



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I846231 B

(45) 公告日：中華民國 113 (2024) 年 06 月 21 日

(21) 申請案號：111149662

(22) 申請日：中華民國 111 (2022) 年 12 月 23 日

(51) Int. Cl. : C09K3/18 (2006.01)

D06M15/248 (2006.01)

D06M15/263 (2006.01)

D06M15/277 (2006.01)

D06M15/285 (2006.01)

D06M15/643 (2006.01)

(30) 優先權：2021/12/28 日本

2021-215090

(71) 申請人：日商日華化學股份有限公司 (日本) NICCA CHEMICAL CO., LTD. (JP)

日本

(72) 發明人：前田高輔 MAEDA, KOUSUKE (JP)；米元篤史 YONEMOTO, ATSUSHI (JP)

(74) 代理人：黃瑞賢

(56) 參考文獻：

TW 202018058A

審查人員：羅尹秀

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 73 頁

(54) 名稱

撥水劑組成物及其製造方法、以及撥水性纖維製品及其製造方法

(57) 摘要

本發明提供一種撥水劑組成物及其製造方法、以及撥水性纖維製品及其製造方法，該撥水劑組成物可製造出撥水性及耐久撥水性優異的撥水性纖維製品，並且儲藏穩定性亦優異。根據本發明之一態樣，可提供一種撥水劑組成物及其製造方法、以及撥水性纖維製品及其製造方法，該撥水劑組成物含有：特定結構之有機改性聚矽氧 (α)、特定結構之撥水性聚合物 (β)、及對水溶解的程度在特定範圍之有機溶劑 (γ)。



I846231

【發明摘要】

【中文發明名稱】

撥水劑組成物及其製造方法、以及撥水性纖維製品及其製造方法

【中文】

本發明提供一種撥水劑組成物及其製造方法、以及撥水性纖維製品及其製造方法，該撥水劑組成物可製造出撥水性及耐久撥水性優異的撥水性纖維製品，並且儲藏穩定性亦優異。根據本發明之一態樣，可提供一種撥水劑組成物及其製造方法、以及撥水性纖維製品及其製造方法，該撥水劑組成物含有：特定結構之有機改性聚矽氧（ α ）、特定結構之撥水性聚合物（ β ）、及對水溶解的程度在特定範圍之有機溶劑（ γ ）。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

撥水劑組成物及其製造方法、以及撥水性纖維製品及其製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種撥水劑組成物及其製造方法、以及撥水性纖維製品及其製造方法。

【先前技術】

【0002】 過去，為了賦予纖維製品等撥水性，而使用具有改性聚矽氧及撥水性聚合物之撥水劑組成物。

專利文獻1已記載一種含有特定有機改性聚矽氧之撥水助劑；專利文獻2已記載一種表面處理劑，其含有：具有由含氟單體及非氟單體所衍生之重複單元之撥水撥油性聚合物、特定結構之聚矽氧聚合物、以及液狀介質。此外，專利文獻3已記載一種柔軟劑組成物，其含有：聚矽氧聚合物、在聚矽氧聚合物的存在下進行聚合且選自含氟聚合物及非氟聚合物所成群中至少一種的撥水性聚合物、為水或水與有機溶劑的混合物之液狀介質、及乳化劑，並且相對於聚矽氧聚合物及撥水性聚合物之合計，聚矽氧聚合物的量為20重量%以上。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

【0003】

〔專利文獻 1〕日本特開 2017-155095 號公報

〔專利文獻 2〕國際公開第 2019/163570 號

〔專利文獻 3〕國際公開第 2020/158191 號

【發明內容】

〔發明所欲解決之技術問題〕

【0004】 專利文獻1及2所記載之技術中，係將聚矽氧的乳化分散物與撥水性聚合物的乳化分散物混合。然而此種方法中，會因為混合複數種乳化分散系這樣的手法，而存在撥水劑組成物的穩定性差劣之問題。另一方面，根據專利文獻3所記載之技術，可迴避因混合複數種乳化分散物所造成穩定性不足之問題。然而專利文獻3所記載之技術對於撥水劑組成物的穩定性仍有改良的空間。此外，此等先前技術對於撥水性亦有改良的空間。

【0005】 本發明之一態樣，目的在於解決上述課題，而提供一種撥水劑組成物及其製造方法、以及撥水性纖維製品及其製造方法，該撥水劑組成物可製造出撥水性及耐久撥水性優異的撥水性纖維製品，並且儲藏穩定性亦優異。

〔技術手段〕

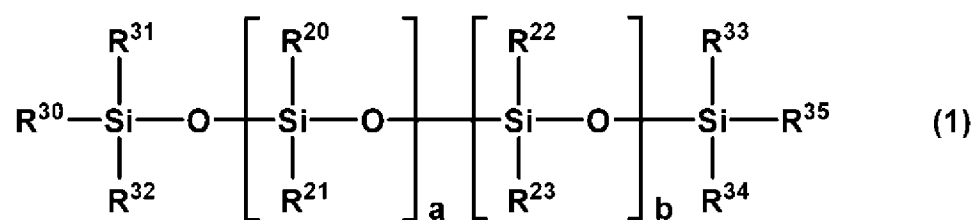
【0006】 本發明係包含以下態樣。

〔1〕

一種撥水劑組成物，其係含有：有機改性聚矽氧 (α)、撥水性聚合物 (β)、及有機溶劑 (γ)；

前述有機改性聚矽氧 (α) 係由下述一般式 (1) 表示：

〔化1〕



〔式(1)中，

R^{20} 、 R^{21} 及 R^{22} 各自獨立表示氫原子、甲基、乙基或碳數1~4的烷氧基，

R^{23} 表示具有芳香族環之碳數8~40的烴基、或碳數8~40的烷基，

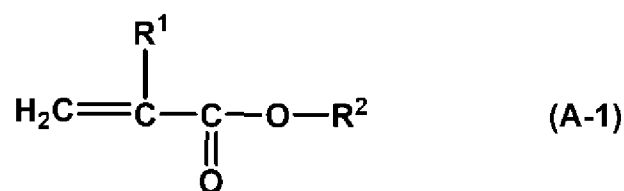
R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 及 R^{35} 各自獨立表示氫原子、甲基、乙基、碳數1~4的烷氧基、具有芳香族環之碳數8~40的烴基、或碳數8~40的烷基，而且

a 表示0以上的整數， b 表示1以上的整數， $(a+b)$ 為10~200；當 a 為2以上之情形時，存在複數個之 R^{20} 及 R^{21} 可各為相同或相異；當 b 為2以上之情形時，存在複數個之 R^{22} 及 R^{23} 可各為相同或相異〕；

前述撥水性聚合物(β)係具有：

源自由下述一般式(A-1)表示之單體(A-1)之構成單元：

〔化2〕



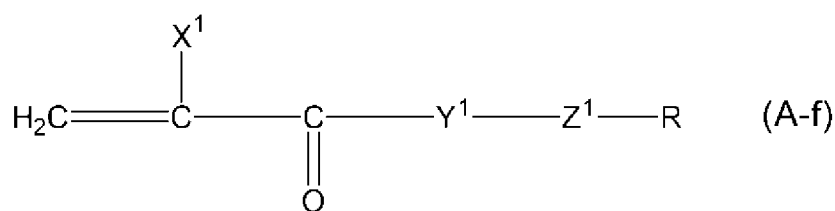
〔式(A-1)中，

R^1 表示氫原子或甲基，而且

R^2 表示可具取代基之碳數12以上的一價烴基〕；及／或

源自由下述一般式(A-f)表示之單體(A-f)之構成單元：

〔化3〕



〔式 (A-f) 中，

X¹表示氫原子、一價有機基團或鹵素原子，Y¹表示-O-或-NH-，Z¹表示直接鍵或二價有機基團，而且

R表示碳數1~20的氟烷基〕；

前述有機溶劑 (γ) 係在20°C下用以溶解1g有機溶劑所需水量超過10mL之有機溶劑。

〔2〕

如上述態樣1所述之撥水劑組成物，其中，相對於前述有機改性聚矽氧 (α) 及前述撥水性聚合物 (β) 之合計100質量份，前述有機改性聚矽氧 (α) 的量為10~90質量份。

〔3〕

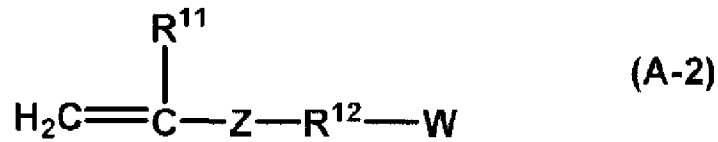
如上述態樣1或2所述之撥水劑組成物，其中，前述撥水性聚合物 (β) 進一步含有源自選自氯乙烯及偏二氯乙烯所成群中一種以上之單體 (VC) 之構成單元。

〔4〕

如上述態樣1至3中任一態樣所述之撥水劑組成物，其中，前述撥水性聚合物 (β) 進一步含有源自由下述一般式 (A-2) 表示之單體 (A-2) 之構成單

元：

〔化4〕



〔式 (A-2) 中，

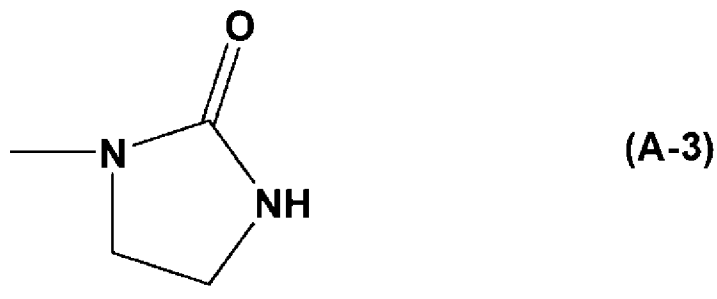
R¹¹表示氫原子或甲基，

R¹²表示碳數1~6的二價烴基，

Z表示酯基或醯胺基，

W表示由-CO-R¹³（式中，R¹³表示碳數1~4的一價烴基）表示之基團、-NH-CO-NH₂基、或由下述式 (A-3) 表示之基團：

〔化5〕



〕。

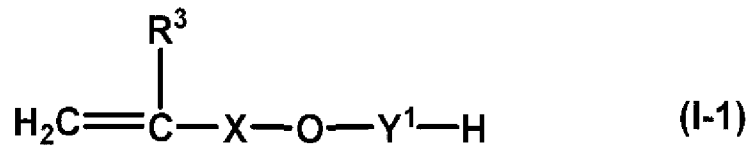
〔5〕

如上述態樣1至4中任一態樣所述之撥水劑組成物，其中，前述撥水性聚合物 (β) 進一步具有源自反應性活性劑 (B) 之構成單元；

前述反應性活性劑 (B) 係選自以下化合物所成群中至少一種：

(B1) HLB為7~18，且由下述一般式 (I-1) 表示之化合物：

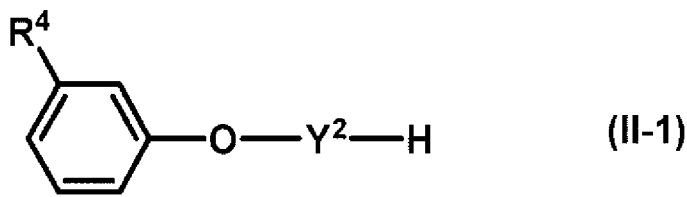
〔化6〕



〔式 (I-1) 中， R^3 表示氫原子或甲基， X 表示碳數 1~6 的直鏈或者支鏈的伸烷基， Y^1 表示含有碳數 2~4 的伸烷氧基之二價基團〕；

(B2) HLB 為 7~18，且由下述一般式 (II-1) 表示之化合物：

〔化 7〕



〔式 (II-1) 中， R^4 表示具有聚合性不飽和基之碳數 13~17 的一價不飽和烴基， Y^2 表示含有碳數 2~4 的伸烷氧基之二價基團〕；以及

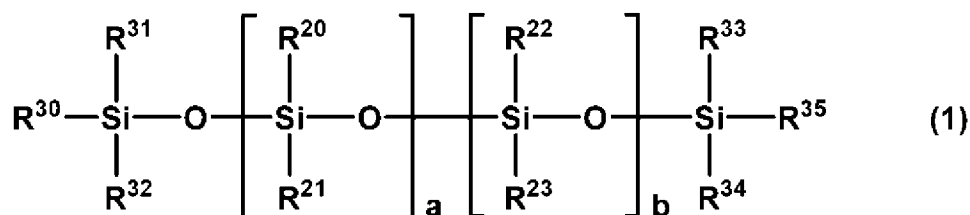
(B3) HLB 為 7~18，且在具有烴基及聚合性不飽和基之油脂中加成有碳數 2~4 的環氧烷之化合物。

〔6〕

一種撥水助劑，其係含有有機改性聚矽氧 (α)、及有機溶劑 (γ)，並且用於丙烯酸系撥水劑；

前述有機改性聚矽氧 (α) 係由下述一般式 (1) 表示：

〔化 8〕



〔式 (1) 中，

R^{20} 、 R^{21} 及 R^{22} 各自獨立表示氫原子、甲基、乙基或碳數1~4的烷氧基，

R^{23} 表示具有芳香族環之碳數8~40的烴基、或碳數8~40的烷基，

R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 及 R^{35} 各自獨立表示氫原子、甲基、乙基、碳數1~4的烷氧基、具有芳香族環之碳數8~40的烴基、或碳數8~40的烷基，而且

a表示0以上的整數，b表示1以上的整數，(a+b)為10~200；當a為2以上之情形時，存在複數個之 R^{20} 及 R^{21} 可各為相同或相異；當b為2以上之情形時，存在複數個之 R^{22} 及 R^{23} 可各為相同或相異]；

前述有機溶劑 (γ) 係在20°C下用以溶解1g有機溶劑所需水量超過10mL之有機溶劑。

[7]

一種如上述態樣1至5中任一態樣所述之撥水劑組成物之製造方法，其係包含：

混合步驟，將含有前述有機改性聚矽氧 (α) 及前述有機溶劑 (γ) 之乳化分散體與含有前述撥水性聚合物 (β) 之乳化分散體混合。

[8]

一種如上述態樣1至5中任一態樣所述之撥水劑組成物之製造方法，其係包含：

混合步驟，將含有前述有機改性聚矽氧 (α) 及前述有機溶劑 (γ) 之乳化分散體與作為前述撥水性聚合物 (β) 的原料之單體成分混合；以及

聚合步驟，在前述混合步驟之後及/或前述混合步驟中，使前述單體成分進行聚合而生成前述撥水性聚合物 (β)。

[9]

一種如上述態樣1至5中任一態樣所述之撥水劑組成物之製造方法，其係包含：

混合步驟，將前述有機改性聚矽氧 (α)、作為前述撥水性聚合物 (β) 的原料之單體成分、及前述有機溶劑 (γ) 混合；以及

聚合步驟，在前述混合步驟之後及／或前述混合步驟中，使前述單體成分進行聚合而生成前述撥水性聚合物 (β)。

[10]

一種撥水性纖維製品，其係具有纖維製品、及附著於前述纖維製品上之如上述態樣1至5中任一態樣所述之撥水劑組成物。

[11]

一種撥水性纖維製品之製造方法，其係具備利用含有如上述態樣1至5中任一態樣所述之撥水劑組成物之處理液來處理纖維製品之步驟。

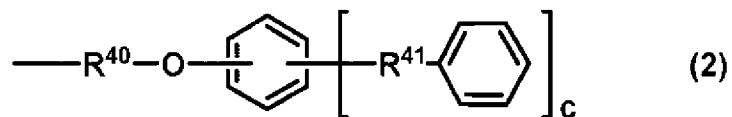
[發明之效果]

【0007】 根據本發明之一態樣，可提供一種撥水劑組成物及其製造方法、以及撥水性纖維製品及其製造方法，該撥水劑組成物可製造出撥水性及耐久撥水性優異的撥水性纖維製品，並且儲藏穩定性亦優異。

【實施方式】

【0008】 以下，將詳細說明本發明理想的實施型態（以下亦稱為本實施型態）。惟，本發明不限於以下實施型態。

【0009】 [撥水劑組成物]



