(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
2020年3月5日(05.03.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/045407 A1

(51) 国際特許分類:
D06M 15/263 (2006.01) *C09K 3/18* (2006.01)
C08F 265/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/033468

(22) 国際出願日： 2019年8月27日(27.08.2019)

(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 2018-159265 2018年8月28日(28.08.2018) JP

(71) 出願人: 国立大学法人 奈良先端科学技術大学院大学(**NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION NARA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**) [JP/JP]; 〒6300192 奈良県生駒市高山町８９１６－５ Nara (JP). 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二丁目４番１２号 梅田センタービル Osaka (JP).

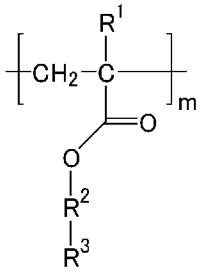
(72) 発明者: 安藤 剛 (**ANDO, Tsuyoshi**); 〒6300192 奈良県生駒市高山町８９１６－５ 国立大学法人 奈良先端科学技術大学院大学内 Nara (JP). 寺田 佳世(**TERADA, Kayo**); 〒6300192 奈良県生駒市高山町８９１６－５ 国立大学法人 奈良先端科学技術大学院大学内 Nara (JP). 村瀬敦郎(**MURASE, Nobuo**); 〒6300192 奈良県生駒市高山町８９１６－５ 国立大学法人 奈良先端科学技術大学院大学内 Nara (JP). 澁谷 祥太(**SHIBUTANI, Shota**); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西２丁目４番１２号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 田中 義人(**TANAKA, Yoshito**); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西２丁目４番１２号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 川部 琢磨(**KAWABE, Takuma**); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西２丁目４番１２号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 山本 育男(**YAMAMOTO, Ikuo**); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西２丁目４番１２号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所(**YASUTOMI & ASSOCIATES**); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原３丁目５番３６号 Osaka (JP).

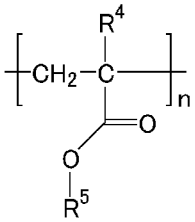
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

(54) **Title:** WATER REPELLENT OIL REPELLENT AGENT FOR FIBERS AND FIBER PRODUCT

(54) 発明の名称： 繊維用撥水撥油剤及び繊維製品



(1)



(2)

(57) **Abstract:** The present invention provides a novel water repellent oil repellent agent for fibers. This water repellent oil repellent agent for fibers is characterized by containing a bottle-brush polymer which has a structure represented by formula (1). (In the formula, R^1 represents H or CH_3; R^2 represents a divalent organic group; R^3 represents a polymer chain that has a structure represented by formula (2) (wherein R^4 represents H or CH_3; R^5 represents a monovalent hydrocarbon group having 16-40 carbon atoms; and n represents an integer of 10-1,000); and m represents an integer of 10-5,000.)

(57) 要約：新規な繊維用撥水撥油剤を提供する。下記式（１）（式中、Ｒ^{1}は、Ｈ又はＣＨ$_3$；Ｒ^{2}は、２価の有機基；Ｒ^{3}は、下記式（２）（式中、Ｒ^{4}は、Ｈ又はＣＨ$_3$；Ｒ^{5}は、炭素数１６～４０の１価の炭化水素基；ｎは、１０～１０００の整数）で示される構造を有するポリマー鎖；ｍは、１０～５０００の整数）で示される構造を有するボトルブラシポリマーを含むことを特徴とする繊維用撥水撥油剤である。

［続葉有］

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ： 繊維用撥水撥油剤及び繊維製品

技術分野

[0001] 本開示は、繊維用撥水撥油剤及び繊維製品に関する。

背景技術

[0002] 繊維製品に撥水性や撥油性を付与する目的で、繊維製品の表面を撥水剤や撥油剤で処理することが広く行われている。このような撥水剤、撥油剤としては、従来、フッ素系のものが広く用いられている。

[0003] また、他の分野においては、グラフトコポリマー、多分岐ポリマー、星型ポリマー等の複雑な構造を有するポリマーが検討されている（例えば、特許文献１参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第６２４５７１９号

発明の概要

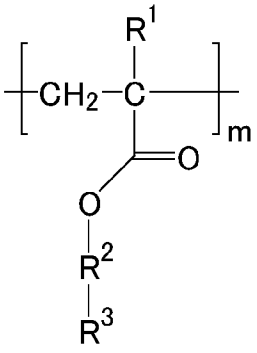
発明が解決しようとする課題

[0005] 本開示は、新規な繊維用撥水撥油剤及び繊維製品を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

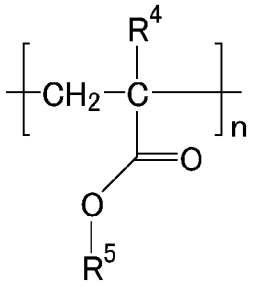
[0006] 本開示は、下記式（１）：

[化1]



（式中、Ｒ[1]は、Ｈ又はＣＨ$_3$；Ｒ[2]は、２価の有機基；Ｒ[3]は、下記式（２）：

[化2]



（式中、Ｒ[4]は、Ｈ又はＣＨ$_3$；Ｒ[5]は、炭素数１６～４０の１価の炭化水素基；ｎは、１０～１０００の整数）で示される構造を有するポリマー鎖；ｍは、１０～５０００の整数）で示される構造を有するボトルブラシポリマーを含むことを特徴とする繊維用撥水撥油剤に関する。

[0007] ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定される上記ボトルブラシポリマーの数平均分子量が５，０００～２，０００，０００であることが好ましい。

[0008] ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定される上記ボトルブラシポリマーの分子量分布が１．０～５．０であることが好ましい。

[0009] 上記ボトルブラシポリマー中のハロゲン原子の合計量が０．０１～３０質量％であることが好ましい。

[0010] 上記ボトルブラシポリマー中の臭素原子、塩素原子及びヨウ素原子の合計量が０．０１～３０質量％であることが好ましい。

[0011] Ｒ[5]が炭素数１６～２４の１価の炭化水素基であることが好ましい。

[0012] Ｒ[2]が、下記式（ａ）：

－（ＣＨ$_2$）$_p$－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ[6]－　　（ａ）

（式中、Ｒ[6]は炭素数１～３のアルキレン基；ｐは１～１０の整数）

で示される基であることが好ましい。

[0013] 上記ボトルブラシポリマーがフッ素原子を含まないことが好ましい。

[0014] 本開示は、上記繊維用撥水撥油剤で被覆された繊維を含む繊維製品にも関す

る。

発明の効果

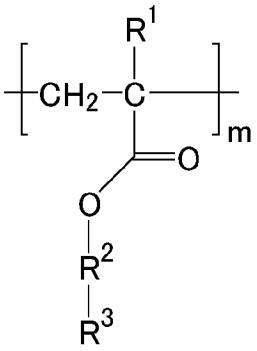
[0015] 本開示によれば、新規な繊維用撥水撥油剤及び繊維製品を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本開示を具体的に説明する。

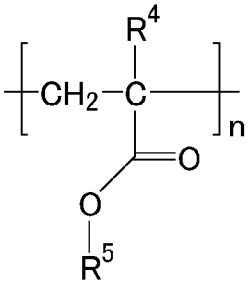
本開示は、下記式（１）：

[化3]



（式中、Ｒ^{1}は、Ｈ又はＣＨ$_{3}$；Ｒ^{2}は、２価の有機基；Ｒ^{3}は、下記式（２）：

[化4]



