

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6182541号  
(P6182541)

(45) 発行日 平成29年8月16日(2017.8.16)

(24) 登録日 平成29年7月28日(2017.7.28)

(51) Int. Cl. F 1  
**D 2 1 H 19/20 (2006.01)** D 2 1 H 19/20 C  
**C O 9 D 127/12 (2006.01)** C O 9 D 127/12

請求項の数 9 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2014-553344 (P2014-553344)	(73) 特許権者	514180476
(86) (22) 出願日	平成25年1月15日 (2013.1.15)		エージーシー ケミカルズ アメリカズ, インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2015-507103 (P2015-507103A)		アメリカ合衆国 19341 ペンシルヴ エニア州, エクストン, イースト・ウチラ ン・アヴェニュー 55, スイート 20 1
(43) 公表日	平成27年3月5日 (2015.3.5)	(74) 代理人	100107766
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/021560		弁理士 伊東 忠重
(87) 国際公開番号	W02013/109530	(74) 代理人	100070150
(87) 国際公開日	平成25年7月25日 (2013.7.25)		弁理士 伊東 忠彦
審査請求日	平成27年12月7日 (2015.12.7)	(74) 代理人	100091214
(31) 優先権主張番号	13/351,286		弁理士 大貫 進介
(32) 優先日	平成24年1月17日 (2012.1.17)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 処理物品を調製する方法およびそれにより生成された処理物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

処理物品を調製する方法であって、前記方法は、以下のステップ：  
 繊維を含むスラリーを提供するステップ；  
 前記スラリーおよび第一フッ素化組成物を混ぜ合わせて混合物を生成するステップ；  
 前記混合物から少なくとも1つのシートを生成するステップ；および  
 第二フッ素化組成物を、前記少なくとも1つのシートの少なくとも一表面に塗布して、  
 前記処理物品を調製するステップ、  
 を含み、

ここで、前記第一フッ素化組成物が、アニオン性フッ素化組成物としてさらに定義され、前記第二フッ素化組成物が、カチオン性フッ素化組成物としてさらに定義されるか、または前記第一フッ素化組成物が、カチオン性フッ素化組成物としてさらに定義され、前記第二フッ素化組成物が、アニオン性フッ素化組成物としてさらに定義される、  
 方法。

【請求項 2】

前記繊維が、セルロース繊維としてさらに定義され、前記処理物品が、処理セルロース物品としてさらに定義される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記アニオン性フッ素化組成物が、40～98質量%のモノマー(a)系重合単位(a'  
)、1～50質量%のモノマー(b)系重合単位(b')および1～10質量%のモノ

10

20

マー（c）系重合単位（c'）を含む第一フッ素化コポリマーを含み；

ここで、モノマー（a）は、 $(Z - Y)_a X$ により表される化合物を含み、式中、Zは、 $C_{1-6}$ パーフルオロアルキル基または $C_b F_{2b+1} O (CFWC F_2 O)_c CFK$ により表される一価基であり、式中、bは、1～6の整数であり、cは、1～4の整数であり、WおよびKのそれぞれは、互いに独立して、フッ素原子またはトリフルオロメチル基であり、Yは、単結合またはフッ素原子を含まない二価有機基であり、aは、1または2であり、aが1である場合には、Xは、 $-CR = CH_2$ 、 $-COOCR = CH_2$ 、 $-OCO CR = CH_2$ 、 $-OCH_2 -$ 、 $-CR = CH_2$ または $-OCH = CH_2$ であり、aが2である場合には、Xは、 $-CH [ - (CH_2)_d CR = CH_2 ] -$ 、 $-CH [ - (CH_2)_d COOCR = CH_2 ] -$ 、 $-CH [ - (CH_2)_d OCO CR = CH_2 ] -$ または $-OCOCH = CHCOO -$ であり、Rは、水素原子、メチル基またはハロゲン原子であり、 $\text{---}$ は、フェニレン基であり、dは、0～4の整数であり、aが2である場合には、1分子中に存在する2個の $(Z - Y)$ は、互いに同一または異なっていてよく；

10

ここで、モノマー（b）は、 $CH_2 = CR^1 - G - (R^2 O)_e - R^3$ により表される化合物を含み、式中、 $R^1$ は、水素原子またはメチル基であり、 $R^2$ は、 $C_{2-4}$ アルキレン基またはその水素原子のいくつかもしくは全てがヒドロキシル基により置換された $C_{2-3}$ アルキレン基であり、eは、1～10の整数であり、Gは、 $-COO(CH_2)_f -$ または $-COO(CH_2)_g - NHCOO -$ であり、式中、fは、0～4の整数であり、gは、1～4の整数であり、 $R^3$ は、水素原子、メチル基、アクリロイル基、メタクリロイル基またはアリル基であり；および

