



(21)申請案號：108147364 (22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 12 月 24 日

(51)Int. Cl. : C09K3/18 (2006.01) D06M15/263 (2006.01)

(30)優先權：2018/12/27 日本 2018-245421

(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)；後藤昌央 GOTOU, AKIHIRO (JP)；柘植好揮 TSUGE, YOSHIKI (JP)；笹田祥弘 SASADA, YOSHIHIRO (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：0 共 59 頁

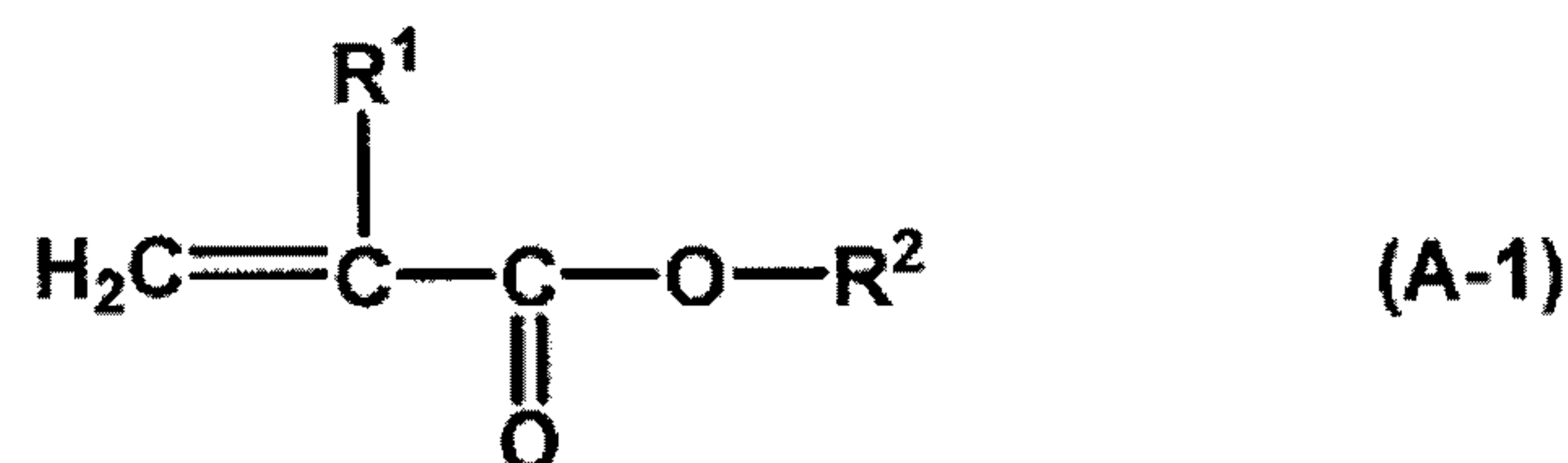
(54)名稱

撥水劑組合物、撥水性纖維製品及撥水性纖維製品之製造方法

(57)摘要

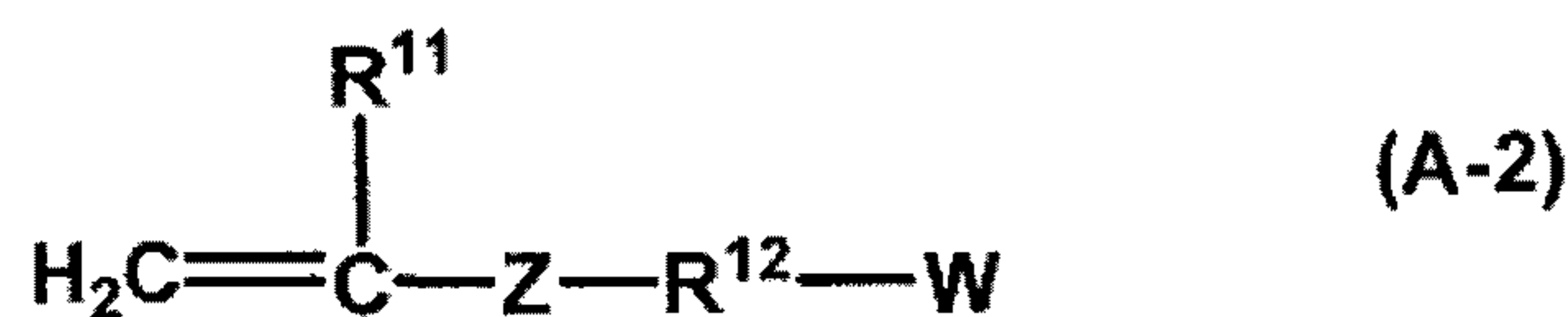
撥水劑組合物包含：非氟系聚合物(α)，其含有來自以下述通式(A-1)表示之(甲基)丙烯酸酯單體(A1)之結構單元與來自以下述通式(A-2)表示之化合物(A2)之結構單元；及聚矽氧樹脂(β)。

[化1]



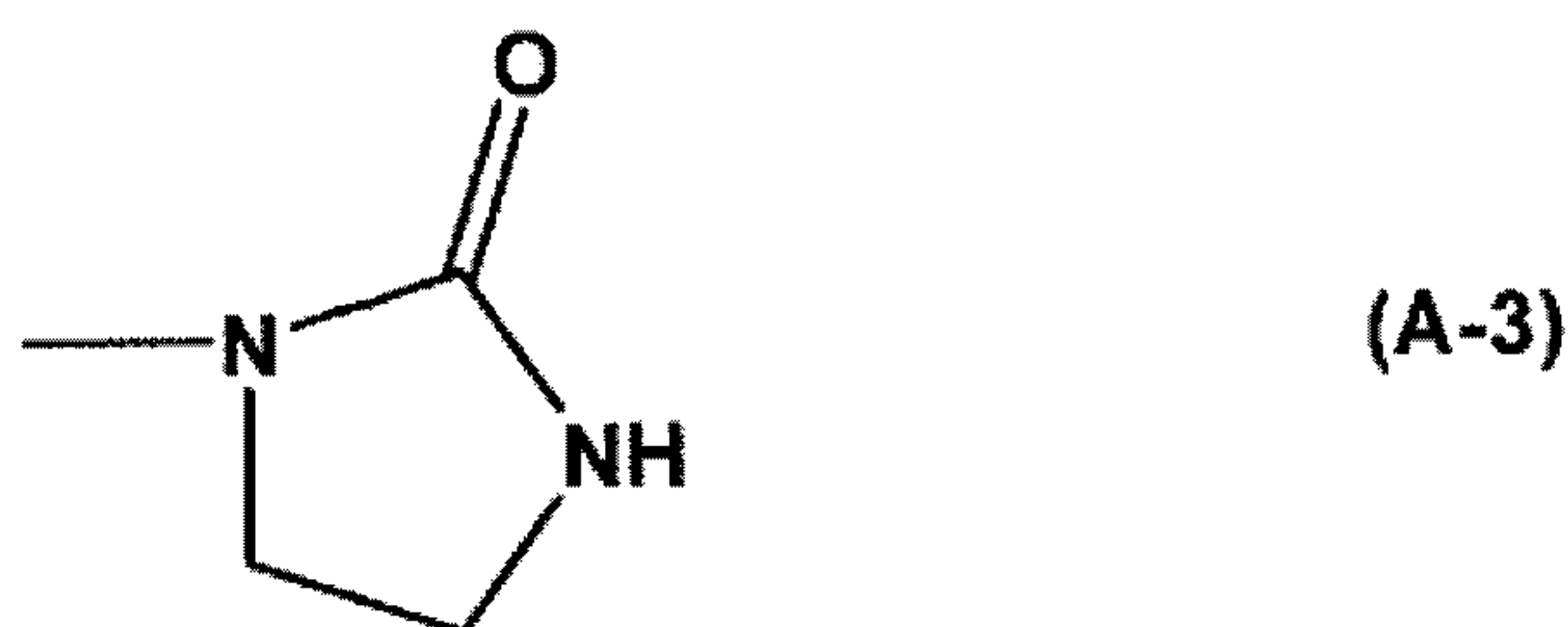
[於式(A-1)中， R^1 表示氫或甲基， R^2 表示可具有取代基之碳數為 12 ~ 30 之 1 價之烴基]。

[化2]



[於式(A-2)中， R^{11} 表示氫或甲基， R^{12} 表示碳數為 1 ~ 6 之 2 價之烴基，Z 表示酯基或醯胺基，W 表示以 $-\text{CO}-\text{R}^{13}$ (於式中， R^{13} 表示碳數為 1 ~ 4 之 1 價之烴基)表示之基、以 $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$ 表示之基、或以下述式(A-3)表示之基。

[化3]



]



202030301

【發明摘要】

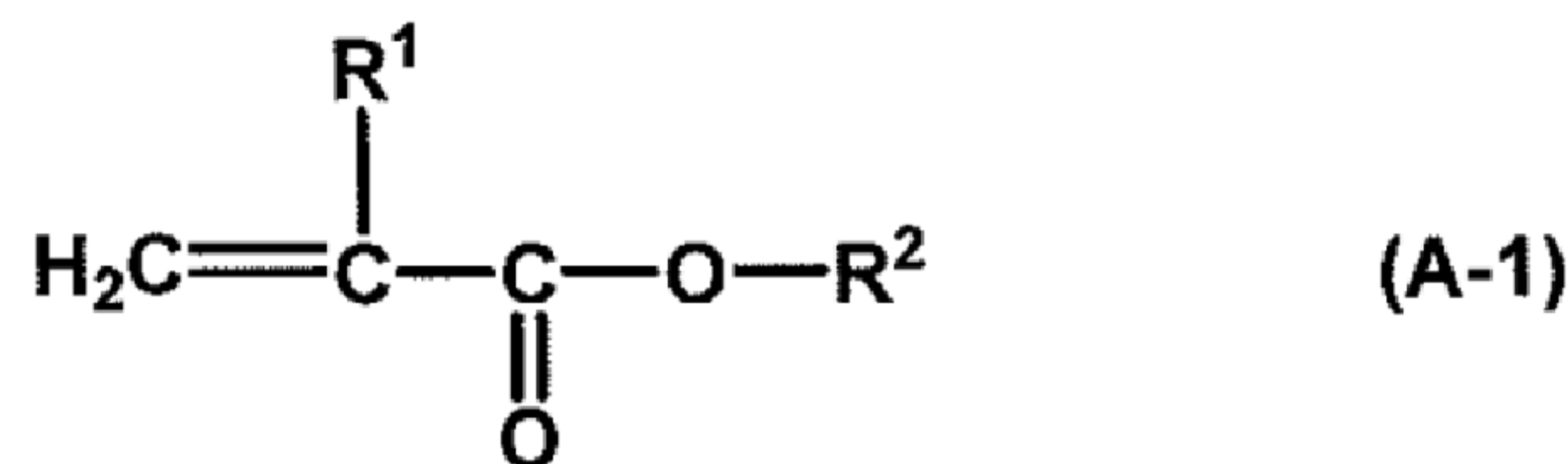
【中文發明名稱】

撥水劑組合物、撥水性纖維製品及撥水性纖維製品之製造方法

【中文】

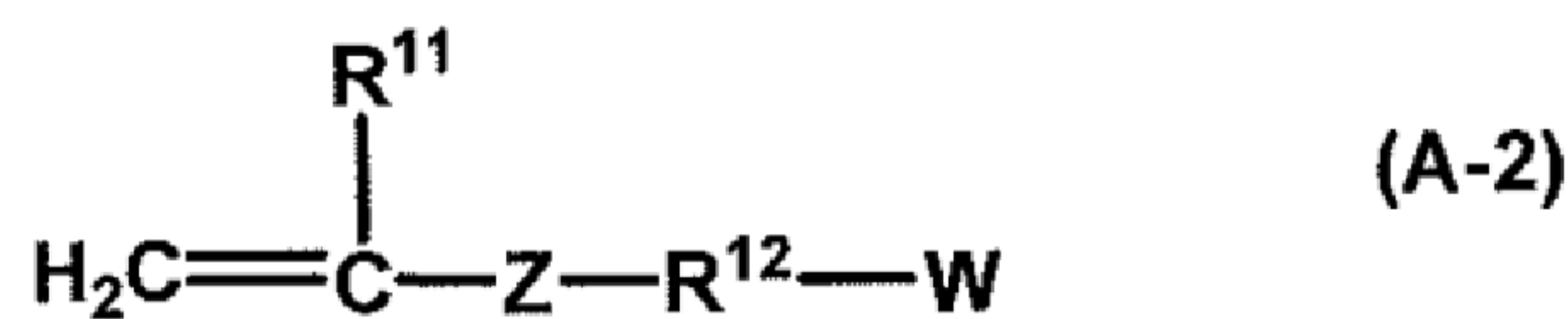
撥水劑組合物包含：非氟系聚合物(α)，其含有來自以下述通式(A-1)表示之(甲基)丙烯酸酯單體(A1)之結構單元與來自以下述通式(A-2)表示之化合物(A2)之結構單元；及聚矽氧樹脂(β)。

[化1]



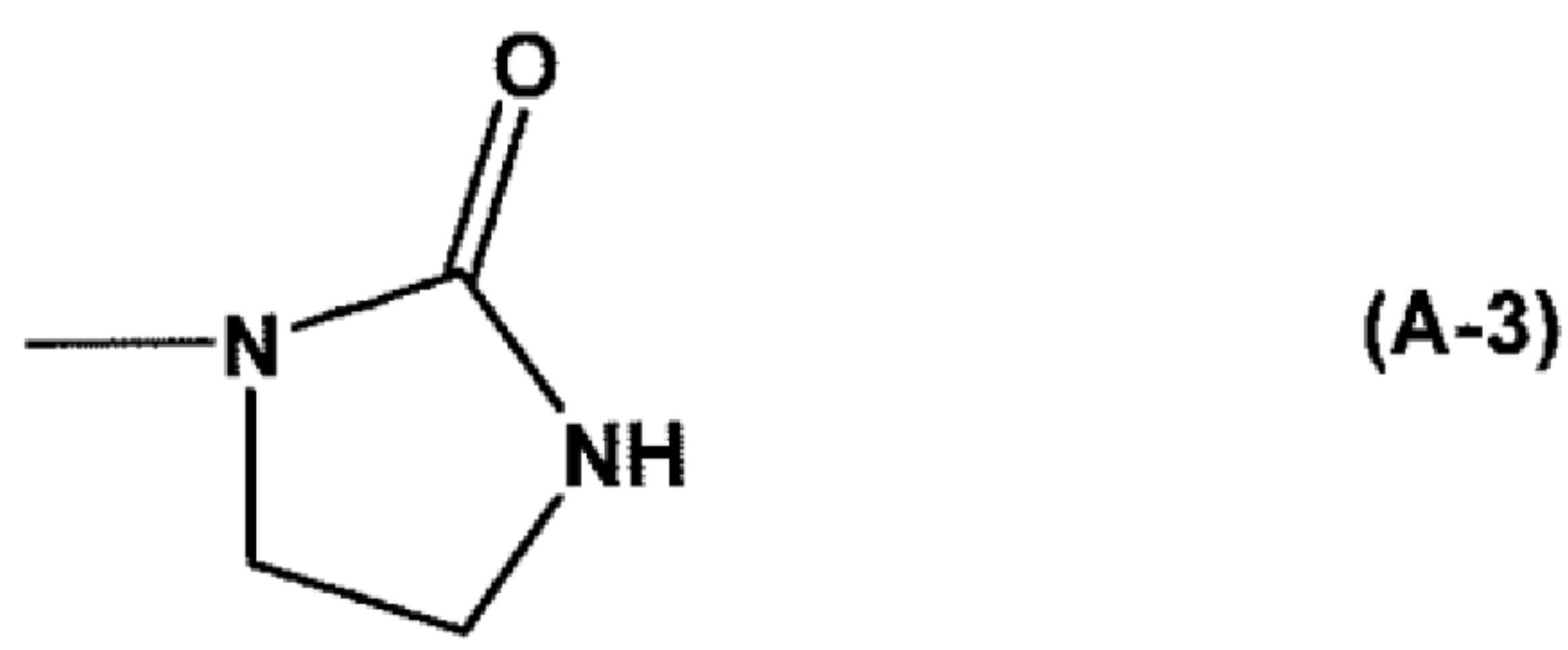
[於式(A-1)中， R^1 表示氫或甲基， R^2 表示可具有取代基之碳數為12~30之1價之烴基]。

[化2]



[於式(A-2)中， R^{11} 表示氫或甲基， R^{12} 表示碳數為1~6之2價之烴基，Z表示酯基或醯胺基，W表示以 $-\text{CO}-\text{R}^{13}$ (於式中， R^{13} 表示碳數為1~4之1價之烴基)表示之基、以 $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$ 表示之基、或以下述式(A-3)表示之基。

[化3]



【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】

撥水劑組合物、撥水性纖維製品及撥水性纖維製品之製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種撥水劑組合物、使用其之撥水性纖維製品及撥水性纖維製品之製造方法。

【先前技術】

【0002】 先前，已知有包含氟系化合物之氟系撥水劑，且已知有藉由對纖維製品等處理該氟系撥水劑而對該纖維製品之表面賦予撥水性而成之纖維製品。此種氟系撥水劑通常係藉由使具有氟烷基之單體(monomer)聚合、或者共聚而製造。經氟系撥水劑處理之纖維製品雖發揮優異之撥水性，但具有氟烷基之單體有明顯對於環境負荷之擔憂，因此於國際上日益需求不含氟系化合物而表現出與氟系撥水劑匹敵之高性能之撥水性能之非氟系撥水劑。

【0003】 因此，近年來，正在對不含氟系化合物之非氟系撥水劑進行研究。例如，於下述專利文獻1中，揭示有作為水系乳液之表面處理劑，該水系乳液包含具有自特定之(甲基)丙烯酸酯單體衍生之重複單元之非氟聚合物、特定之界面活性劑、以及包含水之液狀介質。於下述專利文獻2中，揭示有含有丙烯酸系共聚物之撥水劑組合物，該丙烯酸系共聚物係作為不含氟之聚合性單體之含有特定之(甲基)丙烯酸酯及特定之芳香環、或者特定之環烷的聚合性單體以特定之比率聚合而成。於下述專利文獻3中，揭示有包含矽系化合物、蠟系化合物、蠟-鋯系化合物之至少1種之纖維用加工劑。

先前技術文獻

專利文獻

【0004】 專利文獻1：日本專利特開2015-172198號公報

專利文獻2：日本專利特開2015-221952號公報

專利文獻3：日本專利特開2006-124866號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0005】 先前之非氟系撥水劑係若欲對纖維製品賦予充分之撥水性，則需以撥水性成分成為高濃度之條件對纖維製品進行處理。經此種條件處理之纖維製品存在如下問題：質感變硬，於以指甲摩擦纖維表面時容易出現指甲痕(亦稱為擦痕)。

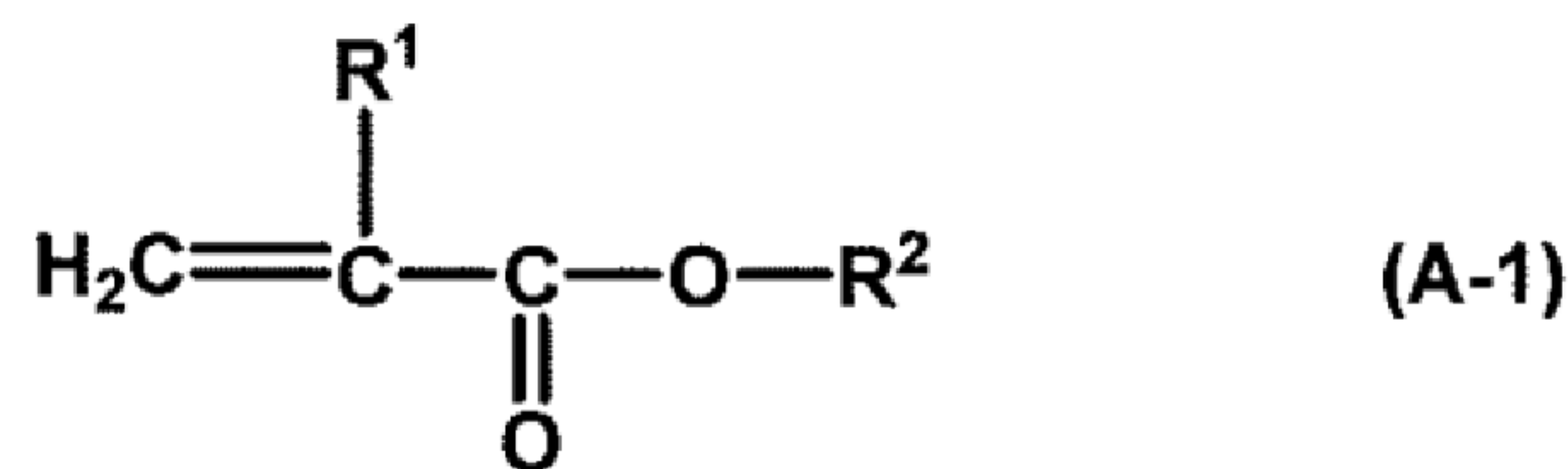
【0006】 又，纖維製品存在如下問題：若較長地殘留有附著於表面之水滴，則浸入水。因此，撥水性纖維製品要求不僅具有撥水性及耐久撥水性，而且亦具有附著於纖維表面之水滴立即滾動掉落之斥水性。

