

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-513729**(P2010-513729A)**(43) 公表日 **平成22年4月30日(2010.4.30)**

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
DO 6M 15/277 (2006.01)	DO 6M 15/277	4 L O 3 3
DO 6M 15/295 (2006.01)	DO 6M 15/295	
DO 6M 101/20 (2006.01)	DO 6M 101:20	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2009-541298 (P2009-541298) (86) (22) 出願日 平成19年9月21日 (2007. 9. 21) (85) 翻訳文提出日 平成21年6月10日 (2009. 6. 10) (86) 国際出願番号 PCT/US2007/020530 (87) 国際公開番号 W02008/076161 (87) 国際公開日 平成20年6月26日 (2008. 6. 26) (31) 優先権主張番号 11/638, 916 (32) 優先日 平成18年12月14日 (2006. 12. 14) (33) 優先権主張国 米国 (US)	(71) 出願人 390023674 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ ントン、マーケット・ストリート 100 7 (74) 代理人 100077481 弁理士 谷 義一 (74) 代理人 100088915 弁理士 阿部 和夫
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低温キュア型反撥性付与剤

(57) 【要約】

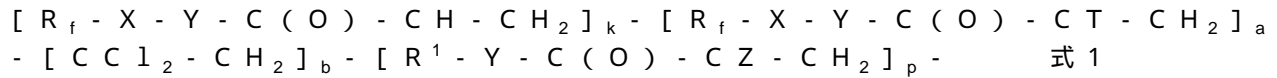
フッ素化アクリレートまたはフッ素化メタクリレートを含む共重合体で繊維性基材を処理することによって撥水性および撥アルコール性を付与する改良方法であって、その改良が、前記基材を特定のフッ素化共重合体の組成物と接触させる工程と、続いて、加熱を行うことなく乾燥またはキュアさせる工程とを含む、方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

繊維性基材をフッ素化アクリレートまたはフッ素化メタクリレートを含む共重合体で処理することによって撥水性および撥アルコール性を付与する方法であって、その改良が、前記基材を、式 1、式 2、式 3、または式 4 の繰り返し単位を任意の配列で含む組成物と接触させる工程と、続いて、加熱を行うことなく乾燥またはキュアさせる工程とを含み、

A．式 1 が、



(式中、

R_f は、任意選択的に少なくとも 1 個の酸素原子が挿入された、6 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のパーフルオロアルキル基またはこれらの組合せであり、

X は、任意選択的に、トリアゾール、酸素、窒素、もしくは硫黄またはこれらの組合せを含む、約 1 ~ 約 20 個の炭素原子を有する 2 価の有機結合基であり、

Y は、O、S、または N(R) (式中、R は、H または $C_1 \sim C_{20}$ アルキルである) であり、

T は、約 1 ~ 約 4 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基またはハライドであり、

k は、正の整数であり、

a は、ゼロまたは正の整数であり、

b は、ゼロまたは正の整数であり、

p は、ゼロまたは正の整数であり、

Z は、H、約 1 ~ 約 10 個の炭素原子を有する直鎖、分岐、もしくは環式アルキル基、またはハライドであり、

R^1 は、H、 $C_n H_{2n+1}$ 、 $C_n H_{2n-1}$ 、 $C_m H_{2m} - CH(O)CH_2$ 、 $[CH_2CH_2O]_i R^2$ 、 $[CH_2CH(CH_3)O]_i R^2$ 、 $[C_m H_{2m}] N(R^2)_2$ であり、

n は、約 8 ~ 約 40 であり、

m は、1 ~ 約 40 であり、

R^2 は、それぞれ独立して、H、 CH_2OH 、または $C_s H_{2s+1}$ であり、

s は、0 ~ 約 40 であり、

i は、1 ~ 約 200 である) であり、

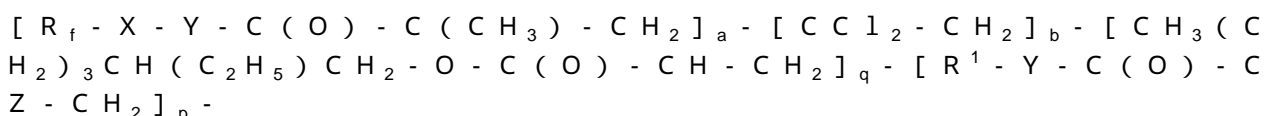
ただし、

1) 式 1 中の繰り返し単位 $[R_f - X - Y - C(O) - CH - CH_2]_k$ は、最低でも約 7 重量% 存在し、

2) 繰り返し単位の合計 $[R_f - X - Y - C(O) - CH - CH_2]_k + [R_f - X - Y - C(O) - CT - CH_2]_a + [CCl_2 - CH_2]_b$ は、最低でも約 70 重量% 存在し、かつ

3) すべての繰り返し単位の合計 $[R_f - X - Y - C(O) - CH - CH_2]_k + [R_f - X - Y - C(O) - CT - CH_2]_a + [CCl_2 - CH_2]_b + [R^1 - Y - C(O) - CZ - CH_2]_p$ + 任意選択的なモノマーは、100 重量% であり、

B．式 2 が、



(式中、

R_f 、X、Y、Z、 R^1 、a、b、および p は、それぞれ、式 1 の場合と同様に定義され、q は、正の整数である) であり、

ただし、

1) 式 2 中の繰り返し単位 $[R_f - X - Y - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_a$ は、約 48 重量% 存在し、

2) 式 2 中の繰り返し単位 $[CCl_2 - CH_2]_b$ および繰り返し単位 $[CH_3(C H$

10

20

30

40

50

2) ${}_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}(\text{O}) - \text{CH} - \text{CH}_2]_q$ - は、それぞれ約 24 重量% 存在し、かつ

3) すべての繰り返し単位の合計 $[\text{R}_f - \text{X} - \text{Y} - \text{C}(\text{O}) - \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2]_a + [\text{CCl}_2 - \text{CH}_2]_b + [\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}(\text{O}) - \text{CH} - \text{CH}_2]_q + [\text{R}^1 - \text{Y} - \text{C}(\text{O}) - \text{CZ} - \text{CH}_2]_p$ - は、100 重量%であり、
C. 式 3 が、

$[\text{R}_f - \text{X} - \text{Y} - \text{C}(\text{O}) - \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2]_a - [\text{CCl}_2 - \text{CH}_2]_b - [\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17} - \text{O} - \text{C}(\text{O}) - \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2]_q - [\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17} - \text{O} - \text{C}(\text{O}) - \text{CH} - \text{CH}_2]_t - [\text{R}^1 - \text{Y} - \text{C}(\text{O}) - \text{CZ} - \text{CH}_2]_p$ -

(式中、

R_f 、 X 、 Y 、 Z 、 R^1 、 a 、 b 、および p は、それぞれ式 1 の場合と同様に定義され、

q は、正の整数であり、

t は、正の整数である)であり、

ただし、

1) 式 3 中の繰り返し単位 - $[\text{R}_f - \text{X} - \text{Y} - \text{C}(\text{O}) - \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2]_a$ - は、約 48 重量% 存在し、

2) 繰り返し単位 - $[\text{CCl}_2 - \text{CH}_2]_b$ - は、約 24 重量% 存在し、

3) 式 3 の繰り返し単位 - $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17} - \text{O} - \text{C}(\text{O}) - \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2]_q$ - および繰り返し単位 - $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17} - \text{O} - \text{C}(\text{O}) - \text{CH} - \text{CH}_2]_t$ - は、それぞれ約 12 重量% 存在し、かつ

4) すべての繰り返し単位の合計 $[\text{R}_f - \text{X} - \text{Y} - \text{C}(\text{O}) - \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2]_a + [\text{CCl}_2 - \text{CH}_2]_b + [\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17} - \text{O} - \text{C}(\text{O}) - \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2]_q + [\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17} - \text{O} - \text{C}(\text{O}) - \text{CH} - \text{CH}_2]_t + [\text{R}^1 - \text{Y} - \text{C}(\text{O}) - \text{CZ} - \text{CH}_2]_p$ - は、100 重量%であり、

D. 式 4 が、

$[\text{R}_f - \text{X} - \text{Y} - \text{C}(\text{O}) - \text{CH} - \text{CH}_2]_k - [\text{R}_f - \text{X} - \text{Y} - \text{C}(\text{O}) - \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2]_a - [\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17} - \text{O} - \text{C}(\text{O}) - \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2]_q - [\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17} - \text{O} - \text{C}(\text{O}) - \text{CH} - \text{CH}_2]_t - [\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}(\text{O}) - \text{CH} - \text{CH}_2]_u - [\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}(\text{O}) - \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2]_v - [\text{R}^1 - \text{Y} - \text{C}(\text{O}) - \text{CZ} - \text{CH}_2]_p$ -

