

(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  
2024年5月30日(30.05.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/111616 A1

(51) 国際特許分類:  
C09K 3/18 (2006.01) C08F 220/12 (2006.01)  
C08F 214/04 (2006.01) C09D 133/06 (2006.01)  
C08F 214/06 (2006.01) D06M 15/248 (2006.01)  
C08F 214/08 (2006.01) D06M 15/263 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/041935

(22) 国際出願日: 2023年11月22日(22.11.2023)

(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 2022-186729 2022年11月22日(22.11.2022) JP

(71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [JP/JP];  
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大西 俊輔 (ONISHI Shunsuke);  
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 塩田 由紀子 (SHIOTA Yukiko); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 上條 柚香 (KAMIJO Yuzuka); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 山▲崎▼ 龍二郎 (YAMASAKI Ryujiro); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 杉山 和典 (SUGIYAMA Kazunori); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人志賀国際特許事務所 (SHIGA INTERNATIONAL PATENT OFFICE);

〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: WATER-REPELLING AGENT COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING NON-FLUORINATED POLYMER, TREATMENT METHOD, AND ARTICLE

(54) 発明の名称: 撥水剤組成物、非フッ素重合体の製造方法、処理方法及び物品

(57) Abstract: The present invention relates to a water-repelling agent composition which contains a non-fluorinated polymer having a constituent unit derived from a long chain alkyl (meth)acrylate monomer, a constituent unit derived from a vinyl halide monomer and a constituent unit derived from a (meth)acrylate monomer having a polysiloxane structure. The molecular weight of the (meth)acrylate monomer having a polysiloxane structure is 1000-3600. The ratio of the constituent unit derived from a vinyl halide monomer relative to the total amount of constituent units in the non-fluorinated polymer is 1-12 mass%.

(57) 要約: 本発明は、長鎖アルキル(メタ)アクリレート単量体に基づく構成単位、ハロゲン化ビニル単量体に基づく構成単位及びポリシロキサン構造を有する(メタ)アクリレート単量体に基づく構成単位を有する非フッ素重合体を含む、撥水剤組成物であって、前記ポリシロキサン構造を有する(メタ)アクリレート単量体の分子量は、1000~3600であり、前記非フッ素重合体の構成単位の総量に対する、ハロゲン化ビニル単量体に基づく構成単位の割合が、1~12質量%である、撥水剤組成物に関する。



WO 2024/111616 A1

## 明 細 書

発明の名称：

撥水剤組成物、非フッ素重合体の製造方法、処理方法及び物品

### 技術分野

[0001] 本発明は、撥水剤組成物、非フッ素重合体の製造方法、処理方法及び物品に関する。

本願は、2022年11月22日に、日本に出願された特願2022-186729号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

### 背景技術

[0002] 繊維製品等の物品の表面に撥水性を付与する方法としては、フッ素重合体を含む撥水剤組成物を用いて物品を処理する方法が知られている。しかし、前記方法で使用されるフッ素重合体は、環境負荷が高い点において懸念されている。そこで、物品の表面に十分な撥水性を付与でき、かつ環境負荷が低い非フッ素重合体を含む撥水剤組成物が要求されている。

[0003] 非フッ素重合体を含む撥水剤組成物として、例えば特許文献1には、ポリフルオロアルキル基を有さず、炭素数が20～30のアルキル基を有する（メタ）アクリレート単量体（A）に基づく構成単位と、ハロゲン化オレフィン単量体（B）に基づく構成単位とを有し、前記単量体（A）に基づく構成単位の割合が、全構成単位（100質量%）のうち、5～95質量%であり、前記単量体（B）に基づく構成単位の割合が、全構成単位（100質量%）のうち、5～60質量%であり、前記単量体（A）に基づく構成単位と前記単量体（B）に基づく構成単位の含有割合の合計が、全構成単位（100質量%）の65質量%以上であることを特徴とする非フッ素共重合体を含む撥水剤組成物が開示されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2009/113589号

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0005] 撥水剤組成物中の非フッ素重合体の含有量が低い場合、良好な撥水性が発現しないことがある。また、撥水処理が施された物品を長期間使用すると、撥水性が低下するという耐久性の問題が生じることがある。特許文献1に記載の撥水性組成物では、非フッ素重合体の含有量が低い場合、撥水性及び耐久性が充分ではない。したがって、撥水剤組成物中の非フッ素重合体の含有量が低い場合でも、十分な撥水性及び耐久性が得られる非フッ素共重合体を含む撥水剤組成物が求められている。

[0006] 本発明は、より撥水性に優れた物品が得られる撥水剤組成物、非フッ素重合体の製造方法、前記撥水剤組成物を用いた処理方法、及び前記撥水剤組成物を用いて処理された撥水性に優れた物品を提供することを課題とする。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、下記の態様を有する。

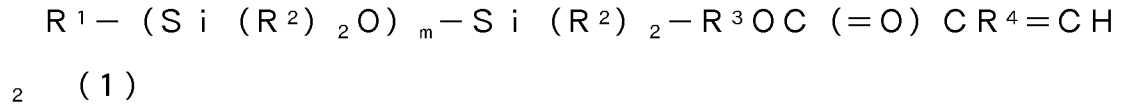
[1] 長鎖アルキル(メタ)アクリレート単量体に基づく構成単位、ハロゲン化ビニル単量体に基づく構成単位及びポリシロキサン構造を有する(メタ)アクリレート単量体に基づく構成単位を有する非フッ素重合体を含む、撥水剤組成物であって、前記ポリシロキサン構造を有する(メタ)アクリレート単量体の分子量は、1000~3600、1200~3500、又は1500~3300であり、前記非フッ素重合体の構成単位の総量に対する、ハロゲン化ビニル単量体に基づく構成単位の割合が、1~12質量%、2~11質量%、又は3~10質量%である、撥水剤組成物。

[2] 前記非フッ素重合体の構成単位の総量に対する、前記長鎖アルキル(メタ)アクリレート単量体に基づく構成単位、前記ハロゲン化ビニル単量体に基づく構成単位及び前記ポリシロキサン構造を有する(メタ)アクリレート単量体に基づく構成単位の合計の割合は、80質量%以上、80~99質量%、又は82~98質量%である、[1]に記載の撥水剤組成物。

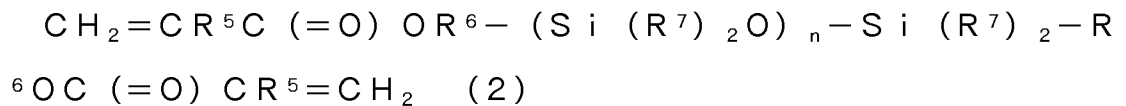
[3] 前記ハロゲン化ビニル単量体は、塩化ビニル又は塩化ビニリデンで

ある、[1]又は[2]に記載の撥水剤組成物。

[4] 前記ポリシロキサン構造を有する(メタ)アクリレート単量体は、下式(1)又は下式(2)で表される、[1]～[3]のいずれかに記載の撥水剤組成物。



前記式(1)中、 $R^1$ は炭素数1～12、1～10、1～8、又は1～6の1価の炭化水素基を表し、 $R^2$ はH又は $CH_3$ を表し、 $CH_3$ が好ましく、 $R^3$ は炭素数1～6、1～4、又は1～3の2価の炭化水素基を表し、 $R^4$ はH、 $CH_3$ 又は塩素原子を表し、H又は $CH_3$ が好ましく、 $CH_3$ がより好ましく、 $m$ は8～55の整数、10～45の整数、12～43の整数、又は16～40の整数を表し、複数の $R^2$ は同一でも異なってもよく、同一が好ましい。



前記式(2)中、 $R^5$ はH、 $CH_3$ 又は塩素原子を表し、H又は $CH_3$ が好ましく、 $CH_3$ がより好ましく、 $R^6$ は炭素数1～6、1～4、又は1～3の2価の炭化水素基を表し、 $R^7$ はH又は $CH_3$ を表し、 $CH_3$ が好ましく、 $n$ は8～55の整数、10～45の整数、12～43の整数、又は16～40の整数を表し、複数の $R^5$ は同一でも異なってもよく、同一が好ましく、複数の $R^6$ は同一でも異なってもよく、同一が好ましく、複数の $R^7$ は同一でも異なってもよく、同一が好ましい。

[5] 前記長鎖アルキル(メタ)アクリレート単量体は、下式(3)で表される、[1]～[4]のいずれかに記載の撥水剤組成物。



前記式(3)中、 $R^8$ はH、 $CH_3$ 又は塩素原子を表し、H又は $CH_3$ が好ましく、Hがより好ましく、 $R^9$ は炭素数12～30、14～28、又は16～24のアルキル基を表す。

[6] 前記長鎖アルキル(メタ)アクリレート単量体に基づく構成単位は

、前記式(3)におけるR<sup>9</sup>の炭素数が12~18、16~18、又は18である長鎖アルキル(メタ)アクリレート単量体に基づく構成単位及び前記式(3)におけるR<sup>9</sup>の炭素数が19~30、20~28、又は20~24である長鎖アルキル(メタ)アクリレート単量体に基づく構成単位を含む、[5]に記載の撥水剤組成物。

[7] 前記長鎖アルキル(メタ)アクリレート単量体に基づく構成単位の総量に対する、前記式(3)におけるR<sup>9</sup>の炭素数が19~30、20~28、又は20~24である長鎖アルキル(メタ)アクリレート単量体に基づく構成単位の合計の割合は、50~99質量%、55~99質量%、60~95質量%、又は62~90質量%である、[6]に記載の撥水剤組成物。

[8] さらに、前記非フッ素重合体は、架橋性単量体に基づく構成単位を有し、前記非フッ素重合体の構成単位の総量に対する、架橋性単量体に基づく構成単位の割合が、0.1~15質量%が好ましく、0.2~10質量%がより好ましく、0.5~6質量%がさらに好ましい[1]~[7]のいずれかに記載の撥水剤組成物。

[0008] [9] 界面活性剤及び重合開始剤の存在下、長鎖アルキル(メタ)アクリレート単量体、ハロゲン化ビニル単量体及びポリシロキサン構造を有する(メタ)アクリレート単量体を含む混合物を重合する、非フッ素重合体の製造方法であって、前記非フッ素重合体を構成するすべての単量体の総質量に対する、前記長鎖アルキル(メタ)アクリレート単量体の割合が73~95質量%、74~92質量%、又は75~90質量%であり、前記ハロゲン化ビニル単量体の割合が1~12質量%、2~11質量%、又は3~10質量%であり、前記ポリシロキサン構造を有する(メタ)アクリレート単量体の割合が0.5~15質量%、0.8~14質量%、又は1~13質量%である、非フッ素重合体の製造方法。

[0009] [10] [1]~[8]のいずれかに記載の撥水剤組成物を用いた処理方法。

[0010] [11] [1]~[8]のいずれかに記載の撥水剤組成物を用いて処理さ

れた物品。

## 発明の効果

[0011] 本発明によれば、より撥水性に優れる物品が得られる撥水剤組成物、非フッ素重合体の製造方法、前記撥水剤組成物を用いた処理方法、及び前記撥水剤組成物を用いて処理された撥水性に優れる物品を提供することができる。

## 発明を実施するための形態

[0012] 本明細書における用語の意味や定義は以下の通りである。

「非フッ素重合体」は、重合体の総質量に対するフッ素原子の含有量が0.1質量%以下の重合体の総称である。重合体の総質量に対するフッ素原子の含有量は、燃烧イオンクロマトグラフィー法などにより測定することができる。

「単量体に基づく構成単位」は、単量体1分子が重合して直接形成される原子団と、前記原子団の一部を化学変換して得られる原子団との総称である。

「(メタ)アクリレート」は、アクリレート、メタクリレート、及び前記メタクリレートのメタクリロイル基中のメチル基を塩素原子で置換した化合物の総称である。同様に、「(メタ)アクリロイル基」は、アクリロイル基、メタクリロイル基、及びメタクリロイル基中のメチル基を塩素原子で置換した基の総称である。

「長鎖アルキル」は、炭素数12以上のアルキル基を意味する。

「ハロゲン化ビニル」は、エチレン中の少なくとも1個の水素原子がハロゲン原子で置換された化合物である。

「ポリシロキサン構造を有する」とは、重合体が、「 $-(Si(R)_2O)_{x-1}-$ 」で表される繰り返し単位を有することを意味する。RはH又は $CH_3$ を表し、 $x-1$ は5以上の整数である。複数のRは同一でも異なってもよい。

ポリシロキサン構造を有する(メタ)アクリレート単量体の分子量は、(メタ)アクリロイル基当量(単位質量当たりのメタアクリロイル基の分子数)の測定結果により算出することができる。ポリシロキサン構造を有する(メ

タ) アクリレート単量体の構造が既知の場合は、式量である。

重合体の数平均分子量（以下、「 $M_n$ 」とも記す。）及び重量平均分子量（以下、「 $M_w$ 」とも記す。）は、標準ポリスチレン試料を用いて作成した検量線を用い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（以下、「GPC」とも記す。）で測定することによって得られるポリスチレン換算分子量である。

固形分濃度は、加熱前の試料の質量を試料質量、 $120^{\circ}\text{C}$ の対流式乾燥機にて試料を4時間乾燥した後の質量を固形分質量として、（固形分質量／試料質量） $\times 100$ によって計算される。

数値範囲を示す「 $\sim$ 」は、その前後に記載された数値を下限値及び上限値として含むことを意味する。

#### [0013] <<撥水剤組成物>>

本実施形態の撥水剤組成物（以下、「本組成物」とも記す。）は、特定の重合体（以下、「重合体（A）」とも記す。）を含む。重合体（A）は、長鎖アルキル（メタ）アクリレート単量体（以下、「単量体（a）」とも記す。）に基づく構成単位、ハロゲン化ビニル単量体（以下、「単量体（b）」とも記す。）に基づく構成単位、及び分子量が $1000\sim 3600$ のポリシロキサン構造を有する（メタ）アクリレート単量体（以下、「単量体（c）」とも記す。）に基づく構成単位を有する非フッ素重合体である。重合体（A）の構成単位の総量に対する、単量体（b）に基づく構成単位の割合は、 $1\sim 12$ 質量%である。重合体（A）は、後述の単量体（d）に基づく構成単位及び単量体（e）に基づく構成単位のいずれか一方又は両方を含んでもよい。