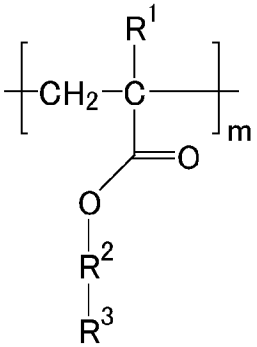
（式中、Ｒ^{4}は、Ｈ又はＣＨ$_{3}$；Ｒ^{5}は、炭素数１６～４０の１価の炭化水素基；ｎは、１０～１０００の整数）で示される構造を有するポリマー鎖；ｍは、１０～５０００の整数）で示される構造を有するボトルブラシポリマーを含むことを特徴とする繊維用撥水撥油剤に関する。

[0017] 本発明者らは、上記構造を有するボトルブラシポリマーが優れた撥水撥油性を有することを初めて見出し、更に当該ボトルブラシポリマーが繊維用の撥

水撥油剤として特に好適であることを見出し、本開示の繊維用撥水撥油剤（以下、本開示の撥水撥油剤ともいう）を完成するに至った。

[0018] 本開示の撥水撥油剤を構成する上記ボトルブラシポリマーは、下記式（１）：

[化5]



で示される。

[0019] 式（１）中、R^1は、Ｈ又はCH_3である。R^1としては、CH_3が好ましい。

[0020] 式（１）中、R^2は、２価の有機基である。上記２価の有機基は、１個以上の炭素原子を含有する２価の基、又は、有機化合物から２個の水素原子を除去して形成される２価の基を意味する。R^2としての上記有機基は、末端以外の部位に酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子等を有していてもよい。

[0021] 上記有機基の炭素数は、１以上であることが好ましく、２以上であることがより好ましく、３以上であることが更に好ましく、また、２０以下であることが好ましく、１５以下であることがより好ましく、１０以下であることが更に好ましい。

[0022] R^2は、下記式（ａ）：

$-(CH_2)_p-O-C(=O)-R^6-$　　（ａ）

（式中、R^6は炭素数１～３のアルキレン基；ｐは１～１０の整数）

で示される基であることが好ましい。この場合、式（１）においては、R^6がR^3と結合する。

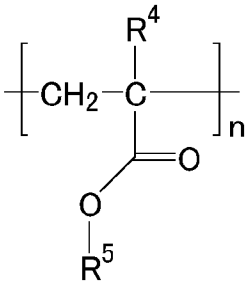
[0023] 式（ａ）中、R^6は炭素数１～３のアルキレン基である。上記アルキレン基と

しては、例えば、－ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＣＨ（ＣＨ$_3$）－、－ＣＨ（ＣＨ$_3$）ＣＨ$_2$－、－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－が挙げられる。なかでも、－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－が好ましい。

[0024] 式（ａ）中、ｐは１～１０の整数である。ｐは、１～５の整数であることが好ましく、１～４の整数であることがより好ましい。

[0025] 式（１）中、Ｒ^{3}は、下記式（２）：

[化6]



で示される構造を有するポリマー鎖である。

[0026] 式（２）中、Ｒ^{4}は、Ｈ又はＣＨ$_3$である。

[0027] 式（２）中、Ｒ^{5}は、炭素数１６～４０の１価の炭化水素基である。Ｒ^{5}としての上記炭化水素基の炭素数が上記範囲内にあることにより、上記ボトルブラシポリマーは、極めて優れた撥水撥油性を発揮することができる。

上記炭化水素基の炭素数は、１６～３０であることが好ましく、１６～２４であることがより好ましく、１６～２２であることが更に好ましく、１８～２２であることが特に好ましい。

[0028] Ｒ^{5}としては、炭素数が上述した範囲内にある直鎖状又は分岐状のアルキル基が好ましく、ステアリル基、エイコシル基、ベヘニル基が特に好ましい。

[0029] 式（２）中、ｎは、１０～１０００の整数である。ｎは、１０～５００の整数であることが好ましく、２０～２００の整数であることがより好ましく、２０～１００の整数であることが更に好ましい。

[0030] 式（１）中、ｍは、１０～５０００の整数である。ｍは、２０～１０００の整数であることがより好ましく、３０～５００の整数であることがより好ましく、４０～３００の整数であることが更に好ましい。

[0031] また、R^3は、更に硬化性官能基含有単量体に基づく重合単位を含んでもよい。上記硬化性官能基含有単量体の具体例としては、２－ヒドロキシエチルビニルエーテル、３－ヒドロキシプロピルビニルエーテル、２－ヒドロキシプロピルビニルエーテル、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピルビニルエーテル、４－ヒドロキシブチルビニルエーテル、４－ヒドロキシ－２－メチルブチルビニルエーテル、５－ヒドロキシペンチルビニルエーテル、６－ヒドロキシヘキシルビニルエーテルなどの水酸基含有ビニルエーテル類；２－ヒドロキシエチルアリルエーテル、４－ヒドロキシブチルアリルエーテル、グリセロールモノアリルエーテルなどの水酸基含有アリルエーテル類；アクリル酸２－ヒドロキシエチル（ＨＥＡ）、メタクリル酸２－ヒドロキシエチルなどの（メタ）アクリル酸のヒドロキシアルキルエステルなどが挙げられる。なかでも、（メタ）アクリル酸のヒドロキシアルキルエステルが好ましく、なかでも特にアクリル酸２－ヒドロキシエチル（ＨＥＡ）が好ましい。なお、R^3における式（２）で示される構造における繰り返し単位と上記硬化性官能基含有単量体に基づく重合単位との並び順は、特に限定されない。

[0032] 上記ボトルブラシポリマーは、アスペクト比が０．００４～２００であることが好ましい。上記アスペクト比は、０．０８～１５であることがより好ましく、０．２～５であることが更に好ましい。

上記アスペクト比は、式（１）におけるｍ／２ｎの値を意味し、各ポリマー鎖に対応するモノマーの仕込み量から求めることができる。

[0033] 上記ボトルブラシポリマーは、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定される数平均分子量が５，０００～２，０００，０００であることが好ましい。上記数平均分子量は、１０，０００～１，０００，０００であることがより好ましく、３０，０００～５００，０００であることが更に好ましい。

[0034] 上記ボトルブラシポリマーは、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定される分子量分布が１．０～５．０であることが好ましい。上記分子量分布は、１．０～３．０であることがより好ましく、１．０～２．５であ

ることが更に好ましい。

上記分子量分布は、重量平均分子量（Ｍｗ）と数平均分子量（Ｍｎ）の比、Ｍｗ／Ｍｎを意味する。

[0035] 上記ボトルブラシポリマー中のハロゲン原子の合計量が０．０１～３０質量％であることが好ましい。上記ハロゲン原子の合計量は、０．０２～１５質量％であることがより好ましく、０．０５～５質量％であることが更に好ましい。

上記ハロゲン原子としては、例えば、臭素原子、塩素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

上記ハロゲン原子の合計量は、上記ボトルブラシポリマーの分子鎖に結合する（遊離していない）ハロゲン原子の合計量であることが好ましい。

上記ハロゲン原子の合計量は、元素分析（燃焼法）により測定することができる。

[0036] 上記ボトルブラシポリマー中の臭素原子、塩素原子及びヨウ素原子の合計量が０．０１～３０質量％であることが好ましい。上記臭素原子、塩素原子及びヨウ素原子の合計量は、０．０２～１５質量％であることがより好ましく、０．０５～５質量％であることが更に好ましい。

上記臭素原子、塩素原子及びヨウ素原子の合計量は、上記ボトルブラシポリマーの分子鎖に結合する（遊離していない）臭素原子、塩素原子及びヨウ素原子の合計量であることが好ましい。

