

(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
2022年8月25日(25.08.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/176290 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 220/18 (2006.01) D06M 15/263 (2006.01)
C09K 3/00 (2006.01) D06M 15/647 (2006.01)
C09K 3/18 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/042292

(22) 国際出願日: 2021年11月17日(17.11.2021)

(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 2021-023556 2021年2月17日(17.02.2021) JP

(71) 出願人: 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 村田 直樹 (MURATA Naoki); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 及川 周, 外 (OIKAWA Shu et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, 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).

(54) Title: WATER- AND OIL-REPELLENT COMPOSITION, FIBER TREATING AGENT, FIBER TREATMENT METHOD, PROCESSED FIBER PRODUCT AND COATING AGENT

(54) 発明の名称: 撥水撥油剤組成物、繊維処理剤、繊維の処理方法、繊維加工品およびコーティング剤

(57) Abstract: A water- and oil-repellent composition that comprises copolymer (A) containing no structural unit having a siloxane bond, copolymer (B) containing a structural unit having a siloxane bond, a polyether-modified polydimethylsiloxane and an aqueous medium, wherein: copolymer (A) contains a structural unit derived from a compound having an ethylenically unsaturated bond and an ester bond and having no carboxy group and a structural unit derived from a compound having an ethylenically unsaturated bond and a carboxy group; and copolymer (B) contains a structural unit derived from a compound having an ethylenically unsaturated bond and an ester bond and having no carboxy group, a structural unit derived from a compound having an ethylenically unsaturated bond and a carboxy group, and a structural unit derived from a polydimethylsiloxane having an ethylenically unsaturated bond.

(57) 要約: シロキサン結合を有する構造単位を含まない共重合体 (A) と、シロキサン結合を有する構造単位を含む共重合体 (B) と、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンと、水性媒体とを含み、共重合体 (A) は、エチレン性不飽和結合及びエステル結合を有し、かつカルボキシ基を有さない化合物に由来する構造単位と、エチレン性不飽和結合及びカルボキシ基を有する化合物に由来する構造単位とを有し、共重合体 (B) は、エチレン性不飽和結合及びエステル結合を有し、かつカルボキシ基を有さない化合物に由来する構造単位と、エチレン性不飽和結合及びカルボキシ基を有する化合物に由来する構造単位と、エチレン性不飽和結合を有するポリジメチルシロキサンに由来する構造単位とを有する撥水撥油剤組成物とする。

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

撥水撥油剤組成物、繊維処理剤、繊維の処理方法、繊維加工品およびコーティング剤

技術分野

[0001] 本発明は、撥水撥油剤組成物、繊維処理剤、繊維の処理方法、繊維加工品およびコーティング剤に関する。

本願は、2021年2月17日に、日本に出願された特願2021-023556号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 従来、繊維、紙などの基材に撥水撥油性を付与する方法として、撥水撥油剤組成物を用いた撥水撥油処理が行われている。撥水撥油剤組成物としては、炭素原子数8以上のパーフルオロアルキル基を有する化合物を含むものがある。

[0003] しかし、炭素原子数8以上のパーフルオロアルキル基を含む化合物は、分解または代謝によりパーフルオロオクタン酸（*perfluorooctanoic acid*（以下、「PFOA」と略記する場合がある。））を生成する可能性がある。パーフルオロオクタン酸は、米国環境保護庁から生成量を削減することが要求されている。このため、炭素鎖の短いパーフルオロアルキル基を含む化合物を有する撥水撥油剤組成物が提案されている。

[0004] 例えば、特許文献1には、ピラゾールブロック疎水性ポリイソシアネートと非イオン界面活性剤とを含有するピラゾールブロック疎水性ポリイソシアネート水分散液、及び、炭素原子数が6以下のペルフルオロアルキル基を有する撥水撥油性成分、を含む、撥水撥油剤組成物が記載されている。

[0005] 特許文献2には、炭素原子数が1～6のポリフルオロアルキル基を有する構成単位を有する含フッ素重合体と、フルオロオレフィンに基づく構成単位を有する含フッ素重合体と、水性媒体とを含む、撥水撥油剤組成物が記載さ

れている。

[0006] さらに、近年、炭素鎖の短いパーフルオロアルキル基を含む化合物も、使用を削減することが検討されている。このため、フッ素系化合物を含まない撥水撥油剤組成物が提案されている。

[0007] 例えば、特許文献3には、エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体に基づく構成単位と、エチレン性不飽和カルボン酸単量体に基づく構成単位とを含む共重合体（A）が、水性媒体（B）中に分散した水系エマルジョンと、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン（C）とを含む撥油剤組成物が記載されている。

[0008] 特許文献4には、4級アンモニウム基を有する（メタ）アクリレート、両末端（メタ）アクリル変性シリコンオイル、ノニオン性の疎水性エチレン性不飽和単量体を含有するモノマーを重合して得られるシリコンーアクリル共重合体を含有する繊維処理用撥油剤が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2012-031285号公報

特許文献2：国際公開第2012/020806号

特許文献3：国際公開第2018/163911号

特許文献4：特開2016-102272号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、従来のフッ素系化合物を含まない撥水撥油剤組成物は、基材に十分な撥油性及び撥水性を付与できない場合があった。

本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、基材に高い撥油性及び撥水性を付与できる撥水撥油剤組成物を提供することを目的とする。

また、本発明は、基材に高い撥油性及び撥水性を付与できる繊維処理剤、紙処理剤およびコーティング剤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

[0011] 本発明者は、上記課題を解決するために、鋭意検討を重ねた。その結果、エチレン性不飽和結合及びカルボキシ基を有する化合物に由来する構造単位を有する共重合体と、エチレン性不飽和結合及びカルボキシ基を有する化合物に由来する構造単位およびエチレン性不飽和結合を有するポリジメチルシロキサンに由来する構造単位を有する共重合体とを含む撥水撥油剤組成物とすればよいことを見出し、本発明を想到した。

すなわち、本発明は以下の事項に関する。

[0012] 本発明の第一の態様は、以下の撥水撥油剤組成物を提供する。

[1] シロキサン結合を有する構造単位を含まない共重合体（A）と、シロキサン結合を有する構造単位を含む共重合体（B）と、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン（C）と、水性媒体（D）とを含み、

前記共重合体（A）は、

エチレン性不飽和結合及びエステル結合を有し、かつカルボキシ基を有さない化合物に由来する構造単位（a1）と、

エチレン性不飽和結合及びカルボキシ基を有する化合物に由来する構造単位（a2）とを有し、

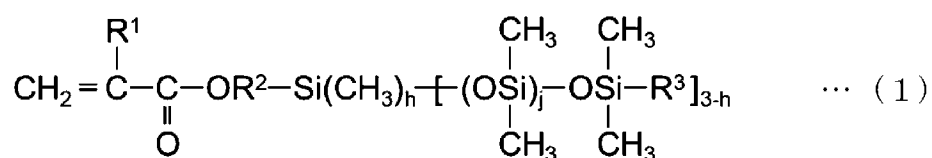
前記共重合体（B）は、

エチレン性不飽和結合及びエステル結合を有し、かつカルボキシ基を有さない化合物に由来する構造単位（b1）と、

エチレン性不飽和結合及びカルボキシ基を有する化合物に由来する構造単位（b2）と、

下記式（1）で表される、エチレン性不飽和結合を有するポリジメチルシロキサンに由来する構造単位（b3）とを有する撥水撥油剤組成物。

[0013] [化1]



(式(1)において、 R^1 は水素原子又はメチル基を示す； R^2 はエーテル結合を含んでもよい炭素原子数1～6の2価脂肪族基を示す； R^3 は炭素原子数1～30の脂肪族基、芳香族基、または水酸基を示す； h は0、1、2のいずれかである； j は0～500の整数を示す。)

[0014] 本発明の第一の態様の前記撥水撥油剤組成物は、以下の[2]～[11]に記載される特徴を有することが好ましい。以下の[2]～[11]に記載される特徴は、2つ以上を任意に組み合わせることも好ましい。

[2] 前記構造単位(a1)及び前記構造単位(b1)は、(メタ)アクリロイル基を有する化合物に由来する構造単位である[1]に記載の撥水撥油剤組成物。

[3] 前記構造単位(a2)及び前記構造単位(b2)は、(メタ)アクリル酸に由来する構造単位である[1]または[2]に記載の撥水撥油剤組成物。

[0015] [4] 前記共重合体(A)と前記共重合体(B)との質量比が、10/90以上90/10以下である[1]～[3]のいずれかに記載の撥水撥油剤組成物。

[5] 前記共重合体(A)は、前記構造単位(a2)を0.10質量%以上20質量%以下含有する[1]～[4]のいずれかに記載の撥水撥油剤組成物。

[0016] [6] 前記共重合体(B)は、前記構造単位(b2)を0.10質量%以上20質量%以下含有する[1]～[5]のいずれかに記載の撥水撥油剤組成物。

[7] 前記共重合体(B)は、前記構造単位(b3)を3.0質量%以上50質量%以下含有する[1]～[6]のいずれかに記載の撥水撥油剤組成物。

[0017] [8] 前記ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン(C)が、ポリエーテル鎖の末端に水酸基を有する[1]～[7]のいずれかに記載の撥水撥油剤組成物。

〔 9 〕 前記ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン（C）を、前記共重合体（A）と前記共重合体（B）の合計 100 質量部に対して、0.10 質量部以上 20 質量部以下含有する〔 1 〕～〔 8 〕のいずれかに記載の撥水撥油剤組成物。

[0018] 〔 10 〕 さらに、界面活性剤（E）を含む〔 1 〕～〔 9 〕のいずれかに記載の撥水撥油剤組成物。

〔 11 〕 前記界面活性剤（E）は、アニオン性界面活性剤である〔 10 〕に記載の撥水撥油剤組成物。

[0019] 本発明の第二の態様は、以下の繊維処理剤を提供する。

〔 12 〕 〔 1 〕～〔 11 〕のいずれかに記載の撥水撥油剤組成物を含む繊維処理剤。

本発明の第三の態様は、以下の繊維の処理方法を提供する。

〔 13 〕 〔 12 〕の繊維処理剤を用いる、繊維の処理方法。

本発明の第四の態様は、以下のコーティング剤を提供する。

〔 14 〕 〔 1 〕～〔 11 〕のいずれかに記載の撥水撥油剤組成物を含むコーティング剤。

本発明の第五の態様は、以下の繊維加工品を提供する。

〔 15 〕 〔 12 〕に記載の繊維処理剤に含まれる固形分が繊維に付着した、繊維加工品。

発明の効果

[0020] 本発明の撥水撥油剤組成物によれば、基材に高い撥油性及び撥水性を付与できる。

また、本発明の繊維処理剤、紙処理剤、コーティング剤は、本発明の撥水撥油剤組成物を含むため、基材に高い撥油性及び撥水性を付与できる。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明の撥水撥油剤組成物、繊維処理剤、紙処理剤およびコーティング剤について詳細に説明する。なお、本発明は、以下に示す実施形態のみに限定されるものではない。以下で説明する構成は、本発明の範囲を逸脱し

