

(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2005-504696
(P2005-504696A)

(43) 公表日 平成17年2月17日(2005.2.17)

(51) Int.Cl.⁷

C04B 7/02

F 1

C04B 7/02

テーマコード(参考)

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 42 頁)

(21) 出願番号	特願2003-500005 (P2003-500005)	(71) 出願人	599056437 スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー アメリカ合衆国、ミネソタ 55144-1000, セント ポール, スリーエムセンター
(86) (22) 出願日	平成14年5月16日 (2002.5.16)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(85) 翻訳文提出日	平成15年11月28日 (2003.11.28)	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敏
(86) 國際出願番号	PCT/US2002/015922	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(87) 國際公開番号	WO2002/096822	(74) 代理人	100111903 弁理士 永坂 友康
(87) 國際公開日	平成14年12月5日 (2002.12.5)		
(31) 優先権主張番号	01202026.9		
(32) 優先日	平成13年5月29日 (2001.5.29)		
(33) 優先権主張国	歐州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】フルオロケミカル化合物を含有するグラウト粉末

(57) 【要約】

本発明は、グラウトを製造するために水と混合されるグラウト粉末に関する。本発明のグラウト粉末はセメント粉末を含み、グラウト粉末がフルオロケミカル化合物と混合されていることを特徴とする。さらに本発明は、セメント粉末を含むグラウト粉末をフルオロケミカル化合物と混合する工程を含む、グラウトを製造するために水と混合されるグラウト粉末の調製方法に関する。さらに、本発明は、グラウト粉末の別の製造方法に関し、この方法は、グラウト粉末の少なくとも1つの成分をフルオロケミカル化合物で処理する工程を含む。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

水との混合によりグラウトを製造するためのグラウト粉末であって、前記グラウト粉末はセメント粉末を含み、前記グラウト粉末がフルオロケミカル化合物と混合されていることを特徴とするグラウト粉末。

【請求項 2】

前記グラウト粉末の少なくとも 1 つの成分の表面が、前記フルオロケミカル化合物で処理されている、請求項 1 に記載のグラウト粉末。

【請求項 3】

前記セメント粉末が前記フルオロケミカル化合物で表面処理される、請求項 2 に記載のグラウト粉末。 10

【請求項 4】

前記グラウト粉末が、前記フルオロケミカル化合物で任意に表面処理される石英粒子をさらに含む、請求項 3 に記載のグラウト粉末。

【請求項 5】

前記フルオロケミカル化合物で任意に表面処理されるガラスバブルをさらに含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のグラウト粉末。

【請求項 6】

前記グラウト粉末が、グラウト粉末の全重量に対し 0 . 0 5 重量 % ~ 5 重量 % の量の前記フルオロケミカル化合物を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のグラウト粉末。 20

【請求項 7】

前記フルオロケミカル化合物が、前記グラウト粉末の 1 つ以上の成分の表面と反応可能な官能基を有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のグラウト粉末。

【請求項 8】

前記官能基が酸基またはシラン基である、請求項 7 に記載のグラウト粉末。

【請求項 9】

前記フルオロケミカル化合物が式 :

$$(R_f)_n Si Y_{4-n}$$

(式中、 R_f はフッ素化有機基を表し、 Y はアルキル基、アリール基、または加水分解性基を表し、各 Y 基は同種または異種であり、少なくとも 1 つの Y 基は加水分解性基であり、 n は 1 または 2 である) に該当する、請求項 8 に記載のグラウト粉末。 30

【請求項 10】

R_f が式 :

$$R_f^a - X -$$

(式中、 X は有機結合基または化学結合を表し、 R_f^a は少なくとも 3 個の炭素原子を有する過フッ素化脂肪族基、過フッ素化または部分的にフッ素化されたポリエーテル、または式 $M^f_s M^h_t$ (式中、 M^f はフッ素化モノマーから誘導される単位を表し、 M^h は非フッ素化モノマーから誘導される単位を表し、 s は 1 ~ 4 0 の値を表し、 t は 0 ~ 4 0 の値を表し、 s と t の和は少なくとも 2 である) のフッ素化オリゴマーを表す) に該当する、請求項 9 に記載のグラウト粉末。 40

【請求項 11】

前記フルオロケミカル化合物が式 :

$$(Y)_3 Si - X^f - Si (Y)_3$$

(式中、 Y はアルキル基、または加水分解性基を表し、各 Y 基は同種または異種であり、少なくとも 1 つの Y 基は加水分解性基であり、 X^f はフッ素化または過フッ素化された有機の 2 価の基を表す) に該当する、請求項 8 に記載のグラウト粉末。

【請求項 12】

X^f が、有機基を含有する 2 価のフッ素化または過フッ素化ポリエーテルを表すか、あるいは X^f は式 :

$$- L^1 - Q^f - L^2 -$$

(式中、 L^1 および L^2 はそれぞれ独立して、有機の2価の結合基または化学結合を表し、 Q^f は少なくとも3個の炭素原子の過フッ素化脂肪族基を表す)に該当する、請求項11に記載のグラウト粉末。

【請求項13】

セメント粉末を含むグラウト粉末をフルオロケミカル化合物と混合する工程を含む、水との混合によりグラウトを製造するためのグラウト粉末の調製方法。

【請求項14】

水との混合によりグラウトを製造するためのグラウト粉末の調製方法であって、前記グラウト粉末がセメント粉末を含み、前記方法が、前記グラウト粉末の少なくとも1つの成分をフルオロケミカル化合物で処理する工程を含む方法。 10

【請求項15】

フルオロケミカル化合物をさらに含むことを特徴とする、グラウト粉末と水の混合物を含むグラウト。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水と混合することによってグラウトを製造するためのグラウト粉末に関する。特に、本発明は、フルオロケミカル化合物と混合されたグラウト粉末に関する。

【背景技術】

【0002】

よく知られているように、壁または床に固定されるタイルの間の空間にはグラウトが充填されることが多く、このグラウトは、グラウト粉末と水を混ぜ合わせることによって製造される。セメント粉末が存在するため、グラウトは乾燥すると硬化し、効果的に付着して、タイルの間の空間をふさぐ。防汚性を向上させるために、一般にタイル表面に撥水性と撥油性も付与するフルオロケミカル組成物でタイルが表面処理されている場合がある。このようなことは、例えば浴室のタイルが特に対象となる。たとえば、米国特許第5,608,003号、第5,442,011号、第5,550,184号、および第5,274,159号などに示されるように、タイル表面などを処理してこれらを撥油性および撥水性にするためにフルオロケミカルシランを使用することが開示されている。 20

【0003】

しかし、これによってタイル面が水、油、および汚れをはじくようになるが、タイルの間のグラウト空間は、未処理のままであれば、なお汚れが付着することがあり、そのためタイルの処理による恩恵がある程度失われる。したがって、グラウトにも撥性を付与するために、タイルの間のグラウト表面をフルオロケミカル化合物で処理することもすでに提案されている。たとえば、英国特許第2,218,097号および米国特許第5,209,775号は、タイル、ならびに硬化したセメント材料またはグラウトのフルオロケミカルシラン化合物による処理を開示している。 30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

これらのグラウト表面処理は効果的であるが、処理の耐久性に関してはさらなる向上が望まれている。また、タイルの間の空間を充填しているグラウトの処理を実施することは、非常に大きな労働力が必要であり、そのためコストがかかる。 40

【0005】

したがって、費用対効果のある方法で撥油性および/または撥水性ならびに防汚性がグラウトに付与され、好ましくは耐久性が向上することが望ましい。

【課題を解決するための手段】

【0006】

グラウト粉末(この粉末と水を混合することによって通常はグラウトが生じる)とフルオロケミカル化合物を混合することによって、費用対効果があり簡単な方法で、耐久性的に 50

撥油性、撥水性および／または防汚性を有するグラウトを得ることを発見した。特に、たとえばタイルの間の空間を埋めるためにタイルの間に使用した後で、グラウトの別の余分な処理は不要である。さらに、この処理の耐久性は、グラウト表面に同じフルオロケミカル化合物で処理した場合よりも向上する。フルオロケミカル化合物は多量のグラウト粉末と混合され、そのためグラウトをフルオロケミカル化合物で局所的に処理した場合と比較すると表面における有効量はより少なくなると予想されるが、驚くべきことに、フルオロケミカル化合物は少量しか必要とせず、それによりタイル間のグラウトの付着性に悪影響を及ぼさない。

【0007】

したがって、第1の態様では、本発明は、水と混合してグラウトを製造するためのグラウト粉末に関し、前記グラウト粉末はセメント粉末を含み、前記グラウト粉末がフルオロケミカル化合物と混合されていることを特徴とする。10

【0008】

さらに、本発明は、セメント粉末を含むグラウト粉末をフルオロケミカル化合物と混合する工程を含む、水と混合してグラウトを製造するためのグラウト粉末の調製方法に関する。

【0009】

さらに、本発明は、グラウト粉末を製造する別 の方法に関し、その方法は、前記グラウト粉末の少なくとも1つの成分をフルオロケミカル化合物で処理する工程を含む。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明で使用されるフルオロケミカル化合物は、一般に、1価または2価などの多価であってよい1つ以上のフッ素化基を有する化合物である。このフルオロケミカル化合物は、ポリマー、オリゴマー、または単純なフッ素化有機化合物であってよい。フッ素化基の例としては、特に、安定で、不活性であり、好ましくは飽和しており非極性のフルオロ脂肪族基、ならびにフッ素化ポリエーテル基が挙げられる。フルオロ脂肪族基は、直鎖状、分枝状、または環状、あるいはそれらの組み合わせであってよく、酸素、2価または6価の硫黄、あるいは窒素などの1つ以上のヘテロ原子を含んでよい。フッ素化基は好ましくは完全にフッ素化されるが、炭素原子2つごとにいずれかの原子が1個以下で存在するのであれば置換基としての水素原子または塩素原子が存在してもよい。好適なフッ素化基は、一般に少なくとも3個から18個までの炭素原子を有し、好ましくは3～14個の炭素原子、特に4～10個の炭素原子を有し、そして好ましくは約40重量%～約80重量%のフッ素を含み、より好ましくは約50重量%～約79重量%のフッ素を含む。フッ素化基の末端部分は、通常は過フッ素化部分であり、好ましくは少なくとも7個のフッ素原子を含み、たとえば $C F_3 C F_2 C F_2 -$ 、 $(C F_3)_2 C F -$ 、 $F_5 S C F_2 -$ である。好ましいフッ素化基は、完全または実質的にフッ素化されており、たとえば式 $C_n F_{2n+1} -$ （式中、nは3～18であり、特に4～10である）の過フッ素化脂肪族基が挙げられる。30

【0011】

有用なフルオロケミカル化合物の例としては、たとえば、フッ素化基を含有するウレタン類、尿素類、エステル類、アミン類（およびそれらの塩）、アミド類、酸類（およびそれらの塩）、カルボジイミド、グアニジン類、アロファネート類、ビウレット類、オキサゾリジノン類、および1つ以上のフッ素化基を含有する他の物質、ならびにそれらの混合物およびブレンドが挙げられる。このような物質は当業者には公知であり、たとえばカーケ・オスマー工業化学百科事典第3版第24巻（Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Ed., Vol. 24）の448～451ページを参照することができ、既製の配合物として多くの種類が市販されている。有用なフルオロケミカル化合物は、フルオロケミカルアクリレートおよび／またはメタクリレートモノマーと共に重合性非フッ素化モノマーとのポリマーなどの複数のフッ素化基を含有するポリマーであってよい。このような化合物としては、たとえば米国特許第3,330,812号、第3,341,497号、第3,318,852号、40