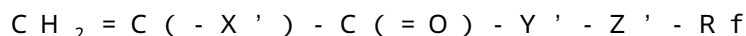
20

ここで、モノマー（c）は、 $CH_2 = C(COOH) - Q - COOH$ により表される化合物を含み、式中、Qは、 $C_{1-4}$ アルキレン基またはその水素原子のいくつかもしくは全てがヒドロキシル基により置換された $C_{2-3}$ アルキレン基であり、前記モノマー（c）において、カルボキシル基のいくつかもしくは全ては、アンモニウム塩および有機アミン塩から選択される、少なくとも1種の塩を生成してもよい、請求項1に記載の方法。

#### 【請求項4】

前記アニオン性フッ素化組成物が、以下：

(a)一般式：



30

により表されるフルオロアルキル基を有するフッ素含有モノマーであって、式中、 $X'$ は、水素原子、直鎖状または分岐状 $C_{1-21}$ アルキル基、ハロゲン原子、 $CFX^1 X^2$ 基（式中、 $X^1$ および $X^2$ は、水素原子、ハロゲン原子である）、シアノ基、直鎖状または分岐状 $C_{1-21}$ フルオロアルキル基、置換もしくは非置換ベンジル基または置換もしくは非置換フェニル基である、フッ素含有モノマーであり；

$Y'$ は、 $-O -$ または $-NH -$ であり；

$Z'$ は、 $C_{1-10}$ 脂肪族基、 $C_6-10$ 芳香族基または環状脂肪族基、 $-CH_2 CH_2 N(R^4) SO_2 -$ 基（式中、 $R^4$ は、 $C_{1-4}$ アルキル基である）、 $-CH_2 CH(OZ^1) CH_2 -$ （式中、 $Z^1$ は、水素原子またはアセチル基である）、 $-(CH_2)_h - SO_2 - (CH_2)_i -$ 基または $-(CH_2)_h - S - (CH_2)_i -$ 基（式中、hは、1～10であり、iは、0～10である）であり；および

40

$Rf$ は、 $C_{1-6}$ 直鎖状または分岐状フルオロアルキル基であり；

(b)親水性モノマー、および

(c)アニオン供与基を有するモノマー、

から誘導される繰り返し単位を含む、第二フッ素化コポリマーを含み、

ここで、前記第二フッ素化コポリマーの重量平均分子量は、100,000以上である、

請求項1に記載の方法。

#### 【請求項5】

前記カチオン性フッ素化組成物が、第三フッ素化コポリマーを含み、前記第三フッ素化

50

コポリマーが、以下：

(1) ポリフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレート系モノマー単位；

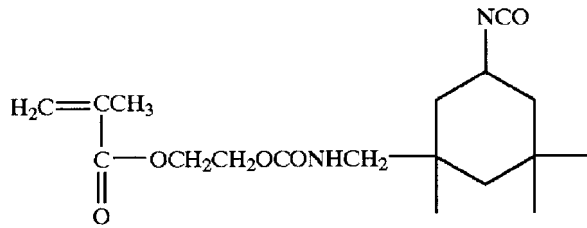
(3)  $C_1 \sim C_{22}$ アルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート系モノマー単位；

(4) 2-イソシアネートエチルメタクリレート、一般式1の1,3,3-トリメチル-4-イソシアネートシクロヘキシルメチルアミドキシエチルメタクリレートおよび一般式2の1,3,3-トリメチル-4-イソシアネートシクロヘキシルメチルアミドキシエチルアクリレートからなる群から選択される、少なくとも1種の化合物系モノマー単位であって、その前記イソシアネート基がブロックされているモノマー単位；

を含み、

ここで、一般式1は以下：

【化3】



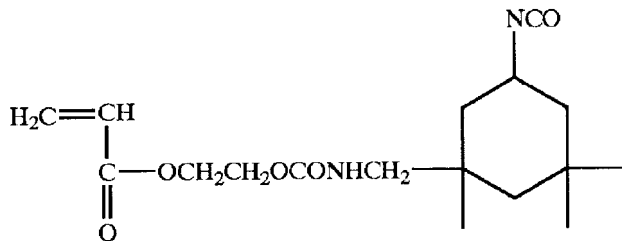
10

20

であり；および

一般式2は

【化4】



30

である、請求項1に記載の方法。

【請求項6】

前記カチオン性フッ素化組成物が、第四フッ素化コポリマーを含み、前記第四フッ素化コポリマーが、60～98質量%のモノマー(d)系重合単位(d)'、1～20質量%のモノマー(e)系重合単位(e)'および1～30質量%のモノマー(f)系重合単位(f)'を含み；

40

ここで、モノマー(d)は、 $(Z'' - Y'')_j X''$ により表される化合物を含み；

式中、 $Z''$ は、 $C_{1-6}$ パーフルオロアルキル基または $C_k F_{2k+1} O (CFW' CF_2 O)_l CFK'$  (式中、 $k$ は、1～6の整数であり、 $l$ は、1～4の整数であり、 $W'$ および $K'$ のそれぞれは、独立して、フッ素原子または $-CF_3$ であり、 $Y''$ は、二価有機基または単結合であり、 $j$ は、1または2であり、 $X''$ は、重合可能な不飽和基であり、 $j$ が1である場合には、 $X''$ は、 $-CR^5 = CH_2$ 、 $-COOCR^5 = CH_2$ 、 $-OOCR^5 = CH_2$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CR^5 = CH_2$ または $-OCH = CH_2$ であり、 $j$ が2である場合には、 $X''$ は、 $=CH(CH_2)_m CR^5 = CH_2$ 、 $=C$