(式中、

R_f 、 X 、 Y 、 Z 、および R^1 、 k 、 a 、 p は、それぞれ式 1 の場合と同様に定義され、

q は、正の整数であり、

t は、正の整数であり、

u は、正の整数であり、

v は、正の整数である)であり、

ただし、

1) 式 4 中の繰り返し単位 $[\text{R}_f - \text{X} - \text{Y} - \text{C}(\text{O}) - \text{CH} - \text{CH}_2]_k$ - および繰り返し単位 - $[\text{R}_f - \text{X} - \text{Y} - \text{C}(\text{O}) - \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2]_a$ - は、それぞれ約 32 重量% 存在し、

2) 式 4 の繰り返し単位 - $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17} - \text{O} - \text{C}(\text{O}) - \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2]_q$ - 、繰り返し単位 - $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17} - \text{O} - \text{C}(\text{O}) - \text{CH} - \text{CH}_2]_t$ - 、繰り返し単位 - $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}(\text{O}) - \text{CH} - \text{CH}_2]_u$ - 、および繰り返し単位 - $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}(\text{O}) - \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2]_v$ - は、それぞれ約 8 重量% 存在し、かつ

3) すべての繰り返し単位の合計 $[\text{R}_f - \text{X} - \text{Y} - \text{C}(\text{O}) - \text{CH} - \text{CH}_2]_k + [\text{R}_f - \text{X} - \text{Y} - \text{C}(\text{O}) - \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2]_a + [\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17} - \text{O} - \text{C}(\text{O}) - \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2]_q + [\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17} - \text{O} - \text{C}(\text{O}) - \text{CH} - \text{CH}_2]_t + [\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}(\text{O}) - \text{CH} - \text{CH}_2]_u + [\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}(\text{O}) - \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2]_v + [\text{R}^1 - \text{Y} - \text{C}(\text{O}) - \text{CZ} - \text{C}$

10

20

30

40

50

$H_2]_p$ - は、100重量%である、方法。

【請求項2】

繰り返し単位の合計 $[R_f - X - Y - C(O) - CH - CH_2]_k + [R_f - X - Y - C(O) - CT - CH_2]_a + [CCl_2 - CH_2]_b$ が、前記共重合体の約70%~100重量%存在する、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記基材が、処理後に、約15 ~ 約25 の温度で風乾およびキュアされる、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

R_f が、直鎖または分岐の C_6F_{13} - であるかまたは R_f が $CF_3(CF_2)_5$ - である、請求項1に記載の方法。

【請求項5】

k 、 a 、 b 、 p 、 q 、 t 、 u 、および v が、それぞれ独立して、約5 ~ 約2,000であるかまたはこれらの組合せである、請求項1に記載の方法。

【請求項6】

前記組成物が、

A) ノーアイロン性、イージーアイロン性、防縮性、防しわ性、パーマネントプレス性、調湿性、柔軟性、強度、スリップ防止性、帯電防止性、抗スナッグ性、抗ビル性、汚れ付着防止性、汚れ脱離性、撥アルコール性、アルコール脱離性、撥水性、撥アルコール性、防臭性、抗菌性、もしくは日光防御性の表面効果を付与する薬剤、

B) 界面活性剤、酸化防止剤、日光堅牢度向上剤、染色堅牢度向上剤、水、pH調整剤、架橋剤、湿潤剤、エクステンダー、起泡剤、加工助剤、滑沢剤、ブロックイソシアネート、非フッ素化およびエクステンダー、または

C) これらの組合せ

のうちの少なくとも1種の存在下に適用される、請求項1に記載の方法。

【請求項7】

式1の組成物が、任意選択的なモノマー由来の繰り返し単位をさらに含み、前記モノマーが、酢酸ビニル、ステアリン酸ビニル、アルキルビニルスルホン、スチレン、ビニル安息香酸、アルキルビニルエーテル、無水マレイン酸、塩化ビニル、および他のオレフィンからなる群から選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項8】

前記組成物が、水性分散液または溶液として適用される、請求項1に記載の方法。

【請求項9】

請求項1に記載の方法に従い処理された基材。

【請求項10】

ポリエチレン、ポリプロピレン、およびこれらのブレンドからなる群から選択されるポリオレフィンの繊維から製造される織布、編布、または不織布であって、前記不織布が、スパンボンド、メルトブロー、およびスパンボンド不織物またはメルトブロー不織物のいずれかまたはこれらの組合せを含む積層体からなる群から選択される、請求項9に記載の基材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高温でオープンキュアさせることなく周囲温度で乾燥およびキュアするフッ素化(メタ)アクリレート共重合体を用いて繊維性基材を処理することによって撥水性および撥アルコール性を付与する改良方法に関する。

【背景技術】

【0002】

基材に表面効果を付与する処理剤として様々なフッ素化ポリマー組成物が有用であることが周知である。基材に反撥性を付与する処理剤として有用な市販のフッ素化ポリマーの

10

20

30

40

50

ほとんどは、所望の反撥性能を付与するために約 140 でオープン乾燥およびキュアさせることが必要である。このような市販のフッ素化ポリマーは、通常、主として 8 個以上の炭素原子を有するパーフルオロアルキル鎖を含んでいる。

【0003】

6 個未満の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基を含むポリ(フルオロアルキルアクリレート)は、通常、動的撥水性に劣っている。Koji Honda らによる「Molecular Aggregation Structure and Surface Properties of poly(fluoroalkylacrylate) Thin Films」、Macromolecules (2005)、38(13)、5699~5705 には、パーフルオロアルキル鎖が 8 個を超える炭素原子を有する場合は R_f 基で示されるパーフルオロアルキル基の配向が平行な配置を維持するが、これに対し、この種の鎖の炭素が 6 個未満である場合は再配向が起こることが教示されている。この再配向は、接触角等の表面特性を低下させる。したがって、従来、より短鎖のパーフルオロアルキルは商業的な成功を収めていなかった。

10

【0004】

処理された基材を乾燥およびキュアすることにより、最適な撥水/撥アルコール性能の発現が促される。キュア工程を行うことにより、反撥性付与剤(repellent)が溶融して展延し、フルオロケミカルポリマーを配向させることが可能になる。「Fluorochemical Repellent Finishes for Nonwovens」、Journal of Industrial Fabrics (1984)、3(2)、10~18 において、Charles L. Strickler によれば、通常、乾燥およびキュアには高温での加熱キュアが必要である。

20

【0005】

米国特許第 7,008,993 号明細書には、(a) ガラス転移温度が周囲温度付近にあるカチオン性フルオロアクリレート共重合体、(b) ガラス転移温度が約 80 ~ 約 100 であるカチオン性フルオロアクリレート共重合体、(c) 非イオン性親水性柔軟剤、および (d) 無機添加剤を含む撥アルコール性および撥水性を付与するための組成物が記載されている。上述の組成物は、ポリプロピレン不織物やポリエチレン不織物等の不織物の処理に十分に低い表面張力を付与するものではない。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

高温のオープンキュアを行うことなく周囲温度における乾燥およびキュアを用いて繊維性基材に撥水性および撥アルコール性を付与する方法があれば望ましい。このような方法は、必要とされるエネルギーがより小さい。ガラス転移温度の低い不織物基材に特に有効なこの種の方法があれば望ましい。本発明は、このような方法を提供するものである。

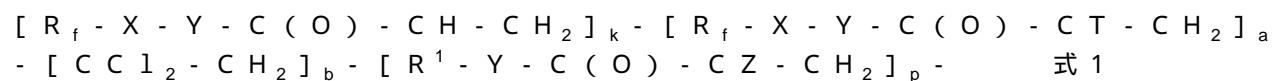
【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、フッ素化アクリレートまたはフッ素化メタクリレートを含む共重合体で繊維性基材を処理することによって撥水性および撥アルコール性を付与する方法を包含し、その改良は、基材を式 1、式 2、式 3、または式 4 の繰り返し単位を任意の配列で含む組成物と接触させる工程と、続いて、加熱を行うことなく乾燥またはキュアさせる工程とを含み、

40

A. 式 1 は、



(式中、

R_f は、任意選択的に少なくとも 1 個の酸素原子が挿入された、6 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のパーフルオロアルキル基またはこれらの組合せであり、