本組成物は、重合体（A）と媒体とを含んでもよい。

本組成物は、界面活性剤、分子量調整剤、及び重合開始剤からなる群から選択される1種以上を含んでもよい。

本組成物は、必要に応じて、他の成分を含んでもよい。

本組成物は、重合体（A）を含む非フッ素重合体溶液であることが好まし

い。非フッ素重合体溶液には、後述する製造方法によって得られた分散液、及び物品を処理するために、さらに任意の媒体に希釈された分散液も含まれる。

本組成物は、重合体（A）と媒体として有機溶剤とを含み、界面活性剤を含まない非フッ素重合体溶液であってもよい。

[0014] <重合体（A）>

重合体（A）は、単量体（a）に基づく単位（以下、「単位（a）」とも記す。）と、単量体（b）に基づく単位（以下、「単位（b）」とも記す。）と、単量体（c）に基づく単位（以下、「単位（c）」とも記す。）を有する。

重合体（A）は、必要に応じて、単量体（d）に基づく単位（以下、「単位（d）」とも記す。）及び単量体（e）に基づく単位（以下、「単位（e）」とも記す。）のいずれか一方又は両方をさらに有していてもよい。

[0015] （単量体（a））

単量体（a）は、長鎖アルキル（メタ）アクリレート単量体である。長鎖アルキル（メタ）アクリレートは、1分子中に、炭素数12以上のアルキル基及び1個の（メタ）アクリロイル基を有する単量体である。

単量体（a）としては、下式（3）で表される長鎖アルキル（メタ）アクリレート単量体が好ましい。



前記式（3）中、 $R^8$ はH、 $CH_3$ 又は塩素原子を表し、 $R^9$ は炭素数12～30のアルキル基を表す。

[0016]  $R^8$ は、H又は $CH_3$ が好ましく、Hがより好ましい。

[0017] 長鎖アルキル基は、直鎖でも分岐鎖でもよく、直鎖が好ましい。

$R^9$ の炭素数は、12～30が好ましく、14～28がより好ましく、16～24がさらに好ましい。炭素数が前記下限値以上であると、撥水性に優れる。炭素数が前記上限値以下であると、入手性及び取扱い性に優れる。

[0018] 単量体（a）としては、ラウリル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）

アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレートが好ましい。

[0019] また、単量体（a）は、2種以上を併用してもよい。単量体（a）としては、前記式（3）におけるR<sup>9</sup>の炭素数が12～18である長鎖アルキル（メタ）アクリレート単量体（以下、「単量体（a1）」とも記す。）及び前記式（3）におけるR<sup>9</sup>の炭素数が19～30である長鎖アルキル（メタ）アクリレート単量体（以下、「単量体（a2）」とも記す。）を併用することが特に好ましい。

[0020] 単量体（a1）は、前記式（3）におけるR<sup>9</sup>の炭素数が12～18である長鎖アルキル（メタ）アクリレート単量体のうちいずれか2種以上の混合物であってもよい。単量体（a2）は、前記式（3）におけるR<sup>9</sup>の炭素数が19～30である長鎖アルキル（メタ）アクリレート単量体のうちいずれか2種以上の混合物であってもよい。

[0021] 単量体（a1）のアルキル基の炭素数は、12～18であり、16～18が好ましく、18がより好ましい。炭素数が前記下限値以上であると、撥水性に優れる。炭素数が前記上限値以下であると、入手性及び取扱い性に優れる。

[0022] 単量体（a2）のアルキル基の炭素数は、19～30であり、20～28が好ましく、20～24がより好ましい。炭素数が前記下限値以上であると、撥水性に優れる。炭素数が前記上限値以下であると、入手性及び取扱い性に優れる。

[0023] 単量体（a1）及び単量体（a2）を併用する場合、単量体（a）に基づく構成単位の総量に対する、単量体（a1）に基づく構成単位の割合は、1～50質量%が好ましく、5～40質量%がより好ましく、10～38質量%がさらに好ましい。前記割合が前記下限値以上であると、初期の撥水性がより良好となる。前記割合が前記上限値以下であると、洗濯後の撥水性がより良好となる。

[0024] 単量体（a1）及び単量体（a2）を併用する場合、単量体（a）に基づ

く構成単位の総量に対する、単量体（a 2）に基づく構成単位の割合は、50～99質量%が好ましく、60～95質量%がより好ましく、62～90質量%がさらに好ましい。前記割合が前記下限値以上であると、初期の撥水性がより良好となる。前記割合が前記上限値以下であると、洗濯後の撥水性がより良好となる。

[0025] 単量体（a 1）及び単量体（a 2）を併用する場合、単量体（a）に基づく構成単位の総量に対する、単量体（a 1）に基づく構成単位及び単量体（a 2）に基づく構成単位の割合は、70質量%以上が好ましく、72質量%以上がより好ましく、75質量%以上がさらに好ましく、85質量%以上が特に好ましく、100質量%であっても良い。前記割合が前記下限値以上であると、初期撥水性が良好となる。前記割合が前記上限値以下であると、洗濯後の撥水性がより良好となる。

[0026] 単量体（a 1）に基づく構成単位及び単量体（a 2）に基づく構成単位を併用する場合、単量体（a 1）に基づく構成単位及び単量体（a 2）に基づく構成単位の総量に対する単量体（a 1）に基づく構成単位の質量比は、1/99～50/50が好ましく、5/95～40/60がより好ましく、10/90～38/62がさらに好ましい。前記質量比が前記下限値以上であると、処理された物品の撥水性が良好になりやすい。前記質量比が前記上限値以下であると、処理された物品の洗濯耐久性が良好となりやすい。

[0027] （単量体（b））

単量体（b）は、ハロゲン化ビニルである。単量体（b）としては、ハロゲン原子を1個又は2個有するハロゲン化ビニルが好ましく、ハロゲン原子を2個有するハロゲン化ビニリデンがより好ましい。

[0028] 前記ハロゲン化ビニルが有するハロゲン原子は、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が好ましく、塩素原子、臭素原子がより好ましく、塩素原子がさらに好ましい。また、前記ハロゲン化ビニルが2個以上のハロゲン原子を有するとき、複数のハロゲン原子は同一でも異なってもよい。

単量体（b）としては、塩化ビニル又は塩化ビニリデンが好ましい。

単量体 (b) は、2種以上を併用してもよい。

[0029] 重合体 (A) は単位 (b) を有することにより、処理する物品との接着性が向上し、耐久性が向上する。さらに、物品の表面に緻密な撥水膜が形成されやすく、撥水性も向上する。

[0030] (単量体 (c))

単量体 (c) は、分子量が1000～3600のポリシロキサン構造を有する(メタ)アクリレート単量体である。重合体 (A) は単位 (c) を有することにより、処理する物品の表面に形成される撥水膜の滑水性が向上し、撥水性が向上する。単量体 (c) の分子量は、1000～3600であり、1200～3500が好ましく、1500～3300がより好ましい。分子量が前記範囲の下限値以上であると、前記撥水膜の表面に単位 (c) が露出しやすくなり、撥水性が向上する。分子量が前記範囲の上限値以下であると、撥水剤組成物の粘度が高くなりすぎず、前記撥水膜の滑水性が向上し、撥水性が向上する。

[0031] 単量体 (c) は、(メタ)アクリロイル基を1個以上有し、1～4個有することが好ましく、1～2個有することがより好ましい。

単量体 (c) は、後述の架橋しうる官能基を有していてもよい。

[0032] 単量体 (c) としては、下式 (1) 又は (2) で表されるポリシロキサン構造を有する(メタ)アクリレート単量体が好ましい。

[0033] 
$$R^1 - (Si(R^2)_2O)_m - Si(R^2)_2 - R^3OC(=O)CR^4=CH_2 \quad (1)$$

前記式 (1) 中、 $R^1$  は炭素数1～12の1価の炭化水素基を表し、 $R^2$  はH又は $CH_3$ を表し、 $R^3$  は炭素数1～6の2価の炭化水素基を表し、 $R^4$  はH、 $CH_3$ 又は塩素原子を表し、 $m$  は8～55の整数を表し、複数の $R^2$  は同一でも異なってもよい。

[0034] 
$$CH_2=CR^5C(=O)OR^6 - (Si(R^7)_2O)_n - Si(R^7)_2 - R^6OC(=O)CR^5=CH_2 \quad (2)$$

前記式 (2) 中、 $R^5$  はH、 $CH_3$ 又は塩素原子を表し、 $R^6$  は炭素数1～6

の2価の炭化水素基を表し、 $R^7$ はH又は $CH_3$ を表し、 $n$ は8~55の整数を表し、複数の $R^5$ は同一でも異なってもよく、複数の $R^6$ は同一でも異なってもよく、複数の $R^7$ は同一でも異なってもよい。

[0035]  $R^1$ の炭素数は、1~10が好ましく、1~8がより好ましく、1~6がさらに好ましい。

$R^1$ の1価の炭化水素基としては、1価の飽和炭化水素基及び1価の不飽和炭化水素基が例示される。1価の不飽和炭化水素基としては、1価の飽和炭化水素基中の1つ以上の炭素-炭素1重結合が炭素-炭素2重結合又は3重結合に置換された基が例示される。 $R^1$ は、直鎖、分岐鎖、又は環状であり、直鎖が好ましい。

[0036]  $R^1$ としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基が好ましい。

[0037]  $R^2$ は $CH_3$ が好ましい。前記式(1)中の複数の $R^2$ は同一が好ましく、複数の $R^2$ の全てが $CH_3$ であることが好ましい。

[0038]  $R^3$ の炭素数は、1~6が好ましく、1~4がより好ましく、1~3がさらに好ましい。

$R^3$ の2価の炭化水素基としては、2価の飽和炭化水素基及び2価の不飽和炭化水素基が例示される。2価の不飽和炭化水素基としては、2価の飽和炭化水素基中の1つ以上の炭素-炭素1重結合が炭素-炭素2重結合又は3重結合に置換された基が例示される。 $R^3$ は、直鎖又は、分岐鎖であり、直鎖が好ましい。

[0039]  $R^3$ としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ヘキシレン基が好ましい。

[0040]  $R^4$ はH又は $CH_3$ が好ましく、 $CH_3$ がより好ましい。

[0041]  $m$ は、10~45が好ましく、12~43がより好ましく、16~40がさらに好ましい。

[0042]  $R^5$ はH又は $CH_3$ が好ましく、 $CH_3$ がより好ましい。前記式(2)中の複数の $R^5$ は同一が好ましく、複数の $R^5$ の両方が $CH_3$ であることが好ましい。

[0043]  $R^6$ の炭素数は、1～6が好ましく、1～4がより好ましく、1～3がさらに好ましい。

$R^6$ の2価の炭化水素基としては、2価の飽和炭化水素基及び2価の不飽和炭化水素基が例示される。2価の不飽和炭化水素基としては、2価の飽和炭化水素基中の1つ以上の炭素-炭素1重結合が炭素-炭素2重結合又は3重結合に置換された基が例示される。 $R^6$ は、直鎖又は、分岐鎖であり、直鎖が好ましい。

[0044]  $R^6$ としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ヘキシレン基が好ましい。前記式(2)中の複数の $R^6$ は同一が好ましい。

[0045]  $R^7$ は $CH_3$ が好ましい。前記式(2)中の複数の $R^7$ は同一が好ましく、複数の $R^7$ の全てが $CH_3$ であることが好ましい。

[0046]  $n$ は、10～45が好ましく、12～43がより好ましく、16～40がさらに好ましい。

[0047] 単量体(c)としては、市販品を用いることができる、前記式(1)で表される単量体(c)としては、 $R^1$ がブチル基であり、 $R^2$ が全て $CH_3$ であり、 $R^3$ がトリメチレン基であり、 $R^4$ が $CH_3$ であり、 $m$ が27であり、分子量が2300である化合物(信越シリコーン社製、X-22-174BX)が例示される。前記式(2)で表される単量体(c)としては、 $R^5$ が全て $CH_3$ であり、 $R^6$ が全てトリメチレン基であり、 $R^7$ が全て $CH_3$ であり、 $n$ が27であり、分子量が2370である化合物(信越シリコーン社製、X-22-164C)が例示される。

[0048] さらに単量体(c)は特開59-78263号に記載の方法により合成することもできる。具体的には、リチウムトリアルキルシラノレートを開始剤とし、環状シロキサンをアニオン重合することによりリビングポリマーを得、さらに $\gamma$ -メタクリロキシプロピルジメチルモノクロロシランを反応させることにより、前記式(2)で表される単量体(c)を得ることができる。

[0049] (単量体(d))

単量体(d)は、架橋性単量体である。架橋性単量体とは、架橋しうる官

能基及び（メタ）アクリロイル基と重合可能な基を1個有する単量体又は（メタ）アクリロイル基と重合可能な基を2個以上有する単量体である。なお、単量体（d）は、ポリシロキサン構造を有しない。

重合体（A）が単量体（d）に基づく構成単位を有することにより、洗濯及び摩擦耐久性がさらに向上する。

[0050] （メタ）アクリロイル基と重合可能な基としては、分子末端に炭素-炭素2重結合を有する基が例示され、例えば、（メタ）アクリロイル基、ビニル基、アリル基が好ましい。

[0051] 架橋しうる官能基としては、共有結合、イオン結合又は水素結合のうち少なくとも1つ以上の結合を有する官能基、又は前記結合の相互作用により架橋構造を形成できる官能基が好ましい。

前記官能基としては、イソシアネート基、ブロックイソシアネート基、アルコキシシリル基、1級アミノ基、アルコキシメチルアミド基、シラノール基、1級アミド基、エポキシ基、水酸基、オキサゾリン基、カルボキシル基、スルホン酸基等が好ましく、水酸基、ブロックイソシアネート基、1級アミノ基、又はエポキシ基が特に好ましい。

