリアルキレングリコール部分の構造がポリオキシエチレン（P0E）またはポリオキシプロピレン（P0P）またはP0E/P0P共重合体（ランダム共重合体であってもブロック共重合体であってよい）であるものが好ましい。

また、ノニオン性界面活性剤は、環境上の問題（生分解性、環境ホルモンなど）から芳香族基を含まない構造が好ましい。

[0040] ノニオン性界面活性剤は、式：



[式中、 R^1 は炭素数1～22のアルキル基または炭素数2～22のアルケニル基またはアシル基であり、

R^2 のそれぞれは、独立的に同一または異なって、炭素数3以上（例えば、3～10）のアルキレン基であり、

R^3 は水素原子、炭素数1～22のアルキル基または炭素数2～22のアルケニル基であり、

p は2以上の数であり、

q は0または1以上の数である。]

で示される化合物であってよい。

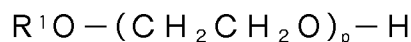
R^1 は、炭素数8～20、特に10～18であることが好ましい。 R^1 の好ましい具体例としては、ラウリル基、トリデシル基、オレイル基が挙げられる。

R^2 の例は、プロピレン基、ブチレン基である。

ノニオン性界面活性剤において、 p は3以上の数（例えば、5～200）であってよい。 q は、2以上の数（例えば5～200）であってよい。すなわち、 $-(R^2O)_q-$ がポリオキシアルキレン鎖を形成してもよい。

[0041] ノニオン性界面活性剤は、中央に親水性のポリオキシエチレン鎖と疎水性のオキシアルキレン鎖（特に、ポリオキシアルキレン鎖）を含有したポリオキシエチレンアルキレンアルキルエーテルであってよい。疎水性のオキシアルキレン鎖としては、オキシプロピレン鎖、オキシブチレン鎖、スチレン鎖等が挙げられるが、中でも、オキシプロピレン鎖が好ましい。

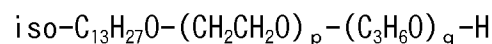
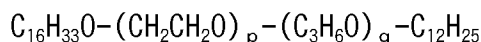
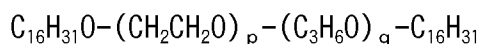
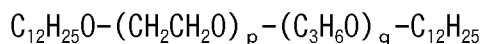
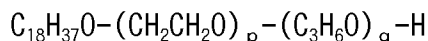
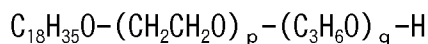
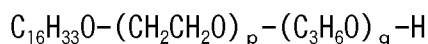
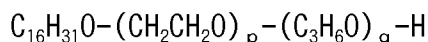
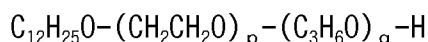
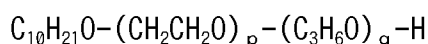
好ましいノニオン性界面活性剤は、式：

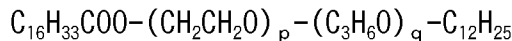
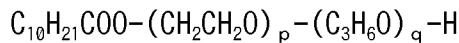


[式中、 R^1 および p は上記と同意義である。]

で示される界面活性剤である。

[0042] ノニオン性界面活性剤の具体例は、





[式中、p および q は上記と同意義である。]

などである。

[0043] ノニオン性界面活性剤の具体例には、エチレンオキシドとヘキシルフェノール、イソオクタチルフェノール、ヘキサデカノール、オレイン酸、アルカン（ $\text{C}_{12}-\text{C}_{16}$ ）チオール、ソルビタンモノ脂肪酸（ C_7-C_{19} ）またはアルキル（ $\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$ ）アミンなどとの縮合生成物が包含される。

[0044] ポリオキシエチレンブロックの割合がノニオン性界面活性剤（コポリマー）の分子量に対して5～80重量%、例えば30～75重量%、特に40～70重量%であることができる。

ノニオン性界面活性剤の平均分子量は、一般に300～5,000、例えば、500～3,000である。

ノニオン性界面活性剤は1種単独でも2種以上を併用することもできる。

ノニオン性界面活性剤は2種以上の組み合わせであることが好ましい。2種以上の組み合わせにおいて、少なくとも1種のノニオン性界面活性剤は、 R^1 基（および／または R^3 基）が分岐のアルキル基（例えば、イソトリデシル基）である $\text{R}^1\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p-(\text{R}^2\text{O})_q-\text{R}^3$ [特に、 $\text{R}^1\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p-\text{H}$] で示される化合物であってよい。 R^1 基が分岐のアルキル基であるノニオン性界面活性剤の量は、ノニオン性界面活性剤（B2）合計100重量部に対して、5～100重量部、例えば8～50重量部、特に10～40重量部であってよい。2種以上の組み合わせにおいて、残りのノニオン性界面活性剤は、 R^1 基（および／または R^3 基）が（飽和および／または不飽和の）直鎖のアルキル基（例えば、ラウリル基（n-ラウリル基））である $\text{R}^1\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p-(\text{R}^2\text{O})_q-\text{R}^3$ [特に、 $\text{R}^1\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p-\text{H}$] で示される化合物であってよい。

[0045] ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレ

ン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、脂肪酸アルキロールアミド、アルキルアルカノールアミド、アセチレングリコール、アセチレングリコールのオキシエチレン付加物、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールブロックコポリマー等を挙げることができる。

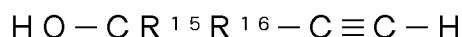
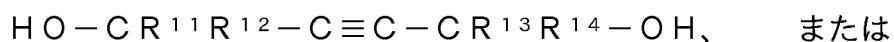
[0046] 水系エマルションの動的表面張力が低くなるので、ノニオン性界面活性剤としては、アセチレングリコール、またはアセチレングリコールのオキシエチレン付加物が好ましい。

[0047] 水系エマルションの動的表面張力が低くなる（すなわち、水性エマルションが基材に浸透しやすくなる）ので、ノニオン性界面活性剤としては、アセチレンアルコール（特に、アセチレングリコール）、またはアセチレンアルコール（特に、アセチレングリコール）のオキシエチレン付加物が好ましい。

[0048] 好ましいノニオン性界面活性剤は、不飽和三重結合を有するアルコールまたはこのアルコールのアルキレンオキサイド付加物（このアルコールとこのアルキレンオキサイド付加物の両方を「アセチレンアルコール化合物」という。）である。特に好ましいノニオン性界面活性剤は、不飽和三重結合を有するモノオールまたはポリオールのアルキレンオキサイド付加物である。