【0007】 本發明係鑒於上述情況而完成者，目的在於提供一種撥水性、耐久撥水性及斥水性優異，並且質感良好，且難以產生擦痕之撥水性纖維製品、以及能夠實現其之撥水劑組合物及撥水性纖維製品之製造方法。

[解決問題之技術手段]

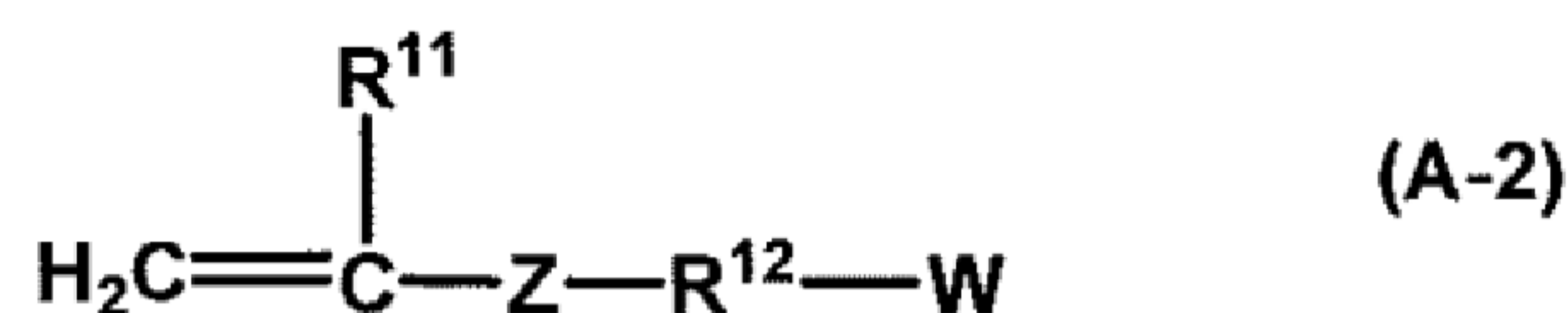
【0008】 本發明提供一種撥水劑組合物，其包含：非氟系聚合物(α)，其含有來自以下述通式(A-1)表示之(甲基)丙烯酸酯單體(A1)之結構單元與來自以下述通式(A-2)表示之化合物(A2)之結構單元；及聚矽氧樹脂(β)。

【0009】 [化1]



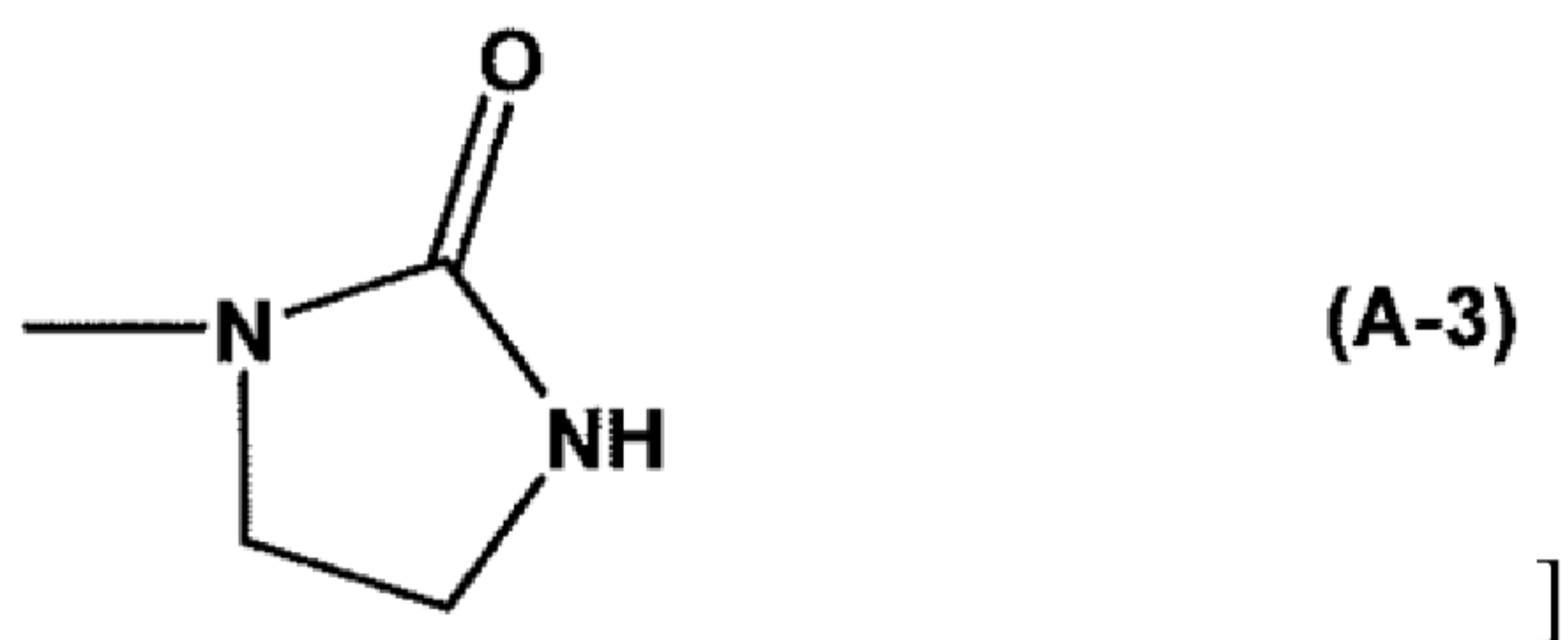
[於式(A-1)中， R^1 表示氫或甲基， R^2 表示可具有取代基之碳數為12～30之1價之烴基]。

【0010】 [化2]



[於式(A-2)中， R^{11} 表示氫或甲基， R^{12} 表示碳數為1～6之2價之烴基，Z表示酯基或醯胺基，W表示以 $-\text{CO}-\text{R}^{13}$ (於式中， R^{13} 表示碳數為1～4之1價之烴基)表示之基、以 $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$ 表示之基、或以下述式(A-3)表示之基。

[化3]



【0011】 根據本發明之撥水劑組合物，藉由組合上述特定之非氟系聚合物(α)與聚矽氧樹脂(β)而包含，能夠獲得撥水性、耐久撥水性、斥水性及質感優異之撥水性纖維製品，獲得之纖維製品難以產生擦痕。對於獲得此種效果之原因，本發明者等人推測如下。上述非氟系聚合物(α)具有酯基或者醯胺基、及醯脲基或者酮基作為來自化合物(A2)之結構單元，藉此認為是具有易於凝聚之特性者，由包含具有此種特性之非氟系聚合物(α)及聚矽氧樹脂(β)之組合物處理之纖維被認為是變得易於在纖維表面形成凹凸構造者。因此，本發明者等人認為即便於如不損害纖維之質感且亦

難以產生擦痕之低濃度之處理條件下將非氟系聚合物(α)及聚矽氧樹脂(β)附著至纖維上，亦可藉由形成凹凸構造而賦予充分之撥水性、耐久撥水性及斥水性。

【0012】 另外，進行撥水加工之纖維製品等存在進行於規定之部分塗覆胺基甲酸酯樹脂或丙烯酸系樹脂等之加工的情形。該情形時之纖維製品要求不僅具有充分之撥水性，並且實施塗覆之部分之塗層亦難以剝離。可藉由測定自進行撥水加工之纖維製品剝離塗覆膜所需之應力(剝離強度)來評估塗層之剝離難度。根據本發明之撥水劑組合物，獲得之纖維製品可成為具有對塗層充分之剝離強度者。

【0013】 就撥水性、耐久撥水性及剝離強度之觀點而言，上述非氟系聚合物(α)可進而含有來自氯乙烯及偏二氯乙烯中之至少1種單體(VC)之結構單元。

【0014】 又，本發明提供一種撥水性纖維製品，其包含附著有本發明之上述撥水劑組合物之纖維製品。

【0015】 本發明之撥水性纖維製品係撥水性、耐久撥水性、斥水性及質感優異，並且難以產生擦痕。又，本發明之撥水性纖維製品可成為具有對塗層充分之剝離強度者。

【0016】 又，本發明提供一種撥水性纖維製品之製造方法，其具備利用包含本發明之上述撥水劑組合物之處理液對纖維製品進行處理之步驟。

【0017】 根據本發明之撥水性纖維製品之製造方法，可獲得撥水性、耐久撥水性、斥水性及質感優異，並且難以產生擦痕之撥水性纖維製品。又，藉由本發明之方法製造之撥水性纖維製品可成為具有對塗層充分

之剝離強度者。

[發明之效果]

【0018】 根據本發明，可提供撥水性、耐久撥水性及斥水性優異，並且質感良好，且難以產生擦痕之撥水性纖維製品、以及能夠實現其之撥水劑組合物及撥水性纖維製品之製造方法。

【實施方式】

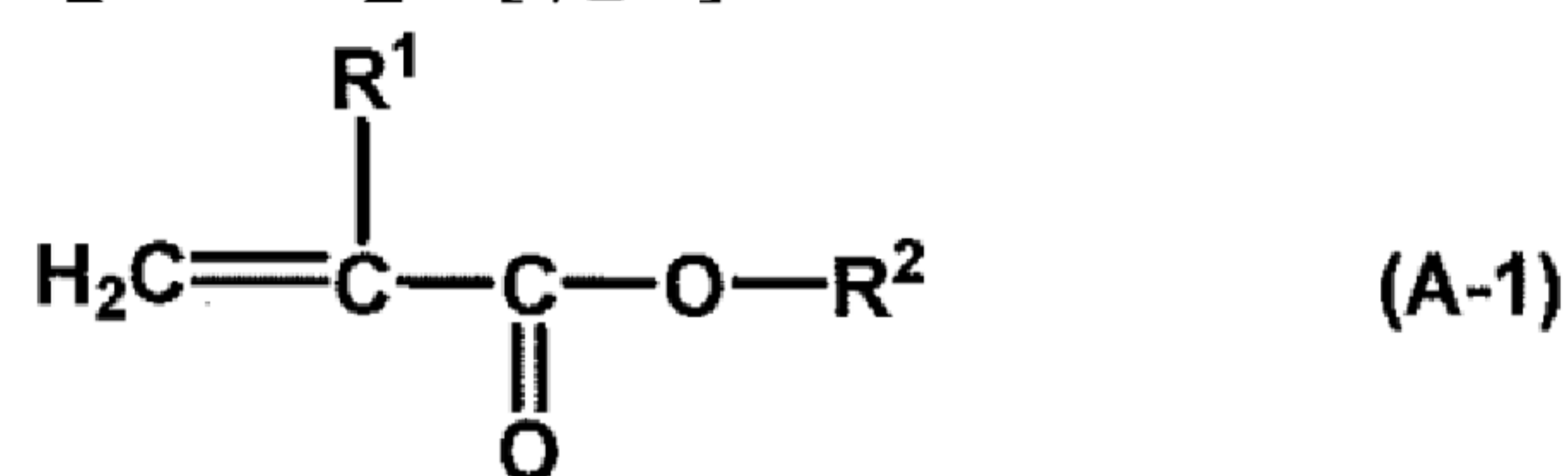
【0019】 本實施形態之撥水劑組合物包含非氟系聚合物(α)、及聚矽氧樹脂(β)。

【0020】

<非氟系聚合物(α)>

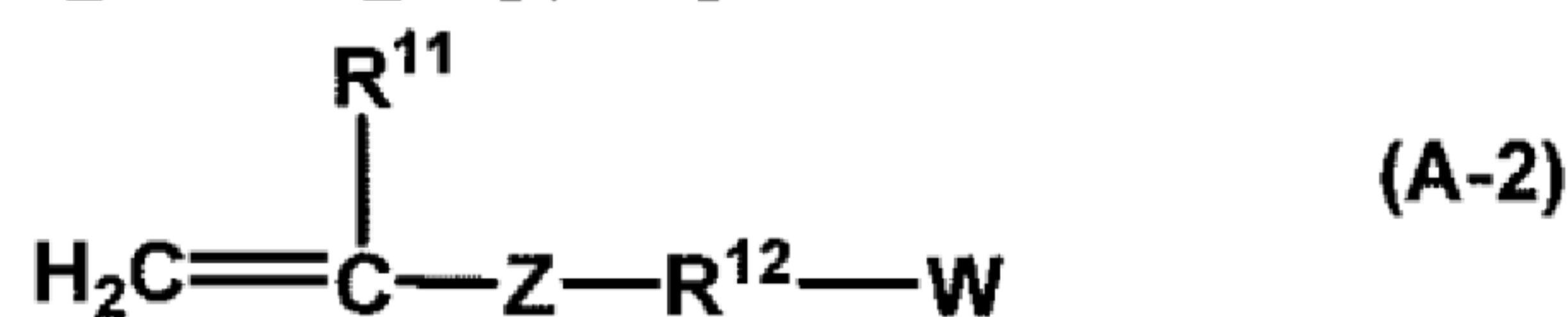
非氟系聚合物(α)含有來自以下述通式(A-1)表示之(甲基)丙烯酸酯單體(A1)(以下，亦稱為「(A1)成分」)之結構單元及來自以下述通式(A-2)表示之化合物(A2)(以下，亦稱為「(A2)成分」)的結構單元。

【0021】 [化4]



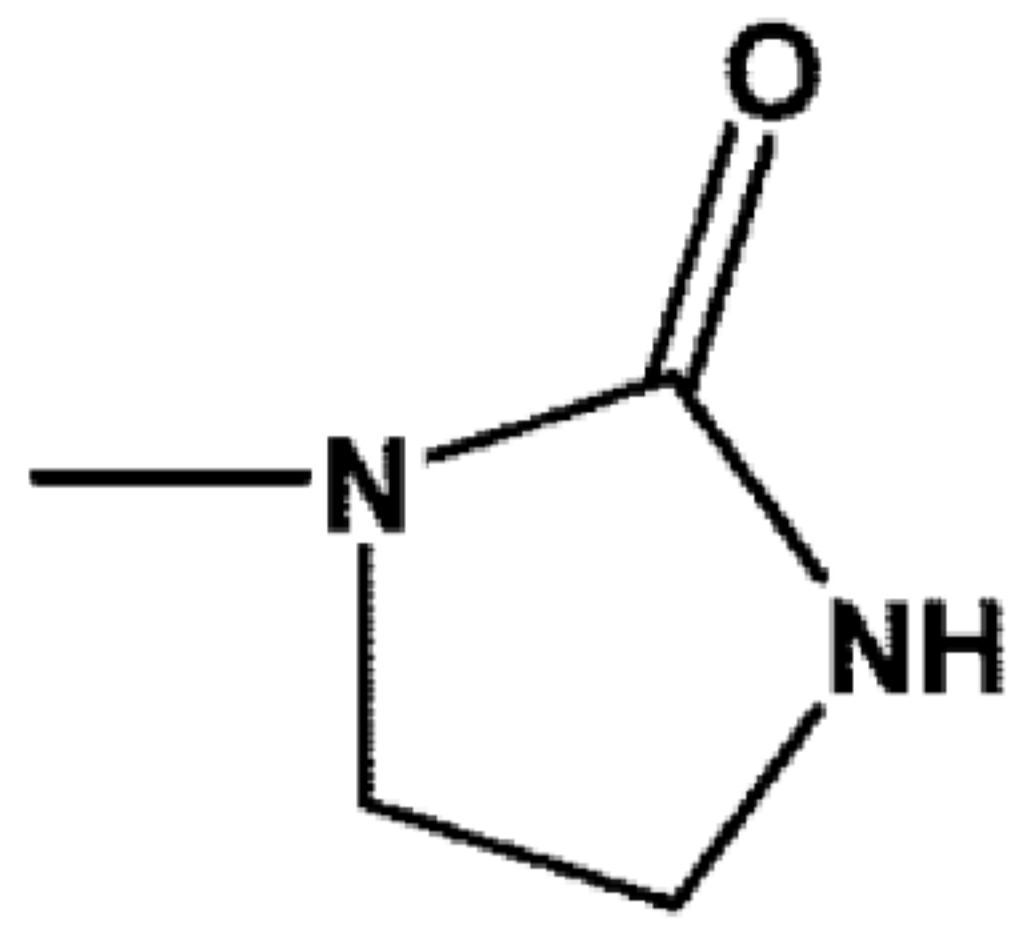
[於式(A-1)中， R^1 表示氫或甲基， R^2 表示可具有取代基之碳數為12~30之1價之烴基]。

【0022】 [化5]



[於式(A-2)中， R^{11} 表示氫或甲基， R^{12} 表示碳數為1~6之2價之烴基，Z表示酯基或醯胺基，W表示以 $-\text{CO}-\text{R}^{13}$ (R^{13} 表示碳數為1~4之1價之烴基)表示之基、以 $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$ 表示之基、或以下述式(A-3)表示之基。

[化6]



(A-3)

]

【0023】此處，「(甲基)丙烯酸酯」係指「丙烯酸酯」或與其對應之「甲基丙烯酸酯」，於「(甲基)丙烯酸」、「(甲基)丙烯醯胺」等中亦為相同含義。

【0024】上述(A1)成分具有可具有取代基之碳數為12~30之1價之烴基。該烴基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀，可為飽和烴基，亦可為不飽和烴基，進而亦可具有脂環式或芳香族之環狀。於該等中，就撥水性及質感之觀點而言，較佳為直鏈狀者，更佳為直鏈狀之烷基者。於該情形時，成為撥水性更優異者。於碳數為12~30之1價之烴基具有取代基之情形時，作為該取代基，可列舉羥基、胺基、羧基、環氧基、異氰酸基、封端異氰酸基及(甲基)丙烯醯氧基等中之1種以上。本實施形態係於上述通式(A-1)中， R^2 較佳為未經取代之烴基。

【0025】就與上述內容相同之觀點而言，上述烴基之碳數較佳為12~24。

【0026】上述烴基之碳數更佳為12~22。於碳數為該範圍之情形時，撥水性與質感變得特別優異。作為特佳之烴基係碳數為18~22之直鏈狀之烷基。

【0027】作為上述(A1)成分，例如可列舉(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)丙烯酸十五烷基酯、(甲基)丙烯酸十七烷基酯、(甲基)丙烯酸十九烷基

酯、(甲基)丙烯酸二十烷基酯、(甲基)丙烯酸二十一烷基酯及(甲基)丙烯酸山萆酯。

【0028】 上述(A1)成分可具有選自由能夠與交聯劑反應之羥基、胺基、羧基、環氧基及異氰酸基所組成之群中之至少1種官能基。於該情形時，可進一步提高獲得之纖維製品之耐久撥水性。異氰酸基亦可形成由封端化劑保護之封端異氰酸基。又，於上述(A1)成分具有胺基之情形時，可進一步提高獲得之纖維製品之質感。

【0029】 上述(A1)成分較佳為於1分子內具有1個聚合性不飽和基之單官能之(甲基)丙烯酸酯單體。

【0030】 上述(A1)成分可單獨使用1種，亦可組合2種以上而使用。

【0031】 於上述式(A-2)中， R^{12} 可為直鏈狀，亦可為支鏈狀，可為飽和烴基，亦可為不飽和烴基，進而亦可具有脂環式之環狀。

【0032】 於上述式(A-2)中，在Z為酯基之情形時， R^{12} 為碳數為2~4之烴基，W為以-NH-CO-NH₂表示之基或以上述式(A-3)表示之基。於Z為醯胺基之情形時，較佳為 R^{12} 為碳數為2~4之烴基，W為以-CO- R^{13} 表示之基， R^{13} 之碳數為1~2。