[0052] 単量体（d）としては、架橋し得る官能基を有する（メタ）アクリレート類、アクリルアミド類、架橋し得る官能基を有するビニルエーテル類、又は架橋し得る官能基を有するビニルエステル類が好ましい。

単量体（d）としては、下記の化合物が挙げられる。

2-イソシアナトエチル（メタ）アクリレート、3-イソシアナトプロピル（メタ）アクリレート、4-イソシアナトブチル（メタ）アクリレート、2-イソシアナトエチル（メタ）アクリレートの2-ブタノンオキシム付加体（2-「O-（1'-メチルプロピリデンアミノ）カルボキシアミノ」エチル（メタ）アクリレート）、2-イソシアナトエチル（メタ）アクリレートのピラゾール付加体、2-イソシアナトエチル（メタ）アクリレートの3,5-ジメチルピラゾール付加体（2-「（3,5-ジメチルピラゾリル）カルボニルアミノ」エチル（メタ）アクリレート）、2-イソシアナトエチル

(メタ) アクリレートの3-メチルピラゾール付加体、2-イソシアナトエチル(メタ) アクリレートの $\epsilon$ -カプロラクタム付加体、3-イソシアナトプロピル(メタ) アクリレートの2-ブタノンオキシム付加体、3-イソシアナトプロピル(メタ) アクリレートのピラゾール付加体。

[0053] 3-イソシアナトプロピル(メタ) アクリレートの3, 5-ジメチルピラゾール付加体、3-イソシアナトプロピル(メタ) アクリレートの3-メチルピラゾール付加体、3-イソシアナトプロピル(メタ) アクリレートの $\epsilon$ -カプロラクタム付加体、4-イソシアナトブチル(メタ) アクリレートの2-ブタノンオキシム付加体、4-イソシアナトブチル(メタ) アクリレートのピラゾール付加体、4-イソシアナトブチル(メタ) アクリレートの3, 5-ジメチルピラゾール付加体、4-イソシアナトブチル(メタ) アクリレートの3-メチルピラゾール付加体、4-イソシアナトブチル(メタ) アクリレートの $\epsilon$ -カプロラクタム付加体。

[0054] メトキシメチル(メタ) アクリルアミド、エトキシメチル(メタ) アクリルアミド、ブトキシメチル(メタ) アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、トリメトキシビニルシラン、ビニルトリメトキシシラン。

[0055] t-ブチル(メタ) アクリルアミドスルホン酸、(メタ) アクリルアミド、N-メチロール(メタ) アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ) アクリルアミド、ジアセトン(メタ) アクリルアミド、グリシジル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ) アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリオキシアルキレングリコールモノ(メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸、2-(メタ) アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-(メタ) アクリロイルオキシヘキサヒドロフタル酸、2-(メタ) アクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェート、アリル(メタ) アクリレート、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-(2-ビニルオキサゾリン) ヒドロキシエ

チル（メタ）アクリレートのポリカプロラクトンエステル。

[0056] トリ（メタ）アリルイソシアヌレート（T（M）A I C、日本化成社製）、トリアリルシアヌレート（T A C、日本化成社製）、3-（メチルエチルケトオキシム）イソシアナトメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシル（2-ヒドロキシエチルメタクリレート）シアナート（テックコートHE-6 P、京絹化成社製）。ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートのポリカプロラクトンエステル（プラクセルF A、F Mシリーズ ダイセル化学工業社製）。

[0057] 単量体（d）としては、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート又はヒドロキシエチル（メタ）アクリレートのポリカプロラクトンエステル（プラクセルF A、F Mシリーズ ダイセル化学工業社製）、2-イソシアナトエチル（メタ）アクリレートの3, 5-ジメチルピラゾール付加体が好ましい。

[0058] （単量体（e））

単量体（e）は、単量体（a）、単量体（b）、単量体（c）、及び単量体（d）を除く単量体である。

単量体（e）としては、下記の化合物が挙げられる。

メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）メタクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、n-ヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、デシルメタクリレート、シクロドデシルアクリレート、3-エトキシプロピルアクリレート、メトキシブチルアクリレート、2-エチルブチルアクリレート、1, 3-ジメチルブチルアクリレート、2-メチルペンチルアクリレート。

[0059] 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ブテン、イソプレン、ブタジエン、エチレン、プロピレン、ビニルエチレン、ペンテン、エチル-2-プロピレン

、ブチルエチレン、シクロヘキシルプロピルエチレン、デシルエチレン、ドデシルエチレン、ヘキセン、イソヘキシルエチレン、ネオペンチルエチレン、（１，２－ジエトキシカルボニル）エチレン、（１，２－ジプロポキシカルボニル）エチレン、メトキシエチレン、エトキシエチレン、ブトキシエチレン、２－メトキシプロピレン、ペンチルオキシエチレン、シクロペンタノイルオキシエチレン、シクロペンチルアセトキシエチレン、スチレン、 $\alpha$ －メチルスチレン、 $p$ －メチルスチレン、ヘキシルスチレン、オクチルスチレン、ノニルスチレン。

N－メチル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジメチル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジエチル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリルアミドエチルトリメチルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリロイルモルホリン。

ビニルアルキルエーテル、ハロゲン化アルキルビニルエーテル、ビニルアルキルケトン、アジリジニルエチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシルポリオキシアルキレン（メタ）アクリレート、ポリオキシアルキレンジ（メタ）アクリレート。

[0060] クロトン酸アルキルエステル、マレイン酸アルキルエステル、フマル酸アルキルエステル、シトラコン酸アルキルエステル、メサコン酸アルキルエステル、トリアリルシアヌレート、酢酸アリル、N－ビニルカルバゾール、マレイミド、N－メチルマレイミド、側鎖にシリコーンを有する（メタ）アクリレート、ウレタン結合を有する（メタ）アクリレート、末端が炭素数1～

4のアルキル基であるポリオキシアルキレン鎖を有する（メタ）アクリレート、アルキレンジ（メタ）アクリレート。

[0061] 重合体（A）を構成する全単位に対する単位（a）、単位（b）及び単位（c）の合計の割合は、80質量%以上が好ましく、80～99質量%がより好ましく、82～98質量%がさらに好ましい。単位（a）、単位（b）及び単位（c）の合計の割合が上記下限値以上であれば、本組成物で処理された物品の撥水性がより優れる。

重合体（A）が単位（d）及び単位（e）のいずれか一方又は両方を含む場合、重合体（A）を構成する全単位に対する単位（a）、単位（b）及び単位（c）の合計の割合は、80質量%以上が好ましく、85質量%以上がより好ましく、90質量%以上がさらに好ましく、95質量%以上が特に好ましい。

[0062] 重合体（A）を構成する全単位に対する単位（a）の割合は、73～95質量%が好ましく、74～92質量%がより好ましく、75～90質量%がさらに好ましい。単位（a）、単位（b）、及び単位（c）の総量に対する単位（a）の割合は、73～95質量%が好ましく、75～95質量%がより好ましく、78～94質量%がさらに好ましい。単位（a）の割合が上記下限値以上であれば、本組成物で処理された物品の撥水性がより優れる。単位（a）の割合が上記上限値以下であれば、単位（b）、単位（c）及びその他の単位を十分に含有でき、本組成物で処理された物品の撥水性がより優れる。

[0063] 重合体（A）を構成する全単位に対する単位（b）の割合は、1～12質量%であり、2～11質量%が好ましく、3～10質量%がより好ましい。単位（a）、単位（b）、及び単位（c）の総量に対する単位（b）の割合は、1～12質量%が好ましく、2～11質量%がより好ましく、3～10質量%がさらに好ましい。単位（b）の割合が上記下限値以上であれば、本組成物で処理された物品の撥水性がより優れる。単位（b）の割合が上記上限値以下であれば、単位（a）、単位（c）及びその他の単位を十分に含有

でき、本組成物で処理された物品の撥水性がより優れる。

[0064] 重合体 (A) を構成する全単位に対する単位 (c) の割合は、0.5～1.5質量%が好ましく、0.8～1.4質量%がより好ましく、1～1.3質量%がさらに好ましい。単位 (a)、単位 (b)、及び単位 (c) の総量に対する単位 (c) の割合は、1～1.5質量%が好ましく、1～1.4質量%がより好ましく、1～1.0質量%がさらに好ましい。単位 (c) の割合が上記下限値以上であれば、本組成物で処理された物品の撥水性がより優れる。単位 (c) の割合が上記上限値以下であれば、単位 (a)、単位 (b) 及びその他の単位を十分に含有でき、本組成物で処理された物品の撥水性がより優れる。

[0065] 重合体 (A) を構成する全単位に対する単位 (a) 及び単位 (b) の合計の割合は、70質量%以上が好ましく、75～98質量%がより好ましく、80～97質量%がさらに好ましい。単位 (a) 及び単位 (b) の合計の割合が上記下限値以上であれば、本組成物で処理された物品の撥水性がより優れる。単位 (a) 及び単位 (b) の割合が上記上限値以下であれば、単位 (c) 及びその他の単位を十分に含有でき、本組成物で処理された物品の撥水性がより優れる。

[0066] 重合体 (A) を構成する全単位に対する単位 (b) 及び単位 (c) の合計の割合は、4～30質量%が好ましく、5～25質量%がより好ましく、6～22質量%がさらに好ましい。単位 (b) 及び単位 (c) の合計の割合が上記下限値以上であれば、本組成物で処理された物品の撥水性がより優れる。単位 (b) 及び単位 (c) の割合が上記上限値以下であれば、単位 (a) 及びその他の単位を十分に含有でき、本組成物で処理された物品の撥水性がより優れる。

[0067] 重合体 (A) を構成する全単位に対する単位 (c) 及び単位 (a) の合計の割合は、50.1～95質量%が好ましく、55～90質量%がより好ましく、60～90質量%がさらに好ましい。単位 (c) 及び単位 (a) の合計の割合が上記下限値以上であれば、本組成物で処理された物品の撥水性が

より優れる。単位 (c) 及び単位 (a) の割合が上記上限値以下であれば、単位 (b) 及びその他の単位を十分に含有でき、本組成物で処理された物品の撥水性がより優れる。

[0068] 単位 (a) / 単位 (b) の質量比は、1.5 ~ 2.5 が好ましく、2.0 ~ 2.4 がより好ましく、3.0 ~ 2.3 がさらに好ましい。単位 (a) / 単位 (b) の質量比が上記下限値以上であれば、本組成物で処理された物品の撥水性がより優れる。単位 (a) / 単位 (b) の質量比が上記上限値以下であれば、重合体 (A) の製造時に、単量体成分の重合が進みやすい。

[0069] 単位 (b) / 単位 (c) の質量比は、0.6 ~ 1.5 が好ましく、0.7 ~ 1.3 がより好ましく、0.8 ~ 1.2 がさらに好ましい。単位 (b) / 単位 (c) の質量比が上記下限値以上であれば、本組成物で処理された物品の撥水性がより優れる。単位 (b) / 単位 (c) の質量比が上記上限値以下であれば、重合体 (A) の製造時に、単量体成分の重合が進みやすい。

[0070] 単位 (c) / 単位 (a) の質量比は、0.001 ~ 0.4 が好ましく、0.005 ~ 0.27 がより好ましく、0.010 ~ 0.17 がさらに好ましい。単位 (c) / 単位 (a) の質量比が上記下限値以上であれば、本組成物で処理された物品の撥水性がより優れる。単位 (c) / 単位 (a) の質量比が上記上限値以下であれば、重合体 (A) の製造時に、単量体成分の重合が進みやすい。

[0071] {単位 (a) + 単位 (b)} / 単位 (c) の質量比は、1.0 ~ 1.20 が好ましく、1.5 ~ 1.10 がより好ましく、2.0 ~ 1.00 がさらに好ましい。{単位 (a) + 単位 (b)} / 単位 (c) の質量比が上記下限値以上であれば、本組成物で処理された物品の撥水性がより優れる。{単位 (a) + 単位 (b)} / 単位 (c) の質量比が上記上限値以下であれば、重合体 (A) の製造時に、単量体成分の重合が進みやすい。

[0072] 重合体 (A) が単位 (d) を含む場合、重合体 (A) を構成する全単位に対する単位 (d) の割合は、0.1 ~ 1.5 質量% が好ましく、0.2 ~ 1.0 質量% がより好ましく、0.5 ~ 6 質量% がさらに好ましい。単位 (d) の

割合が上記下限値以上であれば、本組成物で処理された物品の撥水性がより優れる。単位 (d) の割合が上記上限値以下であれば、単位 (a)、単位 (b)、単位 (c) 及びその他の単位を十分に含有でき、本組成物で処理された物品の撥水性がより優れる。

[0073] 重合体 (A) が単位 (e) を含む場合、重合体 (A) を構成する全単位に対する単位 (e) の割合は、0.1~15質量%が好ましく、0.2~10質量%がより好ましく、0.5~6質量%がさらに好ましい。単位 (e) の割合が上記下限値以上であれば、本組成物で処理された物品の撥水性がより優れる。単位 (e) の割合が上記上限値以下であれば、単位 (a)、単位 (b)、単位 (c) 及びその他の単位を十分に含有でき、本組成物で処理された物品の撥水性がより優れる。

[0074] 重合体 (A) が単位 (d) 又は単位 (e) を含む場合、重合体 (A) を構成する全単位に対する単位 (d) 及び単位 (e) の合計の割合は、0.2~30質量%が好ましく、0.4~20質量%がより好ましく、1~12質量%がさらに好ましい。単位 (d) 及び単位 (e) の割合が上記下限値以上であれば、本組成物で処理された物品の撥水性がより優れる。単位 (d) 及び単位 (e) の割合が上記上限値以下であれば、単位 (a)、単位 (b)、単位 (c) を十分に含有でき、本組成物で処理された物品の撥水性がより優れる。

[0075] 各単位の割合は、 $^1\text{H-NMR}$ 、ガスクロマトグラフィー、及び高速液体クロマトグラフィーによる各単量体成分の反応率によって算出できる。重合体 (A) の製造時において、単量体成分の重合体 (A) への転化率が高い (例えば90%以上) 場合には、単量体成分の仕込み量に基づいて各単位の割合を算出してもよい。