〔式(2)中，

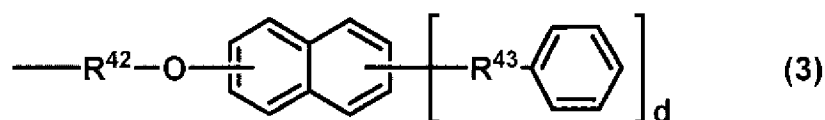
R⁴⁰表示碳數2~6的伸烷基，

R⁴¹表示單鍵或碳數1~4的伸烷基，而且

c表示0~3的整數，當c為2或3之情形時，存在複數個之R⁴¹可為相同或相異〕。

或由下述一般式(3)表示之基團：

〔化11〕



〔式(3)中，

R⁴²表示碳數2~6的伸烷基，

R⁴³表示單鍵或碳數1~4的伸烷基，而且

d表示0~3的整數，當d為2或3之情形時，存在複數個之R⁴³可為相同或相異〕。

一般式(2)及(3)中之伸烷基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。

【0013】 上述碳數8~40的芳烷基可列舉例如：苯乙基、苯丙基、苯丁基、苯戊基、苯己基、萘乙基等。其中，基於工業製造簡單、取得容易之觀點，理想為苯乙基及苯丙基。

【0014】 由上述一般式(2)表示之基團中，基於工業製造簡單、取得容易之觀點，R⁴⁰理想為碳數2~4的伸烷基，c理想為0或1，更理想為0。

【0015】 由上述一般式(3)表示之基團中，基於工業製造簡單、取得容易之觀點， R^{42} 理想為碳數2~4的伸烷基， d 理想為0或1，更理想為0。

【0016】 上述具有芳香族環之碳數8~40的烴基，基於工業製造簡單、取得容易之觀點，理想為上述碳數8~40的芳烷基及由上述一般式(2)表示之基團，基於可提升所獲得之纖維製品的撥水性之觀點，更理想為上述碳數8~40的芳烷基。

【0017】 上述碳數8~40的烷基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。碳數8~40的烷基可列舉例如：辛基、壬基、癸基、十一基、十二基、十四基、十六基、硬脂基、1-二十六烯基(C26)、1-二十八烯基(C28)、1-三十烯基(C30)、1-三十二烯基(C32)等。碳數8~40的烷基理想為碳數12~36的烷基，更理想為碳數16~30的烷基。烷基的碳數越小，則抑制纖維製品的白粉斑、及撥水劑組成物的儲藏穩定性越有利。另一方面，烷基的碳數越大，則撥水性越有利。從平衡此等性能之觀點而言，在上述範圍的碳數較理想。

【0018】 基於工業製造簡單、取得容易之觀點，一般式(1)中， R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 及 R^{35} 理想係各自獨立為氫原子、甲基、乙基或碳數1~4的烷氧基，其中，更理想為甲基。此外，基於相同理由， R^{20} 、 R^{21} 及 R^{22} 理想係各自獨立為氫原子或甲基，更理想為甲基。

【0019】 一般式(1)中， a 為0以上的整數。基於工業製造簡單、取得容易、對所獲得之纖維製品的樹脂塗布之剝離強度更優異之觀點， a 理想為40以下，更理想為30以下。

【0020】 一般式(1)中， $(a+b)$ 為10~200。基於工業製造簡單、取得容易之觀點， $(a+b)$ 理想為20~100，更理想為40~60。若 $(a+b)$ 在上述範

圍內，則有聚矽氧本身之製造及處理變得容易之傾向。

【0021】 本實施型態之有機改性聚矽氧 (α) 可藉由過去習知方法進行合成。本實施型態之有機改性聚矽氧 (α)，例如，可藉由使具有乙烯基之芳香族化合物及／或 α -烯烴與具有SiH基之聚矽氧進行矽氫化反應來獲得。

【0022】 上述具有SiH基之聚矽氧可列舉例如：聚合度為10~200之甲基氫聚矽氧、或二甲基矽氧烷與甲基氫矽氧烷之共聚物等。此等之中，基於工業製造簡單、取得容易之觀點，理想為甲基氫聚矽氧。

【0023】 上述具有乙烯基之芳香族化合物，係成為上述一般式(1)中之 R^{23} 中具有芳香族環之碳數8~40的烴基之來源的化合物。具有乙烯基之芳香族化合物可列舉例如：苯乙烯、 α -甲苯乙烯、乙烯基萘、烯丙基苯基醚、烯丙基萘基醚、烯丙基-對異丙苯基苯基醚、烯丙基-鄰苯基苯基醚、烯丙基-三(苯基乙基)-苯基醚、烯丙基-三(2-苯基丙基)苯基醚等。

【0024】 上述 α -烯烴，係成為上述一般式(1)中之 R^{23} 中碳數8~40的烷基之來源的化合物。 α -烯烴可列舉例如以下碳數8~40的 α -烯烴：1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一烯、1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯、1-十八烯、1-二十六烯(C26)、1-二十八烯(C28)、1-三十烯(C30)、1-三十二烯(C32)等。

【0025】 上述矽氫化反應，亦可視需要，藉由在觸媒之存在下，使上述具有乙烯基之芳香族化合物及上述 α -烯烴與上述具有SiH基之聚矽氧階段性或者一次性反應來進行。

【0026】 用於矽氫化反應之具有SiH基之聚矽氧、具有乙烯基之芳香族化合物及 α -烯烴的使用量，可各別視具有SiH基之聚矽氧的SiH基當量或數量平均分子量等來適宜選擇。

【0027】 用於矽氫化反應之觸媒可列舉例如鉑、鈀等化合物，其中，理想為鉑化合物。鉑化合物可列舉例如氯化鉑（IV）等。

【0028】 矽氫化反應之反應條件並無特別限制，可適宜調整。反應溫度例如為10~200°C，理想為50~150°C。反應時間例如在反應溫度為50~150°C時，可設為3~12小時。

【0029】 此外，矽氫化反應理想係在惰性氣體環境下進行。惰性氣體可列舉例如氮氣、氬氣等。反應雖然在無溶劑下仍會進行，但亦可使用溶劑。溶劑可列舉例如：二噁烷、甲基異丁基酮、甲苯、二甲苯、乙酸丁酯等。

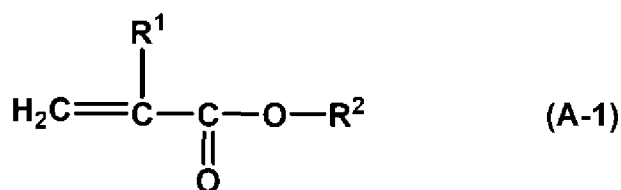
【0030】 撥水劑組成物中，相對於有機改性聚矽氧（ α ）及撥水性聚合物（ β ）之合計100質量份，有機改性聚矽氧（ α ）的量，從抑制白粉斑之觀點而言係越多越理想，從撥水性（初期及耐久）之觀點而言係越少越理想。從平衡此等性能之觀點而言，該量理想為10~90質量份，更理想10~80為質量份，更加理想為15~70質量份，再更理想為20~60質量份。

【0031】 <撥水性聚合物（ β ）>

撥水性聚合物（ β ）係具有：

源自由下述一般式（A-1）表示之單體（A-1）（以下亦稱為（A1）成分）之構成單元：

〔化12〕



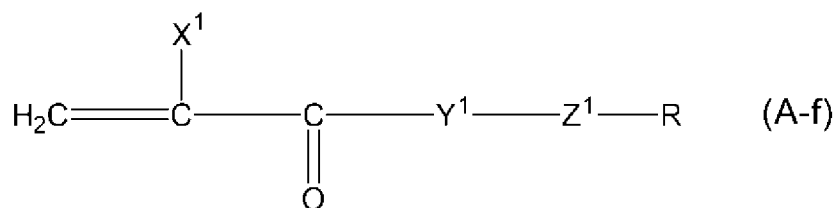
〔式（A-1）中，

R¹表示氫原子或甲基，而且

R²表示可具取代基之碳數12以上的一價烴基〕、及／或

源自由下述一般式 (A-f) 表示之單體 (A-f) (以下亦稱為 (Af) 成分) 之構成單元：

〔化13〕



〔式 (A-f) 中，

X¹表示氫原子、一價有機基團或鹵素原子，

Y¹表示-O-或-NH-，

Z¹表示直接鍵或二價有機基團，而且

R表示碳數1~20的氟烷基〕。

【0032】 撥水性聚合物 (β) 可僅由源自上述 (A1) 成分及／或 (Af) 成分之構成單元構成，亦可進一步具有其他一種或兩種以上的構成單元。撥水性聚合物 (β) 中至少一種構成單元或對應於該構成單元 (即形成該構成單元) 之單體可具有能與交聯劑反應之官能基，例如選自羥基、胺基、羧基、環氧基及異氰酸酯基所成群中至少一種官能基。此種情形下，可進一步提升所獲得之纖維製品的耐久撥水性。異氰酸酯基亦可形成經封端劑保護之封端異氰酸酯基。當該官能基為胺基之情形時，可進一步提升所獲得之纖維製品的質感。

【0033】 (單體 (A-1))

上述 (A1) 成分具有可具取代基之碳數12以上的一價烴基。該烴基可為直

鏈狀或支鏈狀，可為飽和烴基或不飽和烴基，並且可具有脂環式或芳香族的環狀。此等之中，從撥水性及質感之觀點而言，理想為直鏈狀，更理想為直鏈狀的烷基。此種情形下，撥水性會更優異。當碳數12以上的一價烴基具有取代基之情形時，該取代基可列舉烴基、胺基、羧基、環氧基、異氰酸酯基、封端異氰酸酯基及(甲基)丙烯酸醯氧基等中之一種以上。本實施型態中，上述一般式(A-1)中， R^2 理想為未取代之烴基。

【0034】 上述烴基的碳數，從撥水性之觀點而言，理想為12~40，更理想為12~30，又更理想為12~24。上述烴基的碳數特別理想為12~22。當碳數在此範圍之情形時，撥水性及質感會尤其優異。烴基特別理想係碳數為18~22的直鏈狀烷基。

【0035】 上述(A1)成分可列舉例如：(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸鯨蠟酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸肉豆蔻酯、(甲基)丙烯酸十五酯、(甲基)丙烯酸十七酯、(甲基)丙烯酸十九酯、(甲基)丙烯酸二十酯、(甲基)丙烯酸二十一酯及(甲基)丙烯酸山萮酯。

【0036】 又，本說明書中，「(甲基)丙烯酸酯」係意指「丙烯酸酯」或其對應之「甲基丙烯酸酯」，於「(甲基)丙烯酸」、「(甲基)丙烯酸醯胺」等中亦同義。

【0037】 上述(A1)成分理想為一分子內具有一個聚合性不飽和基之單官能的(甲基)丙烯酸酯單體。

【0038】 上述(A1)成分可單獨使用一種，亦可組合使用兩種以上。

【0039】 (單體(A-f))

上述(Af)成分，一般而言，係具有氟烷基、及丙烯酸基或甲基丙烯酸基

或 α -取代丙烯酸基之聚合性化合物。

一般式 (A-f) 中, Z^1 表示直接鍵或二價有機基團。本說明書中, 有機基團係意指碳數1以上的基團。 Z^1 例如可為碳數1~20的直鏈狀或支鏈狀脂肪族基 (尤其是伸烷基), 例如: 由式 $-(CH_2)_n-$ (式中, n 為1~10) 表示之基團、或者由式 $-R^b(R^a)N-SO_2-$ 或式 $-R^b(R^a)N-CO-$ 表示之基團 (式中, R^a 為碳數1~10的烷基, R^b 為碳數1~10的直鏈伸烷基或支鏈狀伸烷基)、或者由式 $-CH_2CH(OR^c)CH_2-(Ar-O)_p-$ (式中, R^c 表示氫原子或碳數1~10的醯基 (例如甲醯基或乙醯基等), Ar 表示視需要具取代基之伸芳基, p 表示0或1) 表示之基團、或者由式 $-CH_2-Ar-(O)_q-$ (式中, Ar 表示視需要具取代基之伸芳基, q 為0或1) 表示之基團, 或是可為 $-(CH_2)_m-SO_2-(CH_2)_n-$ 基或 $-(CH_2)_m-S-(CH_2)_n-$ 基 (惟, m 為1~10, n 為0~10)。

【0040】 X^1 表示氫原子、一價有機基團或鹵素原子, 理想為氫原子、碳數1~21的直鏈狀或支鏈狀烷基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、 CFX^aX^b 基 (惟, X^a 及 X^b 各自獨立為氫原子、氟原子、氯原子、溴原子或碘原子)、氰基、碳數1~21的直鏈狀或支鏈狀氟烷基、取代或未取代之苜基、或者取代或未取代之苯基, 更理想為氫原子、甲基、氯原子、溴原子、碘原子、氟原子、氰基、或 CF_3 基, 再更理想為甲基或氯原子, 特別理想為氯原子。

【0041】 Z^1 理想為直接鍵、碳數1~10的脂肪族基、碳數6~18的芳香族基或環狀脂肪族基、 $-CH_2CH_2N(R^c)SO_2-$ 基 (惟, R^c 為碳數1~4的烷基)、 $-CH_2CH(OZ^2)CH_2-(Ph-O)_p-$ 基 (惟, Z^2 表示氫原子或乙醯基, Ph 表示伸苯基, p 為0或1)、 $-(CH_2)_n-Ph-O-$ 基 (惟, Ph 表示伸苯基, n 為0~10)、或 $-(CH_2)_m-SO_2-(CH_2)_n-$ 基或者 $-(CH_2)_m-S-(CH_2)_n-$ 基 (惟, m 為1~10, n 為0~10)。

【0042】 Z^1 更理想為碳數1~10的脂肪族基、碳數6~18的芳香族基或環狀脂肪族基、上述- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^c)\text{SO}_2$ -基、上述- $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OZ}^2)\text{CH}_2$ -(Ph-O)_p-基、上述-(CH_2)_n-Ph-O-基、上述-(CH_2)_m- SO_2 -(CH_2)_n-基、或上述-(CH_2)_m-S-(CH_2)_n-基。

【0043】 一般式(A-f)中之 Z^1 所具有之脂肪族基理想為伸烷基(尤其是碳數為1~4,例如1或2)。芳香族基或環狀脂肪族基可為取代或未取代。S基或 SO_2 基可與R基直接鍵結。

【0044】 一般式(A-f)中,R表示碳數1~20的氟烷基,理想為碳數1~20的直鏈狀或支鏈狀氟烷基。R更理想為全氟烷基。R基的碳數為1~12,例如為1~6,尤其是4~6,特別理想為6。R基的例示為:- CF_3 、- CF_2CF_3 、- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、- $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、- $\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、- $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、- $(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$ 、- $(\text{CF}_2)_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、- $\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、- $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、- $(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ 、- $(\text{CF}_2)_3\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、- $(\text{CF}_2)_4\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、- C_8F_{17} 等。

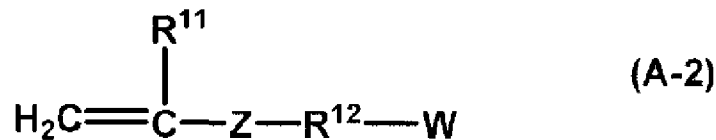
【0045】 當撥水性聚合物(β)含有源自(A1)成分之結構單元及源自(Af)成分之結構單元之情形時,其含有比例理想係所配合之(A1)成分的質量及(Af)成分的質量之比率(A1)/(Af)為70/30~30/70。若(A1)/(Af)在上述範圍內,則基於平衡所獲得之纖維製品的撥水性能及成本之觀點而言為良好。

【0046】 相對於作為撥水性聚合物(β)的原料之單體成分的所有量,(A1)成分及(Af)成分之合計質量比率(此係對應於相對於撥水性聚合物(β)所有構成單元的源自(A1)成分之構成單元及源自(Af)成分之構成單元之合計質量比率,其他單體的量亦同)理想為60~100質量%,更理想為70~99質量%,再更理想為75~98質量%。

