

(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8月6日(06.08.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/158191 A1

- (51) 国際特許分類:  
*D06M 15/643* (2006.01) *C09K 3/18* (2006.01)  
*C08L 83/10* (2006.01) *D06M 15/657* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/047951
- (22) 国際出願日: 2019年12月6日(06.12.2019)
- (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:  
201910090503.5 2019年1月30日(30.01.2019) CN
- (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12号梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者: 南 晋一(MINAMI, Shinichi); 200040 シャンハイ、ジンガン・ディストリクト、ナンジン・ロード (ウエスト)、ナンバー1468、ユナイテッド・プラザ、ルーム303-306、ダイキン・フルオロケミカルズ・(チャイナ)・カンパニー・リミテッド、シャンハイ・ブランチ内 Shanghai (CN). 榎本 孝司(ENOMOTO, Takashi); 〒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). 後藤 輝昭(GOTOU, Teruaki); 〒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). 陳 涛(CHEN, Tao); 200040 シャンハイ、ジンガン・ディストリクト、ナンジン・ロード (ウエスト)、ナンバー1468、ユナイテッド・プラザ、ルーム303-306、ダイキン・フルオロケミカルズ・(チャイナ)・カンパニー・リミテッド、シャンハイ・ブランチ内 Shanghai (CN).
- (74) 代理人: 山尾 憲人, 外 (YAMAOKI, Norihito 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, DJ, DK, DM, DO, 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).

(54) Title: WATER-REPELLENT SOFTENING AGENT

(54) 発明の名称: 撥水性柔軟剤

(57) Abstract: The present invention provides a softening agent composition that includes (1) a silicone polymer, (2) a water-repellent polymer, (3) an emulsifier, and (4) a liquid medium that is water or a mixture of water and an organic solvent. The water-repellent polymer is preferably manufactured by polymerizing, in the presence of the silicone polymer, a monomer that constitutes the water-repellent polymer. The water-repellent polymer is preferably at least one selected from the group consisting of fluorine-containing polymers and non-fluorine-containing polymers.

(57) 要約: (1) シリコーン重合体、(2) 撥水性重合体、(3) 乳化剤、および(4) 水または水と有機溶媒の混合物である液状媒体を含んでなる柔軟剤組成物が提供される。撥水性重合体は、シリコーン重合体の存在下で、撥水性重合体を構成する単量体を重合することによって製造されていることが好ましい。撥水性重合体は、含フッ素重合体および非フッ素重合体からなる群から選択された少なくとも1種であることが好ましい。

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**：撥水性柔軟剤

### 技術分野

[0001] 本開示は、撥水性および柔軟性を基材に付与する柔軟剤に関する。

### 背景技術

[0002] 従来、繊維など基材に、撥水撥油性および柔軟性を同時に付与するためには、撥水性を付与するパーフルオロアルキル基や長鎖アルキル基と、柔軟性を付与する変性シリコン化合物とを配合してなる組成物が広く用いられてきた（例えば、特許文献1（特開昭58-42682）、特許文献2（特開昭60-190408）、特許文献3（特開平9-143877））。また、同様の目的で含フッ素アクリレートと含シリコンモノマーとの共重合体を用いる方法（例えば、特許文献4（特開平02-214791）および特許文献5（特開平3-231986））などが提案されている。

特許文献6（特開平6-506239号公報）は、フルオロケミカルオリゴマー部分、有機部分および結合基を有する含フッ素化合物を含んでなる組成物を開示している。

特許文献7（特開2001-146548号公報）は、ペルフルオロアルキル基含有エステルとオリゴまたはポリウレタンとを含む組成物を開示している。

特許文献8（特開2015-531011号公報）は、添加剤およびオルガノポリシロキサンコンディショニング剤を含む組成物を開示している。

### 先行技術文献

#### 特許文献

- [0003] 特許文献1：特開昭58-42682  
特許文献2：特開昭60-190408  
特許文献3：特開平9-143877  
特許文献4：特開平02-214791

特許文献5：特開平3－231986

特許文献6：特開平6－506239号公報

特許文献7：特開2001－146548号公報

特許文献8：特開2015－531011号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0004] 従来の柔軟剤では、撥水剤と併用して繊維などの基材を撥水加工した際に撥水性能を低下させていた。さらに、柔軟剤エマルションと撥水剤エマルションは乳化系が異なるので、一般的な混合ではエマルションの安定性が低い。

本開示は、撥水加工時に、良好な撥水性および柔軟性を付与できる柔軟剤組成物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

[0005] 本開示は、

- (1) シリコーン重合体、
- (2) 撥水性重合体、
- (3) 乳化剤、および
- (4) 水または水と有機溶媒の混合物である液状媒体

を含んでなる柔軟剤組成物に関する。

撥水性重合体は、シリコーン重合体の存在下で、撥水性重合体を構成する単体を重合することによって製造されていることが好ましい。撥水性重合体は、含フッ素重合体および非フッ素重合体からなる群から選択された少なくとも1種であることが好ましい。

[0006] 本発明の好ましい態様は次のとおりである。

態様1.

- (1) シリコーン重合体、
- (2) シリコーン重合体の存在下で重合されており、含フッ素重合体および非フッ素重合体からなる群から選択された少なくとも1種の撥水性重合体、

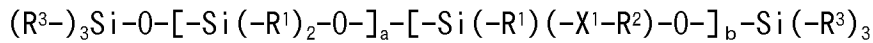
(3) 水または水と有機溶媒の混合物である液状媒体、および

(4) 乳化剤

を含んでなり、シリコーン重合体の量が、シリコーン重合体と撥水性重合体の合計に対して、20重量%以上である柔軟剤組成物。

[0007] 態様2.

シリコーン重合体(1)が、式：



[式中、R<sup>1</sup>のそれぞれは、独立に、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基または炭素数1~4のアルコキシ基であり、

R<sup>2</sup>のそれぞれは、独立に、官能性基であり、

R<sup>3</sup>のそれぞれは、独立に、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数1~4のアルコキシ基または官能性基であり

、

X<sup>1</sup>のそれぞれは、直接結合または2価の炭素数1~10の炭化水素基であり

、

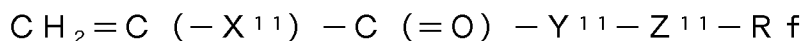
aは0以上の整数であり、bは0以上の整数であり、(a+b)は5~200である。]

で示される重合体であり、

官能基が、エポキシ基、アミノ基、ビニル基、(メタ)アクリルアミド基、(メタ)アクリレート基および炭素数7~40の炭化水素基からなる群から選択された少なくとも1種の官能基である態様1に記載の柔軟剤組成物。

[0008] 態様3.

含フッ素重合体が、式：



[式中、X<sup>11</sup>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<sup>1</sup>X<sup>2</sup>基(但し、

X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>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<sup>11</sup>は、-O-または-NH-であり；

Z<sup>11</sup>は、直接結合、

炭素数1～20の直鎖状または分岐状脂肪族基、

炭素数6～30の芳香族基または環状脂肪族基、

式-R<sup>2</sup>(R<sup>1</sup>)N-SO<sub>2</sub>-または式-R<sup>2</sup>(R<sup>1</sup>)N-CO-で示される基（式中、R<sup>1</sup>は、炭素数1～10のアルキル基であり、R<sup>2</sup>は、炭素数1～10の直鎖アルキレン基または分枝状アルキレン基である。）

式-CH<sub>2</sub>CH(OR<sup>3</sup>)CH<sub>2</sub>-(Ar-O)<sub>p</sub>-（式中、R<sup>3</sup>は、水素原子、または、炭素数1～10のアシル基、Arは、置換基を必要により有するアリーレン基、pは0または1を表す。）で示される基、

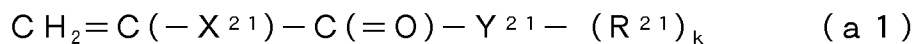
式-CH<sub>2</sub>-Ar-(O)<sub>q</sub>-（式中、Arは、置換基を必要により有するアリーレン基、qは0または1である。）で示される基、あるいは

-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-SO<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-基 または -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-基（但し、mは1～10、nは0～10である。）であり；

R<sup>f</sup>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。  
。]

で示される含フッ素単量体から誘導された繰り返し単位を有する含フッ素重合体であり、

非フッ素重合体が、式：



[式中、R<sup>21</sup>は、炭素数7～40の炭化水素基であり、

X<sup>21</sup>は、水素原子、メチル基またはハロゲン原子であり、

Y<sup>21</sup>は、2価～4価の炭素数1の炭化水素基（特に、-CH<sub>2</sub>-、-CH=）、-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-、-O-、-C(=O)-、-S(=O)<sub>2</sub>-または-NH-から選ばれる少なくとも1つ以上で構成される基（但し、炭化水素基を除く）であり、

kは1～3である。]

で示される長鎖（メタ）アクリ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である態様1または2に記載の柔軟剤組成物。

[0009] 態様4.

含フッ素単量体において、 $X^{11}$ が、水素原子、メチル基または塩素原子であり、 $R^f$ の炭素数が1～6である態様3に記載の柔軟剤組成物。

態様5.

長鎖（メタ）アクリル単量体において、 $Y^{21}$ が、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-C(=O)-O-$ 、 $-NH-C(=O)-NH-$ 、 $-O-C_6H_4-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-O-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-C(=O)-$ 、 $-O-(CH_2)_m-C(=O)-O-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-O-C(=O)-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-C(=O)-O-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-C(=O)-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-O-$ 、 $-O-(CH_2)_m-C(=O)-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-O-C_6H_4-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-C_6H_4-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-S(=O)_2-$ 、 $-O-(CH_2)_m-S(=O)_2-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-O-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-C(=O)-O-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-C(=O)-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-O-C_6H_4-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-C_6H_4-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-S(=O)_2-$ 、または $-NH-(CH_2)_m-S(=O)_2-NH-$

[式中、mは1～5である。]

である態様3に記載の柔軟剤組成物。

[0010] 態様6.

シリコーン重合体(1)の量が、シリコーン重合体(1)と撥水性重合体

(2) の合計重量に対して、30～90重量%であり、

液状媒体(3)の量が、柔軟剤組成物に対して、5～99.9重量%であり、

乳化剤(4)の量が、シリコン重合体(1)および撥水性重合体(2)の合計100重量部に対して、0.1～20重量部である態様1～5のいずれかに記載の柔軟剤組成物。

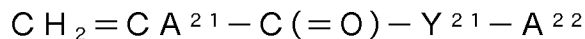
態様7.