第4,013,627号、およびPCT出願WO 9916809号に記載の化合物が挙げられる。本発明に有用なフルオロケミカル化合物のさらなる例としては、活性水素を含有するフッ素化有機化合物、たとえばペルフルオロ脂肪族有機化合物をジイソシアネートと反応させてフッ素化基を有するポリウレタンを生成することによって得られる化合物が挙げられる。このような反応生成物は、たとえば米国特許第3,398,182号に記載されている。別の種類のフルオロケミカル化合物は、フッ素化基含有N-メチロール縮合生成物である。これらの化合物は米国特許第4,477,498号に記載されている。さらに別の例としては、たとえば、好適な触媒の存在下でペルフルオロ脂肪族スルホニアミドアルカノールをポリイソシアネートと反応させることによって得られるフッ素化基含有ポリカルボジイミドが挙げられる。フルオロケミカル化合物のさらに別の例としては、米国特許第4,681,790号などに記載されるようなフッ素化カルボキシレート、または米国特許第3,094,547号などに記載されるようなフッ素化ホスフェートが挙げられる。

【0012】

グラウト粉末と混合するためのフルオロケミカル化合物としては、グラウト粉末の1種類以上の成分と反応することができる1つ以上の基を有する化合物、およびこのような反応性基を含有しない化合物が挙げられる。好ましくは、フルオロケミカル化合物は、グラウト粉末の1つ以上の成分と反応可能な少なくとも1つの基を有する。このような反応が可能な特に好適な基は、1つ以上の加水分解性基を有するシリル基である。

【0013】

グラウト粉末またはその成分の1つと反応することができるフルオロケミカル化合物の例としては、式I:



(式中、 R_f は上記のようなフッ素化有機基を表し、 n は1または2であり、 Y はアルキル基、アリール基、または加水分解性基を表す)で表すことができる化合物が挙げられる。各 Y は同じであっても異なっていてもよく、少なくとも1つの Y 基は加水分解性基である。 Y はたとえば、直鎖状または分枝状であってよく1つ以上の脂肪族環状炭化水素構造を有してよい $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール基(ハロゲンおよび $C_1 \sim C_4$ アルキル基から選択される1つ以上の置換基で任意に置換される)、または $C_7 \sim C_{20}$ アラルキル基であってよい。

【0014】

好適な加水分解性基としては、フルオロケミカルシラン化合物が縮合反応を引き起こしうるような、グラウト粉末またはその成分の1つとの混合における適切な条件下、たとえば、水性、酸性、または塩基性条件下で概して加水分解可能である加水分解性基が挙げられる。好ましくは、加水分解によって加水分解性基は、縮合反応を進行しうるシラノール基などの基を生成する。

【0015】

加水分解性基の例としては、塩素、臭素、ヨウ素、またはフッ素などのハロゲン化物基、アルコキシ基-OR' (式中の R' は、好ましくは1~6個の炭素原子を含有し、より好ましくは1~4個の炭素原子を含有し、1つ以上のハロゲン原子で任意に置換されてよい低級アルキル基を表す)、アシル基、アシルオキシ基-O(CO)-R'' (式中の R'' は、好ましくは1~6個の炭素原子を含有し、より好ましくは1~4個の炭素原子を含有し、1つ以上のハロゲン原子で任意に置換されてよい低級アルキル基を表す)、アリールオキシ基-OR''' (式中の R''' は、好ましくは6~12個の炭素原子を含有し、より好ましくは6~10個の炭素原子を含有し、ハロゲンと、1つ以上のハロゲン原子で任意に置換されてよい $C_1 \sim C_4$ アルキル基とから独立して選択される1つ以上の置換基で任意に置換されてよいアリール部分を表す)が挙げられる。上記式において、 R' 、 R'' 、および R''' は分枝構造を含んでよい。

【0016】

好適な加水分解性基としては、米国特許第5,274,159号に開示されるような式

10

20

30

40

50

- O - A - R³

(式中、Aは式

- (C H R⁴ - C H₂ O -)_q -

(式中、qは1~40、好ましくは2~10の値を有する数であり、R⁴は水素またはメチルであり、少なくとも70%のR⁴は水素である)を有する2価の基であり、R³は独立して水素、または1~4個の炭素原子を有する低級アルキル基である)のポリオキシアルキレン基も挙げられる。加水分解性基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、およびプロポキシ基、塩素、ならびにアセトキシ基が挙げられる。特に好ましい加水分解性基としては、メトキシ基およびエトキシ基などのC₁~C₄アルコキシ基が挙げられる。

【0017】

特に好ましい実施態様では、式I中のR_fは、式II:

R^a_f - X -

(式中、Xは有機結合基または化学結合を表す)に該当する。2価の結合基Xは、飽和でも不飽和でもよい直鎖状、分枝状、または環状の構造を含みうる。基Xは、一般にはフッ素化されておらず、1個以上のヘテロ原子(たとえば、酸素、窒素、または硫黄)または官能基(たとえば、カルボニル、アミド、ウレタニレン、またはスルホンアミド)を含みうる。好ましくは、2価の結合基Xは炭化水素基であり、好ましくは任意にヘテロ原子または官能基を含有する直鎖状炭化水素基であり、より好ましくは少なくとも1個の官能基を含有する。X基の例としては、-C(O)NH(CH₂)₃-、-CH₂O(CH₂)₃-、-CH₂OC(O)N(R)(CH₂)₃- (式中、RはHまたは低級アルキル基である)、および-(C_nH_{2n})- (式中、nは約2~約6である)が挙げられる。好ましい結合基Xは-C(O)NH(CH₂)₃- および-OOC(O)NH(CH₂)₃-である。

【0018】

一実施態様では、R^a_fは少なくとも3個の炭素原子を有する過フッ素化脂肪族基を表す。さらに別の実施態様では、R^a_fは、-(C_nF_{2n})-、-(C_nF_{2n}O)-、-(CF(Z))-、-(CF(Z)O)-、-(CF(Z)C_nF_{2n}O)-、-(C_nF_{2n}CF(Z)O)-、-(CF₂CF(Z)O)-、およびそれらの組み合わせからなる群より選択される過フッ素化繰り返し単位を含む部分的または完全にフッ素化された(すなわち、すべてのC-H結合がC-F結合で置き換えられた)ポリエーテル基を表す。これらの繰り返し単位において、Zは、ペルフルオロアルキル基、酸素で置換されたペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアルコキシ基、または酸素で置換されたペルフルオロアルコキシ基であり、これらすべては、直鎖状、分枝状、または環状であってよく、好ましくは約1~約9個の炭素原子と0~約4個の酸素原子を有する。末端基は、(C_nF_{2n+1})-、(C_nF_{2n+1}O)-または(X'C_nF_{2n}O)-であってよく、式中のX'はH、C1、またはBrなどである。好ましくは、これらの末端基は過フッ素化される。これらの繰り返し単位または末端基において、nは1以上であり、好ましくは1~4である。ペルフルオロポリエーテル基の特に好ましいほぼ平均的な構造としては、C₃F₇O(CF(CF₃)CF₂O)_pCF(CF₃)-およびCF₃O(C₂F₄O)_pCF₂-が挙げられ、式中のpの平均値は1~約50である。これらの繰り返し単位から構成されるポリフルオロポリエーテルの例は米国特許第5,306,758号(ペレリット(Pellet))に開示されている。

【0019】

さらに別の実施態様では、R^a_fは式M'_sM^h_t(式中、M'はフッ素化モノマーから誘導される単位を表し、M^hは非フッ素化モノマーから誘導される単位を表し、sは1~40の値を表し、tは0~40の値を表し、sとtの和は少なくとも2である)のフッ素化オリゴマーを表す。

【0020】

単位M'は式:

R_f^b - Q - E¹ I V

に該当するフルオロケミカルモノマーから一般に誘導され、式中、R_f^bは少なくとも3個

10

20

30

40

50

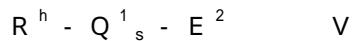
の炭素原子を含有するフルオロ脂肪族基、またはフッ素化ポリエーテル基を表す。Qは有機の2価結合基を表し、E¹はフリーラジカル重合性基を表す。

【0021】

上記のフルオロケミカルモノマーR_f^b-Q-E¹およびその調製方法は公知であり、たとえば米国特許第2,803,615号に開示されている。このような化合物の例としては、フッ素化スルホンアミド基を含有するフルオロケミカルアクリレート、メタクリレート、ビニルエーテル、およびアリル化合物、フルオロケミカルテロマーアルコールから誘導されるアクリレートまたはメタクリレート、フルオロケミカルカルボン酸から誘導されるアクリレートまたはメタクリレート、ならびにEP-A-526 976号に開示されるようなペルフルオロアルキルアクリレートまたはメタクリレートの一般的な種類が挙げられる。フッ素化ポリエーテルアクリレートまたはメタクリレートは米国特許第4,085,137号に開示されている。10

【0022】

単位M^hは一般に非フッ素化モノマーから誘導され、好ましくは重合性基および炭化水素部分からなるモノマーから誘導される。炭化水素基を含有するモノマーは公知であり、その多くは市販されている。有用な炭化水素含有モノマーとしては、式：



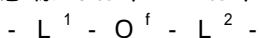
(式中、R^hは炭化水素基を表し、Q¹は2価の結合基であり、sは0または1であり、E²はフリーラジカル重合性基である)によるモノマーが挙げられる。結合基Q¹の例としては、オキシ、カルボニル、カルボニルオキシ、カルボンアミド、スルホンアミド、オキシアルキレン、およびポリ(オキシアルキレン)が挙げられる。単位M^hが誘導されうる非フッ素化モノマーとしては、フリーラジカル重合が可能なエチレン系化合物の一般的な種類が挙げられる。20

【0023】

2価のフッ素化有機基を有するフルオロケミカル化合物としては、たとえば式：



(式中、Yはアルキル基、または上記の加水分解性基を表し、X^fはフッ素化または過フッ素化された有機の2価の基を表す)に該当する化合物が挙げられる。特に好ましい実施態様では、X^fは、式：



(式中、L¹およびL²はそれぞれ独立して、有機の2価の結合基または化学結合を表し、Q^fは少なくとも3個の炭素原子の過フッ素化脂肪族基を表す)に該当する。Q^fの例としては、直鎖状、分枝状、および/または環状の構造を含むことができ、飽和されても不飽和であってもよく、1個以上の酸素原子で置換されてよい2価のポリフルオロポリエーテルが挙げられる。好ましくはQ^fは過フッ素化基(すなわち、すべてのC-H結合がC-F結合で置き換えられる)である。より好ましくはこの基は、-(C_nF_{2n})-、-(C_nF_{2n}O)-、-(CF(Z))-、-(CF(Z)O)-、-(CF(Z)C_nF_{2n}O)-、-(C_nF_{2n}CF(Z)O)-、-(CF₂CF(Z)O)-、およびそれらの組み合わせからなる群より選択される過フッ素化繰り返し単位を含み、ここでこれらの繰り返し単位は一般に不規則配列、ブロック配列、または交互配列となりうる。30