[0076] 重合体 (A) の $M_n$ は、5000~200000が好ましく、10000~150000がより好ましく、20000~120000がさらに好ましい。重合体 (A) の $M_n$ が上記下限値以上であれば、本組成物で処理された物品の撥水性がより優れる。重合体 (A) の $M_n$ が上記上限値以下であれば

、重合体（A）の水分散性がより優れる。

[0077] 重合体（A）のM<sub>w</sub>は、8000～600000が好ましく、16000～400000がより好ましく、32000～350000がさらに好ましい。重合体（A）のM<sub>w</sub>が上記下限値以上であれば、本組成物で処理された物品の撥水性がより優れる。重合体（A）のM<sub>w</sub>が上記上限値以下であれば、重合体（A）の水分散性がより優れる。

[0078] （媒体）

媒体としては、水、アルコール、グリコール、グリコールエーテル、ハロゲン化合物、炭化水素、ケトン、エステル、エーテル、窒素化合物、硫黄化合物、無機溶剤、有機酸等が挙げられる。なかでも、溶解性、取扱いの容易さの点から、水、アルコール、グリコール、グリコールエーテル及びグリコールエステルからなる群から選ばれる1種以上の媒体が好ましい。

[0079] アルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチルプロパノール、1, 1-ジメチルエタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、1, 1-ジメチルプロパノール、3-メチル-2-ブタノール、1, 2-ジメチルプロパノール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール等が挙げられる。

[0080] グリコール、又はグリコールエーテルとしては、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、プロピレングリコール、プロピ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エチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレング

リコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコール、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコール、ヘキシレングリコール等が挙げられる。

[0081] ハロゲン化合物としては、ハロゲン化炭化水素、ハロゲン化エーテル等が挙げられる。ハロゲン化合物は、フッ素を含まないことが好ましい。ハロゲン化炭化水素としては、ハイドロクロロカーボン、ハイドロブロモカーボン等が挙げられる。

[0082] 炭化水素としては、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素等が挙げられる。

脂肪族炭化水素としては、ペンタン、2-メチルブタン、3-メチルペンタン、ヘキサン、2,2-ジメチルブタン、2,3-ジメチルブタン、ヘプタン、オクタン、2,2,4-トリメチルペンタン、2,2,3-トリメチルヘキサン、デカン、ウンデカン、ドデカン、2,2,4,6,6-ペンタメチルヘプタン、トリデカン、テトラデカン、ヘキサデカン等が挙げられる。

脂環式炭化水素としては、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等が挙げられる。

芳香族炭化水素としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられる。

[0083] ケトンとしては、アセトン、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘキサノン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。

エステルとしては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ペンチル等が挙げられる。

エーテルとしては、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

[0084] 窒素化合物としては、ピリジン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等が挙げられる。

硫黄化合物としては、ジメチルスルホキシド、スルホラン等が挙げられる。  
。

無機溶剤としては、液体二酸化炭素が挙げられる。

有機酸としては、酢酸、プロピオン酸、りんご酸、乳酸等が挙げられる。

媒体は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。媒体を2種以上混合して用いる場合、水と混合して用いることが好ましい。混合した媒体を用いることにより、重合体の溶解性、分散性の制御がしやすく、加工時における物品に対する浸透性、濡れ性、溶媒乾燥速度等の制御がしやすい。

[0085] 媒体が有機溶媒と水の混合物である場合、有機溶媒の含有量は、水の100質量部に対して、1～40質量部が好ましく、2～30質量部がより好ましく、3～25質量部がさらに好ましい。

[0086] (界面活性剤)

界面活性剤としては、炭化水素系界面活性剤が挙げられる。炭化水素系界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、又は両性界面活性剤が挙げられる。

界面活性剤としては、分散安定性の点から、ノニオン性界面活性剤と、カチオン性界面活性剤若しくは両性界面活性剤との併用、又は、アニオン性界面活性剤の単独が好ましく、ノニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤との併用が好ましい。

カチオン性界面活性剤に対するノニオン界面活性剤の質量比は、97/3～40/60が好ましい。

ノニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤との特定の組み合わせにおいては、重合体(A)(100質量%)に対する合計量を、5質量%以下にできるため、物品の撥水性への悪影響を低減できる。

[0087] ノニオン性界面活性剤としては、界面活性剤 $s^1$ ～ $s^6$ からなる群から選ばれる1種以上が好ましい。

[0088] 界面活性剤 $s^1$ ：

界面活性剤  $s^1$  は、ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンモノアルケニルエーテル、又はポリオキシアルキレンモノアルカポリエニルエーテルである。

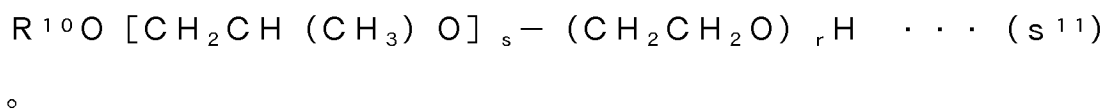
界面活性剤  $s^1$  としては、ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル、又はポリオキシアルキレンモノアルケニルエーテルが好ましい。界面活性剤  $s^1$  は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0089] アルキル基、アルケニル基、又はアルカポリエニル基（以下、アルキル基、アルケニル基、及びアルカポリエニル基をまとめて  $R^s$  基と記す。）としては、炭素数が4～26の基が好ましい。 $R^s$  基は、直鎖であってもよく、分岐鎖であってもよい。分岐鎖の  $R^s$  基としては、2級アルキル基、2級アルケニル基又は2級アルカポリエニル基が好ましい。

[0090]  $R^s$  基の具体例としては、オクチル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、ステアリル基（オクタデシル基）、ベヘニル基（ドコシル基）、オレイル基（9-オクタデセニル基）等が挙げられる。

[0091] ポリオキシアルキレン（以下、POAと記す。）鎖としては、ポリオキシエチレン（以下、POEと記す。）鎖及びポリオキシプロピレン（以下、POPと記す。）鎖のいずれか一方又は両方が2個以上連なった鎖が好ましい。POA鎖は、1種のPOA鎖からなる鎖であってもよく、2種以上のPOA鎖からなる鎖であってもよい。2種以上のPOA鎖からなる場合、各POA鎖はブロック状に連結されることが好ましい。

[0092] 界面活性剤  $s^1$  としては、化合物 ( $s^{11}$ ) がより好ましい。



但し、 $R^{10}$  は、炭素数が8以上のアルキル基又は炭素数が8以上のアルケニル基であり、 $r$  は、5～50の整数であり、 $s$  は、0～20の整数である。

。

[0093]  $r$  が5以上であれば、水に可溶となり、水系媒体中に均一に溶解するため、撥水剤組成物の物品への浸透性が良好となる。 $r$  が50以下であれば、親

水性が抑えられ、撥水性が良好となる。

s が 20 以下であれば、水に可溶となり、水系媒体中に均一に溶解するため、撥水剤組成物の物品への浸透性が良好となる。

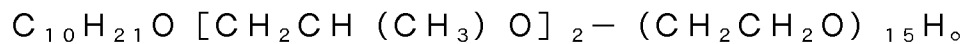
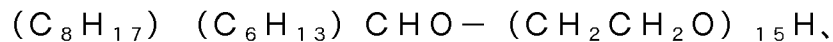
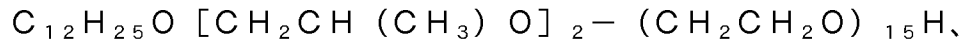
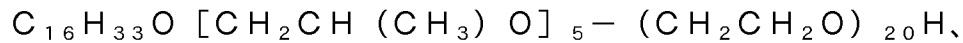
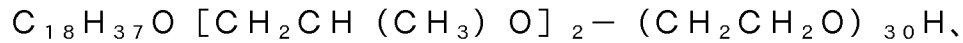
[0094] r 及び s が 2 以上である場合、POE鎖とPOP鎖とはブロック状に連結される。

R<sup>10</sup>としては、直鎖又は分岐鎖が好ましい。

r は、10～30の整数が好ましい。

s は、0～10の整数が好ましい。

[0095] 化合物 (s<sup>11</sup>) としては、下記の化合物が挙げられる。但し、POE鎖とPOP鎖とはブロック状に連結される。



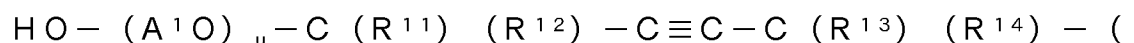
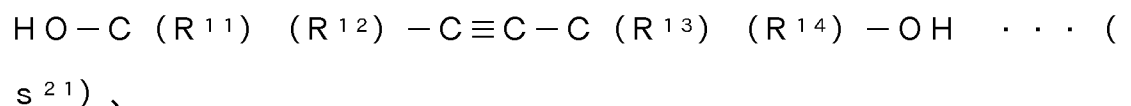
[0096] 界面活性剤 s<sup>2</sup> :

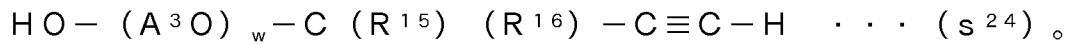
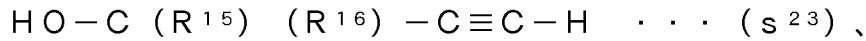
界面活性剤 s<sup>2</sup> は、分子中に 1 個以上の炭素-炭素 3 重結合及び 1 個以上の水酸基を有する化合物である。

界面活性剤 s<sup>2</sup> としては、分子中に 1 個の炭素-炭素 3 重結合、及び 1 個又は 2 個の水酸基を有する化合物が好ましい。

界面活性剤 s<sup>2</sup> は、分子中に POA 鎖を有してもよい。POA 鎖としては、POE 鎖、POP 鎖、POE 鎖と POP 鎖とがランダム状に連結された鎖、又は POE 鎖と POP 鎖とがブロック状に連結された鎖が挙げられる。

[0097] 界面活性剤 s<sup>2</sup> としては、化合物 (s<sup>21</sup>) ~ (s<sup>24</sup>) が好ましい。





[0098]  $A^1 \sim A^3$ は、それぞれアルキレン基である。

$u$ 及び $v$ は、それぞれ0以上の整数であり、 $(u+v)$ は、1以上の整数である。

$w$ は、1以上の整数である。

$u$ 、 $v$ 、 $w$ が、それぞれ2以上である場合、 $A^1 \sim A^3$ は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

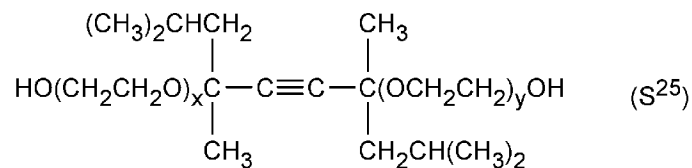
POA鎖としては、POE鎖、POP鎖、又はPOE鎖とPOP鎖とを含む鎖が好ましい。POA鎖の繰り返し単位の数は、1～50が好ましい。

[0099]  $R^{11} \sim R^{16}$ は、それぞれ水素原子又はアルキル基である。

アルキル基としては、炭素数が1～12のアルキル基が好ましく、炭素数が1～4のアルキル基がより好ましい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基等が挙げられる。

[0100] 化合物 ( $s^{22}$ ) としては、化合物 ( $s^{25}$ ) が好ましい。

[0101] [化1]



[0102] 但し、 $x$ 及び $y$ は、それぞれ0～100の整数である。

化合物 ( $s^{25}$ ) は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

化合物 ( $s^{25}$ ) としては、 $x$ 及び $y$ が0である化合物、 $x$ と $y$ との和が平均1～4である化合物、又は $x$ と $y$ との和が平均10～30である化合物が好ましい。

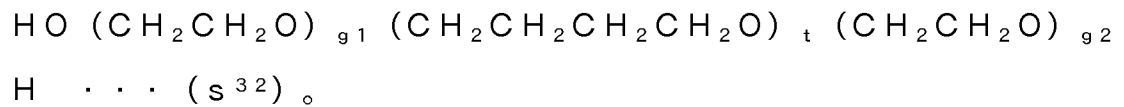
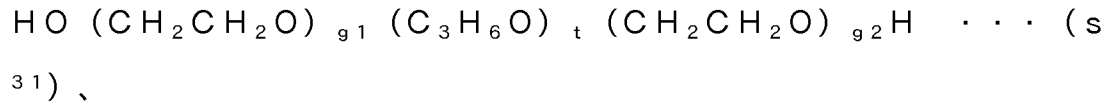
[0103] 界面活性剤  $s^3$  :

界面活性剤  $s^3$  は、POE鎖と、炭素数が3以上のオキシアルキレンが2個

以上連続して連なったPOA鎖とが連結し、かつ両末端が水酸基である化合物である。

前記POA鎖としては、ポリオキシテトラメチレン（以下、POTと記す。）及びPOP鎖のいずれか一方又は両方が好ましい。

[0104] 界面活性剤 $s^3$ としては、化合物( $s^{31}$ )又は化合物( $s^{32}$ )が好ましい。



[0105]  $g_1$ は、0～200の整数である。

$t$ は、2～100の整数である。

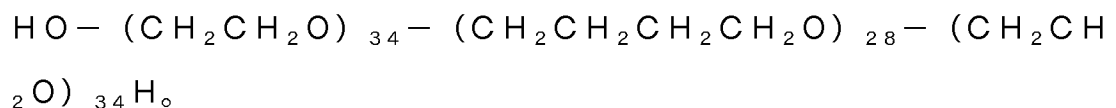
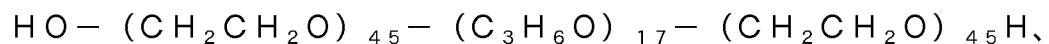
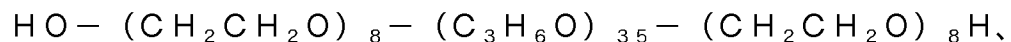
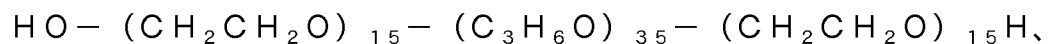
$g_2$ は、0～200の整数である。