ない範囲で、適宜変更が可能である。例えば、本発明は以下の例のみに限定されることは無く、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、数、量、比率、組成、種類、位置、材料、構成等について、付加、省略、置換や、変更が可能である。

[0022] 以下の説明において、「単量体」とは、ラジカル重合性のエチレン不飽和結合を有する化合物を意味する。「エチレン不飽和結合」とは、芳香環を形成する炭素原子を除く、炭素原子間の二重結合を意味する。なお、以下の説明において、特に断りがない限り、「エチレン性不飽和結合」とは、ラジカル重合性を有するエチレン性不飽和結合とする。

「(メタ)アクリル」は、「アクリル」または「メタクリル」を意味する。「(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。

[0023] 「不揮発分」とは、組成物等に含まれる成分のうち、1気圧(1013 hPa)での沸点が130℃以上である成分を意味する。

「有効成分」とは、あるカテゴリーの成分が溶液等の混合物として用いられる場合、そのカテゴリーに該当する混合物中の成分を意味する。例えば、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンのプロピレングリコール1-モノメチルエーテル溶液中の有効成分とは、その溶液に含まれる、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンに該当する化合物の全てを指す。

[0024] 数平均分子量及び重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて測定されたポリスチレン換算値である。

[0025] エチレン性不飽和結合を有する化合物の重合体において、あるエチレン性不飽和結合を有する化合物に由来する構造単位は、その化合物のエチレン性不飽和結合以外の部分の化学構造と、重合体におけるその構造単位のエチレン性不飽和結合に対応する部分以外の部分の化学構造とが同じであるとする。例えば、アクリル酸メチル由来の構造単位は、重合体において $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOCH}_3)-$ で表される構造を有している。

[0026] ただし、特に断りがなければ、重合体が、カルボキシ基のようなイオン性

の官能基を有し、かつエチレン性不飽和結合を有する化合物に由来する構造単位を有する場合、その官能基の一部が、イオン交換されていても、またはイオン交換されていなくても、同じ化合物に由来する構造単位とする。例えば、重合体において、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})-$ で表される構造だけでなく、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COONa})-$ で表される構造単位も、メタクリル酸に由来する構造単位とする。

[0027] 以下の説明において、重合体の有する構造単位の由来となる化合物は、その構造単位との間で対応する関係にある化合物を言い、実際の重合体の製造工程で用いた単量体と一致する必要はない。

[0028] 重合後に、重合体のエチレン性不飽和結合に対応する鎖状部分以外の部分を化学反応させることなどによって、使用した単量体の化学構造と、得られた重合体のエチレン性不飽和結合に対応する部分以外の部分の化学構造とが一致しない場合、重合体の有する構造単位は、重合後に上述の化学反応などを行った後の化学構造を基準とする。例えば、酢酸ビニルを重合し、その後、得られた重合体をけん化した場合においては、けん化によって得られた重合体の化学構造を基準とする。したがって、けん化された構造単位は、酢酸ビニルに由来する構造単位ではなく、ビニルアルコールに由来する構造単位とする。

[0029] <1. 撥水撥油剤組成物>

本実施形態の撥水撥油剤組成物は、シロキサン結合 ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$) を有する構造単位を含まない共重合体 (A) と、シロキサン結合を有する構造単位を含む共重合体 (B) と、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン (C) と、水性媒体 (D) とを含む。本実施形態の撥水撥油剤組成物は、必要に応じて、さらに、界面活性剤 (E) など、その他の成分を含んでもよい。本実施形態の撥水撥油剤組成物は、炭素原子数 8 以上のパーフルオロアルキル基を有する化合物を含まなくてもよい。本実施形態の撥水撥油剤組成物は、フッ素含有化合物を含まなくてもよい。

[0030] 本実施形態の撥水撥油剤組成物において、共重合体 (A) 及び共重合体 (

B) は、水性媒体 (D) 中で、エマルジョン (emulsion) を形成していることが好ましい。ここでは、共重合体 (A) 及び共重合体 (B) が固体であっても、水性媒体 (D) 中に分散していればエマルジョンを形成しているとする。すなわち、共重合体 (A) 及び共重合体 (B) は、液状粒子を形成していてもよいし、固体粒子を形成していてもよい。

[0031] [1-1. 共重合体 (A)]

共重合体 (A) は、シロキサン結合を有する構造単位を含まない。共重合体 (A) は、エチレン性不飽和結合及びエステル結合を有し、かつカルボキシ基を有さない化合物に由来する構造単位 (a1) (以下「構造単位 (a1)」) と略記する場合がある。) と、エチレン性不飽和結合及びカルボキシ基を有する化合物に由来する構造単位 (a2) (以下「構造単位 (a2)」) と略記する場合がある。) とを有する。共重合体 (A) は、末端構造以外は構造単位 (a1) 及び構造単位 (a2) からなることが好ましい。

共重合体 (A) は、本実施形態の撥水撥油剤組成物を付着させた基材に、良好な撥油性を付与する。

[0032] [1-1-1. 構造単位 (a1)]

共重合体 (A) が、構造単位 (a1) を有することにより、基材に高い撥油性を付与でき、かつ安定性の高い撥水撥油剤組成物となる。構造単位 (a1) は、1種類の構造からなるものであってもよいし、2種類以上の構造を含むものであってもよい。

構造単位 (a1) の由来となる化合物の種類及びその含有率は、例えば、共重合体 (A) のガラス転移点 T_g を調整するために適宜決めてよい。具体的には、共重合体 (A) のガラス転移点を低くする場合には、構造単位 (a1) の由来となる化合物として、そのホモポリマーのガラス転移点が低い化合物を多く含めばよい。共重合体 (A) のガラス転移点を高くする場合には、構造単位 (a1) の由来となる化合物として、そのホモポリマーのガラス転移点が高い化合物を多く含めばよい。

[0033] 構造単位 (a1) は、(メタ) アクリロイル基を有する化合物に由来する

構造単位であることが好ましく、（メタ）アクリル酸アルキルエステルに由来する構造単位であることがより好ましい。

構造単位（a 1）の由来となる化合物が、（メタ）アクリル酸アルキルエステルである場合、（メタ）アクリロイルオキシ基以外の部分の炭化水素構造の炭素原子数が1以上8以下である（メタ）アクリル酸アルキルエステルであることがさらに好ましい。前記炭素原子数は、2以上7以下であることが好ましく、3以上6以下であることがより好ましく、4以上5以下であることがさらに好ましい。本実施形態にかかる撥水撥油剤組成物によって処理される基材の風合いの調整が容易になるためである。

[0034] （メタ）アクリロイルオキシ基以外の部分の炭化水素構造の炭素原子数が1以上8以下である（メタ）アクリル酸アルキルエステルの例としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ジメチルヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0035] 本実施形態の撥水撥油剤組成物が、紙の処理に用いられる紙処理剤または繊維の処理に用いられる繊維処理剤に含まれる場合、構造単位（a 1）の由来となる化合物は、上記化合物の中でも、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレートからなる群から選択される1種類または2種類以上であることが特に好ましい。

[0036] 構造単位（a 1）の由来となる化合物は、（メタ）アクリロイルオキシ基以外の部分の炭化水素構造として、炭素原子数が9以上の鎖状炭化水素構造を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルを含んでいてもよい。この場合、撥油性を維持しつつ、より良好な撥水性を基材に与える撥水撥油剤組成

物が得られる。

[0037] 構造単位 (a 1) が、エチレン性不飽和結合を有する炭化水素に由来する構造単位である場合、芳香族ビニル化合物であることが好ましい。芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン等が挙げられる。

[0038] [1-1-2. 構造単位 (a 2)]

共重合体 (A) が、構造単位 (a 2) を有することにより、基材に高い撥油性を付与できる撥水撥油剤組成物となる。構造単位 (a 2) は、1種類の構造からなるものであってもよいし、2種類以上の構造を含むものであってもよい。

構造単位 (a 2) の由来となる化合物は、エチレン性不飽和結合及びカルボキシ基を有する化合物であればよい。構造単位 (a 2) の由来となる化合物として例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、シトラコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸等が挙げられる。構造単位 (a 2) の由来となる化合物は、アクリル酸またはメタクリル酸のいずれか一方または両方を含むことが好ましく、アクリル酸またはメタクリル酸のいずれか一方または両方であることがより好ましい。構造単位 (a 2) は、エステル結合を含んでも含まなくても良い。

[0039] [1-1-3. 共重合体 (A) における各構造単位の含有量]

共重合体 (A) 中の構造単位 (a 1) の含有率は、30質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましく、70質量%以上であることがさらに好ましく、85質量%以上であることが特に好ましい。安定性の良好な撥水撥油剤組成物となるためである。

共重合体 (A) 中の構造単位 (a 1) の含有率は、構造単位 (a 2) の含有率を確保しやすくなるため、99質量%以下であることが好ましく、98質量%以下であることがより好ましく、97質量%以下であることがさらに好ましく、96質量%以下であることが特に好ましい。共重合体 (A) 中の構造単位 (a 1) の含有率は、必要に応じて、例えば、30質量%~99質

量%や、40質量%～60質量%や、60質量%～70質量%や、70質量%～80質量%や、88質量%～99質量%や、90質量%～98質量%や、93質量%～97質量%や、94質量%～96質量%であってもよい。

[0040] 構造単位(a1)の由来となる化合物が、(メタ)アクリロイルオキシ基以外の部分の炭化水素構造の炭素原子数が1以上8以下である(メタ)アクリル酸アルキルエステルである場合、共重合体(A)中の構造単位(a1)の含有率は、30質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましく、70質量%以上であることがさらに好ましい。本実施形態にかかる撥水撥油剤組成物によって処理される基材の風合いの調整が容易なものとなるためである。

構造単位(a1)の由来となる化合物が、(メタ)アクリロイルオキシ基以外の部分の炭化水素構造の炭素原子数が1以上8以下である(メタ)アクリル酸アルキルエステルである場合、共重合体(A)中の構造単位(a1)の含有率は、構造単位(a2)の含有率を確保しやすくなるため、99質量%以下であることが好ましく、98質量%以下であることがより好ましい。

[0041] 共重合体(A)中の構造単位(a2)の含有率は、0.10質量%以上であることが好ましく、0.50質量%以上であることがより好ましく、1.0質量%以上であることがさらに好ましく、1.8質量%以上であることが特に好ましい。より良好な撥油性を基材に付与できる撥水撥油剤組成物となるためである。