【0024】

これらの繰り返し単位において、Zは、ペルフルオロアルキル基、酸素で置換されたペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアルコキシ基、または酸素で置換されたペルフルオロアルコキシ基であり、これらすべては、直鎖状、分枝状、または環状であってよく、好ましくは約1～約9個の炭素原子と0～約4個の酸素原子を有する。これらの繰り返し単位で構成されるポリマー部分を含有するポリフルオロポリエーテルの例は米国特許第5,306,758号(ペレリット(Pelletite))に開示されている。40

【0025】

2価のペルフルオロポリエーテル基の好ましいほぼ平均的な構造としては、-CF₂O(CF₂O)_m(C₂F₄O)_pCF₂- (式中、mの平均値は0～約50であり、pの平均値は50

0～約50であり、但し m と p の両方が同時に0となることはない)、-CF(CF₃)O(CF(CF₃)CF₂O)_pCF(CF₃)-、-CF₂O(C₂F₄O)_pCF₂-、および-(CF₂)₃O(C₄F₈O)_p(CF₂)₃- (式中 p の平均値は3～約50である)が挙げられる。 m および p で特徴づけられる繰り返し単位は一般に不規則配列、ブロック配列、または交互配列となりうる。これらの中で特に好ましいほぼ平均的な構造は、-CF₂O(CF₂O)_m(C₂F₄O)_pCF₂-、-CF₂O(C₂F₄O)_pCF₂-、および-CF(CF₃)O(CF(CF₃)CF₂O)_pCF(CF₃)-である。

【0026】

合成される場合、これらの構造は、複数のポリマー単位が混合されて含まれることが多い。そのほぼ平均的な構造は、複数の構造をほぼ平均したものとなる。2価の結合基L¹およびL²は同種の場合も異種の場合もあり、飽和または不飽和となりうる直鎖状、分枝状、または環状の構造を含むことができ、好ましくは1～15個の原子を含有する。基L¹およびL²は、1個以上のヘテロ原子(たとえば、酸素、窒素、または硫黄)および/または1個以上の官能基(たとえば、カルボニル、アミド、ウレタニレン、またはスルホニアミド)を含みうる。これらの基は1個以上のハロゲン原子(好ましくはフッ素原子)で置換されてもよいが、これによって化合物が不安定となる場合もあるので、このことはあまり望ましくはない。好ましくは2価の基結合基L¹およびL²は、加水分解に対して実質的に安定である。

【0027】

例えば、L¹およびL²は、通常1～15個の炭素原子を有する飽和または不飽和の炭化水素基であってよい。好ましくは、L¹およびL²は、直鎖状炭化水素基であり、好ましくは1～10個の炭素原子を含有し、任意に1～4個のヘテロ原子および/または1～4個の官能基を含有し、より好ましくは少なくとも1個の官能基を含有する。

【0028】

L¹基およびL²基の例としては、-C(O)NH(CH₂)₃-、-CH₂O(CH₂)₃-、-OC(O)NH(CH₂)₃-、および-CH₂OC(O)N(R)(CH₂)₃- (式中、RはHまたは低級アルキル基(好ましくは1～4個の炭素原子を含有し、たとえばメチル、エチル、n-プロピルおよびイソ-プロピル、ならびにn-ブチルおよびイソブチルである)である)、ならびに-(C_nH_{2n})- (式中、nは約2～約6である)が挙げられる。好ましい結合基L¹およびL²は、

-C(O)NH(CH₂)₃-および-OC(O)NH(CH₂)₃-である。

【0029】

グラウト粉末に使用すると好適なフルオロケミカル化合物は、分子量(数平均)が通常少なくとも約400であり、好ましくは少なくとも約500である。好ましくは、分子量は約10000以下である。

【0030】

本発明のフルオロケミカル化合物は、1種類以上の有機溶媒中の溶液または分散液として使用してよい。好適な有機溶媒、または溶剤の混合物は、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどの脂肪族アルコール(好ましくは1～6個の炭素原子を含有する)、アセトンまたはメチルエチルケトンなどのケトン、酢酸エチル、ギ酸メチルなどエステル、ジエチルエーテルなどのエーテル、およびヘプタンなどのアルカンから選択することができる。溶媒の混合物を使用してもよい。特に好ましい溶媒としては、エタノールおよびアセトンが挙げられる。

【0031】

フルオロケミカル化合物の溶解性を向上させるために、フッ素化溶媒を有機溶媒と併用してもよい。フッ素化溶媒の例としては、3Mより入手可能なペルフルオロヘキサンまたはペルフルオロオクタンなどのフッ素化炭化水素、ソルベイ(Solvay)より入手可能なペンタフルオロブタン、またはデュポン(DuPont)より入手可能なCF₃CFHCF₂CF₃などの部分フッ素化炭化水素、3Mより入手可能なメチルペルフルオロ

10

20

30

40

50

ブチルエーテルまたはエチルペルフルオロブチルエーテルなどのハイドロフルオロエーテルが挙げられる。これらの材料と有機溶媒の種々の混合物を使用することができる。

【0032】

本発明のフルオロケミカル組成物は、さらに添加剤を含んでもよい。たとえば、フルオロケミカル化合物がフルオロケミカルシランである場合、フルオロケミカルシランとグラウト粉末の1つ以上の成分の表面との反応を促進するために組成物は水を含む場合が多いが、粉末または空気中の水分でも十分となりうる。好ましくは、水の量は0.1～20重量%の間である。より好ましくは1～10重量%の間である。水以外に、フルオロケミカルシラン含有組成物は、有機または無機の酸または塩基も含んでよい。有機酸としては、酢酸、クエン酸、ギ酸など、ならびにデュポン(DuPont)より市販される $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{COOH}$ 、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ 、または $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{10-30}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ などのフッ素化有機酸が挙げられる。無機酸の例としては硫酸、塩酸などが挙げられる。有用な塩基の例としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、およびトリエチルアミンが挙げられる。酸または塩基は一般に組成物に約0.01～10重量%の量で混入され、より好ましくは0.05～5重量%の量で混入される。10

【0033】

グラウトを製造するために水と混合されるグラウト粉末は、通常、約30重量%～50重量%の量のポルトランドセメントなどのセメントと、50重量%～70重量%の量の石英とを含む。ガラスバブル、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、およびアクリル樹脂などの他の添加剤を加えてもよい。添加剤は通常約0～10重量%の量で使用され、好ましくは0～5重量%の量で使用される。20

【0034】

グラウトを製造するために水と混合されるグラウト粉末は、フルオロケミカル化合物をグラウト粉末と混合するか、あるいはフルオロケミカル化合物をグラウト成分の1つ以上の成分と混合した後にこれらの成分をグラウト粉末の他の成分と混合するかによって、フルオロケミカル化合物で処理したりこれと混合したりすることができる。一般に、これによって得られるグラウト粉末は、グラウト粉末全体にフルオロケミカル化合物が分散している。30

【0035】

したがって、グラウト粉末を製造するための一実施態様によると、任意に水と酸または塩基とを含有してよい溶媒に溶解または分散させたフルオロケミカル化合物を乾燥グラウト粉末と混合することができる。グラウト粉末とフルオロケミカル化合物の混合物は、通常約30～150の温度、好ましくは60～120の温度で、グラウト粉末を乾燥させるために十分な時間のあいだ乾燥させることができる。30

【0036】

別の方法では、任意に水と酸または塩基とを含有してよい溶媒に好ましくは溶解または分散させたフルオロケミカル化合物を、最終グラウト粉末の構成要素となる成分と混合することができる。次にこの成分をグラウト粉末の他の成分と混合すると、フルオロケミカル化合物と混合されたグラウト粉末が得られる。グラウト成分とフルオロケミカル化合物の混合物は、約30～150の温度、好ましくは60～120の温度で、成分を乾燥させるために十分な時間のあいだ乾燥させることができる。このようにフルオロケミカル化合物と混合またはこれで処理してよい好適なグラウト成分としては、たとえば、石英、セメント、またはガラスバブルなどのグラウト粉末のある種の添加剤が挙げられる。40

【0037】

セラミックタイルの空間などを充填するための最終グラウトを得るために、多くの場合にグラウト粉末は水と混合される。

【0038】

本発明によりグラウト粉末に一般に混入されるフルオロケミカル化合物の量は、それによって得られる最終グラウトに十分に高い撥油性および撥水性および／または防汚性が付与50

されるように選択される。通常この量は、グラウト粉末の重量を基準にして0.01重量%～約5重量%、好ましくは0.05重量%～約3重量%のフルオロケミカル化合物がグラウト粉末中に存在するような量である。グラウト自身の撥性が高くなりすぎると防止し、および／またはグラウトと下地の間の付着の問題が発生するのを回避するために、フルオロケミカル化合物の量は5%未満に維持されることが好ましい。所望の性質が付与されるのに十分となる量は、経験的に決定することができ、必要性または希望に応じて増加させることができる。グラウト粉末に使用されるフルオロケミカル化合物の量は、グラウトを乾燥させ硬化させた後で測定したグラウトの20における蒸留水との接触角が少なくとも70°となり、n-ヘキサンとの接触角が少なくとも30°となるような撥水性および撥油性を有するグラウトを得るのに十分な量となることが一般的である。

10

【0039】

抗菌性または殺真菌性などのさらなる有益な性質をグラウトに付与する別の添加剤とフルオロケミカル化合物を併用してもよい。例としては、 $C_{18}H_{37}N^+(CH_3)(CH_2)_3Si(OCH_3)_3C^-$ が挙げられる。しかし、組成物の撥水性に悪影響を与えないようにするために、イオン性添加剤の添加は約10重量%未満に維持することが好ましい。グラウト粉末中にフルオロケミカル化合物を使用することによって、グラウトの汚れを保持する能力が低下し、処理したグラウトの撥油性および発泡性のため洗浄がより容易になる。本発明の組成物によって得ることができることによって得ることができる処理したグラウトの高度の耐久性のため、これらの望ましい性質は長時間の露出または洗浄の繰り返しによっても維持される。

20

【0040】

フルオロケミカル化合物と水とを含むグラウト粉末の混合物は、スパチュラや目地塗りごての単純な手段によって、あらかじめ接着したタイルの間に適用することができる。グラウト混合物を適用してから約30分後、ぬらしたスポンジによって通常は過剰のグラウトを除去することができる。タイルの本来の審美性が再び得られ、グラウト充填物が平滑化されるようになるため、後にタイルと半乾燥グラウトは、ぬらした布でふくことができる。室温で24時間乾燥させた後には、グラウト充填が完了したと見なすことができる。

【0041】

フルオロケミカル化合物、特に上記のシリル基含有化合物などの1個以上のシリル基を有するフルオロケミカル化合物で処理されたか処理中であるグラウト粉末は、タイル、特にセラミックタイルの間の空間を充填するために使用されることが好ましい。その結果、簡便で費用対効果のある方法で耐久性の撥油性および撥水性を有する完全な表面を得ることができる。