撥水性重合体(2)が、さらに、非フッ素非架橋性単量体および/または非フッ素架橋性単量体から形成された繰り返し単位を有する態様1または2に記載の柔軟剤組成物。

[0011] 態様8.

非フッ素非架橋性単量体が、

含フッ素重合体において、式：



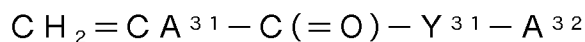
[式中、 $\text{A}^{21}$ は、水素原子またはメチル基であり、

$\text{A}^{22}$ は、炭素数7～40の直鎖または分岐の脂肪族炭化水素基であり、

$\text{Y}^{21}$ は、 $-\text{O}-$ または $-\text{NH}-$ である。]

で示される長鎖(メタ)アクリル単量体であるか、または

含フッ素重合体または非フッ素重合体において、式：



[式中、 $\text{A}^{31}$ は、水素原子またはメチル基であり、

$\text{A}^{32}$ は、炭素数4～20の環状炭化水素基であり、

$\text{Y}^{31}$ は、 $-\text{O}-$ または $-\text{NH}-$ である。]

で示される環状炭化水素基含有(メタ)アクリル単量体である態様7に記載の柔軟剤組成物。

[0012] 態様9.

非フッ素架橋性単量体が、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り、反応性基が、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、アミノ基およびカルボキシル基からなる群から選択された少なくとも1つである態様7に記載の柔軟剤組成物。

態様10.

撥水性重合体(2)において、  
含フッ素単量体および長鎖炭化水素基含有非フッ素単量体の合計量が、撥水性重合体に対して、32~98重量%であり、  
非フッ素非架橋性単量体の量が、撥水性重合体に対して、2~68重量%であり、  
非フッ素架橋性単量体の量が、含フッ素単量体および長鎖炭化水素基含有非フッ素単量体の合計100重量部に対して、0.1~20重量部である態様7~9のいずれかに記載の柔軟剤組成物。

[0013] 態様11.

シリコーン重合体(1)の存在下で、撥水性重合体(2)を構成する単量体を重合することによって撥水性重合体(2)を製造し、柔軟剤組成物を得る態様1~10のいずれかに記載の柔軟剤組成物の製造方法。

態様12.

態様1~10のいずれかに記載の柔軟剤組成物によって処理する基材の処理方法。

態様13.

態様1~10のいずれかに記載の柔軟剤組成物によって処理された基材。

## 発明の効果

[0014] 本開示によれば、柔軟剤組成物は、含フッ素重合体および非フッ素重合体に関係なく、撥水性を低下させずに良好な柔軟性を付与することができる。

柔軟剤組成物は、従来の大量の乳化剤を使用した柔軟剤エマルションのように撥水性が低下することなく、かつ良好な柔軟性を付与できる。良好な撥水性および撥油性を、良好な柔軟性ととも効率的に付与できる。柔軟剤組

成物は、エマルションの安定性が高い。

### 発明を実施するための形態

[0015] 柔軟剤組成物は、

- (1) シリコーン重合体、
- (2) 撥水性重合体、
- (3) 乳化剤（界面活性剤）、および
- (4) 水または水と有機溶媒の混合物である液状媒体

を含んでなる。柔軟剤組成物において、シリコーン重合体（1）および撥水性重合体（2）が有効成分として働く。

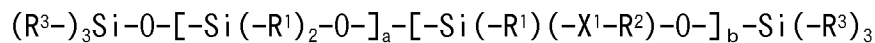
[0016] (1) シリコーン重合体

シリコーン重合体は、柔軟性を主として付与する成分である。一般に、シリコーン重合体は、シロキサン結合を有する直鎖状ポリマーである。

シリコーン重合体は、メルカプト基を有しないことが好ましい。一般に、シリコーン重合体は、撥水性重合体を構成する単量体と反応しない。

シリコーン重合体は、官能性基を有していなくてもよいが、少なくとも1つの官能性基を有することが好ましい。官能性基の例は、エポキシ基、アミノ基、ビニル基、（メタ）アクリルアミド基、（メタ）アクリレート基および長鎖炭化水素基である。

シリコーン重合体は、式：



[式中、 $R^1$ のそれぞれは、独立に、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数1～4のアルコキシ基であり、

$R^2$ のそれぞれは、独立に、官能性基であり、

$R^3$ のそれぞれは、独立に、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数1～4のアルコキシ基または官能性基であり、

、

$X^1$ のそれぞれは、直接結合または2価の炭素数1～10の炭化水素基であり、

、

aは0以上の整数であり、bは0以上の整数であり、(a+b)は5~200である。]

で示される重合体であることが好ましい。

[0017] R<sup>1</sup>およびR<sup>3</sup>において、炭素数1~20のアルキル基および炭素数6~20のアリール基は、非置換であってよく、あるいは置換されていてもよい。

R<sup>1</sup>およびR<sup>3</sup>の具体例は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基；フェニル基、トリル基、ナフチル基、又はこれらの基に結合する水素原子の一部又は全部がハロゲン原子、アミノ基、シアノ基等で置換された基等が挙げられる。R<sup>1</sup>およびR<sup>3</sup>は、メチル基またはエチル基であることが好ましい。

R<sup>1</sup>およびR<sup>3</sup>は、炭素数3~22のアルキル基または炭素数8~40の不飽和炭化水素基（例えば芳香族環を有する炭化水素基）を有していてもよいが、これら基を有しないことが好ましい。

R<sup>1</sup>およびR<sup>3</sup>において、炭素数1~4のアルコキシ基は、直鎖状であっても分岐状であってもよい。炭素数1~4のアルコキシ基の例は、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基である。

[0018] 工業的に製造し易く、入手が容易であるという点で、R<sup>1</sup>およびR<sup>3</sup>は水素原子またはメチル基であることが好ましく、メチル基であることがより好ましい。

[0019] R<sup>2</sup>は、官能性基である。

R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>において、官能性基は、エポキシ基、アミノ基（例えば、モノアミノ基またはジアミノ基）、ビニル基、(メタ)アクリルアミド基、(メタ)アクリレート基および長鎖炭化水素基であることが好ましい。

[0020] 長鎖炭化水素基は、炭素数7~40、例えば12~40、特に23~40の飽和の炭化水素基であることが好ましい。長鎖炭化水素基は、直鎖または分岐であってよく、アルキル基であることが好ましい。長鎖炭化水素基の具

体例は、ラウリル基（炭素数12）、ステアリル基（炭素数18）、トリコシル基（炭素数23）、リグノセリル基（テトラコシル基、炭素数24）、セロチル基（ヘキサコシル基、炭素数26）、モンチル基（オクタコシル基、炭素数28）、メリシル基（トリアコンタン基、炭素数30）、ドトリアコンタン基（炭素数32）である。

[0021] X<sup>1</sup>は、直接結合または2価の炭素数1～10の炭化水素基である。炭素数1～10の炭化水素基は、アルキレン基、特に、 $-(CH_2)_n-$ （nは、1～10の整数、例えば1～5の整数である。）であることが好ましい。

[0022] aは0以上の整数である。工業的に製造しやすく、入手が容易であるという点で、aは、40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い。

bは、0以上、好ましくは1以上の整数である。工業的に製造しやすく、入手が容易であり、取り扱いが容易であるという点で、bは、40以下であることが好ましい。

[0023] aとbの合計は5～200である。工業的に製造しやすく、入手が容易であり、取り扱いが容易であるという点で、aとbの合計は、10～100であることが好ましく、30～80、特に40～60であることがより好ましい。aは、0～150、例えば1～100であってよい。bの下限は、0または1または2または3であってよく、bの上限は、150、10または5であってよい。

[0024] 複数で存在するR<sup>1</sup>基、R<sup>2</sup>基、R<sup>3</sup>基およびX<sup>1</sup>基のそれぞれは、同一であってもあるいは異なってもよい。

R<sup>1</sup>基とR<sup>2</sup>基とR<sup>3</sup>基の合計の50モル%以上がメチル基であることが好ましい。

aまたはbによって括られる繰り返し単位の存在順序は、化学式で表示した存在順序に限定されず、任意である。すなわち、シリコーン重合体は、ランダム重合体であっても、あるいはブロック重合体であってもよい。

[0025] 官能性基を有しないシリコーン重合体の具体例は、ジメチルシリコーンお



中でも、工業的に製造しやすく、入手が容易であるという点で、メチルヒドロジェンシリコーンが好ましい。

[0028]  $\alpha$ -オレフィンとは、シリコーン重合体において、長鎖炭化水素基の由来となる化合物である。 $\alpha$ -オレフィンの具体例は、1-トリコセン、1-テトラコセン、1-ヘキサコセン、1-オクタコセン、1-トリアコンテン、1-ドトリアコンテンである。

ヒドロシリル化反応は、必要に応じて触媒の存在下、上記Si-H基を有するシリコーンに、 $\alpha$ -オレフィンを段階的に或いは一度に反応させることにより行ってもよい。

[0029] ヒドロシリル化反応に用いられるSi-H基を有するシリコーン及び $\alpha$ -オレフィンの使用量はそれぞれ、Si-H基を有するシリコーンのSi-H基当量、または数平均分子量等に応じて適宜選択され得る。

[0030] ヒドロシリル化反応に用いられる触媒としては、例えば、白金、パラジウム等の化合物が挙げられ、中でも白金化合物が好ましい。白金化合物としては、例えば、塩化白金(IV)等が挙げられる。

[0031] ヒドロシリル化反応の反応条件は、特に制限はなく、適宜調整することができる。反応温度は、例えば10~200℃、好ましくは50~150℃である。反応時間は、例えば、反応温度が50~150℃のとき、3~12時間とすることができる。

ヒドロシリル化反応は、不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。不活性ガスとしては、例えば、窒素、アルゴン等が挙げられる。無溶媒下でも反応は進行するが、溶媒を使用してもよい。溶媒としては、例えば、ジオキサン、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、酢酸ブチル等が挙げられる。

[0032] シリコーン重合体の重量平均分子量(Mw)は、一般に200~100000、例えば500~50000、特に1000~20000であってよい。シリコーン重合体の重量平均分子量(Mw)は、一般に、GPC(ゲルパーミアクションクロマトグラフィー)により測定し、スチレン換算である。

[0033] シリコン重合体は、シリコン重合体以外の成分を含まない液体または固体（例えば、オイルまたはワックス）形態で、撥水性重合体の製造に供されることが好ましい。あるいは、シリコン重合体は、溶液または水性エマルジョンの形態で、撥水性重合体の製造に供されてもよい。