50

$H(CH_2)_mCOOCR^5 = CH_2$ 、 $=CH(CH_2)_mOCO CR^5 = CH_2$  または  $-OCOCH=CHCOO-$  であり、式中、 $R^5$  は、水素原子、メチル基またはハロゲン原子であり、 $\text{—}$  は、フェニレン基であり、 $m$  は、 $0 \sim 4$  の整数である) により表される基であり；

ここで、モノマー (e) は、 $CH_2 = CR^6 - G' - (R^7O)_n - R^8$  により表される化合物を含み；

式中、 $R^6$  は、水素原子またはメチル基であり、 $R^7$  は、 $C_{2 \sim 4}$  アルキレン基またはそうでなければ水素原子のいくつかもしくは全てがヒドロキシル基により置き換えられた  $C_{2 \sim 3}$  アルキレン基であり、 $n$  は、 $1 \sim 50$  の整数であり、 $G'$  は、 $-COO(CH_2)_o -$  または  $-COO(CH_2)_s - NHCOO -$  (式中、 $o$  は、 $0 \sim 4$  の整数であり、 $s$  は、 $1 \sim 4$  の整数である) であり、 $R^8$  は、アクリロイル基およびメタクリロイル基の少なくとも1つであり；および

ここで、モノマー (f) は、 $CH_2 = CR^9 - M - Q' - NR^{10}R^{11}$  により表される化合物を含み、式中、 $R^9$  は、水素原子またはメチル基であり、 $M$  は、 $-COO-$  または  $-CONH-$  であり、 $Q'$  は、 $C_{2 \sim 4}$  アルキレン基またはそうでなければ水素原子のいくつかもしくは全てがヒドロキシル基により置き換えられた  $C_{2 \sim 3}$  アルキレン基であり、 $R^{10}$  および  $R^{11}$  のそれぞれは、ベンジル基、 $C_{1 \sim 8}$  アルキル基またはそうでなければ水素原子のいくつかがヒドロキシル基により置き換えられた  $C_{2 \sim 3}$  アルキレン基を含み、あるいは、 $R^{10}$  および  $R^{11}$  は、窒素原子と一緒になってモルホリノ基、ペリジノ基またはピロリジニル基を形成してもよい、

請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

1つのシートおよび前記シートの少なくとも一表面に配置された第二フッ素化組成物を含む処理物品であって、

ここで、前記シートは、繊維および第一フッ素化組成物を含み、

ここで、前記第一フッ素化組成物が、アニオン性フッ素化組成物としてさらに定義され、前記第二フッ素化組成物が、カチオン性フッ素化組成物としてさらに定義されるか、または前記第一フッ素化組成物が、カチオン性フッ素化組成物としてさらに定義され、前記第二フッ素化組成物が、アニオン性フッ素化組成物としてさらに定義される、  
処理物品。

【請求項 8】

1つのシートおよび前記シートの少なくとも一表面に配置された第二フッ素化組成物を含む紙の処理シートであって、

ここで、前記シートは、繊維および第一フッ素化組成物を含み、

ここで、前記第一フッ素化組成物が、アニオン性フッ素化組成物としてさらに定義され、前記第二フッ素化組成物が、カチオン性フッ素化組成物としてさらに定義されるか、または前記第一フッ素化組成物が、カチオン性フッ素化組成物としてさらに定義され、前記第二フッ素化組成物が、アニオン性フッ素化組成物としてさらに定義される、  
紙の処理シート。

【請求項 9】

処理セルロース物品を調製する方法であって、前記方法は、以下のステップ：

セルロース繊維を含むスラリーを提供するステップ；

前記スラリーおよびアニオン性フッ素化組成物を混ぜ合わせて混合物を生成するステップ；

前記混合物から少なくとも1つのシートを生成するステップ；および

カチオン性フッ素化組成物を、前記少なくとも1つのシートの少なくとも一表面に塗布して、前記処理セルロース物品を調製するステップ、を含む、方法。

【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、一般的に処理物品を調製する方法に、より具体的には油および水に対する優れた抵抗性を有する処理物品を調製する方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

物品を処理する種々の方法が、当該技術分野において知られ、一般的に、物品の特定の最終用途に基づいて調整される。例えば、テキスタイル産業などの一定の産業においては、テキスタイル製品を処理して、前記テキスタイル製品に例えば油および/または水への抵抗性などの所望の物性を付与する。かかる特性を前記テキスタイル製品に付与する目的で一般に処理される1種のテキスタイル製品は、紙である。例えば、処理紙は、ファストフード産業において利用され、例えば、揚げ物などの食品の包装に油および油脂が浸透することを防止する。フルオロポリマーは、典型的には、処理されたテキスタイル製品を調製して前記テキスタイル製品に油および/または水への抵抗性を付与する際に利用される。