【0047】 (單體 (A-2))

一態樣中，撥水性聚合物 (β) 亦可進一步含有源自由下述一般式 (A-2) 表示之單體 (A-2) (以下亦稱為 (A2) 成分) 之構成單元：

〔化14〕



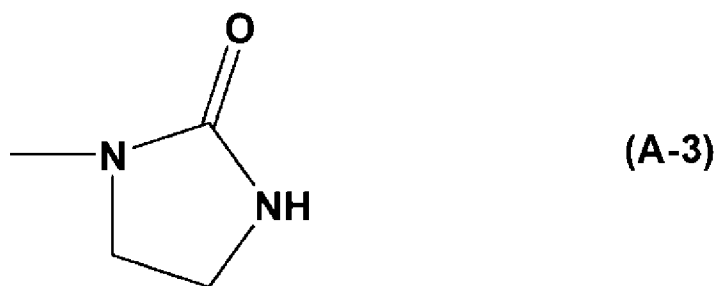
〔式 (A-2) 中，

R¹¹表示氫原子或甲基，R¹²表示碳數1~6的二價烴基，

Z表示酯基或醯胺基，而且

W表示由-CO-R¹³ (式中，R¹³表示碳數1~4的一價烴基) 表示之基團、-NH-CO-NH₂基、或由下述式 (A-3) 表示之基團：

〔化15〕



〕。

【0048】 一般式 (A-2) 中，R¹²可為直鏈狀或支鏈狀，可為飽和烴基或不飽和烴基，並且可具有脂環式的環狀。

【0049】 上述式 (A-2) 中，當Z為酯基之情形時，理想係R¹²為碳數2~4的烴基，W為由-NH-CO-NH₂表示之基團或由上述式 (A-3) 表示之基團。當Z

為醯胺基之情形時，理想係 R^{12} 為碳數2~4的烴基，W為由 $-CO-R^{13}$ 表示之基團且 R^{13} 的碳數為1~2。

【0050】 上述(A2)成分並無特別限定，可列舉例如：二丙酮丙烯醯胺、2-甲基丙烯酸[2-(2-側氧-2-咪唑啉基)乙]酯、N-[2-(2-側氧咪唑啉-3-基)乙基]甲基丙烯醯胺。此等之中，從纖維製品的耐久撥水性之觀點而言，上述(A2)理想為二丙酮丙烯醯胺、2-甲基丙烯酸[2-(2-側氧-2-咪唑啉基)乙]酯。

【0051】 上述(A2)成分可單獨使用一種，亦可組合使用兩種以上。

【0052】 撥水性聚合物(β)中，源自(A1)成分之構成單元及源自(A2)成分之構成單元之含有比例，所配合之(A1)成分的質量及(A2)成分的質量之比(A1)/(A2)理想為99.9/0.1~70/30，更理想為99.8/0.2~80/20，再更理想為99.7/0.3~90/10。若(A1)/(A2)在上述範圍內，則所獲得之纖維製品的耐久撥水性、拒水性更良好。

【0053】 相對於作為撥水性聚合物(β)的原料之單體成分的所有量，(A1)成分及(A2)成分之合計質量比率理想為10~100質量%，更理想為20~95質量%，再更理想為30~90質量%。

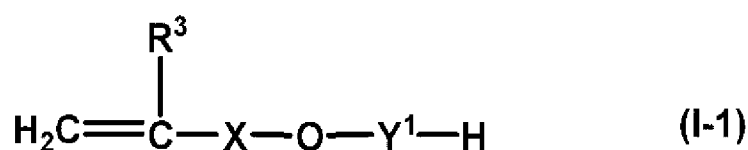
【0054】 (反應性活性劑(B))

撥水性聚合物(β)，在一態樣中，可藉由乳化聚合或分散聚合來獲得。基於可提升聚合後撥水性聚合物(β)之撥水劑組成物中的乳化穩定性之觀點，作為撥水性聚合物(β)的原料之單體成分理想係進一步含有反應性活性劑(B)(以下亦稱為「(B)成分」)。反應性活性劑(B)係選自以下化合物所成羣中至少一種：

(B1) HLB為7~18，且由下述一般式(I-1)表示之化合物：

第19頁，共 66 頁(發明說明書)

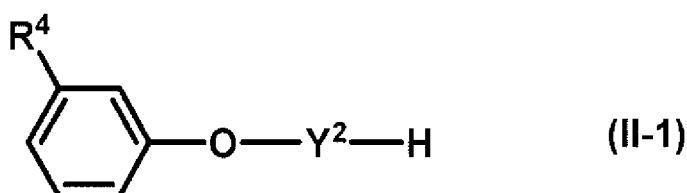
〔化16〕



〔式 (I-1) 中，R³表示氫原子或甲基，X表示碳數1~6的直鏈或者支鏈的伸烷基，Y¹表示含有碳數2~4的伸烷氧基之二價基團〕；

(B2) HLB為7~18，且由下述一般式 (II-1) 表示之化合物：

〔化17〕



〔式 (II-1) 中，R⁴表示具有聚合性不飽和基之碳數13~17的一價不飽和烴基，Y²表示含有碳數2~4的伸烷氧基之二價基團〕；以及

(B3) HLB為7~18，且在具有烴基及聚合性不飽和基之油脂中加成有碳數2~4的環氧烷之化合物。

【0055】 本說明書中，所謂「反應性活性劑」，係指具有自由基反應性之界面活性劑，更具體而言，係指分子內具有一個以上聚合性不飽和基之界面活性劑，且可與(甲基)丙烯酸酯之類的單體進行共聚。

【0056】 此外，在整份本說明書中，所謂「HLB」係依據格利芬 (Griffin) 的HLB，並將格利芬的公式變更為下述公式所得之值。於此，親水基係指氧化伸乙基。

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

【0057】 上述 (B1) ~ (B3) 化合物之HLB為7~18，基於本實施型態

之撥水性聚合物 (β) 之乳化聚合時或分散聚合時、及聚合後撥水劑組成物中的乳化穩定性 (以下簡稱為乳化穩定性) 之觀點, 理想為9~15。而且, 基於撥水劑組成物的儲藏穩定性之觀點, 更理想係並用具有上述範圍內之不同HLB之兩種以上的反應性活性劑 (B)。

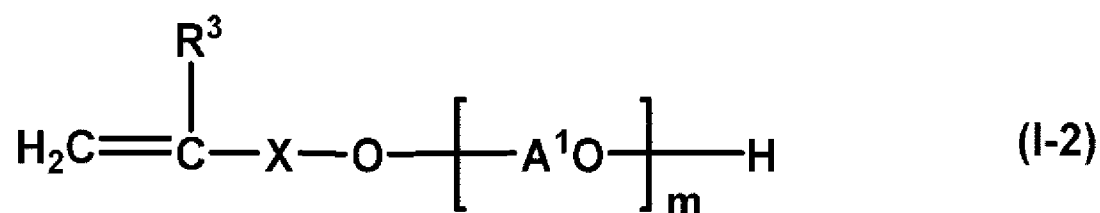
【0058】 由上述一般式 (I-1) 表示之反應性活性劑 (B1) 中, R^3 為氫原子或甲基, 基於與 (A1) 成分及/或 (Af) 成分的共聚性之觀點, 更理想為甲基。

【0059】 一般式 (I-1) 中, X 為碳數1~6的直鏈或支鏈的伸烷基, 基於本實施型態之撥水性聚合物 (β) 的乳化穩定性之觀點, 更理想為碳數2~3的直鏈伸烷基。

【0060】 一般式 (I-1) 中, Y^1 為含有碳數2~4的伸烷氧基之二價基團。 Y^1 中伸烷氧基的種類、組合及加成數可適宜選擇以落在上述HLB之範圍內。此外, 當伸烷氧基為兩種以上之情形時, 此等可具有嵌段加成結構或無規加成結構。

【0061】 作為由上述一般式 (I-1) 表示之化合物, 理想係由下述一般式 (I-2) 表示之化合物:

[化18]



[式 (I-2) 中,

R^3 表示氫原子或甲基,

X表示碳數1~6的直鏈或支鏈的伸烷基，

A¹O表示碳數2~4的伸烷氧基，

m可適宜選擇以落在上述HLB之範圍內，在一態樣中，係1~80的整數，當m為2以上時，m個A¹O可為相同或相異]。

【0062】 一般式 (I-2) 中，R³為氫原子或甲基，基於與 (A1) 成分及/或 (Af) 成分的共聚性之觀點，更理想為甲基。

【0063】 一般式 (I-2) 中，X為碳數1~6的直鏈或支鏈的伸烷基，基於本實施型態之撥水性聚合物 (β) 的乳化穩定性之觀點，更理想為碳數2~3的直鏈伸烷基。

【0064】 一般式 (I-2) 中，A¹O為碳數2~4的伸烷氧基。A¹O的種類及組合、以及m的數量可適宜選擇以落在上述HLB之範圍內。基於本實施型態之撥水性聚合物 (β) 的乳化穩定性之觀點，m理想為1~80的整數，更理想為1~60的整數。當m為2以上時，m個A¹O可為相同或相異。此外，當A¹O為兩種以上之情形時，此等可具有嵌段加成結構或無規加成結構。

【0065】 由上述一般式 (I-2) 表示之 (B1) 成分可利用過去習知方法來獲得，並無特別限定。此外，可容易自市售品取得，可列舉例如花王股份有限公司製之「LATEMUL PD-420」、「LATEMUL PD-430」、「LATEMUL PD-450」等。

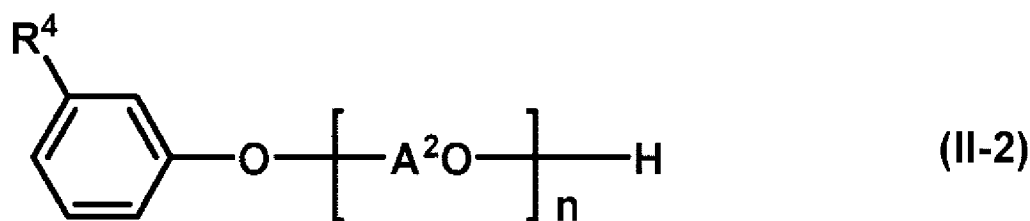
【0066】 用於本實施型態之由上述一般式 (II-1) 表示之 (B2) 成分中，R⁴為具有聚合性不飽和基之碳數13~17的一價不飽和烴基，可列舉：十三碳烯基、十三碳二烯基、十四碳烯基、十四碳二烯基、十五碳烯基、十五碳二烯基、十五碳三烯基、十七碳烯基、十七碳二烯基、十七碳三烯基等。基於本

實施型態之撥水性聚合物 (β) 的乳化穩定性之觀點， R^4 更理想為碳數14~16的一價不飽和烴基。

【0067】 Y^2 為含有碳數2~4的伸烷氧基之二價基團。 Y^2 中伸烷氧基的種類、組合及加成數可適宜選擇以落在上述HLB之範圍內。此外，當伸烷氧基為兩種以上之情形時，此等可具有嵌段加成結構或無規加成結構。基於本實施型態之撥水性聚合物 (β) 的乳化穩定性之觀點，伸烷氧基更理想為伸乙氧基。

【0068】 作為由上述一般式 (II-1) 表示之化合物，理想係由下述一般式 (II-2) 表示之化合物。

【0069】 [化19]



[式 (II-2) 中，

R^4 表示具有聚合性不飽和基之碳數13~17的一價不飽和烴基，

A^2O 表示碳數2~4的伸烷氧基，

n 可適宜選擇以落在上述HLB之範圍內，具體而言，理想為1~50的整數，當 n 為2以上時， n 個 A^2O 可為相同或相異]。

【0070】 由上述一般式 (II-2) 表示之化合物中之 R^4 可列舉與上述一般式 (II-1) 中之 R^4 相同的例示。

【0071】 A^2O 為碳數2~4的伸烷氧基。基於本實施型態之撥水性聚合物 (β) 的乳化穩定性之觀點， A^2O 的種類及組合、以及 n 的數量可適宜選擇以落在上述HLB之範圍內。基於本實施型態之撥水性聚合物 (β) 的乳化穩定性之

觀點， A^2O 更理想為仲乙氧基， n 理想為1~50的整數，更理想為5~20的整數，再更理想為8~14的整數。當 n 為2以上時， n 個 A^2O 可為相同或相異。此外，當 A^2O 為兩種以上之情形時，此等可具有嵌段加成結構或無規加成結構。

【0072】 用於本實施型態之由上述一般式（II-2）表示之（B2）成分，係可藉由利用過去習知方法在具有所對應之不飽和烴基之酚中加成有環氧烷來進行合成，並無特別限定。例如，可藉由使用苛性鈉、苛性鉀等鹼性觸媒，在加壓下，以120~170°C加成特定量的環氧烷來進行合成。

【0073】 上述具有所對應之不飽和烴基之酚，除了工業製造之純品或混合物之外，亦包含作為自植物等萃取、精製之純品或混合物存在之物質。可列舉例如萃取自腰果殼等且統稱為腰果酚（cardanol）之3-[8(Z),11(Z),14-十五碳三烯基]酚、3-[8(Z),11(Z)-十五碳二烯基]酚、3-[8(Z)-十五碳烯基]酚、3-[11(Z)-十五碳烯基]酚等。

【0074】 用於本實施型態之（B3）成分，HLB為7~18，且係在具有羥基及聚合性不飽和基之油脂中加成有碳數2~4的環氧烷之化合物。具有羥基及聚合性不飽和基之油脂可列舉：可含有羥基不飽和脂肪酸（棕櫚油酸、油酸、亞麻油酸、 α -次亞麻油酸、花生四烯酸、二十碳五烯酸、二十二碳五烯酸等）之脂肪酸的單或雙甘油酯、含有至少一種羥基不飽和脂肪酸（蓖麻油酸、反式蓖麻油酸、2-羥基二十四烯酸等）之脂肪酸的三甘油酯。基於本實施型態之撥水性聚合物（ β ）的乳化穩定性之觀點，理想係含有至少一種羥基不飽和脂肪酸之脂肪酸的三甘油酯之環氧烷加成物，更理想係蓖麻油（含蓖麻油酸之脂肪酸的三甘油酯）之碳數2~4的環氧烷加成物，再更理想係蓖麻油之環氧乙烷加成物。而且，環氧烷之加成莫耳數可適宜選擇以落在上述HLB之範圍內，基於

本實施型態之撥水性聚合物 (β) 的乳化穩定性之觀點，更理想為20~50莫耳，再更理想為25~45莫耳。此外，當環氧烷為兩種以上之情形時，此等可具有嵌段加成結構或無規加成結構。

【0075】 用於本實施型態之 (B3) 成分，係可藉由利用過去習知方法在具有羥基及聚合性不飽和基之油脂中加成有環氧烷來進行合成，並無特別限定。例如，可藉由在含蓖麻油酸之脂肪酸的三甘油酯即蓖麻油中使用苛性鈉、苛性鉀等鹼性觸媒，在加壓下，以120~170°C加成有特定量的環氧烷來進行合成。

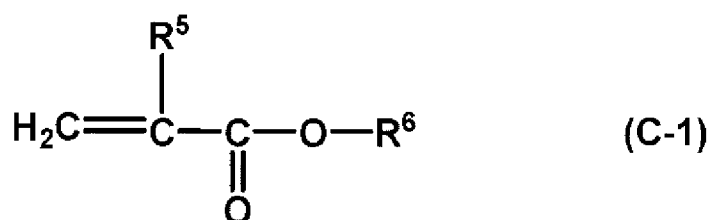
【0076】 本實施型態之撥水性聚合物 (β) 中上述 (B) 成分的單體之構成比例，基於可提升所獲得之纖維製品的撥水性、以及本實施型態之撥水性聚合物 (β) 之乳化聚合或分散聚合時及聚合後組成物中的乳化穩定性之觀點，相對於構成撥水性聚合物 (β) 之單體成分的所有量，理想為0.5~20質量%，更理想為1~15質量%，再更理想為3~10質量%。