[0034] (2) 撥水性重合体

撥水性重合体は、含フッ素重合体または非フッ素重合体である。含フッ素重合体は、フルオロアルキル基を有する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。非フッ素重合体は、長鎖炭化水素基含有非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。

[0035] 撥水性重合体は、フルオロアルキル基を有する含フッ素単量体または炭素数7～40の炭化水素基を有する非フッ素単量体（すなわち、長鎖炭化水素基含有非フッ素単量体）から誘導された繰り返し単位を有する単独重合体、フルオロアルキル基を有する含フッ素単量体および長鎖炭化水素基含有非フッ素単量体から選択された2種以上の単量体から誘導された繰り返し単位を有する共重合体、またはフルオロアルキル基を有する含フッ素単量体または長鎖炭化水素基含有非フッ素単量体から誘導された繰り返し単位と共重合可能な他の重合性化合物から誘導された繰り返し単位を有する共重合体である。

撥水性重合体は、ランダム重合体であっても、あるいはブロック重合体であってもよい。

[0036] 撥水性重合体(2)は、(2A)フルオロアルキル基を有する含フッ素単量体から誘導された繰り返し単位および/または(2B)長鎖炭化水素基含有非フッ素単量体から誘導された繰り返し単位のみからなってもよいが、繰り返し単位(2A)および/または(2B)に加えて、

(2C)非フッ素非架橋性単量体から誘導された繰り返し単位および(2D)非フッ素架橋性単量体から誘導された繰り返し単位的一方または両方を有することが好ましい。

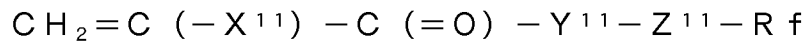
[0037] 撥水性重合体(2)は、(2A)フルオロアルキル基を有する含フッ素単

量体および(2B)長鎖炭化水素基含有非フッ素単量体の一方または両方から誘導された繰り返し単位を有する。すなわち、撥水性重合体(2)は、(2A)フルオロアルキル基を有する含フッ素単量体から誘導された繰り返し単位および(2B)長鎖炭化水素基含有非フッ素単量体から誘導された繰り返し単位のうち一方または両方を有する。

[0038] (2A) 含フッ素単量体

含フッ素単量体は、一般に、パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基もしくは $\alpha$ -置換アクリル酸基を有する重合性化合物である。含フッ素単量体は、一般に、含フッ素アクリル単量体である。

[0039] 含フッ素単量体は式：



[式中、 $\text{X}^{11}$ は、水素原子、一価の有機基またはハロゲン原子であり、 $\text{Y}^{11}$ は、 $-\text{O}-$ または $-\text{NH}-$ であり、 $\text{Z}^{11}$ は、直接結合または二価の有機基であり、 $\text{R}_f$ は、炭素数1~20のフルオロアルキル基である。]

で示される化合物(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。

[0040]  $\text{X}^{11}$ 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、 $\text{CFX}^1\text{X}^2$ 基(但し、 $\text{X}^1$ および $\text{X}^2$ 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ってよい。

$\text{X}^{11}$ の具体例は、 $\text{H}$ 、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{I}$ 、 $\text{F}$ 、 $\text{CN}$ 、 $\text{CF}_3$ である。 $\text{X}^{11}$ は、水素原子、メチル基または塩素原子であることが好ましい。

[0041]  $\text{Y}^{11}$ は、 $-\text{O}-$ であることが好ましい。

[0042]  $\text{Z}^{11}$ は、例えば、炭素数1~20の直鎖状または分岐状脂肪族基(特に、

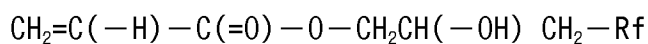
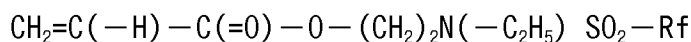
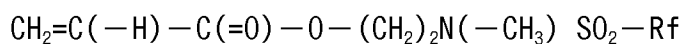
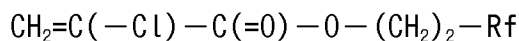
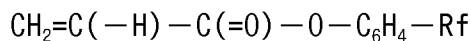
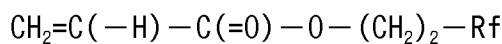
アルキレン基)、例えば、式 $-(CH_2)_x-$ (式中、 $x$ は1~10である。)  
 )で示される基、あるいは、式 $-R^2(R^1)N-SO_2-$ または式 $-R^2(R^1)N-CO-$ で示される基(式中、 $R^1$ は、炭素数1~10のアルキル基であり、 $R^2$ は、炭素数1~10の直鎖アルキレン基または分枝状アルキレン基である。)、あるいは、式 $-CH_2CH(OR^3)CH_2-(Ar-O)_p-$ (式中、 $R^3$ は、水素原子、または、炭素数1~10のアシル基(例えば、ホルミルまたはアセチルなど)、 $Ar$ は、置換基を必要により有するアリーレン基、 $p$ は0または1を表す。)で示される基、あるいは、式 $-CH_2-Ar-(O)_q-$ (式中、 $Ar$ は、置換基を必要により有するアリーレン基、 $q$ は0または1である。)で示される基、 $-(CH_2)_m-SO_2-(CH_2)_n-$ 基または $-(CH_2)_m-S-(CH_2)_n-$ 基(但し、 $m$ は1~10、 $n$ は0~10、である)であってよい。

[0043]  $Z^{11}$ 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、 $-CH_2CH_2N(R^1)SO_2-$ 基(但し、 $R^1$ は炭素数1~4のアルキル基である。)、  
 $-CH_2CH(OZ^1)CH_2-(Ph-O)_p-$ 基(但し、 $Z^1$ は水素原子またはアセチル基、 $Ph$ はフェニレン基、 $p$ は0または1である。)、 $-(CH_2)_n-Ph-O-$ 基(但し、 $Ph$ はフェニレン基、 $n$ は0~10である。)、 $-(CH_2)_m-SO_2-(CH_2)_n-$ 基または $-(CH_2)_m-S-(CH_2)_n-$ 基(但し、 $m$ は1~10、 $n$ は0~10、である)であることが好ましい。脂肪族基は、アルキレン基(特に炭素数は1~4、例えば1または2である。)であることが好ましい。芳香族基または環状脂肪族基は、置換または非置換であってよい。 $S$ 基または $SO_2$ 基は $Rf$ 基に直接に結合してよい。

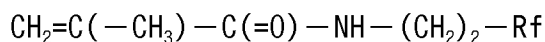
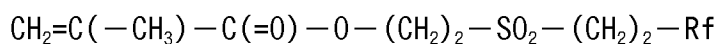
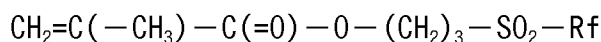
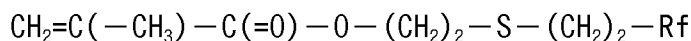
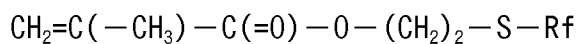
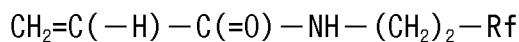
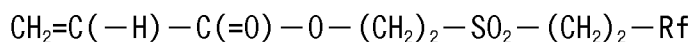
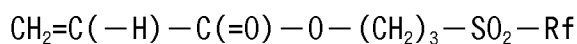
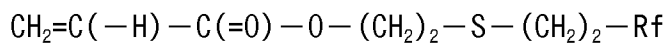
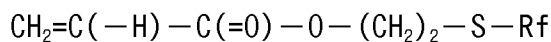
[0044]  $Rf$ 基が、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。 $Rf$ 基の炭素数は、1~12、例えば1~6、特に4~6、特別に6であることが好ましい。  
 $Rf$ 基の例は、 $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CF(CF_3)_2$ 、  
 $-CF_2CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF(CF_3)_2$ 、 $-C(CF_3)_3$ 、 $-(CF_2)_4CF_3$ 、  
 $-(CF_2)_2CF(CF_3)_2$ 、 $-CF_2C(CF_3)_3$ 、 $-CF(CF_3)CF_2CF_2CF_3$ 、  
 $-(CF_2)_5CF_3$ 、 $-(CF_2)_3CF(CF_3)_2$ 、 $-(CF_2)_4CF(CF_3)_2$ 、 $-C_8$

F<sub>17</sub>等である。

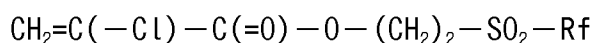
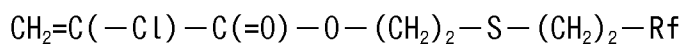
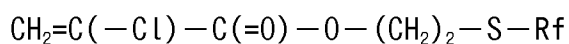
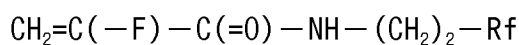
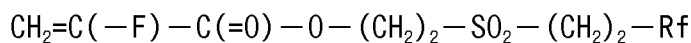
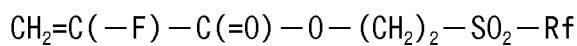
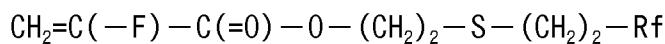
[0045] 含フッ素単量体の具体例としては、例えば以下のものを例示できるが、これらに限定されるものではない。



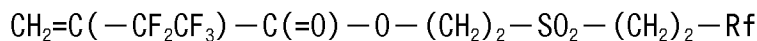
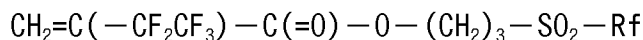
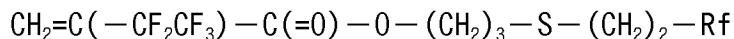
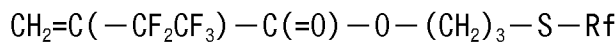
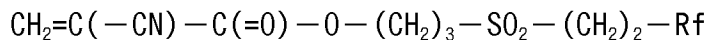
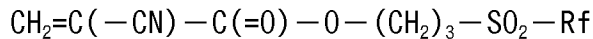
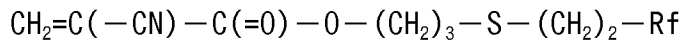
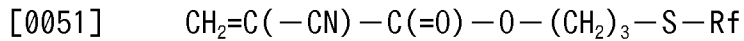
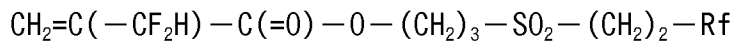
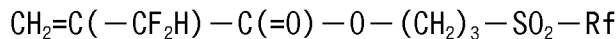
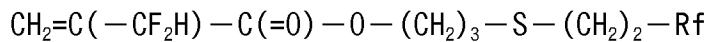
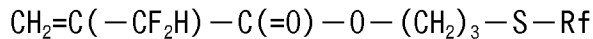
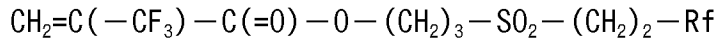
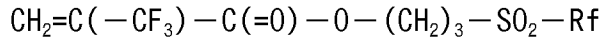
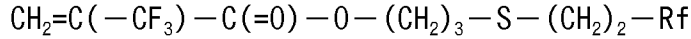
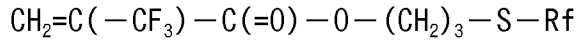
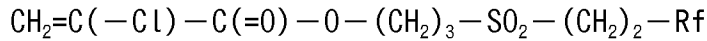
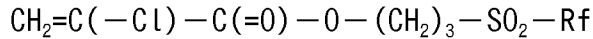
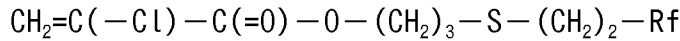
[0046]  $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(-\text{OCOCH}_3)\text{CH}_2-\text{Rf}$