【0033】 作為上述(A2)成分，並無特別限定，例如可列舉二丙酮丙稀醯胺、2-甲基丙烯酸[2-(2-側氧基-2-咪唑啶基)乙酯]、N-[2-(2-側氧基咪唑啶-3-基)乙基]甲基丙烯酸醯胺。於該等中，就纖維製品之耐久撥水性之觀點而言，作為上述(A2)成分，較佳為二丙酮丙稀醯胺、2-甲基丙烯酸[2-(2-側氧基-2-咪唑啶基)乙酯]。

【0034】 上述(A2)成分可單獨使用1種，亦可組合2種以上而使用。

【0035】 本實施形態之非氟系聚合物(α)之來自(A1)成分之結構單元

與來自(A2)成分的結構單元之含有比率較佳為調配之(A1)成分之質量與(A2)成分的質量之比(A1)/(A2)為99.9/0.1～70/30，更佳為99.8/0.2～80/20，進而較佳為99.7/0.3～90/10。若(A1)/(A2)為上述範圍內，則獲得之纖維製品之耐久撥水性、斥水性變得更良好。

【0036】 調配之(A1)成分之質量與(A2)成分之質量的合計質量較佳為相對於構成非氟系聚合物(α)之單體成分之全部量為60～100質量%，更佳為70～99質量%，進而較佳為80～98質量%。

【0037】 就剝離強度之觀點而言，非氟系聚合物(α)較佳為除(A1)成分及(A2)成分以外，含有氯乙烯及偏二氯乙烯中之至少任一種單體(VC)(以下，亦稱為「(VC)成分」)作為單體成分。

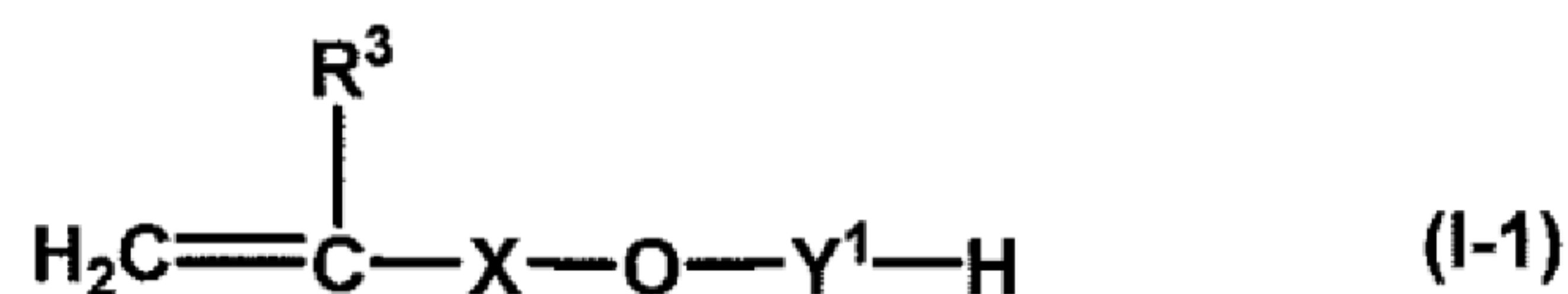
【0038】 就維持纖維製品之質感之觀點而言，(VC)成分較佳為氯乙烯。

【0039】 就撥水性、耐久撥水性及剝離強度之觀點而言，調配之(VC)成分之質量較佳為相對於調配之(A1)成分的質量與(A2)成分之質量之合計100質量份為10質量份以上，更佳為20質量份以上。就撥水性、耐久撥水性及質感之觀點而言，調配之(VC)成分之質量較佳為相對於調配之(A1)成分的質量與(A2)成分之質量之合計100質量份為100質量份以下，更佳為75質量份以下。

【0040】 就可提高非氟系聚合物(α)之乳化聚合或分散聚合時及聚合後之於組合物中之乳化穩定性的方面而言，非氟系聚合物(α)較佳為除(A1)成分及(A2)成分以外，含有選自(B1)HLB(Hydrophile Lipophile Balance，親水親油均衡)為7～18之以下述通式(I-1)表示之化合物、(B2)HLB為7～18之以下述通式(II-1)表示之化合物、及(B3)HLB為7～18

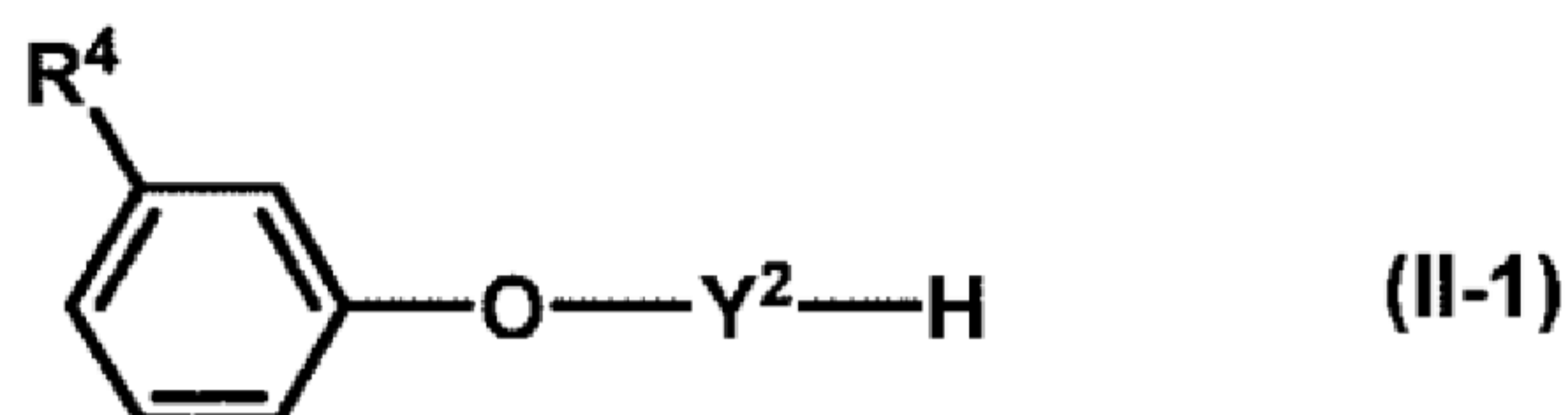
之於具有羥基及聚合性不飽和基之油脂加成碳數為2~4之環氧烷而成的化合物中之至少1種反應性乳化劑(B)(以下，亦稱為「(B)成分」)作為單體成分。

【0041】 [化7]



[於式(I-1)中， R^3 表示氫或甲基， X 表示碳數為1~6之直鏈或者支鏈之伸烷基， Y^1 表示包含碳數為2~4之伸烷氧基之2價之基]。

【0042】 [化8]



[於式(II-1)中， R^4 表示具有聚合性不飽和基之碳數為13~17之1價之不飽和烴基， Y^2 表示包含碳數為2~4之伸烷氧基之2價之基]。

【0043】 所謂「反應性乳化劑」係具有自由基反應性之乳化分散劑、即於分子內具有1個以上之聚合性不飽和基之界面活性劑，且為能夠與如(甲基)丙烯酸酯之單體共聚者。

【0044】 又，所謂「HLB」係將伸乙氧基視為親水基，除此之外全部視為親油基而藉由格里芬法算出之HLB值。

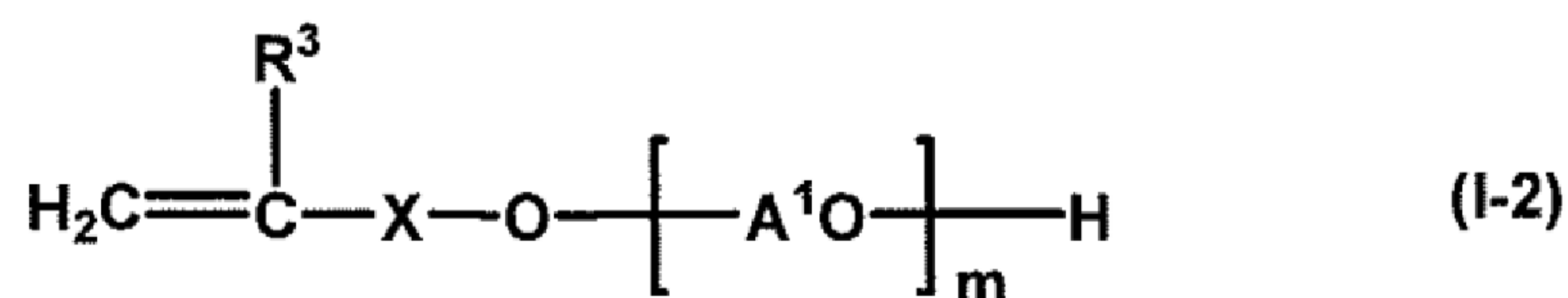
【0045】 於本實施形態中使用之上述(B1)~(B3)之化合物之HLB為7~18，於本實施形態之非氟系聚合物(α)之乳化聚合或分散聚合時及聚合後之於組合物中的乳化穩定性(以下，簡稱為乳化穩定性)之方面而言，較佳為9~15。進而，於撥水劑組合物之儲存穩定性之方面而言，更佳為併用具有上述範圍內之不同之HLB之2種以上的反應性乳化劑(B)。

【0046】 於在本實施形態中使用之以上述通式(I-1)表示之反應性乳

化劑(B1)中， R^3 為氫或甲基，於與(A1)成分及/或(A2)成分之共聚性之方面而言，更佳為甲基。 X 為碳數為1~6之直鏈或者支鏈之伸烷基，於本實施形態之非氟系聚合物(α)之乳化穩定性之方面而言，更佳為碳數為2~3之直鏈伸烷基。 Y^1 為包含碳數為2~4之伸烷氧基之2價之基。關於 Y^1 之伸烷氧基之種類、組合及加成數量，能夠以成為上述HLB之範圍內之方式適當地選擇。又，於伸烷氧基為2種以上之情形時，其等可具有嵌段加成結構或無規加成結構。

【0047】 作為以上述通式(I-1)表示之化合物，較佳為以下述通式(I-2)表示之化合物。

【0048】 [化9]



[於式(I-2)中， R^3 表示氫或甲基， X 表示碳數為1~6之直鏈或者支鏈之伸烷基， A^1O 表示碳數為2~4之伸烷氧基， m 能夠以成為上述HLB之範圍內之方式適當地選擇，具體而言，較佳為1~80之整數，於 m 為2以上時， m 個 A^1O 可相同亦可不同]。

【0049】 於以上述通式(I-2)表示之化合物中， R^3 為氫或甲基，於與(A1)成分及/或(A2)成分之共聚性之方面而言，更佳為甲基。 X 為碳數為1~6之直鏈或者支鏈之伸烷基，於本實施形態之非氟系聚合物(α)之乳化穩定性之方面而言，更佳為碳數為2~3之直鏈伸烷基。 A^1O 為碳數為2~4之伸烷氧基。關於 A^1O 之種類及組合、以及 m 之數量，能夠以成為上述HLB之範圍內之方式適當地選擇。於本實施形態之非氟系聚合物(α)之乳化穩定性之方面而言， m 較佳為1~80之整數，更佳為1~60之整數。於 m 為2

以上時， m 個 A^1O 可相同亦可不同。又，於 A^1O 為2種以上之情形時，其等可具有嵌段加成結構或無規加成結構。

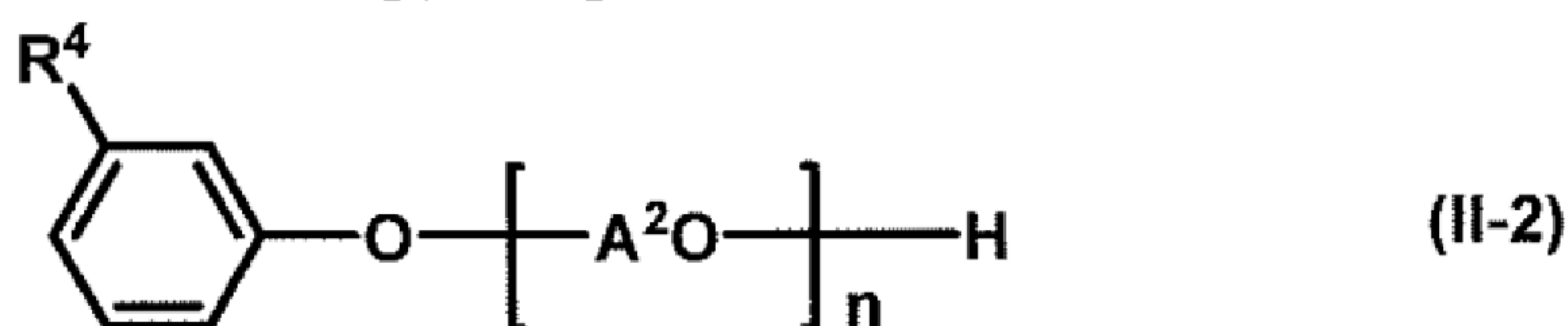
【0050】 以上述通式(I-2)表示之反應性乳化劑(B1)可藉由先前公知之方法獲得，並無特別限定。又，可自市售品容易地獲取，例如可列舉花王股份有限公司製造之「Latemul PD-420」、「Latemul PD-430」、「Latemul PD-450」等。

【0051】 於在本實施形態中使用之以上述通式(II-1)表示之反應性乳化劑(B2)中， R^4 為具有聚合性不飽和基之碳數為13~17之1價之不飽和烴基，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。於本實施形態之非氟系聚合物(α)之乳化穩定性之方面而言， R^4 更佳為碳數為14~16之1價之不飽和烴基。

【0052】 Y^2 係包含碳數為2~4之伸烷氧基之2價之基。關於 Y^2 之伸烷氧基之種類、組合及加成數量，能夠以成為上述HLB之範圍內之方式適當地選擇。又，於伸烷氧基為2種以上之情形時，其等可具有嵌段加成結構或無規加成結構。於本實施形態之非氟系聚合物(α)之乳化穩定性之方面而言，伸烷氧基更佳為伸乙氧基。

【0053】 作為以上述通式(II-1)表示之化合物，較佳為以下述通式(II-2)表示之化合物。

【0054】 [化10]



[於式(II-2)中， R^4 表示具有聚合性不飽和基之碳數為13~17之1價之

不飽和烴基， A^2O 表示碳數為2~4之伸烷氧基， n 能夠以成為上述HLB之範圍內之方式適當地選擇，具體而言，較佳為1~50之整數，於 n 為2以上時， n 個 A^2O 可相同亦可不同]。

【0055】 以上述通式(II-2)表示之化合物之 R^4 可列舉與上述通式(II-1)之 R^4 相同者。

【0056】 A^2O 為碳數為2~4之伸烷氧基。於本實施形態之非氟系聚合物(α)之乳化穩定性之方面而言，關於 A^2O 之種類及組合、以及 n 之數量，能夠以成為上述HLB之範圍內之方式適當地選擇。於本實施形態之非氟系聚合物(α)之乳化穩定性之方面而言， A^2O 更佳為伸乙氧基， n 較佳為1~50之整數，更佳為5~20之整數，進而較佳為8~14之整數。於 n 為2以上時， n 個 A^2O 可相同亦可不同。又，於 A^2O 為2種以上之情形時，其等可具有嵌段加成結構或無規加成結構。

【0057】 於本實施形態中使用之以上述通式(II-2)表示之反應性乳化劑(B2)可藉由利用先前公知之方法對具有對應的不飽和烴基之苯酚加成環氧烷而合成，並無特別限定。例如，可藉由如下方式合成：使用苛性鈉、苛性鉀等鹼觸媒，於加壓下以120~170°C加成規定量之環氧烷。

【0058】 於具有對應之不飽和烴基之上述苯酚中，除於工業上製造之純品或混合物以外，亦包含作為自植物等提取、精製之純品或混合物而存在者。例如，可列舉自腰果之殼等提取而統稱為腰果酚之3-[8(Z),11(Z),14-十五碳三烯基]苯酚、3-[8(Z),11(Z)-十五碳二烯基]苯酚、3-[8(Z)-十五碳烯基]苯酚、3-[11(Z)-十五碳烯基]苯酚等。

【0059】 於本實施形態中使用之反應性乳化劑(B3)係HLB為7~18且對具有烴基及聚合性不飽和基之油脂加成碳數為2~4之環氧烷而成的化

合物。作為具有羥基及聚合性不飽和基之油脂，可列舉亦可包含羥基不飽和脂肪酸(棕櫚油酸、油酸、亞麻油酸、 α -次亞麻油酸、花生油酸、二十碳五烯酸、二十二碳五烯酸等)之脂肪酸之甘油單酸酯或甘油二酸酯、包含至少1種羥基不飽和脂肪酸(蓖麻油酸、反蓖麻酸、2-羥基二十四碳烯酸等)之脂肪酸之甘油三酸酯。於本實施形態之非氟系聚合物(α)之乳化穩定性之方面而言，較佳為包含至少1種羥基不飽和脂肪酸之脂肪酸之甘油三酸酯之環氧烷加成物，更佳為蓖麻油(包含蓖麻油酸之脂肪酸之甘油三酸酯)之碳數為2~4的環氧烷加成物，進而較佳為蓖麻油之環氧乙烷加成物。進而，環氧烷之加成莫耳數能夠以成為上述HLB之範圍內之方式適當地選擇，於本實施形態之非氟系聚合物(α)之乳化穩定性之方面而言，更佳為20~50莫耳，進而較佳為25~45莫耳。又，於環氧烷為2種以上之情形時，其等可具有嵌段加成結構或無規加成結構。

【0060】 於本實施形態中使用之反應性乳化劑(B3)可藉由利用先前公知之方法對具有羥基及聚合性不飽和基之油脂加成環氧烷而合成，並無特別限定。例如，可藉由如下方式合成：使用苛性鈉、苛性鉀等鹼觸媒，於加壓下以120~170℃對包含蓖麻油酸之脂肪酸之甘油三酸酯、即蓖麻油加成規定量之環氧烷。

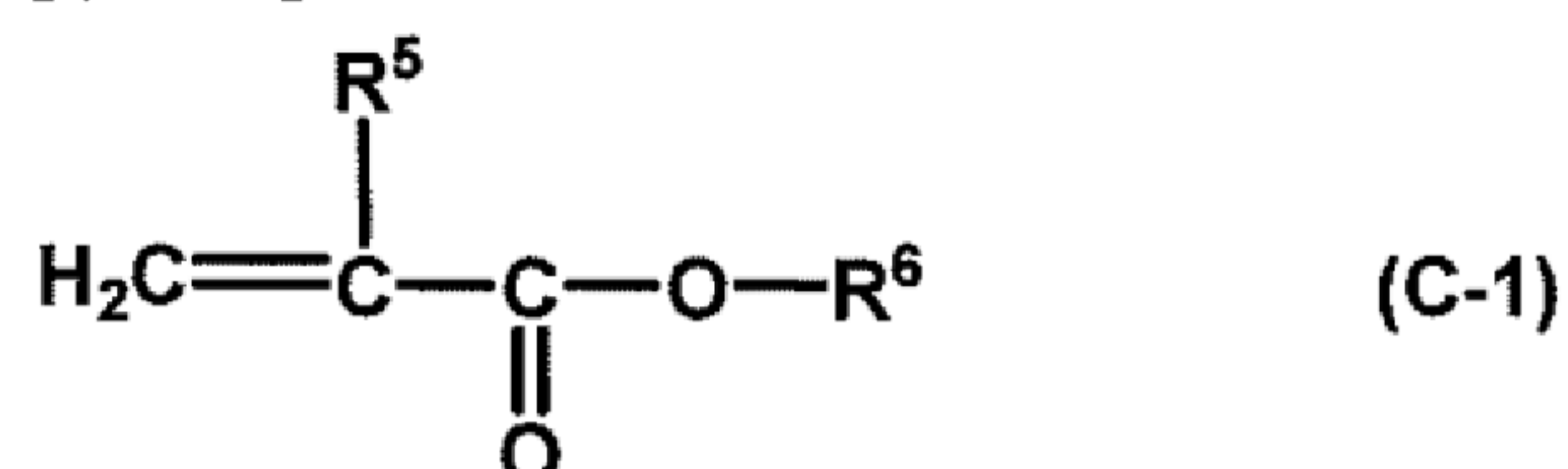
【0061】 就提高獲得之纖維製品之撥水性、及本實施形態之非氟系聚合物(α)的乳化聚合或分散聚合時及聚合後之於組合物中之乳化穩定性之觀點而言，本實施形態之非氟系聚合物(α)之上述(B)成分之單體的構成比率較佳為相對於構成非氟系聚合物(α)之單體成分之全部量為0.5~20質量%，更佳為1~15質量%，進而較佳為3~10質量%。