上記臭素原子、塩素原子及びヨウ素原子の合計量は、元素分析（燃焼法）により測定することができる。

[0037] 上記ボトルブラシポリマーは、フッ素原子を含まないことが好ましい。上記ボトルブラシポリマーは、フッ素原子を含まなくても、撥水撥油性に優れる。

[0038] 上記ボトルブラシポリマーのボトルブラシ構造は、ポリマーブラシ構造の公知の解析方法に準じて解析することが可能である。

ポリマーブラシ構造の解析方法については、多くの方法が知られており、例

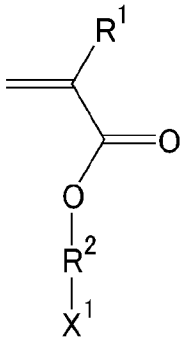
えば、Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，Ｖｏｌ．３９，４９８３，２００６及びＭａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，Ｖｏｌ．４５，９２４３，２０１２には、ＡＦＭによる直接観察方法により、ボトルブラシポリマーの構造が観察できることが報告されている。

また、Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，Ｖｏｌ．３９，４９８３，２００６には、ＧＰＣ－ＭＡＬＳ法で枝ポリマーの解析が可能であり、直鎖のポリマーと挙動が異なることが報告されている。

また、井上正志，「ソフトマターのレオロジー：流動光学による精密解析」，生産と技術，一般社団法人生産技術振興協会，２０１４年，第６６巻，第１号，ｐ．６８－７０、及び、井上正志，「２－３－６．分岐ポリマー」，ディビジョンレポート１３，［ｏｎｌｉｎｅ］，公益社団法人日本化学会，［平成３０年８月１日検索］，＜ＵＲＬ：ｈｔｔｐｓ：／／ｄｉｖｉｓｉｏｎ．ｃｓｊ．ｊｐ／ｄｉｖ－ｒｅｐｏｒｔ／１３／１３２０３０６．ｐｄｆ＞には、流動光学的手法による粘弾性の解析から構造が解析可能であり、セグメント毎に分離解析ができることが報告されている。

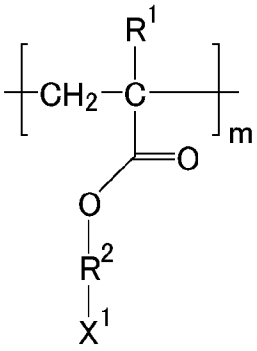
[0039] 上記ボトルブラシポリマーは、例えば、下記式（３）：

[化7]



（式中、Ｒ[1]及びＲ[2]は、式（１）について記載したとおり；Ｘ[1]は、ハロゲン原子）で示される単量体を重合することにより、下記式（４）：

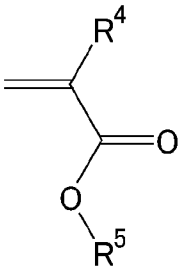
[化8]



（式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]及びｍは、式（１）について記載したとおり；Ｘ[1]は、式（３）について記載したとおり）で示される前駆体ポリマーを得る工程（１－１）、及び、

上記前駆体ポリマーのＸ[1]を起点に、下記式（５）：

[化9]



（式中、Ｒ[4]及びＲ[5]は、式（２）について記載したとおり）で示される単量体を重合させて、上記式（１）で示される構造を有するボトルブラシポリマーを得る工程（１－２）を含む製造方法により、好適に製造することができる。

[0040] 式（３）中、Ｘ[1]は、ハロゲン原子である。上記ハロゲン原子としては、例えば、臭素原子、塩素原子、ヨウ素原子が挙げられ、なかでも、臭素原子が好ましい。

[0041] 工程（１－１）における重合は、例えば、ラジカル重合、リビングラジカル重合等の公知の重合方法により、実施できる。

重合条件は、（メタ）アクリレートモノマーの重合において通常採用される条件を採用してよい。

[0042] 工程（１－２）における重合は、例えば、原子移動ラジカル重合開始剤系を用いて、実施できる。

上記原子移動ラジカル重合開始剤系においては、上記式（４）で示される前駆体ポリマーと、（ａ－１）短周期型周期表８族の遷移金属錯体と、必要により、（ａ－２）アミンとによって複合系重合開始剤を構成することが好ましい。

[0043] （ａ－１）は、短周期型周期表８族元素を中心金属とする遷移金属錯体であり、このような遷移金属錯体は１又は２以上を組み合わせて使用できる。

[0044] 中心金属の短周期型周期表８族元素としては、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｐｔ等を挙げることができるが、これらの中でもＦｅ、Ｒｕが好ましく、Ｒｕが特に好ましい。

[0045] これらの中心金属に単座で又は多座で配位して錯体を形成する配位子は特に制限されないが、例えば、鎖状炭化水素配位子（エチレン、２－ブテン、アリル、２－メチルアリル等のオレフィン類、アレン類等）、炭化水素環を含む炭化水素配位子（シクロペンタジエニル、ペンタメチルシクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル、シクロオクタジエン、ノルボルナジエン等）、リン原子を含む配位子（トリフェニルホスフィン、トリナフチルホスフィン等のトリアリールホスフィン、トリｎ－ブチルホスフィン等のトリアルキルホスフィン、トリフェニルホスファイト等のトリアリールホスファイト等）、窒素原子を含む配位子（窒素、ビピリジン、フェナントロリン等）、硫黄原子を含む配位子（ジチオカルバメート、ジチオレン等）、酸素原子を含む配位子（アセチルアセトナト、一酸化炭素）、ハロゲン原子（塩素、臭素、ヨウ素等）、擬ハロゲン基（ＣＮ、ＳＣＮ、ＯＣＮ、ＯＮＣ、Ｎ３等）水素原子等を挙げることができる。

[0046] （ａ－１）の遷移金属錯体としては、式（１１）で表されるものが好ましい。

[0047] $ML^1_iL^2_j$ （１１）

（式中、Ｍは短周期型周期表８族の遷移金属元素を示し、L^1は炭化水素環を

含む炭化水素配位子を示し、置換基を有していてもよい。L^2は同一又は異なっていてもよい、金属に配位して錯体を形成する配位子を示す。ｉは０～２の整数、ｊは０～５の整数を示す。）

[0048] 式（１１）において、Ｍで表される短周期型周期表８族の遷移金属元素は上記の通りである。L^1で表される配位子としては、上記金属錯体に単座で又は多座で配位又は結合可能な炭化水素環を含む炭化水素配位子であれば特に制限されず、炭化水素配位子は置換基を有していてもよい。例えば、ベンゼン、シクロブタジエン、シクロペンタジエニル、シクロヘキサジエン、シクロヘプタジエン、シクロヘプタトリエン、シクロヘプタトリエニル、シクロオクタジエン、シクロオクタテトラエン、ノルボルナジエン等が挙げられる。特に、５員環を有する炭化水素環が好ましく、例えば、シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル等を挙げることができる。

[0049] これらの炭化水素配位子は、種々の置換基、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アミド基、イミノ基、ニトロ基、シアノ基、シリル基、チオエステル基、チオケトン基、チオエーテル基、ハロゲン原子（塩素、臭素、ヨウ素等）等を有していてもよい。置換基を有する炭化水素配位子としては、ペンタメチルシクロペンタジエニル、トリメチルシリルシクロペンタジエニル等を挙げることができる。

[0050] L^2で表される配位子としては、中心金属に単座で又は多座で配位して、錯体を形成する配位子であれば特に制限されず、炭化水素環を含む炭化水素配位子以外の上記の通りである。L^2の具体例は、水素原子、ハロゲン原子、例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子である。これらの配位子は同一又は異なっていてもよい。