30

【0042】

実施例

以下の実施例で本発明をさらに説明するが、これらに実施例によって本発明が限定されることを意図するものではない。他に明記しない限り、すべての部は重量部である。

【0043】

略語

HFE-7100：メチルペルフルオロブチルエーテル、3Mより入手可能

FC-1：N-メチル-N-[3-トリクロロシリル)プロピル]-ペルフルオロオクチルスルホンアミドをエタノールに溶解した60%溶液であり、英国特許第2,218,097号の実施例1に実質的に従って調製した。

40

FC-2：フルオロケミカルアクリレートコポリマーを酢酸エチル/ヘプタンに溶解した30%溶液であり、N-メチルペルフルオロオクチルスルホンアミドエチルメタクリレートをオクタデシルメタクリレートと65/35の比率で反応させて調製した。この重合反応は、窒素雰囲気下、酢酸エチル/ヘプタンの70/30の混合物の溶媒中、30%固形分で、開始剤としてAINを使用して実施した。

FC-3：フルオロケミカルウレタン(PAPI/N-エチルペルフルオロオクチルスルホンアミドエチルアルコール/2-エチルヘキサン=9.8/27.1/3.1)を酢酸エチルに溶解した30%溶液であり、以下のように調製した：搅拌装置、マントルヒ

50

ーター、温度計、および冷却器を取り付けた三つ口フラスコに、上記の比率で試薬を装入した。酢酸エチルを加えて、固体分30%溶液の混合物を得た。反応混合物を窒素雰囲気下で50℃に加熱した。DBTDL触媒を加え、すべてのイソシアネートの反応が終了するまで混合物を加熱還流した。

FC-4：PCT出願WO 9916809号の実施例12に実質的にしたがって調製した、ペルフルオロヘプチルメチルメタクリレート/アクリル酸(98/2)のコポリマーをHFE 7100に溶解した2%溶液。

FC-5：米国特許第3,810,874号(ミッヂ(Mitsch)ら)の表1の第6行に教示されるように、イタリアのオーシモント(Ausimont, Italy)より商品名Z-DEALで市販されるペルフルオロポリエーテルジエステル $\text{CH}_3\text{O}\text{C}(\text{O})\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{O})_{9-11}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{9-11}\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ (平均分子量約2000)をアルドリッチ・カンパニー(Aldrich Company Co.)より入手可能な3-アミノプロピルトリメトキシシランと反応させることによって調製したフルオロケミカルポリエーテルジシラン。出発物質を単純に混合することによって、室温で容易に発熱反応が進行した。赤外分析によって反応の進行を監視した。

PAPI：ポリ芳香族ポリメチレンポリイソシアネート、ダウ・ケミカル(Dow Chemical)より入手可能。

【0044】

グラウトの適用

スパチュラによって、フルオロケミカル化合物および水を含むグラウト粉末の混合物を、ジャスバ(Jasba)より入手可能なあらかじめ接着したタイルの間に適用した。30分後、過剰のグラウトをぬらした布で除去した。グラウトを室温で24時間乾燥させた。乾燥したグラウトを、ぬらしたスコッチ-ライトTM(Scotch-BriteTM)スポンジを使用して20回擦過した。

【0045】

接触角

オリンパスTGHM(Olympus TGHM)ゴニオメーターを使用して水(W)およびn-ヘキサデカン(O)に対する接触角をそれぞれ測定することによって、乾燥させたグラウトの撥水性および撥油性を試験した。ぬらしたスコッチ-ライトTM(Scotch-BriteTM)スポンジで20回試料を擦過する(「擦過」)前(「初期」と直後で接触角を測定した。これらの値は4回の測定の平均値であり、単位。で記載した。接触角の測定可能な最小値は20であった。値<20は、液体が表面上に広がったことを意味する。蒸留水の接触角が少なくとも70°であることが良好な撥水性であることを示し、n-ヘキサデカンの接触角が少なくとも30°であると良好な撥油性であることを示した。

【実施例】

【0046】

実施例1～3および比較例C-1～C-3

実施例1では、40%のポルトランドセメントと60%の石英とを含む100gの乾燥グラウト粉末を、2gのFC-1と、3gの酢酸と、10gの水と、85gのエタノールとを含む100gのフルオロケミカル組成物と混合した。実施例2および3では、40%のポルトランドセメントと60%の石英とを含む100gの乾燥グラウト粉末を、20gの酢酸エチルに溶解した3gのFC-3(実施例2)または3gのFC-2(実施例3)と混合した。混合後、グラウト粉末を120℃で15分間乾燥させた。水を加え、グラウトを攪拌して、均一で凝固物のない混合物を得た。比較例C-1は、フルオロケミカル化合物を含有しないグラウト(40%のポルトランドセメントと60%の石英とを含むグラウト粉末と水との混合物)で作製した。一般的方法に従って、あらかじめ接着したタイルの間に各グラウト混合物を適用した。このグラウトを室温で24時間乾燥させた。

【0047】

比較例C-2およびC-3では、比較例C-1と同様の方法、すなわちフルオロケミカル

化合物をグラウトと混合せずにグラウトを作製したが、それによって得られ乾燥および硬化させたグラウトを、フルオロケミカル化合物で局所的に処理した。そこで、比較例1に従って作製した乾燥し未処理の状態のグラウトに、3%のFC-1と、3%の酢酸と、10%の水と、84%のエタノールとを含む混合物を約100ml/m²ではけ塗りして処理した(比較例2)。比較例C-3では、FC-1の代わりにFC-4を使用した。局所的に処理したグラウトは、室温で24時間乾燥させた。

【0048】

実施例および比較例のグラウトを、ぬらしたスコッチ・ライトTM(Scotch-BriteTM)スポンジで20回擦過した。擦過の前後に接触角を測定した。結果を表1に示す。

10

【0049】

【表1】

表1：フルオロケミカル化合物と混合したグラウト粉末から得られたグラウトの接触角

例	フルオロケミカル化合物	接触角(°)			
		初期 水	初期 ヘキサデカン	擦過後 水	擦過後 ヘキサデカン
1	FC-1	95	60	85	55
2	FC-3	90	68	80	60
3	FC-2	80	65	70	50
C-1	なし	<20	<20	<20	<20
C-2	FC-1(局所的処理)	95	65	50	25
C-3	FC-4(局所的処理)	110	68	55	22

20

30

【0050】

表1から分かるように、これらの結果は、グラウト粉末をフルオロケミカル化合物で処理した場合に、撥油性および撥水性が高いグラウトを得ることができたことを示している。初期に高い撥油性および撥水性が得られるだけでなく、擦過後でも高く、これは処理の高い耐久性を示している。未処理のグラウトは、撥油性および/または撥水性を全く示さなかつた。フルオロケミカル化合物を使用した局所的処理によって、初期の撥油性および撥水性が良好なグラウトが得られる。しかし、擦過後にはその性能は低下しており、これは処理の耐久性が低いことを示している。

40

【0051】

実施例4および5

実施例4では、2%のFC-1と、3%の酢酸と、10%の水と、85%のエタノールとを含む100gの混合物で100gの乾燥石英を処理した。実施例5では、20gの酢酸エチルに溶解した3gのFC-3で100gの乾燥石英を処理した。混合物をスパチュラで5分間混合し、120度で15分間乾燥させた。60gの処理した石英60gを40gのポルトランドセメントと混合した。20~30gの水を加え、均一な組成物が得られるようにスパチュラでこの配合物を混合した。一般的手順に従って、あらかじめ接着したタイルの間にグラウトを適用し、乾燥させた。乾燥したグラウトについて、擦過前後の撥油

50

性および撥水性を評価した。接触角の結果を表2に示す。

【0052】

【表2】

表2：フルオロケミカル化合物で処理した石英を含むグラウト粉末から得られた
グラウトの接触角

例	フルオロケミカル化合物	接触角(°)			
		初期 水	初期 ヘキサデカン	擦過後 水	擦過後 ヘキサデカン
4	FC-1	96	65	70	52
5	FC-3	80	55	65	45

10

【0053】

表2の結果は、フルオロケミカル化合物で処理した石英と、未処理のポルトランドセメントとから作製したグラウト粉末によって、初期だけでなく擦過後にも高い撥油性および撥水性を有するグラウト組成物が得られたことを示している。高い耐久性の撥油性および撥水性の組成物が得られた。

20

【0054】

実施例6

実施例6では、2%のFC-1と、3%の酢酸と、10%の水と、85%のエタノールとを含む100gの組成物と、100gのポルトランドセメントを混合した。5分間混合した後、そのセメントを120で15分間乾燥させた。このように処理した40gのセメントを、60gの未処理の石英と混合した。20~30gの水を加え、均一な組成物が得られるようにスパチュラでこの配合物を混合した。一般的手順に従って、あらかじめ接着したタイルの間にグラウトを適用し、乾燥させた。乾燥したグラウトについて、擦過前後の撥油性および撥水性を評価した。接触角の結果を表3に示す。

30

【0055】

【表3】

表3：フルオロケミカル化合物で処理したポルトランドセメントを含むグラウト
粉末から得られたグラウトの接触角

40

例	フルオロケミカル化合物	接触角(°)			
		初期 水	初期 ヘキサデカン	擦過後 水	擦過後 ヘキサデカン
6	FC-1	85	60	70	50

【0056】

これらの結果は、フルオロケミカル処理剤で処理したポルトランドセメントを含むグラウト

50

ト粉末から作製したグラウトが、初期だけでなく擦過後にも高い撥油性および撥水性を有したこと示している。

【0057】

実施例7および8

実施例7では、2%のFC-1と、3%の酢酸と、10%の水と、85%のエタノールとを含む100gの溶液と、10gのガラスバブルを混合した。実施例8では、FC-4を乾燥させて100%固体分にして、3gの固体分を20gのHFE-7100に再溶解した。この溶液を10gのガラスバブルと混合した。5分間混合した後、ガラスバブルを120で15分間乾燥させた。5gの処理したガラスバブルを、40%のポルトランドセメントと60%の石英とを含む100gのグラウト粉末と混合した。水を加え混合して均一な組成物を得た後、一般的手順に従ってグラウトを適用した。乾燥したグラウトの撥油性および撥水性を試験した。擦過前後に測定した接触角を表4に報告する。

【0058】

【表4】

表4：フルオロケミカル化合物で処理したガラスバブルを含むグラウト粉末から得られたグラウトの接触角

例	フルオロケミカル化合物	接触角(°)			
		初期 水	初期 ヘキサデカン	擦過後 水	擦過後 ヘキサデカン
7	FC-1	95	60	80	50
8	FC-4	98	63	80	54

【0059】

これらの結果は、フルオロケミカル化合物で処理したガラスバブルとグラウト粉末を混合した場合に、初期と擦過後の両方で高い撥油性および撥水性を有するグラウトを得ることができたことを示している。