【0062】 於可提高獲得之纖維製品之耐久撥水性之方面而言，包含

於本實施形態之撥水劑組合物之非氟系聚合物(α)較佳為除(A1)成分及(A2)成分以外，含有選自由下述(C1)、(C2)、(C3)及(C4)所組成之群中之至少1種第2(甲基)丙烯酸酯單體(C)(以下，亦稱為「C成分」)作為單體成分。

【0063】 (C1)以下述通式(C-1)表示之(甲基)丙烯酸酯單體

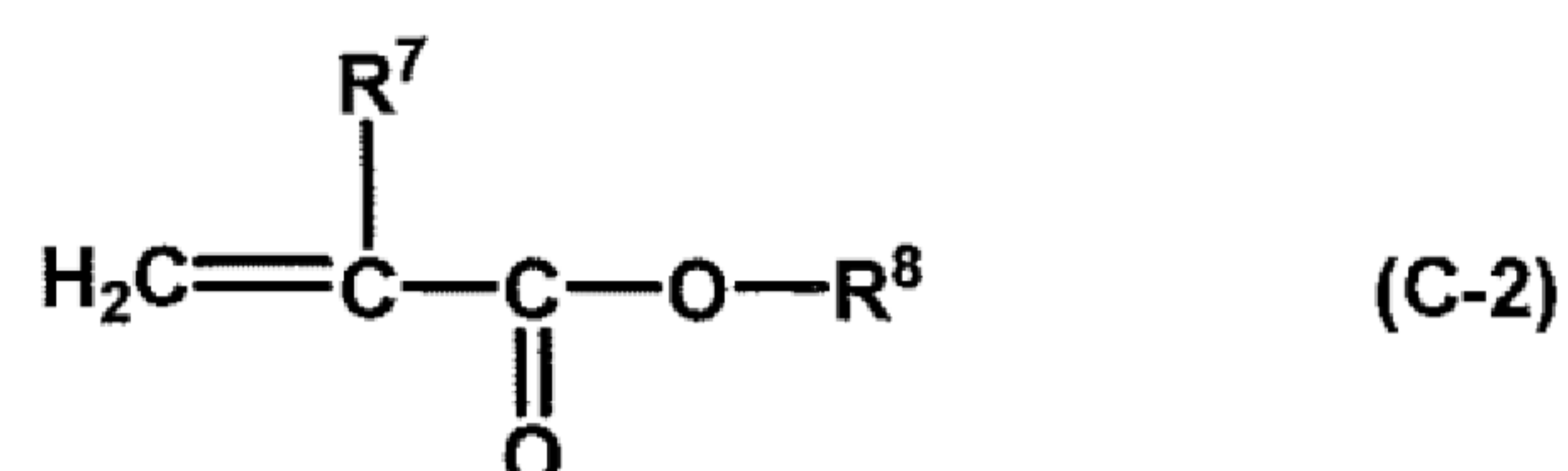
[化11]



[於式(C-1)中， R^5 表示氫或甲基， R^6 表示具有選自由羥基、胺基、羧基、環氧基、異氰酸基及(甲基)丙烯酸醯氧基所組成之群中之至少1種官能基之碳數為1~11的1價之鏈狀烴基。其中，分子內之(甲基)丙烯酸醯氧基之數量為2以下]。

【0064】 (C2)以下述通式(C-2)表示之(甲基)丙烯酸酯單體

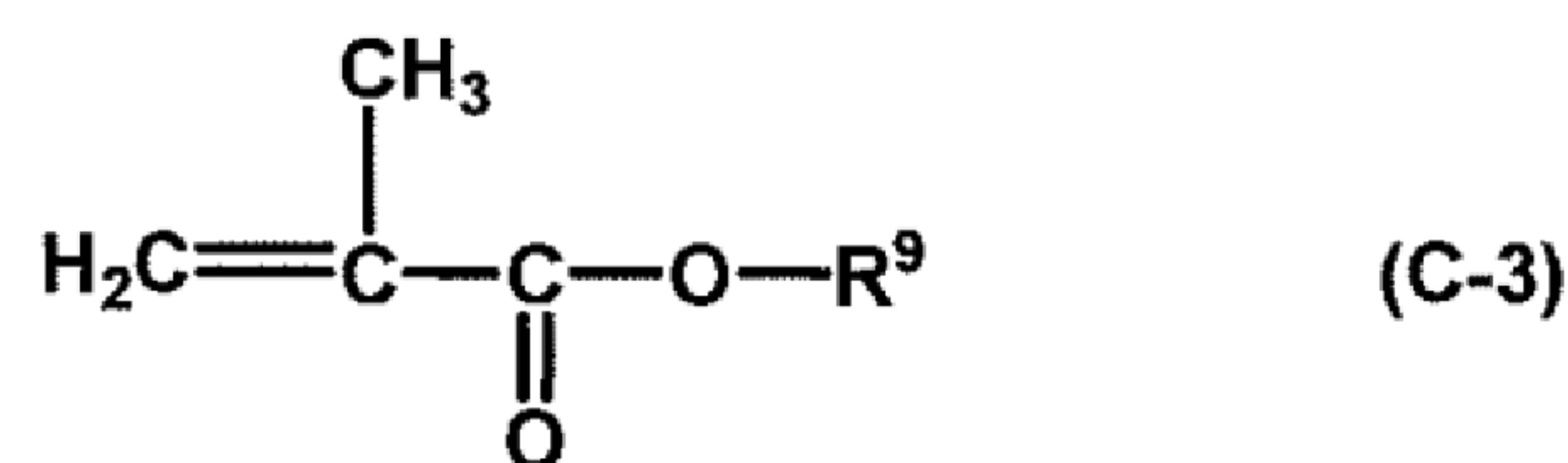
[化12]



[於式(C-2)中， R^7 表示氫或甲基， R^8 表示可具有取代基之碳數為1~11之1價之環狀烴基]。

【0065】 (C3)以下述通式(C-3)表示之(甲基)丙烯酸酯單體

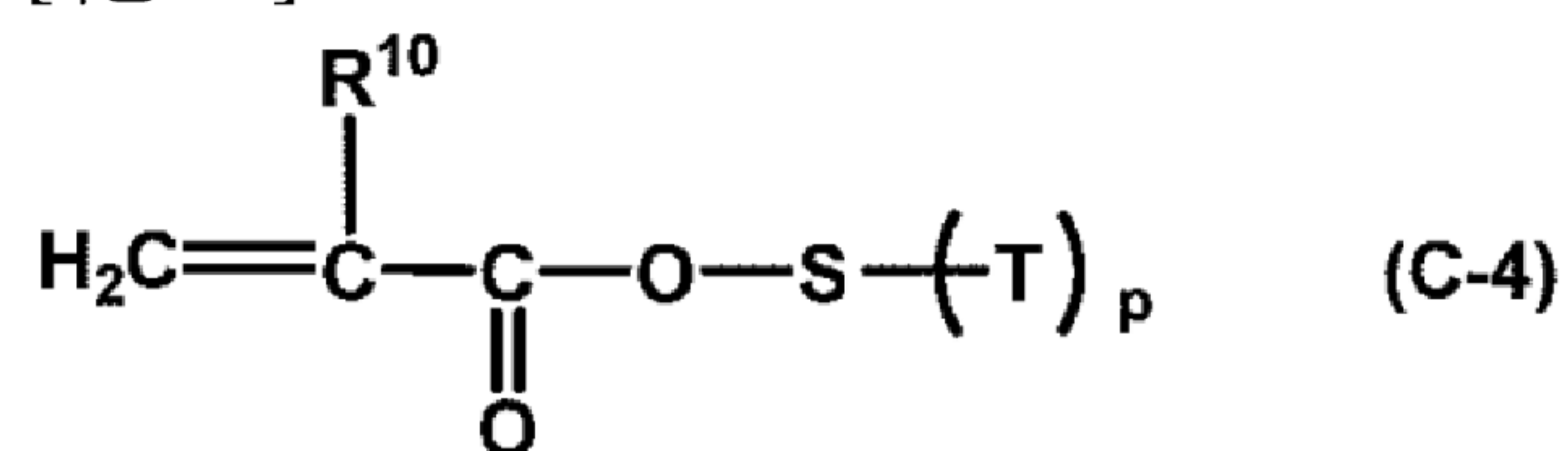
[化13]



[於式(C-3)中， R^9 表示未經取代之碳數為1~4之1價之鏈狀烴基]。

【0066】 (C4)以下述通式(C-4)表示之(甲基)丙烯酸酯單體

[化14]



[於式(C-4)中， R^{10} 表示氫或甲基， p 表示2以上之整數， S 表示 $(p+1)$ 價之有機基， T 表示具有聚合性不飽和基之1價之有機基]。

【0067】 上述(C1)之單體係於酯部分具有碳數為1~11之1價之鏈狀烴基之(甲基)丙烯酸酯單體，該碳數為1~11之1價之鏈狀烴基具有選自由烴基、胺基、羧基、環氧基、異氰酸基及(甲基)丙烯酸醯氧基所組成之群中之至少1種官能基。就能夠與交聯劑反應之方面而言，上述碳數為1~11之1價之鏈狀烴基較佳為具有選自由烴基、胺基、羧基、環氧基及異氰酸基所組成之群中之至少1種官能基。於將含有具有該等能夠與交聯劑反應之基之(C1)之單體的非氟系聚合物(α)與交聯劑一併對纖維製品處理的情形時，能夠以維持所獲得之纖維製品之質感之狀態提高耐久撥水性。異氰酸基亦可為由封端化劑保護之封端異氰酸基。

【0068】 上述鏈狀烴基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀，可為飽和烴基，亦可為不飽和烴基。又，鏈狀烴基亦可除上述官能基以外進而具有取代基。其中，於可提高所獲得之纖維製品之耐久撥水性之方面而言，較佳為直鏈狀及/或飽和烴基。

【0069】 作為具體之(C1)之單體，可列舉(甲基)丙烯酸2-烴基乙酯、(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。該等單體可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。其中，於可提高所獲得之纖維製品之耐久撥水性之方面而言，較

佳為(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(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，於提高所獲得之纖維製品之質感之方面而言，較佳為(甲基)丙烯酸二甲胺基乙酯。

【0070】就撥水性之觀點而言，調配之(C1)成分之質量較佳為相對於調配之(A1)成分之質量與(A2)成分的質量之合計100質量份為3質量份以上，更佳為5質量份以上。就撥水性之觀點而言，調配之(C1)成分之質量較佳為相對於調配之(A1)成分的質量與(A2)成分之質量之合計100質量份為30質量份以下，更佳為25質量份以下。

【0071】上述(C2)之單體係於酯部分具有碳數為1~11之1價之環狀烴基的(甲基)丙烯酸酯單體，作為環狀烴基，可列舉異苧基、環己基、二環戊基等。該等環狀烴基亦可具有烷基等取代基。其中，於取代基為烴基之情形時，可選擇取代基及環狀烴基之碳數之合計為11以下之烴基。又，該等環狀烴基直接鍵結於酯鍵之情形就提高耐久撥水性之觀點而言較佳。環狀烴基可為脂環式，亦可為芳香族，於脂環式之情形時，可為飽和烴基，亦可為不飽和烴基。作為具體之單體，可列舉(甲基)丙烯酸異苧酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸二環戊酯等。該等單體可單獨使用1種，亦可組合2種以上而使用。其中，於可提高獲得之纖維製品之耐久撥水性之方面而言，較佳為(甲基)丙烯酸異苧酯、甲基丙烯酸環己酯，更佳為甲基丙烯酸異苧酯。

【0072】就撥水性之觀點而言，調配之(C2)成分之質量較佳為相對於調配之(A1)成分的質量與(A2)成分之質量之合計100質量份為3質量份以上，更佳為5質量份以上。就撥水性之觀點而言，調配之(C2)成分之質量較佳為相對於調配之(A1)成分的質量與(A2)成分之質量之合計100質量

份為30質量份以下，更佳為25質量份以下。

【0073】 上述(C3)之單體係於酯部分之酯鍵直接鍵結有未經取代之碳數為1~4的1價之鏈狀烴基之甲基丙烯酸酯單體。作為碳數為1~4之鏈狀烴基，較佳為碳數為1~2之直鏈烴基、及碳數為3~4之支鏈烴基。作為碳數為1~4之鏈狀烴基，例如可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基等。作為具體之化合物，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、甲基丙烯酸第三丁酯。該等單體可單獨使用1種，亦可組合2種以上而使用。其中，於可提高獲得之纖維製品之耐久撥水性之方面而言，較佳為甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸第三丁酯，更佳為甲基丙烯酸甲酯。

【0074】 就撥水性之觀點而言，調配之(C3)成分之質量較佳為相對於調配之(A1)成分的質量與(A2)成分之質量之合計100質量份為3質量份以上，更佳為5質量份以上。就撥水性之觀點而言，調配之(C3)成分之質量較佳為相對於調配之(A1)成分的質量與(A2)成分之質量之合計100質量份為30質量份以下，更佳為25質量份以下。

【0075】 上述(C4)之單體係於1分子內具有3個以上之聚合性不飽和基之(甲基)丙烯酸酯單體。於本實施形態中，較佳為上述通式(C-4)中之T為(甲基)丙烯醯氧基且於1分子內具有3個以上之(甲基)丙烯醯氧基之多官能之(甲基)丙烯酸酯單體。於式(C-4)中，p個T可相同亦可不同。作為具體之化合物，例如可列舉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、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯。

酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、二季戊四醇六甲基丙烯酸酯等。該等單體可單獨使用1種，亦可組合2種以上而使用。其中，於可提高所獲得之纖維製品之耐久撥水性之方面而言，更佳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。

【0076】 就撥水性之觀點而言，調配之(C4)成分之質量較佳為相對於調配之(A1)成分的質量與(A2)成分之質量之合計100質量份為3質量份以上，更佳為5質量份以上。就撥水性之觀點而言，調配之(C4)成分之質量較佳為相對於調配之(A1)成分的質量與(A2)成分之質量之合計100質量份為30質量份以下，更佳為25質量份以下。

【0077】 於獲得之纖維製品之撥水性及質感之觀點而言，本實施形態之非氟系聚合物(α)之上述(C)成分之單體的合計構成比率較佳為相對於構成非氟系聚合物(α)之單體成分之全部量為1~30質量%，更佳為3~25質量%，進而較佳為5~20質量%。

【0078】 就撥水性之觀點而言，調配之(C)成分之質量較佳為相對於調配之(A1)成分的質量與(A2)成分之質量之合計100質量份為3質量份以上，更佳為5質量份以上。就撥水性之觀點而言，調配之(C)成分之質量較佳為相對於調配之(A1)成分的質量與(A2)成分之質量之合計100質量份為30質量份以下，更佳為25質量份以下。

【0079】 包含於本實施形態之撥水劑組合物之非氟系聚合物(α)除(A1)成分及(A2)成分以外，可於不損害本發明之效果之範圍內含有能夠與該等共聚之單官能之單體(D)(以下，亦稱為「(D)成分」)。

【0080】 作為(D)成分，例如可列舉(甲基)丙烯酸鹽味啉、除(A)成分及(C)成分以外之具有烴基之(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸、反丁烯二酸

酯、順丁烯二酸酯、反丁烯二酸、順丁烯二酸、(甲基)丙烯醯胺、N-羥甲基丙烯醯胺、乙烯醚類、乙烯酯類、乙烯、苯乙烯等不含氟之除(VC)成分以外之乙烯系單體等。再者，除(A)成分及(C)成分以外之具有烴基之(甲基)丙烯酸酯可於烴基中具有乙烯基、羥基、胺基、環氧基及異氰酸基、封端異氰酸基等取代基，亦可具有四級銨基等除能夠與交聯劑反應之基以外之取代基，且亦可具有醚鍵、酯鍵、醯胺鍵、或胺基甲酸酯鍵等。作為除(A)成分及(C)成分以外之(甲基)丙烯酸酯，例如可列舉丙烯酸甲酯、(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，於可提高所獲得之纖維製品對塗層之剝離強度之方面而言，更佳為(甲基)丙烯醯味啉。

【0081】 就撥水性之觀點而言，調配之(D)成分之質量較佳為相對於調配之(A1)成分的質量與(A2)成分之質量之合計100質量份為3質量份以上，更佳為5質量份以上。就撥水性之觀點而言，調配之上述(D)之單體之質量較佳為相對於調配的(A1)成分之質量與(A2)成分之質量之合計100質量份為40質量份以下，更佳為35質量份以下。

【0082】 本實施形態之非氟系聚合物(α)具有能夠與交聯劑反應之選自由羥基、胺基、羧基、環氧基及異氰酸基所組成之群中的至少1種官能基之情形於提高獲得之纖維製品之耐久撥水性的方面而言較佳。異氰酸基亦可形成由封端化劑保護之封端異氰酸基。又，非氟系聚合物(α)具有胺基之情形於亦提高獲得之纖維製品之質感的方面而言較佳。

【0083】 本實施形態之非氟系聚合物(α)之重量平均分子量較佳為3萬以上。若重量平均分子量為3萬以上，則存在獲得之纖維製品之撥水性進一步提高之傾向。進而，非氟系聚合物(α)之重量平均分子量更佳為10

萬以上。於該情形時，獲得之纖維製品可更充分地發揮撥水性。非氟系聚合物(α)之重量平均分子量之上限較佳為500萬左右。

【0084】 所謂非氟系聚合物(α)之重量平均分子量係指藉由GPC(Gel Permeation Chromatography，凝膠滲透層析)裝置(東曹(股)製造之GPC「HLC-8020」)於管柱溫度40°C、流量1.0 ml/分之條件下在溶離液中使用四氫呋喃進行測定，藉由標準聚苯乙烯換算所得之值。再者，管柱係使用連接3根東曹(股)製造之商品名TSK-GEL G5000HHR、G4000HHR、G3000HHR而成者。

【0085】 於本實施形態中，非氟系聚合物(α)之105°C下之熔融黏度較佳為1000 Pa·s以下。於105°C下之熔融黏度為1000 Pa·s以下之情形時，呈變得易於良好地維持獲得之纖維製品之質感之傾向。又，於非氟系聚合物(α)之熔融黏度為1000 Pa·s以下之情形時，在將非氟系聚合物(α)乳化或分散而製成撥水劑組合物時，可抑制非氟系聚合物(α)析出或沈澱，故而呈變得易於良好地維持撥水劑組合物之儲存穩定性之傾向。再者，105°C下之熔融黏度更佳為500 Pa·s以下。於該情形時，獲得之纖維製品等成為充分地發揮撥水性，並且質感亦更優異者。

【0086】 所謂「105°C下之熔融黏度」係指使用高架式流量測試儀(例如，島津製作所製造之CFT-500)，於安裝有模頭(長度10 mm、直徑1 mm)之料缸內放入1 g之非氟系聚合物，於105°C下保持6分鐘，藉由柱塞施加100 kg·f/cm²之負重並進行測定時之黏度。

【0087】

<聚矽氧樹脂(β)>

作為聚矽氧樹脂(β)，可列舉聚矽氧樹脂(silicone resin)、聚矽氧

油。所謂聚矽氧樹脂係如下之有機聚矽氧烷：包含MQ、MDQ、MT、MTQ、MDT或MDTQ作為構成成分，於25°C下為固體形狀，具有三維結構。此處，M、D、T及Q分別表示 $(R'')_3SiO_{0.5}$ 單元、 $(R'')_2SiO$ 單元、 $R''SiO_{1.5}$ 單元及 SiO_2 單元。R''表示碳數為1~10之1價之脂肪族烴基、或碳數為6~15之1價之芳香族烴基。

【0088】聚矽氧樹脂通常已知為MQ樹脂、MT樹脂或MDT樹脂，亦存在具有表示為MDQ、MTQ或MDTQ之部分之情形。

【0089】聚矽氧樹脂亦能夠以將其溶解於適當之溶劑而成之溶液形式獲取。作為溶劑，例如可列舉相對低分子量之甲基聚矽氧烷、十甲基環五矽氧烷、辛甲基環四矽氧烷、正己烷、異丙醇、二氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷及該等溶劑之混合物等。