10

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0003】

【特許文献1】米国特許出願公開第2010/0168319号明細書

【特許文献2】国際公開第2011/027877号

【特許文献3】米国特許第6933338号明細書

20

## 【発明の概要】

## 【課題を解決するための手段】

## 【0004】

本発明は、処理物品を調製する方法を提供する。前記方法は、繊維を含むスラリーを提供するステップを含む。前記方法は、前記スラリーおよび第一フッ素化組成物を混ぜ合わせて混合物を生成するステップをさらに含む。さらに、前記方法は、前記混合物から少なくとも1つのシートを生成するステップを含む。最後に、前記方法は、第二フッ素化組成物を前記少なくとも1つのシートの少なくとも一表面に塗布して、前記処理物品を調製するステップを含む。

30

## 【0005】

本発明はまた、前記方法に従って生成された処理物品を提供する。

## 【発明の効果】

## 【0006】

本発明の前記方法は、処理物品がしわになっても、またはそうでなければ変形した場合であっても、油および水への抵抗性を有する優れた特性を有する処理物品を調製する。例えば、従来の処理物品は、典型的には、しわになることに対して所望の抵抗性を有するが、所望されない表面性能を有するか、または従来の処理物品は、処理物品がしわになるか、もしくはそうでなければ折れ曲がる/変形する場合にはかなり悩まされる、所望の表面性能を有する。しかしながら、本発明の前記方法は、優れた表面性能およびしわになることに対する抵抗性の両方を有する処理物品を調製する。さらに、本発明の前記方法は、第一および第二フッ素化組成物を利用し、これは相乗効果を有し、それにより、従来のフッ素化組成物を利用する方法と比較してコストおよび容量を削減する。

40

## 【発明を実施するための形態】

## 【0007】

## 発明の詳細な説明

本発明は、処理物品を調製する方法を提供する。本発明の前記方法は、以下でより詳細に説明するとおり、油および水をはじく性質を含む優れた物性を有する処理物品を調製する。本発明の前記方法は、処理紙を調製するのに特に好適である；しかしながら、前記方法は、かかる物品に限定されないことが十分に理解されるべきである。例えば、前記方法

50

を利用して、例えば、天然および/または合成テキスタイルなどの繊維を含む他の物品を調製してもよい。

【0008】

前記方法は、繊維を含むスラリーを提供するステップを含む。前記スラリーを、好適なやり方で提供してもよい。例えば、前記スラリーを、調製しても、取得しても、購入するなどしてもよい。前記スラリーの前記繊維は、天然繊維、合成繊維、準合成(semi-synthetic)繊維、無機繊維、およびこれらの組み合わせを含んでもよい。天然繊維の特定の組み合わせには、植物体または木材(plant or wood matter)由来のものが含まれ、これらは、例えば、竹繊維、ペントグラス繊維、ススキ繊維、パガス繊維、わら繊維、干し草繊維、トウヒ繊維、マツ繊維、モミ繊維、カラマツ繊維、ユーカリ繊維、アスペン繊維、バーチ繊維などのセルロース繊維とも称される。前記天然繊維が、木材由来のものである場合には、前記木材は、軟材および/または硬材であってもよい。天然繊維の他の例には、綿、麻、ウール、絹などが含まれる。合成繊維の具体的な例には、ポリアミド繊維、ポリエステル繊維、ポリビニルアルコール繊維、ポリアクリロニトリル繊維、ポリビニルクロリド繊維、ポリプロピレン繊維などが含まれる。順合成繊維の具体的な例には、レーヨン、アセテートなどが含まれる。無機繊維の具体的な例には、ガラス繊維、炭素繊維、アスベスト繊維などが含まれる。特定の態様において、前記スラリーの前記繊維には、例えば、セルロース繊維などの天然繊維が含まれる。

10

【0009】

前記スラリーを提供するステップが前記スラリーを調製することを含む場合には、前記スラリーを、当該技術分野において一般に知られている方法に従って調製してもよい。例えば、前記繊維がセルロース繊維を含む態様において、前記スラリーを、機械的パルプ化プロセス；熱機械パルプ化プロセス；例えば、クラフトプロセス、サルファイトプロセス、ソーダプロセスなどの化学パルプ化プロセス；リサイクルパルプ化プロセス；オルガノソルブパルプ化プロセス、により調製してもよい。代替的に、前記スラリーを、当該技術分野において「市場パルプ」と一般に称される、乾燥セルロース繊維を購入することまたはそうでなければ取得することにより調製してもよい。これらの態様において、前記市場パルプは、一般に水に戻され、これは、ハイドロパルプ化と称される。前記処理物品の所望の外観次第で、前記繊維を漂白してもよい。漂白する場合には、前記繊維を、例えば、塩素、二酸化塩素、酸素、オゾン、過酸化水素などで漂白してもよい。