アセチレンアルコール化合物は1つ以上の三重結合と1つ以上の水酸基を含む化合物である。アセチレンアルコール化合物は、ポリオキシアルキレン部分を含む化合物であってよい。ポリオキシアルキレン部分の例としてポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンとのランダム付加構造、ポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンとのブロック付加構造が挙げられる。

[0049] アセチレンアルコール化合物は、式：



[式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} のそれぞれは、独立的に同一または異なって、水素原子または炭素数1～30のアルキル基である。]

で示される化合物であってよい。アセチレンアルコール化合物は、この化学式で示される化合物のアルキレンオキシド付加物であってよい。アルキル基は炭素数1～12の直鎖状または分岐状のアルキル基が好ましく、特に炭素数6～12の直鎖状または分岐状のアルキル基が好ましい。例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基などが挙げられる。また、アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシドなどの炭素数1～20（特に2～5）のアルキレンオキシドが好ましく、アルキレンオキシドの付加数は1～50が好ましい。

[0050] アセチレンアルコール化合物の具体例としては、アセチレンジオール、プロパルギルアルコール、2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3-メチル-1-ペンチン-3-オール、3-ヘキシン-2, 5-ジオール、2-ブチン-1, 4-ジオール等が挙げられる。これら具体例化合物のポリエトキシレートおよび酸化エチレン付加物も挙げられる。

[0051] ノニオン性界面活性剤は、三重結合を有しなくてもよいし、あるいは三重結合を有していてもよい。ノニオン性界面活性剤は、三重結合を有しないノニオン界面活性剤または三重結合を有するノニオン界面活性剤の一方のみであってよいが、三重結合を有しないノニオン界面活性剤および三重結合を有するノニオン界面活性剤の組み合わせであってよい。三重結合を有しないノニオン界面活性剤および三重結合を有するノニオン界面活性剤の組み合わせにおいて、三重結合を有しないノニオン界面活性剤（例えば、オキシアルキレン基を有するノニオン性界面活性剤）と三重結合を有するノニオン界面活

性剤（例えば、アセチレンアルコール化合物）の重量比は、10 : 90 ~ 90 : 10、例えば20 : 80 ~ 80 : 20であってよい。

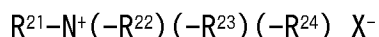
[0052] (2-3) カチオン性界面活性剤

カチオン性界面活性剤は、アミド基を有しない化合物であることが好ましい。

[0053] カチオン性界面活性剤の例として、アミン、アミン塩、4級アンモニウム塩、イミダゾリンおよびイミダゾリニウム塩が挙げられる。

カチオン性界面活性剤は、アミン塩、4級アンモニウム塩、オキシエチレン付加型アンモニウム塩であることが好ましい。カチオン性界面活性剤の具体例としては、特に限定されないが、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリン等のアミン塩型界面活性剤、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウム等の4級アンモニウム塩型界面活性剤等が挙げられる。

[0054] カチオン性界面活性剤の例は、



[式中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} および R^{24} のそれぞれは、独立的に同一または異なって、水素原子または炭素数1 ~ 50の炭化水素基、
Xはアニオン性基である。]

の化合物である。炭化水素基は、酸素原子を有していてもよく、例えば、ポリオキシアルキレン基などのオキシアルキレン（アルキレンの炭素数は例えば2 ~ 5である。）であってよい。 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} および R^{24} は炭素数1 ~ 30の炭化水素基（例えば、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素または芳香脂肪族炭化水素）であることが好ましい。

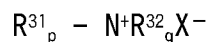
R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} および R^{24} の具体例は、アルキル基（例えば、メチル基、ブチル基、ステアリル基、パルミチル基）、アリール基（例えば、フェニル基）、アラルキル基（例えば、ベンジル基（フェニルメチル基）、フェネチル基（

フェニルエチル基)) である。

Xの具体例は、ハロゲン（例えば、塩素）、酸（例えば、塩酸などの無機酸、酢酸などの有機酸（特に、脂肪酸））である。

カチオン性界面活性剤は、モノアルキルトリメチルアンモニウム塩（アルキルの炭素数4～30）であることが特に好ましい。

[0055] カチオン性界面活性剤は、アンモニウム塩、特に4級アンモニウム塩であることが好ましい。カチオン性界面活性剤は、式：



[式中、 R^{31} のそれぞれは、独立的に同一または異なって、 C_{12} 以上（例えば $C_{12} \sim C_{50}$ ）の直鎖状および／または分岐状の脂肪族（飽和および／または不飽和）基、

R^{32} のそれぞれは、独立的に同一または異なって、Hまたは $C_1 \sim 4$ のアルキル基、ベンジル基、ポリオキシエチレン基（オキシエチレン基の数例えば1（特に2、特別には3）～50）（ CH_3 、 C_2H_5 が特に好ましい）、

Xはハロゲン原子（例えば、塩素および臭素）、 $C_1 \sim C_4$ の脂肪酸塩基、
pは1または2、qは2または3で、 $p+q=4$ である。]

で示されるアンモニウム塩であってよい。 R^{31} の炭素数は、 $12 \sim 50$ 、例えば $12 \sim 30$ であってよい。

[0056] カチオン性界面活性剤の具体例には、ドデシルトリメチルアンモニウムアセテート、トリメチルテトラデシルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルオクタデシルアンモニウムクロライド、（ドデシルメチルベンジル）トリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルドデシルジメチルアンモニウムクロライド、メチルドデシルジ（ヒドロポリオキシエチレン）アンモニウムクロライド、ベンジルドデシルジ（ヒドロポリオキシエチレン）アンモニウムクロライドが包含される。

[0057] 両性界面活性剤としては、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、酢酸ベタイン等が挙げられ、具体的には、ラウリルベタイン、ステアリルベタイン、ラウリルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミ

ダゾリニウムベタイン、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン等が挙げられる。

[0058] 界面活性剤は、アミド基およびアミノ基の一方または両方を有する界面活性化合物のみからなってもよく、アミド基およびアミノ基の一方または両方を有する界面活性化合物と他の界面活性剤（特に、ノニオン性界面活性剤）の組み合わせであってもよい。アミド基およびアミノ基の一方または両方を有する界面活性化合物と他の界面活性剤（特に、ノニオン性界面活性剤）の組み合わせにおいて、アミド基およびアミノ基の一方または両方を有する界面活性化合物と他の界面活性剤（特に、ノニオン性界面活性剤）の重量比は、 $10:90 \sim 90:10$ 、例えば $20:80 \sim 80:20$ 、特に $30:70 \sim 70:30$ であることが好ましい。アミド基およびアミノ基の一方または両方を有する界面活性化合物以外の他の界面活性剤の量は、界面活性剤の合計量に対して 50 重量%以下、例えば 20 重量%以下であってもよく、加えて、 0.1 重量%以上であってもよい。

界面活性剤は、 2 種以上の組み合わせであってもよい。アミド基およびアミノ基の一方または両方を有する界面活性化合物、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、および両性界面活性剤のそれぞれが 1 種または 2 以上の組み合わせであってもよい。

アミド基およびアミノ基の一方または両方を有する界面活性化合物の量は、重合体 100 重量部に対して、 $0.05 \sim 10$ 重量部、例えば、 $0.1 \sim 8$ 重量部であってもよい。界面活性剤の合計量は、重合体 100 重量部に対して、 $0.1 \sim 20$ 重量部、例えば、 $0.2 \sim 10$ 重量部であってもよい。

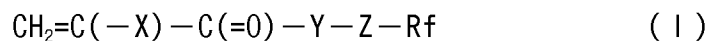
[0059] (3) 液状媒体

液状媒体は、水の単独、あるいは水と有機溶媒（水混和性有機溶媒）との混合物であってもよい。有機溶媒の量は、液状媒体に対して、 30 重量%以下、例えば 10 重量%以下（好ましくは 0.1 %以上）であってもよい。液状媒体は、水の単独であることが好ましい。

[0060] 本発明の撥水撥油剤組成物は、重合体（活性成分）として上記の非フッ素

重合体のみを含有してよいが、上記の非フッ素重合体に加えて、含フッ素重合体も含有してもよい。一般に、撥水撥油剤組成物（特に、水性エマルジョン）において、非フッ素重合体によって形成される粒子と、含フッ素重合体によって形成される粒子が別個に存在する。すなわち、非フッ素重合体と含フッ素重合体を別個に製造した後、非フッ素重合体と含フッ素重合体を混合することが好ましい。一般に、非フッ素重合体のエマルジョン（特に、水性エマルジョン）と含フッ素重合体のエマルジョン（特に、水性エマルジョン）を別個に製造した後、非フッ素重合体のエマルジョンと含フッ素重合体のエマルジョンを混合することが好ましい。

[0061] 含フッ素重合体は、含フッ素単量体から誘導された繰り返し単位を有する重合体である。含フッ素単量体は、一般式：



[式中、Xは、水素原子、炭素数1～21の直鎖状または分岐状のアルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、 CFX^1X^2 基（但し、 X^1 および X^2 は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。）、シアノ基、炭素数1～21の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、置換または非置換のベンジル基、置換または非置換のフェニル基であり；

Yは、 $-\text{O}-$ または $-\text{NH}-$ であり；

Zは、炭素数1～10の脂肪族基、炭素数6～18の芳香族基または環状脂肪族基、

$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^1)\text{SO}_2-$ 基（但し、 R^1 は炭素数1～4のアルキル基である。）または
 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OZ}^1)\text{CH}_2-$ 基（但し、 Z^1 は水素原子またはアセチル基である。）または
 $-(\text{CH}_2)_m-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_n-$ 基または $-(\text{CH}_2)_m-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-$ 基（但し、 m は1～10、 n は0～10、である）、

Rf は、炭素数1～20の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基である。]

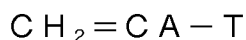
で示されるアクリレートエステルまたはアクリルアミドであることが好ましい。

R f 基の炭素数は、1～6、特に4～6であることが好ましい。

[0062] 含フッ素重合体は、ハロゲン化オレフィン単量体、非フッ素非架橋性単量体および非フッ素架橋性単量体からなる群から選択された少なくとも1種、非フッ素単量体から誘導された繰り返し単位を有してもよい。

ハロゲン化オレフィン単量体は、1～10の塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子で置換されている炭素数2～20のオレフィンであることが好ましい。ハロゲン化オレフィン単量体の具体例は、ハロゲン化ビニル、例えば塩化ビニル、臭化ビニル、ヨウ化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、例えば塩化ビニリデン、臭化ビニリデン、ヨウ化ビニリデンである。

[0063] 好ましい非フッ素非架橋性単量体は、式：



[式中、Aは、水素原子、メチル基、または、フッ素原子以外のハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子）であり、

Tは、水素原子、炭素数1～20の鎖状または環状の炭化水素基、またはエステル結合を有する鎖状または環状の炭素数1～20の有機基である。]

で示される化合物である。非フッ素非架橋性単量体の具体例には、アルキル（メタ）アクリレートエステル、エチレン、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、およびビニルアルキルエーテルが含まれる。

[0064] 非フッ素架橋性単量体は、少なくとも2つの炭素-炭素二重結合（例えば、（メタ）アクリル基）を有する化合物、あるいは少なくとも1つの炭素-炭素二重結合および少なくとも1つの反応性基を有する化合物であってよい。

[0065] 撥水撥油剤組成物における非フッ素重合体と含フッ素重合体の重量比は、100：0～10：90、例えば90：10～20：80、好ましくは80：20～30：70であってよい。

非フッ素重合体と含フッ素重合体のそれぞれは、1種の重合体であってもよいが、2種以上の重合体の組み合わせであってもよい。

非フッ素重合体および含フッ素重合体の組み合わせを使用する場合には、含フッ素重合体のみを使用する場合と同等または同等以上の性能（特に、撥水撥油性）が得られる。

[0066] 本発明における重合体（非フッ素重合体および含フッ素重合体）は通常の重合方法の何れでも製造でき、また重合反応の条件も任意に選択できる。このような重合方法として、溶液重合、懸濁重合、乳化重合が挙げられる。乳化重合が好ましい。

本発明の処理剤が水系エマルションであれば、重合体の製造方法は限定されない。例えば、溶液重合により重合体を製造した後に、溶剤の除去および界面活性剤および水の添加を行って、水系エマルションを得ることができる。