X は、任意選択的に、トリアゾール、酸素、窒素、もしくは硫黄またはこれらの組合せを

50

含む、約 1 ~ 約 20 個の炭素原子を有する 2 価の有機結合基であり、

Y は、O、S、または N(R) (式中、R は、H または $C_1 \sim C_{20}$ アルキルである) であり、

T は、約 1 ~ 約 4 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基またはハライドであり、

k は、正の整数であり、

a は、ゼロまたは正の整数であり、

b は、ゼロまたは正の整数であり、

p は、ゼロまたは正の整数であり、

Z は、H、約 1 ~ 約 10 個の炭素原子を有する直鎖、分岐、もしくは環式アルキル基、またはハライドであり、

R^1 は、H、 $C_n H_{2n+1}$ 、 $C_n H_{2n-1}$ 、 $C_m H_{2m} - CH(O)CH_2$ 、 $[CH_2CH_2O]_i R^2$ 、 $[CH_2CH(CH_3)O]_i R^2$ 、 $[C_m H_{2m}] N(R^2)_2$ であり、

n は、約 8 ~ 約 40 であり、

m は、1 ~ 約 40 であり、

各 R^2 は、それぞれ独立して、H、 CH_2OH 、または $C_s H_{2s+1}$ であり、

s は、0 ~ 約 40 であり、

i は、1 ~ 約 200 である) であり、

ただし、

1) 式 1 中の繰り返し単位 $[R_f - X - Y - C(O) - CH - CH_2]_k$ は、最低でも約 7 重量% 存在し、

2) 繰り返し単位の合計 $[R_f - X - Y - C(O) - CH - CH_2]_k + [R_f - X - Y - C(O) - CT - CH_2]_a + [CCl_2 - CH_2]_b$ は、最低でも約 70 重量% 存在し、かつ

3) すべての繰り返し単位の合計 $[R_f - X - Y - C(O) - CH - CH_2]_k + [R_f - X - Y - C(O) - CT - CH_2]_a + [CCl_2 - CH_2]_b + [R^1 - Y - C(O) - CZ - CH_2]_p$ + 任意選択的なモノマーは、100 重量% であり、

B. 式 2 は、

$[R_f - X - Y - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_a - [CCl_2 - CH_2]_b - [CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2 - O - C(O) - CH - CH_2]_q - [R^1 - Y - C(O) - CZ - CH_2]_p$

(式中、

R_f 、X、Y、Z、 R^1 、a、b、および p は、それぞれ式 1 の場合と同様に定義され、

q は、正の整数である) であり、

ただし、

1) 式 2 中の繰り返し単位 $[R_f - X - Y - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_a$ は、約 48 重量% 存在し、

2) 式 2 中の繰り返し単位 $[CCl_2 - CH_2]_b$ および繰り返し単位 $[CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2 - O - C(O) - CH - CH_2]_q$ は、それぞれ約 24 重量% 存在し、かつ

3) すべての繰り返し単位の合計 $[R_f - X - Y - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_a + [CCl_2 - CH_2]_b + [CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2 - O - C(O) - CH - CH_2]_q + [R^1 - Y - C(O) - CZ - CH_2]_p$ は、100 重量% であり、

C. 式 3 は、

$[R_f - X - Y - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_a - [CCl_2 - CH_2]_b - [CH_3(CH_2)_{17} - O - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_q - [CH_3(CH_2)_{17} - O - C(O) - CH - CH_2]_t - [R^1 - Y - C(O) - CZ - CH_2]_p$

(式中、

R_f 、X、Y、Z、 R^1 、a、b、および p は、それぞれ式 1 の場合と同様に定義され、

q は、正の整数であり、

t は、正の整数である) であり、

10

20

30

40

50

ただし、

1) 式 3 中の繰り返し単位 - $[R_f - X - Y - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_a$ - は、約 48 重量% 存在し、

2) 繰り返し単位 - $[CCl_2 - CH_2]_b$ - は、約 24 重量% 存在し、

3) 式 3 の繰り返し単位 - $[CH_3(CH_2)_{17} - O - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_q$ - および繰り返し単位 - $[CH_3(CH_2)_{17} - O - C(O) - CH - CH_2]_t$ - は、それぞれ約 12 重量% 存在し、かつ

4) すべての繰り返し単位の合計 $[R_f - X - Y - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_a + [CCl_2 - CH_2]_b + [CH_3(CH_2)_{17} - O - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_q + [CH_3(CH_2)_{17} - O - C(O) - CH - CH_2]_t + [R^1 - Y - C(O) - CZ - CH_2]_p$ - は、100 重量% であり、

D. 式 4 は、

$[R_f - X - Y - C(O) - CH - CH_2]_k - [R_f - X - Y - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_a - [CH_3(CH_2)_{17} - O - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_q - [CH_3(CH_2)_{17} - O - C(O) - CH - CH_2]_t - [CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2 - O - C(O) - CH - CH_2]_u - [CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2 - O - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_v - [R^1 - Y - C(O) - CZ - CH_2]_p$ -

(式中、

R_f 、 X 、 Y 、 Z 、および R^1 、 k 、 a 、 p は、それぞれ式 1 の場合と同様に定義され、

q は、正の整数であり、

t は、正の整数であり、

u は、正の整数であり、

v は、正の整数である) であり、

ただし、

1) 式 4 中の繰り返し単位 $[R_f - X - Y - C(O) - CH - CH_2]_k$ - および繰り返し単位 - $[R_f - X - Y - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_a$ - は、それぞれ約 32 重量% 存在し、

2) 式 4 の繰り返し単位 - $[CH_3(CH_2)_{17} - O - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_q$ - 、繰り返し単位 - $[CH_3(CH_2)_{17} - O - C(O) - CH - CH_2]_t$ - 、繰り返し単位 - $[CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2 - O - C(O) - CH - CH_2]_u$ - 、および繰り返し単位 - $[CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2 - O - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_v$ - は、それぞれ約 8 重量% 存在し、かつ

3) すべての繰り返し単位の合計 $[R_f - X - Y - C(O) - CH - CH_2]_k + [R_f - X - Y - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_a + [CH_3(CH_2)_{17} - O - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_q + [CH_3(CH_2)_{17} - O - C(O) - CH - CH_2]_t + [CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2 - O - C(O) - CH - CH_2]_u + [CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2 - O - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_v + [R^1 - Y - C(O) - CZ - CH_2]_p$ - は、100 重量% である。

【0008】

さらに本発明は、上述の方法に従い処理された基材を包含する。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本明細書においては、商標をすべて大文字で示す。本明細書におけるすべての場合において、「(メタ)アクリレート」という用語は、アクリレートまたはメタクリレートのいずれかまたは両方を指す場合に用いる。

【0010】

本明細書における「周囲温度」という用語は、約 15 ~ 約 25 の温度を意味する。

【0011】

本発明は、繊維性基材、特にガラス転移温度の低い不織物基材をフッ素化(メタ)アクリレート共重合体で処理することによって撥水性および撥アルコール性を付与する改良方

10

20

30

40

50

法を包含する。本発明の改良方法においては、処理された基材は、周囲温度で風乾およびキュアされる。

【 0 0 1 2 】

良好な繊維および布帛を作製するためのポリマーに最低限必要な熱特性は、融点 T_m が周囲温度を超えることであり、それ以外のポリマーは、繊維および布帛を形成するための構造的完全性を有していないであろう。布帛を乾燥またはキュアする際に温度が T_m 付近に達するかまたはそれを超えると、布帛はその透過性、風合い、引張強度等の多くの特性を失うであろう。ガラス転移温度である T_g および T_m の間でポリマー繊維また布帛に機械的応力を与えることによって、嵩、しわ、寸法強度 (dimensional strength)、均一性、および他の特性等の有用な特性を生じさせることができる。乾燥またはキュア温度が T_m に近づくと、それよりも前段の加工で繊維または布帛に付与された有益な特性を失うおそれがある。さまざまなポリマーの T_g および T_m の例を以下に列挙する。

【 0 0 1 3 】

【表 1】

ポリマー	ガラス転移温度(T_g)	融点(T_m)
ポリエチレン	-125C	137C
ポリイソブチレン	-73C	44C
ポリプロピレン	-13C	176C
ポリ塩化ビニル	-18C	200C
ナイロン-6	52C	223C
ナイロン-66	50C	265C
ポリエステル(PET)	69C	270C
ポリスチレン	100C	240C

【 0 0 1 4 】

このデータの出典は、J. Brandup、E. H. Immergut 著、「Polymer Handbook」、第 III 章、pp. 1~193、Wiley-Interscience、New York、1975 である。さらなる説明が、G. Odian 著、「Principles of Polymerization」、Wiley-Interscience、New York、1981、pp. 29~36 に記載されている。

【 0 0 1 5 】

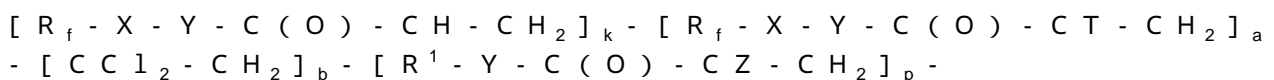
本発明の方法は、 T_g が周囲温度付近にあるポリマー、特に、ポリプロピレン不織布およびポリエチレン不織布を処理するのに特に好適である。