20

30

【0010】

典型的には、前記繊維は、前記スラリー中に、前記スラリーの全重量に基づき、0より大きく5重量パーセントまでの、代替的に0.5~3.75重量パーセントの、代替的に1.0~2.5重量パーセントの量で存在する。当然ながら、以下でより詳細に説明するとおり、種々の任意の構成要素の存在または非存在次第で、上記のもの以外の量の前記繊維が前記スラリー中に存在してもよいことが十分に理解されるべきである。前記スラリーのバランスには、典型的には、以下でより詳細に説明するとおり、水または水および水性溶媒の組み合わせが含まれる。

【0011】

前記繊維がセルロース繊維を含む特定の態様において、前記スラリーの前記繊維は、典型的には精製される。典型的には、前記スラリーの前記繊維は、前記スラリーをせん断力に供することにより精製し、これにより、セルロース塊または繊維クラスターを個別の繊維に分ける。一般的には、前記スラリーの前記繊維を、前記スラリーが調製されるかまたは提供されるまで精製せず、すなわち、「市場パルプ」は、典型的には、水にもどされてスラリーを生成するまで精製されない。

40

【0012】

前記方法は、前記スラリーおよび第一フッ素化組成物を混ぜ合わせて混合物を生成するステップをさらに含む。最も典型的には、前記第一フッ素化組成物を、アニオン性フッ素化組成物としてさらに定義する。しかしながら、他の態様においては、前記第一フッ素化組成物を、カチオン性フッ素化組成物としてさらに定義する。

50

## 【0013】

前記第一フッ素化組成物が、前記アニオン性フッ素化組成物である特定の態様において、前記第一フッ素化組成物には、第一フッ素化コポリマーが含まれる。前記第一フッ素化ポリマーは、典型的には、40～98質量%のモノマー(a)系重合単位(a')、1～50質量%のモノマー(b)系重合単位(b')および1～10質量%のモノマー(c)系重合単位(c')を含む。モノマー(a)、(b)および(c)を、前記第一フッ素化組成物の前記第一フッ素化ポリマーを参照して、以下でより詳細に説明する。さらに、前記第一フッ素化ポリマーのこの具体例は、その全体が参照により本明細書に組み込まれる、米国特許出願公開第2010/0168319号明細書に説明されている。

## 【0014】

モノマー(a)は、前記第一フッ素化ポリマーを生成するために利用され、(Z-Y)<sub>a</sub>Xにより表される化合物を含み、式中、Zは、C<sub>1-6</sub>パーフルオロアルキル基またはC<sub>b</sub>F<sub>2b+1</sub>O(CFWCF<sub>2</sub>O)<sub>c</sub>CFK-により表される一価基であり、式中、bは、1～6の整数であり、cは、1～4の整数であり、WおよびKのそれぞれは、互いに独立して、フッ素原子またはトリフルオロメチル基であり、Yは、単結合またはフッ素原子を含まない二価有機基であり、aは、1または2であり、aが1である場合には、Xは、-CR=CH<sub>2</sub>、-COOCR=CH<sub>2</sub>、-OCO CR=CH<sub>2</sub>、-OCH<sub>2</sub>-CR=CH<sub>2</sub>または-OCH=CH<sub>2</sub>であり、aが2である場合には、Xは、-CH[-(CH<sub>2</sub>)<sub>d</sub>CR=CH<sub>2</sub>]-、-CH[-(CH<sub>2</sub>)<sub>d</sub>COOCR=CH<sub>2</sub>]-、-CH[-(CH<sub>2</sub>)<sub>d</sub>OCO CR=CH<sub>2</sub>]-または-OCOCH=CHCOO-であり、Rは、水素原子、メチル基またはハロゲン原子であり、は、フェニレン基であり、dは、0～4の整数であり、aが2である場合には、1分子中に存在する2個の(Z-Y)は、互いに同一または異なっていてよい。

## 【0015】

モノマー(b)は、前記第一フッ素化ポリマーを生成するために利用され、CH<sub>2</sub>=CR<sup>1</sup>-G-(R<sup>2</sup>O)<sub>e</sub>-R<sup>3</sup>により表される化合物を含み、式中、R<sup>1</sup>は、水素原子またはメチル基であり、R<sup>2</sup>は、C<sub>2-4</sub>アルキレン基またはその水素原子のいくつかもしくは全てがヒドロキシル基により置換されたC<sub>2-3</sub>アルキレン基であり、eは、1～10の整数であり、Gは、-COO(CH<sub>2</sub>)<sub>f</sub>-または-COO(CH<sub>2</sub>)<sub>g</sub>-NHCOO-であり、式中、fは、0～4の整数であり、gは、1～4の整数であり、R<sup>3</sup>は、水素原子、メチル基、アクリロイル基、メタクリロイル基またはアリル基である。