[0067] 溶液重合では、重合開始剤の存在下で、単量体を有機溶媒に溶解させ、窒素置換後、30～120℃の範囲で1～10時間、加熱攪拌する方法が採用される。重合開始剤としては、例えばアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシピバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートなどが挙げられる。重合開始剤は単量体100重量部に対して、0.01～20重量部、例えば0.01～10重量部の範囲で用いられる。

[0068] 有機溶媒は、単量体に不活性でこれらを溶解するものであり、例えば、エステル（例えば、炭素数2～30のエステル、具体的には、酢酸エチル、酢酸ブチル）、ケトン（例えば、炭素数2～30のケトン、具体的には、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトン）、アルコール（例えば、炭素数1～30のアルコール、具体的には、イソプロピルアルコール）であってよい。有機溶媒の具体例としては、アセトン、クロロホルム、HCHC225、イソプロピルアルコール、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロ

ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、石油エーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、テトラクロロジフルオロエタン、トリクロロトリフルオロエタンなどが挙げられる。有機溶媒は単量体の合計100重量部に対して、10~2000重量部、例えば、50~1000重量部の範囲で用いられる。

[0069] 乳化重合では、重合開始剤および乳化剤の存在下で、単量体を水中に乳化させ、窒素置換後、50~80℃の範囲で1~10時間、攪拌して重合させる方法が採用される。重合開始剤は、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、*t*-ブチルパーベンゾエート、1-ヒドロキシシクロヘキシルヒドロ過酸化物、3-カルボキシプロピオニル過酸化物、過酸化アセチル、アゾビスイソブチルアミジン二塩酸塩、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの水溶性のものやアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシピバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートなどの油溶性のものが用いられる。重合開始剤は単量体100重量部に対して、0.01~10重量部の範囲で用いられる。

[0070] 放置安定性の優れた重合体水分散液を得るためには、高圧ホモジナイザーや超音波ホモジナイザーのような強力な破砕エネルギーを付与できる乳化装置を用いて、単量体を水中に微粒子化して重合することが望ましい。また、乳化剤としてはアニオン性、カチオン性あるいはノニオン性の各種乳化剤を用いることができ、単量体100重量部に対して、0.5~20重量部の範囲で用いられる。アニオン性および／またはノニオン性および／またはカチオン性の乳化剤を使用することが好ましい。単量体が完全に相溶しない場合は、これら単量体に十分に相溶させるような相溶化剤、例えば、水溶性有機溶媒や低分子量の単量体を添加することが好ましい。相溶化剤の添加により、

乳化性および共重合性を向上させることが可能である。

[0071] 水溶性有機溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、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、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、エタノールなどが挙げられ、水100重量部に対して、1～50重量部、例えば10～40重量部の範囲で用いてよい。また、低分子量の単量体としては、メチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレートなどが挙げられ、単量体の総量100重量部に対して、1～50重量部、例えば10～40重量部の範囲で用いてよい。

[0072] 重合においては、連鎖移動剤を使用してもよい。連鎖移動剤の使用量に応じて、重合体の分子量を変化させることができる。連鎖移動剤の例は、ラウリルメルカプタン、チオグリコール、チオグリセロールなどのメルカプタン基含有化合物（特に、（例えば炭素数1～30の）アルキルメルカプタン）、次亜リン酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウムなどの無機塩などである。連鎖移動剤の使用量は、単量体の総量100重量部に対して、0.01～10重量部、例えば0.1～5重量部の範囲で用いてよい。

[0073] 本発明の処理剤組成物は、溶液、エマルション（特に、水性分散液）またはエアゾールの形態であってよいが、水性分散液であることが好ましい。処理剤組成物は、重合体（表面処理剤の活性成分）および媒体（特に、液状媒体、例えば、有機溶媒および／または水）を含んでなる。媒体の量は、例えば、処理剤組成物に対して、5～99.9重量%、特に10～80重量%であってよい。

処理剤組成物において、重合体の濃度は、0.01～95重量%、例えば5～50重量%であってよい。

[0074] 本発明の処理剤組成物は、従来既知の方法により被処理物に適用することができる。通常、該処理剤組成物を有機溶媒または水に分散して希釈して、浸漬塗布、スプレー塗布、泡塗布などのような既知の方法により、被処理物の表面に付着させ、乾燥する方法が採られる。また、必要ならば、適当な架

橋剤（例えば、ブロックダイソシアネート）と共に適用し、キュアリングを行ってもよい。さらに、本発明の処理剤組成物に、防虫剤、柔軟剤、抗菌剤、難燃剤、帯電防止剤、塗料定着剤、防シワ剤などを添加して併用することも可能である。基材と接触させる処理液における重合体の濃度は0.01～10重量%（特に、浸漬塗布の場合）、例えば0.05～10重量%であってよい。

[0075] 本発明の処理剤組成物（例えば、撥水撥油剤）で処理される被処理物としては、繊維製品、石材、フィルター（例えば、静電フィルター）、防塵マスク、燃料電池の部品（例えば、ガス拡散電極およびガス拡散支持体）、ガラス、紙、木、皮革、毛皮、石綿、レンガ、セメント、金属および酸化物、窯業製品、プラスチック、塗面、およびプラスターなどを挙げることができる。繊維製品としては種々の例を挙げることができる。例えば、綿、麻、羊毛、絹などの動植物性天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレンなどの合成繊維、レーヨン、アセテートなどの半合成繊維、ガラス繊維、炭素繊維、アスベスト繊維などの無機繊維、あるいはこれらの混合繊維が挙げられる。

[0076] 繊維製品は、繊維、布等の形態のいずれであってもよい。

本発明の処理剤組成物は、内部離型剤あるいは外部離型剤としても使用できる。

[0077] 重合体は、繊維製品を液体で処理するために知られている方法のいずれかによって繊維状基材（例えば、繊維製品など）に適用することができる。繊維製品が布であるときには、布を溶液に浸してよく、あるいは、布に溶液を付着または噴霧してよい。処理された繊維製品は、撥油性を発現させるために、乾燥され、好ましくは、例えば、100℃～200℃で加熱される。