共重合体(A)中の構造単位(a2)の含有率は、20質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましく、5.0質量%以下であることがさらに好ましく、3.0質量%以下であることが特に好ましい。低コストの撥水撥油剤組成物となるためである。また、構造単位(a1)の含有率を確保しやすくなるため、撥水撥油剤組成物で処理した基材における良好な撥水性を確保しやすくなる。共重合体(A)中の構造単位(a2)の含有率は、必要に応じて、例えば、0.10質量%～20.0質量%や、0.30質量%～15.0質量%や、0.50質量%～8.0質量%や

、0.8質量%～7.0質量%や、1.0質量%～6.0質量%や、1.2質量%～4.0質量%や、1.5質量%～3.5質量%であってもよい。

[0042] 共重合体(A)は、構造単位(a1)及び構造単位(a2)以外の構造単位を含んでもよい。ただし、共重合体(A)は、構造単位(a1)及び構造単位(a2)を合計で50質量%以上含むことが好ましく、70質量%以上含むことがより好ましく、90質量%以上含むことがさらに好ましく、95質量%以上含むことが特に好ましい。

[0043] 共重合体(A)は、共重合体(A)を製造するための重合時に用いた重合開始剤を含んでもよい。重合開始剤としては、任意に選択でき、例えば、過硫酸塩、過酸化水素、アゾ系化合物、有機過酸化物等が挙げられる。重合開始剤は、上記重合開始剤と還元剤とを併用するレドックス系開始剤として含まれていてもよい。重合開始剤は、1種類のみ含まれていてもよいし、2種類以上含まれていてもよい。

共重合体(A)は、共重合体(A)を製造するための重合時に用いた連鎖移動剤を含んでもよい。連鎖移動剤は、重合により生成する共重合体(A)の分子量を調整するものである。連鎖移動剤の例としては、例えば、メルカプタン、チオグリコール酸及びそのエステル、 β -メルカプトプロピオン酸及びそのエステル等が挙げられる。連鎖移動剤は、1種類のみ含まれていてもよいし、2種類以上含まれていてもよい。重合開始剤や連鎖移動剤の量は任意に選択できる。例えば、単量体の合計100質量部に対して、これらの化合物の含有率は、0.1～10.0質量%や、0.5～5.0質量%や、1.0～3.0質量%等が挙げられるが、これら例のみに限定されない。

[0044] [1-2. 共重合体(B)]

共重合体(B)は、エチレン性不飽和結合及びエステル結合を有し、かつカルボキシ基を有さない化合物に由来する構造単位(b1)(以下「構造単位(b1)」と略記する場合がある。)と、エチレン性不飽和結合及びカルボキシ基を有する化合物に由来する構造単位(b2)(以下「構造単位(b

2) 」と略記する場合がある。)と、後述する式(1)で表わされる、エチレン性不飽和結合を有するポリジメチルシロキサンに由来する構造単位(b3)(以下「構造単位(b3)」と略記する場合がある。)とを有する。

本実施形態における構造単位(b1)および構造単位(b2)は、シロキサン結合を有する構造単位を含まない。

共重合体(B)は、末端構造以外は構造単位(b1)、構造単位(b2)、及び構造単位(b3)からなることが好ましい。

共重合体(B)は、本実施形態の撥水撥油剤組成物を付着させた基材に、撥油性を付与するとともに良好な撥水性を付与する。

[0045] [1-2-1. 構造単位(b1)及び構造単位(b2)]

構造単位(b1)の要件となる構造、好ましい構造、及び具体例については、構造単位(a1)と同様である。本実施形態の撥水撥油剤組成物において、共重合体(A)の有する構造単位(a1)と、共重合体(B)の有する構造単位(b1)とは同じであってもよいし、異なってもよい。

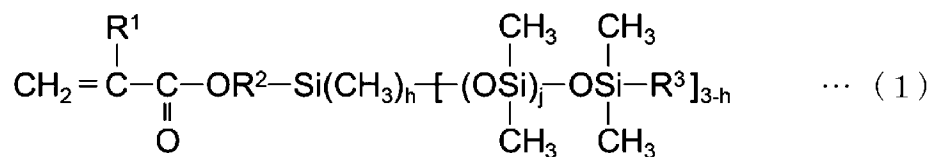
構造単位(b2)の要件となる構造、好ましい構造、及び具体例については、構造単位(a2)と同様である。本実施形態の撥水撥油剤組成物において、共重合体(A)の有する構造単位(a2)と、共重合体(B)の有する構造単位(b2)とは同じであってもよいし、異なってもよい。

[0046] [1-2-2. 構造単位(b3)]

構造単位(b3)は、下記式(1)で表わされる、エチレン性不飽和結合を有するポリジメチルシロキサンに由来する構造単位であり、共重合体(B)におけるポリシロキサン側鎖を形成する部分である。共重合体(B)が、構造単位(b3)を有することにより、基材に高い撥水性を付与できる撥水撥油剤組成物となる。構造単位(b3)は、1種類の構造からなるものであってもよいし、2種類以上の構造を含むものであってもよい。

[0047]

[化2]



(式(1)において、 R^1 は水素原子又はメチル基を示す； R^2 はエーテル結合を含んでもよい炭素原子数1～6の2価脂肪族基を示す； R^3 は炭素原子数1～30の脂肪族基、芳香族基、または水酸基を示す； h は0、1、2のいずれかである； j は0～500の整数を示す。)

[0048] 式(1)における R^1 は水素原子又はメチル基を示す。

式(1)における R^2 はエーテル結合を含んでもよい炭素原子数1～6の2価脂肪族基である。 R^2 の炭素原子数は、1～4であることが好ましく、必要に応じて、1～4や、2～3であってもよい。前記原子数によれば、基材に高い撥油性を付与できる撥水撥油剤組成物となるためである。 R^2 は、炭化水素鎖であることがより好ましく、直鎖状炭化水素鎖であることがより好ましい。基材に高い撥水性を付与できる撥水撥油剤組成物となるためである。

[0049] 式(1)における R^3 は炭素原子数1～30の脂肪族基、芳香族基、または水酸基である。 R^3 は、炭素原子数1～30の脂肪族基であることが好ましく、炭素原子数2～18の脂肪族基であることがより好ましく、炭素原子数2～10の脂肪族基であることがさらに好ましく、炭素原子数2～6の脂肪族基であることが特に好ましい。例えば、前記炭素原子数は、3～5や、2～4であってもよい。 R^3 は炭化水素鎖であることがより好ましく、直鎖状炭化水素鎖であることがさらに好ましい。基材に高い撥水性を付与できる撥水撥油剤組成物となるためである。

[0050] 式(1)における j は0～500の整数であり、式(1)で表わされる化合物の数平均分子量が好ましい範囲となるため、1～400の整数であることが好ましく、10～300の整数であることがさらに好ましい。例えば、 j は、1～200や、1～150や、1～80や、1～30や、1～10や、1～5の範囲の整数であってもよい。構造単位(b3)の由来となる化

合物は、式（１）で表わされる化合物のうち１種類のみであってもよいし、２種以上を含んでもよい。

[0051] 式（１）で表される化合物の数平均分子量は、３００以上であることが好ましく、１，０００以上であることがより好ましく、３，０００以上であることがさらに好ましく、７，０００以上であることが特に好ましい。撥水撥油剤組成物で処理された基材において、より良好な撥水性が得られるためである。式（１）で表される化合物の数平均分子量は、４０，０００以下であることが好ましく、２０，０００以下であることがより好ましく、１５，０００以下であることがさらに好ましい。共重合体（Ｂ）を製造するための重合時における式（１）で表される化合物の共重合性が向上するためである。

[0052] [１－２－３．共重合体（Ｂ）における各構造単位の含有量]

共重合体（Ｂ）中の構造単位（ｂ１）の含有率は、３０質量％以上であることが好ましく、４０質量％以上であることがより好ましく、５０質量％以上であることがさらに好ましく、７０質量％以上であることが特に好ましい。安定性の良好な撥水撥油剤組成物となるためである。

共重合体（Ｂ）中の構造単位（ｂ１）の含有率は、構造単位（ｂ２）および構造単位（ｂ３）の含有率を確保しやすくするため、９６質量％以下であることが好ましく、９３質量％以下であることがより好ましく、９０質量％以下であることがさらに好ましい。共重合体（Ｂ）中の構造単位（ｂ１）の含有率は、例えば、３０質量％～９６質量％や、４５質量％～９５質量％や、５５質量％～９４質量％や、６０質量％～８５質量％や、６５質量％～８０質量％であってもよい。

[0053] 構造単位（ｂ１）の由来となる化合物が、（メタ）アクリロイルオキシ基以外の部分の炭化水素構造の炭素原子数が１以上８以下である（メタ）アクリル酸アルキルエステルである場合、共重合体（Ｂ）中の構造単位（ｂ１）の含有率は、３０質量％以上であることが好ましく、５０質量％以上であることがより好ましく、７０質量％以上であることがさらに好ましい。本実施形態にかかる撥水撥油剤組成物によって処理される基材の風合いの調整が容

易なものとなるためである。

構造単位 (b 1) の由来となる化合物が、(メタ) アクリロイルオキシ基以外の部分の炭化水素構造の炭素原子数が 1 以上 8 以下である (メタ) アクリル酸アルキルエステルである場合、共重合体 (B) 中の構造単位 (b 1) の含有率は、構造単位 (b 2) および構造単位 (b 3) の含有率を確保しやすくするため、96 質量%以下であることが好ましく、93 質量%以下であることがより好ましい。

[0054] 共重合体 (B) 中の構造単位 (b 2) の含有率は、0.10 質量%以上であることが好ましく、0.50 質量%以上であることがより好ましく、0.85 質量%以上であることがさらに好ましく、1.8 質量%以上であることが特に好ましい。より良好な撥油性を基材に付与できる撥水撥油剤組成物となるためである。

共重合体 (B) 中の構造単位 (b 2) の含有率は、20 質量%以下であることが好ましく、10 質量%以下であることがより好ましく、5.0 質量%以下であることがさらに好ましく、3.0 質量%以下であることが特に好ましい。低コストの撥水撥油剤組成物となるためである。また、構造単位 (b 1) および構造単位 (b 3) の含有率を確保しやすくなるため、撥水撥油剤組成物で処理した基材における良好な撥水性を確保しやすくなる。共重合体 (B) 中の構造単位 (b 2) の含有率は、例えば、0.10 質量%~20.0 質量%や、0.30 質量%~15.0 質量%や、0.7 質量%~10.0 質量%や、1.0 質量%~8.0 質量%や、1.2 質量%~6.0 質量%や、1.5 質量%~3.0 質量%であってもよい。

