

(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19日(19.03.2020)



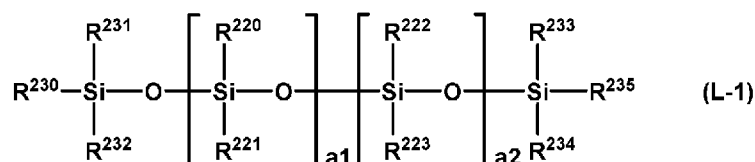
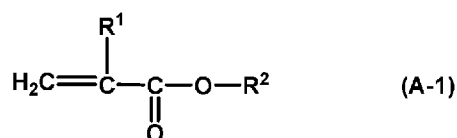
(10) 国際公開番号

WO 2020/054401 A1

- (51) 国際特許分類:
D06M 15/263 (2006.01) *D06M 15/564* (2006.01)
C09K 3/18 (2006.01) *D06M 15/643* (2006.01)
D06M 13/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/033580
- (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 2018-172938 2018年9月14日(14.09.2018) JP
- (71) 出願人: 日華化学株式会社(NICCA CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒9108670 福井県福井市文京四丁目2 3 番 1 号 Fukui (JP).
- (72) 発明者: 前田 高輔 (MAEDA Kousuke); 〒9108670 福井県福井市文京四丁目2 3 番 1 号 日華化学株式会社内 Fukui (JP). 漆崎 弓子 (URUSHISAKI Yumiko); 〒9108670 福井県福井市文京四丁目2 3 番 1 号 日華化学株式会社内 Fukui (JP). 柘植 好揮 (TSUGE Yoshiki); 〒9108670 福井県福井市文京四丁目2 3 番 1 号 日華化学株式会社内 Fukui (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1 番 1 号丸の内 M Y P L A Z A

(54) Title: WATER-REPELLENT AGENT COMPOSITION FOR FIBERS, WATER-REPELLENT TEXTILE PRODUCT, AND PRODUCTION METHOD FOR WATER-REPELLENT TEXTILE PRODUCT

(54) 発明の名称: 繊維用撥水剤組成物、撥水性繊維製品及び撥水性繊維製品の製造方法



(57) Abstract: This water-repellent agent composition contains: an acrylic resin having a constituent unit derived from a (meth)acrylic acid ester monomer (A) represented by general formula (A-1) and/or a urethane resin having a structural unit derived from a polyfunctional compound represented by general formula (I-1) and a structural unit derived from an isocyanate compound represented by general formula (II-1); an organo-modified silicone represented by general formula (L-1); and a wax. [In formula (A-1), R¹ represents hydrogen or a methyl group, R² represents an optionally substituted monovalent hydrocarbon group having 12 or more carbon atoms.] (I-1): R³¹[-W¹-R³²]_d[-V¹]_e [In formula (I-1), d represents an integer of one or more, e represents an integer of two or more, (d+e) is 3-6, R³¹ represents a (d+e)-valent organic group, W¹ represents a divalent group which is an ester group, an amide group, a urethane group, or a urea group, R³² represents a straight-chain or branched monovalent hydrocarbon group having 8-24 carbon atoms, and V¹ represents a hydroxyl group, an amino group, or a carboxy group. Note that two or more among the e-number of V¹'s are a hydroxyl group and/or an amino group.] (II-1): R³³[-NCO]_f [In formula (II-1), R³³ represents an f-valent organic group, and f represents an integer of 2-7.] [In formula (L-1), R²²⁰, R²²¹, and R²²² each independently represent a hydrogen atom, a methyl group, an ethyl group, or an alkoxy group having 1-4 carbon atoms, R²²³ represents a hydrocarbon group having an aromatic ring

(明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

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).

(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, 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.

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(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,

and having 8-40 carbon atoms, or an alkyl group having 3-22 carbon atoms, R^{230} , R^{231} , R^{232} , R^{233} , R^{234} , and R^{235} each independently represent a hydrogen atom, a methyl group, an ethyl group, an alkoxy group having 1-4 carbon atoms, a hydrocarbon group having an aromatic ring and having 8-40 carbon atoms, or an alkyl group having 3-22 carbon atoms, a1 represents an integer of zero or more, a2 represents an integer of one or more, (a1 + a2) is 10-200, in the case where a1 is two or more, respective R^{220} 's and respective R^{221} 's may be the same or different from each other, and in the case where a2 is two or more, respective R^{222} 's and respective R^{223} 's may be the same or different from each other.]

(57) 要約: 撥水剤組成物は、下記一般式(A-1)で表される(メタ)アクリル酸エステル単量体(A)に由来する構成単位を有するアクリル樹脂及び/又は下記一般式(I-1)で表される多官能化合物由来の構造単位と下記一般式(II-1)で表されるイソシアネート化合物由来の構造単位とを有するウレタン樹脂と、下記一般式(L-1)で表されるオルガノ変性シリコーンと、ワックスとを含有する。[式(A-1)中、 R^1 は水素又はメチル基を表し、 R^2 は置換基を有していてもよい炭素数12以上の1価の炭化水素基を表す。] $R^{31}[-W^1-R^{32}]_d[-V^1]$ 。(I-1) [式(I-1)中、dは1以上の整数を表し、eは2以上の整数を表し、(d+e)は3~6であり、 R^{31} は(d+e)価の有機基を表し、 W^1 はエステル基、アミド基、ウレタン基又はウレア基である2価の基を表し、 R^{32} は炭素数8~24の直鎖又は分岐の1価の炭化水素基を表し、 V^1 はヒドロキシ基、アミノ基又はカルボキシ基を表す。ただし、e個の V^1 のうち2つ以上がヒドロキシ基及び/又はアミノ基である。] $R^{33}[-NCO]_f$ (II-1) [式(II-1)中、 R^{33} はf価の有機基を表し、fは2~7の整数を表す。] [式(L-1)中、 R^{220} 、 R^{221} 及び R^{222} はそれぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基又は炭素数1~4のアルコキシ基を表し、 R^{223} は、芳香族環を有する炭素数8~40の炭化水素基、又は炭素数3~22のアルキル基を表し、 R^{230} 、 R^{231} 、 R^{232} 、 R^{233} 、 R^{234} 及び R^{235} はそれぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基、炭素数1~4のアルコキシ基、芳香族環を有する炭素数8~40の炭化水素基、又は炭素数3~22のアルキル基を表し、a1は0以上の整数を表し、a2は1以上の整数を表し、(a1+a2)は10~200であり、a1が2以上の場合、複数存在する R^{220} 及び R^{221} はそれぞれ同一であっても異なってもよく、a2が2以上の場合、複数存在する R^{222} 及び R^{223} はそれぞれ同一であっても異なってもよい。]

明 細 書

発明の名称：

繊維用撥水剤組成物、撥水性繊維製品及び撥水性繊維製品の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、繊維用撥水剤組成物、撥水性繊維製品及び撥水性繊維製品の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、撥水加工等に用いられる撥水剤としてはフルオロアルキル基を有するフッ素系撥水剤が知られており、かかるフッ素系撥水剤を繊維表面に処理することにより、撥水性が付与された繊維製品が得られる。しかし、フッ素系撥水剤で処理された繊維製品は優れた撥水性を発揮するものの、使用される長鎖フルオロアルキル化合物の環境負荷の懸念が明らかとなってきたため、全くフッ素系化合物を含まずにフッ素系に匹敵する高性能な撥水性能を発現する非フッ素系撥水剤が国際的に求められるようになってきた。

[0003] そこで、近年、フッ素を含まない非フッ素系撥水剤について研究が進められている。例えば、下記特許文献1には、シリコン系化合物、ワックス系化合物、ワックス—ジルコニウム系化合物の少なくとも1種を含む繊維用加工剤が開示されている。また、下記特許文献2には、アミノ変性シリコーンと多官能イソシアネートとを含有する柔軟撥水剤が提案されている。更に、下記特許文献3には、エステル部分の炭素数が12以上の(メタ)アクリル酸エステルを単量体単位として含む特定の非フッ素系ポリマーからなる撥水剤が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開2006-124866号公報
特許文献2：特開2004-59609号公報
特許文献3：特開2006-328624号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、従来の非フッ素系撥水剤は、一般的な撥水性評価試験のひとつであるJIS L 1092(2009)のスプレー法において当初の撥水効果は認められるものの、繊維製品の実用及び実着を想定した評価試験において十分な結果が得られないことがあった。実用については、洗濯を繰り返しても撥水性が低下しにくい耐久撥水性が要求される。実着については水浸みを長時間防止できることが要求される。水浸み防止性が不十分であると、繊維表面に水滴が一定時間とどまるような場合に、経時によって水滴の一部が繊維内部にまで浸み込み、反対面の濡れに至ることがある。従来の非フッ素系撥水剤は、これらの実用及び実着面における性能がフッ素系撥水剤に比べて未だ不十分であった。

[0006] ところで、撥水加工した繊維製品等は、所定の部分にウレタン樹脂又はアクリル樹脂等をコーティングする加工が行われることがある。この場合の繊維製品は十分な撥水性を有しながらも、コーティングが施される部分はコーティングがはがれにくいことが求められる。コーティングの剥がれにくさは、撥水加工した繊維基材からコーティング膜を剥離するのに必要な応力(剥離強度)を測定することにより評価することができるが、従来の非フッ素系撥水剤は、このような剥離強度についての検討が十分になされておらず、上記の実用及び実着面における性能と剥離強度とをより高いレベルで両立させるためには、さらなる改善の余地がある。

[0007] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、繊維基材に優れた初期撥水性、耐久撥水性及び水浸み防止性を付与できるとともに、かかる特性が付与された繊維基材が十分な剥離強度を有するものになり得る繊維用撥水剤組成物、並びにそれを用いた撥水性繊維製品及び撥水性繊維製品の製造方法を提供することを目的とする。

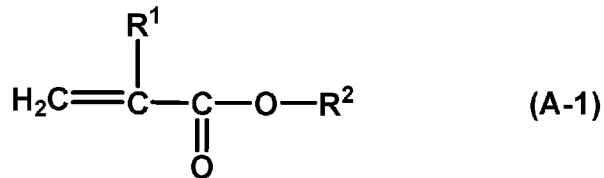
課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するために本発明者らは鋭意検討した結果、特定の樹脂と

、特定のシリコンと、ワックスとを組み合わせ合わせて配合した撥水剤組成物を用いて撥水加工した布が、優れた初期撥水性を示すだけでなく、洗濯後の耐久撥水性の評価、水浸み防止性の評価及び剥離強度の評価においても良好な結果を示すことを見出し、この知見に基づき本発明を完成するに至った。

[0009] 本発明の一側面は、下記一般式 (A-1) で表される (メタ) アクリル酸エステル単量体 (A) に由来する構成単位を有するアクリル樹脂及び／又は下記一般式 (I-1) で表される多官能化合物由来の構造単位と下記一般式 (II-1) で表されるイソシアネート化合物由来の構造単位とを有するウレタン樹脂と、下記一般式 (L-1) で表されるオルガノ変性シリコンと、ワックスとを含有する繊維用撥水剤組成物に関する。

[0010] [化1]



[式 (A-1) 中、R¹は水素又はメチル基を表し、R²は置換基を有していてもよい炭素数12以上の1価の炭化水素基を表す。]

[0011] R³¹ [-W¹-R³²]_d [-V¹]_e (I-1)

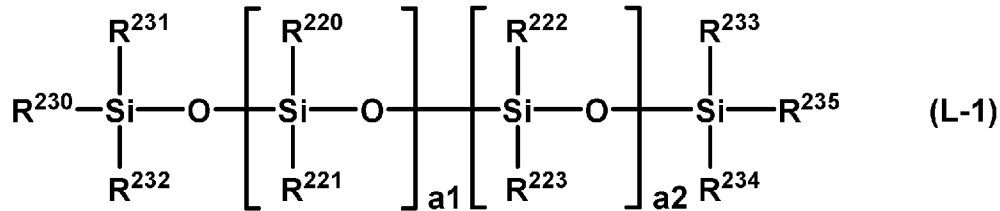
[式 (I-1) 中、dは1以上の整数を表し、eは2以上の整数を表し、(d+e)は3~6であり、R³¹は(d+e)価の有機基を表し、W¹はエステル基、アミド基、ウレタン基又はウレア基である2価の基を表し、R³²は炭素数8~24の直鎖又は分岐の1価の炭化水素基を表し、V¹はヒドロキシ基、アミノ基又はカルボキシ基を表す。ただし、e個のV¹のうちの2つ以上がヒドロキシ基及び／又はアミノ基である。]

[0012] R³³ [-NCO]_f (II-1)

[式 (II-1) 中、R³³はf価の有機基を表し、fは2~7の整数を表す。]

[0013]

[化2]



[式(L-1)中、 R^{220} 、 R^{221} 及び R^{222} はそれぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基又は炭素数1～4のアルコキシ基を表し、 R^{223} は、芳香族環を有する炭素数8～40の炭化水素基、又は炭素数3～22のアルキル基を表し、 R^{230} 、 R^{231} 、 R^{232} 、 R^{233} 、 R^{234} 及び R^{235} はそれぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基、炭素数1～4のアルコキシ基、芳香族環を有する炭素数8～40の炭化水素基、又は炭素数3～22のアルキル基を表し、 $a1$ は0以上の整数を表し、 $a2$ は1以上の整数を表し、 $(a1 + a2)$ は10～200であり、 $a1$ が2以上の場合、複数存在する R^{220} 及び R^{221} はそれぞれ同一であっても異なってもよく、 $a2$ が2以上の場合、複数存在する R^{222} 及び R^{223} はそれぞれ同一であっても異なってもよい。]

[0014] 本発明の繊維用撥水剤組成物によれば、繊維基材に優れた初期撥水性、耐久撥水性及び水浸み防止性を付与することができるとともに、かかる特性が付与されながらも十分な剥離強度を有する繊維基材を得ることができる。これにより、実用及び実着に即した性能を有する撥水性繊維製品の実現が可能となる。

[0015] また、本発明の繊維用撥水剤組成物は、フルオロアルキル基又はフッ素を有する化合物を含まない撥水剤組成物でありながらも優れた撥水性（水に対する接触角の増大効果）を付与することができることから、フッ素系撥水剤に代わるものとしての利用が可能であり、環境等への影響の懸念を解消することができる。さらに、本発明の繊維用撥水剤組成物によれば、繊維基材の風合いを十分維持しつつ、上述した優れた初期撥水性、耐久撥水性及び水浸み防止性が付与されながらも、十分な剥離強度を有する繊維基材を得ること

ができる。

[0016] 本発明の繊維用撥水剤組成物は、上記アクリル樹脂が、塩化ビニル及び塩化ビニリデンのうち少なくとも1種の単量体（E）に由来する構成単位を更に有していてもよい。

[0017] 本発明の繊維用撥水剤組成物は、架橋剤を更に含有していてもよい。

[0018] 本発明の別の側面は、繊維基材と、該繊維基材に付着した上記本発明に係る繊維用撥水剤組成物とを備える撥水性繊維製品に関する。

[0019] 本発明の撥水性繊維製品は、本発明に係る繊維用撥水剤組成物によって優れた初期撥水性、耐久撥水性及び水浸み防止性が付与され、さらには、コーティング加工が施される場合には十分な剥離強度を有することができる。したがって、本発明の撥水性繊維製品は、実用及び実着に即した性能を有するものになり得る。

[0020] 本発明の更に別の側面は、繊維基材に、上記本発明に係る撥水剤組成物が含まれる処理液を接触させる工程を備える、撥水性繊維製品の製造方法に関する。

[0021] 本発明の撥水性繊維製品の製造方法によれば、優れた初期撥水性、耐久撥水性及び水浸み防止性を有し、しかも十分な剥離強度を有することができる撥水性繊維製品を得ることができる。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、繊維基材に優れた初期撥水性、耐久撥水性及び水浸み防止性を付与することができるとともに、かかる特性が付与された繊維基材が十分な剥離強度を有するものになり得る繊維用撥水剤組成物、並びにそれを用いた撥水性繊維製品及び撥水性繊維製品の製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明の好適な一実施形態について説明する。

[0024] 本明細書において、「（メタ）アクリル酸エステル」とは「アクリル酸エステル」又はそれに対応する「メタクリル酸エステル」を意味し、「（メタ

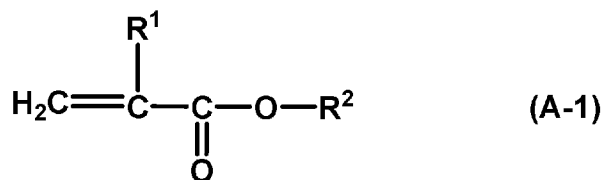
) アクリル酸」、「(メタ)アクリルアミド」等においても同義である。

[0025] 本明細書において、エステル基は、 $-O-CO-$ で表される基を意味する。アミド基は、 $-NH-CO-$ で表される基を意味する。ウレタン基は、 $-O-CO-NH-$ で表される基を意味する。ウレア基は、 $-NH-CO-NH-$ で表される基を意味する。イソシアネート基は、 $-N=C=O$ で表される基を意味する。カルボニル基は、 $-CO-$ で表される基を意味する。

[0026] 本明細書において、繊維基材とは、撥水剤組成物によって撥水加工が施される対象であり、繊維製品であってもよく、繊維製品を構成する繊維素材であってもよい。

[0027] 本実施形態に係る繊維用撥水剤組成物は、下記一般式(A-1)で表される(メタ)アクリル酸エステル単量体(A)に由来する構成単位を有するアクリル樹脂(以下、「アクリル樹脂」ともいう)及び/又は下記一般式(I-1)で表される多官能化合物由来の構造単位と、下記一般式(II-1)で表されるイソシアネート化合物由来の構造単位とを有するウレタン樹脂(以下、「ウレタン樹脂」ともいう)と、下記一般式(L-1)で表されるオルガノ変性シリコーン(以下、「オルガノ変性シリコーン」ともいう)と、ワックスと、を含有する。

[0028] [化3]



[式(A-1)中、 R^1 は水素又はメチル基を表し、 R^2 は置換基を有していてもよい炭素数12以上の1価の炭化水素基を表す。]

[0029] $R^{31} [-W^1-R^{32}]_d [-V^1]_e$ (I-1)

[式(I-1)中、 d は1以上の整数を表し、 e は2以上の整数を表し、($d+e$)は3~6であり、 R^{31} は($d+e$)価の有機基を表し、 W^1 はエステル基、アミド基、ウレタン基又はウレア基である2価の基を表し、 R^{32} は炭素数8~24の直鎖又は分岐の1価の炭化水素基を表し、 V^1 はヒドロキシ基