[0078] あるいは、重合体はクリーニング法によって繊維製品に適用してよく、例えば、洗濯適用またはドライクリーニング法などにおいて繊維製品に適用してよい。

[0079] 処理される繊維製品は、典型的には、布であり、これには、織物、編物お

よび不織布、衣料品形態の布およびカーペットが含まれるが、繊維または糸または中間繊維製品（例えば、スライバーまたは粗糸など）であってもよい。繊維製品材料は、天然繊維（例えば、綿または羊毛など）、化学繊維（例えば、ビスコースレーヨンまたはレオセルなど）、または、合成繊維（例えば、ポリエステル、ポリアミドまたはアクリル繊維など）であってよく、あるいは、繊維の混合物（例えば、天然繊維および合成繊維の混合物など）であってよい。本発明の製造重合体は、セルロース系繊維（例えば、綿またはレーヨンなど）を疎油性および撥油性にすることにおいて特に効果的である。また、本発明の方法は一般に、繊維製品を疎水性および撥水性にする。

[0080] あるいは、繊維状基材は皮革であってよい。製造重合体を、皮革を疎水性および疎油性にするために、皮革加工の様々な段階で、例えば、皮革の湿潤加工の期間中に、または、皮革の仕上げの期間中に、水溶液または水性乳化物から皮革に適用してよい。

あるいは、繊維状基材は紙であってよい。製造重合体を、予め形成した紙に適用してよく、または、製紙の様々な段階で、例えば、紙の乾燥期間中に適用してもよい。

[0081] 「処理」とは、処理剤を、浸漬、噴霧、塗布などにより被処理物に適用することを意味する。処理により、処理剤の有効成分である重合体が被処理物の内部に浸透するおよび／または被処理物の表面に付着する。

実施例

[0082] 次に、実施例および比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。ただし、これらの説明が本発明を限定するものでない。

以下において、部または％または比は、特記しない限り、重量部または重量％または重量比を表す。

試験の手順は次のとおりである。

[0083] シャワー撥水性試験

シャワー撥水性試験を J I S - L - 1 0 9 2 に従って行った。シャワー撥水性試験は（下記の表 1 に示されるように）撥水性 N o. によって表された

。

体積が少なくとも250mlであるガラス漏斗、および、250mlの水を20秒間～30秒間にわたって噴霧することができるスプレーノズルを使用する。試験片フレームは、直径が15cmの金属フレームである。サイズが約20cm×20cmである3枚の試験片シートを準備し、シートを試験片ホルダーフレームに固定し、シートにしわがないようにする。噴霧の中心をシートの中心に置く。室温の水（250mL）をガラス漏斗に入れ、試験片シートに（25秒～30秒の時間にわたって）噴霧する。保持フレームを台から取り外し、保持フレームの一方の端をつかんで、前方表面を下側にし、反対側の端を堅い物質で軽くたたく。保持フレームを180°さらに回転させ、同じ手順を繰り返して、過剰な水滴を落とす。湿った試験片を、撥水性が不良から優れた順で、0、50、70、80、90および100の評点をつけるために、湿潤比較標準物と比較する。結果を3回の測定の平均から得る。

[0084] [表1]

表1	
撥水性No.	状態
100	表面に湿潤や水滴の付着がないもの
90	表面に湿潤しないが、小さな水滴の付着を示すもの
80	表面に小さな個々の水滴状の湿潤を示すもの
70	表面の半分に湿潤を示し、小さな個々の湿潤が布を浸透する状態を示すもの
50	表面全体に湿潤を示すもの
0	表面及び裏面が全体に湿潤を示すもの

[0085] エンディング試験

試験布（500mm×205mm）を10枚用意する。重合体濃度18%固形分を2.0%に希釈した試験液200gをバットに入れ、試験布を1枚ずつ連続して合計10枚処理する。1枚の試験布をマングルで絞って得られた処理液を回収して、試験液に合わせた後に、次の1枚の試験布を処理する。シャワー撥水性試験により撥水性を確認する。連続加工性の指標として、10枚継続して撥水性が高いものが好ましい。

[0086] 製造例 1

500 ml 反応フラスコにステアリルアクリレート 115.20 g、純水 240 g、トリプロピレングリコール 33.0 g、ステアリン酸ジメチルアミノプロピルアミド 6.08 g、ポリオキシエチレンイソトリデシルエーテル（EO：18。EOはエチレンオキシドユニット数を表す） 5.43 g、ポリオキシエチレンイソトリデシルエーテル（EO：3） 1.71 g、酢酸 2.4 g を入れ、攪拌下に 60℃ で 15 分間、超音波で乳化分散させた。反応フラスコ内を窒素置換後、ラウリルメルカプタン 0.24 g、2,2-アゾビス（2-アミジノプロパン）2 塩酸塩 0.48 g 及び水 9 g の溶液を添加し、60℃ で 5 時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。重合体の組成は、仕込みモノマーの組成にほぼ一致した。

[0087] 製造例 2

500 ml 反応フラスコにベヘニルアクリレート 115.20 g、純水 240 g、トリプロピレングリコール 33.0 g、ステアリン酸ジメチルアミノプロピルアミド 6.08 g、ポリオキシエチレンイソトリデシルエーテル（EO：18。EOはエチレンオキシドユニット数を表す） 5.43 g、ポリオキシエチレンイソトリデシルエーテル（EO：3） 1.71 g、酢酸 2.4 g を入れ、攪拌下に 60℃ で 15 分間、超音波で乳化分散させた。反応フラスコ内を窒素置換後、ラウリルメルカプタン 0.24 g、2,2-アゾビス（2-アミジノプロパン）2 塩酸塩 0.48 g 及び水 9 g の溶液を添加し、60℃ で 5 時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。重合体の組成は、仕込みモノマーの組成にほぼ一致した。

[0088] 製造例 3

500 ml 反応フラスコにステアリルアクリレート 90.2 g、イソボロニルメタクリレート 25.0 g 純水 240 g、トリプロピレングリコール 33.0 g、ステアリン酸ジメチルアミノプロピルアミド 6.08 g、ポリオキシエチレンイソトリデシルエーテル（EO：18。EOはエチレンオキシドユニット数を表す） 5.43 g、ポリオキシエチレンイソトリデシルエ

ーテル（EO：3） 1.71 g、酢酸2.4 gを入れ、攪拌下に60℃で15分間、超音波で乳化分散させた。反応フラスコ内を窒素置換後、ラウリルメルカプタン0.24 g、2,2-アゾビス（2-アミジノプロパン）2塩酸塩0.48 g及び水9 gの溶液を添加し、60℃で5時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。重合体の組成は、仕込みモノマーの組成にほぼ一致した。