[0055] 共重合体 (B) 中の構造単位 (b 3) の含有率は、3.0 質量%以上であることが好ましく、5.0 質量%以上であることがより好ましく、7.0 質量%以上であることがさらに好ましい。より良好な撥水性を基材に付与できる撥水撥油剤組成物となるためである。共重合体 (B) 中の構造単位 (b 3) の含有率は、50 質量%以下であることが好ましく、30 質量%以下であることがより好ましく、15 質量%以下であることがさらに好ましい。構

造単位（b 1）および構造単位（b 2）の含有率を確保しやすく、撥水撥油剤組成物によって処理される基材の風合いを良好に維持できるものとなるためである。共重合体（B）中の構造単位（b 3）の含有率は、例えば、3.0質量%～50.0質量%や、4.0質量%～47.0質量%や、5.0質量%～45.0質量%や、6.0質量%～43質量%や、8.0質量%～40.0質量%や、10.0質量%～25.0質量%や、15.0質量%～20.0質量%であってもよい。

[0056] 共重合体（B）は、構造単位（b 1）、構造単位（b 2）、及び構造単位（b 3）以外の構造単位を含んでもよい。ただし、共重合体（B）は、構造単位（b 1）、構造単位（b 2）、及び構造単位（b 3）を合計で50質量%以上含むことが好ましく、70質量%以上含むことがより好ましく、90質量%以上含むことがさらに好ましく、95質量%以上含むことが特に好ましい。

[0057] 本実施形態においては、共重合体（A）及び共重合体（B）の合計量における構造単位（b 3）の含有率は、1.5質量%以上であることが好ましく、2.5質量%以上であることがより好ましく、3.5質量%以上であることがさらに好ましい。より良好な撥水性を基材に付与できる撥水撥油剤組成物となるためである。

共重合体（A）及び共重合体（B）の合計量における構造単位（b 3）の含有率は、30質量%以下であることが好ましく、15質量%以下であることがより好ましく、7.5質量%以下であることがさらに好ましい。構造単位（a 1）（a 2）（b 1）および（b 2）の含有率を確保しやすくなり、より良好な撥水性および撥油性を基材に付与できる撥水撥油剤組成物となるためである。例えば、前記合計量における構造単位（b 3）の含有率は、1.5質量%以上30質量%以下や、2.0質量%以上25質量%以下や、3.0質量%以上20質量%以下や、4.0質量%以上15質量%以下や、5.0質量%以上10質量%以下などであってもよい。

[0058] 共重合体（B）は、共重合体（B）を製造するための重合時に用いた重合

開始剤を含んでいてもよい。重合開始剤としては、共重合体（A）に含まれていてもよいものと同じものが挙げられる。本実施形態の撥水撥油剤組成物において、共重合体（A）および共重合体（B）に重合開始剤が含まれている場合、共重合体（A）に含まれている重合開始剤と、共重合体（B）に含まれている重合開始剤とは同じであってもよいし、異なってもよい。

共重合体（B）は、共重合体（B）を製造するための重合時に用いた連鎖移動剤を含んでいてもよい。連鎖移動剤としては、共重合体（A）に含まれていてもよいものと同じものが挙げられる。本実施形態の撥水撥油剤組成物において、共重合体（A）および共重合体（B）に連鎖移動剤が含まれている場合、共重合体（A）に含まれている連鎖移動剤と、共重合体（B）に含まれている連鎖移動剤とは同じであってもよいし、異なってもよい。

[0059] [1-3. 共重合体（A）と共重合体（B）との配合比]

本実施形態にかかる撥水撥油剤組成物において、共重合体（A）と共重合体（B）との質量に基づく配合比の値（共重合体（A）の質量／共重合体（B）の質量）は、10／90以上であることが好ましく、20／80以上であることがより好ましい。より良好な撥油性を基材に付与できる撥水撥油剤組成物となるためである。本実施形態にかかる撥水撥油剤組成物において、共重合体（A）と共重合体（B）との質量に基づく配合比の値は、30／70以上であってもよく、40／60以上であってもよい。

本実施形態にかかる撥水撥油剤組成物において、共重合体（A）と共重合体（B）との質量に基づく配合比の値は、90／10以下であることが好ましく、80／20以下であることがより好ましく、70／30以下であることがさらに好ましく、60／40以下であることが特に好ましい。より良好な撥水性を基材に付与できる撥水撥油剤組成物となるためである。

[0060] [1-4. ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン（C）]

ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン（C）は、ポリジメチルシロキサンのメチル基の水素原子の一部または全部をポリエーテル鎖で置換した化合物である。すなわち、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンは、主鎖

がポリシロキサンで、ポリエーテルの側鎖を有するグラフト共重合体である。ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン (C) は、20℃の水性媒体 (D) 100g への溶解度が、1.0g/100g 以上であることが好ましく、3.0g/100g 以上であることがより好ましいが、これに限られない。ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン (C) は、本実施形態の撥水撥油剤組成物を付着させた基材に、良好な撥水性および撥油性を付与する。

[0061] ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン (C) としては、ポリエーテル鎖の末端にアルコキシ基及び水酸基の少なくともいずれかを有するものであることが好ましく、ポリエーテル鎖の末端に水酸基を有するものであることがより好ましい。ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン (C) が、ポリエーテル鎖の末端に水酸基を有するものである場合、より良好な撥油性を基材に付与できる撥水撥油剤組成物となる。例えば、ポリエーテル鎖の種類及び付加数は任意に選択できる。例えば、ポリジメチルシロキサンの Si に結合するポリエーテル鎖の位置や数を任意に選択できる。ポリエーテル鎖の例としては、 $-(C_1H_2O)_x(C_2H_4O)_y(C_3H_6O)_zR$ 等が挙げられるが、この例のみに限定されない。x、y、z はそれぞれ、0 又は 1 以上の整数であり、すべてが同時に 0 になることは無い。R は炭素原子数 1～10 のアルキル基及び水素のいずれかであることが好ましい。x、y、z はそれぞれ、例えば、0 以上 300 以下や、0 以上 100 以下や、0 以上 50 以下や、0 以上 20 以下や、0 以上 10 以下であってもよい。前記ポリエーテル鎖のメチレンオキシド、エチレンオキシド、プロピレンオキシドの数や並び方は任意に選択でき、それぞれが連続しても、交互に並んでも、あるいはランダムに並んでもよい。

ポリエーテル鎖の末端に水酸基を有するポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン (C) を含む組成物の市販品の例としては、BYK 社製の BYK S I L C L E A N 3 7 2 0、エボニック社製の T E G O (登録商標) P r o t e c t 5 1 0 0 N、信越シリコン社製の K P - 1 0 9 等が挙げられる。

[0062] ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン (C) の重量平均分子量は 1, 000 以上であることが好ましく、5, 000 以上であることがより好ましく、7, 000 以上であることがさらに好ましい。より良好な撥油性を基材に付与できる撥水撥油剤組成物となるためである。

ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン (C) の重量平均分子量は 50, 000 以下であることが好ましく、30, 000 以下であることがより好ましく、14, 000 以下であることがさらに好ましい。より良好な撥水性を基材に付与できる撥水撥油剤組成物となるためである。

[0063] ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン (C) の含有量は、共重合体 (A) と共重合体 (B) との合計 100 質量部に対して、0.10 質量部以上であることが好ましく、0.20 質量部以上であることがより好ましく、0.50 質量部以上であることがさらに好ましく、0.90 質量部以上であることが特に好ましい。より良好な撥油性を基材に付与できる撥水撥油剤組成物となるためである。

ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン (C) の含有量は、共重合体 (A) と共重合体 (B) との合計 100 質量部に対して、20 質量部以下であることが好ましく、10 質量部以下であることがより好ましく、7.0 質量部以下であることがさらに好ましく、3.5 質量部以下であることが特に好ましく、1.5 質量部以下であることが最も好ましい。撥水撥油剤組成物を用いて処理を行った繊維または紙の風合いを良好にするためである。前記ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン (C) の含有量は、例えば、0.10 質量部以上 5.0 質量部以下や、0.20 質量部以上 3.0 質量部以下や、0.30 質量部以上 2.0 質量部以下や、0.40 質量部以上 1.0 質量部以下などであってもよい。

[0064] [1-5. 水性媒体 (D)]

水性媒体 (D) は水を必須成分とする。水性媒体 (D) は水以外に親水性溶媒を含んでいても良い。水性媒体 (D) 中の水の含有量は任意に選択できるが、90 質量%以上であることが好ましく、95 質量%以上であることが

より好ましく、98質量%以上であることがさらに好ましく、100質量%であってもよい。

親水性溶媒としては、メチルアルコール、エタノール、プロピレングリコール1-モノメチルエーテル、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、t-ブチルアルコール、ベンジルアルコールなどのアルコール、N-メチルピロリドンなどの含窒素有機溶媒等が挙げられる。親水性溶媒は、1種類のみ含まれていてもよいし、2種以上を含まれていてもよい。

水性媒体(D)中の親水性溶媒の含有率は、10質量%以下であることが好ましく、5.0質量%以下であることがより好ましい。親水性溶媒を使用することによるコスト上昇を抑えることができるためである。

[0065] 撥水撥油性組成物中に含まれる水性媒体(D)の含有率は、撥水撥油剤組成物の不揮発分濃度が所望の値になるように決定することが好ましい。

撥水撥油性組成物の不揮発分濃度は、10質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましく、30質量%以上であることがさらに好ましい。少ない使用量で、効率的に基材に撥水撥油効果を付与できる撥水撥油剤組成物となるためである。

撥水撥油性組成物の不揮発分濃度は、70質量%以下であることが好ましく、60質量%以下であることがより好ましく、50質量%以下であることがさらに好ましい。貯蔵安定性が良好であり、かつ基材に均一に塗布しやすい撥水撥油剤組成物となるためである。

撥水撥油性組成物中に含まれる水性媒体(D)の含有率は任意に選択でき、例えば、3質量%以上95質量%以下や、5質量%以上90質量%以下や、10質量%以上80質量%以下や、30質量%以上70質量%以下、40質量%以上60質量%以下等が挙げられるが、これら例のみに限定されない。

[0066] [1-6. 他の成分]

本実施形態の撥水撥油剤組成物は、共重合体(A)と、共重合体(B)と、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン(C)と、水性媒体(D)の他

に、必要に応じて、その他の成分を含んでもよい。本実施形態の撥水撥油剤組成物に含まれる他の成分としては、樹脂、架橋剤、増粘剤、pH調整剤、成膜助剤、可塑剤、防腐剤、消泡剤、界面活性剤（E）等が挙げられる。他の成分は、撥水撥油剤組成物の仕様に依じて、本発明の目的を達成できる範囲で、1種類または2種類以上含有してもよい。

[0067] [1-6-1. 界面活性剤（E）]