【0077】 (單體 (C))

基於可提升所獲得之纖維製品的耐久撥水性之觀點，撥水性聚合物 (β) 理想係進一步含有源自選自下述 (C1)、(C2)、(C3) 及 (C4) 所成群中至少一種之單體 (C) (以下亦稱為 (C) 成分) 之構成單元。

【0078】 (C1) 由下述一般式 (C-1) 表示之(甲基)丙烯酸酯單體 (以下亦稱為 (C1) 成分)：

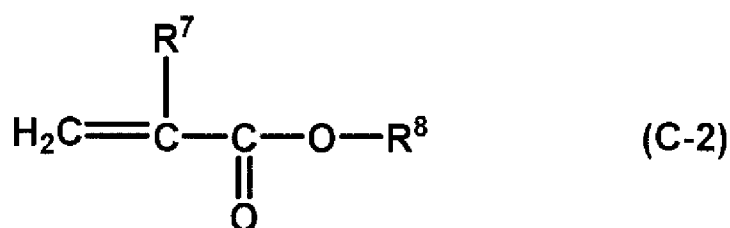
[化20]



〔式 (C-1) 中，R⁵表示氫或甲基；R⁶表示具有選自羥基、胺基、羧基、環氧基、異氰酸酯基及(甲基)丙烯酸醯氧基所成群中至少一種官能基之碳數1~11的一價鏈狀烴基，惟，分子內之(甲基)丙烯酸醯氧基的數量在2以下〕。

【0079】 (C2) 由下述一般式 (C-2) 表示之(甲基)丙烯酸酯單體（以下亦稱為 (C2) 成分）：

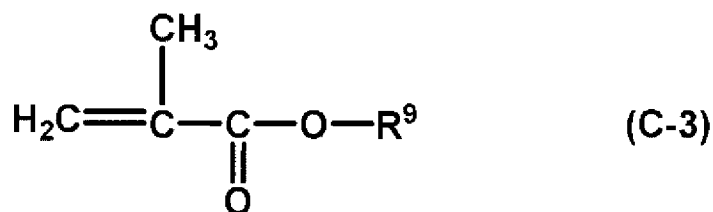
〔化21〕



〔式 (C-2) 中，R⁷表示氫或甲基，R⁸表示可具取代基之碳數1~11的一價環狀烴基〕。

【0080】 (C3) 由下述一般式 (C-3) 表示之(甲基)丙烯酸酯單體（以下亦稱為 (C3) 成分）：

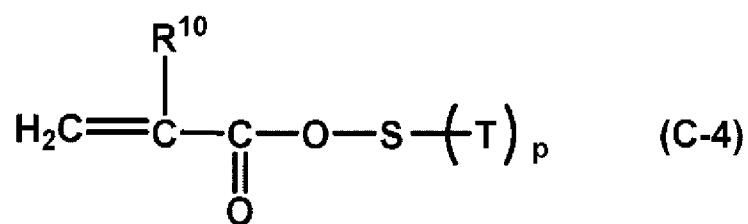
〔化22〕



〔式 (C-3) 中，R⁹表示未取代之碳數1~4的一價鏈狀烴基〕。

【0081】 (C4) 由下述一般式 (C-4) 表示之(甲基)丙烯酸酯單體（以下亦稱為 (C4) 成分）：

〔化23〕



〔式 (C-4) 中， R^{10} 表示氫或甲基， p 表示 2 以上的整數， S 表示 $(p+1)$ 價有機基團， T 表示具有聚合性不飽和基之一價有機基團〕。

【0082】 上述 (C1) 成分，係在酯部分具有具選自羥基、胺基、羧基、環氧基、異氰酸酯基及(甲基)丙烯酸醯氧基所成群中至少一種官能基之碳數 1~11 的一價鏈狀烴基之(甲基)丙烯酸酯單體。從能與交聯劑反應之觀點而言，上述碳數 1~11 的一價鏈狀烴基理想係具有選自羥基、胺基、羧基、環氧基及異氰酸酯基所成群中至少一種官能基。在將具有源自具此等能與交聯劑反應之基團之 (C1) 成分之構成單元的撥水性聚合物 (β) 與交聯劑一同在纖維製品上進行處理之情形下，可維持所獲得之纖維製品的質感，同時提升耐久撥水性。異氰酸酯基可為經封端劑保護之封端異氰酸酯基。

【0083】 上述鏈狀烴基可為直鏈狀或支鏈狀，亦可為飽和烴基或不飽和烴基。此外，除了上述官能基，鏈狀烴基亦可進一步具有取代基。其中，基於可提升所獲得之纖維製品的耐久撥水性之觀點，理想為直鏈狀、及／或飽和烴基。

【0084】 具體的 (C1) 成分可列舉：(甲基)丙烯酸 2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸二甲胺基乙酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、1,1-雙(丙烯酸醯氧基甲基)乙基異氰酸酯等。此等單體可單獨使用一種，亦可組合使用兩種以上。其中，基於可提升所獲得之纖維製品的耐久撥水性之觀點，理想為(甲基)丙烯酸 2-羥乙酯、(甲

基)丙烯酸縮水甘油酯、1,1-雙(丙烯醯氧基甲基)乙基異氰酸酯。進而，基於提升所獲得之纖維製品的質感之觀點，理想為(甲基)丙烯酸二甲胺基乙酯。

【0085】 所配合之(C1)成分的質量，相對於所配合之(A1)成分的質量及(Af)成分的質量之合計100質量份，從撥水性之觀點而言，理想為0.5質量份以上，更理想為1質量份以上。所配合之(C1)成分的質量，相對於所配合之(A1)成分的質量及(Af)成分的質量之合計100質量份，從撥水性之觀點而言，理想為20質量份以下，更理想為10質量份以下。

【0086】 上述(C2)成分，係在酯部分具有碳數1~11的一價環狀烴基之(甲基)丙烯酸酯單體，環狀烴基可列舉：異苸基(isobornyl)、環己基、雙環戊基等。此等環狀烴基可具有烷基等取代基。惟，當取代基為烴基之情形時，會選擇取代基及環狀烴基的碳數之合計為11以下之烴基。此外，從提升耐久撥水性之觀點而言，此等環狀烴基理想係與酯鍵直接鍵結。環狀烴基可為脂環式或芳香族，當脂環式之情形時，可為飽和烴基或不飽和烴基。具體的單體可列舉：(甲基)丙烯酸異苸酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸雙環戊酯等。此等單體可單獨使用一種，亦可組合使用兩種以上。其中，基於可提升所獲得之纖維製品的耐久撥水性之觀點，理想為(甲基)丙烯酸異苸酯、甲基丙烯酸環己酯，更理想為甲基丙烯酸異苸酯。

【0087】 所配合之(C2)成分的質量，相對於所配合之(A1)成分的質量及(Af)成分的質量之合計100質量份，從撥水性之觀點而言，理想為3質量份以上，更理想為5質量份以上。所配合之(C2)成分的質量，相對於所配合之(A1)成分的質量及(Af)成分的質量之合計100質量份，從撥水性之觀點而言，理想為30質量份以下，更理想為25質量份以下。

【0088】 上述(C3)成分，係在酯部分的酯鍵上直接鍵結有未取代之碳數1~4的一價鏈狀烴基之甲基丙烯酸酯單體。碳數1~4的鏈狀烴基理想為碳數1~2的直鏈烴基、及碳數3~4的支鏈烴基。碳數1~4的鏈狀烴基可列舉例如：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、三級丁基等。具體的化合物可列舉：甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸三級丁酯。此等單體可單獨使用一種，亦可組合使用兩種以上。其中，基於可提升所獲得之纖維製品的耐久撥水性之觀點，理想為甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸三級丁酯，更理想為甲基丙烯酸甲酯。

【0089】 所配合之(C3)成分的質量，相對於所配合之(A1)成分的質量及(Af)成分的質量之合計100質量份，從撥水性之觀點而言，理想為3質量份以上，更理想為5質量份以上。所配合之(C3)成分的質量，相對於所配合之(A1)成分的質量及(Af)成分的質量之合計100質量份，從撥水性之觀點而言，理想為30質量份以下，更理想為25質量份以下。

【0090】 上述(C4)成分，係在一分子內具有3個以上聚合性不飽和基之(甲基)丙烯酸酯單體。本實施型態中，理想係上述一般式(C-4)中T為(甲基)丙烯醯氧基之一分子內具有3個以上(甲基)丙烯醯氧基之多官能的(甲基)丙烯酸酯單體。一般式(C-4)中，p個T可為相同或相異。具體的化合物可列舉例如：乙氧化異三聚氰酸三丙烯酸酯、四羥甲基甲烷四丙烯酸酯、四羥甲基甲烷四甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、新戊四醇三丙烯酸酯、新戊四醇三甲基丙烯酸酯、二新戊四醇六丙烯酸酯、二新戊四醇六甲基丙烯酸酯等。此等單體可單獨使用一種，亦可組合使用兩種以

上。其中，基於可提升所獲得之纖維製品的耐久撥水性之觀點，更理想為四羥甲基甲烷四丙烯酸酯及乙氧化異三聚氰酸三丙烯酸酯。

【0091】 所配合之（C4）成分的質量，相對於所配合之（A1）成分的質量及（Af）成分的質量之合計100質量份，從撥水性之觀點而言，理想為0.1質量份以上，更理想為0.5質量份以上。所配合之（C4）成分的質量，相對於所配合之（A1）成分的質量及（Af）成分的質量之合計100質量份，從撥水性之觀點而言，理想為10質量份以下，更理想為5質量份以下。

【0092】 所配合之（C）成分的質量，相對於所配合之（A1）成分的質量及（Af）成分的質量之合計100質量份，從撥水性之觀點而言，理想為0.1質量份以上，更理想為0.5質量份以上。所配合之（C）成分的質量，相對於所配合之（A1）成分的質量及（Af）成分的質量之合計100質量份，從撥水性之觀點而言，理想為30質量份以下，更理想為25質量份以下。

【0093】 （單體（VC））

從剝離強度之觀點而言，撥水性聚合物（ β ）理想係進一步含有源自選自氯乙烯及偏二氯乙烯所成群中一種以上之單體（VC）（本說明書中，亦稱為「（VC）成分」）之構成單元。

【0094】 從維持纖維製品的質感之觀點而言，（VC）成分理想為氯乙烯。

【0095】 所配合之（VC）成分的質量，相對於所配合之（A1）成分的質量及（Af）成分的質量之合計100質量份，從撥水性、耐久撥水性及剝離強度之觀點而言，理想為10質量份以上，更理想為20質量份以上。所配合之（VC）成分的質量，相對於所配合之（A1）成分的質量及（Af）成分的質量

之合計100質量份，從撥水性、耐久撥水性及質感之觀點而言，理想為100質量份以下，更理想為75質量份以下。

【0096】 (單體 (D))

在不損害本發明之效果之範圍內，撥水性聚合物 (β) 可進一步含有源自能與 (A1) 成分及 / 或 (Af) 成分進行共聚之單官能的單體 (D) (以下亦稱為 (D) 成分) 之構成單元。

【0097】 (D) 成分可列舉例如：(甲基)丙烯酸醯基嗎啉、具有烴基之(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸、富馬酸酯、馬來酸酯、富馬酸、馬來酸、(甲基)丙烯酸胺、N-羥甲基丙烯酸胺、乙烯醚類、乙烯酯類、乙烯、苯乙烯等不含氟之 (VC) 成分以外的乙烯系單體。又，具有烴基之(甲基)丙烯酸酯，係可在烴基上具有乙烯基、烴基、胺基、環氧基、異氰酸酯基、封端異氰酸酯基等取代基，亦可具有四級銨基等能與交聯劑反應之基團以外的取代基，也可具有醚鍵、酯鍵、醯胺鍵、或胺基甲酸酯鍵等。(甲基)丙烯酸酯可列舉例如：丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯等。其中，基於可提升對所獲得之纖維製品的塗布之剝離強度之觀點，更理想為(甲基)丙烯酸醯基嗎啉。

【0098】 本實施型態之撥水性聚合物 (β) 的重量平均分子量理想為3萬以上。若重量平均分子量在3萬以上，則所獲得之纖維製品的撥水性有更加提升之傾向。而且，撥水性聚合物 (β) 的重量平均分子量更理想為10萬以上。此種情形下，所獲得之纖維製品可更充分發揮撥水性。撥水性聚合物 (β) 的重量平均分子量上限理想為500萬左右。

【0099】 本說明書中，撥水性聚合物 (β) 的重量平均分子量係指：藉由

第31頁，共 66 頁(發明說明書)

GPC（凝膠滲透層析）裝置（例如東曹股份有限公司製之GPC「HLC-8020」），在管柱溫度40°C、流量1.0ml/min的條件下，溶離液使用四氫呋喃進行測定，由標準聚苯乙烯換算而得之值。又，管柱係使用東曹股份有限公司製之商品名TSK-GEL G5000HHR、G4000HHR、G3000HHR三根相連之管柱。

【0100】 撥水性聚合物（ β ）在105°C之熔融黏度理想為1000Pa·s以下。當在105°C之熔融黏度為1000Pa·s以下之情形時，會有容易良好地維持所獲得之纖維製品的質感之傾向。此外，當撥水性聚合物（ β ）的熔融黏度在1000Pa·s以下之情形時，在將撥水性聚合物（ β ）乳化或分散後形成撥水劑組成物時，可抑制撥水性聚合物（ β ）析出或沉降，因此會有容易良好地維持撥水劑組成物的儲藏穩定性之傾向。又，在105°C之熔融黏度更理想為500Pa·s以下。此種情形下，所獲得之纖維製品等得以充分發揮撥水性，並且質感亦更優異。從撥水性之觀點而言，撥水性聚合物（ β ）在105°C之熔融黏度例如可為10Pa·s以上、或50Pa·s以上、或100Pa·s以上。

【0101】 「在105°C之熔融黏度」係指：使用高架式流量測試儀（例如島津製作所製之CFT-500），在裝有模具（長度10mm，直徑1mm）之圓筒內放入1g撥水性聚合物（ β ），在105°C下保持6分鐘，藉由柱塞施加100kg·f/cm²的荷重進行測定時之黏度。

【0102】 <有機溶劑（ γ ）>

本實施型態之撥水劑組成物係含有在20°C下用以溶解1g有機溶劑所需水量超過10mL之有機溶劑（ γ ）。上述用以溶解1g有機溶劑所需水量，在一態樣中係超過30mL，理想係超過100mL，更理想係超過1000mL。如此有機溶劑（ γ ）係有助於形成有機改性聚矽氧（ α ）會穩定地乳化分散之乳化分散體，因此有助

於形成儲藏穩定性優異的撥水劑組成物。本說明書中，乳化分散或乳化分散體係意指在液體介質中，液體以乳化狀態存在及／或固體以分散狀態存在。又，上述用以溶解1g有機溶劑所需水量，係依據JIS K8001:2017並且利用本說明書〔實施例〕項目中所說明之方法進行測定之值。

【0103】 雖然不受理論拘束，但可推測：當使有機改性聚矽氧 (α) 在含水之介質中乳化分散而形成乳化分散體或撥水劑組成物時，有機溶劑 (γ) 會促進有機改性聚矽氧 (α) 的O/W型乳化分散，從而有助於提升有機改性聚矽氧 (α) 在含水之介質中的乳化分散穩定性。

【0104】 基於有機改性聚矽氧 (α) 的乳化分散穩定性提升效果良好之觀點，有機溶劑 (γ) 理想係在分子內具有由碳及氫所構成之結構 (即烴結構)。基於如此觀點，理想的有機溶劑 (γ) 例如可為：酯 (具體例有2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇單異丁酸酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二異丁酸酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丁二醇乙酸酯等)、酮 (具體例有甲基異丁基酮等)、醚 (具體例有二丁基二乙二醇、二乙二醇單-2-乙基己基醚、乙二醇單己醚、二乙二醇單己醚、乙二醇單-2-乙基己基醚、二丙二醇單丙醚、二丙二醇單丁醚等)、醇 (具體例有1-丁醇、1-戊醇、異辛醇等)、芳香族系溶劑 (具體例有甲苯、鄰二甲苯、間二甲苯、對二甲苯、對稱三甲苯等)、石油系溶劑 (具體例有異烷烴、礦油、礦油精、聚 α 烯烴等合成油等)，此等有機溶劑可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