[0089] 製造例4

500 ml 反応フラスコに $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$
 $\text{COC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ($n=2.0$) 14.9 g、ステアリルアクリレート43.46 g、純水110 g、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル18.62 g、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム3.08 g、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム0.87 g、ポリオキシエチレンラウリルエーテル（EO：18。EOはエチレンオキシドユニット数を表す）

2.1 g、ポリオキシエチレンイソトリデシルエーテル（EO：3） 0.65 gを入れ、攪拌下に60℃で15分間、超音波で乳化分散させた。反応フラスコ内を窒素置換後、ラウリルメルカプタン0.62 g、2,2-アゾビス（2-アミジノプロパン）2塩酸塩0.31 g及び水9 gの溶液を添加し、60℃で5時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。重合体の組成は、仕込みモノマーの組成にほぼ一致した。

[0090] 比較製造例1

500 ml 反応フラスコにステアリルアクリレート115.20 g、純水240 g、トリプロピレングリコール33.0 g、ポリオキシエチレンイソトリデシルエーテル（EO：18。EOはエチレンオキシドユニット数を表す） 8.43 g、ポリオキシエチレンイソトリデシルエーテル（EO：3） 4.71 gを入れ、攪拌下に60℃で15分間、超音波で乳化分散させた。反応フラスコ内を窒素置換後、ラウリルメルカプタン0.24 g、2,2-アゾビス（2-アミジノプロパン）2塩酸塩0.48 g及び水9 gの溶液を添加し、60℃で5時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。重合体

の組成は、仕込みモノマーの組成にほぼ一致した。

[0091] 実施例 1

製造例 1 において製造した水性液体を純水により重合体濃度が 18% 固形分となるように希釈した後、割合が 1.0%、1.2%、1.4%、1.6% および 2.0% になるように水でさらに希釈して試験液 (1000 g) を調製した。シャワー撥水性試験において 1.0%、1.2%、1.4% および 1.6% 試験液を用いた。エンディング試験において 2.0% の試験液を用いた。シャワー撥水性試験は 1 枚の PET 布 (250 mm x 205 mm) をこの試験液に浸し、マングルに通し、170℃で 1 分間、ピンテーターで処理した。その後、試験布をシャワー撥水性試験に付した。エンディング試験は 10 枚の PET 布 (500 mm x 205 mm) を連続で通しエンディング試験に付した。結果を表 2 に示す。

[0092] 実施例 2

製造例 1 および製造例 4 において製造した水性液体のそれぞれを純水により重合体濃度が 18% 固形分となるように希釈した後、製造例 1 と製造例 4 の水性液体を 20 対 80 の重量割合で混合した。この混合液の割合が 1.0%、1.2%、1.4%、1.6% および 2.0% になるように水でさらに希釈して試験液 (1000 g) を調製した。その後実施例 1 と同様に処理し、シャワー撥水性試験、エンディング試験を行った。結果を表 2 に示す。

[0093] 実施例 3

製造例 1 および製造例 4 において製造した水性液体のそれぞれを純水により重合体濃度が 18% 固形分となるように希釈した後、製造例 1 と製造例 4 の水性液体を 47 対 53 の重量割合で混合する以外は全て実施例 2 と同様に処理しシャワー撥水性試験、エンディング試験を行った。結果を表 2 に示す。

[0094] 実施例 4

製造例 2 および製造例 4 において製造した水性液体のそれぞれを純水により重合体濃度が 18% 固形分となるように希釈した後、製造例 2 と製造例 4

の水性液体を 20 対 80 の重量割合で混合する以外は全て実施例 2 と同様に処理しシャワー撥水性試験、エンディング試験を行った。結果を表 2 に示す。

[0095] 実施例 5

製造例 3 で製造した水性液体を純水により重合体濃度が 18% 固形分となるように希釈した後、実施例 1 と同様に処理しシャワー撥水性試験、エンディング試験を行った。結果を表 2 に示す。

[0096] 実施例 6

製造例 3 および製造例 4 において製造した水性液体のそれぞれを純水により重合体濃度が 18% 固形分となるように希釈した後、製造例 3 と製造例 4 の水性液体を 53 対 47 の重量割合で混合する以外は全て実施例 2 と同様に処理しシャワー撥水性試験、エンディング試験を行った。結果を表 2 に示す。

[0097] 比較例 1

製造例 4 において製造した水性液体を純水により重合体濃度が 18% 固形分となるように希釈した後、その水性液体の割合が 1.0%、1.2%、1.4%、1.6% および 2.0% になるように水でさらに希釈して試験液（1000g）を調製した。それ以外は実施例 1 と同様に処理しシャワー撥水性試験、エンディング試験を行った。結果を表 2 に示す。

[0098] 比較例 2

比較製造例 1 において製造した水性液体を純水により重合体濃度が 18% 固形分となるように希釈した後、その水性液体の割合が 1.0%、1.2%、1.4%、1.6% および 2.0% になるように水でさらに希釈して試験液（1000g）を調製した。それ以外は実施例 1 と同様に処理しシャワー撥水性試験、エンディング試験を行った。結果を表 2 に示す。

[0099] 比較例 3

比較製造例 1 および製造例 4 において製造した水性液体のそれぞれを純水により重合体濃度が 18% 固形分となるように希釈した後、比較製造例 1 と

製造例4の水溶性液体を20対80の重量割合で混合する以外は全て実施例1と同様に処理しシャワー撥水性試験、エンディング試験を行った。結果を表2に示す。

[0100] [表2]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3
	製造例1	100	20	53						
	製造例2				20					
	製造例3					100	53			
	製造例4		80	47	80		47	100		80
	比較製造例1								100	20
シャワー撥水試験 PET	1.0%	60	60	60	60	60	60	60	50	60
	1.2%	75	80+	75	75	70+	70+	75	70	75
	1.4%	90	90	85	90	90	90+	85	80	75
	1.6%	100	100	100	100	100	100	90	85	85
エンディング試験 2.0%	1枚目	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	2枚目	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	3枚目	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	4枚目	100	100	100	100	100	100	100	100	90
	5枚目	100	100	100	100	100	100	80	80	80
	6枚目	100	100	100	80	90+	100	70	70	70
	7枚目	95	95	95	70	95	90	50	50	50
	8枚目	85	95	95	50	70	80	0	0	0
	9枚目	50	85	75	50	50	70	0	0	0
	10枚目	0	60	50	50	0	60	0	0	0