【 0 0 1 6 】

本発明に使用されるフッ素化 (メタ) アクリレート共重合体は、以下に定義する式 1、式 2、式 3、および式 4 の繰り返し単位を任意の配列で含む。ポリマーの配列には、ランダム、統計的、ブロック、マルチブロック、グラジエント、または交互が含まれる。本明細書に示す式 1、式 2、式 3、および式 4 のそれぞれに関する重量百分率は、共重合体の重量によるものである。

【 0 0 1 7 】

式 1 は、



(式中、

10

20

30

40

50

R_f は、任意選択的に少なくとも 1 個の酸素原子が挿入された、6 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のパーフルオロアルキル基または 6 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のパーフルオロアルキル基の組合せであり、

X は、任意選択的に、トリアゾール、酸素、窒素、もしくは硫黄またはこれらの組合せを含む、約 1 ~ 約 20 個の炭素原子を有する 2 価の有機結合基であり、

Y は、O、S、または $N(R)$ (式中、 R は、H または直鎖、分岐、もしくは環式の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基である) であり、

T は、約 1 ~ 約 4 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基またはハライドであり、

k は、正の整数であり、

a は、ゼロまたは正の整数であり、

b は、ゼロまたは正の整数であり、

p は、ゼロまたは正の整数であり、

Z は、H、約 1 ~ 約 10 個の炭素原子を有する直鎖、分岐、もしくは環式アルキル基、またはハライドであり、

R^1 は、H、 C_nH_{2n+1} 、 C_nH_{2n-1} 、 $C_mH_{2m} - CH(O)CH_2$ 、 $[CH_2CH_2O]_iR^2$ 、 $[CH_2CH(CH_3)O]_iR^2$ 、 $[C_mH_{2m}]N(R^2)_2$ であり、

n は、約 8 ~ 約 40 であり、

m は、1 ~ 約 40 であり、

R^2 は、H、 CH_2OH 、または C_sH_{2s+1} であり、

s は、0 ~ 約 40 であり、

i は、1 ~ 約 200 である) であり、

ただし、

1) 式 1 中の繰り返し単位 $[R_f - X - Y - C(O) - CH - CH_2]_k$ は、最低でも約 7 重量% 存在し、

2) 繰り返し単位の合計 $[R_f - X - Y - C(O) - CH - CH_2]_k + [R_f - X - Y - C(O) - CT - CH_2]_a + [CCl_2 - CH_2]_b$ は、最低でも約 70 重量% 存在し、かつ

3) すべての繰り返し単位の合計 $[R_f - X - Y - C(O) - CH - CH_2]_k + [R_f - X - Y - C(O) - CT - CH_2]_a + [CCl_2 - CH_2]_b + [R_1 - Y - C(O) - CZ - CH_2]_p$ + 他の任意選択的なモノマーは、100% である。

【0018】

式 1 の共重合体中、繰り返し単位 $[R_f - X - Y - C(O) - CT - CH_2]_a$ は、最低でも 7 重量% から 100 重量% までの範囲で、好ましくは、共重合体の約 7% ~ 約 97 重量%、より好ましくは共重合体の約 7% ~ 約 50 重量% 存在してもよい。式 1 中、繰り返し単位の合計 $[R_f - X - Y - C(O) - CH - CH_2]_k + [R_f - X - Y - C(O) - CT - CH_2]_a + [CCl_2 - CH_2]_b$ は、最低でも約 70 重量% 存在する。この繰り返し単位の合計 $[R_f - X - Y - C(O) - CH - CH_2]_k + [R_f - X - Y - C(O) - CT - CH_2]_a + [CCl_2 - CH_2]_b$ は、本発明に使用される共重合体の約 70% ~ 100 重量% の範囲内で存在する。好ましくは、この合計が約 70% ~ 約 90 重量%、より好ましくは約 70% ~ 80 重量% となるように存在する。式 1 中のすべての繰り返し単位の合計に他の任意選択的なモノマーを加えると 100 重量% となる。

【0019】

式 2 は、

$[R_f - X - Y - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_a - [CCl_2 - CH_2]_b - [CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2 - O - C(O) - CH - CH_2]_q - [R^1 - Y - C(O) - CZ - CH_2]_p$ -

(式中、

R_f 、 X 、 Y 、 Z 、 R^1 、 a 、 b 、および p は、それぞれ式 1 の場合と同様に定義され、 q は、正の整数である) であり、

ただし、

10

20

30

40

50

1) 式 2 中の繰り返し単位 - $[R_f - X - Y - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_a$ - は、約 48 重量% 存在し、

2) 式 2 中の繰り返し単位 - $[CCl_2 - CH_2]_b$ - および繰り返し単位 - $[CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2 - O - C(O) - CH - CH_2]_q$ - は、それぞれ約 24 重量% 存在し、かつ

3) すべての繰り返し単位の合計 $[R_f - X - Y - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_a + [CCl_2 - CH_2]_b + [CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2 - O - C(O) - CH - CH_2]_q + [R^1 - Y - C(O) - CZ - CH_2]_p$ - は、100 重量% である。

【0020】

式 3 は、

10

$[R_f - X - Y - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_a - [CCl_2 - CH_2]_b - [CH_3(CH_2)_{17} - O - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_q - [CH_3(CH_2)_{17} - O - C(O) - CH - CH_2]_t - [R^1 - Y - C(O) - CZ - CH_2]_p$ -

(式中、

R_f 、 X 、 Y 、 Z 、 R^1 、 a 、 b 、および p は、それぞれ式 1 の場合と同様に定義され、 q は、正の整数であり、

t は、正の整数である) であり、

ただし、

1) 式 3 中の繰り返し単位 - $[R_f - X - Y - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_a$ - は、約 48 重量% 存在し、

20

2) 繰り返し単位 - $[CCl_2 - CH_2]_b$ - は、約 24 重量% 存在し、

3) 式 3 の繰り返し単位 - $[CH_3(CH_2)_{17} - O - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_q$ - および繰り返し単位 - $[CH_3(CH_2)_{17} - O - C(O) - CH - CH_2]_t$ - は、それぞれ約 12 重量% 存在し、かつ

4) すべての繰り返し単位の合計 $[R_f - X - Y - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_a + [CCl_2 - CH_2]_b + [CH_3(CH_2)_{17} - O - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_q + [CH_3(CH_2)_{17} - O - C(O) - CH - CH_2]_t + [R^1 - Y - C(O) - CZ - CH_2]_p$ - は、100 重量% である。

【0021】

式 4 は、

30

$[R_f - X - Y - C(O) - CH - CH_2]_k - [R_f - X - Y - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_a - [CH_3(CH_2)_{17} - O - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_q - [CH_3(CH_2)_{17} - O - C(O) - CH - CH_2]_t - [CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2 - O - C(O) - CH - CH_2]_u - [CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2 - O - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_v - [R^1 - Y - C(O) - CZ - CH_2]_p$ -

(式中、

R_f 、 X 、 Y 、 Z 、および R^1 、 k 、 a 、 p は、それぞれ式 1 の場合と同様に定義され、 q は、正の整数であり、

t は、正の整数であり、

u は、正の整数であり、

40

v は、正の整数である) であり、

ただし、

1) 式 4 中の繰り返し単位 $[R_f - X - Y - C(O) - CH - CH_2]_k$ - および繰り返し単位 - $[R_f - X - Y - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_a$ - は、それぞれ約 32 重量% 存在し、

2) 式 4 の繰り返し単位 - $[CH_3(CH_2)_{17} - O - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_q$ - 、繰り返し単位 - $[CH_3(CH_2)_{17} - O - C(O) - CH - CH_2]_t$ - 、繰り返し単位 - $[CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2 - O - C(O) - CH - CH_2]_u$ - 、および繰り返し単位 - $[CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2 - O - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_v$ - は、それぞれ約 8 重量% 存在し、かつ

50

3) すべての繰り返し単位の合計 $[R_f - X - Y - C(O) - CH - CH_2]_k + [R_f - X - Y - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_a + [CH_3(CH_2)_{17} - O - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_q + [CH_3(CH_2)_{17} - O - C(O) - CH - CH_2]_t + [CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2 - O - C(O) - CH - CH_2]_u + [CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2 - O - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_v + [R^1 - Y - C(O) - CZ - CH_2]_p$ は、100重量%である。

【0022】

式1～4のそれぞれにおいて、 R_f は、好ましくは、任意選択的に少なくとも1個の酸素原子が挿入された6個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のパーフルオロアルキル基または6個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のパーフルオロアルキル基の組合せである。より好ましくは、 R_f は、直鎖もしくは分岐の C_6F_{13} -またはその組合せである。最も好ましくは、 R_f は、 $CF_3(CF_2)_5$ である。