【0105】 異烷烴的碳數理想為4以上，更理想為9~20。如此異烷烴可列舉IP SOLVENT IP-2028 (碳數10~16的異烷烴，出光興產股份有限公司製) 等。

【0106】 礦油可列舉在30°C之動黏度為50mm²/s以下的礦油，更具體而言，可列舉：正十一烷、正十二烷、正十三烷、正十四烷、石蠟等。又，上述動黏度，係用依據JIS K 2283:2000之方法進行測定之值。石蠟的碳數例如可為10~16。礦油可單獨使用一種或組合使用兩種以上。當組合兩種以上之情形時，理想係彼此具相溶性。礦油亦可為市售品，可例示如：Cactus Normal Paraffin N-12D、Cactus Normal Paraffin YHNP、Cactus Normal Paraffin N-14（以上可自ENEOS股份有限公司取得）等。

【0107】 礦油精特別理想為沸點130~230°C的礦油精。

【0108】 撥水劑組成物中有機溶劑（ γ ）的量，從有機改性聚矽氧（ α ）的分散穩定性之觀點而言，相對於有機改性聚矽氧（ α ）100質量份，理想為0.5~500質量份，更理想為1~400質量份，再更理想為1~300質量份，特別理想為1~200質量份。有機溶劑（ γ ）的量，基於撥水劑組成物的儲藏穩定性良好且撥水性良好之觀點，理想為上述範圍。

【0109】 <水溶性有機溶劑>

本實施型態之撥水劑組成物，除了有機溶劑（ γ ）之外，亦可進一步含有水溶性有機溶劑。本說明書中，水溶性有機溶劑係意指：利用本說明書〔實施例〕項目中所記載之方法進行評價，在20°C下用以溶解1g有機溶劑所需水量為10mL以下之有機溶劑。水溶性有機溶劑可列舉：二丙二醇、三丙二醇、丁基乙二醇、甲基乙基酮、二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、四氫呋喃等，特別理想為二丙二醇、三丙二醇、及丁基乙二醇。

【0110】 <乳化輔助劑或分散輔助劑>

要使有機改性聚矽氧（ α ）乳化分散之情形時，可使用選自非離子性界面

活性劑、陽離子性界面活性劑、陰離子性界面活性劑、及兩性界面活性劑中一種以上作為乳化輔助劑或分散輔助劑。相對於有機改性聚矽氧 (α) 100質量份，乳化輔助劑或分散輔助劑的含量理想為0.5~50質量份，更理想為1~40質量份，再更理想為1~30質量份。當乳化輔助劑或分散輔助劑的含量在0.5質量份以上之情形時，有機改性聚矽氧 (α) 之乳化分散體的分散穩定性有更加提升之傾向；當乳化輔助劑或分散輔助劑的含量在50質量份以下之情形時，撥水劑組成物的撥水性有更加提升之傾向。

【0111】 此外，可在撥水性聚合物 (β) 進行聚合或乳化分散時使用乳化輔助劑或分散輔助劑。所使用之乳化輔助劑或分散輔助劑，係可與用於使有機改性聚矽氧 (α) 乳化分散之情形時之乳化輔助劑或分散輔助劑相同。相對於撥水性聚合物 (β) 100質量份，乳化輔助劑或分散輔助劑的含量理想為0.5~50質量份，更理想為1~40質量份，再更理想為1~30質量份。當乳化輔助劑或分散輔助劑的含量在0.5質量份以上之情形時，撥水性聚合物 (β) 之乳化分散體的分散穩定性有更加提升之傾向；當乳化輔助劑或分散輔助劑的含量在50質量份以下之情形時，撥水劑組成物的撥水性有更加提升之傾向。

【0112】 (陽離子性界面活性劑)

陽離子性界面活性劑可列舉：碳數8~24的單烷基三甲基銨鹽、碳數8~24的二烷基二甲基銨鹽、碳數8~24的單烷基胺乙酸鹽、碳數8~24的二烷基胺乙酸鹽、碳數8~24的烷基咪唑啉四級鹽等。此等之中，從乳化性及加工穩定性之觀點而言，理想為碳數12~18的單烷基三甲基銨鹽、碳數12~18的二烷基二甲基銨鹽。陽離子性界面活性劑的理想例示為硬脂基三甲基硫酸銨鹽、硬脂基三甲基氯化銨等。

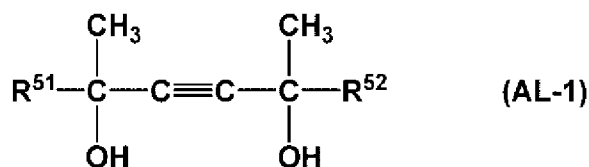
【0113】 此等陽離子性界面活性劑可單獨使用一種，亦可組合使用兩種以上。

【0114】 (非離子性界面活性劑)

非離子性界面活性劑可列舉：醇類、多環酚類、胺類、醯胺類、脂肪酸類、多元醇脂肪酸酯類、油脂類、聚丙二醇、及此等之環氧烷加成物等。

【0115】 醇類可列舉直鏈或支鏈之碳數8~24的醇或烯醇、由下述一般式(AL-1)表示之乙炔醇：

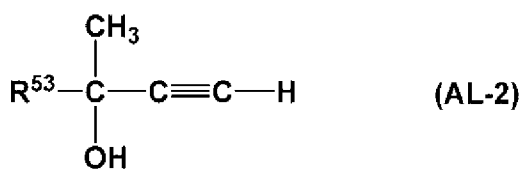
[化24]



[式中，R⁵¹及R⁵²各自獨立表示具有碳數1~8的直鏈或支鏈之烷基或是具有碳數2~8的直鏈或支鏈之烯基]、

或由下述一般式(AL-2)表示之乙炔醇：

[化25]



[式中，R⁵³表示具有碳數1~8的直鏈或支鏈之烷基或是具有碳數2~8的直鏈或支鏈之烯基]。

【0116】 多環酚類可列舉：可具有碳數1~12的烴基之苯酚或萘酚等一價酚類或此等之苯乙烯類(例如苯乙烯、 α -甲苯乙烯、或乙烯基甲苯)加成物或是此等之氯化苄反應物等。胺類可列舉直鏈或支鏈之碳數8~44的脂肪族胺等。

烷理想為環氧乙烷、1,2-環氧丙烷，更理想為環氧乙烷。

【0126】 環氧烷的加成莫耳數理想為1~200，更理想為3~100，又更理想為5~50。若環氧烷的加成莫耳數在上述範圍內，則會更易獲得高水準的撥水性及製品穩定性。

【0127】 非離子性界面活性劑的HLB理想為2~18，更理想為2~16。基於撥水劑組成物的儲藏穩定性之觀點，更理想係並用具有上述範圍內之不同HLB之兩種以上的非離子界面活性劑。當為了使有機改性聚矽氧（ α ）乳化分散而使用非離子性界面活性劑之情形時，從獲得良好的乳化分散性之觀點而言，HLB在上述範圍內較理想。另一方面，當為了使撥水性聚合物（ β ）聚合或乳化分散而使用非離子性界面活性劑之情形時，從良好地形成水分散液之觀點而言，HLB理想為7~18，若亦考慮到乳化聚合或分散聚合時及聚合後組成物中的乳化穩定性之觀點，HLB更理想為9~15。

【0128】 從良好地獲得撥水劑組成物的乳化穩定性及撥水性之觀點而言，更理想係並用陽離子界面活性劑與非離子性界面活性劑。

【0129】 <其他成分>

本實施型態之撥水劑組成物亦可含有追加的撥水性成分。追加的撥水性成分可列舉蠟，例如石蠟、微晶蠟、費托蠟（Fischer-Tropsch wax）、聚乙烯蠟等，以及可列舉動植物蠟及礦蠟等。除此之外，亦可視需要使用起始劑、鏈轉移劑等各種添加劑。

【0130】 〔撥水劑組成物之製造方法〕

本實施型態之撥水劑組成物，例如可藉由以下方法製造：

(1) 包含混合步驟之方法，該混合步驟係將含有有機改性聚矽氧（ α ）及

有機溶劑 (γ) 之乳化分散體 (以下亦稱為有機改性聚矽氧 (α) 乳化分散體) 與含有撥水性聚合物 (β) 之乳化分散體 (以下亦稱為撥水性聚合物 (β) 乳化分散體) 混合;

(2) 包含混合步驟及聚合步驟之方法, 該混合步驟係將含有有機改性聚矽氧 (α) 及有機溶劑 (γ) 之乳化分散體與作為撥水性聚合物 (β) 的原料之單體成分混合, 該聚合步驟係在該混合步驟之後及/或該混合步驟中使上述單體成分進行聚合而生成撥水性聚合物 (β); 或

(3) 包含混合步驟及聚合步驟之方法, 該混合步驟係將有機改性聚矽氧 (α)、作為撥水性聚合物 (β) 的原料之單體成分、及有機溶劑 (γ) 混合, 該聚合步驟係在該混合步驟之後及/或該混合步驟中使上述單體成分進行聚合而生成撥水性聚合物 (β)。

【0131】 上述 (1) 或 (2) 之方法中, 有機改性聚矽氧 (α) 乳化分散體係可藉由以下來調製: 含有有機溶劑 (γ) 及任意追加的介質作為介質, 將有機改性聚矽氧 (α)、有機溶劑 (γ)、及視需要之本實施型態之乳化輔助劑或追加的介質等之中一種以上之任意成分混合並使之乳化分散。乳化分散之方法可為攪拌混合、超音波分散、此等組合等。上述追加的介質可例示水、或是本實施型態之水溶性有機溶劑、或此等組合。有機改性聚矽氧 (α) 乳化分散體中有機改性聚矽氧 (α) 的量理想為1~80質量%, 更理想為2~70質量%, 再更理想為5~60質量%。

【0132】 上述 (1) 之方法中, 撥水性聚合物 (β) 乳化分散體可為藉由乳化聚合或分散聚合來製造撥水性聚合物 (β) 時之聚合液, 或者可為使已預先合成之撥水性聚合物 (β) 在適當介質中乳化分散而得之物質。該介質可為

水、或是本實施型態之水溶性有機溶劑、或此等混合物。介質能以例如質量比100/0~20/80、或98/2~30/70含有水及水溶性有機溶劑。

【0133】 撥水性聚合物 (β) 乳化分散體中撥水性聚合物 (β) 的量理想為1~80質量%，更理想為2~70質量%，再更理想為5~60質量%。

【0134】 上述(1)~(3)之方法的混合步驟之混合條件可例示用攪拌機100rpm×10分鐘之條件。

【0135】 上述(2)或(3)之方法中，作為撥水性聚合物 (β) 的原料之單體成分之聚合條件係可視需要進行設定，例如可為溫度60~75°C、時間4~8小時。

【0136】 對於由上述所獲得之撥水劑組成物，亦可進一步施予藉由高壓均質處理等之分散處理。如此分散處理在使用已預先調製之乳化分散體來調製撥水劑組成物之方法，即上述(1)或(2)之方法中尤其有用。

【0137】 [撥水助劑]

本發明之一態樣另提供一種用於丙烯酸系撥水劑之撥水助劑，其含有本實施型態之有機改性聚矽氧 (α) 及本實施型態之有機溶劑 (γ)。丙烯酸系撥水劑，在一態樣中係前述撥水性聚合物 (β)，但亦可應用於其他丙烯酸系撥水劑。因此，本發明之一態樣亦提供一種撥水劑組成物，其含有本實施型態之撥水助劑、及上述其他丙烯酸系撥水劑。本實施型態之撥水助劑可形成撥水性、耐久撥水性及儲藏穩定性優異的撥水劑組成物。本實施型態之撥水助劑，在一態樣中係如前述之有機改性聚矽氧 (α) 的乳化分散體。

【0138】 [撥水性纖維製品及其製造方法]

本發明之一態樣係提供一種撥水性纖維製品，其具有纖維製品、及附著於

該纖維製品上之本實施型態之撥水劑組成物。

本發明之一態樣另提供一種撥水性纖維製品之製造方法，其具備利用含有本實施型態之撥水劑組成物之處理液來處理纖維製品之步驟。

【0139】 處理液可為本實施型態之撥水劑組成物本身、或是用水等介質來稀釋該撥水劑組成物而得之物質。一態樣中，處理液可含有有機改性聚矽氧（ α ）及丙烯酸系撥水劑（一態樣中係撥水性聚合物（ β ））合計例如0.5~70質量%、或1~50質量%、或1.5~45質量%。處理液亦能以例如0.1~5.0質量%、或0.2~3.0質量%、或0.3~2.0質量%的量預先含有例如後述之交聯劑。

【0140】 本實施型態之撥水性纖維製品係可藉由以下來獲得：藉由利用含有本實施型態之撥水劑組成物之處理液來處理纖維，從而使有機改性聚矽氧（ α ）及丙烯酸系撥水劑（一態樣中係撥水性聚合物（ β ））附著於該纖維上。纖維的素材並無特別限制，可列舉：棉、麻、絲、羊毛等天然纖維；嫘縈、醋酸纖維等半合成纖維；尼龍、聚酯、聚胺酯、聚丙烯等合成纖維；以及此等之複合纖維、混紡纖維等。纖維製品的形態可為纖維、線、布、不織布、紙等任一種形態。

【0141】 利用上述處理液來處理纖維製品之方法可列舉例如：浸漬、噴霧、塗布等加工方法。此外，在撥水劑組成物含有水之情形下，理想係在使之附著於纖維製品之後進行乾燥，以將水除去。

【0142】 撥水劑組成物對纖維製品的附著量，係可視所需之撥水性程度來適宜調整，從撥水性及質感之觀點而言，相對於100g的纖維製品，理想係將撥水劑組成物中所含之有機改性聚矽氧（ α ）及丙烯酸系撥水劑（一態樣中係撥水性聚合物（ β ））的合計附著量調整為0.01~10g，更理想係調整為0.05~

5g。該附著量，例如可利用從撥水性纖維製品中進行溶劑提取之方法來進行確認。

【0143】 此外，理想在使本實施型態之有機改性聚矽氧 (α) 及丙烯酸系撥水劑 (一態樣中係撥水性聚合物 (β)) 附著於纖維製品之後適宜地進行熱處理。溫度條件並無特別限制，若使用本實施型態之撥水劑組成物，則可藉由 100~130°C 的溫和條件來使纖維製品表現充分良好的撥水性。雖然溫度條件亦可為 130°C 以上 (理想至 200°C 止) 的高溫處理，但此種情形下，相較於過去使用氟系撥水劑之情形，可更加縮短處理時間。因此，根據本實施型態之撥水性纖維製品，得以抑制因熱所造成之纖維製品的變質，使撥水處理後之纖維製品的質感變柔軟，並且可在溫和的熱處理條件下，即在低溫固化條件下賦予纖維製品充分的撥水性。

【0144】 尤其，當欲提升耐久撥水性之情形時，理想係藉由包含以下步驟之方法來對纖維製品進行撥水加工：利用含有撥水劑組成物之處理液來處理纖維製品之上述步驟；及使以三聚氰胺樹脂、乙二醛樹脂、具有一個以上異氰酸酯基或封端異氰酸酯基之化合物為代表之交聯劑附著於纖維製品上，再對其進行加熱之步驟。而且，當欲進一步提升耐久撥水性之情形時，理想係撥水劑組成物含有使具有能與上述交聯劑反應之官能基之單體進行共聚而成之撥水性聚合物 (β)。

【0145】 三聚氰胺樹脂可使用具有三聚氰胺骨架之化合物，可列舉例如：三羥甲基三聚氰胺、六羥甲基三聚氰胺等聚羥甲基三聚氰胺；聚羥甲基三聚氰胺之羥甲基的一部分或全部成為具有碳數 1~6 的烷基之烷氧基甲基之烷氧基甲基三聚氰胺；聚羥甲基三聚氰胺之羥甲基的一部分或全部成為具有碳數 2