産業上の利用可能性

[0101] 本発明の処理剤は、繊維製品およびメーソンリーなどの基材に対して好適に使用でき、基材に優れた撥水撥油性（特に、撥水性）を付与する。

[0102] 本発明の別の態様は次のとおりである。

< 1 >

(1) (a) 重合体に対して40重量%以上の、式：



[式中、 A^{11} は、水素原子またはメチル基であり、

A^{12} は、炭素数18～30の直鎖または分岐の脂肪族炭化水素基である。]
で示される長鎖（メタ）アクリレートエステル単量体から誘導された繰り返し単位

を有する重合体、

(2) アミド基およびアミノ基の一方または両方を有する界面活性化合物を含む界面活性剤、ならびに

(3) 水を含む液状媒体

を含む水系エマルジョン処理剤。

<2>

重合体（1）が、さらに

（b）式：



[式中、 A^{21} は、水素原子またはメチル基であり、

A^{22} は、炭素数18未満の直鎖または分岐の脂肪族炭化水素基である。]

で示される短鎖（メタ）アクリレートエステル単量体から誘導された繰り返し単位

を有し、分子量50万未満である<1>に記載の水系エマルジョン処理剤。

<3>

重合体（1）が、さらに

（c）非フッ素架橋性単量体から誘導された繰り返し単位

を有する<1>または<2>に記載の水系エマルジョン処理剤。

<4>

非フッ素架橋性単量体（c）が、少なくとも2つのエチレン性不飽和二重結合を有する化合物、あるいは少なくとも1つのエチレン性不飽和二重結合および少なくとも1つの反応性基を有する化合物である<3>に記載の水系エマルジョン処理剤。

<5>

重合体（1）が、

（d）ハロゲン化オレフィン単量体から誘導された繰り返し単位

を有する<1>～<4>のいずれかに記載の水系エマルジョン処理剤。

<6>

重合体（1）が、

（d）ハロゲン化オレフィン単量体から誘導された繰り返し単位

を有しない<1>～<4>のいずれかに記載の水系エマルジョン処理剤。

<7>

ハロゲン化オレフィン単量体（d）が塩化ビニルおよび塩化ビニリデンか

らなる群から選択された少なくとも１種である＜５＞または＜６＞に記載の水系エマルジョン処理剤。

＜８＞

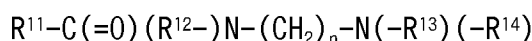
重合体（１）がフッ素原子を含まない＜１＞～＜７＞のいずれかに記載の水系エマルジョン処理剤。

＜９＞

重合体（１）において、繰返し単位（ａ）１００重量部に対して、繰返し単位（ｂ）の量が０～１５０重量部、繰返し単位（ｃ）の量が０～５０重量部、繰返し単位（ｄ）の量が０～１００重量部である＜１＞～＜８＞のいずれかに記載の水系エマルジョン処理剤。

＜１０＞

アミド基およびアミノ基の一方または両方を有する界面活性化合物が、式：



[式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} のそれぞれは、独立的に同一または異なって、水素原子または炭素数１～３０の炭化水素基、 n は０～１０である。]

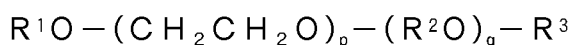
で示される化合物である＜１＞～＜９＞のいずれかに記載の水系エマルジョン処理剤。

＜１１＞

界面活性剤（２）が、さらにノニオン性界面活性剤を含む＜１＞～＜１０＞のいずれかに記載の水系エマルジョン処理剤。

＜１２＞

ノニオン性界面活性剤が、式：



[式中、 R^1 は炭素数１～２２のアルキル基または炭素数２～２２のアルケニル基またはアシル基、 R^2 のそれぞれは、独立的に同一または異なって、炭素数３以上（例えば、３～１０）のアルキレン基であり、 R^3 は水素原子、炭素数

1～22のアルキル基または炭素数2～22のアルケニル基、pは2以上の数、qは0または1以上の数である。]

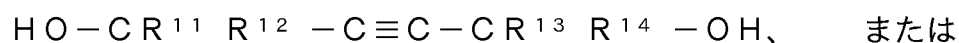
で示される化合物である<11>に記載の水系エマルジョン処理剤。

<13>

ノニオン性界面活性剤が、アセチレンアルコール、およびアセチレンアルコールのオキシエチレン付加物からなる群から選択されたアセチレンアルコール化合物である<11>に記載の水系エマルジョン処理剤。

<14>

アセチレンアルコール化合物は、式：



[式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} のそれぞれは、独立的に同一または異なって、水素原子または炭素数1～30のアルキル基である。]

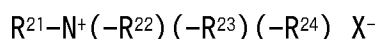
で示される化合物である<13>に記載の水系エマルジョン処理剤。

<15>

界面活性剤(2)がさらにカチオン性界面活性剤をも含む<1>～<14>のいずれかに記載の水系エマルジョン処理剤。

<16>

カチオン性界面活性剤が、式：



[式中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} および R^{24} のそれぞれは、独立的に同一または異なって、炭素数1～30の炭化水素基、
Xはアニオン性基である。]

で示される化合物である<15>に記載の水系エマルジョン処理剤。

<17>

繊維処理剤が含フッ素重合体をさらに含有する<1>～<16>のいずれかに記載の水系エマルジョン処理剤。

< 1 8 >

水系エマルションの動的表面張力が55 mN/m以下である< 1 >~< 1 7 >のいずれかに記載の水系エマルション処理剤。

< 1 9 >

繊維処理剤である< 1 >~< 1 8 >のいずれかに記載の水系エマルション処理剤。

< 2 0 >

撥水撥油剤または防汚剤である< 1 >~< 1 9 >のいずれかに記載の水系エマルション処理剤。

< 2 1 >

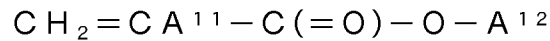
< 1 >~< 2 0 >のいずれかに記載の水系エマルション処理剤で繊維製品を処理することからなる、繊維製品を処理する方法。

< 2 2 >

< 1 >~< 2 0 >のいずれかに記載の水系エマルション処理剤によって処理された繊維製品。

請求の範囲

[請求項1] (1) (a) 式：



[式中、 A^{11} は、水素原子またはメチル基であり、 A^{12} は、炭素数18～30の直鎖または分岐の脂肪族炭化水素基である。]