【0023】

式1～4において、下付き文字 k 、 a 、 b 、 p 、 q 、 t 、 u 、および v は、それぞれ独立して、1～約10、000、より好ましくは約5～約2000、またはその組合せである。

【0024】

式1～4中の好適な結合基 X の例としては、直鎖、分岐鎖、または環状アルキレン、フェニル、アリーレン、アラルキレン、スルホニル、スルホキシ、スルホンアミド、カルボンアミド、カルボニルオキシ、ウレタニレン(urethaneylene)、ウレイレン、およびこれらの組合せ(スルホンアミドアルキレン等)が挙げられる。

【0025】

式1～4中の好ましい Y 基の例は、 O 、 S 、または $N(R)$ (式中、 R は、 H または $C_1 \sim C_4$ アルキルである)である。

【0026】

本発明に使用される共重合体は、以下に詳述するフッ素化(メタ)アクリレートモノマーおよび他のモノマーの重合によって調製される。

【0027】

本発明に使用される式1の共重合体は、共重合体生成物を基準として、以下に示す重量百分率で共重合されたモノマーを含む：

(a) 式5またはその混合物を約7%～約100%



(式中、

R_f 、 X 、および Y は、上の式1の場合と同様に定義される)、

(b) 式6またはその混合物を約0%～約93%

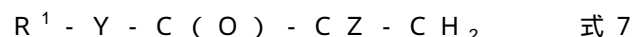


(式中、

R_f 、 X 、 Y 、および T は、上の式1の場合と同様に定義される)、

c) 塩化ビニリデンを約0%～約93%、

d) 式7またはその混合物を約0%～約30%



(式中、

Y 、 R^1 、および Z は、それぞれ上の式1の場合と同様に定義される)、および

e) さらなる任意選択的なモノマーを約0%～約93%。したがって、式1の共重合体は、式5を100%；式5および式6の混合物；式5および塩化ビニリデンの混合物；式5および式7の混合物；式5および任意選択的なモノマーの混合物；式5ならびに式6、式7、塩化ビニリデン、および任意選択的なモノマーのうちの任意の2種の混合物；式5ならびに式6、式7、塩化ビニリデン、および任意選択的なモノマーのうちの任意の3種の混合物；または式5、式6、式7、塩化ビニリデン、および任意選択的なモノマーの混合物から誘導された繰り返し単位を含んでいてもよい。このような混合物はいずれも、すべ

10

20

30

40

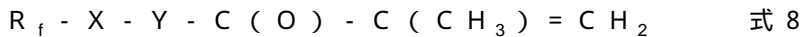
50

ての繰り返し単位の重量百分率を合計すると 100 % になる。

【0028】

本発明に使用される式 2 の共重合体は、共重合体生成物を基準として、以下に示す重量百分率で共重合されたモノマーを含む：

(a) 式 8 を約 48 %



(式中、

(R_f 、 X 、および Y は、上の式 1 の場合と同様に定義される)、

(b) 塩化ビニリデンを約 24 %、

(c) 2 - エチルヘキシルアクリレートを約 24 %、および

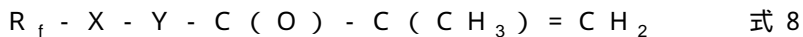
(d) 上で定義した式 7 を約 4 %。

10

【0029】

本発明に使用される式 3 の共重合体は、共重合体生成物を基準として、以下に示す重量百分率で共重合されたモノマーを含む：

(a) 式 8 を約 48 %



(式中、

R_f 、 X 、および Y は、上の式 1 の場合と同様に定義される)、

(b) 塩化ビニリデンを約 24 %、

(c) ステアリルメタクリレートを約 12 %、

(d) ステアリルアクリレートを約 12 %、および

(e) 上で定義した式 7 を約 4 %。

20

【0030】

本発明に使用される式 4 の共重合体は、共重合体生成物を基準として、以下に示す重量百分率で共重合されたモノマーを含む：

(a) 上で定義した式 5 またはその混合物を約 32 %、

(b) 上で定義した式 8 またはその混合物を約 32 %、

(c) ステアリルメタクリレートを約 8 %、

(d) ステアリルアクリレートを約 8 %、

(e) 2 - エチルヘキシルアクリレートを約 8 %、

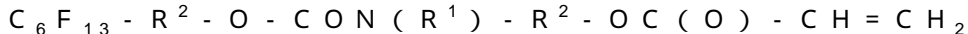
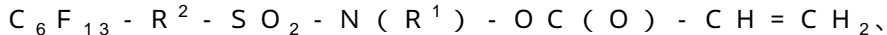
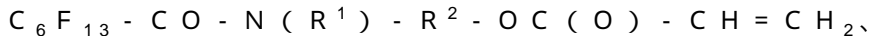
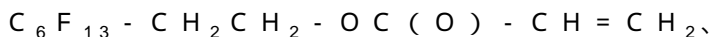
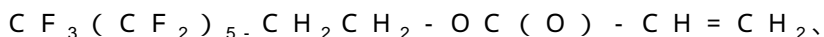
(f) 2 - エチルヘキシルメタクリレートを約 8 %、および

(g) 上で定義した式 7 またはその混合物を約 4 %。

30

【0031】

式 5 および式 8 中の R_f は、好ましくは、6 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のパーフルオロアルキル基またはこれらの組合せ、より好ましくは、直鎖または分岐の C_6F_{13} - またはこれらの組合せ、最も好ましくは、 $CF_3(CF_2)_5$ - である。本発明に使用するのに好適な式 5 の例は、



(式中、

R^1 は、 H または $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、

R^2 は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキレンであり、

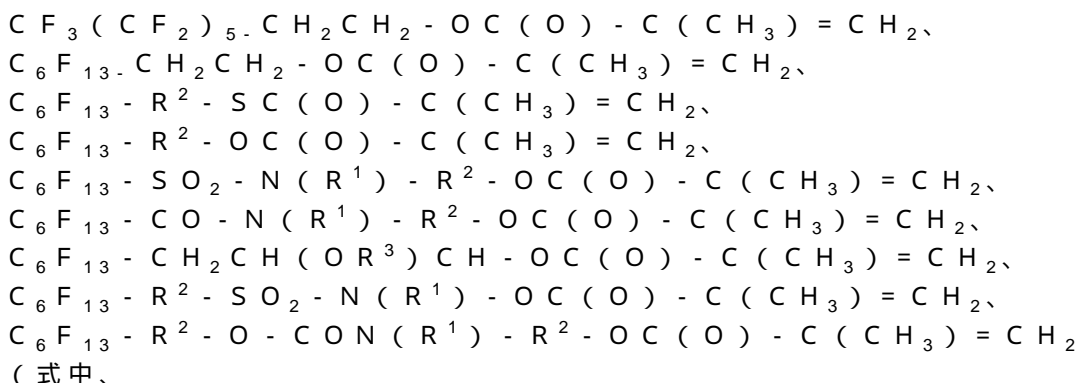
R^3 は、 H または $C_1 \sim C_4$ アシルである) である。

40

50

【 0 0 3 2 】

本発明に使用するのに好適な式 6 の例は、



10

(式中、

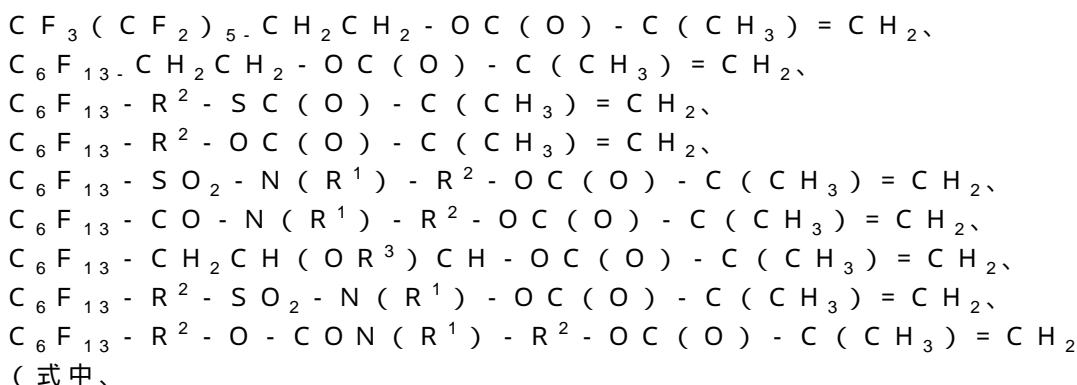
R¹は、HまたはC₁～C₄アルキルであり、

R²は、C₁～C₁₀アルキレンであり、

R³は、HまたはC₁～C₄アシルである) である。

【 0 0 3 3 】

本発明に使用するのに好適な式 8 の例は、



20

(式中、

R¹は、HまたはC₁～C₄アルキルであり、

R²は、C₁～C₁₀アルキレンであり、

R³は、HまたはC₁～C₄アシルである) である。

30

【 0 0 3 4 】

本発明の方法に使用するのに好適な式 7 のような非フッ素化 (メタ) アクリレートモノマーには、アルキル基が 8 ～ 40 個の炭素原子を含む直鎖もしくは分岐鎖であるかまたはこれらの組合せであるアルキル (メタ) アクリレートが包含される。このアルキル (メタ) アクリレートに好ましいアルキル基は、8 ～ 20 個の炭素原子を有するものである。アルキル (メタ) アクリレート (直鎖または分岐) としては、これらに限定されるものではないが、アルキル基がオクチル、2 - エチルヘキシル、デシル、イソデシル、ラウリル、セチル、またはステアリルであるアルキル (メタ) アクリレートが例示される。好ましい例は、2 - エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、およびステアリルアクリレートである。