[0051] ｉは０～２の整数であり、１～２の整数が好ましく、１がより好ましい。ｊは０～５の整数であり、２～５の整数が好ましく、３～５の整数がより好ましい。

[0052] （ａ－１）の遷移金属錯体の具体例としては、クロロシクロペンタジエニルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、クロロペンタメチルシクロペンタジエニルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、クロロインデニルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、クロロペンタメチルシクロペンタジエニルトリシクロヘキシルホスフィンルテニウム、ジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、ジクロロトリス（トリブチルホスフィン）ルテニウム、ジヒドリドテトラキス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、ヨードジカルボニルシクロペンタジエニル鉄、ジブロモビス（トリフェニルホスフィン）鉄等を挙げることができるが、これらの中でもクロロシクロペンタジエニルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、クロロペンタメチルシクロペンタジエニルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、クロロインデニルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウムが好ましい。

[0053] （ａ－２）のアミンは、（ａ－１）に作用してラジカル重合を促進させる活性化剤として用いられる。このようなアミンは１又は２以上を組み合わせて使用できる。

[0054] （ａ－２）のアミンとしては、脂肪族第一級アミン（メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン等）、脂肪族第二級アミン（ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン等）、脂肪族第三級アミン（トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン等）、脂肪族ポリアミン（Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’’，Ｎ’’－ペンタメチルジエチレントリアミン、１，１，４，７，１０，１０－ヘキサメチルトリエチレンテトラアミン等）、芳香族第一級アミン（アニリン、トルイジン等）、芳香族第二級アミン（ジフェニルアミン等）、芳香族第三級アミン（トリフェニルアミン等）等を挙げることができ、これらの中でも、脂肪族アミンが好ましい。

[0055] 複合系重合開始剤において、（ａ－１）と上記式（４）で示される前駆体ポリマーとの割合（ａ－１）／前駆体ポリマー（モル比）は、好ましくは０．０１～１０、より好ましくは０．０５～５である。この範囲内であると、分子量分布が狭い重合体が早い重合速度で得られる。

[0056] （ａ－１）と（ａ－２）との割合（ａ－１）／（ａ－２）（モル比）は、好ましくは０．０１～１０、より好ましくは０．０５～５である。この範囲内であると、分子量分布が狭い重合体が早い重合速度で得られる。

[0057] また、工程（１－１）及び工程（１－２）における原子移動ラジカル重合開始剤系において銅錯体も採用することができる。

[0058] 銅錯体としては１価の銅錯体又は２価の銅錯体が好適である。具体的に例示するならば、臭化第二銅、臭化第一銅、塩化第一銅、塩化第二銅、ヨウ化第一銅、ヨウ化第二銅である。これら銅錯体を用いる場合、触媒活性を高めるためにアミン配位子が添加される。

[0059] アミン配位子としては、触媒活性が高い点で多座アミンが好ましい。配位子として使用される多座アミンを以下に例示するが、この限りではない。二座配位の多座アミン：２，２－ビピリジン、三座配位の多座アミン：Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’’，Ｎ’’－ペンタメチルジエチレントリアミン、四座配位の多座アミン：トリス［（２－ジメチルアミノ）エチル］アミン（Ｍｅ６ＴＲＥＮと略されることが多い）、トリス(２－ピコリル)アミン、六座配位の多座アミン：Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラキス（２－ピリジルメチル）エチレンジアミン、ポリアミン：ポリエチレンイミンなどが挙げられる。

[0060] また、原子移動ラジカル重合において、還元剤を用いて重合遅延、停止の原因となる高酸化遷移金属錯体を減らすことで、遷移金属錯体が少ない低濃度触媒条件であっても速やかに、高反応率まで重合反応を進行させることができるＡｃｔｉｖａｔｏｒｓ Ｒｅｇｅｎｅｒａｔｅｄ ｂｙ Ｅｌｅｃｔｒｏｎ Ｔｒａｎｓｆｅｒ：ＡＲＧＥＴ（Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ．２００６，３９，３９）が報告されている。

[0061] ＡＲＧＥＴで使用できる還元剤を以下に例示するが、この限りではない。ク

エン酸、シュウ酸、アスコルビン酸、アスコルビン酸塩、アスコルビン酸エステル等の有機酸化合物が挙げられる。これらの他、金属、金属水素化物、ヒドラジン、ジイミド等の窒素水素化合物、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物も挙げられる。固体の還元剤はそのまま添加しても良いし、溶媒で溶解させて添加しても良い。これら還元剤は単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもかまわない。また、還元剤は、直接反応系に添加してもよいし、反応系中で発生させてもよい。後者には、電解還元も含まれる。電解還元では陰極で生じた電子が直ちに、あるいは一度溶媒和した後、還元作用を示すことが知られている。つまり、還元剤が電気分解により生じるものも用いることができる。

[0062] 上記重合の方法は特に制限されず、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、塊状－懸濁重合等を適用することができる。

[0063] 溶液重合を行う場合、溶媒としては、芳香族炭化水素類（ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等）、脂環族炭化水素（シクロヘキサン等）、脂肪族炭化水素（ヘキサン、オクタン等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等）、エーテル類〔ジオキサン（１，４－ジオキサン等）、テトラヒドロフラン等〕、エステル類（酢酸エチル等）、アミド類（Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド等）、スルホキシド類（ジメチルスルホキシド等）、アルコール類（メタノール、エタノール等）等が使用できる。特にトルエン、エチルベンゼン、ベンゼン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、１，４－ジオキサン、テトラヒドロフラン等が好ましい。このような溶媒は１又は２以上を混合して使用できる。

[0064] 上記重合は、常圧又は加圧下で行うことができる。重合温度は、重合法の種類、複合系重合開始剤の構成、重合速度等に応じて、０～２００℃程度の広い範囲から選択でき、好ましくは５０～２００℃、より好ましくは６０～１６０℃、更に好ましくは８０～１４０℃である。重合は、窒素、アルゴン等の不活性ガスの雰囲気下、例えば、不活性ガスの流通下で行ってよい。重合時には、熱、光、放射線等のラジカル発生手段を適用する。

[0065] 各重合反応終了後、必要により、溶媒で希釈し、貧溶媒中で析出させたり、単量体や溶媒等の揮発性成分を除去することにより分離精製してもよい。

[0066] 本開示の撥水撥油剤は、上記ボトルブラシポリマーとともに、上記式（２）で示される構造を有するポリマー（上記ボトルブラシポリマーの分子鎖に結合していないもの）を含んでもよい。また、本開示の撥水撥油剤は、上記ボトルブラシポリマーとともに、硬化性官能基含有単量体に基づく重合単位を有するポリマー（上記ボトルブラシポリマーの分子鎖に結合していないもの）を含んでもよい。

[0067] 本開示の撥水撥油剤は、上記ボトルブラシポリマーが硬化性官能基含有単量体に基づく重合単位を含む場合、更に硬化剤を含むことが好ましい。

[0068] 上記硬化剤としては、上記ボトルブラシポリマーの硬化性官能基と反応して架橋する化合物であり、たとえばイソシアネート類やアミノ樹脂類、酸無水物類、ポリエポキシ化合物、イソシアネート基含有シラン化合物などが通常用いられる。なかでも、イソシアネート類が好ましい。

[0069] 上記イソシアネート類の具体例としては、たとえば２，４－トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン－４，４’－ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、リジンメチルエステルジイソシアネート、メチルシクロヘキシルジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ｎ－ペンタン－１，４－ジイソシアネート、これらの三量体、これらのアダクト体、ビュウレット体やイソシアヌレート体、これらの重合体で２個以上のイソシアネート基を有するもの、さらにブロック化されたイソシアネート類などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。なかでも、イソシアヌレート体が好ましい。