$g_1$ が0の場合、 $g_2$ は、2以上の整数である。 $g_2$ が0の場合、 $g_1$ は、2以上の整数である。

$-\text{C}_3\text{H}_6-$ は、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ であってもよく、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ であってもよく、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ と $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ とが混在したものであってもよい。

POA鎖は、ブロック状である。

[0106] 界面活性剤 $s^3$ としては、下記の化合物が挙げられる。



[0107] 界面活性剤 $s^4$ ：

界面活性剤 $s^4$ は、分子中にアミノオキシド部分を有する化合物である。

界面活性剤 $s^4$ としては、化合物( $s^{41}$ )が好ましい。



[0108]  $R^{17} \sim R^{19}$ は、それぞれ1価炭化水素基である。

本明細書においては、アミノオキシド ( $N \rightarrow O$ ) を有する界面活性剤をノニオン性界面活性剤として扱う。

化合物 ( $s^{41}$ ) は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0109] 化合物 ( $s^{41}$ ) としては、重合体の分散安定性の点から、化合物 ( $s^{42}$ ) が好ましい。

$(R^{20}) (CH_3)_2N (\rightarrow O) \dots (s^{42})$ 。

[0110]  $R^{20}$ は、炭素数が6～22のアルキル基、炭素数が6～22のアルケニル基、炭素数が6～22のアルキル基が結合したフェニル基、又は炭素数が6～22のアルケニル基が結合したフェニル基である。 $R^{20}$ としては、炭素数が8～22のアルキル基、又は炭素数が8～22のアルケニル基が好ましい。

[0111] 化合物 ( $s^{42}$ ) としては、下記の化合物が挙げられる。

$[H (CH_2)_{12}] (CH_3)_2N (\rightarrow O)$ 、

$[H (CH_2)_{14}] (CH_3)_2N (\rightarrow O)$ 、

$[H (CH_2)_{16}] (CH_3)_2N (\rightarrow O)$ 、

$[H (CH_2)_{18}] (CH_3)_2N (\rightarrow O)$ 。

[0112] 界面活性剤  $s^5$  :

界面活性剤  $s^5$  は、ポリオキシエチレンモノ (置換フェニル) エーテルの縮合物又はポリオキシエチレンモノ (置換フェニル) エーテルである。

置換フェニル基としては、1価炭化水素基で置換されたフェニル基が好ましく、アルキル基、アルケニル基又はスチリル基で置換されたフェニル基がより好ましい。

[0113] 界面活性剤  $s^5$  としては、ポリオキシエチレンモノ (アルキルフェニル) エーテルの縮合物、ポリオキシエチレンモノ (アルケニルフェニル) エーテルの縮合物、ポリオキシエチレンモノ (アルキルフェニル) エーテル、ポリオキシエチレンモノ (アルケニルフェニル) エーテル、又はポリオキシエチレ

ンモノ [(アルキル) (スチリル) フェニル] エーテルが好ましい。

[0114] ポリオキシエチレンモノ (置換フェニル) エーテルの縮合物又はポリオキシエチレンモノ (置換フェニル) エーテルとしては、ポリオキシエチレンモノ (ノニルフェニル) エーテルのホルムアルデヒド縮合物、ポリオキシエチレンモノ (ノニルフェニル) エーテル、ポリオキシエチレンモノ (オクチルフェニル) エーテル、ポリオキシエチレンモノ (オレイルフェニル) エーテル、ポリオキシエチレンモノ [(ノニル) (スチリル) フェニル] エーテル、ポリオキシエチレンモノ [(オレイル) (スチリル) フェニル] エーテル等が挙げられる。

[0115] 界面活性剤  $s^6$  :

界面活性剤  $s^6$  は、ポリオールの脂肪酸エステルである。

ポリオールとは、グリセリン、ソルビタン、ソルビット、ポリグリセリン、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレングリセリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンエーテル又はポリオキシエチレンソルビットエーテルを表わす。

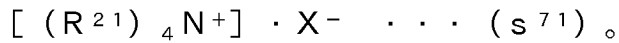
[0116] 界面活性剤  $s^6$  としては、ステアリン酸とポリエチレングリコールとの 1 : 1 (モル比) エステル、ソルビットとポリエチレングリコールとのエーテルとオレイン酸との 1 : 4 (モル比) エステル、ポリオキシエチレングリコールとソルビタンとのエーテルとステアリン酸との 1 : 1 (モル比) エステル、ポリエチレングリコールとソルビタンとのエーテルとオレイン酸との 1 : 1 (モル比) エステル、ドデカン酸とソルビタンとの 1 : 1 (モル比) エステル、オレイン酸とデカグリセリンとの 1 : 1 又は 2 : 1 (モル比) エステル、ステアリン酸とデカグリセリンとの 1 : 1 又は 2 : 1 (モル比) エステルが挙げられる。

[0117] 界面活性剤  $s^7$  :

界面活性剤がカチオン性界面活性剤を含む場合、前記カチオン性界面活性剤としては、界面活性剤  $s^7$  が好ましい。

界面活性剤  $s^7$  は、置換アンモニウム塩である。

[0118] 界面活性剤  $s^7$  としては、窒素原子に結合する水素原子の1個以上が、アルキル基、アルケニル基又は末端が水酸基であるPOA鎖で置換されたアンモニウム塩が好ましく、化合物 ( $s^7$ ) がより好ましい。



[0119]  $R^{21}$  は、水素原子、炭素数が1~22のアルキル基、炭素数が2~22のアルケニル基、又は末端が水酸基であるPOA鎖である。4つの $R^{21}$ は、同一でもよく、異なってもよいが、4つの $R^{21}$ は同時に水素原子ではない。

$R^{21}$  としては、炭素数が6~22の長鎖アルキル基、又は炭素数が6~22の長鎖アルケニル基が好ましい。

$R^{21}$  が長鎖アルキル基以外のアルキル基の場合、 $R^{21}$  としては、メチル基又はエチル基が好ましい。

$R^{21}$  が、末端が水酸基であるPOA鎖の場合、POA鎖としては、POE鎖が好ましい。

[0120]  $X^-$  は、対イオンである。

$X^-$  としては、塩素イオン、エチル硫酸イオン、又は酢酸イオンが好ましい。

[0121] 化合物 ( $s^7$ ) としては、モノステアリルトリメチルアンモニウムクロリド、モノステアリルジメチルモノエチルアンモニウムエチル硫酸塩、モノ(ステアリル)モノメチルジ(ポリエチレングリコール)アンモニウムクロリド、モノフルオロヘキシルトリメチルアンモニウムクロリド、ジ(牛脂アルキル)ジメチルアンモニウムクロリド、ジメチルモノココナッツアミン酢酸塩等が挙げられる。

[0122] 界面活性剤  $s^8$  :

界面活性剤が両性界面活性剤を含む場合、前記両性界面活性剤としては、界面活性剤  $s^8$  が好ましい。

界面活性剤  $s^8$  は、アラニン類、イミダゾリニウムベタイン類、アミドベタイン類又は酢酸ベタインである。

[0123] 界面活性剤  $s^8$  が有する疎水基としては、炭素数が6~22の長鎖アルキル

基、又は炭素数が6～22の長鎖アルケニル基が好ましい。

界面活性剤 $s^8$ としては、ドデシルベタイン、ステアリルベタイン、ドデシルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ドデシルジメチルアミノ酢酸ベタイン、脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン等が挙げられる。

[0124] 界面活性剤 $s^9$ ：

界面活性剤として、界面活性剤 $s^9$ を用いてもよい。

界面活性剤 $s^9$ は、親水性単量体と炭化水素系疎水性単量体との、ブロック共重合体、ランダム共重合体、又は親水性共重合体の疎水性変性物からなる高分子界面活性剤である。

[0125] 界面活性剤 $s^9$ としては、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレートと長鎖アルキルアクリレートとのブロック又はランダム共重合体、酢酸ビニルと長鎖アルキルビニルエーテルとのブロック又はランダム共重合体、酢酸ビニルと長鎖アルキルビニルエステルとのブロック又はランダム共重合体、スチレンと無水マレイン酸との重合体、ポリビニルアルコールとステアリン酸との縮合物、ポリビニルアルコールとステアリルメルカプタンとの縮合物、ポリアリルアミンとステアリン酸との縮合物、ポリエチレンイミンとステアリルアルコールとの縮合物、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース等が挙げられる。

[0126] 界面活性剤 $s^9$ の市販品としては、クラレ社のMPポリマー（商品番号：MP-103、MP-203）、エルフアトケム社のSMAレジン、信越化学社のメトローズ、日本触媒社のエポミンRP等が挙げられる。

[0127] 界面活性剤の組み合わせとしては、撥水剤組成物の撥水性、耐久性に優れる点、得られた乳化液の安定性の点から、界面活性剤 $s^1$ と界面活性剤 $s^2$ と界面活性剤 $s^7$ との組み合わせ、又は界面活性剤 $s^1$ と界面活性剤 $s^3$ と界面活性剤 $s^7$ との組み合わせ、又は界面活性剤 $s^1$ と界面活性剤 $s^2$ と界面活性剤 $s^3$ と界面活性剤 $s^7$ との組み合わせが好ましく、界面活性剤 $s^7$ が化合物（ $s^{71}$ ）である上記の組み合わせがより好ましい。界面活性剤の合計量は、重合体

(100質量部)に対して1~10質量部が好ましく、1~7質量部より好ましい。

[0128] (分子量調整剤)

分子量調整剤としては、例えば、芳香族化合物、メルカプトアルコール、メルカプトカルボン酸、アルキルメルカプタンが好ましく、メルカプトカルボン酸又はアルキルメルカプタンがより好ましい。分子量調整剤としては、例えば、メルカプトエタノール、メルカプトプロピオン酸、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*tert*-ドデシルメルカプタン、ステアリルメルカプタン、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマ ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$ 、但し、Phはフェニル基である。)が挙げられ、*n*-ドデシルメルカプタン、*tert*-ドデシルメルカプタン、ステアリルメルカプタンが特に好ましい。

[0129] (重合開始剤)

重合開始剤としては、例えば、熱重合開始剤、光重合開始剤、放射線重合開始剤、ラジカル重合開始剤、イオン性重合開始剤が挙げられ、ラジカル重合開始剤が好ましい。ラジカル重合開始剤としては、例えば、重合温度に応じ、アゾ系重合開始剤、過酸化物系重合開始剤、レドックス系開始剤を用いることができる。ラジカル重合開始剤としては、アゾ系化合物が好ましく、アゾ系化合物の塩がより好ましい。開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン] (和光純薬社製、VA-061)の酢酸塩、2, 2'-アゾビス(2-アミノジノプロパン) (日宝化学社製、NC-32)が挙げられる。重合温度は、30~80℃が好ましい。

[0130] (他の成分)

本実施形態の撥水剤組成物は、必要に応じて他の成分を含有していてもよい。

他の成分としては、架橋剤、浸透剤、消泡剤、吸水剤、帯電防止剤、制電性重合体、防皺剤、風合い調整剤、造膜助剤、水溶性高分子 (ポリアクリル

アミド、ポリビニルアルコール等。)、熱硬化剤(メラミン樹脂、ウレタン樹脂、トリアジン環含有化合物、イソシアネート系化合物等。)、エポキシ硬化剤(イソフタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバチン酸ジヒドラジド、ドデカン二酸ジヒドラジド、1,6-ヘキサメチレンビス(N,N-ジメチルセミカルバジド)、1,1,1',1'-テトラメチル-4,4'-(メチレン-ジ-パラ-フェニレン)ジセミカルバジド、スピログリコール等。)、熱硬化触媒、架橋触媒、合成樹脂、繊維安定剤、無機微粒子等が挙げられる。

[0131] 本実施形態の撥水剤組成物は、必要に応じて、本実施形態の重合体(A)以外の、撥水性を発現できる重合体、市販の撥水剤、フッ素原子を有さない撥水性化合物等を含んでいてもよい。フッ素原子を有さない撥水性化合物としては、パラフィン系化合物、脂肪族アミド系化合物、アルキルエチレン尿素化合物、シリコン系化合物等が挙げられる。

[0132] 本組成物が架橋剤を含む場合、基材との密着性が向上しやすい。

架橋剤としては、イソシアネート系架橋剤、メチロール系架橋剤、カルボジイミド系架橋剤、及びオキサゾリン系架橋剤が好ましい。

[0133] イソシアネート系架橋剤としては、2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート系架橋剤が好ましい。

イソシアネート系架橋剤としては、例えば、芳香族ブロックタイプイソシアネート系架橋剤、脂肪族ブロックタイプイソシアネート系架橋剤、芳香族非ブロックタイプイソシアネート系架橋剤、脂肪族非ブロックタイプイソシアネート系架橋剤が挙げられる。イソシアネート系架橋剤は、界面活性剤によって乳化された水分散型、又は親水基を有した自己水分散型が好ましい。

[0134] メチロール系架橋剤としては、例えば、尿素又はメラミンとホルムアルデヒドとの縮合物又は予備縮合物、メチロール-ジヒドロキシエチレン-尿素及びその誘導体、メチロール-エチレン-尿素、メチロール-プロピレン-尿素、メチロール-トリアゾン、ジシアンジアミド-ホルムアルデヒドの縮合物、メチロール-カルバメート、メチロール-(メタ)アクリルアミド、

これらの重合体が挙げられる。

[0135] カルボジイミド系架橋剤は、分子中にカルボジイミド基を有するポリマーであり、物品等のカルボキシ基、アミノ基、活性水素基と優れた反応性を示す架橋剤である。