界面活性剤（E）としては、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を使用でき、市販品を用いてもよい。界面活性剤（E）は、エチレン性不飽和結合を有さない。本実施形態においては、ラジカル重合性を有するエチレン性不飽和結合を有する界面活性剤であって、共重合体（A）の合成時に添加されている成分は共重合体（A）の構造単位となり、共重合体（B）の合成時に添加されている成分は共重合体（B）の構造単位となる。

[0068] アニオン性界面活性剤は、スルホン酸塩であることが好ましく、芳香族スルホン酸塩であることがより好ましく、直鎖型アルキルベンゼンスルホン酸塩であることがさらに好ましい。直鎖型アルキルベンゼンスルホン酸塩における直鎖型アルキル基の炭素原子数は、3以上であることが好ましく、6以上であることがより好ましく、8以上であることがさらに好ましい。共重合体（A）及び共重合体（B）に対する、アニオン性界面活性剤の親和性が高くなるためである。直鎖型アルキルベンゼンスルホン酸塩における直鎖型アルキル基の炭素原子数は、50以下であることが好ましく、30以下であることがより好ましく、20以下であることがさらに好ましい。水性媒体（D）に対するアニオン性界面活性剤の親和性が向上するためである。

界面活性剤（E）としては、アニオン性界面活性剤を含むことが好ましい。基材との密着性が高い撥水撥油剤組成物となるためである。

[0069] ノニオン性界面活性剤としては、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多環フィニルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、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等が挙げられる。

カチオン性界面活性剤としては、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、セシルトリメチルアンモニウムブロミド、ラウリルピリジニウムクロリド等が挙げられる。カチオン性界面活性剤としては、アンモニウム基を有する化合物の塩酸塩を用いることが好ましく、4級アンモニウムクロライドを用いることがより好ましい。

[0070] 本実施形態の撥水撥油剤組成物が界面活性剤（E）を含む場合、共重合体（A）及び共重合体（B）の合計100質量部に対する界面活性剤（E）の含有量は、0.15質量部以上であることが好ましく、0.40質量部以上であることがより好ましく、0.90質量部以上であることがさらに好ましい。撥水撥油剤組成物中に共重合体（A）及び共重合体（B）を安定して分散させることができるためである。

本実施形態の撥水撥油剤組成物において、共重合体（A）及び共重合体（B）の合計100質量部に対する界面活性剤（E）の含有量は、5.0質量部以下であることが好ましく、3.0質量部以下であることがより好ましく、1.5質量部以下であることがさらに好ましい。耐水性を損なうことなく、撥水撥油剤組成物により得られるコーティング層の基材密着性を維持できるためである。

[0071] 本実施形態の撥水撥油剤組成物に含まれる界面活性剤（E）は、一部または全部が、共重合体（A）を製造するための重合時に用いた界面活性剤及び／または共重合体（B）を製造するための重合時に用いた界面活性剤であってもよい。共重合体（A）を製造するための重合時に用いた界面活性剤と、共重合体（B）を製造するための重合時に用いた界面活性剤とは、異なってもよいし、同じであってもよい。

また、本実施形態の撥水撥油剤組成物に含まれる界面活性剤（E）は、一部または全部が、共重合体（A）および共重合体（B）を製造した後に添加されたものであってもよい。

[0072] < 2. 撥水撥油剤組成物の製造方法 >

本実施形態の撥水撥油剤組成物は、例えば、以下に示す方法により製造できる。本発明にかかる撥水撥油剤組成物の製造方法は、以下に説明する方法に限定されない。

まず、共重合体 (A) が水性媒体 (D) 中に分散した水系エマルジョン (α) を製造する第 1 重合工程を行う。また、共重合体 (B) が水性媒体 (D) 中に分散した水系エマルジョン (β) を製造する第 2 重合工程を行う。その後、水系エマルジョン (α) と水系エマルジョン (β) とポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン (C) とを混合する混合工程を行う。以上の工程により、本実施形態の撥水撥油剤組成物が得られる。

[0073] [2 - 1 - 1. 第 1 重合工程]

第 1 重合工程では、構造単位 (a 1) の由来となる化合物及び構造単位 (a 2) の由来となる化合物を含む単量体と、界面活性剤 (E) と、水性媒体 (D) と、必要に応じて使用される重合開始剤と、連鎖移動剤とを混合して乳化重合することが好ましい。このことにより、構造単位 (a 1) の由来となる化合物及び構造単位 (a 2) の由来となる化合物を含む単量体が共重合されてなる共重合体 (A) が生成し、界面活性剤 (E) を含み、共重合体 (A) が水性媒体 (D) 中に分散された水系エマルジョン (α) が得られる。

第 1 重合工程においては、乳化重合を、例えば 30 ~ 85 °C の温度で行うことができる。

[0074] ここで説明する例のように、重合により得られる共重合体 (A) に対して、その化学構造を変化させない場合 (ただし、イオン交換は行ってもよい)、水系エマルジョン (α) の材料として使用する各単量体は、エチレン性不飽和結合以外の構造を重合後においても維持している (イオン交換は除く)。

[0075] 水系エマルジョン (α) の材料として用いる水性媒体 (D) の使用量は、構造単位 (a 1) の由来となる化合物と、構造単位 (a 2) の由来となる化合物との合計 (単量体の合計) 100 質量部に対して、50 質量部以上であ

ることが好ましく、70質量部以上であることがより好ましく、100質量部以上であることがさらに好ましい。構造単位(a1)の由来となる化合物および構造単位(a2)の由来となる化合物を、水性媒体(D)中に乳化させて効率よく乳化重合できるとともに、乳化重合により生成した共重合体(A)を水性媒体(D)中に安定して分散させることができるためである。

[0076] 水系エマルジョン(α)の材料として用いる水性媒体(D)の使用量は、構造単位(a1)の由来となる化合物と、構造単位(a2)の由来となる化合物との合計100質量部に対して、400質量部以下であることが好ましく、300質量部以下であることがより好ましく、200質量部以下であることがさらに好ましい。余分な水性媒体(D)の量を抑えることにより、生産性の向上、製造設備及び貯蔵設備等の小型化による製造及び取り扱いにかかるコスト上昇の抑制が可能であり、さらに、輸送コストも抑えることができるためである。

[0077] 本実施形態において、水系エマルジョン(α)の材料として使用する単量体の合計質量に対する、界面活性剤(E)の使用量は、水系エマルジョン(α)中の共重合体(A)100質量部に対する界面活性剤(E)の含有量と同じである。

[0078] 第1重合工程においては、上述した重合開始剤を用いることが好ましい。重合開始剤の使用量は、適正な重合速度とするために、構造単位(a1)の由来となる化合物と、構造単位(a2)の由来となる化合物との合計(単量体の合計)100質量部に対して、0.01~1.0質量部であることが好ましく、0.05~0.80質量部であることがより好ましく、0.1~0.5質量部であることがさらに好ましい。

[0079] 第1重合工程においては、水系エマルジョン(α)の材料として使用する各成分を一括して仕込んで乳化重合してもよいし、各成分を連続供給しながら乳化重合してもよい。各成分を連続供給しながら乳化重合する場合、例えば、以下に示す方法を用いることができる。

まず、水性媒体(D)の一部と、界面活性剤(E)の一部とを混合し、混

合液とする。得られた混合液に、重合開始剤の一部を混合して重合開始剤溶液とする。

一方、構造単位（a 1）の由来となる化合物と、構造単位（a 2）の由来となる化合物と、水性媒体（D）の残部と、界面活性剤（E）の残部とを混合して乳化させることにより、混合乳化液とする。

そして、重合開始剤溶液中に、混合乳化液と、重合開始剤の残部とを、同時に連続供給しながら攪拌し、乳化重合する方法を用いることができる。

[0080] [2-1-2. 第2重合工程]

第2重合工程では、構造単位（b 1）の由来となる化合物、構造単位（b 2）の由来となる化合物、及び構造単位（b 3）の由来となる化合物を含む単量体と、界面活性剤（E）と、水性媒体（D）と、必要に応じて使用される重合開始剤と、連鎖移動剤とを混合して乳化重合することが好ましい。このことにより、構造単位（b 1）の由来となる化合物、構造単位（b 2）の由来となる化合物、及び構造単位（b 3）の由来となる化合物とが共重合されてなる共重合体（B）が生成し、界面活性剤（E）を含み、共重合体（B）が水性媒体（D）中に分散された水系エマルジョン（ β ）が得られる。

[0081] 第2重合工程においては、乳化重合を、例えば30～85℃の温度で行うことができる。

第2重合工程は、第1重合工程の後に行ってもよいし、第1重合工程の前に行ってもよいし、第1重合工程と同時に行ってもよい。

[0082] ここで説明する例のように、重合により得られる共重合体（B）に対して、その化学構造を変化させない場合（ただし、イオン交換は行ってもよい）、水系エマルジョン（ β ）の材料として使用する各単量体は、エチレン性不飽和結合以外の構造を重合後においても維持している（イオン交換は除く）。

[0083] 水系エマルジョン（ β ）の材料として用いる水性媒体（D）の好ましい使用量（単量体の合計に対する好ましい使用量）は、水系エマルジョン（ α ）の材料として用いる水性媒体（D）の好ましい使用量と同じである。

[0084] 本実施形態において、水系エマルジョン (β) の材料として使用する単量体の合計質量に対する、界面活性剤 (E) の使用量は、水系エマルジョン (β) 中の共重合体 (B) 100質量部に対する界面活性剤 (E) の含有量と同じである。

水系エマルジョン (β) の材料として用いる界面活性剤 (E) の好ましい使用量 (単量体の合計に対する好ましい使用量) は、水系エマルジョン (α) の材料として用いる界面活性剤 (E) の好ましい使用量と同じである。

[0085] 第2重合工程においては、第1重合工程と同様に、上述した重合開始剤を用いることが好ましい。重合開始剤の使用量 (単量体の合計に対する好ましい使用量) は、第1重合工程において重合開始剤を用いる場合と同じである。

[0086] 第2重合工程においては、水系エマルジョン (β) の材料として使用する各成分を一括して仕込んで乳化重合してもよいし、各成分を連続供給しながら乳化重合してもよい。各成分を連続供給しながら乳化重合する場合、例えば、第1重合工程において使用できる方法と同様の方法を用いることができる。

[0087] [2-2. 混合工程]

混合工程では、第1重合工程において得られた水系エマルジョン (α) と、第2重合工程において得られた水系エマルジョン (β) と、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン (C) とを混合する。

混合方法としては、公知の方法を用いることができる。例えば、混合方法として、ホモディスパー2.5型 (PRIMIX社製) を用いて、温度23℃、回転数500rpmで、5分間攪拌する方法が挙げられる。

[0088] 本実施形態の撥水撥油剤組成物の製造方法では、第1重合工程において界面活性剤 (E) を使用して水系エマルジョン (α) を製造し、第2重合工程において界面活性剤 (E) を使用して水系エマルジョン (β) を製造する場合を例に挙げて説明したが、界面活性剤 (E) を添加するタイミングは、界面活性剤 (E) を使用する目的に応じて適宜調整可能である。