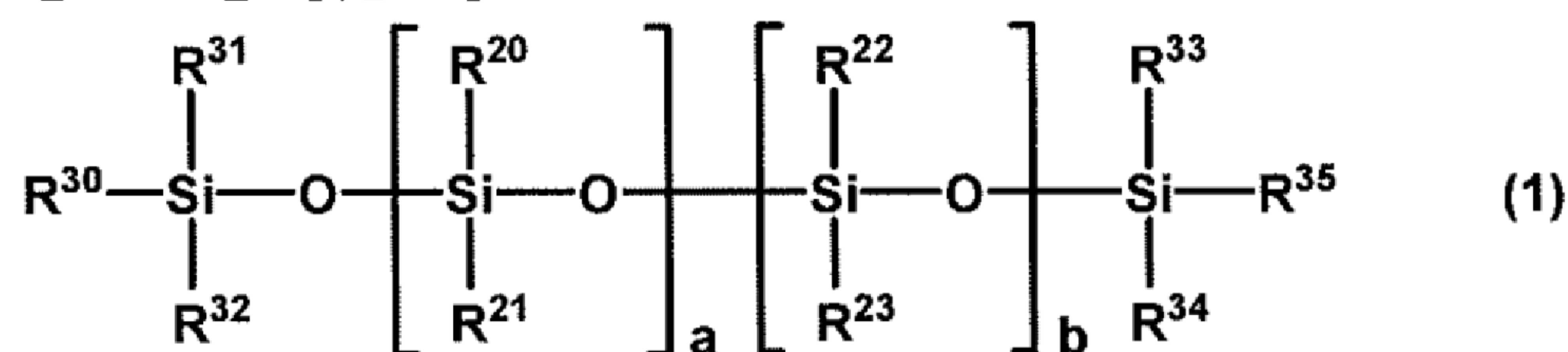
【0090】作為聚矽氧樹脂之溶液，例如可列舉由信越化學工業(股)市售之KF7312J(含三甲基矽烷基之聚矽氧烷:十甲基環五矽氧烷=50:50混合物)、KF7312F(含三甲基矽烷基之聚矽氧烷:辛甲基環四矽氧烷=50:50混合物)、KF9021L(含三甲基矽烷基之聚矽氧烷:低黏度甲基聚矽氧烷=50:50混合物)、KF7312L(含三甲基矽烷基之聚矽氧烷:低黏度甲基聚矽氧烷=50:50混合物)等。

【0091】作為單獨之聚矽氧樹脂，例如可列舉由東麗道康寧(股)市售之MQ-1600 solid Resin(含三甲基矽烷基之聚矽氧烷)、MQ-1640 Flake Resin(含三甲基矽烷基之聚矽氧烷、聚丙基倍半矽氧烷)等。上述市售品係如下者：包括含三甲基矽烷基之聚矽氧烷，包含MQ、MDQ、MT、MTQ、MDT或MDTQ。

【0092】所謂聚矽氧油係直鏈狀之有機聚矽氧烷，亦可為於有機聚

矽氧烷之側鏈及末端中之至少任一者具有有機基者。作為此種聚矽氧油，例如可列舉二甲基聚矽氧油、甲基苯基聚矽氧油、甲基氫聚矽氧油等純聚矽氧油；胺基改性聚矽氧油、環氧基改性聚矽氧油、甲醇改性聚矽氧油、巯基改性聚矽氧油、羧基改性聚矽氧油、聚醚改性聚矽氧油、烷基改性聚矽氧油、芳烷基改性聚矽氧油、烷基芳烷基改性聚矽氧油、高級脂肪酸酯改性聚矽氧油、高級脂肪族醯胺改性聚矽氧油、以下述通式(1)表示之有機改性聚矽氧油等改性聚矽氧油等。再者，於下述通式(1)中，各結構單元可為嵌段，亦可為無規，且亦可交替地排列。

【0093】 [化15]



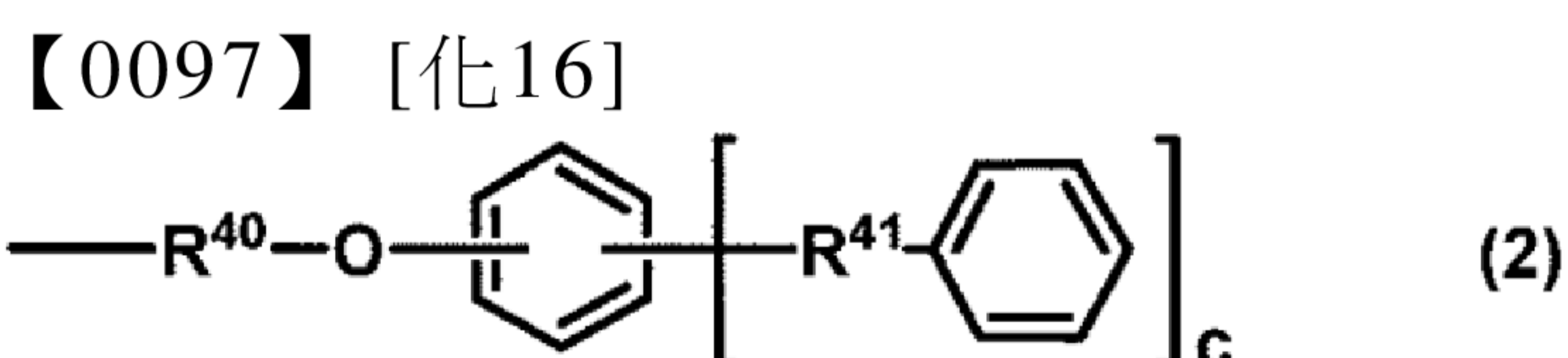
[於式(1)中， R^{20} 、 R^{21} 及 R^{22} 分別獨立地表示氫原子、甲基、乙基或碳數為1~4之烷氧基， R^{23} 表示具有芳香族環之碳數為8~40之烴基、或碳數為3~22之烷基， R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 及 R^{35} 分別獨立地表示氫原子、甲基、乙基、碳數為1~4之烷氧基、具有芳香族環之碳數為8~40之烴基、或碳數為3~22之烷基， a 表示0以上之整數， b 表示1以上之整數， $(a+b)$ 為10~200，於 a 為2以上之情形時，存在複數個之 R^{20} 及 R^{21} 可分別相同亦可不同，於 b 為2以上之情形時，存在複數個之 R^{22} 及 R^{23} 可分別相同亦可不同]。

【0094】 於此種聚矽氧樹脂中，就撥水性及撥水劑組合物向水性介質之分散性之觀點而言，較佳為聚矽氧油，更佳為甲基氫聚矽氧油、胺基改性聚矽氧油、環氧基改性聚矽氧油、甲醇改性聚矽氧油、羧基改性聚矽氧油、巯基改性聚矽氧油、烷基芳烷基改性聚矽氧油，於進一步提高所獲

得之纖維製品之撥水性及耐久撥水性之方面而言，進而較佳為烷基改性聚矽氧，或者就可進一步提高所獲得之纖維製品之質感且進一步減少擦痕之產生的方面而言，進而較佳為胺基改性聚矽氧、甲基氫聚矽氧、二甲基聚矽氧。

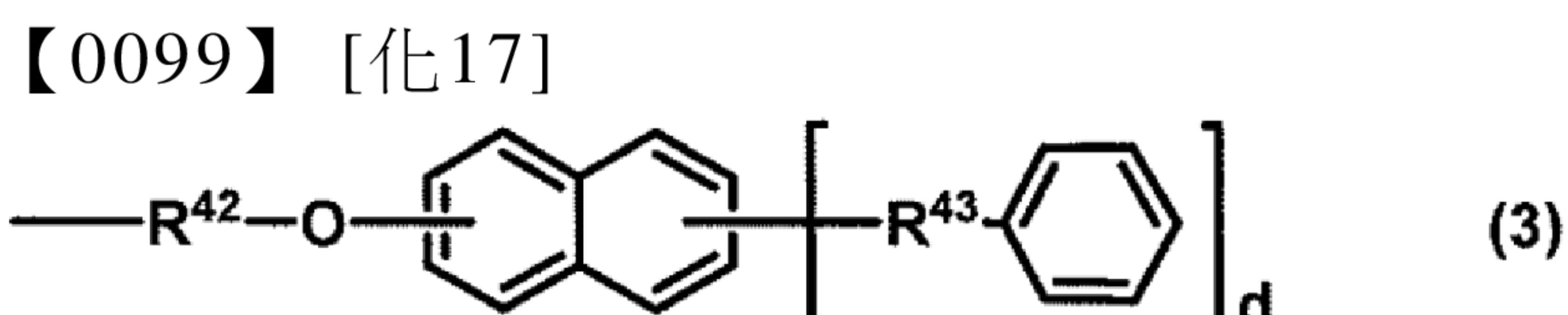
【0095】於以上述通式(1)表示之有機改性聚矽氧油中，碳數為1~4之上述烷氧基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。作為碳數為1~4之烷氧基，例如可列舉甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等。於在工業上易於製造且容易獲取之方面而言， R^{20} 、 R^{21} 及 R^{22} 較佳為分別獨立地為氫原子或甲基，更佳為甲基。

【0096】作為具有芳香族環之碳數為8~40之上述烴基，例如可列舉碳數為8~40之芳烷基、以下述通式(2)或(3)表示之基等。



[於式(2)中， R^{40} 表示碳數為2~6之伸烷基， R^{41} 表示單鍵或碳數為1~4之伸烷基， c 表示0~3之整數。於 c 為2或3之情形時，存在複數個之 R^{41} 可相同亦可不同]。

【0098】上述伸烷基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。



[於式(3)中， R^{42} 表示碳數為2~6之伸烷基， R^{43} 表示單鍵或碳數為1~4之伸烷基， d 表示0~3之整數。於 d 為2或3之情形時，存在複數個之 R^{43} 可相同亦可不同]。

【0100】 上述伸烷基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。

【0101】 作為碳數為8~40之上述芳烷基，例如可列舉苯基乙基、苯基丙基、苯基丁基、苯基戊基、苯基己基、萘基乙基等。其中，於在工業上易於製造且容易獲取之方面而言，較佳為苯基乙基及苯基丙基。

【0102】 於以上述通式(2)表示之基中，於在工業上易於製造且容易獲取之方面而言， R^{40} 較佳為碳數為2~4之伸烷基， c 較佳為0或1，更佳為0。

【0103】 於以上述通式(3)表示之基中，於在工業上易於製造且容易獲取之方面而言， R^{42} 較佳為碳數為2~4之伸烷基， d 較佳為0或1，更佳為0。

【0104】 作為具有芳香族環之碳數為8~40之上述烴基，於在工業上易於製造且容易獲取之方面而言，較佳為碳數為8~40之上述芳烷基、及以上述通式(2)表示之基，於可提高獲得之纖維製品之撥水性之方面而言，更佳為碳數為8~40之上述芳烷基。

【0105】 碳數為3~22之上述烷基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。作為碳數為3~22之烷基，例如可列舉己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、肉豆蔻基、鯨蠟基、硬脂基等。作為碳數為3~22之烷基，於可提高獲得之纖維製品之撥水性之方面而言，較佳為碳數為8~20之烷基，更佳為碳數為12~18之烷基。

【0106】 於以上述通式(1)表示之有機改性聚矽氧油中， R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 及 R^{35} 分別獨立地為氫原子、甲基、乙基、碳數為1~4之烷氧基、具有芳香族環之碳數為8~40之烴基、或碳數為3~22之烷基。於在工業上易於製造且容易獲取之方面而言， R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 及

R^{35} 較佳為分別獨立地為氫原子、甲基、乙基或碳數為1~4之烷氧基，其中，更佳為甲基。

【0107】於以上述通式(1)表示之有機改性聚矽氧油中， a 為0以上之整數。於在工業上易於製造、容易獲取且獲得之纖維製品對樹脂塗層之剝離強度更優異之方面而言， a 較佳為40以下，更佳為30以下。

【0108】於以上述通式(1)表示之有機改性聚矽氧油中， $(a+b)$ 為10~200。於在工業上易於製造且容易獲取之方面而言， $(a+b)$ 較佳為20~100，更佳為40~60。若 $(a+b)$ 為上述範圍內，則呈聚矽氧本身之製造或處理變容易之傾向。

【0109】以上述通式(1)表示之有機改性聚矽氧油可藉由先前公知之方法合成。以上述通式(1)表示之有機改性聚矽氧油可藉由如下方式獲得：例如，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。

【0110】作為上述具有SiH基之聚矽氧，例如可列舉聚合度為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。於該等中，於在工業上易於製造且容易獲取之方面而言，較佳為甲基氫聚矽氧。

【0111】上述具有乙烯基之芳香族化合物係於上述通式(1)中之 R^{23} 中成為具有芳香族環之碳數為8~40的烴基之來源之化合物。作為具有乙烯基之芳香族化合物，例如可列舉苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、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。

【0112】 上述 α -烯烴係於上述通式(1)中之 R^{23} 中成為碳數為3~22之烷基之來源的化合物。作為 α -烯烴，例如可列舉丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、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、1-十八烯等碳數為3~22之 α -烯烴。

【0113】 上述矽氫化反應亦可藉由如下方式進行：視需要而於存在觸媒之條件下，使上述具有乙烯基之芳香族化合物及上述 α -烯烴階段性或一次性與上述具有SiH基之聚矽氧進行反應。

【0114】 使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 -烯烴的使用量可分別根據具有SiH基之聚矽氧之SiH基當量、或數量平均分子量等適當地選擇。

【0115】 作為使用於矽氫化反應之觸媒，例如可列舉鉑、鈀等之化合物，其中較佳為鉑化合物。作為鉑化合物，例如可列舉氯化鉑(IV)等。

【0116】 矽氫化反應之反應條件並無特別限制，可適當地進行調整。反應溫度例如為10~200°C，較佳為50~150°C。反應時間例如於反應溫度為50~150°C時，可設為3~12小時。

【0117】 又，矽氫化反應較佳為於惰性氣體環境下進行。作為惰性氣體，例如可列舉氮氣、氬氣等。雖於無溶劑條件下亦會推進反應，但亦可使用溶劑。作為溶劑，例如可列舉二噁烷、甲基異丁基酮、甲苯、二甲苯、乙酸丁酯等。

【0118】 作為胺基改性聚矽氧油，可列舉於有機聚矽氧烷之側鏈及末端中之至少任一者具有包含胺基及/或亞胺基之有機基的化合物。作為此種有機基，可列舉以-R-NH₂表示之有機基、以-R-NH-R'-NH₂表示之有機基。作為R及R'，可列舉乙烯基、伸丙基等2價之基。胺基及/或亞胺基

之一部分或全部亦可為經封阻之胺基及/或亞胺基。經封阻之胺基及/或亞胺基可藉由如下方式獲得：例如，利用封阻劑對胺基及/或亞胺基進行處理。作為封阻劑，例如可列舉碳數為2~22之脂肪酸、碳數為2~22之脂肪酸之酸酐、碳數為2~22之脂肪酸之醯鹵、碳數為1~22之脂肪族單異氰酸酯等。

【0119】 就撥水性之觀點而言，胺基改性聚矽氧油之官能基當量較佳為100~20000 g/mol，更佳為150~12000 g/mol，進而較佳為200~4000 g/mol。

【0120】 胺基改性聚矽氧油較佳為於25℃下為液狀。胺基改性聚矽氧油之25℃下之動黏度較佳為10~100,000 mm²/s，更佳為10~30,000 mm²/s，進而較佳為10~5,000 mm²/s。於25℃下之動黏度為100,000 mm²/s以下之情形時，呈變得容易確保作業性之傾向。所謂25℃下之動黏度係指藉由JIS(Japanese Industrial Standards，日本工業標準)K 2283：2000(烏氏黏度計)中記載之方法測定之值。

【0121】 作為胺基改性聚矽氧油，亦可作為市售品而容易地獲取。作為市售品，例如可列舉KF8005、KF-868、KF-864、KF-393、KF-8021(均為信越化學工業(股)製造，商品名)、TSF-4709、XF42-B1989(邁圖高新材料日本有限公司(合)製造，商品名)、BY16-872、SF-8417、BY16-853U、BY16-892(均為東麗道康寧(股)製造，商品名)等。

【0122】 又，除胺基改性聚矽氧油以外之聚矽氧油亦可相同地作為市售品而容易地獲取。作為市售品，例如可列舉KF-101(信越化學工業(股)製造，商品名，環氧基改性聚矽氧油)、X-22-3701E(信越化學工業(股)製造，商品名，羧基改性聚矽氧油)、SF8428(東麗道康寧(股)製造，

商品名，甲醇改性聚矽氧油)、KF-9901(信越化學工業(股)製造，商品名，甲基氫聚矽氧油)、X-22-715(信越化學工業(股)製造，商品名，高級脂肪酸酯改性聚矽氧油)、KF-96-3000cp(信越化學工業(股)製造，商品名，二甲基聚矽氧油)、SF8416(東麗道康寧(股)製造，商品名，烷基改性聚矽氧油)、SH203(東麗道康寧(股)製造，商品名，烷基芳烷基改性聚矽氧油)、SF8410(東麗道康寧(股)製造，商品名，聚醚改性聚矽氧油)等。

【0123】聚矽氧樹脂(β)可單獨使用1種，或者亦可組合2種以上而使用。

【0124】於獲得之纖維製品之撥水性及質感、擦痕之方面而言，包含於本實施形態之撥水劑組合物之非氟系聚合物(α)及聚矽氧樹脂(β)之含量係非氟系聚合物(α)的質量與聚矽氧樹脂(β)之質量之比率(α)/(β)較佳為2.5/97.5~97.5/2.5，更佳為5/95~95/5，進而較佳為10/90~90/10，特佳為15/85~85/15。

【0125】於本實施形態之撥水劑組合物中，亦可併用經親水化劑及疏水化劑改質之二氧化矽(於二氧化矽表面具有親水性基及疏水性基之二氧化矽)。作為於二氧化矽表面具有親水性基及疏水性基之此種二氧化矽，例如可列舉REOLOSIL HG-09(Tokuyama(股)製造，商品名)、AEROSIL NA50H、RA200H、RA200HS(以上為日本AEROSIL(股)製造，商品名)等。

【0126】於本實施形態之撥水劑組合物中，亦可視需要而加入添加劑等。作為添加劑，可列舉其他撥水劑、界面活性劑、消泡劑、pH值調整劑、抗菌劑、防黴劑、著色劑、抗氧化劑、除臭劑、各種有機溶劑、螯合劑、抗靜電劑、觸媒、交聯劑、抗菌防臭劑、阻燃劑、柔軟劑、防皺劑

等。

【0127】 作為界面活性劑，可使用公知之非離子性界面活性劑、陰離子性界面活性劑、陽離子性界面活性劑、兩性界面活性劑。界面活性劑可單獨使用1種，或者亦可組合2種以上而使用。

【0128】 作為消泡劑，例如可列舉蓖麻油、芝麻油、亞麻籽油、動植物油等油脂系消泡劑；硬脂酸、油酸、棕櫚酸等脂肪酸系消泡劑；硬脂酸異戊酯、琥珀酸二硬脂酯、乙二醇二硬脂酸酯、硬脂酸丁酯等脂肪酸酯系消泡劑；聚氧伸烷基一元醇(monohydric alcohol)、二-第三戊基苯氧基乙醇、3-庚醇、2-乙基己醇等醇系消泡劑；二-第三戊基苯氧基乙醇、3-庚基溶纖劑、壬基溶纖劑、3-庚基卡必醇等醚系消泡劑；磷酸三丁酯、磷酸三(丁氧基乙基)酯等磷酸酯系消泡劑；二戊基胺等胺系消泡劑；聚伸烷基醯胺、醯化聚胺等醯胺系消泡劑；月桂基硫酸酯鈉等硫酸酯系消泡劑；礦物油等。消泡劑可單獨使用1種，或者亦可組合2種以上而使用。

【0129】 作為pH值調整劑，可列舉乳酸、乙酸、丙酸、順丁烯二酸、草酸、甲酸、檸檬酸、蘋果酸、磺酸、甲磺酸、甲苯磺酸等有機酸；鹽酸、硫酸、硝酸、磷酸、硼酸等無機酸；氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鈣、氫氧化鋇、氨、烷醇胺、吡啶、味啉等鹼。pH值調整劑可單獨使用1種，或者組合2種以上而使用。