オキサゾリン系架橋剤は、分子中にオキサゾリン基を有するポリマーであり、物品等のカルボキシ基と優れた反応性を示す架橋剤である。

[0136] 他の架橋剤としては、例えば、ジビニルスルホン、ポリアミド及びそのカチオン誘導体、ポリアミン及びそのカチオン誘導体、ジグリシジルグリセロール等のエポキシ誘導体、(エポキシ-2, 3-プロピル)トリメチルアンモニウムクロライド、N-メチル-N-(エポキシ-2, 3-プロピル)モルホリニウムクロライド等のハライド誘導体、エチレングリコールのクロロメチルエーテルのピリジニウム塩、ポリアミン-ポリアミド-エピクロヒドリン樹脂、ポリビニルアルコール又はその誘導体、ポリアクリルアミド又はその誘導体、グリオキサール樹脂系防しわ剤が挙げられる。

[0137] 本組成物が、メチロール系架橋剤又はグリオキサール樹脂系防しわ剤を含む場合、添加剤として、触媒を含むことが好ましい。好ましい触媒としては、例えば、無機アミン塩、有機アミン塩が挙げられる。無機アミン塩としては、例えば、塩化アンモニウムが挙げられる。有機アミン塩としては、例えば、アミノアルコール塩酸塩、セミカルバジド塩酸塩が挙げられる。アミノアルコール塩酸塩としては、例えば、モノエタノールアミン塩酸塩、ジエタノールアミン塩酸塩、トリエタノール塩酸塩、2-アミノ-2-メチルプロパノール塩酸塩が挙げられる。

[0138] (各成分の割合)

本組成物が媒体を含む場合、媒体の含有量は、本組成物の所望の固形分濃度に応じて適宜選定できる。

本組成物の固形分濃度は、本組成物の製造直後は、5~60質量%が好ましく、10~50質量%がより好ましく、15~45質量%がさらに好ましい。

本組成物の固形分濃度は、本組成物を物品の処理に用いる際には、0.03～1.2質量%が好ましく、0.05～1.0質量%がより好ましく、0.08～0.9質量%がさらに好ましい。

なお、固形分濃度は、本組成物における重合体（A）と界面活性剤の合計の含有量である。

本組成物の総質量に対する重合体（A）の割合は、0.03～60質量%が好ましく、0.05～50質量%がより好ましく、0.08～45質量%がさらに好ましい。

[0139] 本組成物が界面活性剤を含む場合、本組成物中の界面活性剤の含有量は、重合体（A）の100質量部に対して1～10質量部が好ましく、1～8質量部がより好ましく、2～7質量部がさらに好ましい。

[0140] 本組成物が分子量調整剤を含む場合、本組成物中の分子量調整剤の含有量は、重合体（A）の100質量部に対して0.1～10質量部が好ましく、0.5～9質量部がより好ましく、1～8質量部がさらに好ましい。

[0141] 本組成物が重合開始剤を含む場合、本組成物中の重合開始剤の含有量は、重合体（A）の100質量部に対して0.01～5質量部が好ましく、0.05～4質量部がより好ましく、0.1～3質量部がさらに好ましい。

本組成物の総質量に対する、フッ素原子の含有量は、0.1質量%以下が好ましく、0質量%がより好ましい。本組成物の総質量に対するフッ素原子の含有量は、燃焼イオンクロマトグラフィー法などにより測定することができる。

[0142] <<非フッ素重合体の製造方法>>

本実施形態の非フッ素重合体の製造方法は、界面活性剤及び重合開始剤の存在下、単量体（a）、単量体（b）及び単量体（c）を含む単量体成分を含む混合物を重合する製造方法である。また、同時に撥水剤組成物も製造される。前記非フッ素重合体を構成するすべての単量体の総質量に対する、単量体（a）の割合が73～95質量%であり、単量体（b）の割合が1～12質量%であり、単量体（c）の割合が0.5～15質量%である。

単量体成分は、単量体（d）及び単量体（e）のいずれか一方又は両方をさらに含んでもよい。

単量体（a）、単量体（b）、単量体（c）、単量体（d）及び単量体（e）はそれぞれ、公知の製造方法により製造したものを使用できる。市販されている単量体については市販品を使用できる。

[0143] 非フッ素重合体を構成する単量体の総質量に対する、混合物に含まれる単量体（a）、単量体（b）及び単量体（c）の合計の割合は、80質量%以上が好ましく、80～99質量%がより好ましく、82～98質量%がさらに好ましい。単量体（a）、単量体（b）及び単量体（c）の合計の割合が上記下限値以上であれば、本組成物で処理された物品の撥水性、その洗濯耐久性に優れる。

単量体成分が単量体（d）及び単量体（e）のいずれか一方又は両方を含む場合、非フッ素重合体を構成する単量体の総質量に対する、混合物に含まれる単量体（a）、単量体（b）及び単量体（c）の合計の割合は、80質量%以上が好ましく、85質量%以上がより好ましく、90質量%以上がさらに好ましく、95質量%以上が特に好ましい。

[0144] 非フッ素重合体を構成する単量体の総質量に対する、混合物に含まれる単量体（a）の割合は、73～95質量%であり、74～92質量%が好ましく、75～90質量%がより好ましい。混合物に含まれる単量体（a）、単量体（b）、及び単量体（c）の総質量に対する単量体（a）の割合は、73～95質量%が好ましく、75～95質量%がより好ましく、78～94質量%がさらに好ましい。単量体（a）の割合が上記下限値以上であれば、本組成物で処理された物品の撥水性がより優れる。単量体（a）の割合が上記上限値以下であれば、単量体（b）及び単量体（c）を十分に含有でき、本組成物で処理された物品の撥水性がより優れる。

[0145] 非フッ素重合体を構成する単量体の総質量に対する、混合物に含まれる単量体（b）の割合は、1～12質量%であり、2～11質量%が好ましく、3～10質量%がより好ましい。混合物に含まれる単量体（a）、単量体（

b)、及び単量体(c)の総質量に対する単量体(b)の割合は、1~12質量%が好ましく、2~11質量%がより好ましく、3~10質量%がさらに好ましい。単量体(b)の割合が上記下限値以上であれば、本組成物で処理された物品の撥水性がより優れる。単量体(b)の割合が上記上限値以下であれば、単量体(c)及び単量体(a)を十分に含有でき、本組成物で処理された物品の撥水性がより優れる。

[0146] 非フッ素重合体を構成する単量体の総質量に対する、混合物に含まれる単量体(c)の割合は、0.5~15質量%であり、0.8~14質量%が好ましく、1~13質量%がより好ましい。混合物に含まれる単量体(a)、単量体(b)、及び単量体(c)の総質量に対する単量体(c)の割合は、1~15質量%が好ましく、1~14質量%がより好ましく、1~10質量%がさらに好ましい。単量体(c)の割合が上記下限値以上であれば、本組成物で処理された物品の撥水性がより優れる。単量体(c)の割合が上記上限値以下であれば、単量体(a)及び単量体(b)を十分に含有でき、本組成物で処理された物品の撥水性がより優れる。

[0147] 非フッ素重合体を構成する単量体の総質量に対する、混合物に含まれる単量体(a)及び単量体(b)の合計の割合は、70質量%以上が好ましく、75~98質量%がより好ましく、80~97質量%がさらに好ましい。単量体(a)及び単量体(b)の合計の割合が上記下限値以上であれば、本組成物で処理された物品の撥水性がより優れる。単量体(a)及び単量体(b)の合計の割合が上記上限値以下であれば、単量体(c)を十分に含有でき、本組成物で処理された物品の撥水性がより優れる。

[0148] 非フッ素重合体を構成する単量体の総質量に対する、混合物に含まれる単量体(b)及び単量体(c)の合計の割合は、4~30質量%が好ましく、5~25質量%がより好ましく、6~22質量%がさらに好ましい。単量体(b)及び単量体(c)の合計の割合が上記下限値以上であれば、本組成物で処理された物品の撥水性がより優れる。単量体(b)及び単量体(c)の合計の割合が上記上限値以下であれば、単量体(a)を十分に含有でき、本

組成物で処理された物品の撥水性がより優れる。

[0149] 非フッ素重合体を構成する単量体の総質量に対する、混合物に含まれる単量体 (c) 及び単量体 (a) の合計の割合は、50.1~95質量%が好ましく、55~90質量%がより好ましく、60~90質量%がさらに好ましい。単量体 (c) 及び単量体 (a) の合計の割合が上記下限値以上であれば、本組成物で処理された物品の撥水性がより優れる。単量体 (c) 及び単量体 (a) の合計の割合が上記上限値以下であれば、単量体 (b) を十分に含有でき、本組成物で処理された物品の撥水性がより優れる。

[0150] 混合物に含まれる単量体 (a) /単量体 (b) の質量比は、1.5~2.5が好ましく、2.0~2.4がより好ましく、3.0~2.3がさらに好ましい。単量体 (a) /単量体 (b) の質量比が上記下限値以上であれば、本組成物で処理された物品の撥水性がより優れる。単量体 (a) /単量体 (b) の質量比が上記上限値以下であれば、重合体 (A) の製造時に、単量体成分の重合が進みやすい。

[0151] 混合物に含まれる単量体 (b) /単量体 (c) の質量比は、0.6~1.5が好ましく、0.7~1.3がより好ましく、0.8~1.2がさらに好ましい。単量体 (b) /単量体 (c) の質量比が上記下限値以上であれば、本組成物で処理された物品の撥水性がより優れる。単量体 (b) /単量体 (c) の質量比が上記上限値以下であれば、重合体 (A) の製造時に、単量体成分の重合が進みやすい。

[0152] 混合物に含まれる単量体 (c) /単量体 (a) の質量比は、0.001~0.4が好ましく、0.005~0.27がより好ましく、0.010~0.17がさらに好ましい。単量体 (c) /単量体 (a) の質量比が上記下限値以上であれば、本組成物で処理された物品の撥水性がより優れる。単量体 (c) /単量体 (a) の質量比が上記上限値以下であれば、重合体 (A) の製造時に、単量体成分の重合が進みやすい。

[0153] 混合物に含まれる {単量体 (a) +単量体 (b)} /単量体 (c) の質量比は、1.0~120が好ましく、1.5~110がより好ましく、2.0

～100がさらに好ましい。{単量体(a) + 単量体(b)} / 単量体(c)の質量比が上記下限値以上であれば、本組成物で処理された物品の撥水性がより優れる。{単量体(a) + 単量体(b)} / 単量体(c)の質量比が上記上限値以下であれば、重合体(A)の製造時に、単量体成分の重合が進みやすい。

[0154] 混合物が単量体(d)を含む場合、非フッ素重合体を構成する単量体の総質量に対する、混合物に含まれる単量体成分の総質量に対する単量体(d)の割合は、0.1～15質量%が好ましく、0.2～10質量%がより好ましく、0.5～6質量%がさらに好ましい。

[0155] 混合物が単量体(e)を含む場合、非フッ素重合体を構成する単量体の総質量に対する、混合物に含まれる単量体成分の総質量に対する単量体(e)の割合は、0.1～15質量%が好ましく、0.2～10質量%がより好ましく、0.5～6質量%がさらに好ましい。

[0156] 混合物が単量体(d)又は単量体(e)を含む場合、非フッ素重合体を構成する単量体の総質量に対する、非フッ素重合体を構成する単量体の総質量に対する、混合物に含まれる単量体(d)及び単量体(e)の合計の割合は、0.2～30質量%が好ましく、0.4～20質量%がより好ましく、1～12質量%がさらに好ましい。

[0157] 単量体成分の重合方法としては、乳化重合法、溶液重合法、懸濁重合法、塊状重合法等が挙げられる。これらの中でも乳化重合法が好ましい。単量体成分を乳化重合法により重合することにより、重合体(A)の分子量( $M_n$ 、 $M_w$ )を高くできる。

[0158] 乳化重合法では、例えば、媒体、単量体成分、界面活性剤、及び重合開始剤を含む乳化液中にて前記単量体成分を重合する。乳化液は、必要に応じて、分子量調整剤を含んでいてもよい。

媒体、界面活性剤、重合開始剤、分子量調整剤は前記と同様のものが挙げられる。

非フッ素重合体を構成する全単量体100質量部に対する前記分子量調整

剤の割合は、0.1～20質量部が好ましく、0.1～10質量部がより好ましく、0.1～5質量部がさらに好ましい。

[0159] 乳化液は、媒体、単量体成分、必要に応じて界面活性剤を混合し、ホモジナイザー、高圧乳化機等で分散した後、重合開始剤を添加することによって調製できる。なお、単量体成分が気体の場合、前記分散後に反応系に添加することができる。

乳化液中の単量体成分の濃度は、5～60質量%が好ましく、10～50質量%がより好ましい。乳化液中の単量体成分の濃度が前記範囲内であれば、重合体（A）の分子量を十分に高くできる。

[0160] 乳化液中の界面活性剤の含有量は、単量体成分の100質量部に対して0.1～10質量部が好ましい。界面活性剤の含有量が前記下限値以上であれば、乳化液の分散安定性に優れる。界面活性剤の含有量が前記上限値以下であれば、界面活性剤に起因する、重合体（A）を含む組成物で処理された物品の撥水性への悪影響を低減できる。

[0161] 乳化液中の重合開始剤の含有量は、単量体成分の100質量部に対して0.01～5質量部が好ましい。重合開始剤の含有量が前記下限値以上であれば、反応率が高くなりやすく重合収率が向上しやすい。重合開始剤の含有量が前記上限値以下であれば、所望の範囲の分子量の重合体を得られやすい。

[0162] 乳化液中にて単量体成分を重合することで、重合体（A）の分散液が得られる。

分散液においては、重合体（A）が水性媒体中に乳化粒子として分散されている。

分散液において、重合体（A）の乳化粒子の平均粒子径は、10～1000nmが好ましく、30～600nmがより好ましく、50～300nmがさらに好ましい。平均粒子径が前記上限値以下であれば、重合体（A）の乳化粒子で処理された物品の撥水性、重合体（A）の乳化粒子の分散性がより優れる。平均粒子径が前記下限値以上であれば、重合体（A）の乳化粒子が機械的剪断力に対してより安定である。

重合体（A）の乳化粒子の平均粒子径は、重合体（A）の分散液を水で固形分濃度1質量%に希釈したサンプルについて動的光散乱法によって得られた自己相関関数からキュムラント法解析によって算出される。