~6的醯基之醯氧基甲基之醯氧基甲基三聚氰胺等。此等三聚氰胺樹脂可為單體或二聚體以上之多聚體中任一種，或是亦可使用此等混合物。而且，亦可使用在三聚氰胺的一部分與尿素等共聚而得之物質。如此三聚氰胺樹脂可列舉例如：DIC股份有限公司製之BECKAMINE APM、BECKAMINE M-3、BECKAMINE M-3(60)、BECKAMINE MA-S、BECKAMINE J-101、及BECKAMINE J-101LF；Union化學工業股份有限公司製之UNIKA RESIN 380K；三木理研工業股份有限公司製之RIKEN RESIN MM系列等。

【0146】 乙二醛樹脂可使用過去習知物。乙二醛樹脂可列舉例如：1,3-二甲基乙二醛尿素系樹脂、二羥甲基二羥基乙烯尿素系樹脂、二羥甲基二羥基丙烯尿素系樹脂等。此等樹脂之官能基亦可經其他官能基取代。如此乙二醛樹脂可列舉例如：DIC股份有限公司製之BECKAMINE N-80、BECKAMINE NS-11、BECKAMINE LF-K、BECKAMINE NS-19、BECKAMINE LF-55P Conc.、BECKAMINE NS-210L、BECKAMINE NS-200、及BECKAMINE NF-3；Union化學工業股份有限公司製之UNI RESIN GS-20E；三木理研工業股份有限公司製之RIKEN RESIN RG系列、及RIKEN RESIN MS系列等。

【0147】 從促進反應之觀點而言，三聚氰胺樹脂及乙二醛樹脂中理想有使用觸媒。如此觸媒只要係一般所使用之觸媒，則無特別限制，可列舉例如：硼氟化銨、硼氟化鋅等硼氟化化合物；氯化鎂、硫酸鎂等中性金屬鹽觸媒；磷酸、鹽酸、硼酸等無機酸等。此等觸媒中，亦可視需要並用作為輔助觸媒之檸檬酸、酒石酸、蘋果酸、馬來酸、乳酸等有機酸等。如此觸媒可列舉例如：DIC股份有限公司製之Catalyst ACX、Catalyst 376、Catalyst O、Catalyst M、Catalyst G(GT)、Catalyst X-110、Catalyst GT-3、及Catalyst NFC-1；Union化學

工業股份有限公司製之UNIKA CATALYST 3-P、及UNIKA CATALYST MC-109；三木理研工業股份有限公司製之RIKEN FIXER RC系列、RIKEN FIXER MX系列、及RIKEN FIXER RZ-5等。

【0148】 具有一個以上異氰酸酯基或封端異氰酸酯基之化合物可使用：異氰酸丁酯、異氰酸苯酯、異氰酸甲苯酯、異氰酸萘酯等單官能(單)異氰酸酯化合物、或多官能異氰酸酯化合物。

【0149】 多官能異氰酸酯化合物只要係分子內具有兩個以上異氰酸酯基之化合物，則無特別限定，可使用習知的聚異氰酸酯化合物。多官能異氰酸酯化合物可列舉例如：伸烷基二異氰酸酯、芳基二異氰酸酯及環烷基二異氰酸酯等二異氰酸酯化合物、此等二異氰酸酯化合物之二聚體或三聚體等改性聚異氰酸酯化合物等。伸烷基二異氰酸酯的碳數理想為1~12。

【0150】 二異氰酸酯化合物可列舉例如：2,4-甲伸苯基二異氰酸酯、2,6-甲伸苯基二異氰酸酯、伸乙基二異氰酸酯、伸丙基二異氰酸酯、4,4-二苯基甲烷二異氰酸酯、對伸苯基二異氰酸酯、四亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、十亞甲基二異氰酸酯、十二亞甲基二異氰酸酯、2,4,4-三甲基六亞甲基-1,6-二異氰酸酯、伸苯基二異氰酸酯、甲伸苯基二異氰酸酯、伸萘基二異氰酸酯、4,4'-亞甲基-雙(苯基異氰酸酯)、2,4'-亞甲基-雙(苯基異氰酸酯)、3,4'-亞甲基-雙(苯基異氰酸酯)、4,4'-伸乙基-雙(苯基異氰酸酯)、 ω,ω' -二異氰酸酯基-1,3-二甲基苯、 ω,ω' -二異氰酸酯基-1,4-二甲基環己烷、 ω,ω' -二異氰酸酯基-1,4-二甲基苯、 ω,ω' -二異氰酸酯基-1,3-二甲基環己烷、1-甲基-2,4-二異氰酸酯基環己烷、4,4'-亞甲基-雙(環己基異氰酸酯)、3-異氰酸酯基-甲基-3,5,5-三甲基環己基異氰酸酯、酸-二異氰酸酯二聚體、 ω,ω' -二異氰酸酯基二乙基苯、 ω,ω' -二異氰

酸酯基二甲基甲苯、 ω,ω' -二異氰酸酯基二乙基甲苯、富馬酸雙(2-異氰酸酯基乙基)酯、1,4-雙(2-異氰酸酯基-丙-2-基)苯、及1,3-雙(2-異氰酸酯基-丙-2-基)苯。

【0151】 三異氰酸酯化合物可列舉例如：三苯基甲烷三異氰酸酯、二甲基三苯基甲烷四異氰酸酯、參(異氰酸酯基苯基)-硫代磷酸酯等。

【0152】 由二異氰酸酯化合物所衍生之改性聚異氰酸酯化合物，只要係具有兩個以上異氰酸酯基，則無特別限制，可列舉例如：具有縮二脲結構、異氰脲酸酯結構、胺基甲酸酯結構、脲二酮結構、脲基甲酸酯結構、三聚體結構等之聚異氰酸酯；三羥甲基丙烷之脂肪族異氰酸酯之加成物等。此外，聚合MDI (MDI=二苯基甲烷二異氰酸酯) 亦可用作多官能異氰酸酯化合物。

【0153】 多官能異氰酸酯化合物可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

【0154】 多官能異氰酸酯化合物所具有之異氰酸酯基係可保持原樣，亦可為經封端劑封端之封端異氰酸酯基。封端劑可列舉：3,5-二甲基吡唑、3-甲基吡唑、3,5-二甲基-4-硝基吡唑、3,5-二甲基-4-溴吡唑、吡唑等吡唑類；苯酚、甲基苯酚、氯苯酚、異丁基苯酚、三級丁基苯酚、異戊基苯酚、辛基苯酚、壬基苯酚等苯酚類； ϵ -己內醯胺、 δ -戊內醯胺、 γ -丁內醯胺等內醯胺類；丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、乙醯丙酮、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯等活性亞甲基化合物類；甲醛肟、乙醛肟、丙酮肟、甲基乙基酮肟、環己酮肟、苯乙酮肟、二苯基酮肟等肟類；咪唑、2-甲基咪唑等咪唑化合物類；重亞硫酸鈉等。此等之中，從撥水性之觀點而言，理想為吡唑類及肟類。

【0155】 多官能異氰酸酯化合物亦可使用水分散性異氰酸酯，其係藉由在聚異氰酸酯結構中導入親水基來使其帶有界面活性效果，從而賦予聚異氰酸酯水分散性。此外，為了促進反應，亦可並用有機錫、有機鋅等習知的觸媒。

【0156】 交聯劑及觸媒皆可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

【0157】 交聯劑例如可藉由以下方法來附著於被處理物（纖維製品）上：使交聯劑溶解於有機溶劑中，或者是將被處理物浸漬在已乳化分散於水中之處理液中，再對已附著於被處理物上之處理液進行乾燥。接下來，可藉由對已附著於被處理物上之交聯劑進行加熱，來使交聯劑與被處理物及撥水性聚合物（ β ）之反應進行。為了使交聯劑之反應充分進行且更有效果地提升洗滌耐久性，此時的加熱可在110~180°C下進行1~5分鐘。交聯劑之附著及加熱之步驟，係可與利用含有上述撥水劑組成物之處理液進行處理之步驟同時進行。在同時進行之情形下，例如，使含有撥水劑組成物及交聯劑之處理液附著於被處理物上，並將水除去之後，再進一步對附著於被處理物上之交聯劑進行加熱。若考慮到撥水加工步驟之簡化、熱量之減少、經濟性之情形時，理想係與撥水劑組成物之處理步驟同時進行。

【0158】 此外，若過度使用交聯劑，則會有損害質感之虞。對於被處理物（纖維製品），上述交聯劑理想係以0.1~50質量%的量使用，特別理想係以0.1~10質量%的量使用。

【0159】 如此所獲得之本實施型態之撥水性纖維製品，即使是在戶外長期使用之情形下，仍可充分發揮撥水性。此外，若上述撥水性纖維製品不使用氟系化合物之情形下，係可為環境友善之製品。

【0160】 本實施型態之撥水性纖維製品，係可對特定部分進行塗布加工。塗布加工可列舉運動用途或戶外用途下的透濕防水加工及防風加工等。加工方法，例如在透濕防水加工之情形時，可藉由以下來進行加工：將含有胺基甲酸酯樹脂或丙烯酸樹脂等及介質之塗布液塗布於經撥水處理之纖維製品的單

面並進行乾燥。

【0161】 以上，已對本發明之理想的實施型態進行說明，但本發明不限於上述實施型態。

【0162】 例如，在製造本實施形態之撥水劑組成物中所含之撥水性聚合物 (β) 之情形時，可藉由自由基聚合來進行聚合反應，但亦可藉由照射諸如紫外線、電子束、 γ 射線的電離性放射線等之光聚合來進行聚合反應。

【0163】 此外，本實施型態中，係將撥水劑組成物處理在纖維製品上以製成撥水性纖維製品，但利用撥水劑組成物處理之製品並不限於纖維製品用途，亦可係金屬、玻璃、樹脂等物品。此外，此種情形下，要使撥水劑組成物附著於上述物品上之方法及撥水劑的附著量，係可視被處理物之種類等來任意制定。

〔實施例〕

【0164】 以下，將藉由實施例來進一步說明本發明，但本發明並不受此等實施例任何限制。

【0165】 〔有機改性聚矽氧之合成例〕

<合成例1>

燒瓶內加入：SiH：SiCH₃莫耳比=9：1（利用¹H NMR（核磁共振）進行測定）之甲基氫聚矽氧、作為矽氫化觸媒之氯化鉑（IV）之乙二醇單丁醚與甲苯混合溶液，以使鉑濃度相對於系統內之反應物而為5ppm。燒瓶內經氫取代後，相對於甲基氫聚矽氧之反應基（Si-H）1莫耳當量，將1莫耳當量的1-十八烯滴加加入燒瓶內的混合物中。將釜內部加溫至120°C，進行6小時加成反應，

從而獲得相當於式(1)中 R^{20} 、 R^{21} 、 $R^{22} = CH_3$ ， $R^{23} = C_{18}H_{37}$ ， $a = 5$ ， $b = 45$ ， $a : b = 1 : 9$ ， $R^{30} \sim R^{35} = CH_3$ 之有機改性聚矽氧。加成反應完成之確認係藉由以下來進行：對所獲得之有機改性聚矽氧進行FT-IR（傅立葉轉換紅外）光譜分析，確認源自甲基氫聚矽氧之Si-H基之吸收光譜消失。

【0166】 <合成例2~8、比較合成例1>

除了配方係如表1所示進行變更之外，其餘皆同合成例1，獲得相當於式(1)中下述內容之有機改性聚矽氧。

合成例2： R^{20} 、 R^{21} 、 $R^{22} = CH_3$ ， $R^{23} = C_{18}H_{37}$ ， $a = 20$ ， $b = 30$ ， $a : b = 4 : 6$ ， $R^{30} \sim R^{35} = CH_3$

合成例3： R^{20} 、 R^{21} 、 $R^{22} = CH_3$ ， $R^{23} = C_{18}H_{37}$ ， $a = 25$ ， $b = 25$ ， $a : b = 5 : 5$ ， $R^{30} \sim R^{35} = CH_3$

合成例4： R^{20} 、 R^{21} 、 $R^{22} = CH_3$ ， $R^{23} = C_{18}H_{37}$ ， $a = 35$ ， $b = 15$ ， $a : b = 7 : 3$ ， $R^{30} \sim R^{35} = CH_3$

合成例5： R^{20} 、 R^{21} 、 $R^{22} = CH_3$ ， $R^{23} = C_8H_{17}$ ， $a = 25$ ， $b = 25$ ， $a : b = 5 : 5$ ， $R^{30} \sim R^{35} = CH_3$

合成例6： R^{20} 、 R^{21} 、 $R^{22} = CH_3$ ， $R^{23} = C_{22}H_{45}$ ， $a = 25$ ， $b = 25$ ， $a : b = 5 : 5$ ， $R^{30} \sim R^{35} = CH_3$

合成例7： R^{20} 、 R^{21} 、 $R^{22} = CH_3$ ， $R^{23} = C_{26}H_{53}$ ， $a = 25$ ， $b = 25$ ， $a : b = 5 : 5$ ， $R^{30} \sim R^{35} = CH_3$

合成例8： R^{20} 、 R^{21} 、 $R^{22} = CH_3$ ， $R^{23} = C_{32}H_{65}$ ， $a = 25$ ， $b = 25$ ， $a : b = 5 : 5$ ， $R^{30} \sim R^{35} = CH_3$

比較合成例1： R^{20} 、 R^{21} 、 $R^{22} = CH_3$ ， $R^{23} = C_3H_7$ ， $a = 25$ ， $b = 25$ ， $a : b =$

5 : 5 , $R^{30} \sim R^{35} = CH_3$

【0167】〔有機改性聚矽氧乳化分散體之調製例〕

<調製例α1>

300ml塑膠容器中加入：合成例1中所獲得之有機改性聚矽氧30g、IP SOLVENT IP-2028（碳數10~16的異烷烴）30g、山梨糖醇酐脂肪酸酯（HLB為7以下）3g、聚氧乙烯烷基醚（HLB為8~14）4.5g、烷基（C16-18）三甲基氯化銨0.75g，並混合至均一。呈均一之後，加入純水31.75g，再用超音波進行10分鐘乳化分散，從而獲得有機改性聚矽氧含有率30質量%的有機改性聚矽氧乳化分散體。

【0168】<調製例α2~α15、比較調製例α1~α4>

按表2所示之配方，以同調製例α1之操作來獲得有機改性聚矽氧乳化分散體。

【0169】對於各調製例中所使用之有機溶劑，用以溶解1g該有機溶劑所需水量，係按JIS K8001:2017 3.2「表示溶解程度之用語」，在一定量水中放入有機溶劑1g，在 $20^{\circ}C \pm 5^{\circ}C$ 下每5分鐘強烈搖動混合30秒時，以在30分鐘內用使其溶解所需水的體積（mL）進行評價。又，本測定中，上述一定量的水係使用1mL、10mL、30mL、100mL、或1000mL的水，檢查1g有機溶劑在上述條件下在30分鐘內是否有溶解，並且評價基準如下。

（用以溶解1g有機溶劑所需水量之評價基準）

1mL以下：30分鐘內即溶解於1mL的水。

超過1mL且10mL以下：雖未在30分鐘內溶解於1mL的水，但30分鐘內即溶解於10mL的水。

- 超過10mL且30mL以下 : 雖未在30分鐘內溶解於10mL的水，但30分鐘內即溶解於30mL的水。
- 超過30mL且100mL以下 : 雖未在30分鐘內溶解於30mL的水，但30分鐘內即溶解於100mL的水。
- 超過100mL且1000mL以下 : 雖未在30分鐘內溶解於100mL的水，但30分鐘內即溶解於1000mL的水。
- 超過1000mL : 未在30分鐘內溶解於1000mL的水。

【0170】 (用以溶解1g有機溶劑所需水量)