【0130】 作為有機溶劑，例如可列舉甲醇、乙醇、異丙醇、異丁醇、己醇、2-乙基己醇等碳數為1~8之脂肪族醇類；丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、二異丁基酮、環己酮、二丙酮醇等酮類；乙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯等酯類；二乙基醚、二異丙基醚、甲基溶纖劑、乙基溶纖劑、丁基溶纖劑、二噁烷、甲基第三丁基醚、丁基

卡必醇等醚類；乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇等二醇類；乙二醇單丁醚、二乙二醇單丁醚、二乙二醇單甲醚、三乙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇等二醇醚類；乙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯等二醇酯類；甲醯胺、乙醯胺、苯甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、乙醯苯胺等醯胺。有機溶劑可單獨使用1種，或者組合2種以上而使用。

【0131】 作為抗靜電劑，較佳為使用難以阻礙撥水性之性能者。作為抗靜電劑，例如可列舉高級醇硫酸酯鹽、硫酸化油、磺酸鹽、四級銨鹽、咪唑啉型四級鹽等陽離子系界面活性劑、聚乙二醇型、多元醇酯型等非離子系界面活性劑、咪唑啉型四級鹽、丙胺酸型、甜菜鹼型等兩性界面活性劑、高分子化合物型之制電性聚合物、聚烷基胺等。抗靜電劑可單獨使用1種或組合2種以上而使用。

【0132】 其次，對本實施形態之撥水劑組合物之製造方法進行說明。

【0133】 包含非氟系聚合物(α)之組合物可藉由自由基聚合法製造。又，於該自由基聚合法中，就獲得之撥水劑之性能及環境之方面而言，較佳為藉由乳化聚合法或分散聚合法進行聚合。

【0134】 例如，可藉由在介質中使(A1)成分及(A2)成分進行乳化聚合或分散聚合而獲得非氟系聚合物(α)。更具體而言，例如向介質中添加(A1)成分、(A2)成分及視需要之(B)成分、(C)成分及(D)成分、以及乳化輔助劑或分散輔助劑，並使該混合液乳化或分散而獲得乳化物或分散物。可藉由向所獲得之乳化物或分散物中添加聚合起始劑而使聚合反應開始，使單體及反應性乳化劑進行聚合。再者，作為使上述混合液乳化或分散之

方法，可列舉均質攪拌機、高壓乳化機或超音波等。

【0135】 作為上述乳化輔助劑或分散輔助劑等(以下，亦稱為「乳化輔助劑等」)，可使用除上述反應性乳化劑(B)以外之選自非離子界面活性劑、陽離子界面活性劑、陰離子界面活性劑、及兩性界面活性劑中之1種以上。乳化輔助劑等之含量較佳為相對於全部單體100質量份為0.5~30質量份，更佳為1~20質量份，進而較佳為1~10質量份。若上述乳化輔助劑等之含量為0.5質量份以上，則與乳化輔助劑等之含量未達0.5質量份之情形相比，呈混合液之分散穩定性進一步提高之傾向。若乳化輔助劑等之含量為30質量份以下，則與乳化輔助劑等之含量超過30質量份之情形相比，呈獲得之非氟系聚合物之撥水性進一步提高之傾向。

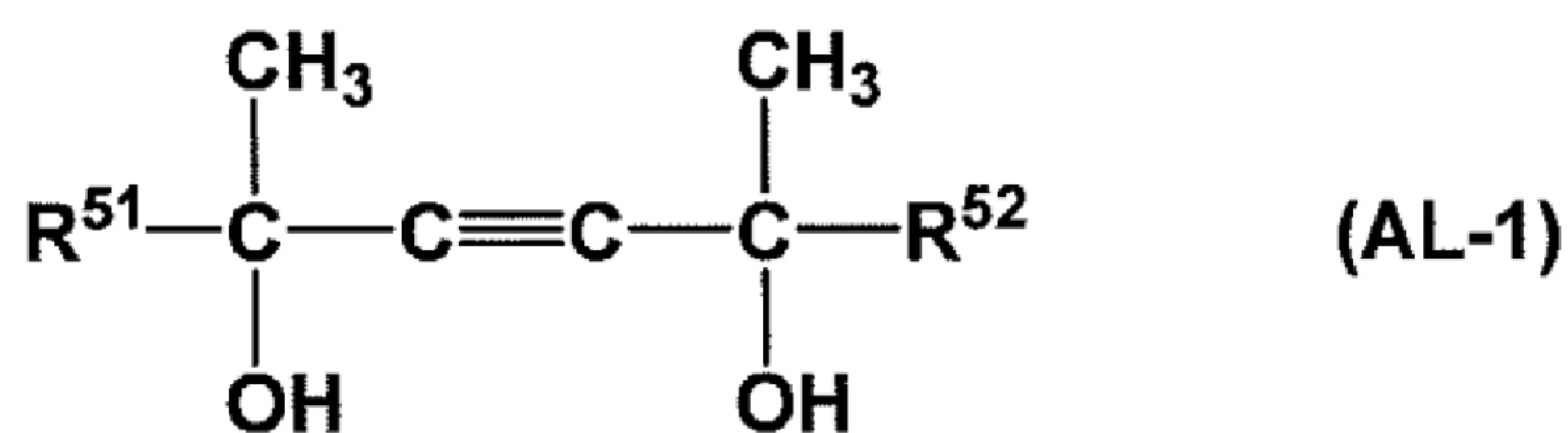
【0136】 作為陽離子界面活性劑，可列舉碳數為8~24之單烷基三甲基銨鹽、碳數為8~24之二烷基二甲基銨鹽、碳數為8~24之單烷基胺基乙酸鹽、碳數為8~24之二烷基胺基乙酸鹽、碳數為8~24之烷基咪唑啉四級鹽等。於該等中，就乳化性及加工穩定性之觀點而言，較佳為碳數為12~18之單烷基三甲基銨鹽、碳數為12~18之二烷基二甲基銨鹽。

【0137】 該等陽離子界面活性劑可單獨使用1種，亦可組合2種以上而使用。

【0138】 作為非離子界面活性劑，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、油脂類及聚丙二醇之環氧烷加成物等。

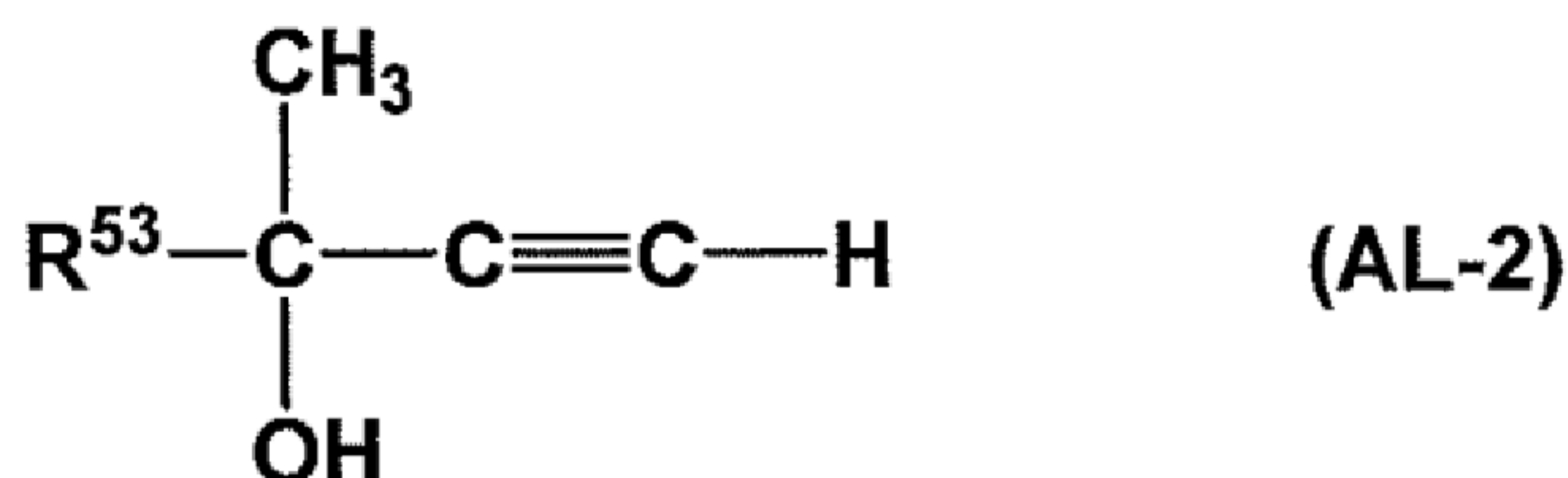
【0139】 作為醇類，可列舉直鏈或者支鏈之碳數為8~24之醇或烯醇、及以下述通式(AL-1)或下述通式(AL-2)表示之炔醇等。

【0140】 [化18]



[於式中， R^{51} 及 R^{52} 分別獨立地表示碳數為1~8之具有直鏈或者支鏈之烷基、或碳數為2~8之具有直鏈或者支鏈之烯基]。

【0141】 [化19]



[於式中， R^{53} 表示碳數為1~8之具有直鏈或者支鏈之烷基、或碳數為2~8之具有直鏈或者支鏈之烯基]。

【0142】 作為多環酚類，可列舉：可具有碳數為1~12之烴基之苯酚或萘酚等一元酚類、或其等之苯乙烯類(苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯)加成物或者其等之苄基氯反應物等。作為胺類，可列舉直鏈或者支鏈之碳數為8~44之脂肪族胺等。

【0143】 作為醯胺類，可列舉直鏈或者支鏈之碳數為8~44之脂肪酸醯胺等。

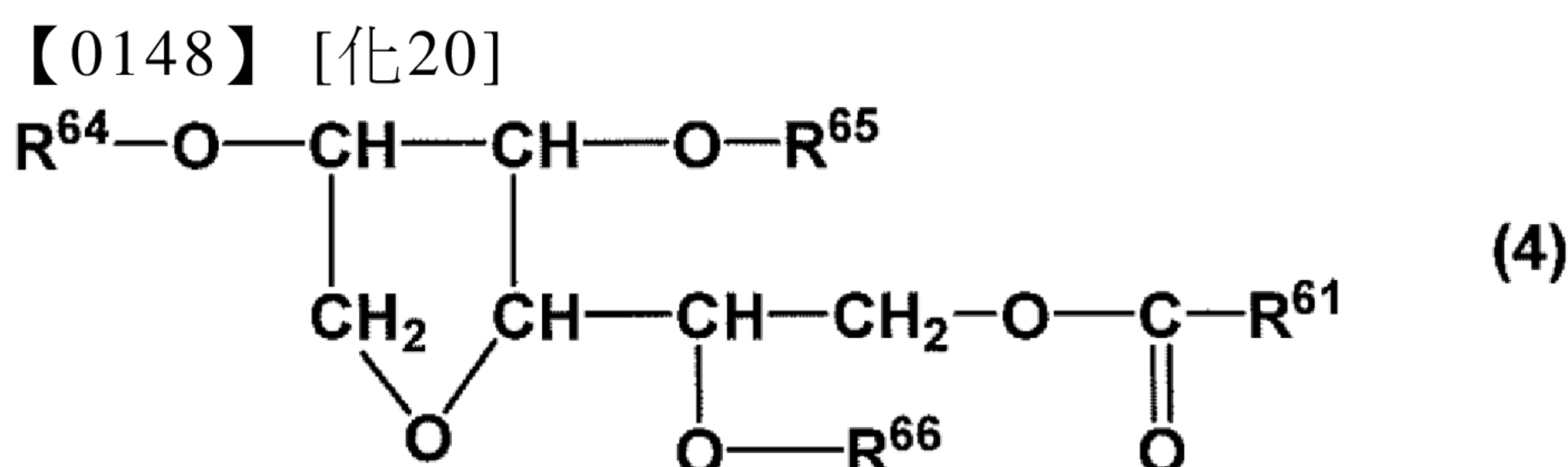
【0144】 作為脂肪酸類，可列舉直鏈或者支鏈之碳數為8~24之脂肪酸等。

【0145】 作為多元醇脂肪酸酯類，可列舉多元醇與碳數為2~30(包含羧基之碳)之羧酸之縮合反應物。作為此種多元醇脂肪酸酯類，例如可列舉包含山梨醇酐(醇)及碳數為2~30(包含羧基之碳)之羧酸之山梨醇酐酯等。

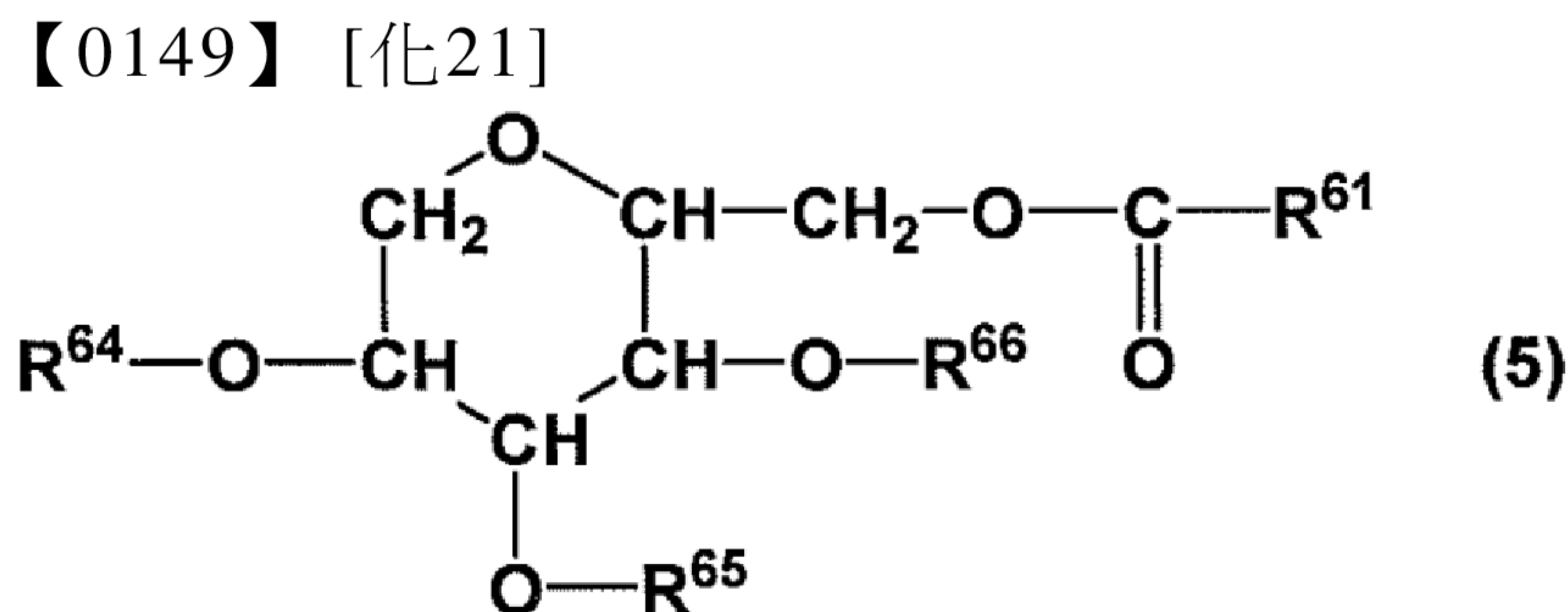
【0146】 構成山梨醇酐酯之羧酸之碳數為2~30，較佳為5~21。山

梨醇酐酯可為山梨醇酐與1個羧酸之單羧酸酯、山梨醇與2個羧酸之二羧酸酯及山梨醇與3個羧酸之三羧酸酯等，較佳為單羧酸酯。

【0147】 山梨醇酐酯可為以下述通式(4)或下述通式(5)表示之化合物。



[於式(4)中， R^{61} 表示碳數為1~22之烷基或碳數為2~22之烯基， R^{64} 、 R^{65} 及 R^{66} 表示氫、以 $-\text{CO}-\text{R}^{61}$ 表示之基、或 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_e-(\text{R}^{62}\text{O})_f-\text{R}^{63}$ (R^{62} 表示碳數為3以上之伸烷基， R^{63} 表示氫、碳數為1~22之烷基或碳數為2~22之烯基， e 表示2以上之整數， f 表示0以上之整數)]。



[於式(5)中， R^{61} 表示碳數為1~22之烷基或碳數為2~22之烯基， R^{64} 、 R^{65} 及 R^{66} 表示氫、以 $-\text{CO}-\text{R}^{61}$ 表示之基、或 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_e-(\text{R}^{62}\text{O})_f-\text{R}^{63}$ (R^{62} 表示碳數為3以上之伸烷基， R^{63} 表示氫、碳數為1~22之烷基或碳數為2~22之烯基， e 表示2以上之整數， f 表示0以上之整數)]。

【0150】 作為以上述通式(4)或(5)表示之化合物，例如可列舉山梨醇酐單月桂酸酯、山梨醇酐單硬脂酸酯、山梨醇酐單棕櫚酸酯、山梨醇酐單油酸酯、山梨醇酐倍半硬脂酸酯、山梨醇酐三硬脂酸酯、聚氧乙烯山梨

醇酐單月桂酸酯、聚氧乙烯山梨醇酐單棕櫚酸酯、聚氧乙烯山梨醇酐單硬脂酸酯、聚氧乙烯山梨醇酐單油酸酯、及聚氧乙烯山梨醇酐三硬脂酸酯等。

【0151】 作為油脂類，可列舉植物性油脂、動物性油脂、植物性蠟、動物性蠟、礦物蠟、硬化油等。

【0152】 於該等中，就對撥水性之影響較少、對耐光性之影響較少且共聚物之乳化性變良好等之觀點而言，較佳為直鏈或者支鏈之碳數為8～24之醇或烯醇、及以上述通式(AL-1)或上述通式(AL-2)表示之炔醇，更佳為直鏈或者支鏈之碳數為8～24之醇、及以上述通式(AL-1)或上述通式(AL-2)表示之炔醇。

【0153】 作為環氧烷，可列舉環氧乙烷、1,2-環氧丙烷、1,2-環氧丁烷、2,3-環氧丁烷、1,4-環氧丁烷、苯環氧乙烷、表氯醇等。就對撥水性之影響較少且非氟系聚合物(α)之乳化性變良好等之觀點而言，作為環氧烷，較佳為環氧乙烷、1,2-環氧丙烷，更佳為環氧乙烷。

【0154】 環氧烷之加成莫耳數較佳為1～200，更佳為3～100，進而較佳為5～50。若環氧烷之加成莫耳數為上述範圍內，則變得易於以高水準獲得撥水性及製品穩定性。

【0155】 於本實施形態之非氟系聚合物(α)中，在使用HLB為7～18之非離子界面活性劑作為非離子界面活性劑之情形時，可獲得更良好之水分散液。此處，所謂HLB係依據格里芬之HLB者，且係將格里芬之式變更成下述式所得者。此處，所謂親水基係指環氧乙烷基。

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

【0156】 於本實施形態中使用之上述非離子界面活性劑之HLB為7

~18，於本實施形態之非氟系聚合物(α)之乳化聚合或分散聚合時及聚合後之於組合物中的乳化穩定性(以下，簡稱為乳化穩定性)之方面而言，較佳為9~15。進而，於撥水劑組合物之儲存穩定性之方面而言，更佳為併用具有上述範圍內之不同之HLB之2種以上的非離子界面活性劑。又，就乳化穩定性及撥水性之觀點而言，較佳為併用陽離子界面活性劑與非離子界面活性劑。

【0157】 作為乳化聚合或分散聚合之介質，較佳為水，亦可視需要而混合水與有機溶劑。作為此時之有機溶劑，只要為能夠與水溶混之有機溶劑，則並無特別限制，例如可列舉甲醇或乙醇等醇類、乙酸乙酯等酯類、丙酮或甲基乙基酮等酮類、二乙基醚等醚類等、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇等二醇類。再者，水與有機溶劑之比率並無特別限定。

【0158】 作為上述聚合起始劑，可適當地使用偶氮系、過氧化物系、或氧化還原系等公知之聚合起始劑。聚合起始劑之含量較佳為相對於全部單體100質量份為聚合起始劑0.01~2質量份。若聚合起始劑之含量為上述範圍，則可高效率地製造重量平均分子量為3萬以上之非氟系聚合物(α)。

【0159】 又，於聚合反應中，亦能夠以調整分子量為目的而使用十二烷基硫醇、第三丁醇等鏈轉移劑。鏈轉移劑之含量較佳為相對於全部單體100質量份為0.3質量份以下，更佳為0.1質量份以下。若鏈轉移劑之含量為0.3質量份以下，則呈如下傾向：可抑制分子量過度下降，變得易於高效率地製造重量平均分子量為3萬以上之非氟系聚合物(α)。