[0089] 具体的には、界面活性剤（E）は、第1重合工程および第2重合工程において使用するだけでなく、第1重合工程および第2重合工程の後、混合工程の前に、必要に応じて水系エマルジョン（ α ）および／または水系エマルジョン（ β ）に添加してもよい。この場合、水系エマルジョン（ α ）中に共重合体（A）をより安定して分散させることができる、および／または水系エマルジョン（ β ）中に共重合体（B）をより安定して分散させることができる。

また、界面活性剤（E）は必要に応じて、混合工程において、水系エマルジョン（ α ）および水系エマルジョン（ β ）とともに添加してもよいし、混合工程の後に得られた撥水撥油剤組成物にさらに添加してもよい。この場合、撥水撥油剤組成物中に共重合体（A）及び共重合体（B）を安定して分散させることができる。

[0090] 本実施形態の撥水撥油剤組成物の製造方法では、水系エマルジョン（ α ）および水系エマルジョン（ β ）の材料として水性媒体（D）を用いる場合を例に挙げて説明したが、水性媒体（D）は、第1重合工程および第2重合工程の後、混合工程の前に、必要に応じて水系エマルジョン（ α ）および／または水系エマルジョン（ β ）に添加してもよい。

また、水性媒体（D）は必要に応じて、混合工程において、水系エマルジョン（ α ）および水系エマルジョン（ β ）とともに添加してもよいし、混合工程の後に得られた撥水撥油剤組成物にさらに添加してもよい。また、混合工程の後に、必要に応じて撥水撥油剤組成物を公知の方法を用いて濃縮することにより、水性媒体（D）の一部を除去してもよい。

[0091] 本実施形態の撥水撥油剤組成物は、共重合体（A）と共重合体（B）とを含むため、基材に高い撥水性および撥油性を付与できる。

これに対し、例えば、共重合体（A）を含まず共重合体（B）のみを含む撥水撥油剤組成物では、本実施形態の撥水撥油剤組成物と構造単位（b3）の含有率が同じである場合、基材に付与できる撥油性が劣るものとなる。これは、共重合体（B）のみを含む撥水撥油剤組成物では、共重合体（B）中

における構造単位（b 3）が油を呼び込むことによって、基材に付与できる撥油性が低下するためであると推定される。

[0092] < 3. 撥水撥油剤組成物の応用 >

本実施形態の撥水撥油剤組成物は、基材に高い撥油性及び撥水性を付与でき、かつ基材に対する吸着性が良好である。本実施形態の撥水撥油剤組成物は、繊維、紙、ガラスなどの基材に対して、高い撥油性及び撥水性を付与できる。したがって、本実施形態の撥水撥油剤組成物の好適な用途としては、繊維処理剤、紙処理剤、コーティング剤の材料が挙げられる。

[0093] [3 - 1. 繊維処理剤]

本実施形態の繊維処理剤は、本実施形態の撥水撥油剤組成物を含むものであり、本実施形態の撥水撥油剤組成物のみからなるものであってもよいし、撥水撥油剤組成物の他に必要に応じて消泡剤、防腐剤、pH調整剤、界面活性剤、架橋剤、帯電防止剤、濡れ剤、増粘剤、顔料等、公知慣用の添加剤を、本発明の目的を達成できる範囲で適宜選択して含有してもよい。

[0094] 本実施形態の繊維処理剤は、繊維に対して高い撥油性及び撥水性を付与できる。本明細書において「繊維」とは、繊維、および繊維を素材とした物品を意味する。繊維処理剤によって処理される繊維は、短繊維（ファイバー）、リントー、ロービング、スライバー、ヤーン、織物、編物、不織布、紙など、いずれの形態であってもよい。本明細書において繊維には、紙も含まれる。繊維処理される繊維の素材としては、綿、亜麻、黄麻、大麻、ラミー、再生繊維セルロース、レーヨン等のセルロース繊維、ポリビニルアルコール系合成繊維、パルプなどが挙げられる。繊維処理剤によって処理される繊維は、上記の素材を30質量%以上含むものが好ましい。本実施形態の繊維処理剤は、紙に対して高い撥油性及び撥水性を付与できる。紙処理剤によって処理される紙としては、特に限定されないが、例えば、パルプセルロースを用いた汎用の紙が挙げられる。

[0095] 本実施形態の繊維処理剤によって処理された撥水撥油性繊維は、基材となる繊維に、本実施形態の撥水撥油剤組成物を含む繊維処理剤が付着している

。基材となる繊維１００質量部に対する上記撥水撥油剤組成物の合計付着量は、１．０質量部以上であることが好ましく、２．０質量部以上であることがより好ましい。撥水撥油性繊維の撥水性及び撥油性が向上するためである。基材となる繊維１００質量部に対する上記撥水撥油剤組成物の付着量は、２０質量部以下であることが好ましく、１０質量部以下であることがより好ましい。繊維に繊維処理剤が付着されていることによって、風合いが損なわれることを抑制できるとともに、質量が増加することを抑制できるためである。

[0096] 本実施形態の繊維処理剤を用いて、基材としての繊維を処理する方法、すなわち繊維処理剤を用いた繊維加工品の製造方法としては、例えば、以下に示す方法が挙げられる。

まず、基材としての繊維に、繊維処理剤を含浸または塗布する。含浸または塗布する方法としては、例えば、ディッピング、スプレー塗布、ロール塗布等の方法を用いることができる。繊維に繊維処理剤を含浸または塗布した後、繊維への繊維処理剤の付着量を調整する。付着量の調整方法としては、マングルロールなどを用いて絞る方法等が挙げられるが、この方法に限られない。繊維に繊維処理剤を含浸または塗布した後、繊維を乾燥させることが好ましい。繊維の乾燥温度は、８０℃～１７０℃であることが好ましく、９０℃～１５０℃であることがより好ましい。

繊維加工品は、本実施形態の繊維処理剤を繊維に含浸または塗布し、乾燥させてなる。すなわち、繊維加工品は繊維処理剤に含まれる固形分（不揮発分）が繊維に付着してなる物品を意味する。

[0097] [３－３．コーティング剤]

本実施形態のコーティング剤は、本実施形態の撥水撥油剤組成物を含むものであり、本実施形態の撥水撥油剤組成物のみからなるものであってもよいし、撥水撥油剤組成物の他に必要に応じて、消泡剤、防腐剤、ｐＨ調整剤、界面活性剤、架橋剤、帯電防止剤、濡れ剤、増粘剤、顔料等、公知慣用の添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で適宜選択して含有してもよい。

[0098] 本実施形態のコーティング剤によってコーティングされる基材としては、例えば、ガラス、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体（ABS樹脂）、ポリスチレン系樹脂等あるいはそれらの成形品（フィルム、シート、カップ等）、金属等が挙げられるが、これらに限られない。

[0099] 本実施形態のコーティング剤を用いて、上記の基材を処理する方法としては、例えば、以下に示す方法が挙げられる。

まず、基材にコーティング剤を塗布する。基材にコーティング剤を塗布する方法としては、例えば、スプレー、刷毛塗り、ローラー塗り、コテ塗り、ディッピング、エアナイフ、フローコート、バーコート、ロールコート、グラビアコート、アプリケーション等を用いる方法が挙げられる。

[0100] 基材にコーティング剤を塗布した後、基材を乾燥させることが好ましい。コーティング剤の塗布された基材を乾燥する際の乾燥温度は、80℃以上であることが好ましく、100℃以上であることがより好ましい。乾燥時間を短縮でき、高い生産性が得られるためである。コーティング剤の塗布された基材を乾燥する際の乾燥温度は、170℃以下であることが好ましく、150℃以上であることがより好ましい。乾燥温度が170℃以下であると、コーティング剤に含まれる撥水撥油剤組成物の変質することを抑制できる。乾燥時間は、基材に対するコーティング剤の塗布量などに応じて決定でき、特に限定されない。

実施例

[0101] 以下、実施例および比較例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、本発明は、以下の実施例のみに限定されない。

<1. 水系エマルジョン（ $\alpha-1$ ）の製造>

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、還流冷却器、滴下ロートを取り付けた五つ口セパラブルフラスコに、水性媒体（D）としてのイオン交換水を120gと、界面活性剤（E）としてのニューレックスR-25Lを1gとを入れ、80℃に昇温して混合液とした。得られた混合液を80℃に保ち、混合

液に、重合開始剤としての過硫酸カリウムの3質量%水溶液を10g加え、重合開始剤溶液とした。

[0102] 一方、1リットルビーカーに、表1に示す単量体(a1)および単量体(a2)を表1に示す割合で入れ、水性媒体(D)としてのイオン交換水420gと、界面活性剤(E)としてのニューレックスR-25L18.2gとを加え、ホモミキサーで混合して乳化させることにより、混合乳化液とした。

[0103] そして、重合開始剤溶液の入れられた五つ口フラスコ内の温度を80℃に保った状態で、重合開始剤溶液中に、混合乳化液と、重合開始剤としての過硫酸カリウム3質量%水溶液44gとを、同時に3時間かけて連続してロータから滴下しながら攪拌し、乳化重合を行った。

滴下終了後1時間、五つ口フラスコ内を攪拌しながら五つ口フラスコ内の温度を80℃に保った。その後、五つ口フラスコの冷却を開始し、五つ口フラスコ内の温度を30℃まで冷却した。以上の工程により、共重合体(A)を含む水系エマルジョン($\alpha-1$)を得た。

[0104] <2. 水系エマルジョン($\alpha-2$)、($\beta-1$)～($\beta-5$)の製造>

表1に示す単量体(a1)および単量体(a2)を表1に示す割合で用いたこと以外は、水系エマルジョン($\alpha-1$)の製造と同様にして、共重合体(A)を含む水系エマルジョン($\alpha-2$)を得た。

表1に示す単量体(a1)および単量体(a2)に代えて、表1に示す単量体(b1)(b2)(b3)を表1に示す割合で用いたこと以外は、水系エマルジョン($\alpha-1$)の製造と同様にして、共重合体(B)をそれぞれ含む水系エマルジョン($\beta-1$)～($\beta-5$)を得た。

[0105]

[表1]