【0060】

実施例9および10

実施例9では、40%のポルトランドセメントと60%の石英とを含む100gの乾燥グラウト粉末を、100gのHFEに溶解した1gのFC-5と混合した。スパチュラで5分間混合した後、処理したグラウト粉末を120で15分間乾燥させた。実施例10では、100gの乾燥石英を、100gのHFEに溶解した1gのFC-5と混合した。5分間混合した後、処理した石英を120で5分間乾燥させた。60gの処理した石英を40gのポルトランドセメントと混合してグラウト粉末を作製した。実施例9および10のグラウト粉末に水を加え、均一なグラウトが形成されるように組成物を混合した。一般的方法に従って、あらかじめ接着したタイルの間にグラウト混合物を適用し、乾燥させた。乾燥したグラウトについて、擦過前後の撥油性および撥水性を評価した。接触角の結果を表5に示す。

【0061】

【表5】

10

20

30

40

**表5：フルオロケミカル化合物で処理したグラウト粉末または石英から得られた
グラウトの接触角**

例	処理した化合物	接触角 (°)			
		初期 水	初期 ヘキサデカン	擦過後 水	擦過後 ヘキサデカン
9	グラウト粉末	92	44	90	30
10	石英	90	57	78	35

10

【 0 0 6 2 】

結果から分かるように、良好な撥油性および撥水性を有するグラウトを得ることができた。
。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
5 December 2002 (05.12.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/096822 A1(51) International Patent Classification⁵: C04B 22/12, 24/00, 28/02, 24/42, 20/10 // 103:65

(21) International Application Number: PCT/US02/15922

(22) International Filing Date: 16 May 2002 (16.05.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
01/202026.9 29 May 2001 (29.05.2001) EP

(71) Applicant: 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY [US/US]; 3M Center, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

(72) Inventors: DAMS, Rudolf, J.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US); RINKE, Volker; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

(74) Agents: JORDAN, Robert, H. et al.; Office of Intellectual Property Counsel, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

(81) Designated States (national): AI, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CI, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, IIR, IIU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AL, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SI, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

*with international search report
before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments*

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/096822 A1

(54) Title: GROUT POWDER CONTAINING A FLUOROCHEMICAL COMPOUND

(57) Abstract: The invention relates to grout powder for admixture with water to produce grout. The grout powder comprises cement powder and is characterized in that the grout powder has been mixed with a fluorocchemical compound. The present invention further relates to a method of preparing grout powder for admixture with water to produce grout, comprising mixing grout powder comprising cement powder with a fluorocchemical compound. Still further, the invention relates to an alternative method for making the grout powder, which method comprises treating at least one of the components of the grout powder with a fluorocchemical compound.

WO 02/096822

PCT/US02/15922

GROUT POWDER CONTAINING A FLUOROCHEMICAL COMPOUND

Field of the Invention

The present invention relates to grout powder for producing grout upon admixture with
5 water. In particular, the present invention relates to grout powder that has been mixed with
a fluorochemical compound.

Background of the Invention

As is well known, spaces between tiles that are fixed to a wall or floor are typically filled
10 with grout, which is produced by mixing grout powder with water. Because of the
presence of cement powder, the grout upon drying will cure and effectively adhere and fill
the spaces between the tiles. For improving the stain repellency, the tiles may have been
surface treated with a fluorochemical composition which generally also provides water and
oil repellency to the tile surface. Such is for example of particular interest for bathroom
15 tiles. For example, it has been disclosed to use a fluorochemical silane to treat for example
the surfaces of tiles to render these oil- and water repellent as illustrated for example by
U.S. Pat. Nos. 5,608,003; 5,442,011; 5,550,184; and 5,274,159.

However, while the tile surface is thereby rendered repellent to water, oil and dirt, the
20 grout spaces between them, when left untreated, still pick up dirt thereby somewhat
reducing the benefits of having treated tiles. Accordingly, it has already been proposed to
also treat the surface of the grout between the tiles with a fluorochemical compound in
order to effect repellency properties also to the grout. For example, GB Pat. No.
2,218,097 and U.S. Pat. No. 5,209,775, disclose treatment of tiles as well as cured cement
25 materials or the surface of a grout with a fluorochemical silane compound.

Although these treatments of the grout surface are effective, the durability of the treatment
leaves a desire for further improvement. Also, applying the treatment to a grout filling a
space between tiles would be highly labor intensive and therefore costly.

WO 02/096822

PCT/US02/15922

It would thus be desirable to provide oil- and/or water repellency as well as stain repellency to grout in a cost effective way and preferably with improved durability.

Summary of the Invention

- 5 It has now been found that by mixing a fluorochemical compound with the grout powder from which grout is normally produced by mixing the powder with water, a grout can be obtained that has desirably oil-, water- and/or stain- repellency properties in a cost effective and convenient way. In particular, no separate additional treatment of the grout is needed after its application between for example tiles to fill spaces there between. Additionally, the
10 durability of the treatment is improved relative to a treatment of the same fluorochemical compound to the surface of the grout. Surprisingly, although the fluorochemical compound is admixed in the mass of the grout powder and would thus be expected to be available in lesser amounts at the surface compared to a topical treatment of the grout with the fluorochemical compound, only small amounts of the fluorochemical compound are
15 needed and the adherence of the grout between tiles is thereby not adversely affected.

Thus, in one aspect, the invention relates to grout powder for admixture with water to produce grout, said grout powder comprising cement powder, characterized in that said grout powder has been mixed with a fluorochemical compound.

- 20 The present invention further relates to a method of preparing grout powder for admixture with water to produce grout, comprising mixing grout powder comprising cement powder with a fluorochemical compound.
- 25 Still further, the invention relates to an alternative method for making the grout powder, which method comprises treating at least one of the components of said grout powder with a fluorochemical compound.

Detailed Description of Illustrative Embodiments

- 30 The fluorochemical compound for use with the invention is typically a compound that has one or more fluorinated groups which can be monovalent or multivalent such as for

WO 02/096822

PCT/US02/15922

example divalent. The fluorochemical compound can be polymeric, oligomeric or a simple fluorinated organic compound. Examples of fluorinated groups include in particular fluoroaliphatic groups, which are stable, inert, preferably saturated and non-polar as well as fluorinated polyether groups. The fluoroaliphatic group may be straight chain, branched 5 chain, or cyclic or combinations thereof and may contain one or more heteroatoms such as oxygen, divalent or hexavalent sulfur, or nitrogen. The fluorinated group(s) are preferably fully-fluorinated, but hydrogen or chlorine atoms can be present as substituents if not more than one atom of either is present for every two carbon atoms. Suitable fluorinated groups generally have at least 3 and up to 18 carbon atoms, preferably 3 to 14, especially 4 to 10 10 carbon atoms, and preferably contain about 40% to about 80% fluorine by weight, more preferably about 50% to about 79 % fluorine by weight. The terminal portion of the fluorinated group is typically a perfluorinated moiety, which will preferably contain at least seven fluorine atoms, e.g., $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2^-$, F_3SCF_2^- . The preferred fluorinated groups are fully or substantially fluorinated and include those perfluorinated aliphatic 15 radicals of the formula $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}^-$ where n is 3 to 18, particularly 4 to 10.

Examples of useful fluorochemical compounds include, for example fluorinated group containing urethanes, ureas, esters, amines (and salts thereof), amides, acids (and salts thereof), carbodiimide, guanidines, allophanates, biurets, oxazolidinones, and other 20 substances containing one or more fluorinated groups, as well as mixtures and blends thereof. Such agents are well known to those skilled in the art, see e.g., Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Ed., Vol. 24, pp 448-451 and many are commercially available as ready-made formulations. Useful fluorochemical compounds can be polymers containing multiple fluorinated groups such as polymers of fluorochemical 25 acrylate and/or methacrylate monomers with copolymerizable non-fluorinated monomers. Such compounds include, for example, those described in U.S. Pat. Nos. 3,330,812; 3,341,497; 3,318,852; 4,013,627; and PCT Appln. No. WO 9916809. Further examples of fluorochemical compounds useful in the invention include those formed by the reaction of fluorinated, e.g. perfluoroaliphatic, organic compounds containing an active hydrogen with 30 diisocyanates to provide fluorinated group-bearing polyurethanes. Such reaction products are described, for example, in U.S. Pat. No. 3,398,182. Another group of fluorochemical

WO 02/096822

PCT/US02/15922

compounds are fluorinated radical-containing N-methyolcondensation products. These compounds are described in U.S. Pat. No. 4,477,498. Further examples include fluorinated radical-containing polycarbodiimides which can be obtained by, for example, reaction of perfluoroaliphatic sulfonamido alkanols with polyisocyanates in the presence of suitable catalysts. Further examples of fluorochemical compounds include fluorinated carboxylates, as described in, for example, U.S. Pat. No. 4,681,790 or fluorinated phosphates, such as described in U.S. Pat. No. 3,094,547.

The fluorochemical compounds for admixture with the grout powder include compounds
10 that have one or more groups capable of reacting with one or more components of the grout powder as well as compounds that do not contain such reactive groups. Preferably, the fluorochemical compound includes at least one group capable of reacting with one or more components of the grout powder. A particularly suitable group capable of such reaction is a silyl group that has one or more hydrolyzable groups.

15 Examples of fluorochemical compounds capable of reacting with the grout powder or one of its components include those that can be represented by the formula I :



wherein R_f represents a fluorinated organic group for example as described above, n being
20 1 or 2 and Y represents an alkyl group, an aryl group or a hydrolysable group. Each Y can be the same or different and at least one Y group is a hydrolysable group. Y can be for example a C_1-C_{30} alkyl group, which may be straight chained or branched and may include one or more aliphatic, cyclic hydrocarbon structures, a C_6-C_{20} aryl group (optionally substituted by one or more substituents selected from halogens and C_1-C_4 alkyl groups), or
25 a C_7-C_{20} aralkyl group.

Suitable hydrolysable groups include those that are generally capable of hydrolyzing under appropriate conditions of admixture with the grout powder or one of its components, for example under aqueous, acidic or basic conditions, such that the fluorochemical silane
30 compound can undergo condensation reactions. Preferably, the hydrolysable groups upon

WO 02/096822

PCT/US02/15922

hydrolysis yield groups capable of undergoing condensation reactions, such as silanol groups.

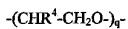
Examples of hydrolysable groups include halide groups, such as chlorine, bromine, iodine or fluorine, alkoxy groups $-OR'$ (wherein R' represents a lower alkyl group, preferably containing 1 to 6, more preferably 1 to 4 carbon atoms and which may optionally be substituted by one or more halogen atoms), acyl groups, acyloxy groups $-O(CO)-R''$ (wherein R'' represents a lower alkyl group, preferably containing 1 to 6, more preferably 1 to 4 carbon atoms, which may be optionally substituted by one or more halogen atoms), aryloxy groups $-OR'''$ (wherein R''' represents an aryl moiety, preferably containing 6 to 12, more preferably containing 6 to 10 carbon atoms, which may be optionally substituted by one or more substituents independently selected from halogens, and C_1-C_4 alkyl groups which may optionally be substituted by one or more halogen atoms). In the above formulae R' , R'' , and R''' may include branched structures.