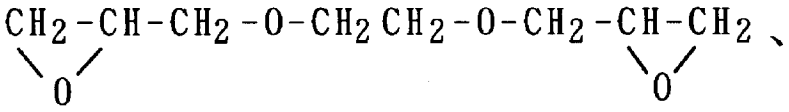
[0070] 上記アミノ樹脂類の具体例としては、たとえば尿素樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、グリコールウリル樹脂のほか、メラミンをメチロール化したメチロール化メラミン樹脂、メチロール化メラミンをメタノール、エタノール、ブタノールなどのアルコール類でエーテル化したアルキルエーテ

ル化メラミン樹脂などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

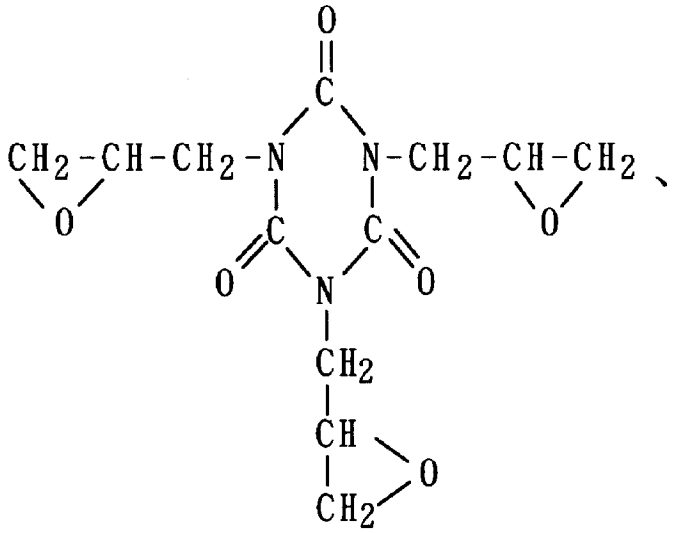
[0071] 上記酸無水物類の具体例としては、たとえば無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水メリット酸などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0072] ポリエポキシ化合物やイソシアネート基含有シラン化合物としては、たとえば特開平２－２３２２５０号公報、特開平２－２３２２５１号公報などに記載されているものが使用できる。好適な例としては、たとえば

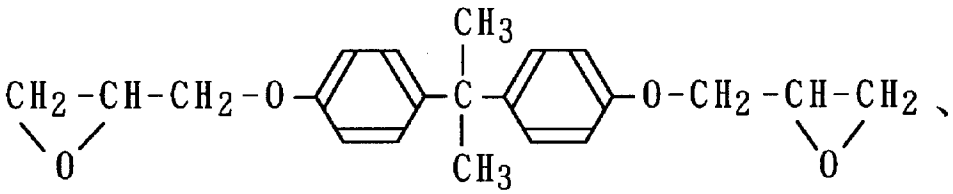
[化10]



、



、



、

$OCNC_3H_6Si(OC_2H_5)_3$ 、

$OCNC_2H_4Si(OCH_3)_3$

などが挙げられる。

[0073] 上記硬化剤の配合量は、上記ボトルブラシポリマー中の硬化性官能基１当量に対して０．１～５当量、好ましくは０．３～０．７当量であることが好ましい。上記組成物が硬化性官能基含有単量体に基づく重合単位を有するボトルブラシポリマー及び硬化剤を含む場合、通常０～２００℃で数分間ないし

１０日間程度で硬化させることができる。

[0074] 本開示の撥水撥油剤は、後述の方法で測定する水に対する静的接触角が１００度以上であることが好ましく、１０２度以上であることがより好ましく、また、上限は特に制限を設けないが、１１５度以下であってよい。

[0075] 本開示の撥水撥油剤は、後述の方法で測定するジヨードメタンに対する静的接触角が５５度以上であることが好ましく、５６度以上であることがより好ましく、また、上限は特に制限を設けないが、６５度以下であってよい。

[0076] 本開示の撥水撥油剤は、後述の方法で測定するｎ－ヘキサデカンに対する静的接触角が２０度以上であることが好ましく、２３度以上であることがより好ましく、また、上限は特に制限を設けないが、５５度以下であってよい。

[0077] 上記静的接触角は、以下の方法（１）又は（２）により測定する。

（１）ボトルブラシポリマーの固形分濃度０．１％のクロロホルム溶液をＰＥＴ基板上にスピンコートして得られた塗膜上に、２μＬの水又はジヨードメタンを滴下し、着滴３０秒後の接触角を測定する。

（２）ボトルブラシポリマーの固形分濃度１．０％のクロロホルム溶液をＰＥＴ基板上にスピンコートして得られた塗膜上に、２μＬの水又はヘキサデカンを滴下し、着滴１秒後の接触角を測定する。

水に対する静的接触角は、方法（１）及び（２）による測定値の少なくとも一方が上述の範囲内にあることが好ましく、方法（１）及び（２）による測定値の両方が上述の範囲内にあることがより好ましい。

[0078] 本開示の撥水撥油剤は、後述の方法で測定する水の転落角が２０度以下であることが好ましく、１７度以下であることがより好ましく、また、４度以上であってよい。

[0079] 本開示の撥水撥油剤は、後述の方法で測定するｎ－ヘキサデカンの転落角が１５度以下であることが好ましく、１２度以下であることがより好ましく、また、４度以上であってよい。

[0080] 上記転落角は、以下の方法により測定する。

ボトルブラシポリマーの固形分濃度１．０％のクロロホルム溶液をＰＥＴ基

板上にスピンコートして得られた塗膜上に、２０μＬの水、又は５μＬのｎ－ヘキサデカンを滴下し、基板を毎秒２°の速度で傾斜させて液滴が転落し始める角度を転落角として測定する。

[0081] 本開示の撥水撥油剤は、繊維用の撥水撥油剤である。本開示の撥水撥油剤により繊維の表面を処理することにより、繊維に優れた撥水撥油性を付与することができる。

[0082] 本開示の撥水撥油剤で処理され得る繊維としては、綿、麻、羊毛、絹等の動植物性天然繊維；ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン等の合成繊維；レーヨン、アセテート等の半合成繊維；ビスコースレーヨン、レオセル等の化学繊維；ガラス繊維、炭素繊維、アスベスト繊維等の無機繊維；これらの混合繊維；これらの繊維の織物、編物、不織布等が挙げられる。なかでも、動植物性天然繊維、合成繊維、半合成繊維、並びに、これらの織物、編物及び不織布が好ましい。

上記繊維は、衣料品形態の布及びカーペットであってもよい。

[0083] 本開示の撥水撥油剤は、服飾及びインテリア用のテキスタイルに用いられるものであることが好ましい。

[0084] 本開示の撥水撥油剤により繊維を処理する方法としては、特に限定されないが、例えば、上記撥水撥油剤を溶媒に溶解又は分散させた溶液又は分散液を、浸漬塗布法等のような被覆加工の既知の方法により、繊維の表面に付着させ乾燥、熱処理する方法が挙げられる。

[0085] 上記溶媒としては、上記撥水撥油剤を溶解又は分散し得るものあれば限定されないが、有機溶媒が好ましく、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、デカヒドロナフタレン、ｎ－デカン、イソドデカン、トリデカン等の非芳香族炭化水素溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラリン、ベラトロール、ジエチルベンゼン、メチルナフタレン、ニトロベンゼン、ｏ－ニトロトルエン、メシチレン、インデン、ジフェニルスルフィド等の芳香族炭化水素溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチル

イソブチルケトン、アセトフェノン、プロピオフェノン、ジイソブチルケトン、イソホロン等のケトン溶媒；ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジイソプロピルエーテル、メチルｔ－ブチルエーテル、ジオキサン、ジメトキシエタン、ジグライム、フェネトール、１，１－ジメトキシシクロヘキサン、ジイソアミルエーテル等のエーテル溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ｔ－ブタノール、ペンタノール、イソプロパノール等のアルコール溶媒；酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、マロン酸ジエチル、３－メトキシ－３－メチルブチルアセテート、γ－ブチロラクトン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、α－アセチル－γ－ブチロラクトン等のエステル溶媒；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル溶媒；ジメチルスルホキシド、スルホラン等のスルホキシド系溶媒；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルアセトアミド等のアミド溶媒等が挙げられる。上記溶媒としては、水も好ましい。

[0086] 上記繊維を処理する際に、他の撥水剤や撥油剤、あるいは柔軟剤、抗菌剤、架橋剤、防虫剤、難燃剤、帯電防止剤、染料安定剤、防シワ剤等を併用してもよい。

[0087] 本開示は、上述した本開示の撥水撥油剤で被覆された繊維を含む繊維製品にも関する。本開示の繊維製品は、本開示の撥水撥油剤で被覆された繊維を含むので、撥水撥油性に優れる。

[0088] 本開示の繊維製品に使用可能な繊維としては、本開示の撥水撥油剤により処理することが可能な上述した繊維が挙げられる。本開示の繊維製品の形態は特に限定されず、上記繊維の織物、編物、不織布等が挙げられる。本開示の繊維製品は、原料の繊維を本開示の撥水撥油剤により処理した後、織物等の

所望の形態を構成することによって製造してもよく、原料の繊維で所望の形態を構成した後、本開示の撥水撥油剤により処理することによって製造してもよい。

[0089] 本開示の繊維製品は、服飾及びインテリア用のテキスタイルであることが好ましい。

実施例

[0090] 次に実施例を挙げて本開示を更に詳しく説明するが、本開示はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0091] ＜合成例１（幹ポリマー（ＰＢＩＥＭＡ）の合成＞

アルゴン置換した反応容器内に、トルエン３４．４ｍＬ、メタクリル酸２－（２－ブロモイソブチリルオキシ）エチル（ＢＩＥＭＡ）５．５８ｇ、２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）３２．８ｍｇを加えて、６０℃で２４時間反応させ、幹ポリマーＰＢＩＥＭＡを得た。クロロホルムを溶離液としたＧＰＣ測定を行ったところ、このポリマーの数平均分子量（M_n）は３２，０００、分子量分布（ＰＤＩ）は２．１５であった。

[0092] ＜合成例２（ポリマー（１）：ＳｔＭＡボトルブラシ　仕込みＰＢＩＥＭＡ：ＳｔＭＡ＝１：３０）＞

アルゴン置換した反応容器内に、トルエン１８５ｍＬ、Ｒｕ（Ｉｎｄ）ＣＩ（ＰＰｈ$_3$）$_2$・CH_2CI_2（クロロインデニルビストリフェニルホスフィンルテニウム（ＩＩ）（CH_2CI_2））４３．１ｍｇ、ｎ－トリブチルアミン（５２０ｍＭトルエン溶液）１．９２ｍＬ、メタクリル酸ステアリル（ＳｔＭＡ）１０．２ｇ、合成例１で得たＰＢＩＥＭＡ２７９ｍｇ、１，４－ジオキサン０．５ｍＬを加えて８０℃で１６８時間反応させた。サンプリングし、重合率を測定したところ７３％であった。重合溶液を多量のメタノールに滴下し、沈殿精製することでポリマーを得た。クロロホルムを溶離液としたＧＰＣ測定を行ったところ、二峰性のピークが確認され、それぞれのピークはＭｎ：１３２，０００、ＰＤＩ：１．２４及びM_n：１４，０００、ＰＤＩ：１．３３であった。また、このポリマーの元素分析を行ったところ、０．

２４ｗｔ％の臭素原子が検出された。

[0093] ＜合成例３（ポリマー（２）：ＳｔＭＡボトルブラシ　仕込みＰＢＩＥＭＡ：ＳｔＭＡ＝１：８０）＞

アルゴン置換した反応容器内に、トルエン１６６ｍＬ、Ｒｕ（Ｉｎｄ）ＣＩ（ＰＰｈ$_3$）$_2$・ＣＨ$_2$ＣＩ$_2$４３．１ｍｇ、ｎ－トリブチルアミン（５２０ｍＭトルエン溶液）１．９２ｍＬ、メタクリル酸ステアリル（ＳｔＭＡ）２７．１ｇ、合成例１で得たＰＢＩＥＭＡ２７９ｍｇ、１，４－ジオキサン０．５ｍＬを加えて８０℃で３０時間反応させた。サンプリングし、重合率を測定したところ８３％であった。重合溶液を多量のメタノールに滴下し、沈殿精製することでポリマーを得た。クロロホルムを溶離液としたＧＰＣ測定を行ったところ、二峰性のピークが確認され、それぞれのピークはＭ$_n$：２２４，０００、ＰＤＩ：１．５９及びＭ$_n$：２３，０００、ＰＤＩ：１．２９であった。また、このポリマーの元素分析を行ったところ、０．１５ｗｔ％の臭素原子が検出された。

[0094] ＜合成例４（ポリマー（３）：ＳｔＡボトルブラシ　仕込みＰＢＩＥＭＡ：ＳｔＡ＝１：３０）＞

アルゴン置換した反応容器内に、トルエン１７．５ｍＬ、Ｒｕ（Ｉｎｄ）ＣＩ（ＰＰｈ$_3$）$_2$　１７．２ｍｇ、ｎ－トリブチルアミン（４７０ｍＭトルエン溶液）０．４３ｍＬ，アクリル酸ステアリル（ＳｔＡ）１．９５ｇ、合成例１で得たＰＢＩＥＭＡ５５．８ｍｇを加えて８０℃で３１２時間反応させた。サンプリングし、重合率を測定したところ８３％であった。重合溶液を多量のメタノールに滴下し、沈殿精製することでポリマーを得た。クロロホルムを溶離液としたＧＰＣ測定を行ったところ、二峰性のピークが確認され、それぞれのピークはＭｎ：９８，０００、ＰＤＩ：２．０５及びＭｎ：６，０００、ＰＤＩ：１．３９であった。また、このポリマーの元素分析を行ったところ、０．４６ｗｔ％の臭素原子が検出された。

[0095] ＜合成例５（ポリマー（４）：ＳｔＡボトルブラシ　仕込みＰＢＩＥＭＡ：ＳｔＡ＝１：８０）＞

アルゴン置換した反応容器内に、トルエン１４．１ｍＬ、Ｒｕ（Ｉｎｄ）ＣＩ（ＰＰｈ$_3$）$_2$　１７．２ｍｇ、ｎ－トリブチルアミン（４７０ｍＭトルエン溶液）０．４３ｍＬ，アクリル酸ステアリル（ＳｔＡ）５．１９ｇ、合成例１で得たＰＢＩＥＭＡ５５．８ｍｇを加えて８０℃で１５０時間反応させた。サンプリングし、重合率を測定したところ８３％であった。重合溶液を多量のメタノールに滴下し、沈殿精製することでポリマーを得た。クロロホルムを溶離液としたＧＰＣ測定を行ったところ、二峰性のピークが確認され、それぞれのピークはＭｎ：３０７，０００、ＰＤＩ：１．９８及びＭｎ：１３，０００、ＰＤＩ：１．４９であった。また、このポリマーの元素分析を行ったところ、０．１９ｗｔ％の臭素原子が検出された。