	$\alpha-1$	$\alpha-2$	$\beta-1$	$\beta-2$	$\beta-3$	$\beta-4$	$\beta-5$	$\beta-6$
単量体(a1) または(b1) (質量部)	320		280			185	280	280
2-エチルヘキシルアクリレート								
メチルメタクリレート	70		70	8		45	70	75
ブチルアクリレート		360		342	320			
エチルアクリレート		30			30			
単量体(a2) または(b2) (質量部)	10	10	10	10	10	10		5
アクリル酸								
メタクリル酸							10	
単量体(b3) (質量部)			40	40	40	160	40	40
エチレン性不飽和基を有する ポリジメチルシロキサン (ポリジメチルシロキサンMw約10000)								
界面活性剤(E) (質量部)	19.2 (4.8)	19.2 (4.8)	19.2 (4.8)	19.2 (4.8)	19.2 (4.8)	19.2 (4.8)	19.2 (4.8)	19.2 (4.8)
重合開始剤 (質量部)	54 (1.6)	54 (1.6)	54 (1.6)	54 (1.6)	54 (1.6)	54 (1.6)	54 (1.6)	54 (1.6)
水性媒体(D) (質量部)	540	540	540	540	540	540	540	540
過硫酸カリウム、3質量%水溶液 ()内は有効成分量								
イオン交換水								

[0106] 表1において、単量体(a1)または(b1)は、構造単位(a1)または(b1)の由来となる化合物である。単量体(a2)または(b2)は、構造単位(a2)または(b2)の由来となる化合物である。単量体(b3)は、構造単位(b3)の由来となる化合物である。

[0107] 表1で用いた材料は以下の通りである。

単量体(b3) ; エチレン性不飽和結合を有するポリジメチルシロキサン (JNC社製、サイラプレーン(登録商標) FM-0725 (式(1)で表される化合物である。式(1)におけるR¹はメチル基である。R²は-CH₂C

H_2CCH_2- である。 R^3 は n -ブチル基である。 h は2である。 j は125である。数平均分子量 (M_n) は10,000である。))

界面活性剤 (E) ; ニューレックス R-25 L (日本油脂社製 : 直鎖型アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (直鎖型アルキル基の炭素原子数は10~16、アニオン性界面活性剤)、25質量%水溶液)

重合開始剤 ; 過硫酸カリウム (KPS) の3質量%水溶液

[0108] 表1における水性媒体 (D)、界面活性剤 (E)、重合開始剤の欄に示される数値は、水系エマルジョン ($\alpha-1$)、($\alpha-2$)、及び水系エマルジョン ($\beta-1$) ~ ($\beta-5$) の合成のために用いた合計質量 (単量体の合計) である。したがって、表1に示す水性媒体 (D) の数値には、界面活性剤 (E) および重合開始剤中に含まれる水は含まれない。

[0109] <3. 撥水撥油剤組成物の調製>

表1に示す水系エマルジョン ($\alpha-1$)、($\alpha-2$) と、表1に示す水系エマルジョン ($\beta-1$) ~ ($\beta-5$) と、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン (C) とを、表2または表3に示す割合で混合し、共重合体 (A)、共重合体 (B)、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン (C) を、表2または表3に示す割合で含む実施例1~実施例12、比較例1~比較例8の撥水撥油剤組成物を得た。

[0110] 表2および表3における共重合体 (A) の欄に示される数値は、実施例1~実施例12、比較例1~比較例8の撥水撥油剤組成物に使用した水系エマルジョン ($\alpha-1$) または ($\alpha-2$) の質量であり、括弧内の数値は、水系エマルジョン ($\alpha-1$) または ($\alpha-2$) に含まれる共重合体 (A) の質量である。水系エマルジョン ($\alpha-1$) または ($\alpha-2$) 中の共重合体 (A) の含有率は、表1における単量体、界面活性剤、重合開始剤、及び水性媒体の合計量に占める、単量体の割合である。

[0111] 表2および表3における共重合体 (B) の欄に示される数値は、実施例1~実施例12、比較例1~比較例8の撥水撥油剤組成物に使用した水系エマルジョン ($\beta-1$) ~ ($\beta-5$) の質量であり、括弧内の数値は、水系エマ

ルジョン ($\beta - 1$) $\sim$ ($\beta - 5$) にそれぞれ含まれる共重合体 (B) の質量である。水系エマルジョン ($\beta - 1$) $\sim$ ($\beta - 5$) 中の共重合体 (B) の質量は、表 1 における単量体、界面活性剤、重合開始剤、及び水性媒体の合計量に占める、単量体の割合である。

[0112]

[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	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12		
組成物	共重合体 (A) (質量部)	α -1	50 (19.8)	50 (19.8)	50 (19.8)	50 (19.8)	50 (19.8)	50 (19.8)	50 (19.8)	75 (29.7)	25 (9.9)		50 (19.8)		
			α -2											50 (19.8)	
	共重合体 (B) (質量部)	β -1	50 (19.8)	50 (19.8)	50 (19.8)	50 (19.8)					25 (9.9)	75 (29.7)	50 (19.8)		
		β -2					50 (19.8)								
		β -3						50 (19.8)							
		β -4							50 (19.8)						
		β -5								50 (19.8)					
		β -6												50 (19.8)	
		ポリエーテル 変性 ポリジメチル シロキサン (C) (質量部)	BYK SILCLEAN3720 (有効成分10質量%)	5 (0.5)			10 (1)	5 (0.5)	5 (0.5)	5 (0.5)	5 (0.5)	5 (0.5)		5 (0.5)	5 (0.5)
			TEGO Protect 5100N (有効成分10質量%)	5 (0.5)											
KP-109 (有効成分10質量%)				5 (0.5)											
撥油性 評価	第1試験 (ヌジョール)	非常に 良い	非常に 良い	非常に 良い	非常に 良い	非常に 良い	非常に 良い	非常に 良い	非常に 良い	非常に 良い	非常に 良い	非常に 良い	非常に 良い		
		非常に 良い	非常に 良い	非常に 良い	非常に 良い	非常に 良い	非常に 良い	非常に 良い	非常に 良い	非常に 良い	非常に 良い	非常に 良い	非常に 良い		
	第1試験 (ヌジョール/n-ヘキサデカン=65/35) 第2試験(接触角[°])	68	68	65	71	69	67	68	68	68	71	65	72		
撥水性 評価	撥水度試験 (スプレー試験)	3級	3級	3級	3級	3級	3級	3級	3級	3級	3級	3級	3級		

※()内は有効成分量

[0113]

[表3]

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
組成物	共重合体 (A) (質量部)	100							
	α-1								
	β-1		100	100	100				
	β-2					100			
	β-3						100		
	β-4							100	
	β-5								100
	ポリエーテル 変性 ポリジメチル シロキサン (C) (質量部)	5 (0.5)	5 (0.5)			5 (0.5)	5 (0.5)	5 (0.5)	5 (0.5)
	BYK SILCLEAN3720 (有効成分10質量%)								
	TEGO Protect 5100N (有効成分10質量%)			5 (0.5)					
撥油性 評価	KP-109 (有効成分10質量%)				5 (0.5)				
	第1試験 (ヌジヨール)	非常に 良い	非常に 良い	非常に 良い	良い	非常に 良い	非常に 良い	やや 良い	非常に 良い
	第1試験 (ヌジヨール/n-ヘキサン=65/35)	非常に 良い	悪い	悪い	悪い	悪い	悪い	悪い	悪い
撥水性 評価	第2試験(接触角[°])	66	75	70	60	77	77	56	67
	撥水度試験 (スプレー試験)	2級	3級	2級	2級	3級	3級	3級	2級

※()内は有効成分量

[0114] 表2および表3で用いたポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン (C) は、以下の通りである。

BYK SILCLEAN3720; ポリエーテル鎖の末端に水酸基を有するポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、重量平均分子量 (Mw) 10,000、有効成分以外は溶媒 (メトキシプロパノール) である。(BYK

社製)

TEGO (登録商標) Protect 5100N; ポリエーテル鎖の末端に水酸基を有するポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、重量平均分子量 (Mw) 10,000、有効成分以外は溶媒 (水) である。(エボニック社製)

KP-109; ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、重量平均分子量 (Mw) 10,000、有効成分以外は溶媒 (プロピレングリコールモノメチルエーテル) である。(信越シリコン社製)

[0115] <4. 撥油性評価>

このようにして得られた実施例1～実施例12及び比較例1～8の撥水撥油剤組成物を用いて、以下に示す第1試験および第2試験を行い、撥油性を評価した。その結果を表2、表3に示す。

[0116] [4-1. 第1試験]

撥水撥油剤組成物をイオン交換水で質量基準の2倍に希釈した。希釈後の撥水撥油剤組成物に、縦200mm、横200mmの正方形の綿布 (綿金巾3号) を浸漬した。その後、綿布を、オーブンを用いて130℃で5分間加熱して乾燥させ、試験布とした。試験布は、乾燥後の撥水撥油剤組成物成分の付着量が、綿布100質量部に対して、20質量部の割合となるように作製した。

[0117] 得られた試験布の片面に試験液を0.03ml滴下して静置し、1分後の試験液の状態を目視にて観察し、下記の基準により評価した。

第1試験は、試験液としてAATCC118法の撥油性試験に規定される撥油1級の試験液 (ヌジョール) を用いた場合と、試験液として撥油2級の試験液 (ヌジョール/n-ヘキサデカン=65/35) を用いた場合について、それぞれ行った。また、試験布および試験液として、23℃のものをを用いた。試験布上の試験液の静置および目視観察は、23℃の恒温室で行った。

[0118] 「評価基準」

非常に良い：試験液が球滴を保っている。

良い：試験液の球滴が崩れて、試験布上に試験液が濡れ広がるが、試験布には浸み込まない。

やや良い：試験液の静置後 30 秒超～1 分以内に試験液が試験布に浸み込む。

悪い：試験液の静置後 30 秒以内に試験液が試験布に浸み込む。

[0119] [4-2. 第2試験]

撥水撥油剤組成物を、基材であるガラス板上に、厚みが $150\ \mu\text{m}$ （乾燥しない状態）となるようにアプリケーションを用いて塗布し、オーブンを用いて 130°C で 5 分間熱処理して乾燥させ、試験体（コーティング材料）を得た。

得られた試験体の撥水撥油剤組成物を塗布した面に、AATCC 118 法の撥油性試験に規定される撥油 1 級の試験液（ヌジョール） $2\ \mu\text{l}$ を静かに置き、10 秒後の試験液の接触角を自動接触角計 CA-VP 型（協和界面科学社製）を用いて $\theta/2$ 法にて測定した。接触角が大きいほど、優れた撥油性を有していることを示す。

[0120] <5. 撥水性評価>

実施例 1～実施例 12 及び比較例 1～8 の撥水撥油剤組成物を用いて、JIS L 1092（2009 年）7. 2 項に記載の撥水度試験（スプレー試験）に準じて行った。評価基準は以下の通りである。級の数が多いほど、撥水性が優れている事を示す。試験結果を表 2、表 3 に示す。