15

Suitable hydrolysable groups also include polyoxyalkylene groups of the formula



wherein A is a divalent hydrophilic group having the formula



20 wherein q is a number having a value of 1 to 40, preferably 2 to 10, R^4 is hydrogen or methyl, and at least 70% of R^4 is hydrogen, and R^3 independently is hydrogen or a lower alkyl group having 1 to 4 carbon atoms, such as disclosed in U.S. Pat. No. 5,274,159. Specific examples of hydrolysable groups include methoxy, ethoxy and propoxy groups, chlorine and an acetoxy group. Particularly preferred hydrolysable groups include C_1-C_4 alkoxyl groups, such as methoxy and ethoxy groups.

In a particularly preferred embodiment, R_f in formula I corresponds to the formula II :



wherein X represents an organic linking group or a chemical bond. The divalent linking group X can include linear, branched, or cyclic structures, that may be saturated or unsaturated. The group X is generally non-fluorinated and can contain one or more

WO 02/096822

PCT/US02/15922

heteroatoms (e.g., oxygen, nitrogen, or sulfur) or functional groups (e.g., carbonyl, amido, urethylene or sulfonamido). Preferably, the divalent linking group X is a hydrocarbon group, preferably, a linear hydrocarbon group, optionally containing heteroatoms or functional groups, and more preferably, containing at least one functional group. Examples 5 of X groups include -C(O)NH(CH₂)₃- , -CH₂O(CH₂)₃- , -CH₂OC(O)N(R)(CH₂)₃- , wherein R is H or lower alkyl group, and -(C_nH_{2n})- , wherein n is about 2 to about 6. A preferred linking group X is -C(O)NH(CH₂)₃- and -OC(O)NH(CH₂)₃- .

In one embodiment, R²_f represents a perfluorinated aliphatic radical having at least 3 carbon atoms. In another embodiment, R⁴_f represents a partially or fully fluorinated (i.e., all C-H bonds are replaced by C-F bonds) polyether group including perfluorinated repeating units selected from the group of 10 -(C_nF_{2n})-, -(C_nF_{2n}O)-, -(CF(Z))_n- , -(CF(Z)C_nF_{2n}O)-, -(C_nF_{2n}CF(Z)O)-, -(CF₂CF(Z)O)-, and combinations thereof. In these repeating units Z is a perfluoroalkyl 15 group, an oxygen-substituted perfluoroalkyl group, a perfluoroalkoxy group, or an oxygen-substituted perfluoroalkoxy group, all of which can be linear, branched, or cyclic, and preferably have about 1 to about 9 carbon atoms and 0 to about 4 oxygen atoms. The terminal groups can be (C_nF_{2n+1})-, (C_nF_{2n+1}O)- or (X'C_nF_{2n}O)-, wherein X' is H, Cl, or Br, for example. Preferably, these terminal groups are perfluorinated. In these repeating units 20 or terminal groups, n is 1 or more, and preferably 1 to 4. Particularly preferred approximate average structures for a perfluoropolyether group include C₃F₇O(CF(CF₃)CF₂O)_pCF(CF₃)- and CF₃O(C₂F₄O)_pCF₂- wherein an average value for p is 1 to about 50. Examples of polyfluoropolymers made of these repeating units are disclosed in U.S. Pat. No. 5,306,758 (Pellerite).

25 In still another embodiment, R²_f represents a fluorinated oligomer of formula M^f_sM^h_t wherein M^f represents units derived from a fluorinated monomer, M^h represents units derived from non-fluorinated monomers, s represents a value of 1 to 40, t represents a value of 0 to 40 and the sum of s and t is at least 2.

30

WO 02/096822

PCT/US02/15922

The units M^f are generally derived from fluorochemical monomers corresponding to the formula :



wherein R_f^b represents a fluoroaliphatic group containing at least 3 carbon atoms or a fluorinated polyether group. Q represents an organic divalent linking group and E^1 represents a free radical polymerizable group.

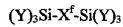
Fluorochemical monomers $R_f^b-Q-E^1$ as described above and methods for the preparation thereof are known and disclosed, e.g., in U.S. Pat. No. 2,803,615. Examples of such compounds include general classes of fluorochemical acrylates, methacrylates, vinyl ethers, and allyl compounds containing fluorinated sulfonamido groups, acrylates or methacrylates derived from fluorochemical telomer alcohols, acrylates or methacrylates derived from fluorochemical carboxylic acids, and perfluoroalkyl acrylates or methacrylates as disclosed in EP-A-526 976. Fluorinated polyetheracrylates or methacrylates are described in U.S. Pat. No. 4,085,137.

The units M^b are generally derived from a non-fluorinated monomer, preferably a monomer consisting of a polymerizable group and a hydrocarbon moiety. Hydrocarbon group containing monomers are well known and generally commercially available. Useful hydrocarbon containing monomers include those according to formula:



wherein R^b represents a hydrocarbon group, Q^1 is a divalent linking group, s is 0 or 1 and E^2 is a free radical polymerizable group. Examples of linking groups Q^1 include oxy, carbonyl, carbonyloxy, carbonamido, sulphonamido, oxyalkylene and poly(oxyalkylene). Examples of non-fluorinated monomers from which the units M^b can be derived include general classes of ethylenic compounds capable of free-radical polymerization.

Fluorochemical compounds having a divalent fluorinated organic group include for example those that correspond to the formula:



WO 02/096822

PCT/US02/15922

wherein Y represents an alkyl group, or a hydrolysable group as defined above and X^f representing a fluorinated or perfluorinated organic divalent group.

In a particularly preferred embodiment X^f corresponds to the formula:



- wherein L¹ and L² each independently represents an organic divalent linking group or a chemical bond and Q^f represents a perfluorinated aliphatic group of at least 3 carbon atoms. Examples of Q^f include divalent polyfluoropolyether that can include linear, branched, and/or cyclic structures, that may be saturated or unsaturated, and substituted with one or more oxygen atoms. Q^f preferably is a perfluorinated group (i.e., all C-H bonds are replaced by C-F bonds). More preferably, it includes perfluorinated repeating units selected from the group of -(C_nF_{2n})₋, -(C_nF_{2n}O)₋, -(CF(Z))₋, -(CF(Z)O)₋, -(CF(Z)C_nF_{2n}O)₋, -(C_nF_{2n}CF(Z)O)₋, -(CF₂CF(Z)O)₋, and combinations thereof, wherein the repeating units generally may be randomly, blocky or alternating arranged.

- In these repeating units Z is a perfluoroalkyl group, an oxygen-substituted perfluoroalkyl group, a perfluoroalkoxy group, or an oxygen-substituted perfluoroalkoxy group, all of which can be linear, branched, or cyclic, and preferably have about 1 to about 9 carbon atoms and 0 to about 4 oxygen atoms. Examples of polyfluoropolymers containing polymeric moieties made of these repeating units are disclosed in U.S. Pat. No. 5,306,758 (Pellerite).

- Preferred approximate average structures for a divalent perfluoropolyether group include -CF₂O(CF₂O)_m(C₂F₄O)_pCF₂-₋, wherein an average value for m is 0 to about 50 and an average value for p is 0 to about 50, with the proviso that both m and p are not simultaneously 0, -CF(CF₃)O(CF(CF₃)CF₂O)_pCF(CF₃)₋, -CF₂O(C₂F₄O)_pCF₂-₋, and -(CF₂)₃O(C₄F₈O)_p(CF₂)₃-₋, wherein an average value for p is 3 to about 50. The repeating units characterized by m and p generally may be randomly, blocky or alternating arranged. Of these, particularly preferred approximate average structures are -CF₂O(CF₂O)_m(C₂F₄O)_pCF₂-₋, -CF₂O(C₂F₄O)_pCF₂-₋, and -CF(CF₃)O(CF(CF₃)CF₂O)_pCF(CF₃)₋.

WO 02/096822

PCT/US02/15922

As synthesized, these structures typically include a mixture of polymeric units. The approximate average structure is the approximate average of the mixture of structures. The divalent linking groups L¹ and L² may be the same or different and can include linear, branched, or cyclic structures, that may be saturated or unsaturated, and preferably contain 5 1 to 15 atoms. The groups L¹ and L² can contain one or more heteroatoms (e.g., oxygen, nitrogen, or sulfur) and/or one or more functional groups (e.g., carbonyl, amido, urethanylene or sulfonamido). It can also be substituted with one or more halogen atoms (preferably, fluorine atoms), although this is less desirable, as this might lead to instability 10 of the compound. The divalent linking groups L¹ and L² preferably are substantially stable against hydrolysis.

For example, L¹ and L² may be a saturated or unsaturated hydrocarbon group typically including 1 to 15 carbons atoms. Preferably L¹ and L² are linear hydrocarbon groups 15 preferably containing 1 to 10 carbon atoms, and optionally containing 1 to 4 heteroatoms and/or 1 to 4 functional groups, and more preferably, containing at least one functional group.

Examples of L¹ and L² group include -C(O)NH(CH₂)₃-, -CH₂O(CH₂)₃-, -OC(O)NH(CH₂)₃- and -CH₂OC(O)N(R)(CH₂)₃-, wherein R is H or lower alkyl group 20 (preferably containing 1 to 4 carbon atoms, such as methyl, ethyl, n- and iso-propyl, and n- and iso-butyl), and -(C_nH_{2n})-, wherein n is about 2 to about 6. Preferred linking groups L¹ and L² are
-C(O)NH(CH₂)₃- and -OC(O)NH(CH₂)₃-.

25 Fluorocarbon compounds suitable for use in the grout powder typically have a molecular weight (number average) of at least about 400, and preferably, at least about 500. Preferably, they are no greater than about 100000.

The fluorocarbon compound may be used as a solution or dispersion in one or more 30 organic solvents. Suitable organic solvents, or mixtures of solvents can be selected from aliphatic alcohols (preferably containing 1 to 6 carbon atoms), such as methanol, ethanol,

WO 02/096822

PCT/US02/15922

isopropylalcohol ; ketones such as acetone or methyl ethyl ketone ; esters, such as ethyl acetate, methylformiate, ethers, such as diethyl ether and alkanes, such as heptane. Mixtures of solvents may be used. Particularly preferred solvents include ethanol and acetone.

5

Fluorinated solvents may be used in combination with the organic solvents in order to improve solubility of the fluorochemical compound. Examples of fluorinated solvents include fluorinated hydrocarbons, such as perfluorohexane or perfluorooctane, available from 3M; partially fluorinated hydrocarbons, such as pentafluorobutane, available from 10 Solvay, or $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$, available from DuPont; hydrofluoroethers, such as methyl perfluorobutyl ether or ethyl perfluorobutyl ether, available from 3M. Various blends of these materials with organic solvents can be used.

The fluorochemical composition may include further additives. For example, in case the 15 fluorochemical compound is a fluorochemical silane, the composition will generally include water, in order to facilitate the reaction of the fluorochemical silane with the surface of one or more of the components of the grout powder although humidity in the powder or air may suffice as well. Preferably, the amount of water will be between 0.1 and 20% by weight. More preferably between 1 and 10% by weight. In addition to water, a 20 fluorochemical silane containing composition may also include an organic or inorganic acid or a base. Organic acids include acetic acid, citric acid, formic acid and the like ; fluorinated organic acids, such as $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, $\text{C}_2\text{F}_7\text{COOH}$, $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOH}$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ or $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{10-30}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$, commercially available from DuPont. Examples of inorganic acids include sulphuric acid, hydrochloric acid and the like. Examples of useful 25 bases include sodium hydroxide, potassium hydroxide and triethylamine. The acid or base will generally be included in the composition in an amount between about 0.01 and 10%, more preferably between 0.05 and 5% by weight.