単に「撥水性」ともいう。)と、水浸み防止性を高めることが容易となる。

[0035] 以下、アクリル樹脂について説明する。

[0036] 本実施形態で用いられる上記一般式(A-1)で表される(メタ)アクリル酸エステル単量体(A)(以下、「単量体(A)」ともいう)は、置換基を有していてもよい炭素数が12以上の1価の炭化水素基を有する。この炭化水素基は、直鎖状であっても分岐状であってもよく、飽和炭化水素基であっても不飽和炭化水素基であってもよく、更には脂環式又は芳香族の環状を有していてもよい。これらの中でも、撥水性及び水浸み防止性の観点から、直鎖状であるものが好ましく、直鎖状のアルキル基であるものがより好ましい。炭素数12以上の1価の炭化水素基が置換基を有する場合、その置換基としては、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、エポキシ基、イソシアネート基、ブロックドイソシアネート基及び(メタ)アクリロイルオキシ基等のうちの1種以上が挙げられる。本実施形態では、上記一般式(A-1)において、R²は無置換の炭化水素基であることが好ましい。

[0037] 上記炭化水素基の炭素数は、12~24であることが好ましく、12~22であることがより好ましい。炭化水素基の炭素数がかかる範囲であると、繊維基材の風合いを十分維持しつつ、繊維基材に付与する撥水性及び水浸み防止性を高めることが容易となる。上記と同様の観点から、炭化水素基は、炭素数が15~22の直鎖状のアルキル基であることが更に好ましく、炭素数が15~20の直鎖状のアルキル基であることが更に好ましい。

[0038] 上記単量体(A)としては、例えば、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸セチル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ミリスチル、(メタ)アクリル酸ペンタデシル、(メタ)アクリル酸ヘプタデシル、(メタ)アクリル酸ノナデシル、(メタ)アクリル酸エイコシル、(メタ)アクリル酸ヘンエイコシル、(メタ)アクリル酸ベヘニル、(メタ)アクリル酸セリル及び(メタ)アクリル酸メリシル等が挙げられる。

[0039] 上記単量体(A)は、後述する架橋剤と反応可能なヒドロキシ基、アミノ

基、カルボキシ基、エポキシ基及びイソシアネート基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有することができる。この場合、繊維基材に付与する撥水性及び水浸み防止性を高めることが容易となる。イソシアネート基は、ブロック化剤で保護されたブロックドイソシアネート基を形成していてもよい。また、上記単量体(A)がアミノ基を有する場合、得られる繊維製品の風合いを更に向上させることができる。

[0040] 上記単量体(A)は、1分子内に重合性不飽和基を1つ有する単官能の(メタ)アクリル酸エステル単量体であることが好ましい。

[0041] 上記単量体(A)は、1種を単独で用いてよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0042] 上記単量体(A)は、繊維基材に付与する撥水性及び水浸み防止性を高める観点から、アクリル酸エステル単量体(a1)(以下、「(a1)成分」ともいう。)とメタアクリル酸エステル単量体(a2)(以下、「(a2)成分」ともいう。)とを併用することが好ましい。配合する(a1)成分の質量と(a2)成分の質量との比(a1)/(a2)は、30/70~90/10であることが好ましく、40/60~85/15であることがより好ましく、50/50~80/20であることがさらに好ましく、60/40~80/20であることが特に好ましい。(a1)/(a2)が上記範囲内である場合は、繊維基材に付与する撥水性及び水浸み防止性を高めることが容易となる。

[0043] 本実施形態の撥水剤組成物が(α)成分としてアクリル樹脂を含む場合、アクリル樹脂における上記単量体(A)の合計構成割合は、50~100質量%であってよく、繊維基材に付与する撥水性及び水浸み防止性を高める観点から、アクリル樹脂を構成する単量体成分の全量に対して、50~99質量%であることが好ましく、60~99質量%であることがより好ましく、70~99質量%であることがさらに好ましい。

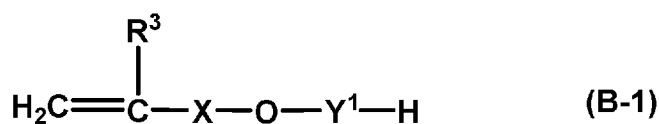
[0044] アクリル樹脂の重量平均分子量は10万以上であることが好ましい。重量平均分子量が10万以上であると、得られる撥水性繊維製品の撥水性を向上

させやすくなる傾向がある。さらに、得られる撥水性繊維製品の撥水性を更に高める観点から、アクリル樹脂の重量平均分子量は、50万以上であることがより好ましい。アクリル樹脂の重量平均分子量の上限は500万程度が好ましい。本願明細書において、重量平均分子量とは、GPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）により測定され、標準ポリスチレン換算した値を指す。

[0045] 本実施形態において、アクリル樹脂の105℃における溶融粘度は1000 Pa・s以下であることが好ましい。105℃における溶融粘度が1000 Pa・s以下である場合、風合に優れた撥水性繊維製品が得られやすくなる傾向にある。また、105℃における溶融粘度が1000 Pa・s以下である場合、アクリル樹脂を乳化又は分散して撥水剤組成物とする際に、アクリル樹脂が析出したり沈降したりすることを抑制でき、撥水剤組成物の貯蔵安定性が向上する傾向にある。更に、アクリル樹脂の105℃における溶融粘度は、500 Pa・s以下であることがより好ましい。この場合、得られる撥水性繊維製品等は、十分な撥水性を有しつつ、風合もより優れたものとなる。

[0046] アクリル樹脂は、撥水性及び水浸み防止性、並びに、アクリル樹脂の乳化重合又は分散重合時及び重合後の組成物中での乳化安定性を向上させる観点から、単量体（A）に加えて、（B1）HLBが7～18である下記一般式（B-1）で表される化合物、（B2）HLBが7～18である下記一般式（B-2）で表される化合物、及び（B3）HLBが7～18である、ヒドロキシ基及び重合性不飽和基を有する油脂に炭素数2～4のアルキレンオキサイドを付加した化合物のうちから選ばれる少なくとも1種の反応性乳化剤（B）（以下、「反応性乳化剤（B）」ともいう。）を単量体成分として含有していることが好ましい。

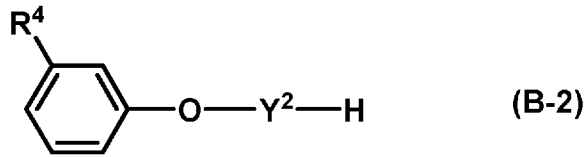
[0047] [化5]



[式（B-1）中、R³は水素又はメチル基を表し、Xは炭素数1～6の直鎖

もしくは分岐のアルキレン基を表し、 Y^1 は炭素数2～4のアルキレンオキシ基を含む2価の基を表す。]

[0048] [化6]



[式(B-2)中、 R^4 は重合性不飽和基を有する炭素数13～17の1価の不飽和炭化水素基を表し、 Y^2 は炭素数2～4のアルキレンオキシ基を含む2価の基を表す。]

[0049] 「反応性乳化剤」とは、ラジカル反応性を有する乳化分散剤、すなわち、分子内に1つ以上の重合性不飽和基を有する界面活性剤のことであり、(メタ)アクリル酸エステルのような単量体と共重合させることができるものである。

[0050] 本願明細書において「HLB」とは、特に断りのない限り、エチレンオキシ基を親水基、それ以外を全て親油基と見なし、グリフィン法により算出したHLB値を指す。

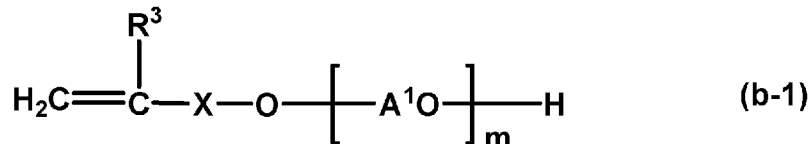
[0051] 上記(B1)～(B3)の化合物のHLBは、7～18であり、アクリル樹脂の乳化重合又は分散重合時及び重合後の乳化安定性(以降、単に乳化安定性という。)の点で、9～15が好ましい。さらには、撥水剤組成物の貯蔵安定性の点で上記範囲内の異なるHLBを有する2種以上の反応性乳化剤(B)を併用することがより好ましい。

[0052] 上記一般式(B-1)で表される反応性乳化剤(B1)において、 R^3 は水素又はメチル基であり、単量体(A)との共重合性の点でメチル基であることがより好ましい。 X は炭素数1～6の直鎖もしくは分岐のアルキレン基であり、アクリル樹脂の乳化安定性の点で、炭素数2～3の直鎖アルキレン基がより好ましい。 Y^1 は炭素数2～4のアルキレンオキシ基を含む2価の基である。 Y^1 におけるアルキレンオキシ基の種類、組み合わせ及び付加数については、上記HLBの範囲内になるように適宜選択することができる。また、

アルキレンオキシ基が2種以上の場合、それらはブロック付加構造又はランダム付加構造を有することができる。

[0053] 上記一般式 (B-1) で表される化合物としては、下記一般式 (b-1) で表される化合物が好ましい。

[0054] [化7]



[式 (b-1) 中、R³は水素又はメチル基を表し、Xは炭素数1～6の直鎖もしくは分岐のアルキレン基を表し、A¹Oは炭素数2～4のアルキレンオキシ基を表し、mは上記HLBの範囲内になるように適宜選択することができる、具体的には、1～80の整数が好ましく、mが2以上のときm個のA¹Oは同一であっても異なってもよい。]

[0055] 上記一般式 (b-1) で表される化合物において、R³は水素又はメチル基であり、単量体 (A) との共重合性の点でメチル基であることがより好ましい。Xは炭素数1～6の直鎖もしくは分岐のアルキレン基であり、アクリル樹脂の乳化安定性の点で、炭素数2～3の直鎖アルキレン基がより好ましい。A¹Oは炭素数2～4のアルキレンオキシ基である。A¹Oの種類及び組み合わせ、並びにmの数については、上記HLBの範囲内になるように適宜選択することができる。アクリル樹脂の乳化安定性の点で、mは1～80の整数が好ましく、1～60の整数であることがより好ましい。mが2以上のときm個のA¹Oは同一であっても異なってもよい。また、A¹Oが2種以上の場合、それらはブロック付加構造又はランダム付加構造を有することができる。

[0056] 上記一般式 (b-1) で表される反応性乳化剤 (B1) は、従来公知の方法で得ることができ、特に限定されるものではない。また、市販品より容易に入手することができ、例えば、花王株式会社製の「ラテムルPD-420」、「ラテムルPD-430」、「ラテムルPD-450」等を挙げるこ

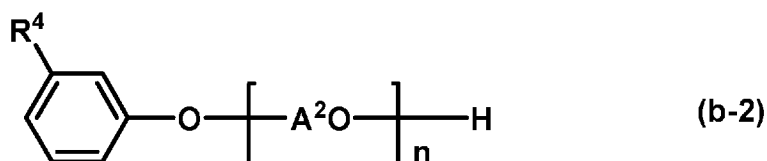
ができる。

[0057] 上記一般式 (B-2) で表される反応性乳化剤 (B2) において、 R^4 は重合性不飽和基を有する炭素数 13~17 の 1 価の不飽和炭化水素基であり、トリデセニル基、トリデカジエニル基、テトラデセニル基、テトラジエニル基、ペンタデセニル基、ペンタデカジエニル基、ペンタデカトリエニル基、ヘプタデセニル基、ヘプタデカジエニル基及びヘプタデカトリエニル基等が挙げられる。アクリル樹脂の乳化安定性の点で、 R^4 は炭素数 14~16 の 1 価の不飽和炭化水素基がより好ましい。

[0058] Y^2 は炭素数 2~4 のアルキレンオキシ基を含む 2 価の基である。 Y^2 におけるアルキレンオキシ基の種類、組み合わせ及び付加数については、上記 HLB の範囲内になるように適宜選択することができる。また、アルキレンオキシ基が 2 種以上の場合、それらはブロック付加構造又はランダム付加構造を有することができる。アクリル樹脂の乳化安定性の点で、アルキレンオキシ基はエチレンオキシ基がより好ましい。

[0059] 上記一般式 (B-2) で表される化合物としては、下記一般式 (b-2) で表される化合物が好ましい。

[0060] [化8]



[式 (b-2) 中、 R^4 は重合性不飽和基を有する炭素数 13~17 の 1 価の不飽和炭化水素基を表し、 A^2O は炭素数 2~4 のアルキレンオキシ基を表し、 n は上記 HLB の範囲内になるように適宜選択することができ、具体的には、1~50 の整数が好ましく、 n が 2 以上のとき n 個の A^2O は同一であっても異なってもよい。]

[0061] 上記一般式 (b-2) で表される化合物における R^4 は、上述した一般式 (B-2) における R^4 と同様のものが挙げられる。

[0062] A^2O は炭素数 2~4 のアルキレンオキシ基である。アクリル樹脂の乳化安

定性の点で、 A^2O の種類及び組み合わせ、並びに n の数については、上記HLBの範囲内になるように適宜選択することができる。アクリル樹脂の乳化安定性の点で、 A^2O はエチレンオキシ基がより好ましく、 n は1~50の整数が好ましく、5~20の整数がより好ましく、8~14の整数がさらに好ましい。 n が2以上のとき n 個の A^2O は同一であっても異なってもよい。また、 A^2O が2種以上の場合、それらはブロック付加構造又はランダム付加構造を有することができる。

[0063] 上記一般式(b-2)で表される反応性乳化剤(B2)は、従来公知の方法で対応する不飽和炭化水素基を有するフェノールにアルキレンオキサイドを付加することにより合成することができ、特に限定されるものではない。例えば、苛性ソーダ、苛性カリウム等のアルカリ触媒を用い、加圧下、120~170℃にて、所定量のアルキレンオキサイドを付加することにより合成することができる。

[0064] 上記対応する不飽和炭化水素基を有するフェノールには、工業的に製造された純品または混合物のほか、植物等から抽出・精製された純品又は混合物として存在するものも含まれる。例えば、カシューナッツの殻等から抽出され、カルダノールと総称される、3-[8(Z), 11(Z), 14-ペンタデカトリエニル]フェノール、3-[8(Z), 11(Z)-ペンタデカジエニル]フェノール、3-[8(Z)-ペンタデセニル]フェノール及び3-[11(Z)-ペンタデセニル]フェノール等が挙げられる。

[0065] 反応性乳化剤(B3)は、HLBが7~18である、ヒドロキシ基及び重合性不飽和基を有する油脂に炭素数2~4のアルキレンオキサイドを付加した化合物である。ヒドロキシ基及び重合性不飽和基を有する油脂としては、不飽和脂肪酸(パルミトレイン酸、オレイン酸、リノール酸、 α -リノレン酸、アラキドン酸、エイコサペンタエン酸、ドコサペンタエン酸等)を含んでいてもよい脂肪酸のモノ又はジグリセライド、少なくとも1種のヒドロキシ不飽和脂肪酸(リシノール酸、リシノエライジン酸、2-ヒドロキシテトラコセン酸等)を含む脂肪酸のトリグリセライド等を挙げるることができる。

アクリル樹脂の乳化安定性の点で、少なくとも1種のヒドロキシ不飽和脂肪酸を含む脂肪酸のトリグリセライドのアルキレンオキサイド付加物が好ましく、ヒマシ油（リシノール酸を含む脂肪酸のトリグリセライド）の炭素数2～4のアルキレンオキサイド付加物がより好ましく、ヒマシ油のエチレンオキサイド付加物がさらに好ましい。さらに、アルキレンオキサイドの付加モル数は、上記HLBの範囲内になるように適宜選択することができ、アクリル樹脂の乳化安定性の点で、20～50モルがより好ましく、25～45モルがさらに好ましい。また、アルキレンオキサイドが2種以上の場合、それらはブロック付加構造又はランダム付加構造を有することができる。

[0066] 反応性乳化剤（B3）は、従来公知の方法でヒドロキシ基及び重合性不飽和基を有する油脂にアルキレンオキサイドを付加することにより合成することができ、特に限定されるものではない。例えば、リシノール酸を含む脂肪酸のトリグリセライド、すなわちヒマシ油に苛性ソーダ、苛性カリウム等のアルカリ触媒を用い、加圧下、120～170℃にて、所定量のアルキレンオキサイドを付加することにより合成することができる。

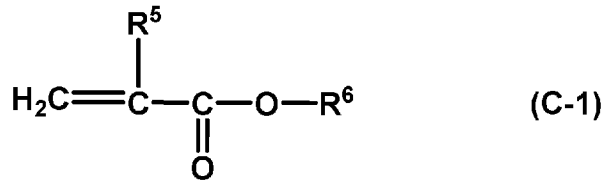
[0067] アクリル樹脂における上記反応性乳化剤（B）の構成割合は、撥水性、及びアクリル樹脂の乳化安定性を向上できる観点で、アクリル樹脂を構成する単量体成分の全量に対して、0.5～20質量%であることが好ましく、1～15質量%であることがより好ましく、3～10質量%であることがさらに好ましい。

[0068] 撥水剤組成物が（ α ）成分としてアクリル樹脂を含む場合、アクリル樹脂は、撥水性の観点から、単量体（A）に加えて、下記（C1）、（C2）、（C3）、（C4）及び（C5）からなる群より選ばれる少なくとも1種の第2の（メタ）アクリル酸エステル単量体（C）（以下、「単量体（C）」ともいう。）を単量体成分として含有していることが好ましい。

[0069] （C1）は、（C5）以外の下記一般式（C-1）で表される（メタ）アクリル酸エステル単量体である。

[0070]

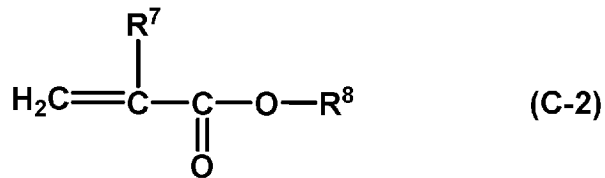
[化9]



[式 (C-1) 中、R⁵は水素又はメチル基を表し、R⁶はヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、エポキシ基、イソシアネート基及び(メタ)アクリロイルオキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有する炭素数1~11の1価の鎖状炭化水素基を表す。ただし、分子内における(メタ)アクリロイルオキシ基の数は2以下である。]

[0071] (C2)は、下記一般式(C-2)で表される(メタ)アクリル酸エステル単量体である。

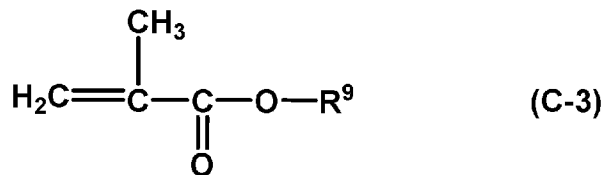
[0072] [化10]



[式 (C-2) 中、R⁷は水素又はメチル基を表し、R⁸は置換基を有していてもよい炭素数1~11の1価の環状炭化水素基を表す。]

[0073] (C3)は、下記一般式(C-3)で表されるメタクリル酸エステル単量体である。

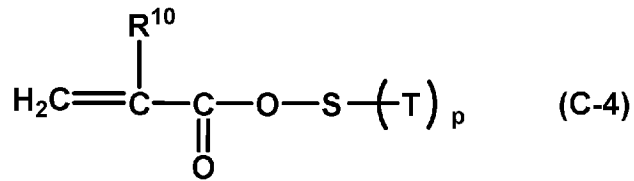
[0074] [化11]