[0121] 「評価基準」

1 級：表面全体に湿潤を示すもの。

2 級：表面の半分以上の面積に湿潤を示し、小さな個々の湿潤が布を浸透する状態を示すもの。

3 級：湿潤面積が表面の半分未満であり、表面に小さな個々の水滴状の湿潤を示すもの。4 級：表面に湿潤を示さないが、小さな水滴の付着を示すもの。

5級：表面に湿潤及び水滴の付着がないもの。

[0122] <6. 評価結果>

[6-1. 撥油性]

表2に示すように、実施例1～実施例12の撥水撥油剤組成物により処理が行われた基材は、ヌジオールと、ヌジオール／*n*-ヘキサデカン＝65／35のいずれの試験液も浸透しにくく（第1試験）、試験液（ヌジオール）の液滴に対する接触角の値も大きかった（第2試験）。このことから、実施例1～実施例12の撥水撥油剤組成物は、基材に高い撥油性を付与できることが分かった。

これに対し、表3に示すように、水系エマルジョン（ $\alpha-1$ ）（共重合体（A））を含まない比較例2～比較例8の撥水撥油剤組成物により処理が行われた基材は、ヌジオール／*n*-ヘキサデカン＝65／35が浸透しやすく、基材に十分な撥油性を付与できるものではなかった。

[0123] [6-2. 撥水性]

表2に示すように、実施例1～実施例12の撥水撥油剤組成物により処理が行われた基材は、撥水度試験の結果、広範囲での湿潤は見られなかった。このことから、実施例1～実施例12の撥水撥油剤組成物は、基材に高い撥水性を付与できることが分かった。

これに対し、表3に示すように、水系エマルジョン（ $\beta-1$ ）～（ $\beta-5$ ）（共重合体（B））を含まない比較例1、水系エマルジョン（ $\alpha-1$ ）（共重合体（A））を含まない比較例3、4、8の撥水撥油剤組成物により処理が行われた基材は、撥水度試験の結果、表面の半分以上の面積に湿潤を示した。したがって、比較例1、3、4、8の撥水撥油剤組成物は、基材に十分な撥水性を付与できるものではなかった。

以上のことから、本発明にかかる撥水撥油剤組成物は、基材に高い撥油性及び撥水性を付与できることがわかった。

産業上の利用可能性

[0124] 本発明は、基材に高い撥油性及び撥水性を付与できる撥水撥油剤組成物を

提供できる。

請求の範囲

[請求項1]

シロキサン結合を有する構造単位を含まない共重合体（A）と、
シロキサン結合を有する構造単位を含む共重合体（B）と、
ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン（C）と、
水性媒体（D）とを含み、

前記共重合体（A）は、

エチレン性不飽和結合及びエステル結合を有し、かつカルボキシ基を有さない化合物に由来する構造単位（a 1）と、

エチレン性不飽和結合及びカルボキシ基を有する化合物に由来する構造単位（a 2）とを有し、

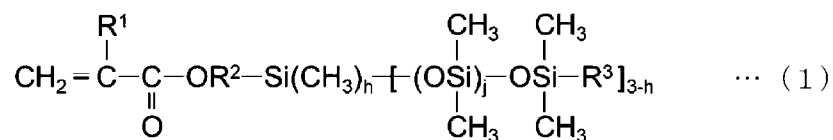
前記共重合体（B）は、

エチレン性不飽和結合及びエステル結合を有し、かつカルボキシ基を有さない化合物に由来する構造単位（b 1）と、

エチレン性不飽和結合及びカルボキシ基を有する化合物に由来する構造単位（b 2）と、

下記式（1）で表される、エチレン性不飽和結合を有するポリジメチルシロキサンに由来する構造単位（b 3）とを有する撥水撥油剤組成物。

[化1]



（式（1）において、R¹は水素原子又はメチル基を示す。R²はエーテル結合を含んでもよい炭素原子数1～6の2価脂肪族基を示す。R³は炭素原子数1～30の脂肪族基、芳香族基、または水酸基を示す。hは0、1、2のいずれかである。jは0～500の整数を示す。）

[請求項2]

前記構造単位（a 1）及び前記構造単位（b 1）は、（メタ）アク

リロイル基を有する化合物に由来する構造単位である請求項 1 に記載の撥水撥油剤組成物。

[請求項3] 前記構造単位 (a 2) 及び前記構造単位 (b 2) は、(メタ) アクリル酸に由来する構造単位である請求項 1 または請求項 2 に記載の撥水撥油剤組成物。

[請求項4] 前記共重合体 (A) と前記共重合体 (B) との質量比が、10/90 以上 90/10 以下である請求項 1 ～請求項 3 のいずれか一項に記載の撥水撥油剤組成物。

[請求項5] 前記共重合体 (A) は、前記構造単位 (a 2) を 0.10 質量%以上 20 質量%以下含有する請求項 1 ～請求項 4 のいずれか一項に記載の撥水撥油剤組成物。

[請求項6] 前記共重合体 (B) は、前記構造単位 (b 2) を 0.10 質量%以上 20 質量%以下含有する請求項 1 ～請求項 5 のいずれか一項に記載の撥水撥油剤組成物。

[請求項7] 前記共重合体 (B) は、前記構造単位 (b 3) を 3.0 質量%以上 50 質量%以下含有する請求項 1 ～請求項 6 のいずれか一項に記載の撥水撥油剤組成物。

[請求項8] 前記ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン (C) が、ポリエーテル鎖の末端に水酸基を有する請求項 1 ～請求項 7 のいずれか一項に記載の撥水撥油剤組成物。

[請求項9] 前記ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン (C) を、前記共重合体 (A) と前記共重合体 (B) の合計 100 質量部に対して、0.10 質量部以上 20 質量部以下含有する請求項 1 ～請求項 8 のいずれか一項に記載の撥水撥油剤組成物。

[請求項10] さらに、界面活性剤 (E) を含む請求項 1 ～請求項 9 のいずれか一項に記載の撥水撥油剤組成物。

[請求項11] 前記界面活性剤 (E) は、アニオン性界面活性剤である請求項 10 に記載の撥水撥油剤組成物。

- [請求項12] 請求項1～請求項11のいずれか一項に記載の撥水撥油剤組成物を含む繊維処理剤。
- [請求項13] 請求項12の繊維処理剤を用いる、繊維の処理方法。
- [請求項14] 請求項1～請求項11のいずれか一項に記載の撥水撥油剤組成物を含むコーティング剤。
- [請求項15] 請求項12の繊維処理剤に含まれる固形分が繊維に付着した、繊維加工品。
- [請求項16] 前記構造単位(a1)と前記構造単位(b1)が、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、及び2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートからなる群から選択される少なくとも1つであり、
前記構造単位(a2)と前記構造単位(b2)が、アクリル酸及びメタクリル酸からなる群から選択される少なくとも1つであり、
前記共重合体(A)中の前記構造単位(a1)の含有率が、85質量%以上99質量%以下であり、
前記共重合体(A)中の前記構造単位(a2)の含有率が、0.5質量%以上5.0質量%以下であり、
前記共重合体(B)中の前記構造単位(b1)の含有率が、50質量%以上93質量%以下であり、
前記共重合体(B)中の前記構造単位(b2)の含有率が、0.5質量%以上5.0質量%以下であり、
前記共重合体(B)中の前記構造単位(b3)の含有率が、7.0質量%以上50質量%以下であり、
前記共重合体(A)及び前記共重合体(B)の合計量における前記構造単位(b3)の含有率が、1.5質量%以上30質量%以下であり、
前記共重合体(A)の質量/前記共重合体(B)の質量で示される比が、10/90～90/10であり、

前記ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン（C）の重量平均分子量が7,000以上14,000以下である、請求項1に記載の撥水撥油剤組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/042292

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 220/18(2006.01)i; **C09K 3/00**(2006.01)i; **C09K 3/18**(2006.01)i; **D06M 15/263**(2006.01)i; **D06M 15/647**(2006.01)i
 FI: C09K3/18 104; C08F220/18; C09K3/00 R; D06M15/263; D06M15/647

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)

C08F220/18; C09K3/00; C09K3/18; D06M15/263; D06M15/647

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2018/163911 A1 (SHOWA DENKO KK) 13 September 2018 (2018-09-13) claims, paragraphs [0036], [0041]-[0048], examples	1-16
Y	JP 11-124419 A (KANSAI PAINT CO LTD) 11 May 1999 (1999-05-11) examples	1-16
Y	JP 2007-269642 A (DAIKIN IND LTD) 18 October 2007 (2007-10-18) example 14	1-16
Y	JP 2010-510338 A (WACKER CHEMIE AG) 02 April 2010 (2010-04-02) examples	1-16

☐ 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

19 January 2022

Date of mailing of the international search report

01 February 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/042292

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2018/163911	A1	13 September 2018	US 2020/0010691 A1 claims, paragraphs [0082]-[009 2], [0103]-[0118], examples EP 3594305 A1 CN 110382651 A KR 10-2019-0126313 A	
JP	11-124419	A	11 May 1999	(Family: none)	
JP	2007-269642	A	18 October 2007	(Family: none)	
JP	2010-510338	A	02 April 2010	US 2010/0069551 A1 examples WO 2008/058895 A1 EP 2092026 A1 KR 10-2009-0074241 A CN 101522822 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 220/18(2006.01)i; C09K 3/00(2006.01)i; C09K 3/18(2006.01)i; D06M 15/263(2006.01)i; D06M 15/647(2006.01)i FI: C09K3/18 104; C08F220/18; C09K3/00 R; D06M15/263; D06M15/647		
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）） C08F220/18; C09K3/00; C09K3/18; D06M15/263; D06M15/647		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で利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） CAplus/REGISTRY (STN)		
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
Y	WO 2018/163911 A1 (昭和電工株式会社) 13.09.2018 (2018-09-13) 請求の範囲、[0036]、[0041] - [0048]、実施例	1-16
Y	JP 11-124419 A (関西ペイント株式会社) 11.05.1999 (1999-05-11) 実施例	1-16
Y	JP 2007-269642 A (ダイキン工業株式会社) 18.10.2007 (2007-10-18) 実施例 14	1-16
Y	JP 2010-510338 A (ワッカー ケミー アクチエンゲゼルシャフト) 02.04.2010 (2010-04-02) 実施例	1-16
☐ 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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 19.01.2022		国際調査報告の発送日 01.02.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 厚田 一拓 4V 5575 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/042292

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2018/163911	A1	13.09.2018	US 2020/0010691 A1 CLAIMS, [0082]-[0092], [0103]-[0118], EXAMPLES EP 3594305 A1 CN 110382651 A KR 10-2019-0126313 A	
JP	11-124419	A	11.05.1999	(ファミリーなし)	
JP	2007-269642	A	18.10.2007	(ファミリーなし)	
JP	2010-510338	A	02.04.2010	US 2010/0069551 A1 EXAMPLES WO 2008/058895 A1 EP 2092026 A1 KR 10-2009-0074241 A CN 101522822 A	