Grout powder for admixture with water to produce grout typically comprises cement, such 30 as Portland cement, in amounts between about 30 % and 50 % by weight and quartz in amounts between 50 % and 70 % by weight. Other additives, such as glass bubbles,

WO 02/096822

PCT/US02/15922

epoxyresins, silicone resins and acrylic resins may be added. The additives will typically be used in amounts between about 0 and 10%, preferably between 0 and 5% by weight.

The grout powder for admixture with water to produce grout, can be treated or mixed with a fluorochemical compound by mixing the fluorochemical compound with the grout

- 5 powder or mixing it with one or more components thereof and then mixing these components with the other components of the grout powder. Generally, the obtained grout powder will have the fluorochemical compound distributed throughout the mass of the grout powder.

- 10 Thus, in accordance with one embodiment to produce the grout powder, the fluorochemical compound, dissolved or dispersed in solvent, optionally containing water and acid or base, may be mixed with dry grout powder. The mixture of grout powder and fluorochemical compound can typically be dried at a temperature between about 30°C and 150°C, preferably at a temperature between 60°C and 120°C and for a time sufficient to dry
15 the grout powder.

- In an alternative way, the fluorochemical compound, preferably dissolved or dispersed in solvent, optionally containing water and acid or base, can be mixed with a component that will be a constituent of the final grout powder. That component is then mixed with the
20 other components of the grout powder to obtain the grout powder having admixed therewith the fluorochemical compound. The mixture of the grout component and fluorochemical compound can be dried at a temperature between about 30°C and 150°C, preferably at a temperature between 60°C and 120°C and for a time sufficient to dry the component. Suitable grout components that may be so admixed or treated with the
25 fluorochemical compound include for example quartz, cement or certain additives of the grout powder such as glass bubbles.

To obtain the final grout for filling for example spaces between ceramic tiles, the grout powder is generally admixed with water.

WO 02/096822

PCT/US02/15922

The amount of the fluorochemical compound that will generally be contained in the grout powder in accordance with the invention is chosen so that sufficiently high oil and water repellency properties and/or stain repellency properties are imparted to the final grout produced therefrom. This amount is usually such that 0.01 % to about 5 % by weight, 5 preferably 0.05 % to about 3 % by weight, based on the weight of the grout powder, of fluorochemical compound is present in the grout powder. The amount of fluorochemical compound is preferably kept below 5%, in order to avoid that the grout becomes too repellent by itself and/or that adhesion problems between the grout and the substrate occur. The amount which is sufficient to impart desired properties can be determined empirically 10 and can be increased as necessary or desired. The amount of fluorchemical compound used in the grout powder will generally be such that amount sufficient to produce grout which is water and oil repellent, such a grout having at 20°C a contact angle with distilled water of at least 70°, and a contact angle with n-hexadecane of at least 30°, measured after drying and curing of the grout.

15

The fluorochemical compound may be used together with further additives that provide the grout with additional beneficial properties, such as antimicrobial or fungicidal properties. Examples include $C_{12}H_{27}N^+(CH_3)(CH_2)_5Si(OCH_3)_3Cl$. However, the addition of ionic additives is preferably kept below about 10% by weight, in order not to adversely affect the 20 water repellency properties of the composition. The use of the fluorochemical compound in the grout powder results in rendering the grout less retentive of soil and more readily cleanable due to the oil and water repellent nature of the treated grout. These desirable properties are maintained despite extended exposure or use and repeated cleanings because of the high degree of durability of the treated grout as can be obtained through the 25 compositions of this invention.

The mixture of grout powder, comprising fluorochemical compound, and water can be applied by simple means of a spatula or a pointing-trowel in between pre-glued tiles. About 30 minutes after application of the grout mixture, the excess grout can typically be removed 30 by means of a wet sponge. The tiles and semi-dried grout can subsequently be wiped with a wet cloth, so as to reestablish the original esthetics of the tile and to smoothen the grout

WO 02/096822

PCT/US02/15922

filling. After drying for 24 hours at room temperature, the grout filling can be considered to be complete.

The grout powder is preferably used to fill spaces between tiles, in particular ceramic tiles,
5 that have been or that are being treated with fluorochemical compound, in particular with fluorochemical compounds that have a one or more silyl groups such as the silyl group containing compounds described above. As result, a complete surface durable oil- and water repellent can be achieved in a convenient and cost effective way.

10 EXAMPLES

The following examples further illustrate the invention without the intention however to limit the invention thereto. All parts are by weight unless indicated otherwise.

Abbreviations

15

HFE-7100 : methyl perfluorobutylether, available from 3M

FC-1 : 60 % solution of N-methyl-N-[3-trichlorosilylpropyl]-perfluorooctylsulfonamide in ethanol, prepared essentially according to GB Pat. No. 2,218,097, example 1.

FC-2 : 30 % solution of fluorochemical acrylate copolymer in ethyl acetate/heptane,

20 prepared by reacting N-methyl perfluorooctyl sulfonamido ethyl methacrylate with octadecylmethacrylate in a ratio 65/35. The polymerization reaction was done under nitrogen atmosphere, in a solvent mixture of ethyl acetate/heptane 70/30 at 30% solids, using AIBN as initiator.

FC-3 : 30 % solution of fluorochemical urethane (PAPI/N-ethyl perfluorooctyl sulfonamido ethyl alcohol/2-ethylhexanol 9.8/27.1/3.1) in ethyl acetate, prepared as follows : the reagents were placed in a three necked flask, equipped with a stirrer, heating mantle, thermometer and condenser, in a ratio as given above. Ethyl acetate was added to obtain a 30 % solids mixture. The reaction mixture was heated to 50°C under nitrogen atmosphere. DBTDL catalyst was added and the mixture was heated to reflux until all isocyanate had
30 reacted.

WO 02/096822

PCT/US02/15922

- FC-4 : 2% solution of a copolymer of perfluoroheptyl methylmethacrylate/acrylic acid 98/2, in HFE 7100, made essentially according to PCT Appln. No. WO 9916809, example 12.
- FC-5 : fluorochemical polyetherdisilane, prepared by reacting perfluoropolyetherdiester $\text{CH}_3\text{OC(O)CF}_2(\text{CF}_2\text{O})_{9-11}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{8-11}\text{CF}_2\text{C(O)OCH}_3$ (with average molecular weight of about 2000), commercially available from Ausimont, Italy, under the trade designation Z-DEAL, with 3-aminopropyltrimethoxysilane, available from Aldrich Company Co., as taught in U.S. Pat. No. 3,810,874 (Mitsch et al.), table 1, line 6. The exothermic reaction proceeded readily at room temperature, simply by mixing the starting materials. The progress of the reaction was monitored by infrared analysis.
- 10 PAPI : polyaromatic polymethylene polyisocyanate, available from Dow Chemical

Grout application
A mixture of grout powder, comprising fluorochemical compound, and water was applied in between pre-glued tiles, available from Jasba, by means of a spatula. After 30 minutes, 15 the excess grout was removed with a wet cloth. The grout was allowed to dry at room temperature during 24 hours. The dried grout was abraded 20 times using a wet Scotch-BriteTM sponge.

Contact angles
20 Dried grout was tested for water- and oil repellency, by measuring the contact angles versus respectively water (W) and n-hexadecane (O), using an Olympus TGHM goniometer. The contact angles were measured before ("initial") and directly after the samples were abraded 20 times with a wet Scotch-BriteTM sponge ("abrasion"). The values were the mean values of 4 measurements and were reported in degrees. The minimum 25 measurable value for a contact angle was 20. A value <20 meant that the liquid spread on the surface. A contact angle with distilled water of at least 70° was indicative of good water repellency ; a contact angle with n-hexadecane of at least 30° was indicative of good oil repellency.

WO 02/096822

PCT/US02/15922

EXAMPLESExamples 1 to 3 and comparative examples C-1 to C-3

- In example 1, 100 g dry grout powder, comprising 40% Portland cement and 60% quartz,
5 was mixed with 100 g fluorochemical composition comprising 2 g FC-1, 3 g acetic acid, 10 g water and 85 g ethanol. In examples 2 and 3, 100 g dry grout powder, comprising 40% Portland cement and 60% quartz, was mixed with 3 g of FC-3 (Ex 2) or 3g of FC-2 (Ex 3), dissolved in 20 g ethyl acetate. After mixing, the grout powders were dried at 120°C during 15 minutes. Water was added and the grout was stirred to make a homogeneous,
10 coagulate-free mixture. Comparative example C-1 was made with grout that did not contain the fluorochemical compound (mixture of grout powder, comprising 40% Portland cement and 60% quartz, and water). Each of the grout mixtures was applied in between pre-glued tiles according to the general method. The grout was allowed to dry at room temperature during 24 hours.
15 In comparative examples C-2 and C-3 the grout was made in the same way as comparative example C-1, i.e. no fluorochemical compound was mixed in the grout, but the obtained dried and cured grout was subjected to a topical treatment with a fluorochemical compound. Therefore, the dried untreated grout as prepared according to comparative example 1 was treated with a mixture comprising 3% FC-1, 3% acetic acid, 10% water and
20 84% ethanol through a brush application at about 100 ml/m² (comparative example 2). In comparative example C-3 FC-4 was used instead of FC-1. The topically treated grout was allowed to dry at room temperature during 24 hours.
The grout of the examples and comparative examples was abraded 20 times with a wet Scotch-Brite™ sponge. Contact angles were measured before and after abrasion. The
25 results are given in table 1.

WO 02/096822

PCT/US02/15922

Table 1 : Contact angles of grout obtained from grout powder mixed with fluorochemical compound

Ex	Fluorochemical compound	Contact angles (°)			
		Initial Water	Initial hexadecane	Abrasion Water	Abrasion hexadecane
1	FC-1	95	60	85	55
2	FC-3	90	68	80	60
3	FC-2	80	65	70	50
C-1	/	<20	<20	<20	<20
C-2	FC-1 (topical treatment)	95	65	50	25
C-3	FC-4 (topical treatment)	110	68	55	22

- As can be seen from table 1, the results indicate that grout with high oil and water repellency could be made, when the grout powder had been treated with a fluorochemical compound. Not only high initial oil and water repellency was obtained, but also after abrasion, indicating high durability of the treatment. Untreated grout did not show any oil-and/or water repellency. A topical treatment with fluorochemical compounds provides grout with initial good oil- and water repellency. However the performance drops after abrasion, indicating low durability of the treatment.

Examples 4 and 5

- In example 4, 100 g dry quartz was treated with 100 g of a mixture comprising 2% FC-1, 3% acetic acid, 10% water and 85% ethanol. In example 5, 100 g dry quartz was treated with 3 g FC-3, dissolved in 20 g ethylacetate. The mixtures were mixed with a spatula during 5 min and dried at 120°C during 15 minutes. 60 g of the treated quartz was mixed with 40 g Portland cement. 20-30 g water were added and the compounds were mixed with a spatula to obtain a homogeneous composition. The grout was applied between pre-glued tiles and dried according to the general procedure. The dried grout was evaluated for oil and water repellency, before and after abrasion. The results of the contact angles are given in table 2.