[0047]  $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{F})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{Rf}$







[上記式中、R f は、炭素数 1 ~ 20 のフルオロアルキル基である。]

[0052] (2 B) 長鎖炭化水素基含有非フッ素単量体

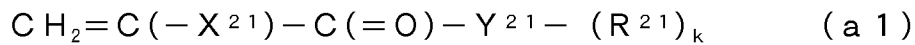
長鎖炭化水素基含有非フッ素単量体は、フルオロアルキル基を有しない。

長鎖炭化水素基含有非フッ素単量体は、フッ素原子を含有しない。

長鎖炭化水素基の炭素数は、7 ~ 40、例えば10 ~ 40、特に12 ~ 30、特別に15 ~ 30（または15 ~ 35）であることが好ましい。長鎖炭化水素基は、直鎖状または分岐状の炭化水素基であることが好ましい。長鎖炭化水素基は、飽和または不飽和の基である。長鎖炭化水素基は飽和の炭化水素基、特にアルキル基であることが好ましい。

長鎖炭化水素基含有非フッ素単量体は、一般に、長鎖炭化水素基を有する非フッ素アクリル単量体である。

[0053] 長鎖炭化水素基含有非フッ素単量体 (2B) は、式：



[式中、 $\text{R}^{21}$ は、炭素数7~40の炭化水素基であり、

$\text{X}^{21}$ は、水素原子、メチル基またはハロゲン原子であり、

$\text{Y}^{21}$ は、2価または3価~4価の炭素数1の炭化水素基（特に、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{}$ ）、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ または $-\text{NH}-$ から選ばれる少なくとも1つ以上で構成される基（但し、炭化水素基を除く）であり、

$k$ は1~3である。]

で示される単量体、特に（メタ）アクリル単量体であることが好ましい。

[0054]  $\text{Y}^{21}$ は、2価~4価の基である。 $\text{Y}^{21}$ は、2価または3価、特に2価の基であることが好ましい。

$\text{Y}^{21}$ は、炭素数1の炭化水素基、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ または $-\text{NH}-$ から選ばれる少なくとも1つ以上によって構成される基（但し、炭化水素基を除く）であってよい。炭素数1の炭化水素基の例として、 $-\text{CH}_2-$ 、枝分かれ構造を有する $-\text{CH}=\text{}$ または枝分かれ構造を有する $-\text{C}\equiv$ が挙げられる。

[0055]  $\text{Y}^{21}$ は、 $-\text{Y}'-$ 、 $-\text{Y}'-\text{Y}'-$ 、 $-\text{Y}'-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}'-$ 、 $-\text{Y}'-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}'-$ 、 $-\text{Y}'-\text{R}'-$ 、 $-\text{Y}'-\text{R}'-\text{Y}'-$ 、 $-\text{Y}'-\text{R}'-\text{Y}'-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{Y}'-\text{R}'-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}'-$ 、 $-\text{Y}'-\text{R}'-\text{Y}'-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}'-$ 、または $-\text{Y}'-\text{R}'-\text{Y}'-\text{R}'-$

[式中、 $\text{Y}'$ は、直接結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ または $-\text{S}(=\text{O})_2-$ であり、

$\text{R}'$ は $-(\text{CH}_2)_m-$  ( $m$ は1~5の整数である) または $-\text{C}_6\text{H}_4-$  (フェニレン基) である。]

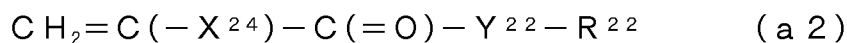
であってよい。

- [0056]  $Y^{21}$ の具体例は、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-C(=O)-O-$ 、 $-NH-C(=O)-NH-$ 、 $-O-C_6H_4-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-O-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-C(=O)-$ 、 $-O-(CH_2)_m-C(=O)-O-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-O-C(=O)-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-C(=O)-O-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-C(=O)-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-O-$ 、 $-O-(CH_2)_m-C(=O)-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-C_6H_4-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-S(=O)_2-$ 、 $-O-(CH_2)_m-S(=O)_2-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-O-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-C(=O)-O-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-C(=O)-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-O-C_6H_4-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-C_6H_4-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-S(=O)_2-$ 、または $-NH-(CH_2)_m-S(=O)_2-NH-$ である [式中、 $m$ は1～5、特に2または4である。]。

- [0057]  $Y^{21}$ が2価である場合に、 $k$ は1であり、 $Y^{21}$ が3価である場合に、 $k$ は2であり、 $Y^{21}$ が4価である場合に、 $k$ は3である。

- [0058] 長鎖炭化水素基を有するアクリル単量体の例は、

式：



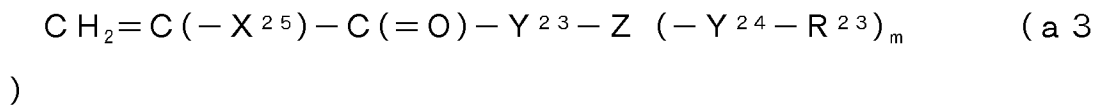
[式中、 $R^{22}$ は、炭素数7～40の炭化水素基であり、

$X^{24}$ は、水素原子、メチル基またはハロゲン原子であり、

$Y^{22}$ は、 $-O-$ または $-NH-$ である。]

で示されるアクリル単量体、および

式：



[式中、 $\text{R}^{23}$ は、炭素数7～40の炭化水素基であり、  
 $\text{X}^{25}$ は、水素原子、メチル基またはハロゲン原子であり、  
 $\text{Y}^{23}$ は、 $-\text{O}-$ または $-\text{NH}-$ であり、  
 $\text{Y}^{24}$ は、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ または $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ であり、  
 $\text{Z}$ は、2価または3価の炭素数1～5の炭化水素基であり、  
 $m$ は、1または2である。]

で示されるウレタン単量体である。

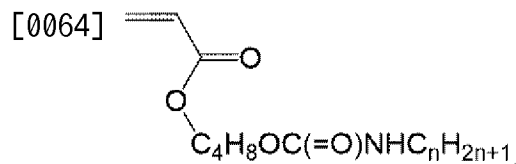
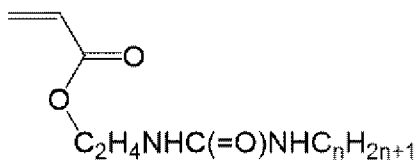
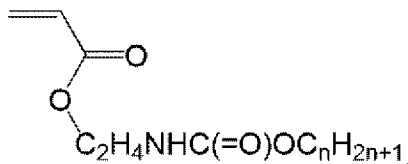
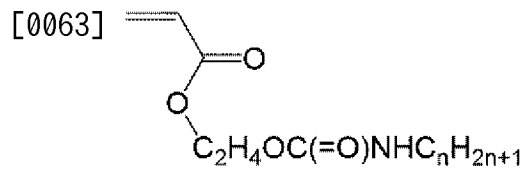
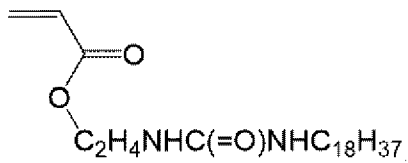
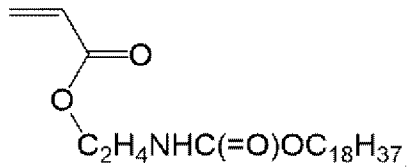
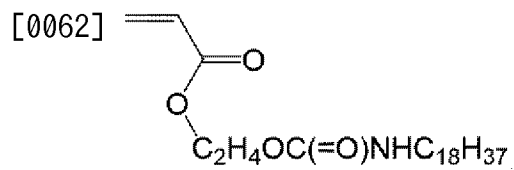
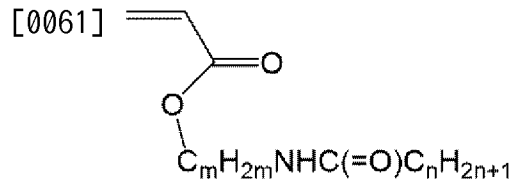
[0059] 本明細書において、ウレタン単量体は、ウレア基を有するウレア単量体も含む。

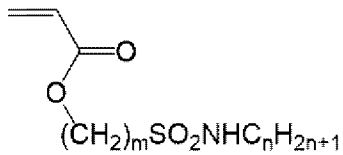
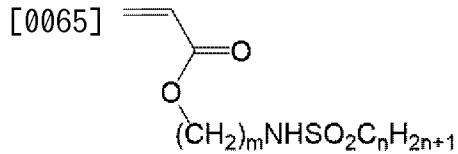
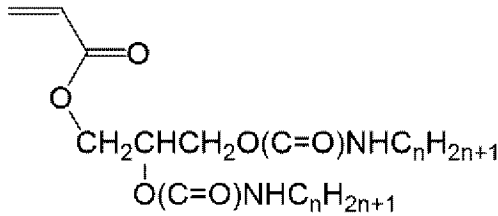
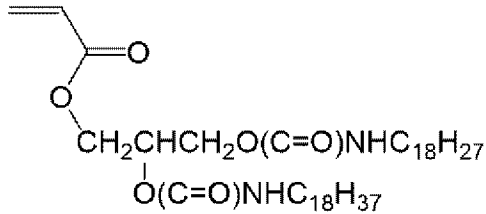
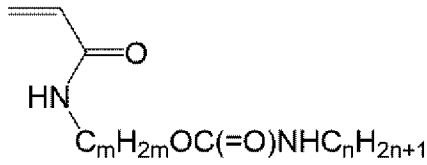
ウレタン単量体 (a 3) は、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートまたはヒドロキシアルキル (メタ) アクリルアミドと長鎖アルキルイソシアネートを反応させることによって製造できる。ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートおよびヒドロキシアルキル (メタ) アクリルアミドにおいて、アルキルの例は、炭素数2～10のアルキル基、例えば、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキサン基、デカン基である。長鎖アルキルイソシアネートとしては例えば、ラウリルイソシアネート、ミリスチルイソシアネート、セチルイソシアネート、ステアリルイソシアネート、オレイルイソシアネート、ベヘニルイソシアネートなどがある。