40

【 0 0 3 5 】

本発明に使用するのに好適な式 7 のような他の非フッ素化 (メタ) アクリレートモノマーとしては、例えば、N - メチロール (メタ) アクリレート、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート、アルキルオキシ (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) アクリレート、ステアリルアクリレート、アミノアルキルメタクリレート塩酸塩、アクリルアミド、アルキルアクリルアミドが挙げられる。ここで、N - メチロールモノマーとしては、これらに限定されるものではないが、N - メチロールアクリルアミドおよび N - メチロールメタクリルアミドが例示される。ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートのアルキル鎖長は、炭素原子 2 ～ 4 個の範囲であり、2 - ヒドロキシエチルアクリレートおよび 2 - ヒドロキシエチルメタクリレートが例示される。アルキルオキシ (メタ) アクリレートも同じ

50

く、アルキル鎖長が炭素原子 2 ~ 4 個の範囲にあり、1 分子当たり 1 ~ 12 個のオキシアルキレン単位、好ましくは 1 分子当たり 4 ~ 10 個のオキシアルキレン単位、最も好ましくは 1 分子当たり 6 ~ 8 個のオキシアルキレン単位を含む。

【0036】

式 1 の共重合体の調製に使用するのに好適な他のさらなる任意選択的なモノマーとしては、酢酸ビニル、ステアリン酸ビニル、アルキルビニルスルホン、スチレン、ビニル安息香酸、アルキルビニルエーテル、無水マレイン酸、塩化ビニル、および他のオレフィンが挙げられる。

【0037】

本発明に使用される、式 1、2、3、または 4 のフッ素化（メタ）アクリレート共重合体は、1 種またはそれ以上の界面活性剤を含む有機溶媒または水中において、必要に応じた式 5、6、および / または 8 のフッ素化（メタ）アクリレートと、それぞれに関し上に列挙した他のモノマーとの混合物を、フリーラジカルで開始される重合に付することによって調製される。本発明で使用されるフッ素化共重合体は、上述のモノマーを 1 種または複数種の界面活性剤を含む有機溶媒または水中において攪拌装置および外部加熱冷却装置を備えた好適な反応器内で攪拌することによって作製される。ラジカル開始剤を添加した後、温度を約 20 ° から約 70 ° に昇温する。重合開始剤としては、2, 2' - アゾビス（2 - アミジノプロパン二塩酸塩または 2, 2' - アゾビス（イソブチルアミジン）二塩酸塩が例示される。これらの開始剤は本件特許出願人（Wilmington, DE）から「VAZO」の名称で市販されている。好適な重合調節剤または連鎖移動剤の例としては、ドデシルメルカプタンが挙げられる。本発明の方法において使用される式 1、2、3 または 4 の共重合体の調製に有用な好適な有機溶媒としては、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルイソブチルケトン、イソプロパノール、酢酸エチル、およびこれらの混合物が挙げられる。テトラヒドロフランが好ましい。反応は、窒素等の不活性ガス中で酸素を排除して実施される。ポリマーは、析出によって単離され、任意選択的に、例えば再結晶化させることによって精製される。溶媒を蒸発によって除去するかまたは希釈および基材に適用するために溶液をそのまま保持する。この反応の生成物は、式 1、2、3、または 4 のフッ素化（メタ）アクリレート共重合体である。

【0038】

結果として得られた式 1、2、3、または 4 のフッ素化（メタ）アクリレート共重合体は、次いで、水で希釈してもよいし、基材に最終的に適用するための溶媒として好適な単純なアルコールおよびケトンからなる群から選択される溶媒（以下、「適用溶媒」）中にさらに分散または溶解してもよい。別法として、界面活性剤を用いて従来の方法により作製される水性分散液は、溶媒を蒸発によって除去し、当業者に周知の乳化または均質化手順を用いることによって調製される。この種の無溶剤型エマルジョン（solvent-free emulsion）は、引火性および揮発性有機化合物（VOC）に関する問題が最小限に抑えられるので好ましい。基材に適用される最終生成物は、式 1、2、3、または 4 のフッ素化（メタ）アクリレート共重合体の分散液（水系の場合）または溶液（水以外の溶媒が使用される場合）である。

【0039】

本発明の改良方法においては、式 1、2、3、または 4 のフッ素化（メタ）アクリレート共重合体溶液または分散液を繊維性基材と接触させることによって、この繊維性基材に撥水性および撥アルコール性が付与される。好適な基材としては、以下に定義する繊維性基材、特に不織物基材が挙げられる。

【0040】

式 1、2、3、または 4 のフッ素化（メタ）アクリレート共重合体溶液または分散液は、任意の好適な方法によって基材に接触される。このような方法は当業者に周知であり、例えば、気泡、ニップ、パディング、キスロール、スプレー、含浸（dipping）、浸漬（immersion）、ブラシ、ローラー、スポンジ、マット（mat）、および類似の従来技法による適用が挙げられる。式 1、2、3、または 4 のフッ素化（メタ）ア

10

20

30

40

50

クリレート共重合体溶液または分散液は、そのまままたは他の任意選択的な織物仕上げ剤もしくは表面処理剤と組み合わせて基材に適用される。

【0041】

このような任意選択的なさらなる成分としては、さらなる表面効果を達成するための処理剤もしくは仕上げ剤またはこの種の薬剤もしくは仕上げ剤と一緒に慣用されている添加剤が挙げられる。このようなさらなる成分には、ノーアイロン性、イージーアイロン性、防縮性、防しわ性、パーマネントプレス性、調湿性、柔軟性、強度、スリップ防止性、帯電防止性、抗スナッグ性、抗ピル性、汚れ付着防止性、汚れ脱離性、撥アルコール性、アルコール脱離性、撥水性、撥アルコール性、防臭性、抗菌性、日光防御性、洗濯容易性、および類似の効果等の表面効果を付与する化合物または組成物が含まれる。この種の処理剤または仕上げ剤のうちの1種または複数種は、本発明の共重合体よりも前、後、または同時に基材に適用される。この種の任意選択的な成分は、典型的には、処理浴中に混合される。

10

【0042】

この種の処理剤または仕上げ剤と一緒に慣用されている、界面活性剤、pH調整剤、架橋剤、湿潤剤、ワックスエクステンダー(wax extender)、および当業者に周知の他の添加剤も存在してもよい。好適な界面活性剤としては、アニオン性、カチオン性、非イオン性、N-オキシド、および両性界面活性剤が挙げられる。この種の添加剤としては、例えば、加工助剤、起泡剤、潤滑剤、防汚剤(anti-stain)等が挙げられる。この種の添加剤は、典型的には、処理浴に混合される。

20

【0043】

本発明に使用される式1、2、3、または4のフッ素化(メタ)アクリレート共重合体溶液または分散液の適用比は、基材の多孔性に依存し、その量は、処理された基材に所望のフッ素含有量を与えるものである。処理された繊維性基材のフッ素含有量は、典型的には、重量で約100 μ g/g~約10,000 μ g/gである。好ましくは、フッ素含有量は、約1,000 μ g/g~約4,000 μ g/gである。

【0044】

潜在的なフッ素効率(fluorine efficiency)を高めるために、任意選択的に、非フッ素化エクステンダー組成物も適用組成物中に含有させる。この種のさらなる任意選択的なエクステンダーポリマー組成物としては、例えば、2004年9月7日に出願された同時係属中の米国仮特許出願第60/607,612号明細書(CH2996)および2005年7月6日に出願された米国特許出願第11/175680号明細書(CH3048)に開示されているものがある。