[式 (C-3) 中、R⁹は無置換の炭素数1~4の1価の鎖状炭化水素基を表す。]

[0075] (C4)は、下記一般式(C-4)で表される(メタ)アクリル酸エステル単量体である。

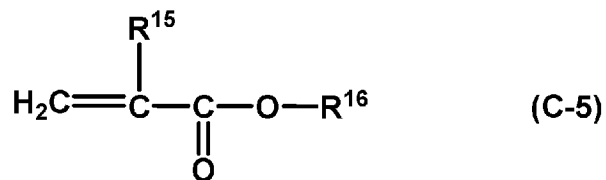
[0076] [化12]



[式 (C-4) 中、 R^{10} は水素又はメチル基を表し、 p は2以上の整数を表し、 S は $(p+1)$ 価の有機基を表し、 T は重合性不飽和基を有する1価の有機基を表す。]

[0077] (C5)は、下記一般式 (C-5) で表される (メタ) アクリル酸エステル単量体である。

[0078] [化13]



[式 (C-5) 中、 R^{15} は水素又はメチル基を表し、 R^{16} はクロロ基及びブromo基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基とヒドロキシ基とを有する炭素数3~6の1価の鎖状飽和炭化水素基を表す。]

[0079] 上記 (C1) の単量体は、エステル部分にヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、エポキシ基、イソシアネート基及び (メタ) アクリロイルオキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有する炭素数1~11の1価の鎖状炭化水素基を有する (メタ) アクリル酸エステル単量体であり、かつ、上記 (C5) 以外の (メタ) アクリル酸エステル単量体である。架橋剤と反応可能な点から、上記炭素数1~11の1価の鎖状炭化水素基は、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、エポキシ基及びイソシアネート基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有することが好ましい。これらの架橋剤と反応可能な基を有する (C1) の単量体を含有するアクリル樹脂が架橋剤とともに含まれる組成物で繊維基材を処理した場合、繊維基材の風合いを維持したまま、撥水性を向上することができる。イソシアネー

ト基は、ブロック化剤で保護されたブロックイソシアネート基であってもよい。

[0080] 上記鎖状炭化水素基は、直鎖状であっても分岐状であってもよく、飽和炭化水素基であっても不飽和炭化水素基であってもよい。また、鎖状炭化水素基は、上記官能基の他に置換基を更に有していてもよい。中でも、撥水性及び風合いの観点から、直鎖状であること、及び／又は、飽和炭化水素基であることが好ましい。

[0081] 具体的な(C1)の単量体としては、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸グリシジル及び1,1-ビス(アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート等が挙げられる。これら単量体は、1種を単独で用いてよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。中でも、撥水性の観点から、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸グリシジル、1,1-ビス(アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネートが好ましい。さらに撥水性の観点から、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチルが好ましい。

[0082] アクリル樹脂における上記(C1)の単量体の構成割合は、撥水性の観点から、アクリル樹脂を構成する単量体成分の全量に対して、1~30質量%であることが好ましく、3~25質量%であることがより好ましく、5~20質量%であることがさらに好ましい。

[0083] 上記(C2)の単量体は、エステル部分に炭素数1~11の1価の環状炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体であり、環状炭化水素基としては、例えば、イソボルニル基、シクロヘキシル基及びジシクロペンタニル基等が挙げられる。これら環状炭化水素基はアルキル基等の置換基を有していてもよい。ただし、置換基が炭化水素基の場合、置換基及び環状炭化水素基の炭素数の合計が11以下となる炭化水素基が選ばれる。また、これら環状炭化水素基は、エステル結合に直接結合していることが、撥水性の観点から好ましい。環状炭化水素基は、脂環式であっても芳香族であってもよく、脂環式の場合、飽和炭化水素基であっても不飽和炭化水素基であって

もよい。具体的な単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル及び(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル等が挙げられる。これら単量体は、1種を単独で用いてよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。中でも、撥水性の観点から、(メタ)アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸シクロヘキシルが好ましく、メタクリル酸イソボルニルがより好ましい。

[0084] アクリル樹脂における上記(C2)の単量体の構成割合は、撥水性の観点から、アクリル樹脂を構成する単量体成分の全量に対して、1~30質量%であることが好ましく、3~25質量%であることがより好ましく、5~20質量%であることがさらに好ましい。

[0085] 上記(C3)の単量体は、エステル部分のエステル結合に、無置換の炭素数1~4の1価の鎖状炭化水素基が直接結合したメタクリル酸エステル単量体である。炭素数1~4の鎖状炭化水素基としては、炭素数1~2の直鎖炭化水素基、及び、炭素数3~4の分岐炭化水素基が好ましい。炭素数1~4の鎖状炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基及びt-ブチル基等が挙げられる。具体的な化合物としては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル及びメタクリル酸t-ブチル等が挙げられる。これら単量体は、1種を単独で用いてよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。中でも、撥水性の観点から、メタクリル酸メチル、メタクリル酸イソプロピル及びメタクリル酸t-ブチルが好ましく、メタクリル酸メチルがより好ましい。

[0086] アクリル樹脂における上記(C3)の単量体の構成割合は、撥水性の観点から、アクリル樹脂を構成する単量体成分の全量に対して、1~30質量%であることが好ましく、3~25質量%であることがより好ましく、5~20質量%であることがさらに好ましい。

[0087] 上記(C4)の単量体は、1分子内に3以上の重合性不飽和基を有する(

メタ) アクリル酸エステル単量体である。本実施形態では、上記一般式 (C-4) における T が (メタ) アクリロイルオキシ基である、1 分子内に 3 以上の (メタ) アクリロイルオキシ基を有する多官能の (メタ) アクリル酸エステル単量体が好ましい。式 (C-4) において、p 個の T は同一であっても異なってもよい。具体的な化合物としては、例えば、エトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート等が挙げられる。これら単量体は、1 種を単独で用いてよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。中でも、撥水性の観点から、テトラメチロールメタンテトラアクリレート及びエトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレートがより好ましい。

[0088] アクリル樹脂における上記 (C 4) の単量体の構成割合は、撥水性の観点から、アクリル樹脂を構成する単量体成分の全量に対して、1~30 質量%であることが好ましく、3~25 質量%であることがより好ましく、5~20 質量%であることがさらに好ましい。

[0089] 上記 (C 5) の単量体は、クロロ基及びブロモ基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の官能基とヒドロキシ基とを有する炭素数 3~6 の 1 価の鎖状飽和炭化水素基を有する。上記 (C 5) の単量体において、R¹⁵ は水素又はメチル基である。撥水性の観点から、R¹⁵ はメチル基であることが好ましい。

[0090] R¹⁶ はクロロ基及びブロモ基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の官能基とヒドロキシ基とを有する炭素数 3~6 の 1 価の鎖状飽和炭化水素基である。鎖状飽和炭化水素基は、直鎖状であっても分岐状であってもよい。撥水性の観点から、鎖状飽和炭化水素基が直鎖状であることが好ましい。鎖状飽和炭化水素基の炭素数は、撥水性の観点から、3~4 であることが好まし

く、3であることがより好ましい。

[0091] 上記鎖状飽和炭化水素基は、撥水性の観点から、一つもしくは二つのクロロ基と、一つのヒドロキシ基とを有していることが好ましく、一つのクロロ基と、一つのヒドロキシ基とを有していることがより好ましい。また、撥水性の観点から、鎖状飽和炭化水素基は β 位 ($\text{CH}_2 = \text{CR}^{15}(\text{CO})\text{O}-$ に結合している炭素原子の隣の炭素原子) にヒドロキシ基を有していることがさらに好ましい。具体的な上記鎖状飽和炭化水素基としては、例えば、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル基、3-クロロ-2-ヒドロキシブチル基、5-クロロ-2-ヒドロキシペンチル基、3-クロロ-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピル基及び3-ブロモ-2-ヒドロキシプロピル基等が挙げられる。

[0092] 具体的な(C5)の単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸5-クロロ-2-ヒドロキシペンチル及び(メタ)アクリル酸3-ブロモ-2-ヒドロキシプロピル等が挙げられる。中でも、撥水性の観点から、(メタ)アクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル及びメタクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルが好ましく、メタクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルがより好ましい。

[0093] アクリル樹脂における上記(C5)の単量体の構成割合は、撥水性の観点から、アクリル樹脂を構成する単量体成分の全量に対して、1~30質量%であることが好ましく、3~25質量%であることがより好ましく、5~20質量%であることがさらに好ましい。

[0094] アクリル樹脂における上記の単量体(C)の合計構成割合は、撥水性の観点から、アクリル樹脂を構成する単量体成分の全量に対して、1~30質量%であることが好ましく、3~25質量%であることがより好ましく、5~20質量%であることがさらに好ましい。

[0095] 撥水剤組成物が(α)成分としてアクリル樹脂を含む場合、アクリル樹脂は、単量体(A)、反応性乳化剤(B)及び単量体(C)の他に、これらと

共重合可能な単官能の単量体 (D) (以下、「単量体 (D)」ともいう。) を、本発明の効果を損なわない範囲において含有することができる。

[0096] 上記単量体 (D) としては、例えば、(メタ) アクリロイルモルホリン、単量体 (A) 及び単量体 (C) 以外の炭化水素基を有する(メタ) アクリル酸エステル、(メタ) アクリル酸、フマル酸エステル、マレイン酸エステル、フマル酸、マレイン酸、(メタ) アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、エチレン、スチレン等のフッ素を含まない後述する単量体 (E) 以外のビニル系単量体等が挙げられる。なお、単量体 (A) 及び単量体 (C) 以外の炭化水素基を有する(メタ) アクリル酸エステルは、炭化水素基に、ビニル基、ヒドロキシ基、アミノ基、エポキシ基及びイソシアネート基、ブロックイソシアネート基等の置換基を有していてもよく、第4級アンモニウム基等の架橋剤と反応可能な基以外の置換基を有していてもよく、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、又はウレタン結合等を有していてもよい。単量体 (A) 及び単量体 (C) 以外の(メタ) アクリル酸エステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸ベンジル及びエチレングリコールジ(メタ) アクリレート等が挙げられる。

[0097] アクリル樹脂における上記単量体 (D) の構成割合は、撥水性の観点から、アクリル樹脂を構成する単量体成分の全量に対して、10質量%以下であることが好ましい。

[0098] 撥水剤組成物が(α)成分としてアクリル樹脂を含む場合、アクリル樹脂は、架橋剤と反応可能なヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、エポキシ基及びイソシアネート基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有することが、撥水性の観点から好ましい。イソシアネート基は、ブロック化剤で保護されたブロックイソシアネート基を形成していてもよい。また、アクリル樹脂は、アミノ基を有することが、撥水性の観点から好ましい。

[0099] 撥水剤組成物がアクリル樹脂を含む場合、アクリル樹脂は、剥離強度の観点から、単量体 (A) に加えて、塩化ビニル及び塩化ビニリデンのうち少な

くともいずれか1種の単量体(E) (以下、「単量体(E)」ともいう。)を単量体成分として含有していることが好ましい。

[0100] 本実施形態にて使用される塩化ビニル及び塩化ビニリデンのうち少なくともいずれか1種の単量体(E)は、繊維基材の風合いを維持する観点から、塩化ビニルが好ましい。

[0101] アクリル樹脂における上記単量体(E)の単量体の構成割合は、1~50質量%であってよく、撥水性及び剥離強度の観点から、アクリル樹脂を構成する単量体成分の全量に対して、1~45質量%であることが好ましく、3~40質量%であることがより好ましく、5~35質量%であることがさらに好ましい。

[0102] アクリル樹脂は、従来公知の方法により合成することができ、特に制限されるものではないが、例えば、ラジカル重合法により合成することができる。また、このラジカル重合法の中でも、得られる撥水剤の性能及び環境の面から乳化重合法又は分散重合法で重合することが好ましい。

[0103] 例えば、媒体中で、上記一般式(A-1)で表される(メタ)アクリル酸エステル単量体(A)を乳化重合又は分散重合させることによりアクリル樹脂を得ることができる。より具体的には、例えば、媒体中に単量体(A)及び必要に応じて上記反応性乳化剤(B)、上記単量体(C)、上記単量体(D)及び上記単量体(E)、並びに乳化補助剤又は分散補助剤を加え、この混合液を乳化又は分散させて、乳化物又は分散物を得る。得られた乳化物又は分散物に、重合開始剤を加えることにより、重合反応が開始され、単量体及び反応性乳化剤を重合させることができる。なお、上述した混合液を乳化又は分散させる手段としては、ホモキサー、高圧乳化機又は超音波等が挙げられる。

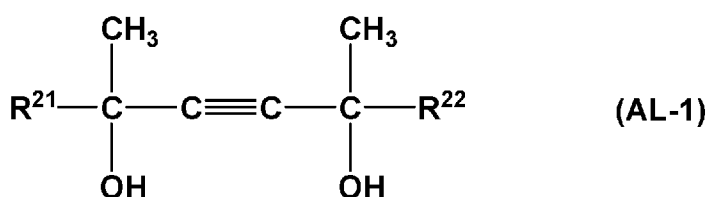
[0104] 上記乳化補助剤又は分散補助剤等(以下、「乳化補助剤等」ともいう。)としては、上記反応性乳化剤(B)以外のノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、及び両性界面活性剤から選ばれる1種以上を使用することができる。乳化補助剤等は、貯蔵安定性の観点から、非イオ

ン界面活性剤であることが好ましい。

[0105] 非イオン界面活性剤としては、アルコール類、多環フェノール類、アミン類、アミド類、脂肪酸類、多価アルコール脂肪酸エステル類、油脂類及びポリプロピレングリコールの、アルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

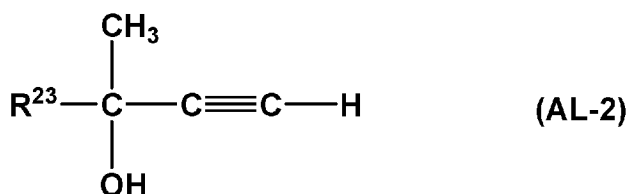
[0106] アルコール類としては、例えば、直鎖若しくは分岐鎖の炭素数 8～24 のアルコール又はアルケノールや下記一般式 (AL-1) 又は下記一般式 (AL-2) で表されるアセチレンアルコールなどが挙げられる。

[0107] [化14]



[式 (AL-1) 中、 R^{21} 及び R^{22} はそれぞれ独立に、炭素数 1～8 の直鎖若しくは分岐鎖を有するアルキル基又は炭素数 2～8 の直鎖若しくは分岐鎖を有するアルケニル基を表す。]

[0108] [化15]



[式 (AL-2) 中、 R^{23} は、炭素数 1～8 の直鎖若しくは分岐鎖を有するアルキル基又は炭素数 2～8 の直鎖若しくは分岐鎖を有するアルケニル基を表す。]

[0109] 多環フェノール類としては、例えば、炭素数 1～12 の炭化水素基を有していてもよいフェノールやナフトールなどの 1 価のフェノール類又はそれらのスチレン類 (スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン) 付加物若しくはそれらのベンジルクロライド反応物などが挙げられる。アミン類としては、直鎖若しくは分岐鎖の炭素数 8～44 の脂肪族アミンなどが挙げられ

る。

[0110] アミド類としては、例えば、直鎖若しくは分岐鎖の炭素数 8 ~ 44 の脂肪酸アミドなどが挙げられる。

[0111] 脂肪酸類としては、例えば、直鎖若しくは分岐鎖の炭素数 8 ~ 24 の脂肪酸などが挙げられる。

[0112] 多価アルコール脂肪酸エステル類としては、例えば、多価アルコールと直鎖若しくは分岐鎖の炭素数 8 ~ 24 の脂肪酸との縮合反応物等が挙げられる。

[0113] 油脂類としては、例えば、植物性油脂、動物性油脂、植物性ロウ、動物性ロウ、鉱物ロウ及び硬化油などが挙げられる。

[0114] これらの中でも、撥水性及び撥水耐久性への影響が少ない、耐光性への影響が少ない、アクリル樹脂の乳化性が良好になるといった観点から、直鎖若しくは分岐鎖の炭素数 8 ~ 24 のアルコール又はアルケノール、上記一般式 (AL-1) で表されるアセチレンアルコールが好ましく、直鎖若しくは分岐鎖の炭素数 8 ~ 24 のアルコール、上記一般式 (AL-1) で表されるアセチレンアルコールがより好ましい。

[0115] アルキレンオキサイドとしては、例えば、エチレンオキサイド、1, 2-プロピレンオキサイド、1, 2-ブチレンオキサイド、2, 3-ブチレンオキサイド、1, 4-ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド及びエピクロロヒドリン等が挙げられる。撥水性への影響が少ない、共重合体の乳化性が良好になるといった観点から、アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド及び1, 2-プロピレンオキサイドが好ましく、エチレンオキサイドがより好ましい。

[0116] アルキレンオキサイドの付加モル数は1 ~ 200が好ましく、より好ましくは3 ~ 100であり、更により好ましくは5 ~ 50である。アルキレンオキサイドの付加モル数が上記範囲内であると、撥水性及び共重合体の乳化性が一層向上する傾向がある。

[0117] 本実施形態に係る共重合体においては、非イオン界面活性剤として、下記

式 (H) で規定されるHLBが4～17の非イオン界面活性剤を使用した場合、より良好な水分散液が得られる。ここで下記式 (H) で規定されるHLBとはグリフィンのHLBに準じたものであり、グリフィンの式を下記式 (H) に変更したものである。ここで、親水基とはエチレンオキサイド基を指す。

$$\text{HLB} = (\text{親水基} \times 20) / \text{分子量} \quad (\text{H})$$

[0118] 上記非イオン界面活性剤の上記式 (H) で規定されるHLBは、成分 (A) の乳化重合又は分散重合時及び重合後の組成物中での乳化安定性 (以降、単に乳化安定性という) の点で、5～15が好ましい。さらには、撥水剤組成物の貯蔵安定性の点で上記範囲内の異なるHLBを有する2種以上の非イオン界面活性剤を併用することがより好ましい。また、乳化安定性と撥水性の観点から、カチオン界面活性剤とノニオン界面活性剤を併用することが好ましい。

[0119] 乳化補助剤等の含有量は、アクリル樹脂を構成する全単量体100質量部に対して、0.5～30質量部であることが好ましく、1～20質量部であることがより好ましく、1～10質量部であることがさらに好ましい。上記乳化補助剤等の含有量が0.5質量部以上であると、乳化補助剤の含有量が0.5質量部未満である場合と比較して、混合液の分散安定性が一層向上する傾向にあり、乳化補助剤等の含有量が30質量部以下であると、乳化補助剤等の含有量が30質量部を超える場合と比較して、得られる撥水剤組成物の撥水性が向上する傾向にある。