- 異烷烴 (碳數 10~16 的異烷烴): 超過 1000mL
- 礦油 (30°C之動黏度: 20mm²/s): 超過 1000mL
- 礦油精 (沸點 180~200°C): 超過 1000mL
- 酯 (2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二異丁酸酯): 超過 1000mL
- 三丙二醇 (TPG): 1mL 以下
- 二丙二醇 (DPG): 1mL 以下
- 丁基二乙二醇: 1mL 以下

【0171】 [撥水性聚合物分散體之調製例]

<調製例β1>

高壓釜中放入：丙烯酸硬脂酯24.0g、NOIGEN XL-100 (第一工業製藥股份有限公司製，聚氧伸烷基支鏈癸基醚，HLB=14.7) 0.2g、NOIGEN XL-60 (第一工業製藥股份有限公司製，聚氧伸烷基支鏈癸基醚，HLB=12.5) 1.3g、NOIGEN XL-40 (第一工業製藥股份有限公司製，聚氧伸烷基支鏈癸基醚，HLB=10.5) 0.5g、烷基 (C16-18) 三甲基氯化銨0.4g、三丙二醇12.5g、

及水54.8g，在45°C下混合攪拌，從而製成混合液。對此混合液照射超音波，使得所有單體乳化分散。接著，將偶氮雙(異丁基脒)二鹽酸鹽0.2g、十二基硫醇0.08g添加至混合液中，在氮氣環境下，以高壓釜的內壓維持在0.3MPa之狀態，持續壓入氯乙烯6.0g，同時在60°C下進行6小時自由基聚合，從而獲得含有30.0質量%撥水性聚合物(β)之撥水性聚合物乳化分散體。

【0172】 <調製例β2>

除了將氯乙烯變更為偏二氯乙烯之外，其餘皆同調製例β1之操作來獲得含有30.0質量%撥水性聚合物(β)之撥水性聚合物乳化分散體。

【0173】 <調製例β3>

高壓釜中放入：丙烯酸硬脂酯28.5g、0.75g的LATEMUL PD-420及0.75g的LATEMUL PD-430、NOIGEN XL-100(第一工業製藥股份有限公司製，聚氧伸烷基支鏈癸基醚，HLB=14.7) 0.2g、NOIGEN XL-60(第一工業製藥股份有限公司製，聚氧伸烷基支鏈癸基醚，HLB=12.5) 1.3g、NOIGEN XL-40(第一工業製藥股份有限公司製，聚氧伸烷基支鏈癸基醚，HLB=10.5) 0.5g、烷基(C16-18)三甲基氯化銨0.4g、三丙二醇12.5g、及水54.8g，在45°C下混合攪拌，從而製成混合液。對此混合液照射超音波，使得所有單體乳化分散。接著，將偶氮雙(異丁基脒)二鹽酸鹽0.2g、十二基硫醇0.08g添加至混合液中，在氮氣環境下，在60°C下進行6小時自由基聚合，從而獲得含有30.0質量%撥水性聚合物(β)之撥水性聚合物乳化分散體。

【0174】 <調製例β4>

除了將丙烯酸硬脂酯的量從28.5g變更為30.0g、不使用LATEMUL PD-420及LATEMUL PD-430之外，其餘皆同調製例β3之操作來獲得含有30.0質量%撥

水性聚合物(β)之撥水性聚合物乳化分散體。

【0175】 <調製例β5>

除了將丙烯酸硬脂酯的量從30.0g變更為15.0g、使用C6SFMA (CF₃CF₂-(CF₂CF₂)₂-CH₂CH₂OCOC(CH₃)=CH₂ (2-(全氟己基)乙基甲基丙烯酸酯) 15.0g之外,其餘皆同調製例β4之操作來獲得含有30.0質量%撥水性聚合物(β)之撥水性聚合物乳化分散體。

【0176】 <調製例β6>

除了將C6SFMA變更為C6SFCLA (CF₃CF₂-(CF₂CF₂)₂-CH₂CH₂OCOC(Cl)=CH₂ (2-(全氟己基)乙基氯丙烯酸酯)之外,其餘皆同調製例β5之操作來獲得含有30.0質量%撥水性聚合物(β)之撥水性聚合物乳化分散體。

【0177】 <調製例β7>

除了將丙烯酸硬脂酯變更為丙烯酸月桂酯之外,其餘皆同調製例β4之操作來獲得含有30.0質量%撥水性聚合物(β)之撥水性聚合物乳化分散體。

【0178】 <調製例β8>

除了將丙烯酸硬脂酯變更為丙烯酸山萘酯之外,其餘皆同調製例β4之操作來獲得含有30.0質量%撥水性聚合物(β)之撥水性聚合物乳化分散體。

【0179】 <調製例β9>

除了將丙烯酸硬脂酯的量從30.0g變更為24.0g、使用甲基丙烯酸硬脂酯6.0g之外,其餘皆同調製例β4之操作來獲得含有30.0質量%撥水性聚合物(β)之撥水性聚合物乳化分散體。

【0180】 <調製例β10>

除了將丙烯酸硬脂酯的量從28.5g變更為29.4g、將0.75g的LATEMUL PD-

420及0.75g的LATEMUL PD-430變更為二丙酮丙烯醯胺0.6g之外，其餘皆同調製例β3之操作來獲得含有30.0質量%撥水性聚合物(β)之撥水性聚合物乳化分散體。

【0181】 <調製例β11>

混合液之調製中，除了將丙烯酸硬脂酯從24.0g變更為23.4g、進一步攪拌混合二丙酮丙烯醯胺0.6g之外，其餘皆同調製例β1之操作來獲得含有30.0質量%撥水性聚合物(β)之撥水性聚合物乳化分散體。

【0182】 <比較調製例β1>

除了將丙烯酸硬脂酯變更為丙烯酸癸酯之外，其餘皆同調製例β4之操作來獲得含有30.0質量%撥水性聚合物(β)之撥水性聚合物乳化分散體。

【0183】 [撥水劑組成物及纖維製品之製造及評價]

<實施例A1>

用攪拌機在100rpm×10分鐘之條件下混合調製例β4中所獲得之撥水性聚合物乳化分散體80g、及調製例α3中所獲得之有機改性聚矽氧乳化分散體20g，從而獲得撥水劑組成物。

【0184】 <實施例A2>

加入：丙烯酸硬脂酯24g、作為陽離子性界面活性劑之烷基(C16-18)三甲基氯化銨0.25g、聚氧乙烯烷基醚(HLB為8~14)1.1g、三丙二醇10g、純水44.4g，並混合攪拌，從而製成混合液。將調製例α3中所獲得之有機改性聚矽氧乳化分散體20g加入此混合液中並進一步攪拌，再加入十二基硫醇0.06g、偶氮雙(異丁基脒)二鹽酸鹽0.2g，在65°C下進行5小時聚合反應，從而獲得撥水劑組成物。

【0185】 <實施例A3>

使用高壓均質機（APV GAULIN公司製，型號15MR-8TA），在處理壓力300kg/cm²、50~60°C下，對混合調製例β4中所獲得之撥水性聚合物乳化分散體80g、及調製例α3中所獲得之有機改性聚矽氧乳化分散體20g而獲得之混合物進行高壓均質處理，從而獲得撥水劑組成物。

【0186】 <實施例A4>

加入：丙烯酸硬脂酯24g、作為陽離子性界面活性劑之烷基（C16-18）三甲基氯化銨0.25g、聚氧乙烯烷基醚（HLB為8~14）1.1g、合成例3中所獲得之有機改性聚矽氧6.0g、異烷烴20g，並混合攪拌，從而獲得均一的混合液。將純水48.4g加入此混合液中，使用超音波處理裝置（日本精機製作所公司製，型號US-600E），在40~50°C下照射超音波5分鐘（φ36，振動振幅值80%），從而獲得乳化分散體。將十二基硫醇0.06g、偶氮雙(異丁基脒)二鹽酸鹽0.2g加入此乳化分散體中，在65°C下進行5小時聚合反應，從而獲得撥水劑組成物。

【0187】 <比較例A1>

加入：合成例6中所獲得之有機改性聚矽氧18.75g、丙烯酸硬脂酯11.25g、聚氧乙烯烷基醚（HLB為8~14）2.0g、作為陽離子性界面活性劑之烷基（C16-18）三甲基氯化銨0.4g、三丙二醇12.5g、純水55g，並混合攪拌。進一步加入：月桂硫醇0.03g、偶氮雙(異丁基脒)二鹽酸鹽0.1g，在65°C下進行5小時聚合反應，從而獲得撥水劑組成物。

【0188】 <比較例A2>

加入：甲基丙烯酸山萆酯11.58g、甲基丙烯酸硬脂酯11.58g、甲基丙烯酸2-羥乙酯0.54g、6.3g的Silwax D222、聚氧乙烯烷基醚（HLB為8~14）2.0g、作

為陽離子性界面活性劑之烷基（C16-18）三甲基氯化銨0.4g、二丙二醇12.5g，並混合攪拌，從而獲得混合液。使用前述高壓均質機，在處理壓力300kg/cm²、50~60°C之溫度下，使此混合液高壓分散。進一步加入0.2g的起始劑V-50，在65°C下進行8小時聚合反應，從而獲得比較用撥水劑組成物。

【0189】 對於所獲得之各撥水劑組成物，利用後述之方法，進行處理布之製作，並進行初期撥水性、耐久撥水性及儲藏穩定性之評價。

【0190】 <實施例B1~B31、參考例B1、比較例B1~B8>

用表5及6所示之配方（質量份），混合撥水性聚合物分散體及有機改性聚矽氧分散體，並且在部分例中進一步混合上述追加的撥水性成分之分散體，從而獲得撥水劑組成物。混合係用攪拌機在100rpm×10分鐘之條件下進行。又，追加的撥水性成分之分散體係利用以下方法調製。

【0191】 （追加的撥水性成分之分散體之調製）

300ml高壓反應容器中加入：熔點155°F的石蠟30g、山梨糖醇酐單棕櫚酸酯1.5g、聚氧乙烯烷基醚（HLB為8~14）3.0g、作為陽離子乳化劑之烷基（C16-18）三甲基氯化銨0.75g、純水64.75g，並密封，一邊攪拌一邊升溫至100°C，在高壓下進行30分鐘高壓乳化，從而獲得作為追加的撥水性成分之分散體之蠟分散液。

【0192】 <撥水性纖維製品之製造>

以下用作處理布。

- 聚酯（PET）／聚胺酯（PU）混紡布（聚酯／聚胺酯質量比＝85／15）
- 聚酯（PET）100%織布
- 尼龍（Ny）100%織布

- 棉 100%織布

【0193】 調製含有6質量%各實施例、參考例及各比較例之撥水劑組成物、0.6質量%封端異氰酸酯系交聯劑（NK ASSIST NY-50）、其餘部分為純水之處理液。在常壓、 $20\pm 5^{\circ}\text{C}$ 下將上述各個處理布浸漬於所獲得之處理液中30秒之後，在 150°C 下進行2分鐘熱處理，從而獲得纖維製品。對所獲得之纖維製品提供以下評價。

【0194】 <撥水劑組成物及纖維製品之評價>

（撥水劑組成物之儲藏穩定性）

將100g的各實施例、參考例及各比較例之撥水劑組成物放入玻璃瓶（140ml廣口樣品瓶（蛋黃醬瓶））中並密封，在室溫（ $20\pm 5^{\circ}\text{C}$ ）下靜置保管。兩週後，按下述基準對玻璃瓶內部撥水劑組成物中存在之懸浮物量進行目視評價。結果示於表4~6。

優：完全不存在懸浮物，均一。

良：懸浮物少於液面的5%。

可：懸浮物為液面的5%以上~少於10%。

不良：懸浮物為液面的10%以上。

【0195】 （纖維製品之初期撥水性）

對於纖維製品，依據JIS L 1092 (2009) 7.2撥水度試驗（噴霧試驗），以噴淋水溫 20°C 來進行試驗。結果係用目視按下述等級進行評價。又，特性稍微良好之情形時等級評為「+」，特性稍微差劣之情形時等級評為「-」。此外，當特性介於下述基準之間之情形時以5為單位（例如95、85、75等）進行評價。結果示於表4~6。

- 撥水性 : 狀態
- 100 : 表面無濕潤及無水滴附著
- 90 : 表面顯示出無濕潤，但有小水滴附著
- 80 : 表面顯示出有一顆顆小水滴狀的濕潤
- 70 : 一半的表面顯示出濕潤，且顯示出一顆顆小濕潤浸透至布之狀態
- 50 : 表面整體顯示出濕潤
- 0 : 表面及裡面整體顯示出濕潤

【0196】 (纖維製品之耐久撥水性)

對於根據JIS L 0217 (1995)之103法進行20次(L-20)洗滌之後之纖維製品，以同上述初期撥水性之操作來評價撥水性。

【0197】 (纖維製品之白粉斑評價)

以指甲劃過纖維製品之表面，用目視按下述所示之五個階段進行評價。結果示於表4~6。

- 5：觀察到有明顯指甲痕
- 4：觀察到有指甲痕
- 3：觀察到有輕微指甲痕
- 2：幾乎未觀察到有指甲痕
- 1：完全沒有指甲痕

【0198】 [表1]

表 1：有機改性聚矽氧之合成例

配方 (當量比)		合成例 1	合成例 2	合成例 3	合成例 4	合成例 5	合成例 6	合成例 7	合成例 8	比較合成例 1
甲基氫聚矽氧 (括弧內為 SiH : SiCH ₃ 莫耳比)	H 聚矽氧 1 (90 : 10)	1								
	H 聚矽氧 2 (60 : 40)		1							
	H 聚矽氧 3 (50 : 50)			1		1	1	1	1	1
	H 聚矽氧 4 (30 : 70)				1					
α-烯烴 (括弧內為式 (1) 中 R ²³ 的碳數)	1-辛烯 (C8)					1				
	1-十八烯 (C18)	1	1	1	1					
	1-三十二烯 (C22)						1			
	1-三十六烯 (C26)							1		
	1-三十二烯 (C32)								1	
	1-丙烯 (C3)									1

【0199】 [表2]

表 2：有機改性聚矽氧乳化分散體之調製例

配方 (質量份)	調製例															比較調製例				
	α1	α2	α3	α4	α5	α6	α7	α8	α9	α10	α11	α12	α13	α14	α15	α1	α2	α3	α4	
合成例 1	30																			
合成例 2		30																		
合成例 3			30						30	30	30	30	30	30	30					30
合成例 4				30																
合成例 5					30															
合成例 6						30														
合成例 7							30									30				
合成例 8								30									30			
(α) 之比較																				
有機溶劑 異烷烴 (碳數 10~16)	30	30	30	30	30	30	30	30	60	15	7.5				22.5					

表 3：撥水性聚合物分散體之調製例

	配方 (g)	調製例											比較 調製例		
		β 1	β 2	β 3	β 4	β 5	β 6	β 7	β 8	β 9	β 10	β 11			
單體 (A-1)	丙烯酸硬脂酯 (SA)	24.0	24.0	28.5	30.0	15.0	15.0			24.0	29.4	23.4			
	丙烯酸月桂酯							30.0							
	丙烯酸山萘酯								30.0						
(A-1) 之比較	甲基丙烯酸硬脂酯 (SMA)									6.0					
	丙烯酸癸酯 (C10)														30.0
單體 (A-f)	C6SFMA					15.0									
	(CF ₃ CF ₂ -(CF ₂ CF ₂) ₂ - CH ₂ CH ₂ OCOC(CH ₃)=CH ₂)														
	C6SFCLA										15.0				
	(CF ₃ CF ₂ -(CF ₂ CF ₂) ₂ - CH ₂ CH ₂ OCOC(Cl)=CH ₂)														
單體 (A-2)	二丙酮丙烯醯胺 (DAAM)										0.6	0.6			
單體 (VC)	氯乙烯	6.0													
	偏二氯乙烯		6.00												6.0
反應性活性劑 (B)	LATEMUL PD-420			0.75											
	LATEMUL PD-430			0.75											
乳化劑 (括弧內為 HLB)	NOIGEN XL-100 (14.7)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	NOIGEN XL-60 (12.5)	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
	NOIGEN XL-40 (10.5)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
乳化輔助劑	烷基 (C16-18) 三甲基氯化銨	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	三丙二醇	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
介質	水	54.8	54.8	54.8	54.8	53.8	54.8	54.8	54.8	54.8	54.8	54.8	54.8	54.8	54.8
	偶氮雙(異丁基脒)二鹽酸鹽	0.2	0.2	0.2	0.2	1.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
鏈轉移劑	十二基硫醇	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08