【0160】 再者，為了調整分子量，亦可使用聚合抑制劑。可藉由添加聚合抑制劑而容易地獲得具有所期望之重量平均分子量之非氟系聚合物

(α)。

【0161】 聚合反應之溫度較佳為 $20^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 。若溫度為 20°C 以上，則與溫度未達 20°C 之情形相比，處於變得容易充分地進行聚合之傾向。於溫度為 150°C 以下之情形時，與溫度超過 150°C 之情形相比，反應熱之控制變容易。

【0162】 於聚合反應中，可藉由增減上述聚合起始劑、鏈轉移劑、聚合抑制劑之含量而調整獲得之非氟系聚合物(α)之重量平均分子量，可藉由增減多官能單體之含量、及聚合起始劑之含量而調整 105°C 下之熔融黏度。再者，於欲降低 105°C 下之熔融黏度之情形時，只要減少具有2個以上之能夠聚合之官能基之單體的含量、或增加聚合起始劑之含量即可。

【0163】 就組合物之儲存穩定性及操作性之觀點而言，藉由乳化聚合或分散聚合獲得之聚合物乳化液或分散液中之非氟系聚合物(α)之含量較佳為相對於乳化液或分散液的全部量設為 $10 \sim 50$ 質量%，更佳為設為 $20 \sim 40$ 質量%。

【0164】 本實施形態之撥水劑組合物可藉由混合包含藉由上述方法獲得之非氟系聚合物(α)之組合物與聚矽氧樹脂(β)而製備。聚矽氧樹脂(β)可為市售品等。

【0165】 本實施形態之撥水性纖維製品係包含附著有上述本實施形態之非氟系聚合物(α)與聚矽氧樹脂(β)之纖維製品者。

【0166】 對本實施形態之撥水性纖維製品之製造方法進行說明。

【0167】 本實施形態之撥水性纖維製品可藉由如下方式獲得：利用包含上述撥水劑組合物之處理液對纖維製品進行處理，藉此使非氟系聚合物(α)及聚矽氧樹脂(β)附著至纖維製品。作為該纖維製品之素材，並無特

別限制，可列舉棉、麻、絹、羊毛等天然纖維、嫫縈、乙酸纖維等半合成纖維；尼龍、聚酯、聚胺基甲酸酯、聚丙烯等合成纖維及該等之複合纖維、混紡纖維等。纖維製品之形態亦可為纖維、紗、布、不織布、紙等任一形態。

【0168】 作為利用上述處理液對纖維製品進行處理之方法，例如可列舉浸漬、噴霧、塗佈等加工方法。又，於撥水劑組合物含有水之情形時，較佳為於附著至纖維製品後，為了去除水而使其乾燥。

【0169】 撥水劑組合物向纖維製品之附著量可根據要求之撥水性之程度而適當地調整，但就撥水性與質感之觀點而言，較佳為以包含於撥水劑組合物之非氟系聚合物(α)及聚矽氧樹脂(β)之合計之附著量相對於纖維製品100 g成為0.01~10 g的方式進行調整，更佳為以成為0.05~5 g之方式進行調整。

【0170】 又，於使本實施形態之非氟系聚合物(α)及聚矽氧樹脂(β)附著於纖維製品後，較佳為適當地進行熱處理。溫度條件並無特別限制，若使用本實施形態之撥水劑組合物，則可藉由100~130°C之溫和之條件使纖維製品表現出足夠良好之撥水性。溫度條件亦可為130°C以上(較佳為200°C為止)之高溫處理，於該情形時，可較使用氟系撥水劑之先前之情形縮短處理時間。因此，根據本實施形態之撥水性纖維製品，可抑制因熱引起之纖維製品之變質，撥水處理時之纖維製品之質感變柔軟，而且可於溫和之熱處理條件、即低溫固化條件下對纖維製品賦予充分之撥水性。

【0171】 特別是，於欲提高耐久撥水性之情形時，較佳為藉由包含利用包含撥水劑組合物之處理液對纖維製品進行處理之上述步驟、及使三聚氰胺樹脂、乙二醛樹脂、以具有1個以上之異氰酸基或封端異氰酸基之

化合物為代表之交聯劑附著至纖維製品而對其進行加熱的步驟之方法對纖維製品進行撥水加工。進而，於欲進一步提高耐久撥水性之情形時，撥水劑組合物較佳為包含共聚具有能夠與上述交聯劑反應之官能基之單體而成之非氟系聚合物(α)。

【0172】 作為三聚氰胺樹脂，可使用具有三聚氰胺骨架之化合物，例如可列舉三羥甲基三聚氰胺、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一部分或全部羥甲基成為具有碳數為1~6之烷基之烷氧基甲基的烷氧基甲基三聚氰胺；聚羥甲基三聚氰胺之一部分或全部羥甲基成為具有碳數為2~6之醯基之醯氧基甲基的醯氧基甲基三聚氰胺等。該等三聚氰胺樹脂可為單體或者二聚物以上之多聚物中之任一者，或者亦可使用該等之混合物。進而，亦可使用三聚氰胺之一部分與脲等共縮合而成者。作為此種三聚氰胺樹脂，例如可列舉DIC股份有限公司製造之 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造之 Unicar resin 380K、三木理研工業股份有限公司製造之 Riken resin MM系列等。

【0173】 作為乙二醛樹脂，可使用先前公知者。作為乙二醛樹脂，例如可列舉1,3-二甲基乙二醛脲系樹脂、二羥甲基二羥基伸乙脲系樹脂、二羥甲基二羥基伸丙脲系樹脂等。該等樹脂之官能基亦可經其他官能基取代。作為此種乙二醛樹脂，例如可列舉DIC股份有限公司製造之 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造之

Uniresin GS-20E、三木理研工業股份有限公司製造之Riken resin RG系列、及Riken resin MS系列等。

【0174】就促進反應之觀點而言，較佳為於三聚氰胺樹脂及乙二醛樹脂中使用觸媒。作為此種觸媒，只要為通常使用之觸媒，則無特別限制，例如可列舉硼氟化銨、硼氟化亞鹽等氟硼化合物；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。於該等觸媒中，亦可視需要而併用檸檬酸、酒石酸、蘋果酸、順丁烯二酸、乳酸等有機酸等作為輔觸媒。作為此種觸媒，例如可列舉DIC股份有限公司製造之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造之Unicar Catalyst 3-P、及Unicar Catalyst MC-109、三木理研工業股份有限公司製造之Riken fixer RC系列、Riken fixer MX系列、及Riken fixer RZ-5等。

【0175】作為具有1個以上之異氰酸基或封端異氰酸基之化合物，可使用異氰酸丁酯、異氰酸苯酯、異氰酸甲苯酯、萘異氰酸酯等單官能(單)異氰酸酯化合物、或多官能異氰酸酯化合物。

【0176】作為多官能異氰酸酯化合物，只要為於分子內具有2個以上之異氰酸基之化合物，則無特別限定，可使用公知之聚異氰酸酯化合物。作為多官能異氰酸酯化合物，例如可列舉伸烷基二異氰酸酯、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、該等二異氰酸酯化合物之二聚物或三聚物等改性聚異氰酸酯化合物等。伸烷基二異氰酸酯之碳數較佳為1~12。

【0177】作為二異氰酸酯化合物，例如可列舉：2,4或2,6-甲苯二異

氰酸酯、乙二異氰酸酯、丙二異氰酸酯、4,4-二苯基甲烷二異氰酸酯、對苯二異氰酸酯、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、苯二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯或萘二異氰酸酯、4,4'-亞甲基-雙(異氰酸苯酯)、2,4'-亞甲基-雙(異氰酸苯酯)、3,4'-亞甲基-雙(異氰酸苯酯)、4,4'-仲乙基-雙(異氰酸苯酯)、 ω,ω' -二異氰酸基-1,3-二甲基苯、 ω,ω' -二異氰酸基-1,4-二甲基環己烷、 ω,ω' -二異氰酸基-1,4-二甲基苯、 ω,ω' -二異氰酸基-1,3-二甲基環己烷、1-甲基-2,4-二異氰酸酯環己烷、4,4'-亞甲基-雙(環己基異氰酸酯)、3-異氰酸基-甲基-3,5,5-三甲基環己基異氰酸酯、酸-二異氰酸酯二聚物、 ω,ω' -二異氰酸酯二乙基苯、 ω,ω' -二異氰酸酯二甲基甲苯、 ω,ω' -二異氰酸酯二乙基甲苯、反丁烯二酸雙(2-異氰酸基乙基)酯、1,4-雙(2-異氰酸基-丙-2-基)苯、及1,3-雙(2-異氰酸基-丙-2-基)苯。

【0178】 作為三異氰酸酯化合物，例如可列舉三苯基甲烷三異氰酸酯、二甲基三苯基甲烷四異氰酸酯、三(異氰酸基苯基)-硫代磷酸酯等。

【0179】 作為自二異氰酸酯化合物衍生之改性聚異氰酸酯化合物，只要為具有2個以上之異氰酸基者，則無特別限制，例如可列舉具有縮二脲結構、異氰尿酸酯結構、聚胺基甲酸酯結構、脲二酮結構、脲基甲酸酯結構、三聚物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。又，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。

【0180】 多官能異氰酸酯化合物可單獨使用1種或組合2種以上而使用。

【0181】 多官能異氰酸酯化合物具有之異氰酸基可為原狀，亦可為

由封端劑封端之封端異氰酸基。作為封端劑，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-溴基吡唑、吡唑等吡唑類；苯酚、甲基苯酚、氯酚、異丁基苯酚、第三丁基苯酚、異戊基苯酚、辛基苯酚、壬基苯酚等酚類； 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、二苯甲酮肟等肟類；咪唑、2-甲基咪唑等咪唑化合物類；重亞硫酸鈉等。於該等中，就撥水性之觀點而言，較佳為吡唑類及肟類。

【0182】 作為多官能異氰酸酯化合物，亦可使用藉由在聚異氰酸酯結構中導入親水基而使其具有界面活性效果來對聚異氰酸酯賦予水分散性之水分散性異氰酸酯。又，為了促進反應，亦可併用有機錫、有機鋅等公知之觸媒。

【0183】 交聯劑或觸媒可單獨使用1種或組合2種以上而使用。

【0184】 交聯劑可藉由如下方法附著至被處理物：例如，將被處理物(纖維製品)浸漬至將交聯劑溶解於有機溶劑或乳化分散於水而成之處理液，對附著於被處理物之處理液進行乾燥。並且，可藉由對附著於被處理物之交聯劑進行加熱而推進交聯劑與被處理物及非氟系聚合物(α)之反應。為了充分地推進交聯劑之反應而有效地提高洗滌耐久性，此時之加熱較佳為於110~180℃下進行1~5分鐘。交聯劑之附著及加熱之步驟亦可與利用包含上述撥水劑組合物之處理液進行處理之步驟同時進行。於同時進行之情形時，例如於使含有撥水劑組合物及交聯劑之處理液附著於被處理物而去除水後，進而對附著於被處理物之交聯劑進行加熱。於考慮到撥

水加工步驟之簡化、及熱量之削減、經濟性之情形時，較佳為與撥水劑組合物之處理步驟同時進行。

【0185】 又，若過度使用交聯劑，則有損壞質感之虞。上述交聯劑較佳為相對於被處理物(纖維製品)以0.1~50質量%之量使用，特佳為以0.1~10質量%之量使用。

【0186】 以此方式獲得之本實施形態之撥水性纖維製品於在室外長時間使用之情形時，亦可充分地發揮撥水性，又，上述撥水性纖維製品未使用氟系化合物，因此可製成利於環境者。

【0187】 本實施形態之撥水性纖維製品可對規定之部分進行塗覆加工。作為塗覆加工，可列舉運動用途或戶外用途之透濕防水加工或防風加工等。作為加工方法，例如於透濕防水加工之情形時，可藉由如下方式進行加工：將包含胺基甲酸酯樹脂或丙烯酸系樹脂等及介質之塗覆液塗佈於經撥水處理之纖維製品之單面並進行乾燥。

【0188】 以上，對本發明之較佳之實施形態進行了說明，但本發明並不限定於上述實施形態。

【0189】 例如，於製造包含於本發明之撥水劑組合物之非氟系聚合物(α)之情形時，上述實施形態係藉由自由基聚合進行聚合反應，但亦可藉由照射如紫外線、電子束、 γ 射線之游離輻射線等之光聚合而進行聚合反應。

【0190】 又，於本發明中，對纖維製品處理撥水劑組合物而製成撥水性纖維製品，但作為由撥水劑組合物處理之製品，並不限定於纖維製品用途，亦可為金屬、玻璃、樹脂等物品。

【0191】 又，於該情形時，使撥水劑組合物附著於上述物品之方法

及撥水劑之附著量可根據被處理物之種類等而任意地決定。

實施例

【0192】 以下，藉由實施例進一步對本發明進行說明，但本發明不受該等實施例之任何限制。

【0193】

< 聚合物分散液之製備 >

按照以下所示之順序聚合具有表1及2所示之組成(於表中，數值表示(g))之混合液而獲得聚合物或疏水性化合物的分散液。

【0194】

(合成例1)

於高壓釜中放入丙烯酸硬脂酯23.4 g、二丙酮丙烯醯胺0.6 g、Noigen XL-100(第一工業製藥股份有限公司製造，聚氧伸烷基支鏈癸醚、HLB = 14.7)0.2 g、Noigen XL-60(第一工業製藥股份有限公司製造，聚氧伸烷基支鏈癸醚，HLB = 12.5)1.3 g、Noigen XL-40(第一工業製藥股份有限公司製造，聚氧伸烷基支鏈癸醚，HLB = 10.5)0.5 g，硬脂基三甲基銨硫酸鹽0.4 g、三丙二醇12.5 g及水54.9 g，於45°C下進行混合攪拌而製成混合液。對該混合液照射超音波而使全部單體乳化分散。接著，將偶氮雙(異丁基脒)二鹽酸鹽0.2 g添加至混合液，於氮氣環境下，連續壓入氯乙烯6 g以將高壓釜之內壓保持為0.3 MPa，並且於60°C下進行6小時之自由基聚合而獲得包含30.0質量%之非氟系聚合物(α)之非氟系聚合物(α)分散液。

【0195】

(合成例2~8)

使用表1中記載之材料，除此之外，與合成例1相同地進行聚合，分別獲得包含30.0質量%之非氟系聚合物(α)之非氟系聚合物(α)分散液。

【0196】

(比較合成例1~5)

使用表2中記載之材料，除此之外，與合成例1相同地進行聚合，分別獲得包含30.0質量%之其他非氟系聚合物之其他非氟系聚合物分散液。

【0197】

(比較合成例6)

於1000 mL之燒瓶中放入1,4-丁二醇240.3 g、硬脂酸758.5 g及對甲苯磺酸1.2 g，於氮氣氣流下，以130~200°C進行4小時之脫水反應而獲得生成物。對所獲得之生成物之酸值及羥值進行測定，結果酸值為0.5 mgKOH/g，羥值為162.1 mgKOH/g。於另一容器中放入上述生成物574.1 g、六亞甲基二異氰酸酯270.5 g及鈹系觸媒(日東化成股份有限公司製造，Neostan U-600)0.9 g，在80°C下進行3小時之反應。反應進行至NCO%變為8.0為止。於反應後降溫至40°C，接著放入3,5-二甲基吡啶154.6 g，於40°C下進行1小時之反應而獲得疏水性化合物。於500 mL之不鏽鋼容器中放入所獲得之疏水性化合物40 g、甲基乙基酮50 g、Decaglyn 1-L(非離子界面活性劑，第一工業製藥製造)5 g、Decaglyn 1-SV(非離子界面活性劑，第一工業製藥製造)5 g及Arquad T-28(陽離子界面活性劑，Lion specialty Chemicals製造)5 g，加熱至50°C而使其溶解。接著加入80°C之熱水295 g，使用超音波乳化機US-600E(日本精機製作所股份有限公司)，一面維持80°C一面乳化20分鐘。此後進行冷卻，獲得疏水性化合物之10%分散液。

【0198】 [表1]

		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
單體(A1)	丙烯酸硬脂酯	23.4	23.4	29.4	-	-	23.4	22.8	20.4
	丙烯酸月桂酯	-	-	-	23.4	-	-	-	-
	丙烯酸山萮酯	-	-	-	-	23.4	-	-	-
單體(A2)	雙丙酮丙烯醯胺	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	-	0.6	0.6
	2-甲基丙烯酸[2-(2-側氧基-2-咪唑啉基)乙酯]	-	-	-	-	-	0.6	0.6	-
單體(C)	丙烯酸癸酯	-	-	-	-	-	-	-	-
	丙烯酸2-羥基乙酯	-	-	-	-	-	-	-	-
	甲基丙烯酸二乙基胺基乙酯	-	-	-	-	-	-	-	-
	甲基丙烯酸異苧酯	-	-	-	-	-	-	-	3
單體(D)	苯乙烯	-	-	-	-	-	-	-	-
單體(VC)	氯乙烯	6	-	-	6	6	6	6	6
	偏二氯乙烯	-	6	-	-	-	-	-	-
乳化劑(非離子界面活性劑)(HLB)	Noigen XL-100 (14.7)	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
	Noigen XL-40 (10.5)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
乳化輔助劑	硬脂基三甲基銨硫酸鹽	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
介質	三丙二醇	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
	水	54.9	54.9	54.9	54.9	54.9	54.9	54.3	54.9
起始劑	偶氮雙(異丁基脒)二鹽酸鹽	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

【0199】 [表2]

		比較合成例1	比較合成例2	比較合成例3	比較合成例4	比較合成例5
單體(A1)	丙烯酸硬脂酯	24	23.4	23.4	-	23.7
	丙烯酸月桂酯	-	-	-	-	-
	丙烯酸山嶺酯	-	-	-	-	-
單體(A2)	二丙酮丙烯醯胺	-	-	-	0.6	-
	2-甲基丙烯酸[2-(2-側氧基-2-咪唑啉基)乙酯]	-	-	-	-	-
單體(C)	丙烯酸癸酯	-	-	-	24	-
	丙烯酸2-羥基乙酯	-	0.6	-	-	0.3
	甲基丙烯酸二乙基胺基乙酯	-	-	0.6	-	-
	甲基丙烯酸異苧酯	-	-	-	-	-
單體(D)	苯乙烯	-	-	-	-	6
單體(VC)	氯乙烯	6	6	6	6	-
	偏二氯乙烯	-	-	-	-	-
乳化劑(非離子界面活性劑)(HLB)	Noigen XL-100 (14.7)	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
	Noigen XL-40 (10.5)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
乳化輔助劑	硬脂基三甲基銨硫酸鹽	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
介質	三丙二醇	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
	水	54.9	54.9	54.9	54.3	54.3
起始劑	偶氮雙(異丁基脒)二鹽酸鹽	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

【0200】再者，於合成例1~8及比較合成例1~5中獲得之聚合物分散液中之各聚合物係藉由氣相層析法(GC-15APTF，島津製作所(股)製造)確認到均聚合全部單體之98%以上。

【0201】表1及2所示之材料之詳細內容如下。

Noigen XL-100(14.7)(第一工業製藥股份有限公司製造，聚氧伸烷基支鏈癸醚，HLB = 14.7)

Noigen XL-60(12.5)(第一工業製藥股份有限公司製造，聚氧伸烷基支鏈癸醚，HLB = 12.5)

Noigen XL-40(10.5)(第一工業製藥股份有限公司製造，聚氧伸烷基支鏈癸醚，HLB = 10.5)

【0202】

<包含聚矽氧樹脂之分散液之製備>

(製備例1)

混合作為聚矽氧樹脂之SF 8416(烷基改性聚矽氧，東麗道康寧(股)製造，商品名)20質量份、SPAN60(山梨醇酐系非離子界面活性劑，HLB = 4.7，花王(股)製造)1質量份、TWEEN80(山梨醇酐系非離子界面活性劑，HLB = 15.0，花王(股)製造)1質量份、及二乙二醇丁醚5質量份。接著，將水73.0質量份一點一點地添加於所獲得之混合物中並且進行混合，獲得包含20質量%之聚矽氧樹脂(β)之分散液。

【0203】

(製備例2~4)

使用下述樹脂作為聚矽氧樹脂，除此之外，與製備例1相同地獲得包含20質量%之聚矽氧樹脂之聚矽氧樹脂分散液。

(製備例2)BY 16-872(胺基聚矽氧，東麗道康寧(股)製造，商品名)