[0120] 乳化重合又は分散重合の媒体としては、水が好ましく、必要に応じて水と有機溶剤とを混合してもよい。このときの有機溶剤としては、例えば、メタノールやエタノールなどのアルコール類、酢酸エチルなどのエステル類、アセトンやメチルエチルケトンなどのケトン類、ジエチルエーテルなどのエーテル類等、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等のグリコール類が挙げられる。繊維基材に付与される撥水性及び水浸み防止性がより向上することから、グリコール類を用いることが好

ましい。なお、水と有機溶剤の比率は特に限定されるものではない。

[0121] 上記重合開始剤としては、アゾ系、過酸化物系、又はレドックス系等の公知の重合開始剤を適宜使用できる。重合開始剤の含有量は、アクリル樹脂を構成する全単量体100質量部に対して、重合開始剤0.01~2質量部であることが好ましい。重合開始剤の含有量が上記範囲であると、重量平均分子量が10万以上であるアクリル樹脂を効率よく製造することができる。

[0122] また、重合反応において、分子量調整を目的として、ドデシルメルカプタン、 t -ブチルアルコール等の連鎖移動剤を用いてもよい。

[0123] なお、分子量調整のためには重合禁止剤を使用してもよい。重合禁止剤の添加により所望の重量平均分子量を有するアクリル樹脂を容易に得ることができる。

[0124] 重合反応の温度は、20℃~150℃が好ましい。温度が20℃未満であると、温度が上記範囲にある場合と比較して、重合が不十分になる傾向にあり、温度が150℃を超えると、反応熱の制御が困難になる場合がある。

[0125] 重合反応において、得られるアクリル樹脂の重量平均分子量は、上述した重合開始剤、連鎖移動剤、重合禁止剤の含有量の増減により調整することができ、105℃における溶融粘度は、多官能単量体の含有量、及び、重合開始剤の含有量の増減により調整することができる。なお、105℃における溶融粘度を低下させたい場合は、重合可能な官能基を2つ以上有する単量体の含有量を減らしたり、重合開始剤の含有量を増加させたりすればよい。

[0126] 乳化重合又は分散重合により得られる乳化液又は分散液におけるアクリル樹脂の含有量は、組成物の貯蔵安定性及びハンドリング性の観点から、乳化液又は分散液の全量に対して10~50質量%とすることが好ましく、20~40質量%とすることがより好ましい。

[0127] 重合反応において、重合開始剤により重合反応を行う代わりに、例えば、紫外線、電子線、 γ 線のような電離性放射線などを照射する光重合により重合反応を行ってもよい。

[0128] 次に、ウレタン樹脂について説明する。

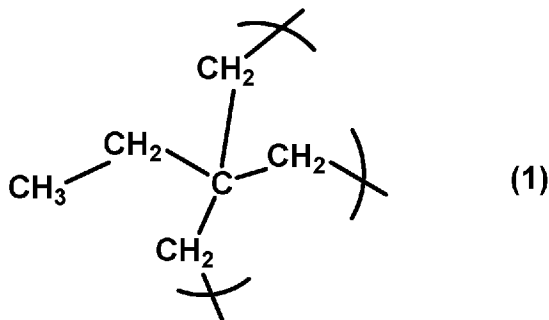
[0129] (α) 成分としてのウレタン樹脂は、少なくとも上記一般式 (1-1) で表される多官能化合物と、上記一般式 (11-1) で表されるイソシアネート化合物とを反応させることにより得られる。

[0130] 上記一般式 (1-1) で表される多官能化合物について説明する。

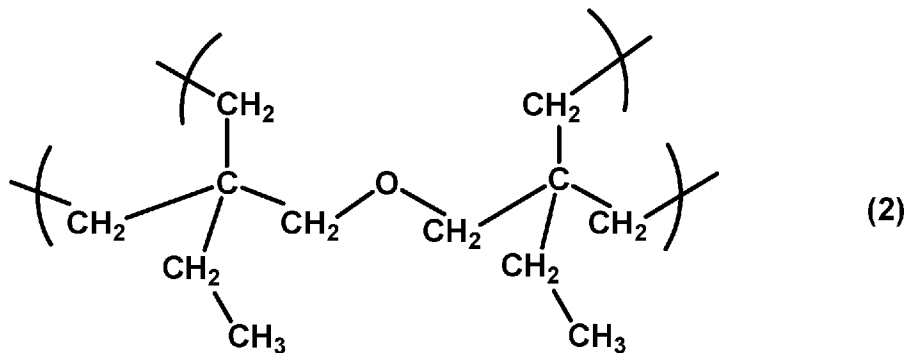
[0131] 上記一般式 (1-1) において、 d が 2 以上の場合、複数存在する W^1 は同一であっても異なってもよい。複数存在する R^{32} は同一であっても異なってもよい。複数存在する V^1 は同一であっても異なってもよい。

[0132] R^{31} は、 $(d+e)$ 価の有機基を表す。撥水性及び水浸み防止性の観点から、 R^{31} の炭素数は、2~40 であることが好ましく、4~12 であることがより好ましい。 R^{31} としては、下記化学式 (1) で表される基、下記化学式 (2) で表される基及び、下記化学式 (3) で表される基が好ましい。 $(d+e)$ は、ウレタン樹脂の取り扱いやすさの観点から、3~4 であることが好ましい。

[0133] [化16]

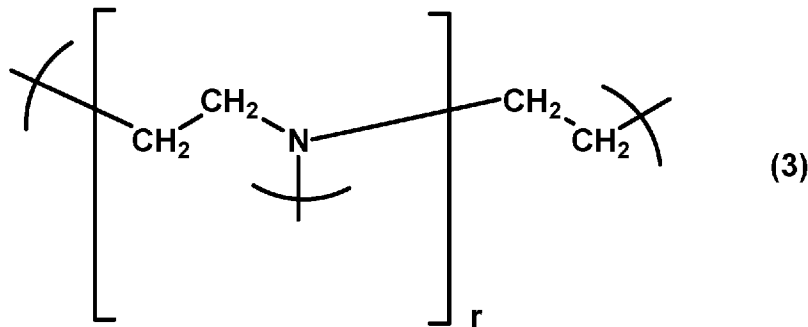


[0134] [化17]



[0135]

[化18]



[式(3)中、 r は、1以上の整数を表す。]

[0136] r は、1以上の整数を表し、1～3であることが好ましい。

[0137] R^{31} は、ヒドロキシ基、アミノ基及びカルボキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を $(d+e)$ 個有する多官能化合物(以下、「多官能化合物A」という。)から、 $(d+e)$ 個の官能基を除いた残基であってよい。ただし、 $(d+e)$ 個の官能基のうち2つ以上がヒドロキシ基及び/又はアミノ基である。

[0138] 多官能化合物Aとしては、例えば、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、グリセリン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、アミノエチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられる。これらの中でも、撥水性及び水浸み防止性、並びに得られるウレタン樹脂の乳化分散安定性の観点から、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ジエタノールアミン及びジエチレントリアミンが好ましい。

[0139] W^1 は、エステル基、アミド基、ウレタン基又はウレア基である2価の基を表す。 W^1 は、撥水性及び水浸み防止性の観点から、エステル基又はウレタン基であることが好ましい。

[0140] R^{32} は、炭素数10～24の直鎖又は分岐の1価の炭化水素基を表す。炭化水素基は、飽和炭化水素基であっても不飽和炭化水素基であってもよく、更には脂環式又は芳香族の環状を有していてもよい。炭化水素基としては、

撥水性及び水浸み防止性の観点から、直鎖状であるものが好ましく、直鎖状のアルキル基がより好ましい。炭化水素基の炭素数は、10～24が好ましく、12～22がより好ましく、12～18が特に好ましい。炭素数がこの範囲である場合は、繊維基材の風合いを十分維持しつつ、繊維基材に付与する撥水性及び水浸み防止性を高めることが容易となる。炭化水素基としては、炭素数12～18の直鎖状のアルキル基が特に好ましい。

[0141] R^{32} としては、例えば、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基（ラウリル基）、ミリスチル基、ペンタデシル基、セチル基、ヘプタデシル基、ステアリル基、ノナデシル基、エイコシル基、ヘンエイコシル基及びベヘニル基等が挙げられる。

[0142] R^{32} は、上記多官能化合物Aが有する官能基と反応可能な反応基を有する反応性炭化水素化合物から、反応基を除いた残基であってよい。反応性炭化水素化合物としては、例えば、炭素数が8～24である、高級脂肪酸（なお、前記炭素数には、カルボニル基の炭素も含まれる）、高級脂肪族アルコール、高級脂肪族モノイソシアネート及び高級脂肪族アミンが挙げられる。

[0143] 高級脂肪酸としては、例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデカン酸、ステアリン酸、オレイン酸、エイコサン酸及びドコサン酸などが挙げられる。

[0144] 高級脂肪族アルコールとしては、例えば、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、ミリスチルアルコール、ペンタデシルアルコール、セタノール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、エイコサノール、ヘンエイコサノール及びベヘニルアルコールなどが挙げられる。

[0145] 高級脂肪族モノイソシアネートとしては、例えば、デシルイソシアネート、ウンデシルイソシアネート、ドデシルイソシアネート、ミリスチルイソシアネート、ペンタデシルイソシアネート、セチルイソシアネート、ステアリルイソシアネート、エイコシルイソシアネート及びベヘニルイソシアネートなどが挙げられる。

[0146] 高級脂肪族アミンとしては、例えば、デシルアミン、ラウリルアミン、ミ

リスチルアミン、ステアリルアミン及びベヘニルアミンなどが挙げられる。

[0147] V^1 は、ヒドロキシ基、アミノ基又はカルボキシ基を表す。 V^1 は、撥水性の観点から、ヒドロキシ基又はアミノ基であることが好ましい。

[0148] 上記一般式(1-1)で表される多官能化合物は、例えば、上記のヒドロキシ基、アミノ基及びカルボキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を(d+e)個有する多官能化合物(多官能化合物A)に、 $[-W^1-R^{32}]$ で表される疎水性基をd個導入することにより製造することができる。

[0149] $[-W^1-R^{32}]$ で表される疎水性基は、例えば、上記多官能化合物A 1モルに対し、上記反応性炭化水素化合物 1モル以上を、多官能化合物Aの未反応の官能基の数eが2以上になるよう、従来公知の合成方法、すなわち、エステル化反応、アミド化反応又はウレタン反応により、反応させることにより導入することができる。

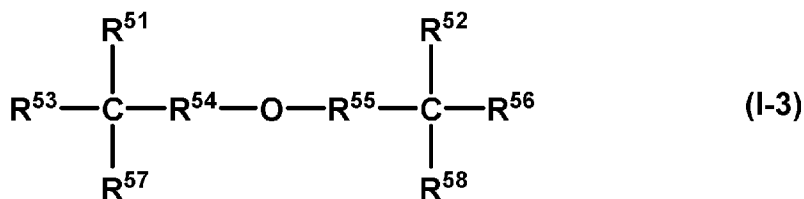
[0150] 上記一般式(1-1)で表される多官能化合物は、特に制限されないが、下記一般式(1-2)で表される多官能化合物、下記一般式(1-3)で表される多官能化合物及び下記一般式(1-4)で表される多官能化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

[0151] $C [-R^{41}]_g [-R^{42}-V^2]_h [-R^{43}-W^2-R^{44}]_i$ (1-2)

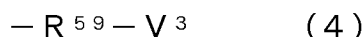
[式(1-2)中、gは0又は1の整数であり、hは2又は3の整数であり、iは1又は2の整数であり、(g+h+i)は4であり、 R^{41} は炭素数1~4の直鎖又は分岐の炭化水素基を表し、 R^{42} は炭素数1~2の2価のアルキレン基を表し、 R^{43} は炭素数1~4の2価のアルキレン基を表し、 R^{44} は炭素数8~24の直鎖又は分岐の1価の炭化水素基を表し、 W^2 はエステル基、アミド基、ウレタン基又はウレア基である2価の基を表し、 V^2 はヒドロキシ基、アミノ基又はカルボキシ基を表す。ただし、2つ以上の V^2 はヒドロキシ基及び/又はアミノ基である。]

[0152]

[化19]



[式 (I-3) 中、 R^{51} 及び R^{52} はそれぞれ独立に炭素数 1～4 の直鎖又は分岐の炭化水素基を表し、 R^{54} 及び R^{55} はそれぞれ独立に炭素数 1～4 の 2 価のアルキレン基を表し、 R^{53} 、 R^{56} 、 R^{57} 及び R^{58} はそれぞれ独立に下記一般式 (4) 又は下記一般式 (5) で表される 1 価の基を示す。



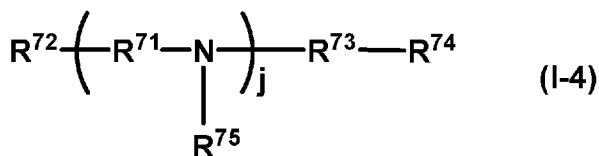
{ R^{59} は炭素数 1～4 の 2 価のアルキレン基を表し、 V^3 はヒドロキシ基、アミノ基又はカルボキシ基を表す。}



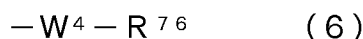
{ R^{60} は炭素数 1～4 の 2 価のアルキレン基を表し、 R^{61} は炭素数 8～24 の直鎖又は分岐の 1 価の炭化水素基を表し、 W^3 はエステル基、アミド基、ウレタン基又はウレア基である 2 価の基を表す。}

ただし、 R^{53} 、 R^{56} 、 R^{57} 及び R^{58} のうち少なくとも 2 つは、 V^3 がヒドロキシ基又はアミノ基である、上記一般式 (4) で表される基である。]

[0153] [化20]

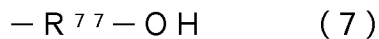


[式 (I-4) 中、 j は 1～4 の整数を表し、 R^{71} 及び R^{73} はそれぞれ独立に炭素数 1～4 の 2 価のアルキレン基を表し、 R^{72} 及び R^{74} はそれぞれ独立にヒドロキシ基、アミノ基又は下記一般式 (6) で表される 1 価の基を表し、 R^{75} は水素、下記一般式 (7)、下記一般式 (8) 又は下記一般式 (9) で表される 1 価の基を表す。



{式 (6) 中、 W^4 はエステル基、アミド基、ウレタン基又はウレア基である

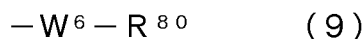
2価の基を表し、 R^{76} は炭素数8～24の直鎖又は分岐の1価の炭化水素基を表す。}



{式(7)中、 R^{77} は炭素数2～3のアルキレン基を表す。}



{式(8)中、 R^{78} は炭素数2～3のアルキレン基を表し、 R^{79} は炭素数8～24の直鎖又は分岐の1価の炭化水素基を表し、 W^5 はエステル基、アミド基、ウレタン基又はウレア基である2価の基を示す。}



{式(9)中、 W^6 はカルボニル基又はアミド基を表し、 R^{80} は炭素数8～24の直鎖又は分岐の1価の炭化水素基を表す。}、

ただし、 R^{72} 、 R^{74} 及びj個の R^{75} のうち少なくとも2つはヒドロキシ基、アミノ基、水素、上記一般式(7)で表される1価の基であり、 R^{72} 及び R^{74} はヒドロキシ基又はアミノ基、 R^{75} は水素又は上記一般式(7)で表される1価の基である。]

[0154] 上記一般式(1-2)で表される多官能化合物において、iが2の場合、複数存在する W^2 は、同一であっても異なってもよい。iが2である場合、複数存在する R^{43} は、同一であっても異なってもよい。iが2である場合、複数存在する R^{44} は、同一であっても異なってもよい。 R^{44} は、上記一般式(1-1)における R^{32} に対応する。複数存在する R^{42} は、同一であっても異なってもよい。複数存在する V^2 は、同一であっても異なってもよい。

[0155] 上記一般式(1-2)で表される多官能化合物において、 W^2 はエステル基、アミド基、ウレタン基又はウレア基である2価の基である。 W^2 は、撥水性及び水浸み防止性の観点から、エステル基又はウレタン基であることが好ましい。

[0156] 上記一般式(1-2)で表される多官能化合物において、 V^2 はヒドロキシ基、アミノ基又はカルボキシ基である。 V^2 は、撥水性の観点から、ヒドロキ

シ基又はアミノ基であることが好ましい。

- [0157] 上記一般式(4)で表される基において、 V^3 はヒドロキシ基、アミノ基又はカルボキシ基である。 V^3 は、撥水性の観点から、ヒドロキシ基又はアミノ基であることが好ましい。
- [0158] 上記一般式(5)で表される基において、 R^{61} は炭素数8~24の直鎖又は分岐の1価の炭化水素基である。 R^{61} は、上記一般式(1-1)における R^{32} に対応する。
- [0159] 上記一般式(5)で表される基において、 W^3 はエステル基、アミド基、ウレタン基又はウレア基である2価の基である。 W^3 は、撥水性及び水浸み防止性の観点から、エステル基又はウレタン基であることが好ましい。
- [0160] 上記一般式(6)で表される基において、 R^{76} は炭素数8~24の直鎖又は分岐の1価の炭化水素基である。 R^{76} は、上記一般式(1-1)における R^{32} に対応する。
- [0161] 上記一般式(6)で表される基において、 W^4 はエステル基、アミド基、ウレタン基又はウレア基である2価の基である。 W^4 は、撥水性及び水浸み防止性の観点から、エステル基、アミド基又はウレタン基であることが好ましい。
- [0162] 上記一般式(8)で表される基において、 R^{79} は炭素数8~24の直鎖又は分岐の1価の炭化水素基である。 R^{79} は、上記一般式(1-1)における R^{32} に対応する。
- [0163] 上記一般式(8)で表される基において、 W^5 はエステル基、アミド基、ウレタン基又はウレア基である2価の基である。 W^5 は、撥水性及び水浸み防止性の観点から、エステル基、アミド基又はウレタン基であることが好ましい。
- [0164] 上記一般式(9)で表される基において、 R^{80} は炭素数8~24の直鎖又は分岐の1価の炭化水素基である。 R^{80} は、上記一般式(1-1)における R^{32} に対応する。
- [0165] 次に、上記一般式(11-1)で表されるイソシアネート化合物について

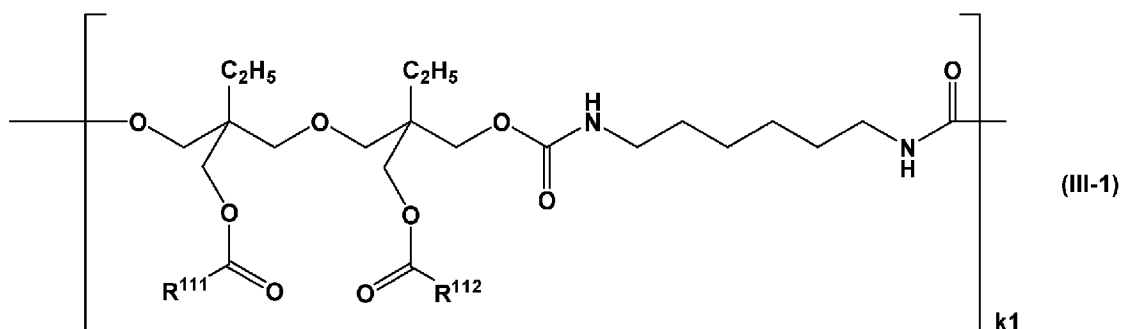
説明する。

[0166] R^{33} は、 f 価の有機基を表す。 R^{33} の炭素数は、撥水性及び水浸み防止性の観点から、4～40であることが好ましく、6～18であることがより好ましい。 R^{33} としては、ヘキシレン基が好ましい。 f は、2～7の整数であってよく、撥水性及び水浸み防止性の観点から、2～3であることが好ましい。