30

【0045】

さらに本発明は、本発明の方法を用いて式1、2、3、または4のフッ素化(メタ)アクリレート共重合体溶液または分散液で処理された基材を包含する。好適な基材としては、繊維性基材が挙げられる。繊維性基材としては、織布、編布、および不織布または他の繊維製品が挙げられる。特に、本発明の方法に使用される式1、2、3、または4のフッ素化(メタ)アクリレート共重合体溶液または分散液は、織布、編布、および不織布、特に、ポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィン繊維および低融点ポリマーブレンドから製造されたもの、これから製造された繊維、ならびにこれらの繊維を含む混用品に優れた撥水性および撥アルコール性を付与するのに好適である。本発明は、ポリプロピレン布帛またはポリエチレン布帛に特に好適であり、その中でも特にポリプロピレン不織布またはポリエチレン不織布に最も好適である。不織布の種類としては、スパンボンド、メルトブロー、およびいずれかの種類の不織物構造を含む積層体が挙げられる。不織物の種類は、「Encyclopedia of Textile Finishing」、Rouette、Hans-Karl、2001、Springer-Verlag、ISBN:3540654909に記載されている。この種の不織物は、典型的にはガラス転移温度が低く、したがって、加熱キュアステップを行う従来の処理方法を用いた場合は、加熱中に不織物が軟化してしまう。したがって、本発明の改良方法により、この欠点を伴

40

50

うことなく不織物に表面効果を付与することが可能になる。本発明の方法に使用される式 1、23、または4のフッ素化(メタ)アクリレート共重合体溶液または分散液は、それを用いて処理された基材に優れた撥水性および撥アルコール性を付与する。

【0046】

本発明に使用されるフッ素化(メタ)アクリレート共重合体組成物は、処理された基材を周囲温度で風乾またはキュアさせて優れた撥水性および撥アルコール性を付与するのに有用である。効果的な反撥性を得るのに高温は必要ではない。従来の市販の(メタ)アクリレートのフルオロアルキル基が8個未満の炭素原子を有する場合は撥アルコールおよび撥水性能に劣っているのが通常であるが、これに対し、本発明の方法に使用されるフッ素化(メタ)アクリレート共重合体により、より短い、例えば6個の炭素原子を有するフル

10

【0047】

試験方法

試験方法1

エマルジョンをパディングにて適用するパッド浴(含浸)工程を用いて、共重合体分散液で布帛を処理した。式1、2、3、または4のフッ素化(メタ)アクリレート共重合体を、布帛の目付量が76グラム/平方メートルであるKimberly-Clark(Roswell, GA)製のスパンボンド/メルトブロー/スパンボンドポリプロピレン(SMSP)不織布に適用した。適用後、布帛を風乾およびキュアさせた。以下に説明する試験方法2を用いて、布帛の撥水性および撥アルコール性に関する試験を実施した。

20

【0048】

試験方法2 - 撥水性/撥アルコール性

処理された基材の撥水/撥アルコール性を、INDA Standard Test for Water/Alcohol Repellency Test Method、IST80.6-92に従い測定した。この試験は、処理された基材の、水性液体による湿潤に対する耐性を測定するものである。様々な表面張力を有する水-アルコール混合物を基材に3滴載せ、表面が湿潤した程度を目視で判定する。

【0049】

撥水性試験液の組成を表1に示す。

【0050】

30

【表 2】

表 1. 撥水／撥アルコール性試験液

撥水性の評点	容量% イソプロピルアルコール	容量% 蒸留水
0	0	100
1	10	90
2	20	80
3	30	70
4	40	60
5	50	50
6	60	40
7	70	30
8	80	20
9	90	10
10	100	0

10

20

【0051】

処理された基材上に試験液 1 を 3 滴載せた。5 分後、液体の侵入も部分的な吸収（基材上により暗色の湿った斑点が見える）も認められない場合は、試験液 2 を用いて試験を繰り返した。液体の侵入（基材上により暗色の湿った斑点が見える）が観察されるまで、試験液 3 およびより番号の大きい試験液に順次進んで試験を繰り返した。基材に試験液が浸入しなかった最大の番号を試験結果とした。評点が高いほど反撥性が高いことを示す。

【実施例】

【0052】

30

特段の指定がない限り、実施例の項におけるすべての表のフッ素の測定値は、処理された布帛全体の重量に対するフッ素の重量比である。特段の指定がない限り、以下に使用する化学物質はいずれも Sigma - Aldrich (St. Louis, MO) から入手した試薬グレードのものとした。

【0053】

実施例 1

脱イオン水を 200 グラム、Mazer Chemicals, Inc. (Gurnee, Illinois) からの Mazer MAPEG 600MS ポリアルキレングリコールエステルを 4.0 グラム、本件特許出願人 (Wilmington, DE) からの AVITEX 界面活性剤を 6.0 グラム、本件特許出願人 (Wilmington, DE) より入手可能な $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CHCH}_2$ を 7.1 グラム、本件特許出願人 (Wilmington, DE) より入手可能な $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ を 7.1 グラム、NOF - America (White Plains, NY) より商品名 BLEMMEER 350 として入手可能なモノマーとしての平均 8 個のエトキシ基を有するポリ(エチレングリコール)メタクリレート(8EO-MA)を 1.0 グラム、Sigma - Aldrich (Milwaukee, WI) からのステアリルメタクリレート 7.1 グラム、Sigma - Aldrich (Milwaukee, WI) からのヒドロキシメチルアクリルアミドを 1.0 グラム、Sigma - Aldrich (Milwaukee, WI) からのヒドロキシエチルメタクリレート 0.50 グラム、Sigma - Aldrich (Milwaukee, WI) からのド

40

50

デシルメルカプタンを0.25グラム、Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI)からのヘキシレングリコールを10.0グラム、およびSigma-Aldrich (Milwaukee, WI)からのスルファミン酸を0.10グラムをプラスチックビーカー内で合一した。反応混合物を55に加熱し、均質な乳白色のエマルジョンが得られるまで、超音波処理装置で2分間の乳化を2回実施した。この溶液を、窒素置換装置(nitrogen blanket)、冷却器、オーバーヘッドスターラー、および温度プローブを備えた500mLのフラスコに装入し、窒素散気を開始し、170rpmで撹拌した。温度が約30未満に低下したらフラスコを窒素雰囲気に入れ、Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI)からの塩化ビニリデン(VDC)14.3グラムを脱イオン水10.0グラムと一緒に加えた。溶液を15分間撹拌した。15分後、脱イオン水10.0グラム中のVAZO-50開始剤0.50グラムを加えた。次いで、反応混合物を50で30分間加熱した。溶液を50で8時間加熱した。次いで、溶液を室温に冷却した後、ミルクフィルターを通過させる重力濾過により、頸部を有する小型の瓶に濾過することによって、固形分13.2重量%、フッ素3.2重量%の乳化共重合体を得た。

【0054】

試験方法1に従い、スパンボンド/メルトブロー/スパンボンドポリプロピレン布帛(SMS PP)をこの共重合体で処理した。パッド浴中に使用したフッ素化共重合体分散液の量は、布帛上のフッ素量が、1重量グラム当たりフッ素約1200マイクログラムに達するように計算した。パッド浴には、上述したように調製したフッ素化共重合体のエマルジョンに加えて、本件特許出願人(Wilmington, DE)からのブチルリン酸カリウムZELCYを0.15重量%およびSigma-Aldrich (Milwaukee, WI)からのn-ヘキサノールを0.6%を含有させた。上述したように調製されたフッ素化共重合体のエマルジョンをパディングにて適用して、浴の総ウエットピックアップが約140%になるようにした後、SMS PP不織布を風乾させるかまたはオーブンで布帛を140に到達させた後その温度を3分間維持することによって乾燥およびキュアさせるかのいずれかとした。処理およびキュア後の布帛を「静置」した。試験方法2を用いてSMS PP不織布の撥水性および撥アルコール性に関し試験を実施した。結果を表2に示す。

【0055】

【表3】

表2

実施例	周囲温度での 風乾/キュア	140°Cでの乾燥/キュア
1	8	9
未処理	2	2

【0056】

表2のデータから、本発明の方法によってSMS PP不織布を周囲温度で風乾することにより、高温乾燥を用いたものと実質的に同等の優れた撥水性および撥アルコール性が得られたことがわかる。

【0057】

実施例2~27および比較例A~P

実施例2~27および比較例A~Pのそれぞれに関し、実施例1の手順を用いて共重合体を調製した。表3には、使用したモノマーの共重合体中の重量百分率を列挙した。結果として得られた実施例2~27および比較例A~Pの共重合体を、それぞれ試験方法1を用いてスパンボンド/メルトブロー/スパンボンドポリプロピレン(SMS PP)不織