あるいは、ウレタン単量体 (a 3) は、側鎖にイソシアネート基を有する (メタ) アクリレート、例えば、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートと長鎖アルキルアミンまたは長鎖アルキルアルコールを反応させることでも製造できる。長鎖アルキルアミンとしては例えば、ラウリルアミン、ミリスチルアミン、セチルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン、ベヘニルアミンなどがある。長鎖アルキルアルコールとしては例えば、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアル

コール、オレイルアルコール、ベヘニルアルコールなどがある。

- [0060] 長鎖アルキル基含有アクリル単量体の好ましい例は、次のとおりである。  
 ステアリル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレート、ステ  
 アリル $\alpha$ クロロアクリレート、ベヘニル $\alpha$ クロロアクリレート；  
 ステアリル（メタ）アクリルアミド、ベヘニル（メタ）アクリルアミド；





[上記式中、mは1～5の数であり、nは7～40の数である。]

上記の化学式の化合物は、 $\alpha$ 位が水素原子であるアクリル化合物であるが、具体例は、 $\alpha$ 位がメチル基であるメタクル化合物および $\alpha$ 位が塩素原子である $\alpha$ クロロアクリル化合物であってよい。

[0066] 長鎖炭化水素基含有非フッ素単量体(2B)の融点が $10^\circ\text{C}$ 以上、より好ましくは $25^\circ\text{C}$ 以上であることが好ましい。

[0067] 長鎖炭化水素基含有非フッ素単量体(2B)としては、 $X^{21}$ 、 $X^{24}$ 及び $X^{25}$ が水素原子である、アクリレートであることが好ましく、特に、ステアリルアクリレートであることが好ましい。

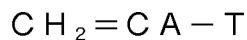
[0068] 撥水性重合体(2)は、繰り返し単位(2A)および/または(2B)(すなわち、単量体(2A)および/または(2B)から誘導された繰り返し単位)に加えて、

(2C) 非フッ素非架橋性単量体から誘導された繰り返し単位および(2D) 非フッ素架橋性単量体から誘導された繰り返し単位的一方または両方を有することが好ましい。

[0069] (2C) 非フッ素非架橋性単量体

非フッ素非架橋性単量体(2C)は、長鎖炭化水素基含有非フッ素単量体(2B)以外の単量体である。非フッ素非架橋性単量体(2C)は、フッ素原子を含まない単量体である。非フッ素非架橋性単量体(2C)は、架橋性官能基を有さない。非フッ素非架橋性単量体(2C)は、架橋性単量体(2D)とは異なり、非架橋性である。非フッ素非架橋性単量体(2C)は、好ましくは、炭素-炭素二重結合を有する非フッ素単量体である。非フッ素非架橋性単量体(2C)は、好ましくは、フッ素を含まないビニル単量体である。非フッ素非架橋性単量体(2C)は一般には、1つの炭素-炭素二重結合を有する化合物である。

[0070] 好ましい非フッ素非架橋性単量体(2C)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1~40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1~41の有機基である。]

で示される化合物である。

[0071] 炭素数1~40の鎖状または環状の炭化水素基の例は、炭素数1~40の直鎖または分岐の脂肪族炭化水素基、炭素数4~40の環状脂肪族基、炭素数6~40の芳香族炭化水素基、炭素数7~40の芳香脂肪族炭化水素基である。

[0072] エステル結合を有する鎖状または環状の炭素数1~41の有機基の例は、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Q}$  および  $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{Q}$  (ここで、Qは、炭素数1~40の直鎖または分岐の脂肪族炭化水素基、炭素数4~40の環状脂肪族基、炭素数6~40の芳香族炭化水素基、炭素数7~40の芳香脂肪族炭化水素基)である。

[0073] 非フッ素非架橋性単量体（2C）の好ましい例には、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。非フッ素非架橋性単量体（2C）はこれらの例に限定されない。

[0074] 非フッ素非架橋性単量体（2C）は、アルキル基を有する（メタ）アクリレートエステルであってよい。アルキル基の炭素原子の数は1～17、例えば1～10であってよい。例えば、非フッ素非架橋性単量体（2C）は、一般式：



[式中、A<sup>1</sup>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、

A<sup>2</sup>は、C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>（n=1～17）によって表されるアルキル基である。]で示されるアクリレートであってよい。

含フッ素単量体は、炭素原子数1～17のアルキル基を有する（メタ）アクリレートエステルから誘導された繰り返し単位を有しなくてもよい。

[0075] 非フッ素非架橋性単量体（2C）は、環状炭化水素基を有する（メタ）アクリレート単量体であってよい。環状炭化水素基を有する（メタ）アクリレート単量体は、（好ましくは一価の）環状炭化水素基および一価の（メタ）アクリレート基を有する化合物である。一価の環状炭化水素基と一価の（メタ）アクリレート基は、直接に結合している。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4～20であることが好ましい。環状炭化水素基としては、炭素数4～20、特に5～12の環状脂肪族基、炭素数6～20の芳香族基、炭素数7～20の芳香脂肪族基が挙げられる。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。環状炭化水素基の環における炭素原

子が、(メタ)アクリレート基におけるエステル基に直接に結合することが好ましい。環状炭化水素基は、飽和の環状脂肪族基であることが好ましい。

[0076] 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-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、2-エチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0077] 非フッ素非架橋性単量体(2C)はハロゲン化オレフィンであってもよい。ハロゲン化オレフィンは、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のハロゲン化オレフィンであってもよい。ハロゲン化オレフィンは、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。

[0078] (2D) 非フッ素架橋性単量体

撥水性重合体は、非フッ素架橋性単量体(2D)から誘導された繰り返し単位を有してよい。非フッ素架橋性単量体(2D)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(2D)は、少なくとも2つの反応性基および/または炭素-炭素二重結合を有し、フッ素を含有しない化合物であってもよい。非フッ素架橋性単量体(2D)は、少なくとも2つの炭

素-炭素二重結合を有する化合物、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。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。

[0079] 非フッ素架橋性単量体(2D)としては、例えば、ジアセトンアクリルアミド、(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、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、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-クロロエチル(メタ)アクリレート、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、グリシジル(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。

[0080] 非フッ素非架橋性単量体(2C)および/または非フッ素架橋性単量体(2D)を共重合させることにより、撥水撥油性や防汚性およびこれらの性能の耐クリーニング性、耐洗濯性、溶剤への溶解性、硬さ、感触などの種々の性質を必要に応じて改善することができる。

[0081] 単量体(2A)、(2B)、(2C)および(2D)を準備して、シリコーン重合体(1)の存在下で、重合させて、撥水性重合体(2)を得る。

[0082] 理論に束縛されるものではないが、撥水性重合体(2)がシリコーン重合体(1)とともに、エマルションにおける同一粒子を形成していると考えられる。

[0083] シリコーン重合体(1)の量は、シリコーン重合体(1)と撥水性重合体(2)の合計重量に対して、20~95重量%、例えば30~90重量%、特に40~88重量%であってよい。シリコーン重合体(1)の量は、51重量%以上、例えば55重量%以上であってよい。

撥水性重合体(2)の量は、シリコーン重合体(1)と撥水性重合体(2)の合計重量に対して、5~80重量%、例えば10~70重量%、特に12~60重量%であってよい。

[0084] 単量体 (2 A)、(2 B)、(2 C) および (2 D) のそれぞれは、1 種のみまたは 2 種以上の組み合わせであってよい。

[0085] 含フッ素単量体 (2 A) および長鎖炭化水素基含有非フッ素単量体 (2 B) のそれぞれの量 (あるいは単量体 (2 A) および単量体 (2 B) の合計) (ただし、単量体 (2 A) および単量体 (2 B) の合計は 100 重量%以下である。) は、撥水性重合体に対して、30~100 重量%、好ましくは 32~98 重量%、例えば 35~95 重量%、特に 40~90 重量%であってよい。

撥水性重合体において、含フッ素単量体 (2 A) または長鎖炭化水素基含有非フッ素単量体 (2 B) の一方のみが存在してよく、あるいは撥水性重合体において含フッ素単量体 (2 A) および長鎖炭化水素基含有非フッ素単量体 (2 B) の両方が存在してもよい。撥水性重合体において含フッ素単量体 (2 A) および長鎖炭化水素基含有非フッ素単量体 (2 B) の両方が存在する場合において、含フッ素単量体 (2 A) の量は、単量体 (2 A) および単量体 (2 B) の合計に対して、10~90 重量%、例えば 30~70%または 25~49%であってよい。

[0086] 撥水性重合体において、含フッ素単量体 (2 A) および長鎖炭化水素基含有非フッ素単量体 (2 B) の合計 100 重量部に対して、非フッ素非架橋性単量体 (2 C) の量が 1000 重量部以下、例えば 0.1~300 重量部、特に 1~200 重量部であり、非フッ素架橋性単量体 (2 D) の量が 50 重量部以下、例えば 30 重量部以下、特に 0.1~20 重量部であってよい。

非フッ素非架橋性単量体 (2 C) の量は、撥水性重合体 (または単量体 (2 A) と単量体 (2 B) と単量体 (2 C) の合計) に対して、2~68 重量%、例えば 5~65 重量%、特に 10~60 重量%であってよい。

[0087] 撥水性重合体の重量平均分子量 ( $M_w$ ) は、一般に 1000~1000000、例えば 2000~500000、特に 3000~200000 であってよい。撥水性重合体の重量平均分子量 ( $M_w$ ) は、一般に、GPC (ゲル

パーミエーションクロマトグラフィー)により測定し、スチレン換算である。

[0088] (3) 液状媒体

柔軟剤組成物は、液状媒体を含有する。液状媒体は、有機溶媒であってもよいが、水、または水と有機溶媒の混合物であることが好ましい。

柔軟剤組成物は、一般に、溶液または分散液である。溶液は、重合体が有機溶媒に溶解している溶液である。分散液は、重合体が水性媒体（水、または水と有機溶媒の混合物）に分散している水性分散液である。