[0163] 乳化液中にて単量体成分を重合して得られた重合体（A）の分散液は、そのまま本組成物としてもよく、水性媒体で希釈して固形分濃度を調整してから本組成物としてもよい。本組成物には、さらに他の成分を添加してもよい。

[0164] <撥水剤組成物の処理方法>

本実施形態の処理方法は、本組成物を用いた処理方法である。本組成物を被処理物品に付着できる方法であればよく、例えば、本組成物が液状媒体を含む場合には、塗布、含浸、浸漬、スプレー、ブラッシング、パディング、サイズプレス、ローラー等の公知の方法によって物品に本分散液を処理した後、乾燥する方法が挙げられる。

被処理物品に付着させる撥水剤組成物における固形分の量は、特に限定されないが、例えば繊維布帛の場合、繊維布帛100gあたり0.1~5gが好ましく、0.1~3gがより好ましく、0.1~1gがさらに好ましい。

被処理物品に付着させる撥水剤組成物における重合体（A）の量は、特に限定されないが、例えば繊維布帛の場合、繊維布帛100gあたり0.01~5gが好ましく、0.02~3gがより好ましく、0.03~1gがさらに好ましい。

乾燥は、常温で行っても加熱してもよく、加熱することが好ましい。加熱する場合、加熱温度は90~200℃が好ましい。また、撥水剤組成物が架橋剤を含有する場合、必要であれば、前記架橋剤の架橋温度以上に加熱してキュアリングすることが好ましい。

[0165] <物品>

本実施形態の物品は、本組成物を用いて処理された物品である。

本組成物で処理される物品としては、例えば、繊維、繊維布帛（繊維織物、繊維編物、不織布、起毛布等）、繊維布帛を備えた繊維製品（スキーウェア

ア、レインウェア、コート、ブルゾン、ウィンドブレーカー、ダウンジャケット、スポーツウェア、作業衣、ユニフォーム、防護服等の衣料、バックパック、カバン、テント等)、ガラス、紙、木、皮革、人工皮革、石、コンクリート、セラミックス、金属、金属酸化物、窯業製品、樹脂成形品、多孔質樹脂が挙げられる。多孔質樹脂は、例えば、フィルターとして用いられる。多孔質樹脂の材料としては、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラフルオロエチレンが挙げられる。

[0166] 処理される物品としては、繊維、繊維布帛、繊維布帛を備えた繊維製品が好ましい。繊維の種類としては、特に限定されないが、綿、羊毛、絹又はセルロース等の天然繊維、ポリエステル、ポリアミド、アクリル、アラミド、レーヨン、又はリヨセル等の化学繊維、及びこれらの繊維を複数用いて得られる繊維が挙げられる。繊維基材が不織布である場合の繊維としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラフルオロエチレン、ガラス及びレーヨンが挙げられる。

繊維布帛の厚みは、特に限定されないが、 $10\mu\text{m}$ ~ $5\text{cm}$ である。

[0167] (作用機序)

以上説明した本組成物にあっては、重合体(A)が単位(a)、単位(b)及び単位(c)を有するため、本組成物で処理された物品の撥水性及び耐久性に優れる。特に、撥水剤組成物中の非フッ素重合体の含有量が低い場合でも、良好な撥水性及び耐久性を示す。この理由としては以下のメカニズムが考えられる。重合体(A)が単位(b)を含むことにより、処理する物品との接着性が向上することにより耐久性が向上すると考えられる。さらに、物品の表面に緻密な撥水膜が形成されやすく、撥水性も向上すると考えられる。単位(b)の割合が12質量%以下であることにより、撥水膜が親水性になりやすく、撥水性が向上すると考えられる。重合体(A)が単位(c)を含むことにより、前記撥水膜の滑水性が向上し、撥水性が向上すると考えられる。特に単量体(c)の分子量が1000以上であることにより、前記撥水膜の表面に単位(c)が露出しやすくなり、撥水性が向上すると考えら

れる。また、単量体（c）の分子量が3600以下であることにより、撥水膜表面に露出することで滑水性を発現している単位（c）のポリシロキサン部分の粘度が高くなりすぎないと考えられる。結果として重合体（A）の粘度が高くなり過ぎず、前記撥水膜の滑水性が向上し、撥水性が向上すると考えられる。

## 実施例

[0168] 以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。例1～13は実施例であり、例14～41は比較例である。

[0169] <単量体単位の割合>

重合体の組成（重合体を構成する全単位に対する各単量体単位の割合）は、単量体成分の仕込み量に基づいて算出した。

[0170] <布帛の撥水加工：低濃度>

後述する例で得られたエマルションを蒸留水で希釈し、固形分濃度を0.2質量％に調整した後、架橋剤であるブロックダイソシアネート（明成化学工業社製メイカネートTP-10）を併用助剤として濃度が1.5質量％となるように添加し、撥水剤組成物を調製した。この撥水剤組成物に染色済ナイロン布帛を浸漬し、撥水剤組成物と染色済ナイロン布帛の総質量に対する撥水剤組成物の含有量が60質量％となるように絞った。これを110℃で90秒間乾燥した後、更に170℃で60秒間熱処理し、試験布（低濃度）を得た。

[0171] <布帛の撥水加工：高濃度>

後述する例で得られたエマルションを蒸留水で希釈し、固形分濃度を1.5質量％に調整した後、架橋剤であるブロックダイソシアネート（明成化学工業社製メイカネートTP-10）を併用助剤として濃度が1.5質量％となるように添加し、撥水剤組成物を調製した。この撥水剤組成物に染色済ナイロン布帛を浸漬し、撥水剤組成物と染色済ナイロン布帛の総質量に対する撥水剤組成物の含有量が60質量％となるように絞った。これを110℃で90秒間乾燥した後、更に170℃で60秒間熱処理し、試験布（高濃度）

を得た。

[0172] <撥水性評価（初期）>

試験布（低濃度）、試験布（高濃度）について、J I S L 1 0 9 2 - 2 0 0 9 のスプレー試験にしたがって撥水性を評価した。撥水性は、1～5の5段階の等級で表した。点数が大きいほど撥水性が良好であることを示す。等級に+（-）を記したものは、前記等級の標準的なものと比べてそれぞれの性質がわずかに良い（悪い）ことを示す。

[0173] <撥水性評価（洗濯後）>

試験布（低濃度）、試験布（高濃度）について、J I S L 0 2 1 7 別表 1 0 3 の洗い法に準拠して、洗濯を20回繰り返した。洗濯後、室温25℃、湿度60%の部屋で一晩風乾させた後、前記撥水性を評価した。

[0174] <総合評価>

1～5の5段階の等級に関し、+には0.2を加算し（例：3+ = 3.2）、-には0.2を減算し（例：3- = 2.8）、撥水性評価（初期）と撥水性評価（洗濯後）の合計を総合評価とした。

[0175] 本明細書で記載される化合物名は以下の通りである。

単量体（a）：

S t A : ステアリルアクリレート

B e A : ベヘニルアクリレート

単量体（b）：

V d C I : 塩化ビニリデン

V C M : 塩化ビニル

単量体（c）：

シリコーン単量体1：片末端メタクリル変性シリコーン（数平均分子量：2300、信越シリコーン社製、X-22-174BX）

シリコーン単量体2：両末端メタクリル変性シリコーン（数平均分子量：2370、信越シリコーン社製、X-22-164C）

シリコーン単量体3：両末端メタクリル変性シリコーン（数平均分子量：

3200) : 特開59-78263に記載の方法により合成した。

単量体 (c') :

シリコーン単量体4 : 片末端メタクリル変性シリコーン (数平均分子量 : 900、信越シリコーン社製、X-22-174ASX)

シリコーン単量体5 : 片末端メタクリル変性シリコーン (数平均分子量 : 4600、信越シリコーン社製、KF-2012)

シリコーン単量体6 : 片末端メタクリル変性シリコーン (数平均分子量 : 12000、信越シリコーン社製、X-22-2426)

シリコーン単量体7 : 両末端メタクリル変性シリコーン (数平均分子量 : 3900、信越シリコーン社製、X-22-164E)

単量体 (d) :

MOI-BP : イソシアナトエチルアクリレートの3, 5-ジメチルピラゾール付加体単量体 (e) :

DMAA : ジメチルアクリルアミド

NMAM : N-メチロールアクリルアミド

[0176] 界面活性剤 :

E420 : ポリオキシエチレンオレイルエーテル (エマルゲン (花王社商品名) 420、エチレンオキシド約13モル付加物)

P204 : エチレンオキシドプロピレンオキシド重合体 (日本油脂社商品名、プロノン204、エチレンオキシドの割合は40質量%) の10質量%水溶液

AQ-18-63 : ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド63%、イソプロパノール32%、水5%の溶液 (ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ社製)

SmOA : ソルピタンモノオレエート

PELE : ポリオキシエチレンラウリルエーテル

PEtDE : ポリオキシエチレントリデシルエーテル

dODACI : ジオクタデシルアンモニウムクロライド

分子量調整剤：

L S H：ラウリルメルカプタン

S t S H：ステアリルメルカプタン

重合開始剤：

V A - 0 6 1 A：2，2'-アゾビス [2 - (2 - イミダゾリン - 2 - イル) プロパン] (和光純薬社製、V A - 0 6 1) の酢酸塩

A M P D：2，2'-アゾビス (2 - アミジノプロパン) (日宝化学社製、N C - 3 2)

媒体：

D P G：ジプロピレングリコール

T P G：トリプロピレングリコール

水

[0177] (例1)

<重合体エマルションの製造>

ガラス製ビーカーに、S t Aの29.8g、B e Aの58.7g、M O I - B Pの2.0g、D M A Aの2g、シリコーン単量体1の3.0g、S t S Hの1.0g、E 4 2 0の2.5g、P - 2 0 4の0.5g、A Q - 1 8 - 6 3の0.5g、D P Gの30g、水の155gを入れ、60℃で30分間加熱した後、ホモミキサー (日本精機製作所社製、バイオミキサー) を用いて混合して混合液を得た。上記混合液を、60℃に保ちながら高圧乳化機 (A P V ラニエ社製、ミニラボ) を用いて、40MPaで処理して乳化液を得た。この乳化液をステンレス鋼製反応器に入れ、40℃以下となるまで冷却した。続いてV d C Iの4.5g、V A - 0 6 1 Aの0.5gを加えて、気相を窒素置換した後に攪拌しながら60℃で15時間重合反応を行い、重合体のエマルションを得た。得られたエマルションを用いて、上述の撥水性評価 (初期) 及び撥水性評価 (洗濯後) を行った。結果を表1に示す。

[0178] (例2、4、6～17、19、21～24、26～34、36、37)

表1～3に示す単量体 (a) ～ (e)、界面活性剤、分子量調整剤、重合

開始剤、媒体を使用し、かつ、表1～3に示す仕込割合に変更した以外は例1と同様にして、重合体のエマルションを得た。なお、表1～3中の仕込割合は、質量部を意味する。得られたエマルションを用いて、上述の撥水性評価（初期）及び撥水性評価（洗濯後）を行った。結果を表1～3に示す。

[0179]（例3）

ガラス製ビーカーに、StAの29.8g、BeAの58.7g、MOI-BPの2.0g、DMAAの2g、シリコン単量体1の3.0g、StSHの1.0g、E420の2.5g、P-204の0.5g、AQ-18-63の0.5g、DPGの30g、水の155gを入れ、60℃で30分間加温した後、ホモミキサー（日本精機製作所社製、バイオミキサー）を用いて混合して混合液を得た。

上記混合液を、60℃に保ちながら高圧乳化機（APVラニエ社製、ミニラボ）を用いて、40MPaで処理して乳化液を得た。この乳化液をステンレス鋼製反応器に入れ、40℃以下となるまで冷却した。VA-061Aの0.5gを加えて気相を窒素置換した後にVCMの9.6gを導入し、攪拌しながら60℃で15時間重合反応を行い、重合体のエマルションを得た。得られたエマルションを用いて、上述の撥水性評価（初期）及び撥水性評価（洗濯後）を行った。結果を表1に示す。

[0180]（例5、18、20、25、35、38～41）

表1～3に示す単量体（a）～（e）、界面活性剤、分子量調整剤、重合開始剤、媒体を使用し、かつ、表1～3に示す仕込割合に変更した以外は例3と同様にして、重合体のエマルションを得た。得られたエマルションを用いて、上述の撥水性評価（初期）及び撥水性評価（洗濯後）を行った。結果を表1～3に示す。

[0181]

[表1]

		例													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
単量体	メタクリル基	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	(a)	StA	29.8	28.0	28.0	28.0	28.0	28.7	27.3	25.7	83.4	—	28.0	28.0	
		BeA	58.7	55.4	55.4	55.4	55.4	56.7	54.1	50.7	—	83.4	55.4	55.4	
	(b)	VdCl	4.5	9.6	—	9.6	—	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6	
		VCM	—	—	9.6	—	9.6	—	—	—	—	—	—	—	
	(d)	MOI-BP	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
		DMAA	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
	(e)	NMAM	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	(c)	シリコン単量体1	3	3	3	—	—	—	1	5	10	3	3	3	—
		シリコン単量体2	—	—	—	3	3	—	—	—	—	—	—	—	3
		シリコン単量体3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		シリコン単量体4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(c')	シリコン単量体5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
シリコン単量体6		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
シリコン単量体7		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
界面活性剤	分子量	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		E420	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	—	
		P204	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	—	
		AQ-18-63	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	—	
		SmOA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	
		PELE	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.5	
		PEtDE	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.5	
		dODACl	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	
		LSH	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.2	
		StSH	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	—	
分子量調整剤		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	—	—	
		VAO61A	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
重合開始剤		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	—	—	
		AMPD	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
媒体		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		TPG	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		水	155	155	155	155	155	155	155	155	155	155	180	180	
		初期	4	4+	5-	4	4+	4	4+	4+	4+	4	4+	4	
撥水性能	低濃度	3+	4	4+	4-	4	3+	4-	4	4-	4-	4-	4	4-	
	洗濯後	7.2	8.2	9.0	7.8	8.2	7.2	7.8	8.2	8.0	7.8	7.8	8.2	7.8	
	総合評価	5	5	5	5	5	—	—	—	—	—	—	—	—	
	初期	4	4+	4+	4	4+	—	—	—	—	—	—	—	—	
高濃度	洗濯後	9.0	9.2	9.2	9.0	9.0	9.2	9.0	9.2	9.0	9.2	9.0	—	—	
	総合評価	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