## 【0016】

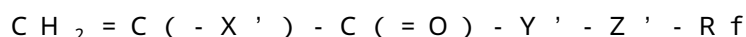
最後に、モノマー(c)もまた、前記第一フッ素化ポリマーを生成するために利用され、CH<sub>2</sub>=C(COOH)-Q-COOHにより表される化合物を含み、式中、Qは、C<sub>1-4</sub>アルキレン基またはその水素原子のいくつかもしくは全てがヒドロキシル基により置換されたC<sub>2-3</sub>アルキレン基であり、前記モノマー(c)において、カルボキシル基のいくつかまたは全ては、アンモニウム塩および有機アミン塩から選択される、少なくとも1種の塩を生成する。

## 【0017】

代替的に、前記第一フッ素化組成物が、前記アニオン性フッ素化組成物である態様において、前記第一フッ素化組成物には、第二フッ素化コポリマーが含まれる。前記第二フッ素化ポリマーの1つの具体例は、その全体が参照により本明細書に組み込まれる、国際(PCT)公開第2011/027877号に説明されている。国際(PCT)公開第2011/027877号に説明される前記第二フッ素化ポリマーを、以下でより詳細に記載する。

## 【0018】

特に、特定の態様において、前記第二フッ素化ポリマーは：(a)一般式：



により表されるフルオロアルキル基を有するフッ素含有モノマーであって、式中、X'は、水素原子、直鎖状または分岐状C<sub>1-21</sub>アルキル基、ハロゲン原子、CFX<sup>1</sup>X<sup>2</sup>

10

20

30

40

50

基（式中、 $X^1$  および  $X^2$  は、水素原子、ハロゲン原子である）、シアノ基、直鎖状または分岐状  $C_{1-21}$  フルオロアルキル基、置換もしくは非置換ベンジル基または置換もしくは非置換フェニル基である、フッ素含有モノマーであり； $Y^1$  は、 $-O-$  または  $-NH-$  であり； $Z^1$  は、 $C_{1-10}$  脂肪族基、 $C_{6-10}$  芳香族基または環状脂肪族基、 $-CH_2CH_2N(R^4)SO_2-$  基（式中、 $R^4$  は、 $C_{1-4}$  アルキル基である）、 $-CH_2CH(OZ^1)CH_2-$ （式中、 $Z^1$  は、水素原子またはアセチル基である）、 $-(CH_2)_h-SO_2-(CH_2)_i-$  基または  $-(CH_2)_h-S-(CH_2)_i-$  基（式中、 $h$  は、 $1-10$  であり、 $i$  は、 $0-10$  である）であり；および  $R^f$  は、 $C_{1-6}$  直鎖状または分岐状フルオロアルキル基であり；（ $b$ ）親水性モノマー、および（ $c$ ）アニオン供与基を有するモノマー、から誘導される繰り返し単位を含む。前記第二フッ素化コポリマーは、典型的には、 $100,000$  またはそれ以上の重量平均分子量を有する。（ $a$ ）、（ $b$ ）および（ $c$ ）の具体的な例は、国際（PCT）公開第  $2011/027877$  号で提供される。

10

## 【0019】

上記で紹介したように、種々の態様において、前記第一フッ素化組成物は、カチオン性フッ素化組成物である。前記第一フッ素化組成物が、前記カチオン性フッ素化組成物である特定の態様において、前記フッ素化組成物は、第三フッ素化コポリマーを含む。前記第三フッ素化コポリマーの1つの具体例は、その全体が参照により本明細書に組み込まれる、米国特許第  $6,933,338$  号明細書に説明されている。

## 【0020】

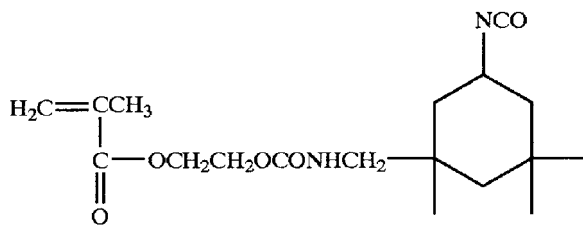
20

前記第三フッ素化コポリマーは、典型的には、（1）ポリフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリレート系モノマー単位；（2） $C_{16-12}$  アルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート系モノマー単位；（3） $C_{1-22}$  アルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート系モノマー単位；（4）2-イソシアネートエチルメタクリレート、以下の一般式1の1,3,3-トリメチル-4-イソシアネートシクロヘキシルメチルアミドキシエチルメタクリレートおよび以下の一般式2の1,3,3-トリメチル-4-イソシアネートシクロヘキシルメチルアミドキシエチルアクリレートからなる群から選択される、少なくとも1種の化合物系モノマー単位を含み、その前記イソシアネート基はブロックされている。一般式1は以下：