[0167] 上記一般式(11-1)で表されるイソシアネート化合物は、ポリイソシアネート化合物であってよい。ポリイソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ポリフェニルポリメチルポリイソシアネートに代表される液状MDI、粗MDI、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどのジイソシアネート、及び、これらのイソシアヌレート環である三量体などが挙げられる。これらの中でも、撥水性及び水浸み防止性の観点から、ヘキサメチレンジイソシアネートが好ましい。

[0168] 上記一般式(1-1)で表される多官能化合物と、上記一般式(11-1)で表されるイソシアネート化合物と、を反応させてなるウレタン樹脂としては、例えば、下記一般式(111-1)、一般式(111-2)及び一般式(111-3)で表される部分構造を有するウレタン樹脂などが挙げられる。

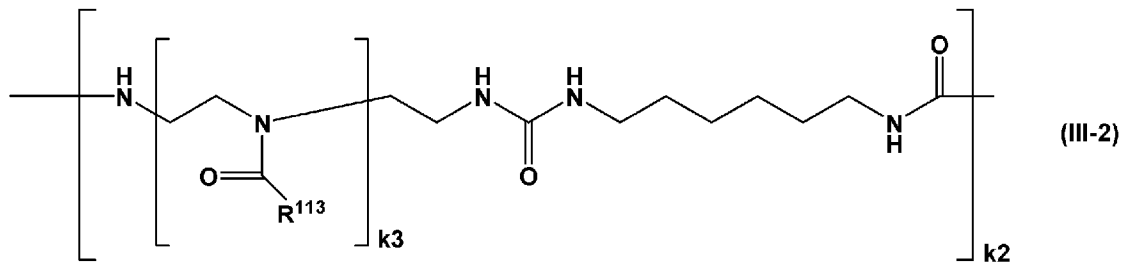
[0169] [化21]



[式(III-1)中、 k_1 は、2以上の整数を表し、 R^{111} 及び R^{112} は、それぞれ独立に炭素数10～24の直鎖又は分岐の1価の炭化水素基を表す。]

[0170] k_1 は、2以上の整数を表し、撥水性及び水浸み防止性の観点、並びに、ウレタン樹脂の乳化分散安定性が一層向上し、さらにウレタン樹脂の取り扱いが一層容易であることから、2～100であることが好ましく、2～50であることがより好ましい。

[0171] [化22]

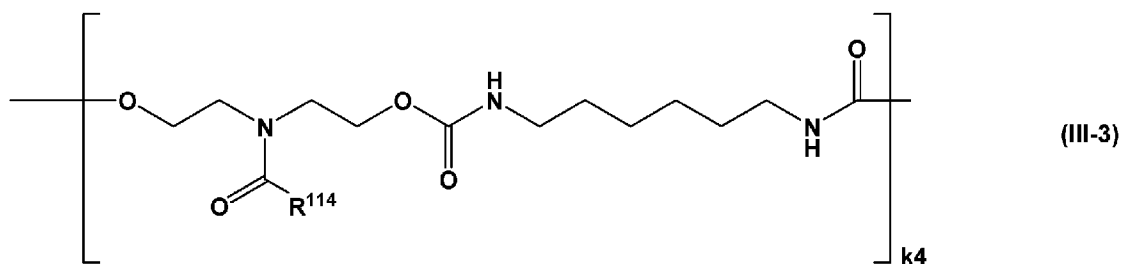


[式(III-2)中、 k_2 は、2以上の整数を表し、 k_3 は、1以上の整数を表し、 R^{113} は、それぞれ独立に炭素数10～24の直鎖又は分岐の1価の炭化水素基を表す。]

[0172] k_2 は、2以上の整数を表し、撥水性及び水浸み防止性の観点、並びに、ウレタン樹脂の乳化分散安定性が一層向上し、さらにウレタン樹脂の取り扱いが一層容易であることから、2～200であることが好ましく、2～100であることがより好ましい。

[0173] k_3 は、1以上の整数を表し、撥水性及び水浸み防止性の観点、並びに、ウレタン樹脂の乳化分散安定性が一層向上することから、1～3であることが好ましく、1であることがより好ましい。

[0174] [化23]

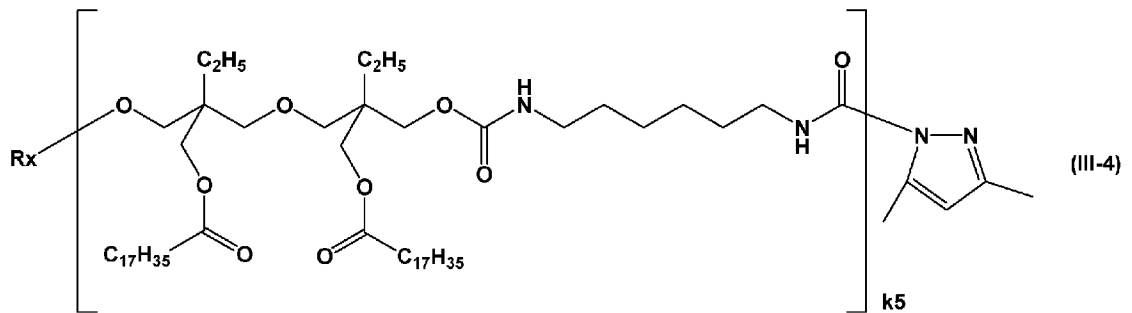


[式(III-3)中、 k_4 は、2以上の整数を表し、 R^{114} は、それぞれ独立に炭素数10～24の直鎖又は分岐の1価の炭化水素基を表す。]

[0175] k_4 は、2以上の整数を表し、撥水性及び水浸み防止性の観点、並びに、ウレタン樹脂の乳化分散安定性が一層向上し、さらにウレタン樹脂の取り扱いが一層容易であることから、2～200であることが好ましく、2～100であることがより好ましい。

[0176] 上記一般式(III-1)で表される部分構造を有するウレタン樹脂としては、例えば、下記式(III-4)で表される化合物が挙げられる。

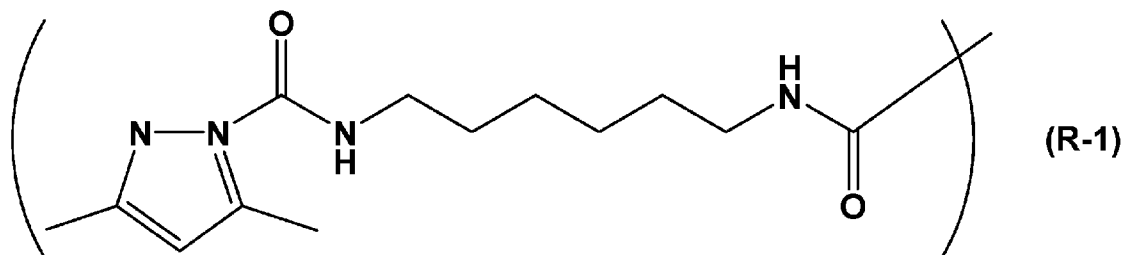
[0177] [化24]



[式(III-4)中、 k_5 は、2以上の整数を表し、 R_x は、下記式(R-1)で表される一価の有機基を表す。]

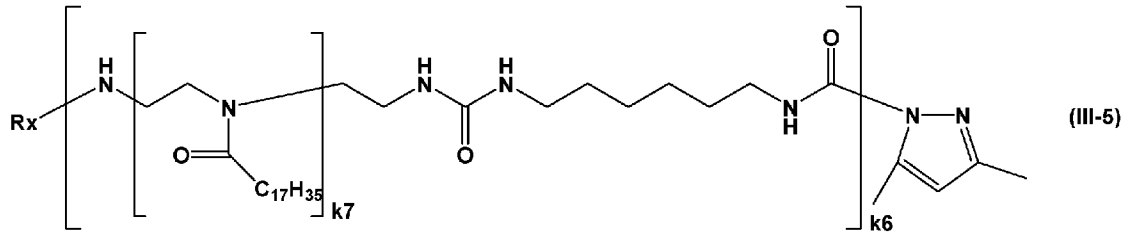
[0178] k_5 は、2以上の整数を表し、撥水性及び水浸み防止性の観点、並びに、ウレタン樹脂の乳化分散安定性が一層向上し、さらにウレタン樹脂の取り扱いが一層容易であることから、2～100であることが好ましく、2～50であることがより好ましい。

[0179] [化25]



[0180] 上記一般式(III-2)で表される部分構造を有するウレタン樹脂としては、例えば、下記式(III-5)で表される化合物が挙げられる。

[0181] [化26]



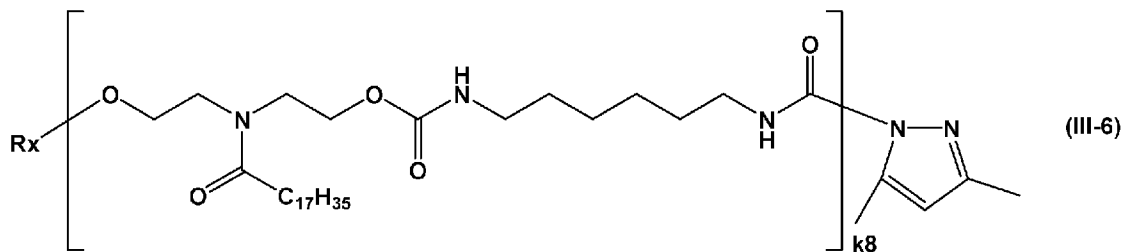
[式(III-5)中、 k_6 は、2以上の整数を表し、 k_7 は、1以上の整数を表す。 R_x は、上記式(R-1)で表される一価の有機基を表す。]

[0182] k_6 は、2以上の整数を表し、撥水性及び水浸み防止性の観点、並びに、ウレタン樹脂の乳化分散安定性が一層向上し、さらにウレタン樹脂の取り扱いが一層容易であることから、2~200であることが好ましく、2~100であることがより好ましい。

[0183] k_7 は、1以上の整数を表し、撥水性及び水浸み防止性の観点、並びに、ウレタン樹脂の乳化分散安定性が一層向上し、さらにウレタン樹脂の取り扱いが一層容易であることから、1~3であることが好ましく、1であることがより好ましい。

[0184] 上記一般式(III-3)で表される部分構造を有するウレタン樹脂としては、例えば、下記式(III-6)で表される化合物が挙げられる。

[0185] [化27]



[式(III-6)中、 k_8 は、2以上の整数を表し、 R_x は、上記式(R-1)で表される一価の有機基を表す。]

[0186] k_8 は、2以上の整数を表し、撥水性及び水浸み防止性の観点、並びに、ウレタン樹脂の乳化分散安定性が一層向上し、さらにウレタン樹脂の取り扱いが一層容易であることから、2~200であることが好ましく、2~10

0であることがより好ましい。

[0187] ウレタン樹脂は、耐薬品性が一層向上することから、ブロック化剤で保護されたブロックダイソシアネート基を有することが好ましい。ウレタン樹脂に含まれるイソシアネート基及びブロックダイソシアネート基の総数に対する、ブロックダイソシアネート基の割合は、耐薬品性の観点から、80%以上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましく、100%であることがさらに好ましい。

[0188] ブロック化剤で保護されたブロックダイソシアネート基としては、例えば、下記一般式(10)で表される基が挙げられる。

[0189] $(-NH-CO-B)$ (10)

[式(10)中、Bは、ブロック化剤に由来する基である。]

[0190] ブロック化剤としては、例えば、3,5-ジメチルピラゾール、3-メチルピラゾール、3,5-ジメチル-4-ニトロピラゾール、3,5-ジメチル-4-ブロモピラゾール、ピラゾールなどのピラゾール類；メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、iso-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール類；フェノール、メチルフェノール、クロルフェノール、p-iso-ブチルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-iso-アミルフェノール、p-オクチルフェノール、p-ノニルフェノール等のフェノール類；マロン酸ジメチルエステル、マロン酸ジエチルエステル、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等の活性メチレン化合物類；ホルムアルドキシム、アセトアルドキシム、アセトンオキシム、メチルエチルケトンオキシム、シクロヘキサノンオキシム、アセトフェノンオキシム、ベンゾフェノンオキシム等のオキシム類；ε-カプロラクタム、δ-バレロラクタム、γ-ブチロラクタム等のラクタム類；N-メチルアセトアミド、アセトアニリド等のN-置換アミド類；コハク酸イミド、フタルイミド等のイミド化合物；イミダゾール、2-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物類などが挙げられる。ブロック化剤は、1種を単独で用い

てよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの中でも、汎用性とブロックダイソシアネート基の反応性、ブロックのし易さの観点から、ピラゾール類、オキシム類及びラクタム類からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を使用することが好ましく、中でも、ジメチルピラゾール、メチルエチルケトンオキシム及びカプロラクタムからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を使用することがより好ましい。

[0191] ウレタン樹脂の重量平均分子量は、撥水性及び水浸み防止性の観点、並びに、ウレタン樹脂の乳化分散安定性が一層向上することから、好ましくは2,000~100,000、より好ましくは2,000~50,000、更に好ましくは2,000~20,000であってよい。

[0192] ヒドロキシ基及び／又はアミノ基を e^1 個有する上記一般式(1-1)で表される多官能化合物と、上記一般式(11-1)で表される化合物とを反応させる際の上記一般式(11-1)で表される化合物の配合量は、上記一般式(1-1)で表される多官能化合物1モルに対し、 $(0.8 \sim 1.20) \times 2 / e^1$ モルが好ましく、 $(0.80 \sim 0.99) \times 2 / e^1$ モルがより好ましく、 $(0.85 \sim 0.95) \times 2 / e^1$ モルがさらに好ましい。又は、 $(1.01 \sim 1.20) \times 2 / e^1$ モルがより好ましく、 $(1.05 \sim 1.15) \times 2 / e^1$ がさらに好ましい。

[0193] 本実施形態のウレタン樹脂は、撥水性能及び環境の面から、乳化補助剤又は分散補助剤にて乳化又は分散して用いることが好ましい。本実施形態のウレタン樹脂を含む乳化液又は分散液は、例えば、次のようにして製造することができる。

[0194] 本実施形態のウレタン樹脂に、乳化補助剤又は分散補助剤として界面活性剤を加えて均一とし、そこに攪拌しながら徐々に水を添加していくことで乳化又は分散液を得ることができる。

[0195] 界面活性剤としては、従来公知の非イオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、及び両性界面活性剤から選ばれる1種以上を使用することができる。乳化補助剤等の含有量は、本実施形態のウレタン樹脂1

00質量部に対して、5～50質量部であることが好ましく、10～40質量部であることがより好ましく、20～30質量部であることが更に好ましい。乳化補助剤等の含有量が上記範囲であると、撥水性を維持しながら、ウレタン樹脂の乳化分散安定性を向上させることが容易となる。

[0196] 乳化又は分散の媒体としては、水が好ましく、必要に応じて水と有機溶剤とを混合してもよい。有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノールなどのアルコール類；酢酸エチルなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；ジエチルエーテルなどのエーテル類等；プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等のグリコール類が挙げられる。なお、水と有機溶剤とを混合する比率は特に限定されるものではない。また有機溶剤は、水分散液の作製途中あるいは作製後に減圧で留去しても構わないし、そのまま残しても構わない。

[0197] 得られたウレタン樹脂の水分散液は、ホモキサー（プライミクス（株）製）、ホモジナイザー（NIROSOAVI製、又はAPVGAULIN製）、ナノマイザー（吉田機械興業株式会社製）、アルチマイザー（株式会社スギノマシン製）、スターバースト（株式会社スギノマシン製）などの高圧乳化機又は超音波乳化機等で粒子を均一化することもできる。

[0198] 本実施形態に係る撥水剤組成物に含まれる（β）成分について以下に詳述する。

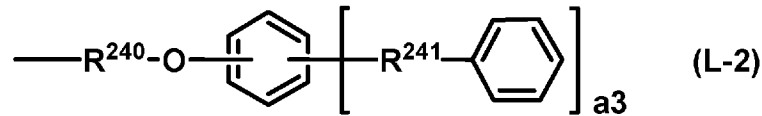
[0199] 上記一般式（L-1）において、各構造単位はブロックであっても、ランダムであっても、交互に配列していてもよい。

[0200] 本実施形態の（β）成分において、上記の炭素数1～4のアルコキシル基は、直鎖状であっても分岐状であってもよい。炭素数1～4のアルコキシル基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基及びブトキシ基等が挙げられる。工業的に製造し易く、入手が容易であるという点で、R²²⁰、R²²¹及びR²²²はそれぞれ独立に、水素原子又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。

[0201] 上記の芳香族環を有する炭素数8～40の炭化水素基としては、例えば、

炭素数 8～40 のアラルキル基、下記一般式 (L-2) 又は (L-3) で表される基等が挙げられる。

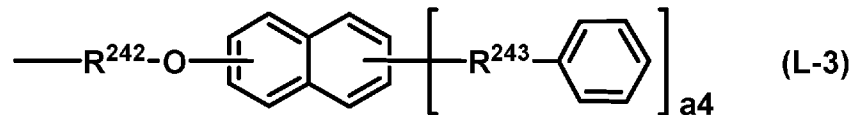
[0202] [化28]



[式 (L-2) 中、 R^{240} は、炭素数 2～6 のアルキレン基を表し、 R^{241} は、単結合又は炭素数 1～4 のアルキレン基を表し、 a_3 は 0～3 の整数を表す。 a_3 が 2 又は 3 の場合、複数存在する R^{241} は同一であっても異なってもよい。]

[0203] 上記のアルキレン基は、直鎖状であっても分岐状であってもよい。

[0204] [化29]



[式 (L-3) 中、 R^{242} は、炭素数 2～6 のアルキレン基を表し、 R^{243} は、単結合又は炭素数 1～4 のアルキレン基を表し、 a_4 は 0～3 の整数を表す。 a_4 が 2 又は 3 の場合、複数存在する R^{243} は同一であっても異なってもよい。]

[0205] 上記のアルキレン基は、直鎖状であっても分岐状であってもよい。

[0206] 上記の炭素数 8～40 のアラルキル基としては、例えば、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基及びナフチルエチル基等が挙げられる。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、フェニルエチル基及びフェニルプロピル基が好ましい。

[0207] 上記一般式 (L-2) で表される基において、工業的に製造しやすく、入手が容易であるという点で、 R^{240} は炭素数 2～4 のアルキレン基が好ましく、 a_3 は、0 又は 1 であることが好ましく、0 であることがより好ましい。