で示される長鎖（メタ）アクリレートエステル単量体から誘導された繰返し単位

を有する非フッ素重合体、

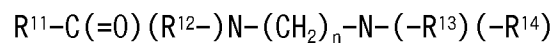
(2) アミド基およびアミノ基の一方または両方を有する界面活性化合物を含む界面活性剤、ならびに

(3) 水を含む液状媒体

を含む水系エマルションである表面処理剤。

[請求項2] 非フッ素重合体(1)が、環状炭化水素基を有する（メタ）アクリレート単量体から誘導された繰返し単位を有する請求項1に記載の表面処理剤。

[請求項3] アミド基およびアミノ基の一方または両方を有する界面活性化合物が、式：



[式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} のそれぞれは、独立的に同一または異なって、水素原子または炭素数1～30の炭化水素基、 n は0～10である。]

で示される化合物である請求項1または2に記載の表面処理剤。

[請求項4] 界面活性剤(2)が、さらに、ノニオン性界面活性剤およびカチオン性界面活性剤の一方又は両方を含み、

ノニオン性界面活性剤が、エーテル、エステル、エステルエーテル、アルカノールアミド、多価アルコールおよびアミノオキシドからなる群から選択された少なくとも1種であり、

カチオン性界面活性剤が、アミン、アミン塩、4級アンモニウム塩、イミダゾリンおよびイミダゾリニウム塩からなる群から選択された少なくとも1種である請求項1～3のいずれかに記載の表面処理剤。

[請求項5] 表面処理剤が含フッ素重合体を含有しない請求項1～4のいずれかに記載の表面処理剤。

[請求項6] 表面処理剤が含フッ素重合体を含有する請求項1～4のいずれかに記載の表面処理剤。

[請求項7] 撥水撥油剤または防汚剤である請求項1～6のいずれかに記載の表面処理剤。

[請求項8] 請求項1～7のいずれかに記載の表面処理剤で繊維製品を処理することからなる、繊維製品を処理する方法。

[請求項9] 請求項1～7のいずれかに記載の表面処理剤によって処理された繊維製品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/080814

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L33/06(2006.01)i, C08F20/18(2006.01)i, C08K5/17(2006.01)i, C08K5/20(2006.01)i, C09K3/18(2006.01)i, D06M13/17(2006.01)i, D06M13/402(2006.01)i, D06M15/263(2006.01)i, D06M15/277(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, C09D1/00-10/00, C09D101/00-201/10, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, D06M13/00-15/72

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2006-328624 A (Nicca Chemical Co., Ltd.), 07 December 2006 (07.12.2006), examples (Family: none)	1, 4-5, 7-9 2-3, 6
X A	JP 2012-522062 A (Huntsman Textile Effects (Germany) GmbH), 20 September 2012 (20.09.2012), example 1 & US 2012/0015575 A1 & EP 2233633 A1 & WO 2010/115496 A1 & CN 102333915 A & KR 10-2012-0002999 A	1, 5, 7-9 2-4, 6

☒ 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
17 February 2015 (17.02.15)

Date of mailing of the international search report
24 February 2015 (24.02.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/080814

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2009-041012 A (Bayer MaterialScience AG.), 26 February 2009 (26.02.2009), paragraph [0065] & US 2009/0105409 A1 & EP 2025690 A1 & DE 102007035366 A1 & CN 101353470 A & KR 10-2009-0012174 A & TW 200925206 A	1, 5, 7 2-4, 6, 8-9
X A	JP 2007-505179 A (Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.), 08 March 2007 (08.03.2007), claim 2; examples & US 2006/0287416 A1 & EP 1664128 A1 & WO 2005/023878 A1 & KR 10-2007-0004518 A & CN 1849343 A	1-2, 4-5, 7 3, 6, 8-9
A	JP 2011-148868 A (Somar Corp.), 04 August 2011 (04.08.2011), examples (Family: none)	1-9
A	JP 2013-224418 A (Daikin Industries, Ltd.), 31 October 2013 (31.10.2013), claims & WO 2013/141249 A1 & TW 201343888 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））			
Int.Cl. C08L33/06(2006.01)i, C08F20/18(2006.01)i, C08K5/17(2006.01)i, C08K5/20(2006.01)i, C09K3/18(2006.01)i, D06M13/17(2006.01)i, D06M13/402(2006.01)i, D06M15/263(2006.01)i, D06M15/277(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（I P C））			
Int.Cl. C09K3/18, C09D1/00-10/00, C09D101/00-201/10, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, D06M13/00-15/72			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 5 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 5 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 5 年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示		関連する 請求項の番号
X A	JP 2006-328624 A（日華化学株式会社）2006.12.07, 【実施例】 （ファミリーなし）		1, 4-5, 7-9 2-3, 6
X A	JP 2012-522062 A（ハンツマン・テキスタイル・エフェクツ（ジャーマニー）・ ゲーエムベーハー）2012.09.20, 実施例1 & US 2012/0015575 A1 & EP 2233633 A1 & WO 2010/115496 A1 & CN 102333915 A & KR 10-2012-0002999 A		1, 5, 7-9 2-4, 6
☒ 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 1 7 . 0 2 . 2 0 1 5		国際調査報告の発送日 2 4 . 0 2 . 2 0 1 5	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号1 0 0 - 8 9 1 5 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） 福山 則明 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 0	4 Z 4 8 7 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2009-041012 A (バイエル・マテリアルサイエンス・アクチエンゲゼルシャフト) 2009.02.26, 【0065】 & US 2009/0105409 A1 & EP 2025690 A1 & DE 102007035366 A1 & CN 101353470 A & KR 10-2009-0012174 A & TW 200925206 A	1, 5, 7 2-4, 6, 8-9
X A	JP 2007-505179 A (チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド) 2007.03.08, 【請求項2】、実施例 & US 2006/0287416 A1 & EP 1664128 A1 & WO 2005/023878 A1 & KR 10-2007-0004518 A & CN 1849343 A	1-2, 4-5, 7 3, 6, 8-9
A	JP 2011-148868 A (ソマール株式会社) 2011.08.04, 【実施例】 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2013-224418 A (ダイキン工業株式会社) 2013.10.31, 【特許請求の範囲】 & WO 2013/141249 A1 & TW 201343888 A	1-9