## 【0021】

30

## 【化1】



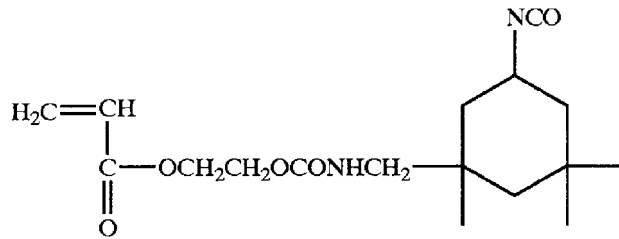
のとおりであり；

一般式2は

## 【0022】

40

## 【化2】



である。

10

## 【0023】

モノマー単位(1)~(4)の具体的な例は、米国特許第6,933,338号明細書に記載されている。

## 【0024】

代替的に、前記第一フッ素化組成物が、前記カチオン性フッ素化組成物である態様において、前記第一フッ素化組成物は、第四フッ素化コポリマーを含む。前記第四フッ素化コポリマーの1つの具体例は、その全体が参照により本明細書に組み込まれる、米国特許第7,485,688号明細書に説明されている。

## 【0025】

特定の態様において、前記第四フッ素化コポリマーは、60~98質量%のモノマー(d)系重合単位(d)'、1~20質量%のモノマー(e)系重合単位(e)'および1~30質量%のモノマー(f)系重合単位(f)'を含み、それらを以下でより詳細に説明する。

20

## 【0026】

特に、モノマー(d)は、前記第四フッ素化コポリマーを生成するために利用され、(Z'-Y')<sub>j</sub>X'により表される化合物を含み、式中、Z'は、C<sub>1-6</sub>パーフルオロアルキル基またはC<sub>k</sub>F<sub>2k+1</sub>O(CFW'CF<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>CFK'- (式中、kは、1~6の整数であり、lは、1~4の整数であり、W'およびK'のそれぞれは、独立して、フッ素原子または-CF<sub>3</sub>であり、Y'は、二価有機基または単結合であり、jは、1または2であり、X'は、重合可能な不飽和基であり、jが1である場合には、X'は、-CR<sup>5</sup>=CH<sub>2</sub>、-COOCR<sup>5</sup>=CH<sub>2</sub>、-OCOCHR<sup>5</sup>=CH<sub>2</sub>、-OCH<sub>2</sub>-、-CR<sup>5</sup>=CH<sub>2</sub>または-OCH=CH<sub>2</sub>であり、jが2である場合には、X'は、=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>CR<sup>5</sup>=CH<sub>2</sub>、=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>COOCR<sup>5</sup>=CH<sub>2</sub>、=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>OCOCHR<sup>5</sup>=CH<sub>2</sub>または-OCOCH=CHCOO-であり、式中、R<sup>5</sup>は、水素原子、メチル基またはハロゲン原子であり、は、フェニレン基であり、mは、0~4の整数である)により表される基である。

30

## 【0027】

モノマー(e)は、前記第四フッ素化コポリマーを生成するために利用され、CH<sub>2</sub>=CR<sup>6</sup>-G'-(R<sup>7</sup>O)<sub>n</sub>-R<sup>8</sup>により表される化合物を含み、式中、R<sup>6</sup>は、水素原子またはメチル基であり、R<sup>7</sup>は、C<sub>2-4</sub>アルキレン基またはそうでなければ水素原子のいくつかもしくは全てがヒドロキシル基により置き換えられたC<sub>2-3</sub>アルキレン基であり、nは、1~50の整数であり、G'は、-COO(CH<sub>2</sub>)<sub>o</sub>-または-COO(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>-NHCOO- (式中、oは、0~4の整数であり、sは、1~4の整数である)であり、R<sup>8</sup>は、アクリロイル基およびメタクリロイル基の少なくとも1つである。

40

## 【0028】

最後に、モノマー(f)は、CH<sub>2</sub>=CR<sup>9</sup>-M-Q'-NR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>またはCH<sub>2</sub>=CR<sup>9</sup>-M-Q'-N(O)R<sup>10</sup>R<sup>11</sup>により表される化合物を含み、式中、R<sup>9</sup>は、水素原子またはメチル基であり、Mは、-COO-または-CONH-であり、Q'は、C<sub>2-4</sub>アルキレン基またはそうでなければ水素原子のいくつかもしくは全てがヒドロキシル基により置き換えられたC<sub>2-3</sub>アルキレン基であり、R<sup>10</sup>およびR<sup>11</sup>のそれ

50

それは、ベンジル基、 $C_{1-8}$ アルキル基またはそうでなければ水素原子のいくつかがヒドロキシル基により置き換えられた $C_{2-3}$ アルキレン基を含み、あるいは、 $R^{10}$ および $R^{11}$ は、窒素原子と一緒になってモルホリノ基、ピペリジノ基またはピロリジニル基を形成してもよい。