[0208] 上記一般式 (L-3) で表される基において、工業的に製造しやすく、入

手が容易であるという点で、 R^{242} は炭素数2～4のアルキレン基が好ましく、 a_4 は、0又は1であることが好ましく、0であることがより好ましい。

[0209] 上記の芳香族環を有する炭素数8～40の炭化水素基としては、工業的に製造しやすく、入手が容易であるという点で、上記炭素数8～40のアラルキル基、及び上記一般式(L-2)で表される基が好ましく、繊維基材への撥水性及び水浸み防止性の付与の観点から、上記炭素数8～40のアラルキル基がより好ましい。

[0210] 上記の炭素数3～22のアルキル基は、直鎖状であっても分岐状であってもよい。炭素数3～22のアルキル基としては、例えば、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、ミリスチル基、セチル基及びステアシル基等が挙げられる。炭素数3～22のアルキル基としては、繊維基材への撥水性及び水浸み防止性の付与の観点から、炭素数8～20のアルキル基が好ましく、炭素数12～18のアルキル基がより好ましい。

[0211] 本実施形態の(β)成分において、 R^{230} 、 R^{231} 、 R^{232} 、 R^{233} 、 R^{234} 及び R^{235} はそれぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基、炭素数1～4のアルコキシ基、芳香族環を有する炭素数8～40の炭化水素基、又は炭素数3～22のアルキル基である。工業的に製造しやすく、入手が容易であるという点で、 R^{230} 、 R^{231} 、 R^{232} 、 R^{233} 、 R^{234} 及び R^{235} はそれぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基又は炭素数1～4のアルコキシ基であることが好ましく、中でもメチル基であることがより好ましい。

[0212] 本実施形態の(β)成分において、 a_1 は0以上の整数である。工業的に製造しやすく、入手が容易であり、繊維基材への撥水性及び水浸み防止性の付与の観点から、 a_1 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。

[0213] 本実施形態の(β)成分において、($a_1 + a_2$)は10～200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、($a_1 + a_2$)は、20～100であることが好ましく、40～60であることがより好まし

い。(a 1 + a 2) が上記範囲内であると、シリコーン自体の製造や取り扱いが容易になる傾向にある。

[0214] 本実施形態の(β)成分は、従来公知の方法により合成することができる。本実施形態の(β)成分は、例えば、Si H基を有するシリコーンに、ビニル基を有する芳香族化合物及び/又はα-オレフィンとヒドロシリル化反応させることにより得ることができる。

[0215] 上記のSi H基を有するシリコーンとしては、例えば、重合度が10~200であるメチルヒドロジェンシリコーン、又は、ジメチルシロキサンとメチルヒドロジェンシロキサンの共重合体等が挙げられる。これらの中でも、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。

[0216] 上記のビニル基を有する芳香族化合物は、上記一般式(L-1)中のR^{2,2,3}において、芳香族環を有する炭素数8~40の炭化水素基の由来となる化合物である。ビニル基を有する芳香族化合物としては、例えば、スチレン、α-メチルスチレン、ビニルナフタレン、アリルフェニルエーテル、アリルナフチルエーテル、アリル-p-クミルフェニルエーテル、アリル-o-フェニルフェニルエーテル、アリルトリ(フェニルエチル)-フェニルエーテル及びアリルトリ(2-フェニルプロピル)フェニルエーテル等が挙げられる。

[0217] 上記のα-オレフィンとは、上記一般式(L-1)中のR^{2,2,3}において、炭素数3~22のアルキル基の由来となる化合物である。α-オレフィンとしては、例えばプロペン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン及び1-オクタデセン等炭素数3~22のα-オレフィンが挙げられる。

[0218] 上記の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、上記ビニル基を有する芳香族化合物及び上記α-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。

- [0219] ヒドロシリル化反応に用いられるS i H基を有するシリコーン、ビニル基を有する芳香族化合物及び α -オレフィンの使用量はそれぞれ、S i H基を有するシリコーンのS i H基当量、又は数平均分子量等に応じて適宜選択され得る。
- [0220] ヒドロシリル化反応に用いられる触媒としては、例えば、白金及び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。
- [0221] 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。
- [0222] また、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、キシレン及び酢酸ブチル等が挙げられる。
- [0223] 本実施形態に係る（ α ）成分と（ β ）成分との含有量比は、撥水性の観点から、質量比で、95：5~50：50であることが好ましく、90：10~60：40であることがより好ましく、80：20~70：30であることが更に好ましい。
- [0224] 本実施形態に係る撥水剤組成物に含まれる（ γ ）成分について以下に詳述する。
- [0225] 本実施形態に係る（ γ ）成分としては、特に制限されないが、例えば、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロプシユワックス、ポリエチレンワックス、動植物蠟及び鉱物蠟などが挙げられる。（ γ ）成分は、撥水性及び風合いの観点から、パラフィンワックスであることが好ましい。
- [0226] 本実施形態に係る（ γ ）成分を構成する化合物としては、特に制限されな

いが、例えば、ノルマルアルカン及びノルマルアルケン等が挙げられる。(γ)成分は、撥水性及び風合いの観点から、ノルマルアルカンであることが好ましい。

[0227] ノルマルアルカンとしては、例えば、トリコサン、テトラコサン、ペンタコサン、ヘキサコサン、ヘプタコサン、オクタコサン、ノナコサン、トリアコンタン、ヘントリアコンタン、ドトリアコンタン、トリトリアコンタン、テトラトリアコンタン、ペンタトリアコンタン及びヘキサトリアコンタン等が挙げられる。ノルマルアルカンは、撥水性及び風合いの観点から、トリアコンタン、ヘントリアコンタン及びドトリアコンタンであることが好ましい。

[0228] ノルマルアルケンとしては、例えば、1-エイコセン、1-ドコセン、1-トリコセン、1-テトラコセン、1-ペンタコセン、1-ヘキサコセン、1-ヘプタコセン、1-オクタコセン、ノナコセン、トリアコンテン、ヘントリアコンテン、ドトリアコンテン、トリトリアコンテン、テトラトリアコンテン、ペンタトリアコンテン及びヘキサトリアコンテン等が挙げられる。ノルマルアルケンは、撥水性及び風合いの観点から、トリアコンテン、ヘントリアコンテン及びドトリアコンテンであることが好ましい。

[0229] 本実施形態に係る(γ)成分の炭素数は、特に制限されないが、20~60であってよく、撥水性及び風合いの観点から、25~45であることが好ましい。

[0230] 本実施形態に係る(γ)成分の重量平均分子量は、特に制限されないが、300~850であってよく、撥水性及び風合いの観点から、300~700であることが好ましい。

[0231] 本実施形態に係る(γ)成分の融点は、特に制限されないが、例えば、40~90℃であってよく、撥水性及び風合いの観点から、55~85℃であることが好ましく、60~80℃であることがより好ましく、65~78℃であることが更に好ましく、70~78℃であることが特に好ましい。(γ)成分の融点は、JIS K 2235-1991に準拠して測定される値

を指す。

- [0232] 本実施形態に係る (γ) 成分の針入度は、特に制限されないが、例えば、30以下であってよく、撥水性の観点から、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。本実施形態に係る (γ) 成分の針入度は、特に制限されないが、例えば、0.1以上であってよく、1以上であってよい。 (γ) 成分の針入度は、JIS K 2235-1991と同じ方法で測定される値を指す。
- [0233] 本実施形態に係る (α) 成分と (γ) 成分との含有量比は、質量比で、90:10~40:60であることが好ましく、80:20~50:50であることがより好ましく、70:30~60:40であることが更に好ましい。 (α) 成分と (γ) 成分との含有量比が上記範囲であると、繊維基材の風合いを十分維持しつつ、優れた撥水性及び水浸み防止性を付与することができる。
- [0234] 本実施形態の (γ) 成分は、撥水性能及び環境の面から、乳化補助剤又は分散補助剤にて乳化又は分散して用いることが好ましい。本実施形態に係る (γ) 成分の水性分散体は、ワックス用乳化剤の存在下で (γ) 成分を水に分散させることによって製造できる。 (γ) 成分の水性分散体の製造は、 (γ) 成分、水、及びワックス用乳化剤を混合することによって行うことが好ましい。混合する際の温度は、特に制限されないが、例えば、60~90℃であってよい。混合する際の時間は、特に制限されないが、例えば、10秒~10時間であってよい。混合は、ホモキサーを用いることによって行うことが好ましい。
- [0235] 本実施形態に係る撥水剤組成物は、撥水性の観点から、架橋剤（以下、「 (δ) 」成分ともいう）を更に含んでいてもよい。 (δ) 成分について以下に詳述する。
- [0236] 本実施形態に係る (δ) 成分としては、特に制限されないが、例えば、メラミン樹脂、グリオキザール樹脂、及び、イソシアネート基又はブロックドイソシアネート基を1個以上有する化合物等が挙げられる。なお、 (δ) 成

分としてのイソシアネート基又はブロックイソシアネート基を1個以上有する化合物には、上記一般式(1-1)で表される多官能化合物由来の構造単位と上記一般式(1-1)で表されるイソシアネート化合物由来の構造単位とを有するウレタン樹脂は含まれない。(δ)成分は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0237] メラミン樹脂としては、メラミン骨格を有する化合物を用いることができ、例えば、トリメチロールメラミン、ヘキサメチロールメラミンなどのポリメチロールメラミン；ポリメチロールメラミンのメチロール基の一部又は全部が、炭素数1～6のアルキル基を有するアルコキシメチル基となったアルコキシメチルメラミン；ポリメチロールメラミンのメチロール基の一部又は全部が、炭素数2～6のアシル基を有するアシロキシメチル基となったアシロキシメチルメラミンなどが挙げられる。これらのメラミン樹脂は、単量体、あるいは2量体以上の多量体のいずれであってもよく、あるいはこれらの混合物を用いてもよい。さらに、メラミンの一部に尿素等を共縮合したものも使用できる。このようなメラミン樹脂としては、例えば、DIC株式会社製のベッカミンAPM、ベッカミンM-3、ベッカミンM-3(60)、ベッカミンMA-S、ベッカミンJ-101、及びベッカミンJ-101LF、ユニオン化学工業株式会社製のユニカレジン380K、三木理研工業株式会社製のリケンレジンMMシリーズなどが挙げられる。

[0238] グリオキザール樹脂としては、従来公知のものを使用することができる。グリオキザール樹脂としては、例えば、1,3-ジメチルグリオキザール尿素系樹脂、ジメチロールジヒドロキシエチレン尿素系樹脂、ジメチロールジヒドロキシプロピレン尿素系樹脂等が挙げられる。これらの樹脂の官能基は、他の官能基で置換されていてもよい。このようなグリオキザール樹脂としては、例えば、DIC株式会社製のベッカミンN-80、ベッカミンNS-11、ベッカミンLF-K、ベッカミンNS-19、ベッカミンLF-55Pコンク、ベッカミンNS-210L、ベッカミンNS-200、及びベッカミンNF-3、ユニオン化学工業株式会社製のユニレジンGS-20E、

三木理研工業株式会社製のリケンレジンRGシリーズ、及びリケンレジンMSシリーズなどが挙げられる。

[0239] (δ) 成分としてメラミン樹脂及びグリオキザール樹脂を用いる場合には、反応を促進させる観点から、本実施形態に係る撥水剤組成物は、触媒を更に含むことが好ましい。このような触媒としては、通常用いられる触媒であれば特に制限されず、例えば、ホウ弗化アンモニウム、ホウ弗化亜塩等のホウ弗化合物；塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム等の中性金属塩触媒；燐酸、塩酸、ホウ酸等の無機酸などが挙げられる。これら触媒には、必要に応じて、助触媒として、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、マレイン酸、乳酸等の有機酸などを併用することもできる。このような触媒としては、例えば、DIC株式会社製のキャタリストACX、キャタリスト376、キャタリストO、キャタリストM、キャタリストG(GT)、キャタリストX-110、キャタリストGT-3、及びキャタリストNFC-1、ユニオン化学工業株式会社製のユニカキャタリスト3-P、及びユニカキャタリストMC-109、三木理研工業株式会社製のリケンフィクサーRCシリーズ、リケンフィクサーMXシリーズ、及びリケンフィクサーRZ-5などが挙げられる。

[0240] イソシアネート基又はブロックドイソシアネート基を1個以上有する化合物としては、ブチルイソシアネート、フェニルイソシアネート、トリルイソシアネート、ナフタレンイソシアネートなどの単官能(モノ)イソシアネート化合物や、多官能イソシアネート化合物等を使用することができる。

[0241] 多官能イソシアネート化合物としては、分子内に2つ以上のイソシアネート基を有する化合物であれば特に限定されず、公知のポリイソシアネート化合物を用いることができる。多官能イソシアネート化合物としては、例えば、アルキレンジイソシアネート、アリールジイソシアネート及びシクロアルキルジイソシアネートなどのジイソシアネート化合物、これらのジイソシアネート化合物の二量体又は三量体などの変性ポリイソシアネート化合物等が挙げられる。アルキレンジイソシアネートの炭素数は、1~12であることが好ましい。

[0242] ジイソシアネート化合物としては、例えば、2, 4又は2, 6-トリレンジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、4, 4-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、テトラ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、デカメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、トリレン又はナフチレンジイソシアネート、4, 4'-メチレン-ビス(フェニルイソシアネート)、2, 4'-メチレン-ビス(フェニルイソシアネート)、3, 4'-メチレン-ビス(フェニルイソシアネート)、4, 4'-エチレン-ビス(フェニルイソシアネート)、 ω , ω' -ジイソシアネート-1, 3-ジメチルベンゼン、 ω , ω' -ジイソシアネート-1, 4-ジメチルシクロヘキサン、 ω , ω' -ジイソシアネート-1, 4-ジメチルベンゼン、 ω , ω' -ジイソシアネート-1, 3-ジメチルシクロヘキサン、1-メチル-2, 4-ジイソシアネートシクロヘキサン、4, 4'-メチレン-ビス(シクロヘキシルイソシアネート)、3-イソシアネート-メチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、酸-ジイソシアネート二量体、 ω , ω' -ジイソシアネートジエチルベンゼン、 ω , ω' -ジイソシアネートジメチルトルエン、 ω , ω' -ジイソシアネートジエチルトルエン、フマル酸ビス(2-イソシアネートエチル)エステル、1, 4-ビス(2-イソシアネート-プロプ-2-イル)ベンゼン、及び、1, 3-ビス(2-イソシアネート-プロプ-2-イル)ベンゼン等が挙げられる。

[0243] トリイソシアネート化合物としては、例えば、トリフェニルメタントリイソシアネート、ジメチルトリフェニルメタンテトライソシアネート、トリス(イソシアナートフェニル)-チオフォスファートなどが挙げられる。

[0244] ジイソシアネート化合物から誘導される変性ポリイソシアネート化合物としては、2つ以上のイソシアネート基を有するものであれば特に制限はなく、例えば、ビウレット構造、イソシアヌレート構造、ウレタン構造、ウレト

ジオン構造、アロファネート構造、三量体構造などを有するポリイソシアネート、トリメチロールプロパンの脂肪族イソシアネートのアダクト体などを挙げることができる。また、ポリメリックMDI（MDI＝ジフェニルメタンジイソシアネート）も多官能イソシアネート化合物として使用することができる。

[0245] 多官能イソシアネート化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0246] 多官能イソシアネート化合物が有するイソシアネート基は、そのままでよく、ブロック化剤によりブロックされたブロックドイソシアネート基であってもよい。ブロック化剤としては、3,5-ジメチルピラゾール、3-メチルピラゾール、3,5-ジメチル-4-ニトロピラゾール、3,5-ジメチル-4-ブロモピラゾール、ピラゾールなどのピラゾール類；フェノール、メチルフェノール、クロルフェノール、*i*so-ブチルフェノール、*tert*-ブチルフェノール、*i*so-アミルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール等のフェノール類； ϵ -カプロラクタム、 δ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタム等のラクタム類；マロン酸ジメチルエステル、マロン酸ジエチルエステル、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等の活性メチレン化合物類；ホルムアルドキシム、アセトアルドキシム、アセトンオキシム、メチルエチルケトンオキシム、シクロヘキサノンオキシム、アセトフェノンオキシム、ベンゾフェノンオキシム等のオキシム類；イミダゾール、2-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物類；重亜硫酸ソーダなどが挙げられる。これらの中でも、撥水性の観点から、ピラゾール類及びオキシム類が好ましい。

[0247] 多官能イソシアネート化合物としては、ポリイソシアネート構造に親水基を導入して界面活性効果を持たせることにより、ポリイソシアネートに水分散性を付与した水分散性イソシアネートを用いることもできる。また、反応を促進するため、有機錫、有機亜鉛等の公知の触媒を併用することもできる。

- [0248] 本実施形態に係る (α) 成分と (δ) 成分との含有量比は、質量比で、95 : 5 ~ 60 : 40 であることが好ましく、95 : 5 ~ 70 : 30 であることがより好ましく、90 : 10 ~ 80 : 20 であることが更に好ましい。(α) 成分と (δ) 成分との含有量比が上記範囲であると、繊維基材の風合いを十分維持しつつ、優れた撥水性及び水浸み防止性が付与され、しかも十分な剥離強度を有する繊維基材を得ることが容易となる。
- [0249] 本実施形態に係る撥水剤組成物は、必要に応じて添加剤等を含んでいてもよい。添加剤としては、他の撥水剤、界面活性剤、消泡剤、pH調整剤、抗菌剤、防黴剤、着色剤、酸化防止剤、消臭剤、各種有機溶剤、キレート剤、帯電防止剤、抗菌防臭剤、難燃剤、柔軟剤、防皺剤等が挙げられる。
- [0250] 界面活性剤としては、公知の非イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、両性界面活性剤を使用することができる。界面活性剤は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。
- [0251] 消泡剤としては、例えば、ヒマシ油、ゴマ油、アマニ油、動植物油などの油脂系消泡剤；ステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸などの脂肪酸系消泡剤；ステアリン酸イソアミル、こはく酸ジステアリル、エチレングリコールジステアレート、ステアリン酸ブチルなどの脂肪酸エステル系消泡剤；ポリオキシアルキレンモノヒドリックアルコールジ- ϵ -アミルフェノキシエタノール、3-ヘプタノール、2-エチルヘキサノールなどのアルコール系消泡剤；ジ- ϵ -アミルフェノキシエタノール3-ヘプチルセロソルブニルセロソルブ3-ヘプチルカルビトールなどのエーテル系消泡剤；トリブチルオスフェート、トリス(ブトキシエチル)フオスフェートなどのリン酸エステル系消泡剤；ジアミルアミンなどのアミン系消泡剤；ポリアルキレンアミド、アシレートポリアミンなどのアミド系消泡剤；ラウリル硫酸エステルナトリウムなどの硫酸エステル系消泡剤；鉱物油等が挙げられる。消泡剤は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。
- [0252] pH調整剤としては、乳酸、酢酸、プロピオン酸、マレイン酸、シュウ酸、ギ酸、クエン酸、リンゴ酸、スルホン酸、メタンスルホン酸、トルエンス