[0096] ＜合成例６（ポリマー（５）：ＴｄＭＡボトルブラシ）＞

アルゴン置換した反応容器内に、トルエン１７．４ｍＬ、Ｒｕ（Ｉｎｄ）ＣＩ（ＰＰｈ$_3$）$_2$・ＣＨ$_2$ＣＩ$_2$４．３１ｍｇ、ｎ－トリブチルアミン（４３０ｍＭトルエン溶液）０．２３ｍＬ、メタクリル酸テトラデシル（ＴｄＭＡ）２．２６ｇ、合成例１で得たＰＢＩＥＭＡ２７．９ｍｇ、１，４－ジオキサン０．０５ｍＬを加えて８０℃で３０時間反応させた。サンプリングし、重合率を測定したところ７６％であった。重合溶液を多量のメタノールに滴下し、沈殿精製することでポリマーを得た。クロロホルムを溶離液としたＧＰＣ測定を行ったところ、二峰性のピークが確認され、それぞれのピークはM_n：２１５，０００、ＰＤＩ：１．６８及びM_n：２１，０００、ＰＤＩ：１．２９であった。

[0097] ＜合成例７（ポリマー（６）：ＳｔＭＡ直鎖ポリマー　１００量体仕込み）＞

アルゴン置換した反応容器内に、トルエン２４．４ｍＬ、Ｒｕ（Ｉｎｄ）ＣＩ（ＰＰｈ$_3$）$_2$・ＣＨ$_2$ＣＩ$_2$６０．３ｍｇ、ｎ－トリブチルアミン（４９０ｍＭトルエン溶液）１．４３ｍＬ、メタクリル酸ステアリル（ＳｔＭＡ）３５．５ｇ、２－クロロ－２－フェニル酢酸メチル（ＭＣＰＡ）（５２０ｍＭトルエン溶液）２．０２ｍＬ１，４－ジオキサン１ｍＬを加えて８０℃で３

５．５時間反応させた。サンプリングし、重合率を測定したところ８８％であった。重合溶液を多量のメタノールに滴下し、沈殿精製することでポリマーを得た。テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）を溶離液としたＧＰＣ測定を行ったところ、M_n：３０，０００、ＰＤＩ：１．３７であった。

[0098] ＜合成例８（ポリマー（７）：ＳｔＭＡ直鎖ポリマー　３０量体仕込み）＞

アルゴン置換した反応容器内に、トルエン１８．４ｍＬ、Ｒｕ（Ｉｎｄ）ＣＩ（PPh_3）$_2$・$CH_2Cl_2$４．３１ｍｇ、ｎ－トリブチルアミン（５２０ｍＭトルエン溶液）０．１９ｍＬ、メタクリル酸ステアリル（ＳｔＭＡ）１．０２ｇ、２－ブロモイソ酪酸メチル（ＭＢＩＢ）（５５０ｍＭトルエン溶液）０．１８ｍＬ、１，４－ジオキサン０．０５ｍＬを加えて８０℃で７２時間反応させた。サンプリングし、重合率を測定したところ７４％であった。重合溶液を多量のメタノールに滴下し、沈殿精製することでポリマーを得た。クロロホルムを溶離液としたＧＰＣ測定を行ったところ、M_n：９，１００、ＰＤＩ：１．１７であった。

[0099] ＜合成例９（ポリマー（８）：ＳｔＭＡ直鎖ポリマー　８０量体仕込み）＞

アルゴン置換した反応容器内に、トルエン１６．４ｍＬ、Ｒｕ（Ｉｎｄ）ＣＩ（PPh_3）$_2$・$CH_2Cl_2$４．３１ｍｇ、ｎ－トリブチルアミン（５２０ｍＭトルエン溶液）０．１９ｍＬ、メタクリル酸ステアリル（ＳｔＭＡ）２．７１ｇ、２－ブロモイソ酪酸メチル（ＭＢＩＢ）（５５０ｍＭトルエン溶液）０．１８ｍＬ、１，４－ジオキサン０．０５ｍＬを加えて８０℃で２８時間反応させた。サンプリングし、重合率を測定したところ８３％であった。重合溶液を多量のメタノールに滴下し、沈殿精製することでポリマーを得た。クロロホルムを溶離液としたＧＰＣ測定を行ったところ、M_n：１８，０００、ＰＤＩ：１．１７であった。

[0100] ＜合成例１０＞

（ポリマー（９）：ＳｔＡ／ＨＥＡボトルブラシ　仕込みＰＢＩＥＭＡ：ＳｔＡ：ＨＥＡ＝１：７６：４）

アルゴン置換した反応容器内に、トルエン１４．５ｍＬ、Ｒｕ（Ｉｎｄ）Ｃ

Ｉ（ＰＰｈ$_3$）２　１７．２ｍｇ、ｎ－トリブチルアミン（４７０ｍＭトルエン溶液）０．４３ｍＬ，アクリル酸ステアリル（ＳｔＡ）４．９３ｇ、アクリル酸－２－ヒドロキシエチル（ＨＥＡ）９２．８ｍｇ、合成例１で得たＰＢＩＥＭＡ５５．８ｍｇを加えて８０℃で７２時間反応させた。サンプリングし、重合率を測定したところ８０％であった。重合溶液を多量のメタノールに滴下し、沈殿精製することでポリマーを得た。クロロホルムを溶離液としたＧＰＣ測定を行ったところ、二峰性のピークが確認され、それぞれのピークはＭｎ：３６０，０００、ＰＤＩ：１．８５及びＭｎ：１２，０００、ＰＤＩ：１．７６であった。また、このポリマーの元素分析を行ったところ、０．２１ｗｔ％の臭素原子が検出された。

[0101] ＜接触角測定＞

上記合成例で得られたポリマー（１）、（２）、（７）及び（８）の固形分濃度０．１％のクロロホルム溶液をＰＥＴ基板上にスピンコートして得られた塗膜上に、２μＬの水ないしジヨードメタンを滴下し、着滴３０秒後の接触角を測定した。結果を表１に示す。

[0102] [表1]

ポリマー	(1)	(2)	(7)	(8)	PET基板
対水接触角(°)	102.4	106.3	99.1	101.1	72.7
対ジヨードメタン接触角(°)	57.6	56.4	46.3	52.1	25.7

[0103] また、上記合成例で得られたポリマー（１）～（６）、（９）の固形分濃度１．０％のクロロホルム溶液およびポリマー（９）の固形分濃度１．０％のクロロホルム溶液にスミジュールＮ－３３００（住化コベストロウレタン社製）をＨＥＡユニットに対して０．３当量加えて調製した溶液をＰＥＴ基板上にスピンコートして得られた塗膜上に、２μＬの水ないしｎ－ヘキサデカンを滴下し、着滴１秒後の接触角を測定した。結果を表２に示す。「＜１０」は液滴が塗膜上で濡れ広がり、接触角が１０°未満になることを示す。

[0104]

[表2]

ポリマー	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(9)	(9)+N3300	PET基板
対水接触角(°)	102.4	103.1	110.6	110.1	109.6	108.9	110.1	109.9	72.7
対n-ヘキサデカン接触角(°)	23.4	28.5	40.7	41.9	34.6	37.2	42.4	42.1	<10

[0105] ＜転落角測定＞

上記合成例で得られたポリマー（１）～（６）、（９）の固形分濃度１．０％のクロロホルム溶液およびポリマー（９）の固形分濃度１．０％のクロロホルム溶液にスミジュールＮ－３３００をＨＥＡユニットに対して０．３当量加えて調製した溶液をＰＥＴ基板上にスピンコートして得られた塗膜上に、２０μＬの水、又は５μＬのｎ－ヘキサデカンを滴下し、基板を毎秒２°の速度で傾斜させて液滴が転落し始める角度を転落角として測定した。結果を表３に示す。「＞８５」は基板を８５°傾けても液滴が転落しないことを示す。

[0106]

[表3]