(製備例3)KF-9901(甲基氫聚矽氧，信越化學工業(股)製造，商品名)

(製備例4)KF-96-3000cs(二甲基聚矽氧，信越化學工業(股)製造，商品名)

【0204】

(製備例5)

混合KF8005(胺基改性聚矽氧，信越化學工業(股)製造，商品名)18.5質量份、甲酸0.15質量份、及碳數為12~14之支鏈醇之環氧乙烷5莫耳加成物0.5質量份。接著，將水80.85質量份一點一點地添加於所獲得之混合物中並且進行混合，獲得包含18.5質量%之胺基改性聚矽氧之分散液。

【0205】於MQ-1600(聚矽氧樹脂=含三甲基矽烷基之聚矽氧烷，東麗道康寧(股)製造，商品名)15質量份中添加二甲基聚矽氧(6cs，東麗道康寧(股)製造，商品名)15質量份，混合至聚矽氧樹脂溶解為止而獲得混合物。混合所獲得之混合物18.5質量份與碳數為12~14之支鏈醇之環氧乙烷5莫耳加成物0.5質量份。接著，將水81質量份一點一點地添加並且進行混合，獲得合計包含18.5質量%之聚矽氧樹脂與二甲基聚矽氧之分散液。

【0206】以100：117之比率混合上述胺基改性聚矽氧分散液與包含聚矽氧樹脂及二甲基聚矽氧之分散液，獲得按照以質量比計9.2：5.4：5.4包含胺基改性聚矽氧、聚矽氧樹脂及二甲基聚矽氧之20質量%聚矽氧樹脂分散液作為聚矽氧樹脂(β)。

【0207】

<撥水劑組合物之製備>

(實施例1~15、比較例1~9)

以成為表3~5所示之組成(於表中，數值表示(質量%))之方式混合非氟系聚合物(α)分散液、其他非氟系聚合物分散液、或疏水性化合物分散液、及聚矽氧樹脂(β)分散液與水而分別獲得撥水劑組合物。

【0208】

(纖維製品之撥水性評估)

依據JIS L 1092(2009)之噴霧法將簇射水溫設為20°C而進行試驗。於本試驗中，將進行過染色之聚酯100%布或聚酯(PET)/聚胺基甲酸酯(PU)混紡布(聚酯/聚胺基甲酸酯=80/20)於實施例及比較例之撥水劑組合物中進行浸漬處理後，於130°C下乾燥2分鐘，進而以於170°C下30秒之條件進行熱處理而對所獲得之布之撥水性進行評估。結果係藉由目測按照下述等級進行評估。再者，於特性略微良好之情形時，對等級附上「+」，於特性略差之情形時，對等級附上「-」。將結果示於表3~5。

撥水性：狀態

5：表面未附著濕潤者

4：表面略微表現出附著濕潤者

3：表面局部地表現出濕潤者

2：表面表現出濕潤者

1：表面整體表現出濕潤者

0：正面及背面兩面完全表現出濕潤者

【0209】

(纖維製品之質感評估)

質感係使用如下者進行評估：於將進行過染色之聚酯100%布於實施

例及比較例之撥水劑組合物之處理液中進行浸漬處理後，在130℃下乾燥2分鐘，進而於170℃下進行30秒鐘之熱處理所得者。結果係藉由操作而按照下述所示之5個級別進行評估。將結果示於表3~5。

1：較硬~5：柔軟

【0210】

(纖維製品之耐久撥水性評估)

依據JIS L 1092(2009)之噴霧法將簇射水溫設為20℃來進行試驗。於實施例及比較例之撥水劑組合物中，以成為0.03質量%之濃度之方式添加封端異氰酸酯系交聯劑(NK assist NY-50)而製備處理液。接著，將進行過染色之聚酯100%布於所製備之處理液進行浸漬處理。於浸漬處理後，在130℃下乾燥2分鐘，進而與上述撥水性評估方法相同地評估於170℃下進行60秒鐘之熱處理而獲得之布(L-0)、及進行30次(L-30) JIS L 0217(1995)之103法的洗滌後之布之撥水性。又，於聚酯(PET)/聚胺基甲酸酯(PU)混紡布(聚酯/聚胺基甲酸酯=80/20)之情形時，除將熱處理溫度自170℃變為160℃以外，亦與聚酯100%布之情形相同地進行評估。將結果示於表3~5。

【0211】

(纖維製品對塗層之剝離強度)

依據JIS K 6404-5(1999)進行試驗。於本試驗中，將以如下方式獲得者設為基布：於將進行過染色之尼龍100%布於實施例及比較例之撥水劑組合物中進行浸漬處理後，於130℃下乾燥2分鐘，進而於170℃下進行30秒之熱處理。使用熱壓接裝置以105℃將熱熔接著膠帶(Sun化成股份有限公司製造之「MELCO TAPE」)熱接著至所獲得之該基布1分鐘，藉由自

動立體測圖儀(AG-IS，島津製作所(股)製造)測定基布與接縫膠帶之層間之剝離強度。將抓持具之移動速度以100 mm/min進行拉拽，將應力之平均值設為剝離強度[N/inch]。將結果示於表3~5。

【0212】

(纖維製品之抗濕潤性評估)

依據JIS L 1092(2009)之噴霧法將簇射水溫設為20℃來進行試驗，藉由目測確認噴霧撥水時之斥水程度，按照下述所示之5個級別進行評估。於本試驗中，在將進行過染色之聚酯/聚胺基甲酸酯混紡布(聚酯/聚胺基甲酸酯 = 80/20)於實施例及比較例之撥水劑組合物中進行浸漬處理後，於130℃下乾燥2分鐘，進而以於170℃下30秒之條件進行熱處理而對所獲得之布之抗濕潤性進行評估。再者，於特性略微良好之情形時，對等級附上「+」，於特性略差之情形時，對等級附上「-」。將結果示於表3~5。

抗濕潤性：狀態

5：與布接觸之水保持微小之水滴狀，且水自布表面跳動

4：與布接觸之水保持微小之水滴狀，自布表面滾動掉落

3：與布接觸之水保持較大之水滴狀，自布表面滾動掉落

2：與布接觸之水不保持水滴狀，立即自布表面掉落

1：與布接觸之水不保持水滴，一面蜿蜒，一面逐漸掉落

【0213】

(纖維製品之擦痕評估)

擦痕係使用如下者進行評估：於將進行過染色之聚酯100%布於實施例及比較例之撥水劑組合物中進行浸漬處理後，於130℃下乾燥2分鐘，進而於170℃下進行30秒鐘之熱處理所得者。利用指甲抓劃加工布表面，

藉由目測按照下述所示之5個級別進行評估。將結果示於表3～5。

5：確認到明顯之指甲痕

4：確認到指甲痕

3：確認到較少之指甲痕

2：幾乎未確認到指甲痕

1：完全無指甲痕

【0214】 [表3]

		實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7	實施例8
非氟系聚合物(α)	合成例1	0.24	0.12	2.4	1.2	0.24	0.24	0.24	0.15
	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	-	-	-	-	-	-	-	-
其他非氟系聚合物	比較合成例1	-	-	-	-	-	-	-	-
	比較合成例2	-	-	-	-	-	-	-	-
	比較合成例3	-	-	-	-	-	-	-	-
	比較合成例4	-	-	-	-	-	-	-	-
	比較合成例5	-	-	-	-	-	-	-	-
疏水性化合物	比較合成例6	-	-	-	-	-	-	-	-
聚矽氧樹脂(β)	製備例1	0.06	0.06	0.6	0.6	-	-	-	-
	製備例2	-	-	-	-	0.06	-	-	-
	製備例3	-	-	-	-	-	0.06	-	-
	製備例4	-	-	-	-	-	-	0.06	-
	製備例5	-	0.12	-	1.2	-	-	-	0.15
撥水性(聚酯)	洗滌0次(L-0)	5	5	5	5	5	5	4+	5
	洗滌30次(L-30)	4+	4+	5	5	4	4	4	4
撥水性(PET/PU)	洗滌0次(L-0)	5	5	5	5	5	4+	4+	4
	洗滌30次(L-30)	5	4+	5	5	4	4	4-	4-
抗濕潤性(PET/PU)	洗滌0次(L-0)	5	5	5	5	4	3	3	4
剝離強度	N/inch	15.6	15.0	15.6	15.0	13.6	15.1	15.3	14.8
質感(聚酯)		4	5	3	4	5	4	4	5
擦痕(聚酯)		4	5	3	4	4	5	5	5

【0215】 [表4]

		實施例9	實施例10	實施例11	實施例12	實施例13	實施例14	實施例15	比較例1
非氟系聚合物(α)	合成例1	-	-	-	-	-	-	-	-
	合成例2	0.24	-	-	-	-	-	-	-
	合成例3	-	0.24	-	-	-	-	-	-
	合成例4	-	-	0.24	-	-	-	-	-
	合成例5	-	-	-	0.24	-	-	-	-
	合成例6	-	-	-	-	0.24	-	-	-
	合成例7	-	-	-	-	-	0.24	-	-
	合成例8	-	-	-	-	-	-	0.24	-
其他非氟系聚合物	比較合成例1	-	-	-	-	-	-	-	0.24
	比較合成例2	-	-	-	-	-	-	-	-
	比較合成例3	-	-	-	-	-	-	-	-
	比較合成例4	-	-	-	-	-	-	-	-
	比較合成例5	-	-	-	-	-	-	-	-
疏水性化合物	比較合成例6	-	-	-	-	-	-	-	-
聚矽氧樹脂(β)	製備例1	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
	製備例2	-	-	-	-	-	-	-	-
	製備例3	-	-	-	-	-	-	-	-
	製備例4	-	-	-	-	-	-	-	-
	製備例5	-	-	-	-	-	-	-	-
撥水性(聚酯)	洗滌0次(L-0)	5	5	4	5	5-	5-	5	3+
	洗滌30次(L-30)	4	4	3-	4+	4	4+	4+	1
撥水性(PET/PU)	洗滌0次(L-0)	5	4+	4	4+	5-	5-	5	3
	洗滌30次(L-30)	4	4	3-	4	4	4+	4+	1
抗濕潤性(PET/PU)	洗滌0次(L-0)	5	4	3	4	4	5	5	2
剝離強度	N/inch	13.5	5.3	15.4	15.5	15.0	15.1	16.5	14.8
質感(聚酯)		4	5	4	4	4	4	3	3
擦痕(聚酯)		4	4	5	4	4	4	4	4

【0216】 [表5]

		比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
非氟系聚合物(α)	合成例1	-	-	-	-	-	0.3	-	0.12
	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	-	-	-	-	-	-	-	-
其他非氟系聚合物	比較合成例1	2.4	-	-	-	-	-	-	-
	比較合成例2	-	0.24	-	-	-	-	-	-
	比較合成例3	-	-	0.24	-	-	-	-	-
	比較合成例4	-	-	-	0.24	-	-	-	-
	比較合成例5	-	-	-	-	0.3	-	-	-
疏水性化合物	比較合成例6	-	-	-	-	-	-	-	0.18
聚矽氧樹脂(β)	製備例1	0.6	0.06	0.06	0.06	-	-	0.3	-
	製備例2	-	-	-	-	-	-	-	-
	製備例3	-	-	-	-	-	-	-	-
	製備例4	-	-	-	-	-	-	-	-
	製備例5	-	-	-	-	-	-	-	-
撥水性(聚酯)	洗滌0次(L-0)	5	3	3	1	2	3	1	2+
	洗滌30次(L-30)	4	2	1	1	1	2	1	1
撥水性(PET/PU)	洗滌0次(L-0)	5	3	3	1	2-	3	1	2+
	洗滌30次(L-30)	4	2	1	1	1	2	1	1
抗濕潤性(PET/PU)	洗滌0次(L-0)	5	2	2	1	1	2	1	1
剝離強度	N/inch	14.8	13.6	14.6	14.5	5.8	15.2	5.2	4.5
質感(聚酯)		1	2	3	3	2	2	3	3
擦痕(聚酯)		4	1	3	2	2	1	2	2

【發明申請專利範圍】

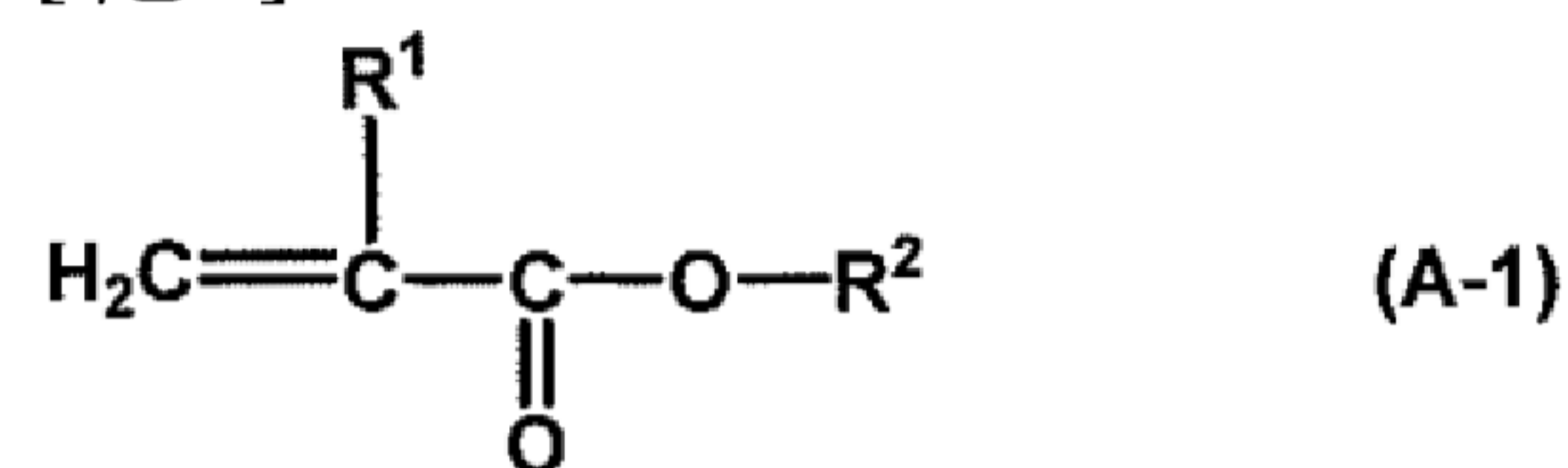
【第1項】

一種撥水劑組合物，其包含：

非氟系聚合物(α)，其含有來自以下述通式(A-1)表示之(甲基)丙烯酸酯單體(A1)之結構單元及來自以下述通式(A-2)表示之化合物(A2)的結構單元；及

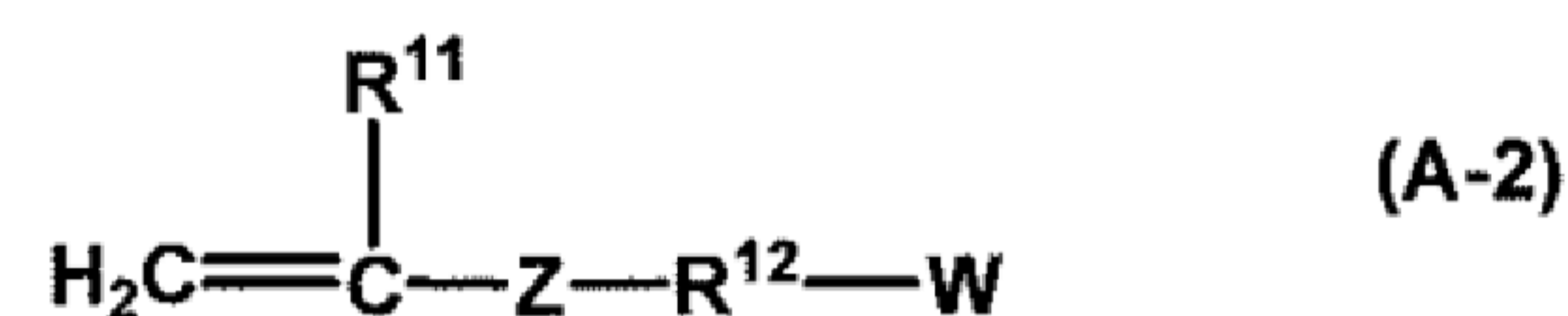
聚矽氧樹脂(β)；

[化1]



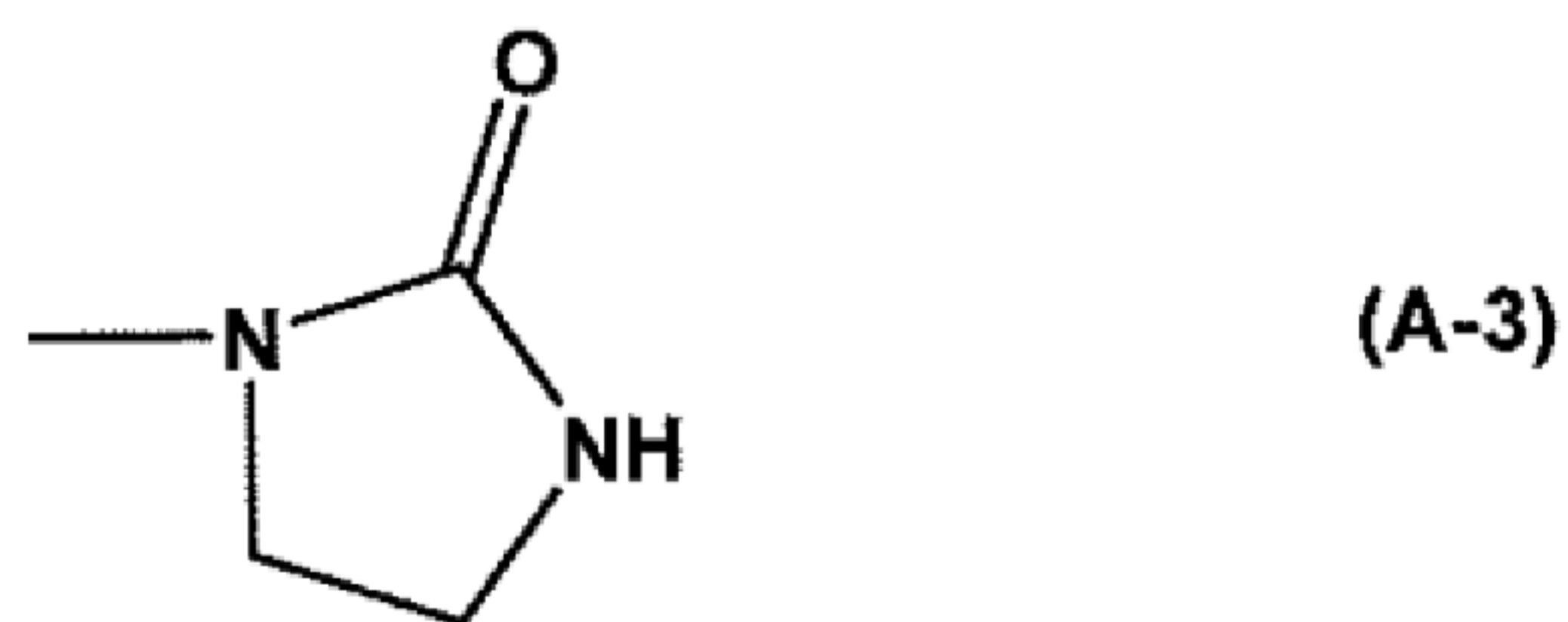
[於式(A-1)中， R^1 表示氫或甲基， R^2 表示可具有取代基之碳數為12~30之1價之烴基]

[化2]



[於式(A-2)中， R^{11} 表示氫或甲基， R^{12} 表示碳數為1~6之2價之烴基，Z表示酯基或醯胺基，W表示以 $-\text{CO}-\text{R}^{13}$ (於式中， R^{13} 表示碳數為1~4之1價之烴基)表示之基、以 $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$ 表示之基、或以下述式(A-3)表示之基，

[化3]



]。

【第2項】

如請求項1之撥水劑組合物，其中上述非氟系聚合物(α)進而含有來自氯乙烯及偏二氯乙烯中之至少1種單體(VC)之結構單元。

【第3項】

一種撥水性纖維製品，其包含附著有如請求項1或2之撥水劑組合物之纖維製品

【第4項】

一種撥水性纖維製品之製造方法，其具備利用包含如請求項1或2之撥水劑組合物之處理液對纖維製品進行處理之步驟。