ルホン酸等の有機酸；塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホウ酸等の無機酸；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、アンモニア、アルカノールアミン、ピリジン、モルホリン等の塩基が挙げられる。pH調整剤は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0253] 有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール、ヘキシルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール等の炭素数1～8の脂肪族アルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール等のケトン類；酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル等のエステル類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジオキサン、メチルターシャリーブチルエーテル、ブチルカルビトール等のエーテル類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等のグリコール類；エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール等のグリコールエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のグリコールエステル類；ホルムアミド、アセトアミド、ベンズアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアニリド等のアミドが挙げられる。有機溶剤は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0254] 帯電防止剤としては、撥水性の性能を阻害しにくいものを使用するのがよい。帯電防止剤としては、例えば、高級アルコール硫酸エステル塩、硫酸化油、スルホン酸塩、第4級アンモニウム塩、イミダゾリン型4級塩などのカ

チオン系界面活性剤、ポリエチレングリコール型、多価アルコールエステル型などの非イオン系界面活性剤、イミダゾリン型4級塩、アラニン型、ベタイン型などの両性界面活性剤、高分子化合物タイプの制電性重合体、ポリアルキルアミンなどが挙げられる。帯電防止剤は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

- [0255] 本実施形態に係る撥水性繊維製品について説明する。
- [0256] 本実施形態に係る撥水性繊維製品は、繊維基材と、繊維基材に付着した上記本実施形態に係る撥水剤組成物と、を備える。
- [0257] 繊維基材は、繊維製品であってもよく、繊維製品を構成する繊維素材であってもよい。
- [0258] 繊維基材の素材としては、特に制限されないが、例えば、綿、麻、絹、羊毛などの天然繊維、レーヨン、アセテートなどの半合成繊維、ナイロン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリプロピレンなどの合成繊維及びこれらの複合繊維、混紡繊維などが挙げられる。
- [0259] 繊維基材の形態としては、特に制限されないが、例えば、繊維、糸、布、不織布、紙などのいずれの形態であってもよい。
- [0260] 本実施形態に係る撥水性繊維製品は、コーティング膜を更に備えていてもよい。コーティング膜は、例えば、本発明の撥水剤組成物に含まれるもの以外のウレタン樹脂、アクリル樹脂、及びポリエステル樹脂から選択される少なくとも1種の樹脂を含むものであってもよい。
- [0261] 本実施形態に係る撥水性繊維製品の製造方法について説明する。
- [0262] 本実施形態に係る撥水性繊維製品の製造方法は、繊維基材を上記本実施形態に係る撥水剤組成物が含まれる処理液を接触させる工程を備える。
- [0263] 繊維基材を上記処理液で処理する方法としては、例えば、浸漬、噴霧、塗布等の加工方法が挙げられる。また、撥水剤組成物が水を含有する場合は、繊維基材に付着させた後に水を除去するために乾燥させることが好ましい。
- [0264] 本実施形態の撥水性繊維製品は、所定の部分にコーティング加工を行うことができる。コーティング加工としては、スポーツ用途やアウトドア用途で

の透湿防水加工や防風加工等が挙げられる。加工方法としては、例えば、透湿防水加工の場合、本発明の撥水剤組成物に含まれるもの以外のウレタン樹脂やアクリル樹脂等と媒体とを含むコーティング液を、撥水処理された繊維製品の片面に塗布し、乾燥することにより加工することができる。

[0265] 撥水剤組成物の繊維基材への付着量は、要求される撥水性の度合いに応じて適宜調整可能であるが、繊維基材の風合いを十分維持しつつ、撥水性及び水浸み防止性を付与し、剥離強度も十分確保する観点から、繊維基材100gに対して、撥水剤組成物に含まれる(α)成分、(β)成分及び(γ)成分の合計の付着量が0.01~10gとなるように調整することが好ましく、0.05~5gとなるように調整することがより好ましい。

[0266] また、本実施形態の撥水剤組成物を繊維基材に付着させた後は、適宜熱処理することが好ましい。温度条件は特に制限はないが、本実施形態の撥水剤組成物を用いると、100~130℃の温和な条件により繊維基材に十分良好な撥水性を発現させることができる。温度条件は130℃以上(好ましくは200℃まで)の高温処理であってもよいが、かかる場合は、フッ素系撥水剤を用いた従来の場合よりも処理時間を短縮することが可能である。したがって、本実施形態の撥水性繊維製品の製造方法によれば、熱による繊維基材の変質が抑えられ、撥水処理時の繊維基材の風合いが柔軟となり、しかも温和な熱処理条件、すなわち低温キュア条件下で繊維基材に十分な水浸み防止性を付与できる。

[0267] 本実施形態の撥水剤組成物が(δ)成分を含む場合、架橋剤の反応を十分に進行させて撥水性、水浸み防止性をより効果的に付与する観点、及び剥離強度を効果的に向上させる観点から、(δ)成分が付着している繊維基材を110~180℃で1~5分間加熱することが好ましい。(δ)成分の繊維基材に対する付着量は、繊維基材の重量を基準として0.1~50質量%であることが好ましく、0.1~10質量%であることがさらに好ましい。

[0268] 本実施形態に係る撥水剤組成物に含まれる各成分は、複数の処理液に分けて含有させてもよい。例えば、(α)成分、(β)成分及び(γ)成分を含

む処理液と、(δ)成分を含む処理液とに分けることができる。

[0269] 本実施形態の製造方法によって得られる撥水性繊維製品は、屋外で長期間使用した場合であっても、十分な撥水性を発揮することができ、風合いにも優れ、また、上記撥水性繊維製品はフッ素系の化合物を使用していないことから、環境にやさしいものとすることができる。

[0270] 以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

実施例

[0271] 以下に、本発明を実施例によりさらに説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

[0272] <アクリル樹脂分散液の調整>

表1及び表2 {表中、数値は(g)を示す} に示される材料を用いて、以下に示す手順により重合して、アクリル樹脂分散液を得た。

[0273] (合成例1)

0.5 Lオートクレーブにアクリル酸ステアリル15 g、メタクリル酸ステアリル5 g、Surfynol 465 (日信化学株式会社製、HLB=13) 0.5 g、Surfynol 440 (日信化学株式会社製、HLB=8) 1 g、ノイゲンXL-40 (第一工業製薬株式会社製、ポリオキシアルキレン分岐デシルエーテル、HLB=10.5) 0.5 g、ステアリルトリメチルアンモニウム硫酸塩1 g、トリプロピレングリコール15 g及び水54.9 gを入れ、45℃にて混合攪拌し混合液とした。この混合液に超音波を照射して全単量体を乳化分散させた。次いで、アゾビス(イソブチルアミジン)二塩酸塩0.15 gを混合液に添加し、窒素雰囲気下でオートクレーブの内圧が0.3 MPaを保つように塩化ビニル7 gを継続的に圧入しながら、温度を61℃に保ち6時間反応させ、アクリル樹脂を27質量%含むアクリル樹脂分散液を得た。

[0274] (合成例2~13)

表1及び表2に示される材料を用いたこと以外は、合成例1と同様にして

アクリル樹脂分散液を得た。

<ウレタン樹脂分散液の調整>

[0275] (合成例14)

1000 mL フラスコにジトリメチロールプロパン206.74 g、ステアリン酸469.87 g、p-トルエンスルホン酸3.4 gを入れた。次いで、窒素雰囲気下で140℃まで昇温し、その後昇温速度約0.4℃/分、窒素気流下140~190℃で5時間脱水反応を行なった。窒素流量は、毎分5 mLである。反応終了後、合成物の酸価を測定した。酸価は2.0 mg KOH/gであった。

[0276] 次に、300 mL フラスコに上記の反応物を101.12 gとり、ヘキサメチレンジイソシアネート23.78 g、メチルエチルケトン25 g、ビスマス系触媒（ネオスタンU-600：日東化成株式会社製）0.125 gを入れ、80℃で7時間反応を行なった。反応は、NCO%が0.64%になるまで行った。反応後40℃まで降温し、次いで、3,5-ジメチルピラゾール2.36 gを入れて40℃にて1時間反応を行い、ウレタン樹脂を83質量%含むウレタン樹脂分散液を得た。ゲル浸透クロマトグラフィー（HLC-8320GPC（TOSOH CORPORATION））を用いて、得られたウレタン樹脂の重量平均分子量を測定すると、重量平均分子量は、11700であった。

[0277] 得られたウレタン樹脂分散液に含まれるウレタン樹脂は、上記一般式（I-1）においてR³¹がジトリメチロールプロパンから4つのヒドロキシ基を除いた残基、dが2、eが2、W¹がエステル基、R³²がヘプタデシル基、V¹がヒドロキシ基である多官能化合物と、上記一般式（II-1）においてR³³がヘキシレン基、fが2であるイソシアネート化合物とを、反応させ、その後、反応せずに残っているイソシアネート基を、3,5-ジメチルピラゾールでブロックし、得られた化合物である。

[0278] 500 mL ステンレス容器に、上記で得られたウレタン樹脂（単離物）40 g、メチルエチルケトン50 g、デカグリン1-L（非イオン界面活性剤

、第一工業製薬製) 5 g、デカグリン1-SV (非イオン界面活性剤、第一工業製薬製) 5 g 及びアーカードT-28 (カチオン界面活性剤、ライオンスペシャリティケミカルズ製) 5 g を入れ、50℃に加熱して溶解させた。次いで80℃の熱水295 g を加え、超音波乳化機US-600E (株式会社日本精機製作所製) を使用して80℃を維持しながら20分間乳化した。その後冷却し、ウレタン樹脂を10質量%含む分散液を得た。

[0279] (合成例15)

1000 ml フラスコにトリメチロールプロパン255.88 g、ステアリン酸542.51 g、p-トルエンスルホン酸1.6 g を入れた。次いで、窒素雰囲気下で140℃まで昇温し、その後昇温速度約0.4℃/分で窒素気流下140~190℃で5時間脱水反応を行なった。窒素流量は、毎分5 ml である。反応終了後、合成物の酸価を測定した。酸価は2.0 mg KOH/g であった。

[0280] 次に、300 ml フラスコに上記の反応物を87.83 g とり、ヘキサメチレンジイソシアネート37.11 g、メチルエチルケトン25 g、ビスマス系触媒0.125 g を入れ、80℃で7時間反応を行なった。反応はNCO%が0.69%になるまで行った。反応後40℃まで降温し、次いで、3,5-ジメチルピラゾール2.37 g を入れて40℃にて1時間反応を行い、ウレタン樹脂を83質量%含むウレタン樹脂分散液を得た。ゲル浸透クロマトグラフィーを用いて、得られたウレタン樹脂の重量平均分子量を測定すると、重量平均分子量は、17500であった。

[0281] 得られたウレタン樹脂分散液に含まれるウレタン樹脂は、上記一般式 (I-1) においてR³¹がトリメチロールプロパンから3つのヒドロキシ基を除いた残基、dが1、eが2、W¹がエステル基、R³²がヘプタデシル基、V¹がヒドロキシ基である多官能化合物と、上記一般式 (II-1) においてR³³がヘキシレン基、fが2であるイソシアネート化合物とを、反応させ、その後、反応せずに残っているイソシアネート基を、3,5-ジメチルピラゾールでブロックし、得られた化合物である。

[0282] 500 mL ステンレス容器に、上記で得られたウレタン樹脂（単離物）40 g、メチルエチルケトン50 g、デカグリン1-L（非イオン界面活性剤、第一工業製薬製）5 g、デカグリン1-SV（非イオン界面活性剤、第一工業製薬製）5 g 及びアーカードT-28（カチオン界面活性剤、ライオンスペシャリティケミカルズ製）5 g を入れ、50℃に加熱して溶解させた。次いで80℃の熱水295 g を加え、超音波乳化機US-600E（株式会社日本精機製作所製）を使用して80℃を維持しながら20分間乳化した。その後冷却し、ウレタン樹脂を10質量%含む分散液を得た。

[0283] <オルガノ変性シリコン乳化物の調整>

（合成例16）

攪拌機、温度計、還流冷却機、窒素ガス導入管及び滴下ロートを備えた反応容器に、SiH基当量が63.2 g/mol であり、重合度が50であるメチルヒドロジェンシリコン63.2 g を入れ、窒素を流し、温度が65℃になるまで加熱しながら均一となるまで混合した。ヒドロシリル化触媒として、塩化白金（IV）のエチレングリコールモノブチルエーテル・トルエン混合溶液を、系内の反応物に対し白金濃度が5 ppm となるように添加した。反応物の温度が120℃となったところで、1モルの1-ドデセン168.3 g を滴下し、120℃で6時間反応させた。付加反応完了の確認は、得られたオルガノ変性シリコンのFT-IR分析を行い、メチルヒドロジェンシリコンのSiH基由来の吸収スペクトルが消失したことを確認することで行った。こうして、上記一般式（L-1）におけるa₁が0、a₂が50、R²²²がメチル基、R²²³がドデシル基、R²³⁰、R²³¹、R²³²、R²³³、R²³⁴及びR²³⁵がメチル基であるオルガノ変性シリコンが得られた。さらに得られたオルガノ変性シリコン20質量部に炭素数12~14の分岐高級アルコールのエチレンオキサイド9モル付加物3質量部を添加し、混合した。次いで、水77質量部を少量ずつ混合しながら添加し、水に乳化せしめて、オルガノ変性シリコンを20質量%含むオルガノ変性シリコン乳化物を得た。

[0284] (合成例 17)

1モルの1-ドデセン168、3gの代わりに、1モルの1-ヘキセン84、2gを用いたこと以外は合成例16と同様にしてオルガノ変性シリコーン及びオルガノ変性シリコーン乳化物を得た。なお、オルガノ変性シリコーンは、上記一般式(L-1)における a_1 が0、 a_2 が50、 R^{222} がメチル基、 R^{223} がヘキシル基、 R^{230} 、 R^{231} 、 R^{232} 、 R^{233} 、 R^{234} 及び R^{235} がメチル基であるオルガノ変性シリコーンが得られた。

[0285] (合成例 18)

1モルの1-ドデセン168、3gの代わりに、1モルの1-オクタデセン252、5gを用いたこと以外は合成例16と同様にしてオルガノ変性シリコーン及びオルガノ変性シリコーン乳化物を得た。なお、オルガノ変性シリコーンは、上記一般式(L-1)の a_1 が0、 a_2 が50、 R^{222} がメチル基、 R^{223} がオクタデシル基、 R^{230} 、 R^{231} 、 R^{232} 、 R^{233} 、 R^{234} 及び R^{235} がメチル基であるオルガノ変性シリコーンが得られた。

[0286] (合成例 19)

1モルの1-ドデセン168、3gの代わりに、0.5モルの1-ドデセン84、2g、及び、0.5モルの1-オクタデセン126、2gを用いたこと以外は合成例16と同様にしてオルガノ変性シリコーン及びオルガノ変性シリコーン乳化物を得た。なお、オルガノ変性シリコーンは、上記一般式(L-1)の a_1 が0、 a_2 が50、 R^{222} がメチル基、 R^{223} がドデシル基又はオクタデシル基、 R^{230} 、 R^{231} 、 R^{232} 、 R^{233} 、 R^{234} 及び R^{235} がメチル基であるオルガノ変性シリコーンが得られた。

[0287] (合成例 20)

メチルヒドロジェンシリコーン63、2gの代わりに、ジメチルシロキサンとメチルヒドロジェンシロキサンの共重合体140、5gを用いたこと、及び、1モルの1-ドデセン168、3gの代わりに、1モルの1-オクタデセン252、5gを用いたこと以外は合成例17と同様にしてオルガノ変性シリコーン及びオルガノ変性シリコーン乳化物を得た。ジメチルシ

ロキサンとメチルヒドロジェンシロキサンとの共重合体のSiH基当量は140.5g/mol、重合度は50であった。なお、オルガノ変性シリコーンは、上記一般式(L-1)のa1が25、a2が25、R²²⁰及びR²²¹がメチル基、R²²²がメチル基、R²²³がオクタデシル基、R²³⁰、R²³¹、R²³²、R²³³、R²³⁴及びR²³⁵がメチル基であるオルガノ変性シリコーンが得られた。

[0288] <ワックス乳化物の製造例>

(製造例1)

高圧反応容器にパラフィンワックス {融点69℃、針入度12(25℃)} 150g、純水350g、ポリオキシエチレンステアリルエーテル(HLB=10.7) 8.5g、ポリオキシアルキレン分岐デシルエーテル(HLB=14.7) 6.5gを入れて密封した。次いで、容器内を攪拌しながら110~120℃まで昇温した。その後、容器内を高圧に保ちながら30分間高圧乳化し、パラフィンワックスの水性分散体を得た。更に純水でワックス分を30質量%に調整し、ワックス乳化物を得た。

[0289] (製造例2)

パラフィンワックス {融点69℃、針入度12(25℃)} 150gに代えて、パラフィンワックス {融点77℃、針入度4(25℃)} 150gを用いたこと以外は、製造例1と同様にしてパラフィンワックスの水性分散体及びワックス乳化物を得た。

[0290] (製造例3)

パラフィンワックス {融点69℃、針入度12(25℃)} に代えて、パラフィンワックス {融点50℃、針入度22(25℃)} 150gを用いたこと以外は、製造例1と同様にしてパラフィンワックスの水性分散体及びワックス乳化物を得た。

[0291] <試験液の調製>

(実施例1)

合成例1で得たアクリル樹脂分散液、合成例18で得たオルガノ変性シリ

コーン乳化物、製造例2で得たワックス乳化物、媒体としてブチルジグリコール及び帯電防止剤としてナイスポールFE-26（日華化学（株）社製）を、表3に示される組成（質量部）となるように混合し、試験液を得た。なお、実施例1の試験液におけるアクリル樹脂、オルガノ変性シリコン及びワックスの配合量はそれぞれ、 $20\text{質量部} \times 27\text{質量}\% = 5.4\text{質量部}$ 、 $10\text{質量部} \times 20\text{質量}\% = 2\text{質量部}$ 、及び $10\text{質量部} \times 30\text{質量}\% = 3\text{質量部}$ で算出される。

[0292] 表3～表6に示される材料の詳細を以下に示す。

- ・IE-7045（商品名、東レダウ・コーニング（株）製、ジメチルシリコン）
- ・ナイスポールFE-26（商品名、日華化学（株）製）

[0293]（実施例2～23及び比較例1～8）

表3～表6に示される材料を用いたこと以外は、実施例1と同様にして試験液を得た。

[0294] 1. 撥水性繊維製品のスプレー法による初期撥水性評価

JIS L 1092（2009）のスプレー法と同様の方法でシャワー水温を 20°C として試験をした。本試験においては、実施例及び比較例の組成で調製した試験液を、アクリル樹脂、その他アクリル樹脂、ウレタン樹脂、オルガノ変性シリコン、ジメチルシリコン、ワックス及びその他ワックスの総含有量が1質量%となるように水で希釈し、処理液を得た。次いで、染色を行ったポリエステル100%布又はナイロン100%布を得られた処理液に浸漬処理（ピックアップ率60質量%）した。次いで、浸漬処理を行った布を 130°C で2分間乾燥し、更に 170°C で1分間熱処理して、撥水性繊維製品を得た。撥水性繊維製品の撥水性を評価した。結果は目視にて下記の等級で評価した。評価結果を表3～表6に示す。