【0201】 [表4]

表 4：撥水劑組成物之製造例

		實施例 A1	實施例 A2	實施例 A3	實施例 A4	比較例 A1	比較例 A2
製造方法之說明		混合有機改性聚矽氧 (α) 之乳化分散體及撥水性聚合物 (β) 之乳分散體	在有機改性聚矽氧 (α) 之乳分散體存在下，使作為撥水性聚合物 (β) 的原料之單體成分進行聚合	進一步對實施例 A1 之撥水劑組成物進行均質處理	在有機改性聚矽氧 (α)、作為撥水性聚合物 (β) 的原料之單體成分、及有機溶劑 (γ) 之混合物中，使上述單體成分進行聚合	在有機改性聚矽氧 (α)、作為撥水性聚合物 (β) 的原料之單體成分、及比較的有機溶劑之混合物中，使上述單體成分進行聚合	在有機改性聚矽氧 (α)、作為撥水性聚合物 (β) 的原料之單體成分、及比較的有機溶劑之混合物中，使上述單體成分進行聚合
撥水劑組成物的儲藏穩定性		良	優	優	優	可	可
撥水性 (聚酯)	初期撥水性	95	95	95	95	75	80
	耐久撥水性 (L-20)	95	95	95	95	70	75
撥水性 (尼龍)	初期撥水性	95	95	95	95	75	80
	耐久撥水性 (L-20)	95	95	95	95	70	75
撥水性 (PET/PU)	初期撥水性	90+	90+	90+	90+	75	80
	耐久撥水性 (L-20)	90+	90+	90+	90+	70	75

【0202】 [表5]

表 5

		實施例																	
配方 (質量份)		B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11	B12	B13	B14	B15	B16	B17	B18
撥水性 聚合分散體	調製例 β4	90	80	30	40	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	調製例 α1	10	20	70	60														
	調製例 α2					20													
	調製例 α3						20												
	調製例 α4							20											
	調製例 α5								20										
	調製例 α6									20									
	調製例 α7										20								
	調製例 α8											20							
	調製例 α9												20						
	調製例 α10													20					
	調製例 α11														20				
	調製例 α12															20			
	調製例 α13																20		
	調製例 α14																	20	
調製例 α15																		20	
有機改性 聚矽氧 乳化分散體	撥水性 (PET/PU)	90+	90+	90+	90+	90+	90+	90+	85	90+	95	95	90+	90+	90+	90+	90+	90+	90+
	撥水性 (PET)	90+	90+	90+	90+	90+	90+	90+	85	90+	95	95	90+	90+	90+	90+	90+	90+	90+
	撥水性 (Nylon)	95	95	95	95	95	95	95	90	95	100	100	95	95	95	95	95	95	95
	撥水性 (棉)	95	95	95	95	95	95	95	90	95	100	100	95	95	95	95	95	95	95
	撥水性 (白粉班)	75	75	75	75	75	75	75	70	75	80	80	75	75	75	75	75	75	75
	撥水性 (TPG)	75	75	75	75	75	75	75	70	70	75	80	75	75	75	75	75	75	75
	撥水性 (L-20)	2	3	5	5	3	3	3	4	3	3	2	2	3	3	3	3	3	3
	撥水性 (L-20)	2	3	5	5	3	3	3	4	3	3	2	2	3	3	3	3	3	3
	撥水性 (L-20)	2	3	5	5	3	3	3	4	3	3	2	2	3	3	3	3	3	3
	撥水性 (L-20)	2	3	5	5	3	3	3	4	3	3	2	2	3	3	3	3	3	3
評價	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良-可	良	良	良	良	良	良-可	良

評價	撥水性 (PET/PU)	初期撥水性	95	95	95	90+	90+	100	100	100	100	100	100	50	0	70	80	75	80	75	75	75		
		耐久撥水性 (L-20)	95	95	95	90+	90+	100	100	100	100	100	100	0	0	60	75	70+	75	70	70	70+	70+	
		撥水性	100	100	100	95	95	100	100	100	100	100	100	50	0	70	80	80	75	80	75	80	75	80
		(PET)	100	100	100	95	95	100	100	100	100	100	100	0	0	60	75	75	70	75	70	75	70	75
		撥水性	100	100	100	95	95	100	100	100	100	100	100	50	0	70	80	80	80	80	80	80	80	80
		(Ny)	100	100	100	95	95	100	100	100	100	100	100	0	0	60	75	75	75	75	75	75	75	75
		撥水性	80	80	80	75	75	90	90	90	90	90	90	0	0	50	60	60	55	60	65	60	65	55
		(棉)	80	80	80	75	75	90	90	90	90	90	90	0	0	0	50	50	0-50	60	60	50	60	0-50
		白粉斑	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	5	1	1	1	2	1	1	1	1	3
		撥水劑組成物的儲藏穩定性 (室溫，兩週)	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良-可	優	優	不良	不良	不良	優	不良	優	不良	不良

〔產業利用性〕

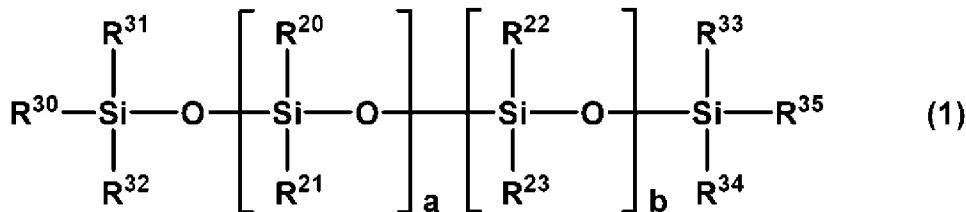
【0204】 本發明之撥水劑組成物，因撥水性、耐久撥水性及儲藏穩定性優異，故可適合應用於各種纖維製品。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種撥水劑組成物，其係含有：有機改性聚矽氧（ α ）、撥水性聚合物（ β ）、及有機溶劑（ γ ）；

該有機改性聚矽氧（ α ）係由下述一般式（1）表示：

〔化1〕



〔式（1）中，

R^{20} 、 R^{21} 及 R^{22} 各自獨立表示氫原子、甲基、乙基或碳數1~4的烷氧基，

R^{23} 表示具有芳香族環之碳數8~40的烴基、或碳數8~40的烷基，

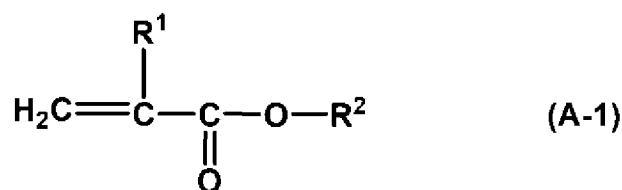
R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 及 R^{35} 各自獨立表示氫原子、甲基、乙基、碳數1~4的烷氧基、具有芳香族環之碳數8~40的烴基、或碳數8~40的烷基，而且

a 表示0以上的整數， b 表示1以上的整數， $(a+b)$ 為10~200；當 a 為2以上之情形時，存在複數個之 R^{20} 及 R^{21} 可各為相同或相異；當 b 為2以上之情形時，存在複數個之 R^{22} 及 R^{23} 可各為相同或相異〕；

該撥水性聚合物（ β ）係具有：

源自由下述一般式（A-1）表示之單體（A-1）之構成單元：

〔化2〕



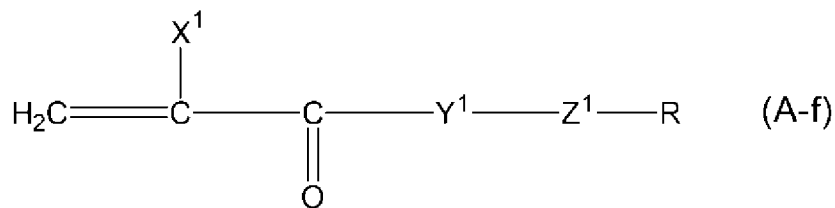
〔式(A-1)中，

R¹表示氫原子或甲基，而且

R²表示可具取代基之碳數12以上的一價烴基〕；及／或

源自由下述一般式(A-f)表示之單體(A-f)之構成單元：

〔化3〕



〔式(A-f)中，

X¹表示氫原子、一價有機基團或鹵素原子，

Y¹表示-O-或-NH-，

Z¹表示直接鍵或二價有機基團，而且

R表示碳數1~20的氟烷基〕；

該有機溶劑(γ)係依據JIS K8001:2017之溶解程度所規定之在20°C下用以溶解1g有機溶劑所需水量超過10mL之有機溶劑。

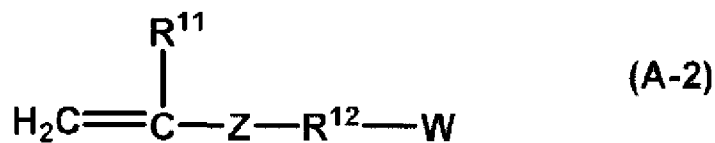
【請求項2】如請求項1所述之撥水劑組成物，其中，相對於該有機改性聚矽氧(α)及該撥水性聚合物(β)之合計100質量份，該有機改性聚矽氧(α)的量為10~90質量份。

【請求項3】如請求項1或2所述之撥水劑組成物，其中，該撥水性聚合物(β)進一步含有源自選自氯乙烯及偏二氯乙烯所成群中一種以上之單體(VC)之構成單元。

【請求項4】如請求項1或2所述之撥水劑組成物，其中，該撥水性聚合物(β)

進一步含有源自由下述一般式 (A-2) 表示之單體 (A-2) 之構成單元：

[化4]



[式 (A-2) 中，

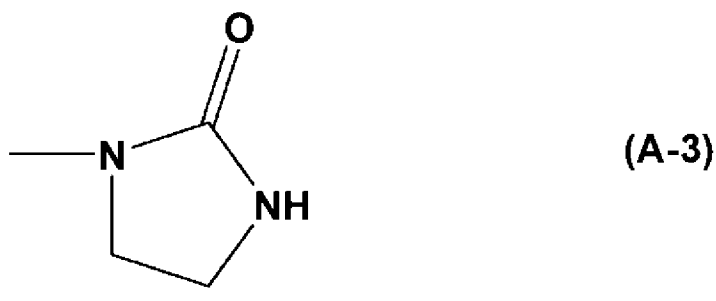
R¹¹表示氫原子或甲基，

R¹²表示碳數1~6的二價烴基，

Z表示酯基或醯胺基，

W表示由-CO-R¹³ (式中，R¹³表示碳數1~4的一價烴基) 表示之基團、-NH-CO-NH₂基、或由下述式 (A-3) 表示之基團：

[化5]



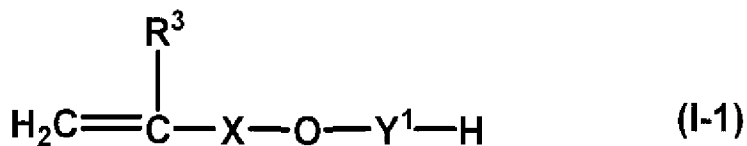
]

【請求項5】如請求項1或2所述之撥水劑組成物，其中，該撥水性聚合物 (β) 進一步具有源自反應性活性劑 (B) 之構成單元；

該反應性活性劑 (B) 係選自以下化合物所成群中至少一種：

(B1) HLB為7~18，且由下述一般式 (I-1) 表示之化合物：

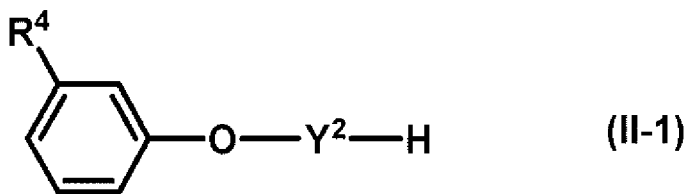
[化6]



〔式 (I-1) 中， R^3 表示氫原子或甲基， X 表示碳數 1~6 的直鏈或者支鏈的伸烷基， Y^1 表示含有碳數 2~4 的伸烷氧基之二價基團〕；

(B2) HLB 為 7~18，且由下述一般式 (II-1) 表示之化合物：

〔化 7〕



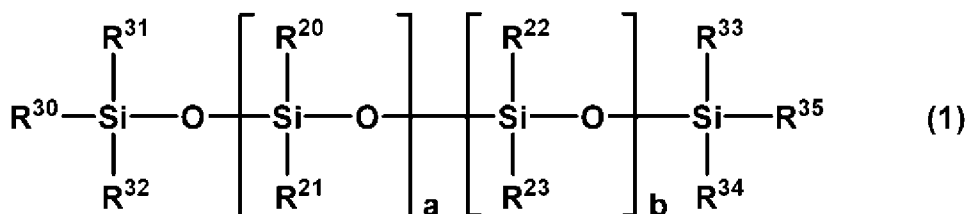
〔式 (II-1) 中， R^4 表示具有聚合性不飽和基之碳數 13~17 的一價不飽和烴基， Y^2 表示含有碳數 2~4 的伸烷氧基之二價基團〕；以及

(B3) HLB 為 7~18，且在具有羥基及聚合性不飽和基之油脂中加成有碳數 2~4 的環氧烷之化合物。

【請求項 6】一種撥水助劑，其係含有有機改性聚矽氧 (α)、及有機溶劑 (γ)，並且用於丙烯酸系撥水劑；

該有機改性聚矽氧 (α) 係由下述一般式 (1) 表示：

〔化 8〕



〔式 (1) 中，

R^{20} 、 R^{21} 及 R^{22} 各自獨立表示氫原子、甲基、乙基或碳數 1~4 的烷氧基，

R^{23} 表示具有芳香族環之碳數8~40的烴基、或碳數8~40的烷基，

R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 及 R^{35} 各自獨立表示氫原子、甲基、乙基、碳數1~4的烷氧基、具有芳香族環之碳數8~40的烴基、或碳數8~40的烷基，而且

a表示0以上的整數，b表示1以上的整數，(a+b)為10~200；當a為2以上之情形時，存在複數個之 R^{20} 及 R^{21} 可各為相同或相異；當b為2以上之情形時，存在複數個之 R^{22} 及 R^{23} 可各為相同或相異]；

該有機溶劑(γ)係依據JIS K8001:2017之溶解程度所規定之在20°C下用以溶解1g有機溶劑所需水量超過10mL之有機溶劑。

【請求項7】一種如請求項1至5中任一項所述之撥水劑組成物之製造方法，其係包含：

混合步驟，將含有該有機改性聚矽氧(α)及該有機溶劑(γ)之乳化分散體與含有該撥水性聚合物(β)之乳化分散體混合。

【請求項8】一種如請求項1至5中任一項所述之撥水劑組成物之製造方法，其係包含：

混合步驟，將含有該有機改性聚矽氧(α)及該有機溶劑(γ)之乳化分散體與作為該撥水性聚合物(β)的原料之單體成分混合；以及

聚合步驟，在該混合步驟之後及/或該混合步驟中，使該單體成分進行聚合而生成該撥水性聚合物(β)。

【請求項9】一種如請求項1至5中任一項所述之撥水劑組成物之製造方法，其係包含：

混合步驟，將該有機改性聚矽氧(α)、作為該撥水性聚合物(β)的原料之單體成分、及該有機溶劑(γ)混合；以及

聚合步驟，在該混合步驟之後及／或該混合步驟中，使該單體成分進行聚合而生成該撥水性聚合物（ β ）。

【請求項10】一種撥水性纖維製品，其係具有纖維製品、及附著於該纖維製品上之如請求項1至5中任一項所述之撥水劑組成物。

【請求項11】一種撥水性纖維製品之製造方法，其係具備利用含有如請求項1至5中任一項所述之撥水劑組成物之處理液來處理纖維製品之步驟。