WO 02/096822

PCT/US02/15922

Table 2 : Contact angles of grout obtained from grout powder, comprising quartz treated with a fluorochemical compound

Ex	Fluorochemical compound	Contact angles (°)			
		Initial Water	Initial hexadecane	Abrasion water	Abrasion hexadecane
4	FC-1	96	65	70	52
5	FC-3	80	55	65	45

The results in table 2 show that grout powder, made from quartz, treated with
 5 fluorochemical compound, and untreated Portland cement, provided a grout composition
 that had high oil- and water repellency, not only initially, but also after abrasion. High
 durable oil- and water repellent compositions were made.

Example 6

- 10 In example 6, 100 g Portland cement was mixed with 100 g of a composition comprising
 2% FC-1, 3% acetic acid, 10% water and 85% ethanol. After mixing for 5 min, the cement
 was dried at 120°C during 15 minutes. 40 g of the treated cement was mixed with 60 g
 untreated quartz. 20-30 g water were added and the compounds were mixed with a spatula
 to obtain a homogeneous composition. The grout was applied between pre-glued tiles and
 15 dried according to the general procedure. The dried grout was evaluated for oil and water
 repellency, before and after abrasion. The results of the contact angles are given in table 3.

Table 3 : Contact angles of grout obtained from grout powder comprising Portland cement treated with a fluorochemical compound

Ex	Fluorochemical compound	Contact angles (°)			
		Initial Water	Initial hexadecane	Abrasion water	Abrasion hexadecane
6	FC-1	85	60	70	50

20

WO 02/096822

PCT/US02/15922

The results indicate that grout, made from grout powder, comprising Portland cement, treated with a fluorochemical treating agent, had high oil and water repellency, not only initially, but also after abrasion.

5 Examples 7 and 8

In example 7, 10 g glassbubbles were mixed with 100 g of a solution comprising 2% FC-1, 3% acetic acid, 10% water and 85% ethanol. In example 8, FC-4 was dried to 100% solids; 3 g solids were redissolved in 20 g HFE 7100. This solution was mixed with 10 g glassbubbles. After mixing for 5 min, the glassbubbles were dried at 120°C during 15 minutes. 5 g of the treated glassbubbles were mixed with 100 g grout powder, comprising 40% Portland cement and 60% quartz. After the addition of water and mixing to obtain a homogeneous composition, the grout was applied according to the general procedure. Dried grout was tested for oil and water repellency. The contact angles, measured before and after abrasion are recorded in table 4.

15

Table 4 : Contact angles of grout obtained from grout powder comprising glassbubbles treated with fluorochemical compound

Ex	Fluorochemical compound	Contact angles (°)			
		Initial Water	Initial hexadecane	Abrasion water	Abrasion hexadecane
7	FC-1	95	60	80	50
8	FC-4	98	63	80	54

The results indicate that grout having high oil- and water repellency, both initially and also 20 after abrasion, could be made when the grout powder was mixed with glassbubbles, that had been treated with fluorochemical compound.

Examples 9 and 10

In example 9, 100 g dry grout powder, comprising 40% Portland cement and 60% quartz, 25 was mixed with 1 g FC-5, dissolved in 100 g HFE. After mixing with a spatula for 5 min, the treated grout powder was dried at 120°C during 15 min. In example 10, 100 g dry

WO 02/096822

PCT/US02/15922

quartz was mixed with 1 g FC-5, dissolved in 100 g HFE. After mixing for 5 min, the treated quartz was dried at 120°C during 5 min. 60 g of the treated quartz was mixed with 40 g Portland cement to produce grout powder. Water was added to the grout powders of examples 9 and 10 and the compositions were mixed to form homogeneous grout. The 5 grout was applied between pre-glued tiles and dried according to the general procedure. The dried grout was evaluated for oil and water repellency, before and after abrasion. The results of the contact angles are given in table 5.

Table 5 : Contact angles of grout obtained from grout powder or quartz treated with 10 fluorochemical compound.

Ex	Treated compound	Contact angles (°)			
		Initial Water	Initial hexadecane	Abrasion water	Abrasion hexadecane
9	Grout powder	92	44	90	30
10	Quartz	90	57	78	35

As can be seen from the results, grout with good oil and water repellency could be made.

WO 02/096822

PCT/US02/15922

CLAIMS

1. Grout powder for admixture with water to produce grout, said grout powder comprising cement powder, characterized in that said grout powder has been mixed with a
5 fluorochemical compound.
2. Grout powder according to claim 1 wherein at least one of the components of the grout powder has been treated on its surface with said fluorochemical compound.
- 10 3. Grout powder according to claim 2, wherein said cement powder is surface treated with said fluorochemical compound.
4. Grout powder according to claim 3, wherein said grout powder further comprises quartz particles that are optionally surface treated with said fluorochemical compound.
- 15 5. Grout powder according to any of the previous claims, further comprising glass bubbles that are optionally surface treated with said fluorochemical compound.
6. Grout powder according to any of the previous claims wherein said grout powder
20 contains said fluorochemical compound in an amount of 0.05% to 5% by weight on the total weight of grout powder.
7. Grout powder according to any of the previous claims wherein said fluorochemical compound has a functional group capable of reacting with the surface of one or more
25 components of said grout powder.
8. Grout powder according to claim 7, wherein said functional group is an acid group or a silane group.
- 30 9. Grout powder according to claim 8 wherein said fluorochemical compound corresponds to the formula:

WO 02/096822

PCT/US02/15922



wherein R_f represents a fluorinated organic group, Y represents an alkyl group, an aryl group, or a hydrolysable group, each Y group being the same or different and at least one Y group being a hydrolysable group and n being 1 or 2.

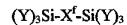
5 10. Grout powder according to claim 9, wherein R_f corresponds to the formula:



wherein X represents an organic linking group or a chemical bond, R_f^a represents a 10 perfluorinated aliphatic group having at least 3 carbon atoms, a perfluorinated or partially fluorinated polyether or a fluorinated oligomer of the formula $M^f_s M^b_t$ wherein M^f represents units derived from a fluorinated monomer, M^b represents units derived from non-fluorinated monomers, s represents a value of 1 to 40, t represents a value of 0 to 40 and the sum of s and t is at least 2.

15

11. A grout powder according to claim 8 wherein said fluorochemical compound corresponds to the formula:



wherein Y represents an alkyl group, or a hydrolysable group, each Y group being the same or different and at least one Y group being a hydrolysable group and X^f representing a 20 fluorinated or perfluorinated organic divalent group.

12. A grout powder according to claim 11 wherein X^f represents a divalent fluorinated or perfluorinated polyether containing organic group or wherein X^f corresponds to the formula:



25 wherein L^1 and L^2 each independently represents an organic divalent linking group or a chemical bond and Q^f represents a perfluorinated aliphatic group of at least 3 carbon atoms.

WO 02/096822

PCT/US02/15922

13. Method of preparing grout powder for admixture with water to produce grout, comprising mixing grout powder comprising cement powder with a fluorochemical compound.

5 14. Method of preparing grout powder for admixture with water to produce grout, said grout powder comprising cement powder, said method comprising the step of treating at least one of the components of said grout powder with a fluorochemical compound.

10 15. Grout comprising a mixture of grout powder and water characterized in further comprising a fluorochemical compound.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US 02/15922
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C04B22/12 C04B24/00 C04B28/02 C04B24/42 C04B20/10 //C04B103:65		
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) IPC 7 C04B		
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) PAJ, WPI Data, EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199202 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1992-014295 XP002183763 & JP 03 265670 A (KAO CORP), 26 November 1991 (1991-11-26) abstract ---	1,7,8, 13,15
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 197840 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 1978-71520A XP002183764 & JP 53 099228 A (ELECTRO CHEM IND KK), 30 August 1978 (1978-08-30) abstract ---	1,9-12
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197840 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 1978-71520A XP002183764 & JP 53 099228 A (ELECTRO CHEM IND KK), 30 August 1978 (1978-08-30) abstract ---	1,6,13, 15
Y	---	1,9-12 -/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 contains results of an inventive step(s) or which discloses 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		
Date of the actual compilation of the international search 6 September 2002		Date of mailing of the international search report 24/09/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL-2233 RA Leiden Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Zimpfer, E

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US 02/15922
C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 339 776 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 9 February 2000 (2000-02-09) page 3, line 7 – line 24 ---	1,6,13, 15
Y	US 5 209 775 A (BANK HOWARD M ET AL) 11 May 1993 (1993-05-11) cited in the application the whole document ---	1,9-12
Y	US 5 306 758 A (PELLERITE MARK J) 26 April 1994 (1994-04-26) cited in the application the whole document ---	1,9-12
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199717 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 1997-180495 XP002183765 & CN 1 093 690 A (SUN B), 19 October 1994 (1994-10-19) abstract ---	1,13,15
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200032 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 2000-374133 XP002183766 & RU 2 134 669 C (BRYKOV S I), 20 August 1999 (1999-08-20) abstract ---	1,13,15
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 09, 13 October 2000 (2000-10-13) & JP 2000 178054 A (NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO LTD:THE), 27 June 2000 (2000-06-27) abstract ----	1,13,15

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members				International Application No. PCT/US 02/15922	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
JP 3265670	A 26-11-1991	NONE			
JP 53099228	A 30-08-1978	JP 1117234 C		15-10-1982	
		JP 57008784 B		18-02-1982	
GB 2339776	A 09-02-2000	JP 2000044308 A		15-02-2000	
		TW 445244 B		11-07-2001	
US 5209775	A 11-05-1993	CA 2086795 A1		24-07-1993	
		DE 69313311 D1		02-10-1997	
		DE 69313311 T2		19-03-1998	
		EP 0552875 A2		28-07-1993	
		JP 5311158 A		22-11-1993	
		KR 219764 B1		01-09-1999	
US 5306758	A 26-04-1994	AU 632869 B2		14-01-1993	
		AU 6669890 A		20-06-1991	
		BR 9006319 A		24-09-1991	
		CA 2030221 A1		15-06-1991	
		DE 69025151 D1		14-03-1996	
		DE 69025151 T2		19-09-1996	
		EP 0433070 A2		19-06-1991	
		ES 2081949 T3		16-03-1996	
		JP 3009744 B2		14-02-2000	
		JP 3258863 A		19-11-1991	
		KR 178513 B1		01-04-1999	
CN 1093690	A 19-10-1994	NONE			
RU 2134669	C 20-08-1999	RU	2134669 C1	20-08-1999	
JP 2000178064	A 27-06-2000	NONE			

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,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,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,P L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 ダムス , ルドルフ ジェイ .

アメリカ合衆国 , ミネソタ 55133 - 3427 , セント ポール , ポスト オフィス ボック
ス 33427

(72)発明者 リンケ , ポルカー

アメリカ合衆国 , ミネソタ 55133 - 3427 , セント ポール , ポスト オフィス ボック
ス 33427