[0089] 有機溶媒の例は、エステル（例えば、炭素数2～40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2～40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1～40のアルコール、具体的には、イソプロピルアルコール）、芳香族系溶剤（例えば、トルエンおよびキシレン）、石油系溶剤（例えば、炭素数5～10のアルカン、具体的には、ナフサ、灯油）である。

液状媒体は、水の単独、あるいは水と（水混和性）有機溶媒との混合物であってよい。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重量%以上）であってよい。液状媒体は、水の単独であることが好ましい。

液状媒体の量は、例えば、柔軟剤組成物に対して、5～99.9重量%、特に10～80重量%であってよい。

[0090] (4) 乳化剤（界面活性剤）

一般に、柔軟剤組成物は水性分散液である。柔軟剤組成物は乳化剤（界面活性剤）を含有する。

柔軟剤組成物を製造する前にシリコーン重合体が水性分散液の形態である場合には、水性分散液は界面活性剤を含有することが好ましい。

柔軟剤組成物において、界面活性剤は、ノニオン性界面活性剤を含む。さらに、界面活性剤は、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、および両性界面活性剤から選択された1種以上の界面活性剤を含んでいてよい。

界面活性剤は、ノニオン性界面活のみであってもよいし、ノニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤の組み合わせであってもよい。

[0091] (4 A) 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。

[0092] 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10～30）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。

[0093] 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ドであってよい。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10～30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。

[0094] 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

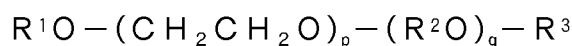
チレン基)を有するノニオン性界面活性剤であることが好ましい。オキシアルキレン基におけるアルキレン基の炭素数は、2~10であることが好ましい。ノニオン性界面活性剤の分子におけるオキシアルキレン基の数は、一般に、2~100であることが好ましい。

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。

[0095] 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(POE)/ポリオキシプロピレン(POP)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(POE)またはポリオキシプロピレン(POP)またはPOE/POP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。

[0096] ノニオン性界面活性剤は、式:



[式中、R<sup>1</sup>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<sup>2</sup>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<sup>3</sup>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。

[0097] R<sup>1</sup>は、炭素数8～20、特に10～18であることが好ましい。R<sup>1</sup>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<sup>2</sup>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<sup>2</sup>O)<sub>q</sub>-がポリオキシアルキレン鎖を形成してもよい。

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。

[0098] 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(C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>)チオール、ソルビタンモノ脂肪酸(C<sub>7</sub>-C<sub>19</sub>)またはアルキル(C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)アミンなどとの縮合生成物が包含される。

[0099] 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種単独であってよく、あるいは2種以上の混合物であってよい。

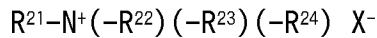
[0100] (4B) カチオン性界面活性剤

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。

[0101] 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ってよい。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。

[0102] カチオン性界面活性剤の好ましい例は、



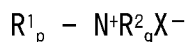
[式中、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ および $R^{24}$ は炭素数1～40の炭化水素基、 $X$ はアニオン性基である。]

の化合物である。

$R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 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）である。 $X$ の具体例は、ハロゲン（例えば、塩素原子）、酸（例えば、塩酸、酢酸）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4～40）であることが特に好ましい。

[0103] カチオン性界面活性剤は、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、 $R^1$ は $C_{12}$ 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、

$R^2$ は $H$ 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、塩素原子）、 $C_1 \sim C_4$ 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<sup>1</sup>の炭素数は、12～50、例えば12～30であってよい。

[0104] 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、N-[2-(ジエチルアミノ)エチル]オレアミド塩酸塩が包含される。

[0105] 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。

[0106] 乳化剤(4)の量は、シリコーン重合体(1)および撥水性重合体(3)の合計100重量部に対して、0.1～20重量部、例えば、1～10重量部であってよい。

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よい。

カチオン性界面活性剤の量は、界面活性剤の全量に対して、5重量%以上、好ましくは10重量%以上、より好ましくは20重量%以上であってよい。ノニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤の重量比は、好ましくは95:5～20:80、より好ましくは85:15～40:60である。

カチオン性界面活性剤の量は、重合体100重量部に対して、0.05～10重量部、例えば、0.1～8重量部であってよい。界面活性剤の合計量は、重合体100重量部に対して、0.1～20重量部、例えば、0.2～

10重量部であってよい。

[0107] (5) 他の成分

表面処理剤は、シリコーン重合体、撥水性重合体、液状媒体および界面活性剤以外の他の成分として、添加剤を含有してもよい。

添加剤の例は、含ケイ素化合物、ワックス、アクリルエマルションなどである。添加剤の他の例は、乾燥速度調整剤、架橋剤、造膜助剤、相溶化剤、界面活性剤、凍結防止剤、粘度調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、pH調整剤、消泡剤、風合い調整剤、すべり性調整剤、帯電防止剤、親水化剤、抗菌剤、防腐剤、防虫剤、芳香剤、難燃剤等である。

[0108] 一般に、オイル状またはワックス状であることが好ましいシリコーン重合体（シリコーンオイルまたはシリコーンワックス）に、撥水性重合体を構成する単量体、界面活性剤および水、必要により有機溶媒を添加した後に、単量体を重合することによって柔軟剤組成物を製造できる。

[0109] 柔軟剤組成物は、乳化重合によって製造することが好ましい。あるいは、溶液重合または懸濁重合を使用することもできる。

[0110] 乳化重合では、重合開始剤および界面活性剤（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氧化物、3-カルボキシプロピオニル過氧化物、過酸化アセチル、アゾビスイソブチルアミジン二塩酸塩、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。

[0111] 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碎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。

[0112] 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。

[0113] 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1~40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。

[0114] 柔軟剤組成物（処理剤）は、溶液、エマルジョンまたはエアゾールの形態であってよい。柔軟剤組成物は水性分散液であることが好ましい。柔軟剤組成物は、シリコーン重合体および撥水性重合体（柔軟剤組成物の活性成分）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、処理剤に対して、5～99.9重量%、特に10～80重量%であってよい。

処理剤において、シリコン重合体および撥水性重合体の合計の濃度は、0.01～95重量%、0.1～60重量%、例えば5～50重量%であってよい。

[0115] 柔軟剤組成物は、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、ブロックドイソシアネート）と共に適用し、キュアリングを行ってもよい。さらに、本開示の処理剤に、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シリコン重合体および撥水性重合体の合計の濃度は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。

[0116] 柔軟剤組成物（処理剤）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。

[0117] 繊維製品は、繊維、布等の形態のいずれであってもよい。

[0118] 柔軟剤組成物（またはシリコン重合体および撥水性重合体）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、布を処理剤に浸してよく、あるいは、布に処理剤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。

[0119] あるいは、柔軟剤組成物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。

[0120] 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。柔軟剤組成物は、セルロース系繊維(例えば、綿またはレーヨンなど)を疎水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、本開示の方法は一般に、繊維製品を疎水性および撥水性にする。

[0121] あるいは、繊維状基材は皮革であってよい。柔軟剤組成物を、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もよい。柔軟剤組成物を、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。

[0122] 柔軟剤組成物は、被処理物に、撥油性を付与することができる。撥油性の向上は、柔軟剤組成物を撥水性含フッ素重合体とともに使用した場合に顕著である。

[0123] 「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

[0124] 以下、実施例を挙げて本開示を詳しく説明するが、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。

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。

### [0125] 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（下記に記載されている表 1 に示されるように）撥水性 N o. によって表す。

体積が少なくとも 2 5 0 m l であるガラス漏斗、および、2 5 0 m l の水を 2 0 秒間～3 0 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 1 5 c m の金属フレームである。サイズが約 2 0 c m x 2 0 c m 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を中心に置く。室温の水（2 5 0 m L）をガラス漏斗に入れ、試験片シートに（2 5 秒～3 0 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 1 8 0 ° 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、5 0、7 0、8 0、9 0 および 1 0 0 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。

[0126]

[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上の湿潤を示すもの
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

## [0127] 撥油性試験

処理済み試験布を温度21℃、湿度65%の恒温恒湿機に4時間以上保管する。試験液（表2に示す）も温度21℃で保存したものを使用する。試験は温度21℃、湿度65%の恒温恒湿室で行う。試験液を試験布上に0.05ml静かに滴下し、30秒間放置後、液滴が試験布上に残っていれば、その試験液をパスしたものとす。撥油性は、パスした試験液の最高点数とし、撥油性不良なものから良好なレベルまでFail、1、2、3、4、5、6、7および8の9段階で評価する。

## [0128] [表2]

撥油性試験液		
点数	試験液	表面張力 (dyne/cm、25℃)
8	n-ヘプタン	20.0
7	n-オクタン	21.8
6	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	n-ヘキサデカン35/ヌジョール65の混合液	29.6
1	ヌジョール	31.2
Fail	1におよばないもの	-

## [0129] 風合い

処理したPET布について触手によりこれらの差異を以下の基準により判定した。0.5の追加の数値は、中間の評価であることを示す。

5 : 未処理布より顕著に柔らかい

- 4 : 未処理布とわずかにまたは柔軟
- 3 : 未処理布と同じ
- 2 : 未処理よりわずかに硬い
- 1 : 未処理より顕著に硬い

#### [0130] 実施例1

500 ml 反応フラスコに  $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$   
 $\text{COC}(\text{Cl})=\text{CH}_2$  ( $n=2, 0$ ) 19.7g、ステアリルアクリレート  
23.4g、2-クロロエチルメタクリレート0.4g、純水194g 水溶性グリコール系  
溶剤34.1g、塩化アルキルトリメチルアンモニウム5.7g、ポリオキシエチレ  
ンアルキルエーテル7.0g、長鎖アルキルシリコーン（アルキル化シリコーン  
ワックス、融点54℃、長鎖アルキル基（ $\text{C}_{22}$ アルキル基）含量60%、分子量80  
00）59.0g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、アゾ基含有水溶性開始剤0.4g及び水9gの溶液  
を添加し、60℃で20時間反応させ、重合体の水性分散液（柔軟剤1）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。

#### [0131] 実施例2

500 ml 反応フラスコに  $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$   
 $\text{COC}(\text{Cl})=\text{CH}_2$  ( $n=2, 0$ ) 19.7g、ステアリルアクリレート  
23.4g、2-クロロエチルメタクリレート0.4g、純水194g 水溶性グリコール系  
溶剤34.1g、塩化アルキルトリメチルアンモニウム5.7g、ポリオキシエチレ  
ンアルキルエーテル7.0g、エポキシシリコーン（エポキシ基官能基当量530g/  
mol、粘度50mm<sup>2</sup>/s(25℃)、分子量10000）59.0g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、アゾ基含有  
水溶性開始剤0.4g及び水9gの溶液を添加し、60℃で20時間反応させ、  
重合体の水性分散液（柔軟剤2）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。