布に適用した。処理された布帛の撥水／撥アルコール性に関し、試験方法 2 に従って試験を実施した。結果を表 5 に示す。

【 0 0 5 8 】

比較例からは、式 1、2、3、または 4 の範囲外の共重合体組成物が得られ、周囲温度におけるキュアでは反撥性は得られなかった。比較例 A、F、J、K、L、M、および O の場合は、繰り返し単位 $[R_f - X - Y - C(O) - CH - CH_2]_k$ または $-[R_f - X - Y - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_a$ が存在しない。比較例 B、C、D、G、H、I、および P の場合は、 $[R_f - X - Y - C(O) - CH - CH_2]_k + [R_f - X - Y - C(O) - CT - CH_2]_a + [CCl_2 - CH_2]_b$ の合計が 70 重量%未満である。比較例 E の場合は、 R^1 が C_4H_9 であり、式 1、2、3、または 4 に必要とされるものよりも鎖長が短い。比較例 N の場合は、 R^1 が C_6H_{11} であり、式 1、2、3、または 4 に必要とされるものよりも鎖長が短い。

【 0 0 5 9 】

【表 4】

表 3 - 共重合に用いたモノマー

モノマー*	A	B	VDC	D	E	F	G	H	I
式	5	6	-	7	7	7	7	7	7
実施例									
2	19%	19%	39%	19%					4%
3	7%	18%	50%	21%					4%
4	38%	24%	30%					C ₁₂ 4%	4%
5	48%		24%	24%					4%
6	48%		24%		12%	12%			4%
7	24%	24%	24%	24%					4%
8	38%		38%	9%			10%		4%
9	38%		38%	19%					4%
10	48%		24%	12%			12%		4%

【 0 0 6 0 】

【表 5】

11	38%		48%		10%				4%
12	38%		38%		9%	10%			4%
13	44%		31%				22%		4%
14	58%		29%		10%				4%
15	48%		24%		24%				4%
16	19%		67%		10%				4%
17	13%	17%	40%					分岐 C ₁₃ 26%	4%
18	13%	17%	40%					C ₁₈ ~C ₂₄ ブレンド 26%	4%
19	32%		42%		22%				4%
20		48%	24%			24%			4%
21		48%	24%	12%	12%				4%
22	70%		10%	16%					4%
23	44%		31%			22%			4%
24	38%	24%	30%					分岐 C ₁₀ 4%	4%
25	32%	32%		8%	8%	8%	8%		4%
26	58%		19%	19%					4%
27	24%	26%	46%						4%
A		44%						C ₁₂ 52%	4%
B	48%			24%			24%		4%
C	64%						32%		4%
D	38%		29%		29%				4%
E	38%	24%	30%					C ₄ 4%	4%
F		64%				32%			4%
G	19%		48%		29%				4%
H	44%			52%					4%
I	44%				52%				4%
J		51%	24%				21%		4%
K		38%	38%				19%		4%
L		58%	19%	19%					4%
M		36%	36%				25%		4%
N	13%	17%	40%					環式 C ₆ 26%	4%
O		48%	24%				24%		4%
P	19%		29%		48%				4%

10

20

30

40

【表 6】

* モノマーA -	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CHCH}_2$
モノマーB -	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$
モノマーVDC -	塩化ビニリデン
モノマーD -	ステアリルメタクリレート
モノマーE -	ステアリルアクリレート
モノマーF -	2-エチルヘキシルアクリレート
モノマーG -	2-エチルヘキシルメタクリレート
モノマーH -	アルキルメタクリレート
モノマーI -	平均7個のエトキシレートを有するポリ(エチレングリコール)メタクリレート (7EOメタクリレート)を1.6%、ヒドロキシエチルメタクリレートを1.0%、ヒドロキシメチルアクリルアミドを1.0%、およびドデシルメルカプタンを0.4%の混合物

10

【0062】

比較例QおよびR

比較例Qおよび比較例Rの場合は、それぞれ、フルオロケミカルとして式 $\text{F}(\text{CF}_2)_a\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CHCH}_2$ (a は4~12の範囲で変化し、主として6、8、および10である)のパーフルオロアルキルエチルアクリレート混合物を用いたことを除いて、実施例1の手順を用いた。典型的な混合物は以下の通りである： $a=6$ が27%~37%、 $a=8$ が28%~32%、 $a=10$ が14%~20%、 $a=12$ が8%~13%、および $a=14$ が3%~6%(E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE)より入手可能)。したがって、比較例QおよびRの場合は、 R_f 基は、 C_6F_{13} 、 C_8F_{17} 、 $\text{C}_{10}\text{F}_{21}$ 、 $\text{C}_{12}\text{F}_{25}$ 、 $\text{C}_{14}\text{F}_{29}$ の混合物であり、これは、式1、2、3、または4の範囲外である。使用したモノマーの共重合体に対する重量百分率を表4に列挙する。結果として得られた共重合体をそれぞれ試験方法1を用いてスパンボンド/メルトブロー/スパンボンドポリプロピレンSMS P P不織布に適用した。処理された布帛の撥水/撥アルコール性に関し、試験方法2に従い試験を実施した。結果を表5に示す。

20

30

【0063】

【表 7】

表 4 - 共重合に用いたモノマー

実施例番号	$\text{F}(\text{CF}_2)_a\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CHCH}_2$	ステアリル メタクリレート	塩化 ビニリデン	I*
比較Q	19%	29%	48%	4%
比較R	59%	18%	18%	4%

40

* モノマーIは、平均7個のエトキシレートを有するポリ(エチレングリコール)メタクリレート(7EOメタクリレート)を1.6%、ヒドロキシエチルメタクリレートを1.0%、ヒドロキシメチルアクリルアミドを1.0%、およびドデシルメルカプタンを0.4%の混合物とした

【0064】

【表 8】

表 5 - 撥水／撥アルコール性

実施例	反撥性	実施例	反撥性	実施例	反撥性
2	8	17	6	比較 E	2
3	8	18	5	比較 F	2
4	8	19	5	比較 G	2
5	8	20	5	比較 H	2
6	8	21	5	比較 I	1
7	8	22	5	比較 J	1
8	8	23	5	比較 K	1
9	7	24	4	比較 L	1
10	7	25	4	比較 M	1
11	7	26	4	比較 N	1
12	7	27	3.5	比較 O	1
13	6	比較 A	3	比較 P	0
14	6	比較 B	3	比較 Q	1
15	6	比較 C	3	比較 R	1
16	6	比較 D	2	未処理	2

【 0 0 6 5 】

表 5 において、式 1 の代表的なものが実施例 1 ～ 1 9、2 2 ～ 2 4、および 2 6 ～ 2 7 である。式 2 の代表的なものが実施例 2 0 である。式 3 の代表的なものが実施例 2 1 である。式 4 の代表的なものが実施例 2 5 である。表 5 のデータは、実施例 1 ～ 2 3 によって非常に高い反撥性が得られ、実施例 2 4 ～ 2 7 によって中程度の反撥性が得られたことを示している。比較例は許容できない低い反撥性を示すかまたは全く反撥性を示さなかった。

10

20

30

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2007/020530

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. D06M15/233 D06M15/248 D06M15/263 D06M15/277 D06M15/333

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
D06M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 525 423 A (LYNN MICHAEL M [US] ET AL) 25 June 1985 (1985-06-25) column 2, line 22 - column 7, line 45	1-10
A	DATABASE WPI Week 200608 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2006-079668 XP002475540 & WO 2006/001322 A (DAIKIN IND LTD) 5 January 2006 (2006-01-05) abstract	1-10
A	US 5 350 795 A (SMITH RICHARD S [US] ET AL) 27 September 1994 (1994-09-27) column 3, line 44 - column 8, line 28	1-10
A	EP 1 201 815 A (ASAHI GLASS CO LTD [JP]) 2 May 2002 (2002-05-02) paragraphs [0009] - [0032]; examples	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document 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.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 April 2008

Date of mailing of the international search report

17/04/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Koegler-Hoffmann, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2007/020530

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4525423	A	25-06-1985	CA 1221191 A1 JP 59098113 A	28-04-1987 06-06-1984
WO 2006001322	A	05-01-2006	CA 2571416 A1 CN 1973000 A EP 1767583 A1 US 2008045108 A1	05-01-2006 30-05-2007 28-03-2007 21-02-2008
US 5350795	A	27-09-1994	NONE	
EP 1201815	A	02-05-2002	CA 2360480 A1 DE 60119060 T2 US 2002107327 A1	30-04-2002 07-12-2006 08-08-2002

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ピーター マイケル マーフィー

アメリカ合衆国 19317 ペンシルベニア州 チャッツ フォード モントバード ドライブ
16

(72)発明者 リチャード エイチ・ゴールドバウム

アメリカ合衆国 19810 デラウェア州 ウィルミントン ウィンディーバッシュ ロード
1621

(72)発明者 アンドリュー ジョセフ マッコール

アメリカ合衆国 08053 ニュージャージー州 マールトン タラ テラス 134

(72)発明者 キャロライン スー ヤツコ

アメリカ合衆国 21921 メリーランド州 エルクトン チェスナット ドライブ 260

Fターム(参考) 4L033 AB04 AC01 AC02 AC03 AC06 AC10 CA22 CA25