ポリマー	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(9)	(9)+N3300
水転落角(°)	15.7	7.3	9.3	8.3	＞85	15.0	8.7	9.3
n-ヘキサデカン転落角(°)	6.3	12.0	11.7	10.7	34.5	8.0	9.0	8.3

[0107] ＜撥水性試験＞

上記合成例で得られたポリマー（１）～（６）、（９）の固形分濃度１．５％のトルエン溶液およびポリマー（９）の固形分濃度１．５％のトルエン溶

液にスミジュールＮ－３３００をＨＥＡユニットに対して０．３当量加えて調製した溶液を処理浴とし、ナイロン製布をこの試験溶液に浸してからマングルに通し、１７０℃で３分間熱処理した試験布で撥水性を評価した。ＪＩＳ－Ｌ－１０９２（ＡＡＴＣＣ－２２）のスプレー法に準じて処理布の撥水性を評価し、表４に示される撥水性Ｎｏ．によって撥水性を表した。点数が大きいほど撥水性が良好なことを示す。結果を表５に示す。

[0108] [表4]

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	表面および裏面が全体に湿潤を示すもの

[0109]

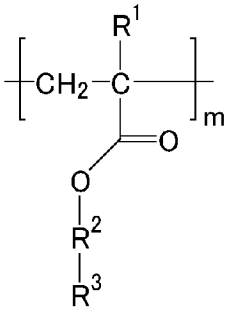
[表5]

	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
処理ポリマー	(1)	(2)	(3)	(4)	(9)	(9)+N3300	(5)	(6)
撥水性No.	100	90	90	90	90	100	50	80

請求の範囲

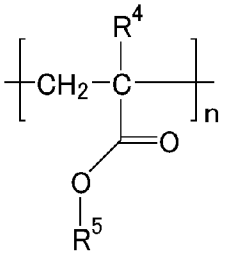
[請求項1] 下記式（１）：

[化1]



（式中、Ｒ[1]は、Ｈ又はＣＨ$_3$；Ｒ[2]は、２価の有機基；Ｒ[3]は、下記式（２）：

[化2]



（式中、Ｒ[4]は、Ｈ又はＣＨ$_3$；Ｒ[5]は、炭素数１６～４０の１価の炭化水素基；ｎは、１０～１０００の整数）で示される構造を有するポリマー鎖；ｍは、１０～５０００の整数）で示される構造を有するボトルブラシポリマーを含むことを特徴とする繊維用撥水撥油剤。

[請求項2] ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定される前記ボトルブラシポリマーの数平均分子量が５，０００～２，０００，０００である請求項１記載の繊維用撥水撥油剤。

[請求項3] ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定される前記ボトルブラシポリマーの分子量分布が１．０～５．０である請求項１又は２記載の繊維用撥水撥油剤。

[請求項4] 前記ボトルブラシポリマー中のハロゲン原子の合計量が０．０１～３０質量％である請求項１～３のいずれかに記載の繊維用撥水撥油剤。

[請求項5] 前記ボトルブラシポリマー中の臭素原子、塩素原子及びヨウ素原子の合計量が０．０１～３０質量％である請求項１～４のいずれかに記載の繊維用撥水撥油剤。

[請求項6] R^5が炭素数１６～２４の１価の炭化水素基である請求項１～５のいずれかに記載の繊維用撥水撥油剤。

[請求項7] R^2が、下記式（ａ）：

$-(CH_2)_p-O-C(=O)-R^6-$ （ａ）

（式中、R^6は炭素数１～３のアルキレン基；ｐは１～１０の整数）

で示される基である請求項１～６のいずれかに記載の繊維用撥水撥油剤。

[請求項8] 前記ボトルブラシポリマーがフッ素原子を含まない請求項１～７のいずれかに記載の繊維用撥水撥油剤。

[請求項9] 請求項１～８のいずれかに記載の繊維用撥水撥油剤で被覆された繊維を含む繊維製品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/033468

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. D06M15/263(2006.01)i, C08F265/06(2006.01)i, C09K3/18(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)
Int.Cl. D06M15/263, C08F265/06, C09K3/18

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-92346 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 17 May 2012, claims, examples (Family: none)	1-9
A	JP 2001-158811 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 12 June 2001, claims, examples 1-13 & US 6693144 B1, claims, examples 1-13 & WO 2001/040373 A1 & EP 1251150 A1 & CA 2392952 A & KR 10-2007-0086388 A	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
18 November 2019 (18.11.2019)	26 November 2019 (26.11.2019)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/033468

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/163383 A1 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 29 October 2015, abstract (Family: none)	1-9
A	JP 2015-67709 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 13 April 2015, abstract (Family: none)	1-9
A	WO 2015/047196 A1 (AGENCY FOR SCIENCE, TECHNOLOGY AND RESEARCH) 02 April 2015, abstract, examples 1-5 & US 2016/0289462 A1	1-9
A	US 2002/0155771 A1 (NANO-TEX, LLC) 24 October 2002, abstract & JP 2003-520871 A & WO 2001/053366 A1 & EP 1068387 A2 & AU 3200799 A & CA 2324377 A & AT 317862 T & CN 1425030 A & MX PA02007028 A	1-9
A	US 2004/0110893 A1 (MATYJASZEWSKI, Krzysztof) 10 June 2004, abstract, fig. 1-7 & WO 2004/014963 A2 & EP 1534764 A2 & AU 2003276847 A	1-9
A	US 2018/0215849 A1 (AGENCY FOR SCIENCE, TECHNOLOGY AND RESEARCH) 02 August 2018, abstract, fig. 1 & SG 10201800768 A	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／０３３４６８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　D06M15/263(2006.01)i, C08F265/06(2006.01)i, C09K3/18(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　D06M15/263, C08F265/06, C09K3/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報　　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　　１９７１－２０１９年
日本国実用新案登録公報　　１９９６－２０１９年
日本国登録実用新案公報　　１９９４－２０１９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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580（JDreamIII）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2012-92346 A（ダイキン工業株式会社）2012.05.17, [特許請求の範囲][実施例]（ファミリーなし）	1-9
A	JP 2001-158811 A（ダイキン工業株式会社）2001.06.12, [特許請求の範囲][実施例１－１３] & US 6693144 B1 ,Claims,Example1-13 & WO 2001/040373 A1 & EP 1251150 A1 & CA 2392952 A & KR 10-2007-0086388 A	1-9

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１８．１１．２０１９	２６．１１．２０１９

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

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｓ　９７２７
小石　真弓
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2015/163383 A1 (国立研究開発法人産業技術総合研究所) 2015.10.29, ［要約］(ファミリーなし)	1-9
A	JP 2015-67709 A (ダイキン工業株式会社) 2015.04.13, ［要約］(ファミリーなし)	1-9
A	WO 2015/047196 A1 (AGENCY FOR SCIENCE, TECHNOLOGY AND RESEARCH) 2015.04.02, Abstract,Example1-5 & US 2016/0289462 A1	1-9
A	US 2002/0155771 A1 (NANO-TEX, LLC) 2002.10.24, ［要約］& JP 2003-520871 A & WO 2001/053366 A1 & EP 1068387 A2 & AU 3200799 A & CA 2324377 A & AT 317862 T & CN 1425030 A & MX PA02007028 A	1-9
A	US 2004/0110893 A1 (MATYJASZEWSKI, Krzysztof) 2004.06.10, Abstract,Fig.1-7 & WO 2004/014963 A2 & EP 1534764 A2 & AU 2003276847 A	1-9
A	US 2018/0215849 A1 (AGENCY FOR SCIENCE, TECHNOLOGY AND RESEARCH) 2018.08.02, Abstract,Fig.1 & SG 10201800768 A	1-9