#### [0132] 実施例3

500 ml 反応フラスコに  $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$

$\text{COC}(\text{C1})=\text{CH}_2$  ( $n=2, 0$ ) 19.7g、ステアリルアクリレート 23.4g、2-クロロエチルメタクリレート0.4g、純水194g水溶性グリコール系溶剤34.1g、塩化アルキルトリメチルアンモニウム5.7g、ポリオキシエチレンアルキルエーテル7.0g、ビニルシリコン（ビニル基含量1.33mol%，粘度500mm<sup>2</sup>/s、分子量12000）59.0g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、アゾ基含有水溶性開始剤0.4g及び水9gの溶液を添加し、60℃で20時間反応させ、重合体の水性分散液（柔軟剤3）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。

#### [0133] 実施例4

500ml反応フラスコにステアリルアクリレート43.2g、純水240g、トリプロピレングリコール27.0g、ステアリン酸ジメチルアミノプロピルアミド4.0g、ポリオキシエチレンイソトリデシルエーテル7.0g、酢酸0.23g、長鎖アルキルシリコン（アルキル化シリコンワックス、融点47℃、長鎖アルキル基（C<sub>22</sub>アルキル基）含量60%、分子量8000）72g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0.24g、2,2-アゾビス（2-アミジノプロパン）2塩酸塩0.48g（以下、V-50と記す）及び水9g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（柔軟剤4）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。

#### [0134] 参考例1

500ml反応フラスコに $\text{CF}_3\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{C1})=\text{CH}_2$  ( $n=2, 0$ ) 46.1g、ステアリルアクリレート56.2g、2-クロロエチルメタクリレート2.0g、純水194g水溶性グリコール系溶剤34.1g、塩化アルキルトリメチルアンモニウム5.7g、ポリオキシエチレンアルキルエーテル7.0g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、アゾ基含有水溶性

開始剤0.4 g 及び水9 g の溶液を添加し、60℃で20時間反応させ、重合体の水性分散液（撥水剤1）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。

[0135] 参考例2

500 ml 反応フラスコにステアリルアクリレート115.2 g、純水240 g、トリプロピレングリコール27.0 g、ステアリン酸ジメチルアミノプロピルアミド4.0 g、ポリオキシエチレンイソトリデシルエーテル7.0 g、酢酸0.23 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（以下、V-50と記す）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（撥水剤2）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。

[0136] 試験例1

水に、参考例1において製造した撥水剤1を添加し、次いで実施例1において製造した柔軟剤1を添加して、撥水剤有効成分濃度（撥水剤の重合体濃度）2%および柔軟剤有効成分濃度（柔軟剤の重合体とシリコーンの合計濃度）2%である処理液を得た。PET布、綿布、ナイロン布（500 mm x 200 mm）をこの処理液に連続的に浸し、マングルに通し、170℃で1分間、ピンテーターで処理した。その後撥水試験に付した。結果を表3に示す。

[0137] 試験例2

水に、参考例1において製造した撥水剤1を添加し、次いで実施例2において製造した柔軟剤2を添加して、撥水剤有効成分濃度（撥水剤の重合体濃度）2%および柔軟剤有効成分濃度（柔軟剤の重合体とシリコーンの合計濃度）2%である処理液を得た。PET布、綿布、ナイロン布（500 mm x 200 mm）をこの処理液に連続的に浸し、マングルに通し、170℃で1分間、ピンテーターで処理した。その後撥水試験に付した。結果を表3に示す。

す。

[0138] 試験例 3

水に、参考例 1 において製造した撥水剤 1 を添加し、次いで実施例 3 において製造した柔軟剤 3 を添加して、撥水剤有効成分濃度（撥水剤の重合体濃度）2%および柔軟剤有効成分濃度（柔軟剤の重合体とシリコーンの合計濃度）2%である処理液を得た。PET 布、綿布、ナイロン布（500 mm × 200 mm）をこの処理液に連続的に浸し、マングルに通し、170℃で1分間、ピンテーターで処理した。その後撥水試験に付した。結果を表 3 に示す。

[0139] 試験例 4

水に、参考例 2 において製造した撥水剤 2 を添加し、次いで実施例 4 において製造した柔軟剤 4 を添加して、撥水剤有効成分濃度（撥水剤の重合体濃度）4%および柔軟剤有効成分濃度（柔軟剤の重合体とシリコーンの合計濃度）2%である処理液を得た。PET 布、綿布、ナイロン布（500 mm × 200 mm）をこの処理液に連続的に浸し、マングルに通し、170℃で1分間、ピンテーターで処理した。その後撥水試験に付した。結果を表 3 に示す。

[0140] 試験例 5

水に、参考例 2 において製造した撥水剤 2 を添加し、次いで実施例 4 において製造した柔軟剤 4 を添加して、撥水剤有効成分濃度（撥水剤の重合体濃度）2%および柔軟剤有効成分濃度（柔軟剤の重合体とシリコーンの合計濃度）2%である処理液を得た。PET 布、綿布、ナイロン布（500 mm × 200 mm）をこの処理液に連続的に浸し、マングルに通し、170℃で1分間、ピンテーターで処理した。その後撥水試験に付した。結果を表 3 に示す。

[0141] 比較試験例 1

水に、参考例 1 において製造した撥水剤 1 を添加して、撥水剤有効成分濃度（撥水剤の重合体濃度）4%である処理液を得た。PET 布、綿布、ナイ

ロン布（500mm x 200mm）をこの処理液に連続的に浸し、マングルに通し、170℃で1分間、ピンテナーで処理した。その後撥水試験に付した。結果を表3に示す。

[0142] 比較試験例2

水に、参考例1において製造した撥水剤1を添加し、次いでシリコーン系柔軟剤市販品（アミノシリコーンエマルジョン；弱カチオン性、固形分14%、アミノシリコーンの分子量20000）を添加して、撥水剤有効成分濃度（撥水剤の重合体濃度）4%および柔軟剤有効成分濃度（柔軟剤のシリコーン濃度）2%である処理液を得た。PET布、綿布、ナイロン布（500mm x 200mm）をこの処理液に連続的に浸し、マングルに通し、170℃で1分間、ピンテナーで処理した。その後撥水試験に付した。結果を表3に示す。

[0143] 比較試験例3

水に、参考例1において製造した撥水剤1を添加し、次いでシリコーン系柔軟剤市販品（アミノシリコーンエマルジョン；弱カチオン性、固形分14%、アミノシリコーンの分子量20000）を添加して、撥水剤有効成分濃度（撥水剤の重合体濃度）2%および柔軟剤有効成分濃度（柔軟剤のシリコーン濃度）2%である処理液を得た。PET布、綿布、ナイロン布（500mm x 200mm）をこの処理液に連続的に浸し、マングルに通し、170℃で1分間、ピンテナーで処理した。その後撥水試験に付した。結果を表3に示す。

[0144] 比較試験例4

水に、参考例2において製造した撥水剤2を添加して、撥水剤有効成分濃度（撥水剤の重合体濃度）4%である処理液を得た。PET布、綿布、ナイロン布（500mm x 200mm）をこの処理液に連続的に浸し、マングルに通し、170℃で1分間、ピンテナーで処理した。その後撥水試験に付した。結果を表3に示す。

[0145] 比較試験例5

水に、参考例2において製造した撥水剤2を添加し、次いでシリコーン系柔軟剤市販品（アミノシリコーンエマルジョン；弱カチオン性、固形分14%、アミノシリコーンの分子量20000）を添加して、撥水剤有効成分濃度（撥水剤の重合体濃度）4%および柔軟剤有効成分濃度（柔軟剤のシリコーン濃度）2%である処理液を得た。PET布、綿布、ナイロン布（500mm x 200mm）をこの処理液に連続的に浸し、マングルに通し、170℃で1分間、ピンテーターで処理した。その後撥水試験に付した。結果を表3に示す。

[0146] 比較試験例6

水に、参考例2において製造した撥水剤2を添加し、次いでシリコーン系柔軟剤市販品（アミノシリコーンエマルジョン；弱カチオン性、固形分14%、アミノシリコーンの分子量20000）を添加して、撥水剤有効成分濃度（撥水剤の重合体濃度）2%および柔軟剤有効成分濃度（柔軟剤のシリコーン濃度）2%である処理液を得た。PET布、綿布、ナイロン布（500mm x 200mm）をこの処理液に連続的に浸し、マングルに通し、170℃で1分間、ピンテーターで処理した。その後撥水試験に付した。結果を表3に示す。

[0147]

[表3]

試験例		1	2	3	4	5	比較1	比較2	比較3	比較4	比較5	比較6
撥水剤	種類	含フッ素	含フッ素	含フッ素	非フッ素	非フッ素	含フッ素	含フッ素	含フッ素	非フッ素	非フッ素	非フッ素
	濃度	2%	2%	2%	4%	2%	4%	4%	2%	4%	4%	2%
	市販品							2%	2%		2%	2%
柔軟剤	実施例 1	2%										
	実施例 2		2%									
	実施例 3			2%								
	実施例 4				2%							
PET布	撥水性	100	100	100	100	80	100	80	70	100	75	70
	撥油性	2	3	3	Fail	Fail	2	1	Fail	Fail	Fail	Fail
	風合い	2.5	2.5	2.5	2	3	1.5	2.5	3	1.5	2.5	3
綿布	撥水性	100	95	100	100	90	100	90	80	90	75	50
	撥油性	4	5	4	Fail	Fail	4	3	2	Fail	Fail	Fail
	風合い	2	1.5	2	2.5	2.5	1.5	2	2	2	2.5	2.5
Nylon布	撥水性	100	100	95	90	90	90+	80	70	90	80	60
	撥油性	5	4	5	Fail	Fail	4	2	1	Fail	Fail	Fail
	風合い	3.5	4	3.5	3.5	4	3	3.5	4	3	3.5	3.5

### 産業上の利用可能性

[0148] 本開示の柔軟剤組成物は、基材に柔軟性および撥水性を付与する柔軟剤として使用できる。

## 請求の範囲

[請求項1]