撥水性：状態

5：表面に付着湿潤のないもの

4：表面にわずかに付着湿潤を示すもの

3：表面に部分的湿潤を示すもの

2：表面に湿潤を示すもの

1：表面全体に湿潤を示すもの

0：表裏両面が完全に湿潤を示すもの

[0295] ⅠⅠ．撥水性繊維製品のスプレー法による耐久撥水性評価

実施例及び比較例の組成で調製した試験液に、架橋剤としてNKアシストNY-30（日華化学（株）製）を3g/Lとなるように加えた。次いで、アクリル樹脂、その他アクリル樹脂、ウレタン樹脂、オルガノ変性シリコーン、ジメチルシリコーン、ワックス、その他ワックス及び架橋剤の総含有量が1質量%となるように試験液を水で希釈し、処理液を調整した。染色を行ったポリエステル100%布又はナイロン100%布に対して処理液を用いて浸漬処理（ピックアップ率60質量%）した。次いで、浸漬処理をした布を130℃で2分間乾燥し、更に170℃で1分間熱処理して、撥水性繊維製品を得た。得られた撥水性繊維製品を、JIS L 0217（1995）の103法による洗濯を10回（L-10）行い、風乾後の撥水性を前述の撥水性評価方法と同様に評価した。評価結果を表3～表6に示す。

[0296] ⅠⅠⅠ．撥水性繊維製品に対する接触角の測定

ⅠⅠ．撥水性繊維製品の耐久撥水性評価と同様にして撥水性繊維製品を得た。得られた撥水性繊維製品にイオン交換水20μlを滴下し、形成される水滴の接触角を測定した。接触角の測定にはKRUS製自動接触角計DSA25を用いた。評価結果を表3～表6に示す。

[0297] ⅠⅤ．撥水性繊維製品の水浸み防止性評価

ⅠⅠ．撥水性繊維製品の耐久撥水性評価と同様にして撥水性繊維製品を得た。得られた撥水性繊維製品を、水平で平坦な場所に置き、200μlの水 droplet を3滴ずつ撥水性繊維製品上に滴下し室温にて放置した。10分、30分、60分、120分後に撥水性繊維製品上に接触角が90°以上の水滴状態で残っている液滴数を評価結果とした。評価結果を表3～表6に示す。

[0298] Ⅴ．撥水性繊維製品の風合い評価

11に記載のポリエステル100%の撥水性繊維製品について、ハンドリングにて下記に示す5段階で評価した。評価基準は、比較例1における撥水性繊維製品の風合いが2、比較例2における撥水性繊維製品の風合いが5となるように定めた。評価結果を表3～表6に示す。

1：硬い ～ 5：柔らかい

[0299] V1. 撥水性繊維製品に対する剥離強度評価

JIS K 6404-5 (1999) に準拠して試験を行った。まず、実施例及び比較例の組成で調製した試験液に、架橋剤としてNKアシストNY-30 (日華化学(株)製) を3g/Lとなるように加えた。次いで、アクリル樹脂、その他アクリル樹脂、ウレタン樹脂、オルガノ変性シリコーン、ジメチルシリコーン、ワックス、その他ワックス及び架橋剤の総含有量が3質量%となるように試験液を水で希釈し、処理液を調整した。次いで、染色を行ったナイロン100%布に対して得られた処理液を用いて浸漬処理(ピックアップ率60質量%)した。次いで浸漬処理をした布を130℃で2分間乾燥し、更に160℃で30秒熱処理し、基布を得た。その得られた基布に、熱圧着装置を用いて、シームテープ(サン化成株式会社製「MELCOテープ」)を150℃で1分間熱接着させ、基布とシームテープとの層間の剥離強度をオートグラフ(AG-IS、島津製作所(株)製)にて測定した。掴み具の移動速度を100mm/minで引っ張り、応力の平均値を剥離強度[N/inch]とした。結果を表3～表6に示す。

[0300]

[0301] [表2]

材料		合成例8	合成例9	合成例10	合成例11	合成例12	合成例13
単量体 (A)	アクリル酸ステアリル	19	10	15	15	15	0
	アクリル酸ラウリル	0	0	0	0	0	0
	アクリル酸ベヘニル	0	0	0	0	0	0
	メタクリル酸イソボルニル	0	0	0	0	0	0
	メタクリル酸ステアリル	5	4	5	5	5	0
単量体 (C)	アクリル酸ブチル	0	0	0	0	0	20
単量体 (D)	スチレン	0	0	0	0	0	0
単量体 (E)	塩化ビニル	3	13	0	7	7	7
	塩化ビニリデン	0	0	7	0	0	0
乳化補助剤	Surfynol 465 (日信化学工業(株)製)	0.5	0.5	0.5	0	0.5	0.5
	Surfynol 440 (日信化学工業(株)製)	1	1	1	0	1	1
	ノイゲンXL-100 (第一工業製薬(株)製)	0	0	0	0.5	0	0
	ノイゲンXL-60 (第一工業製薬(株)製)	0	0	0	1	0	0
	ノイゲンXL-40 (第一工業製薬(株)製)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	ステアリルトリメチル アンモニウム硫酸塩	1	1	1	1	1	1
	トリプロペングリコール	15	15	15	15	0	15
	ジエチレングリコール モノブチルエーテル	0	0	0	0	15	0
	水	54.9	54.9	54.9	54.9	54.9	54.9
	アゾビス(イソブチルアルミジン) 二塩酸塩	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
開始剤	合計	100	100	100	100	100	100

[0302] [表3]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
アクリル樹脂分散液	合成例1	20	0	0	0	0	0	0	0
	合成例2	0	20	0	0	0	0	0	0
	合成例3	0	0	20	0	0	0	0	0
	合成例4	0	0	0	20	0	0	0	0
	合成例5	0	0	0	0	20	0	0	0
	合成例6	0	0	0	0	0	20	0	0
	合成例7	0	0	0	0	0	0	20	0
	合成例8	0	0	0	0	0	0	0	20
シリコン系化合物乳化物	(α)成分	10	10	10	10	10	10	10	10
	(β)成分								
フックス乳化物	製造例2	10	10	10	10	10	10	10	10
	ブチルジグリコール	10	10	10	10	10	10	10	10
帯電防止剤	ナイスボールFE-26	5	5	5	5	5	5	5	5
	ポリ エステル ナイロン	5	4	5	5	5	5	5	5
初期撥水性	洗濯無	5	4	5	5	5	5	5	5
	洗濯無	5	4	5	5	5	5	5	5
耐久撥水性	洗濯10回後	3-4	2	3	2-3	3	3	2-3	3
	洗濯10回後	3	1-2	2-3	2	3	2-3	2	3
接触角(°)	ポリエステル	135.6	125.8	131.9	128.9	133.2	130.1	128.5	133.2
	ナイロン	131.1	115.6	128.4	126.4	129.2	127.4	123.5	130.4
剥離強度(N/inch)	ナイロン	16.5	13.8	15.6	16.5	16.2	16.8	9.5	12.5
	ポリエステル	3	3.5	2.5	2	2.5	2.5	4	3.5
水浸み防止性	10分後	3	3	3	3	3	3	3	3
	30分後	3	3	3	3	3	3	3	3
	60分後	3	2	3	2	3	2	2	3
	120分後	3	1	2	1	2	1	1	2

[0304] [表5]

アクリル樹脂分散液	実施例17		実施例18		実施例19		実施例20		実施例21		実施例22		実施例23		比較例1	
	(α)成分	合成例1	20	10	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	40
シリコン系化合物乳化物	合成例16	0	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	合成例17	0	0	0	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	合成例18	15	0	0	0	0	0	0	0	0	10	0	10	0	0	0
	合成例19	0	0	0	0	0	0	10	0	0	0	0	0	0	0	0
	合成例20	0	0	0	0	0	0	0	0	10	0	0	0	0	0	0
ワックス乳化物	製造例1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	0	0	0	0	0
	製造例2	15	10	10	10	10	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0
	製造例3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	0	0
媒体	ブチルジグリコール	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
帯電防止剤	ナイスボールFE-26	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
初期撥水性	ポリエステル	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	3-4
	ナイロン	4-5	5	5	4-5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	3
耐久撥水性	ポリエステル	3	3-4	3	3	3	3	3	3	3-4	3-4	3-4	3	3	1-2	1-2
	ナイロン	2	3	3	2	2	3	3	3	3-4	3	3	3	3	1	1
接触角(°)	ポリエステル	124.1	130.5	125.6	136.7	140.7	133.2	131.5	110.4	133.2	130.2	129.8	100.8	100.8	100.8	100.8
	ナイロン	128.2	127.4	121.1	132.1	134.0	130.2	129.8	100.8	130.2	130.2	129.8	100.8	100.8	100.8	100.8
剥離強度(N/inch)	ナイロン	13.4	16.1	15.4	14.9	16.8	14.8	13.5	5.6	14.8	14.8	13.5	5.6	5.6	5.6	5.6
	ポリエステル	4	3	3	3	3	3.5	4	2	3.5	3.5	4	2	2	2	2
水浸み防止性	10分後	3	3	3	3	3	3	3	2	3	3	3	2	2	2	2
	30分後	3	2	2	3	3	3	3	1	3	3	3	0	0	0	0
	60分後	2	2	1	3	3	3	3	0	3	3	3	0	0	0	0
	120分後	1	1	0	2	3	2	2	0	3	2	2	0	0	0	0

[0305] [表6]

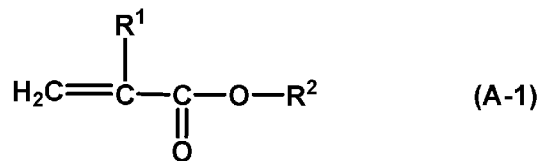
アクリル樹脂 分散液	比較例1		比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
	(α)成分	合成例1							
シリコン系 化合物 乳化物	その他	合成例13	0	0	20	20	0	0	20
	(β)成分	合成例18	40	0	0	0	0	20	0
ワックス乳化物	その他	IE-7045	0	0	0	0	0	0	6
		製造例1	0	40	0	20	0	0	0
媒体		製造例2	0	0	0	0	20	10	10
		ブチルジグリコール	10	10	10	10	10	10	10
帯電防止剤		ナイスポールFE-26	5	5	5	5	5	5	5
	初期 撥水性	ポリ エステル ナイロン	1	3	5	4	2	3	4
ポリ エステル ナイロン		1	2	5	4	2	2	3-4	
剥離強度 (N/inch)	ポリ エステル ナイロン	洗濯10回後	1	1	3	2	1	1	1-2
	ナイロン	洗濯10回後	1	1	2-3	1	1	1	
風合い	ポリエステル	80.5	92.4	120.3	115.3	83.4	95.3	95.3	
	ナイロン	73.3	75.5	110.5	102.4	74.3	78.4	95.3	
水浸み 防止性	ポリエステル	3.4	4.3	16.1	5.6	5.8	12.3	1.9	
	ポリ エステル	5	5	2	3	3	4	5	
接触角(°)	ポリエステル	0	0	3	3	0	2	2	
	ナイロン	0	0	1	1	0	0	0	
風合い	ポリエステル	0	0	0	0	0	0	0	
	ナイロン	0	0	0	0	0	0	0	
剥離強度 (N/inch)	ポリエステル	10分後	0	0	0	0	0	0	
	ナイロン	30分後	0	0	0	0	0	0	
風合い	ポリエステル	60分後	0	0	0	0	0	0	
	ナイロン	120分後	0	0	0	0	0	0	

請求の範囲

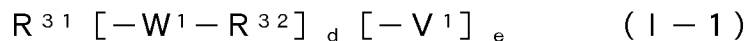
[請求項1] 下記一般式 (A-1) で表される (メタ) アクリル酸エステル単量体 (A) に由来する構成単位を有するアクリル樹脂及び／又は下記一般式 (I-1) で表される多官能化合物由来の構造単位と下記一般式 (II-1) で表されるイソシアネート化合物由来の構造単位とを有するウレタン樹脂と、

下記一般式 (L-1) で表されるオルガノ変性シリコンと、ワックスと、を含有する繊維用撥水剤組成物。

[化1]



[式 (A-1) 中、R¹は水素又はメチル基を表し、R²は置換基を有していてもよい炭素数12以上の1価の炭化水素基を表す。]

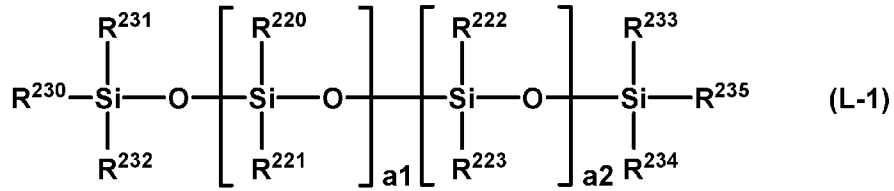


[式 (I-1) 中、dは1以上の整数を表し、eは2以上の整数を表し、(d+e)は3~6であり、R³¹は(d+e)価の有機基を表し、W¹はエステル基、アミド基、ウレタン基又はウレア基である2価の基を表し、R³²は炭素数8~24の直鎖又は分岐の1価の炭化水素基を表し、V¹はヒドロキシ基、アミノ基又はカルボキシ基を表す。ただし、e個のV¹のうち2つ以上がヒドロキシ基及び／又はアミノ基である。]



[式 (II-1) 中、R³³はf価の有機基を表し、fは2~7の整数を表す。]

[化2]



[式(L-1)中、 R^{220} 、 R^{221} 及び R^{222} はそれぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基又は炭素数1～4のアルコキシ基を表し、 R^{223} は、芳香族環を有する炭素数8～40の炭化水素基、又は炭素数3～22のアルキル基を表し、 R^{230} 、 R^{231} 、 R^{232} 、 R^{233} 、 R^{234} 及び R^{235} はそれぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基、炭素数1～4のアルコキシ基、芳香族環を有する炭素数8～40の炭化水素基、又は炭素数3～22のアルキル基を表し、 $a1$ は0以上の整数を表し、 $a2$ は1以上の整数を表し、 $(a1 + a2)$ は10～200であり、 $a1$ が2以上の場合、複数存在する R^{220} 及び R^{221} はそれぞれ同一であっても異なってもよく、 $a2$ が2以上の場合、複数存在する R^{222} 及び R^{223} はそれぞれ同一であっても異なってもよい。]

[請求項2] 前記アクリル樹脂が、塩化ビニル及び塩化ビニリデンのうち少なくとも1種の単量体(E)に由来する構成単位を更に有する、請求項1に記載の繊維用撥水剤組成物。

[請求項3] 架橋剤を更に含有する、請求項1又は2に記載の繊維用撥水剤組成物。

[請求項4] 繊維基材と、前記繊維基材に付着した請求項1～3のいずれか一項に記載の繊維用撥水剤組成物と、を備える、撥水性繊維製品。

[請求項5] 繊維基材に、請求項1～3のいずれか一項に記載の繊維用撥水剤組成物が含まれる処理液を接触させる工程を備える、撥水性繊維製品の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/033580

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. D06M15/263 (2006.01) i, C09K3/18 (2006.01) i, D06M13/02 (2006.01) i,
D06M15/564 (2006.01) i, D06M15/643 (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, C09K3/18, D06M13/02, D06M15/564, D06M15/643

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2017-155095 A (NICCA CHEMICAL CO., LTD.) 07 September 2017, claims 1-10, paragraph [0125] & WO 2017/150176 A1 & TW 201803964 A & CN 108603096 A & KR 10-2018-0113192 A	1-5
Y	JP 2017-222827 A (NICCA CHEMICAL CO., LTD.) 21 December 2017, claims 1-10, paragraph [0184] (Family: none)	1-5
Y	JP 2017-521518 A (ARCHROMA IP GMBH) 03 August 2017, claims 1-15, paragraph [0001] & US 2017/0204558 A1 (claims, paragraph [0001]) & WO 2016/000830 A1 & EP 3164427 A1 & DE 15736193 T & KR 10-2017-0026579 A & CN 106661303 A	1-5

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 11 November 2019 (11.11.2019)	Date of mailing of the international search report 19 November 2019 (19.11.2019)
--	---

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/033580

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2019-108641 A (NICCA CHEMICAL CO., LTD.) 04 July 2019, claim 1, paragraph [0175] (Family: none)	1-5

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. D06M15/263(2006.01)i, C09K3/18(2006.01)i, D06M13/02(2006.01)i, D06M15/564(2006.01)i, D06M15/643(2006.01)i</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））</p> <p>Int.Cl. D06M15/263, C09K3/18, D06M13/02, D06M15/564, D06M15/643</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>1971-2019年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2019年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2019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	1971-2019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				
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														
<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> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2017-155095 A（日華化学株式会社）2017.09.07, 請求項 1-10, [0125] & WO 2017/150176 A1 & TW 201803964 A & CN 108603096 A & KR 10-2018-0113192 A</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2017-222827 A（日華化学株式会社）2017.12.21, 請求項 1-10, [0184]（ファミリーなし）</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2017-521518 A（アルフローマ アイピー ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング）2017.08.03, 請求項 1-15,</td> <td>1-5</td> </tr> </tbody> </table>				引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	Y	JP 2017-155095 A（日華化学株式会社）2017.09.07, 請求項 1-10, [0125] & WO 2017/150176 A1 & TW 201803964 A & CN 108603096 A & KR 10-2018-0113192 A	1-5	Y	JP 2017-222827 A（日華化学株式会社）2017.12.21, 請求項 1-10, [0184]（ファミリーなし）	1-5	Y	JP 2017-521518 A（アルフローマ アイピー ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング）2017.08.03, 請求項 1-15,	1-5
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号													
Y	JP 2017-155095 A（日華化学株式会社）2017.09.07, 請求項 1-10, [0125] & WO 2017/150176 A1 & TW 201803964 A & CN 108603096 A & KR 10-2018-0113192 A	1-5													
Y	JP 2017-222827 A（日華化学株式会社）2017.12.21, 請求項 1-10, [0184]（ファミリーなし）	1-5													
Y	JP 2017-521518 A（アルフローマ アイピー ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング）2017.08.03, 請求項 1-15,	1-5													
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p>		<p><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>													
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</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</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>													
<p>国際調査を完了した日</p> <p>11.11.2019</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p>19.11.2019</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁（ISA/J P）</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p>川口 裕美子</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3474</p>													

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
P, A	[0001] & US 2017/0204558 A1 (claims, [0001]) & WO 2016/000830 A1 & EP 3164427 A1 & DE 15736193 T & KR 10-2017-0026579 A & CN 106661303 A JP 2019-108641 A (日華化学株式会社) 2019.07.04, 請求項 1, [0175] (ファミリーなし)	1-5