[0182]

[表2]

		例														
		14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	
	メタクリル基	分子量														
		StA	BeA	VdCl	VCM	MOI-BP	DMAA	NMAM	シリコーン単量体1	シリコーン単量体2	シリコーン単量体3	シリコーン単量体4	シリコーン単量体5	シリコーン単量体6	シリコーン単量体7	
単量体	(a)	—	31.2	27.0	26.0	24.3	24.3	24.3	28.0	28.0	28.0	28.0	28.0	28.0	27.3	
	(b)	—	61.8	53.5	52.0	48.7	48.7	48.7	48.7	55.4	55.4	55.4	55.4	55.4	56.7	
		—	—	12.5	15	20	—	20	—	9.6	9.6	9.6	9.6	—	9.6	
	(d)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		—	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		—	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	(c)	(e)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—		3	3	3	3	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
界面活性剤	E420	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
	P204	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	
	A0-18-63	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	
	SmOA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	PELE	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	PEtDE	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	dODACI	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	LSH	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	StSH	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	VA061A	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	
	AMPD	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	DPG	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
	TPG	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	水	155	155	155	155	155	155	155	155	155	155	155	155	155	155	
媒体	初期	3+	3+	3+	3+	4-	3	3+	3+	3+	3+	3	4-	3+	3+	
	洗濯後	2+	2+	2+	2+	3-	2	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	
	総合評価	5.4	5.4	5.4	5.4	6.6	5.0	5.4	5.4	5.4	5.4	5.2	6.0	5.4	5.4	
	初期	5	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	洗濯後	3+	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
総合評価	8.2	9.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		

[0183]

[表3]

		例															
		28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41		
		分子量	メタクリル基														
(a)	StA	25.7	28.8	83.4	-	24.3	28.0	73.5	88.5	93.5	95.0	85.5	40.0	73.5	-		
	BeA	50.7	57.6	-	83.4	48.7	55.4	-	-	-	-	-	33.5	-	76.5		
	VdCl	9.6	9.6	20	20	20	9.6	20	-	-	-	-	-	-	-		
	VCM	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	8	20	20	17		
	MOI-BP	2	2	2	2	2	2	-	-	-	-	-	-	-	-		
(b)	DMAA	2	2	2	2	2	2	-	-	-	-	-	-	-	-		
	NMAM	-	-	-	-	-	-	1.5	1.5	1.5	-	1.5	1.5	1.5	1.5		
	シリコン単量体1	-	-	3	3	3	-	5	-	-	-	-	5	-	-		
(c)	シリコン単量体2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	シリコン単量体3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	シリコン単量体4	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	シリコン単量体5	-	-	-	-	-	3	-	5	5	5	5	-	5	-		
(c')	シリコン単量体6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	シリコン単量体7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	E420	2.5	2.5	2.5	2.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
界面活性剤	P204	0.5	0.5	0.5	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	A0-18-63	0.5	0.5	0.5	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	SmOA	-	-	-	-	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
	PELE	-	-	-	-	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5		
	PETDE	-	-	-	-	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5		
	dODACI	-	-	-	-	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3		
	LSH	-	-	-	-	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2		
分子量調整剤	StSH	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	VA061A	0.5	0.5	0.5	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	AMPD	-	-	-	-	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
重合開始剤	DPG	30	30	30	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	TPG	-	-	-	-	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30		
	水	155	155	155	155	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180		
媒体	初期	3+	3	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3	3	3+	3+	3	3+		
	洗濯後	2	2-	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2-	2-	2+	2+	2-	2+		
	総合評価	5.2	4.8	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	4.8	4.8	5.4	5.4	4.8	5.4		
	初期	-	-	-	-	-	-	5	5	5	5	5	5	5	5		
	洗濯後	-	-	-	-	-	-	4	3+	3+	4	3+	4	4	4		
総合評価	-	-	-	-	-	-	9.0	8.2	8.2	9.0	8.2	9.0	9.0	9.0	9.0		

[0184] 単量体 (a)、単量体 (b)、及び単量体 (c) を使用し、かつ、非フッ素重合体の構成単位の総量に対する、単量体 (b) に基づく構成単位の割合

が1～12質量%の例1～13は、撥水剤組成物中の非フッ素重合体の含有量が低い場合でも（低濃度）、良好な撥水性及び耐久性を示した。単量体（b）を使用しない例14、単量体（b）及び単量体（c）を使用しない例36、37は、撥水剤組成物中の非フッ素重合体の含有量が低い場合（低濃度）、撥水性及び耐久性が低かった。非フッ素重合体の構成単位の総量に対する、単量体（b）に基づく構成単位の割合が12質量%超であり、単量体（c）を使用しない例40は、撥水剤組成物中の非フッ素重合体の含有量が低い場合（低濃度）、撥水性及び耐久性が低かった。単量体（b）を使用しない、又は非フッ素重合体の構成単位の総量に対する、単量体（b）に基づく構成単位の割合が12質量%超の例15～20、30～32、34、39、41は、撥水剤組成物中の非フッ素重合体の含有量が低い場合（低濃度）、撥水性及び耐久性が低かった。単量体（c）を使用しない、例21～29、33、35、38は、撥水剤組成物中の非フッ素重合体の含有量が低い場合（低濃度）、撥水性及び耐久性が低かった。

## 請求の範囲

[請求項1] 長鎖アルキル（メタ）アクリレート単量体に基づく構成単位、ハロゲン化ビニル単量体に基づく構成単位及びポリシロキサン構造を有する（メタ）アクリレート単量体に基づく構成単位を有する非フッ素重合体を含む、撥水剤組成物であって、

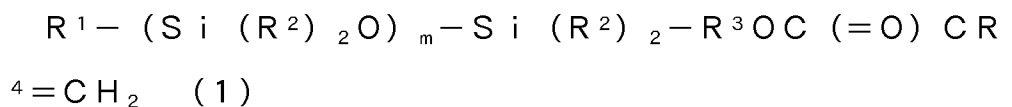
前記ポリシロキサン構造を有する（メタ）アクリレート単量体の分子量は、1000～3600であり、

前記非フッ素重合体の構成単位の総量に対する、ハロゲン化ビニル単量体に基づく構成単位の割合が、1～12質量%である、撥水剤組成物。

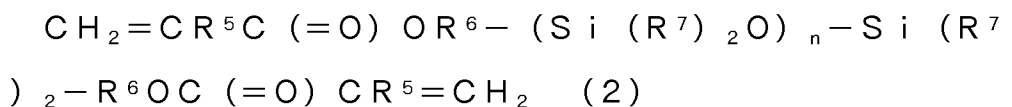
[請求項2] 前記非フッ素重合体の構成単位の総量に対する、前記長鎖アルキル（メタ）アクリレート単量体に基づく構成単位、前記ハロゲン化ビニル単量体に基づく構成単位及び前記ポリシロキサン構造を有する（メタ）アクリレート単量体に基づく構成単位の合計の割合は、80質量%以上である、請求項1に記載の撥水剤組成物。

[請求項3] 前記ハロゲン化ビニル単量体は、塩化ビニル又は塩化ビニリデンである、請求項1に記載の撥水剤組成物。

[請求項4] 前記ポリシロキサン構造を有する（メタ）アクリレート単量体は、下式（1）又は下式（2）で表される、請求項1に記載の撥水剤組成物。



前記式（1）中、 $R^1$ は炭素数1～12の1価の炭化水素基を表し、 $R^2$ はH又は $CH_3$ を表し、 $R^3$ は炭素数1～6の2価の炭化水素基を表し、 $R^4$ はH、 $CH_3$ 又は塩素原子を表し、 $m$ は8～55の整数を表し、複数の $R^2$ は同一でも異なってもよい。



前記式 (2) 中、 $R^5$  は H、 $CH_3$  又は塩素原子を表し、 $R^6$  は炭素数 1 ~ 6 の 2 価の炭化水素基を表し、 $R^7$  は H 又は  $CH_3$  を表し、 $n$  は 8 ~ 55 の整数を表し、複数の  $R^5$  は同一でも異なってもよく、複数の  $R^6$  は同一でも異なってもよく、複数の  $R^7$  は同一でも異なってもよい。

[請求項5] 前記長鎖アルキル (メタ) アクリレート単量体は、下式 (3) で表される、請求項 1 に記載の撥水剤組成物。



前記式 (3) 中、 $R^8$  は H、 $CH_3$  又は塩素原子を表し、 $R^9$  は炭素数 12 ~ 30 のアルキル基を表す。

[請求項6] 前記長鎖アルキル (メタ) アクリレート単量体に基づく構成単位は、前記式 (3) における  $R^9$  の炭素数が 12 ~ 18 である長鎖アルキル (メタ) アクリレート単量体に基づく構成単位及び前記式 (3) における  $R^9$  の炭素数が 19 ~ 30 である長鎖アルキル (メタ) アクリレート単量体に基づく構成単位を含む、請求項 5 に記載の撥水剤組成物。

[請求項7] 前記長鎖アルキル (メタ) アクリレート単量体に基づく構成単位の総量に対する、前記式 (3) における  $R^9$  の炭素数が 19 ~ 30 である長鎖アルキル (メタ) アクリレート単量体に基づく構成単位の合計の割合は、50 ~ 99 質量%である、請求項 6 に記載の撥水剤組成物。

[請求項8] さらに、前記非フッ素重合体は、架橋性単量体に基づく構成単位を有する、請求項 1 に記載の撥水剤組成物。

[請求項9] 界面活性剤及び重合開始剤の存在下、長鎖アルキル (メタ) アクリレート単量体、ハロゲン化ビニル単量体及びポリシロキサン構造を有する (メタ) アクリレート単量体を含む混合物を重合する、非フッ素重合体の製造方法であって、前記非フッ素重合体を構成するすべての単量体の総質量に対する、前記長鎖アルキル (メタ) アクリレート単

量体の割合が73～95質量%であり、前記ハロゲン化ビニル単量体の割合が1～12質量%であり、前記ポリシロキサン構造を有する（メタ）アクリレート単量体の割合が0.5～1.5質量%である、非フッ素重合体の製造方法。

[請求項10] 請求項1～8のいずれか一項に記載の撥水剤組成物を用いた処理方法。

[請求項11] 請求項1～8のいずれか一項に記載の撥水剤組成物を用いて処理された物品。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/041935

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C09K 3/18</i> (2006.01)i; <i>C08F 214/04</i> (2006.01)i; <i>C08F 214/06</i> (2006.01)i; <i>C08F 214/08</i> (2006.01)i; <i>C08F 220/12</i> (2006.01)i; <i>C09D 133/06</i> (2006.01)i; <i>D06M 15/248</i> (2006.01)i; <i>D06M 15/263</i> (2006.01)i FI: C09K3/18 104; C09D133/06; D06M15/263; D06M15/248; C08F220/12; C08F214/04; C08F214/06; C08F214/08		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09K3/18; C08F214/04; C08F214/06; C08F214/08; C08F220/12; C09D133/06; D06M15/248; D06M15/263		
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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2018-095879 A (DAIKIN IND LTD) 21 June 2018 (2018-06-21) claims, tables 1-2, test examples 4, 6, 15, 17, 20, paragraphs [0015], [0035]	1-11
A	JP 2019-026747 A (DAIKIN IND LTD) 21 February 2019 (2019-02-21) claims, table 2, test example 16	1-11
A	JP 60-163908 A (SHINETSU KAGAKU KOGYO KK) 26 August 1985 (1985-08-26) claims, examples	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>19 December 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>09 January 2024</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No. <b>PCT/JP2023/041935</b>
---

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2018-095879 A	21 June 2018	CN 109923190 A KR 10-2019-0065339 A TW 201835290 A WO 2018/110667 A1	
JP 2019-026747 A	21 February 2019	(Family: none)	
JP 60-163908 A	26 August 1985	EP 131911 A1 claims, examples NO 166371 B US 4665145 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09K 3/18(2006.01)i; C08F 214/04(2006.01)i; C08F 214/06(2006.01)i; C08F 214/08(2006.01)i; C08F 220/12(2006.01)i; C09D 133/06(2006.01)i; D06M 15/248(2006.01)i; D06M 15/263(2006.01)i FI: C09K3/18 104; C09D133/06; D06M15/263; D06M15/248; C08F220/12; C08F214/04; C08F214/06; C08F214/08		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C09K3/18; C08F214/04; C08F214/06; C08F214/08; C08F220/12; C09D133/06; D06M15/248; D06M15/263 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023年		
国際調査で使用了電子データベース（データベースの名称、調査に使用了用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2018-095879 A (ダイキン工業株式会社) 21.06.2018 (2018 - 06 - 21) 特許請求の範囲, 表 1-2, 試験例 4, 6, 15, 17, 20, [0015], [0035]	1-11
A	JP 2019-026747 A (ダイキン工業株式会社) 21.02.2019 (2019 - 02 - 21) 特許請求の範囲, 表 2, 試験例 16	1-11
A	JP 60-163908 A (信越化学工業株式会社) 26.08.1985 (1985 - 08 - 26) 特許請求の範囲, 実施例	1-11
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	19.12.2023	国際調査報告の発送日 09.01.2024
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  小久保 敦規 4V 4512  電話番号 03-3581-1101 内線 3480	

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/041935

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2018-095879	A	21.06.2018	CN	109923190	A	
				KR	10-2019-0065339	A	
				TW	201835290	A	
				WO	2018/110667	A1	
-----							
JP	2019-026747	A	21.02.2019	(ファミリーなし)			
-----							
JP	60-163908	A	26.08.1985	EP	131911	A1	
				claims, examples			
				NO	166371	B	
				US	4665145	A	
-----							