- (1) シリコーン重合体、  
 (2) シリコーン重合体の存在下で重合されており、含フッ素重合体および非フッ素重合体からなる群から選択された少なくとも1種の撥水性重合体、  
 (3) 水または水と有機溶媒の混合物である液状媒体、および  
 (4) 乳化剤  
 を含んでなり、シリコーン重合体の量が、シリコーン重合体と撥水性重合体の合計に対して、20重量%以上である柔軟剤組成物。

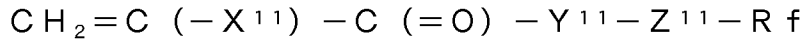
[請求項2]

- シリコーン重合体(1)が、式：  

$$(R^3-)_3Si-O-[-Si(-R^1)_2-O-]_a-[-Si(-R^1)(-X^1-R^2)-O-]_b-Si(-R^3)_3$$
  
 [式中、 $R^1$ のそれぞれは、独立に、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数1～4のアルコキシ基であり、  
 $R^2$ のそれぞれは、独立に、官能性基であり、  
 $R^3$ のそれぞれは、独立に、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数1～4のアルコキシ基または官能性基であり、  
 $X^1$ のそれぞれは、直接結合または2価の炭素数1～10の炭化水素基であり、  
 $a$ は0以上の整数であり、 $b$ は0以上の整数であり、 $(a+b)$ は5～200である。]  
 で示される重合体であり、  
 官能基が、エポキシ基、アミノ基、ビニル基、(メタ)アクリルアミド基、(メタ)アクリレート基および炭素数7～40の炭化水素基からなる群から選択された少なくとも1種の官能基である請求項1に記載の柔軟剤組成物。

[請求項3]

- 含フッ素重合体が、式：



[式中、 $\text{X}^{11}$ 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、 $\text{CFX}^1\text{X}^2$ 基（但し、 $\text{X}^1$ および $\text{X}^2$ 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；

$\text{Y}^{11}$ は、 $-\text{O}-$ または $-\text{NH}-$ であり；

$\text{Z}^{11}$ は、直接結合、

炭素数1～20の直鎖状または分岐状脂肪族基、

炭素数6～30の芳香族基または環状脂肪族基、

式 $-\text{R}^2(\text{R}^1)\text{N}-\text{SO}_2-$ または式 $-\text{R}^2(\text{R}^1)\text{N}-\text{CO}-$ で示される基（式中、 $\text{R}^1$ は、炭素数1～10のアルキル基であり、 $\text{R}^2$ は、炭素数1～10の直鎖アルキレン基または分岐状アルキレン基である。）、

式 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^3)\text{CH}_2-(\text{Ar}-\text{O})_p-$ （式中、 $\text{R}^3$ は、水素原子、または、炭素数1～10のアシル基、 $\text{Ar}$ は、置換基を必要により有するアリーレン基、 $p$ は0または1を表す。）で示される基、

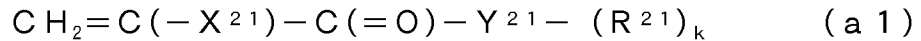
式 $-\text{CH}_2-\text{Ar}-(\text{O})_q-$ （式中、 $\text{Ar}$ は、置換基を必要により有するアリーレン基、 $q$ は0または1である。）で示される基、あるいは

$-(\text{CH}_2)_m-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_n-$ 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。）であり；

$\text{R}^f$ 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。]

で示される含フッ素単量体から誘導された繰り返し単位を有する含フッ素重合体であり、

非フッ素重合体が、式：



[式中、 $\text{R}^{21}$ は、炭素数7～40の炭化水素基であり、

$\text{X}^{21}$ は、水素原子、メチル基またはハロゲン原子であり、

$\text{Y}^{21}$ は、2価～4価の炭素数1の炭化水素基（特に、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{}$ ）、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ または $-\text{NH}-$ から選ばれる少なくとも1つ以上で構成される基（但し、炭化水素基を除く）であり、

$k$ は1～3である。]

で示される長鎖（メタ）アクリ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である請求項1または2に記載の柔軟剤組成物。

[請求項4]

含フッ素単量体において、 $\text{X}^{11}$ が、水素原子、メチル基または塩素原子であり、 $\text{R}^f$ の炭素数が1～6である請求項3に記載の柔軟剤組成物。

[請求項5]

長鎖（メタ）アクリル単量体において、 $\text{Y}^{21}$ が、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{S}(=\text{O})_2-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$

、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、または $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{S}(=\text{O})_2-\text{NH}-$

[式中、 $m$ は1～5である。]

である請求項3に記載の柔軟剤組成物。

[請求項6]

シリコーン重合体(1)の量が、シリコーン重合体(1)と撥水性重合体(2)の合計重量に対して、30～90重量%であり、

液状媒体(3)の量が、柔軟剤組成物に対して、5～99.9重量%であり、

乳化剤(4)の量が、シリコーン重合体(1)および撥水性重合体(2)の合計100重量部に対して、0.1～20重量部である請求項1～5のいずれかに記載の柔軟剤組成物。

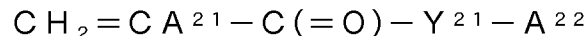
[請求項7]

撥水性重合体(2)が、さらに、非フッ素非架橋性単量体および／または非フッ素架橋性単量体から形成された繰り返し単位を有する請求項1または2に記載の柔軟剤組成物。

[請求項8]

非フッ素非架橋性単量体が、

含フッ素重合体において、式：



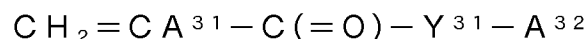
[式中、 $\text{A}^{21}$ は、水素原子またはメチル基であり、

$\text{A}^{22}$ は、炭素数7～40の直鎖または分岐の脂肪族炭化水素基であり、

$\text{Y}^{21}$ は、 $-\text{O}-$ または $-\text{NH}-$ である。]

で示される長鎖(メタ)アクリル単量体であるか、または

含フッ素重合体または非フッ素重合体において、式：



[式中、 $A^{31}$ は、水素原子またはメチル基であり、 $A^{32}$ は、炭素数4～20の環状炭化水素基であり、 $Y^{31}$ は、 $-O-$ または $-NH-$ である。]

で示される環状炭化水素基含有（メタ）アクリル単量体である請求項7に記載の柔軟剤組成物。

[請求項9] 非フッ素架橋性単量体が、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り、反応性基が、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、アミノ基およびカルボキシル基からなる群から選択された少なくとも1つである請求項7に記載の柔軟剤組成物。

[請求項10] 撥水性重合体（2）において、含フッ素単量体および長鎖炭化水素基含有非フッ素単量体の合計量が、撥水性重合体に対して、32～98重量%であり、非フッ素非架橋性単量体の量が、撥水性重合体に対して、2～68重量%であり、非フッ素架橋性単量体の量が、含フッ素単量体および長鎖炭化水素基含有非フッ素単量体の合計100重量部に対して、0.1～20重量部である請求項7～9のいずれかに記載の柔軟剤組成物。

[請求項11] シリコン重合体（1）の存在下で、撥水性重合体（2）を構成する単量体を重合することによって撥水性重合体（2）を製造し、柔軟剤組成物を得る請求項1～10のいずれかに記載の柔軟剤組成物の製造方法。

[請求項12] 請求項1～10のいずれかに記載の柔軟剤組成物によって処理する基材の処理方法。

[請求項13] 請求項1～10のいずれかに記載の柔軟剤組成物によって処理された基材。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2019/047951

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 Int. Cl. D06M15/643(2006.01)i, C08L83/10(2006.01)i, C09K3/18(2006.01)i,  
 D06M15/657(2006.01)i  
 FI: D06M15/643, D06M15/657, C08L83/10, C09K3/18 104  
 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. D06M15/643, C08L83/10, C09K3/18, D06M15/657

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 1971-2020  
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2020  
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2017/145918 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 31 August 2017, claim 1, paragraph [0045]	1-13
A	JP 2011-516617 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 26 May 2011, claim 1, paragraphs [0002], [0020], [0104]	1-13
A	JP 9-217282 A (TOSHIBA SILICONE CO., LTD.) 19 August 1997, paragraph [0001], examples	1-13
P, A	WO 2019/163570 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 29 August 2019, claim 1	1-13

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

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

Date of the actual completion of the international search 20.02.2020	Date of mailing of the international search report 03.03.2020
---	--

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**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/JP2019/047951

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2017/145918 A1	31.08.2017	KR 10-2018-0104044 A claim 1	
		CN 108699426 A	
		TW 201800554 A	
JP 2011-516617 A	26.05.2011	US 2011/0124803 A1 claim 1, paragraphs [0003], [0038], [0176]	
		WO 2009/122919 A2	
		EP 2265758 A2	
		KR 10-2010-0130228 A	
		CN 101981248 A	
JP 9-217282 A	19.08.1997	(Family: none)	
WO 2019/163570 A1	29.08.2019	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））                  D06M 15/643(2006.01)i; C08L 83/10(2006.01)i; C09K 3/18(2006.01)i; D06M 15/657(2006.01)i                  FI: D06M15/643; D06M15/657; C08L83/10; C09K3/18 104</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））                  D06M15/643; C08L83/10; C09K3/18; D06M15/657</p>										
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年									
<p>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）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
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 2017/145918 A1（ダイキン工業株式会社）31.08.2017（2017-08-31） 請求項1, [0045]	1-13								
A	JP 2011-516617 A（ダイキン工業株式会社）26.05.2011（2011-05-26） 請求項1, [0002]、[0020]、[0104]	1-13								
A	JP 9-217282 A（東芝シリコン株式会社）19.08.1997（1997-08-19） [0001]、実施例	1-13								
P, A	WO 2019/163570 A1（ダイキン工業株式会社）29.08.2019（2019-08-29） 請求項1	1-13								
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
* 引用文献のカテゴリー	<p>“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</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p>									
国際調査を完了した日	<p>国際調査報告の発送日</p>									
20.02.2020	03.03.2020									
名称及びあて先	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p>									
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	川口 裕美子 4S 9829  電話番号 03-3581-1101 内線 3430									

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/JP2019/047951

引用文献			公表日	パテントファミリー文献		公表日
WO	2017/145918	A1	31.08.2017	KR 10-2018-0104044	A	
				請求項 1		
				CN 108699426	A	
				TW 201800554	A	
JP	2011-516617	A	26.05.2011	US 2011/0124803	A1	
				請求項 1、[0003]、 [0038]、[0176]		
				WO 2009/122919	A2	
				EP 2265758	A2	
				KR 10-2010-0130228	A	
				CN 101981248	A	
JP	9-217282	A	19.08.1997	(ファミリーなし)		
WO	2019/163570	A1	29.08.2019	(ファミリーなし)		