【0029】

前記第一フッ素化組成物が、前記アニオン性フッ素化組成物である場合には、前記第一フッ素化組成物は、前記第一フッ素化ポリマーまたは前記第二フッ素化ポリマー以外にまたはこれに加えて1種または2種以上のフッ素化ポリマーを含んでもよい。同様に、前記第一フッ素化組成物は、前記第一および第二フッ素化ポリマーの組み合わせを含んでもよく、追加のフッ素化ポリマーをさらに含んでもよい。典型的には、前記第一フッ素化組成物がアニオン性である場合には、前記第一フッ素化組成物のアニオン性は、利用する特定のフッ素化ポリマーから誘導される。したがって、利用する前記特定のフッ素化ポリマー（例えば、前記第一および/または第二フッ素化ポリマーなど）は、一般的にはアニオン性である。

10

【0030】

前記第一フッ素化組成物が、前記カチオン性フッ素化組成物である代替的態様において、前記第一フッ素化組成物は、前記第三フッ素化ポリマーまたは前記第四フッ素化ポリマー以外にまたはこれに加えて1種または2種以上のフッ素化ポリマーを含んでもよい。同様に、前記第一フッ素化組成物は、前記第三および第四フッ素化ポリマーの組み合わせを含んでもよく、追加のフッ素化ポリマーをさらに含んでもよい。典型的には、前記第一フッ素化組成物がカチオン性である場合には、前記第一フッ素化組成物のカチオン性は、利用する特定のフッ素化ポリマーから誘導される。したがって、利用する前記特定のフッ素化ポリマー（例えば、前記第三および/または第四フッ素化ポリマーなど）は、一般的にはカチオン性である。

20

【0031】

前記第一フッ素化組成物は、前記第一、第二、第三、および/または第四フッ素化コポリマーのいずれか、あるいは前記第一、第二、第三、および/または第四フッ素化コポリマー以外にまたはこれに加えてフッ素化ポリマーを含んでもよい。前記第一フッ素化組成物に用いられる前記特定のフッ素化ポリマーは、本明細書においては、簡潔さおよび明確さの目的で、単に「前記第一フッ素化組成物の前記フッ素化ポリマー」と称される。専門用語「前記第一フッ素化組成物の前記フッ素化ポリマー」は、前記第一、第二、第三、および/または第四フッ素化コポリマーのあらゆる組み合わせ、および前記第一、第二、第三、および/または第四フッ素化コポリマー以外にまたはこれに加えてフッ素化ポリマーを包含することが十分に理解されるべきである。

30

【0032】

前記第一フッ素化組成物は、典型的には、水性媒体中の前記フッ素化ポリマーの分散体である。前記フッ素化ポリマーは、一般的には、前記水性媒体中に分散される間、最大で100nm、代替的に最大で50nm、代替的に最大で10nmの粒径を有する。

【0033】

前記フッ素化組成物の前記水性媒体は、典型的には、水または水および水溶性溶媒の組み合わせである。前記水溶性溶媒の具体的な例には、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジアセトンアルコール、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、少なくとも1種の溶媒が含まれる。最も典型的には、前記第一フッ素化組成物の前記水性媒体は、水、または水ならびにプロピレングリコール、ジプロピレングリコールおよびトリプロピレングリコールからなる群から選択される、少なくとも1種の水溶性溶媒の組み合わせを含む。前記第一フッ素化組成物の前記水性媒体が、水および前記水溶性溶媒の前記組み合わせを含む場合には、前記水および前記水溶性溶媒は、典型的には、水重量部

40

50

と水溶性溶媒重量部とが99：1～15：85の比で、前記水性媒体中に存在する。最も典型的には、前記水溶性溶媒は、水および前記水溶性溶媒の100重量部に対して、20重量部より少ない量で存在する。

【0034】

前記第一フッ素化組成物の前記水性媒体は、揮発性有機溶媒を含む。しかしながら、前記水性媒体の前記揮発性有機溶媒は、一般的には、前記第一フッ素化組成物の前記水性媒体中に、前記水性媒体の全重量に基づき、1.0重量パーセントより少ない、代替的に0.5重量パーセントより少ない、代替的に0.1重量パーセントより少ない、代替的に0.0重量パーセントより少ない量で存在する。当該技術分野において理解されるように、揮発性有機溶媒は、室温で保管される際に揮発する有機溶媒である。より具体的には、揮発性有機溶媒は、最大で100の沸点を有する有機溶媒である。水と共沸混合物を形成する溶媒は、本明細書において利用される揮発性有機溶媒の定義には含まれないことが十分に理解されるべきである。

10

【0035】

前記第一フッ素化組成物は、上記の前記フッ素化ポリマーに加え、構成要素をさらにも含んでもよい。例えば、前記第一フッ素化組成物は、スターチ、樹脂、架橋剤、触媒、無機または有機充填剤、凝固剤、支持剤（例えば、デキストリンなど）、保持剤（holding agent）、凝集剤、緩衝剤、殺菌剤、殺生物剤、金属イオンシール剤、疎水化剤（例えば、アルケニルコハク酸無水物および/またはアルキルケテン二量体など）など、およびかかる構成要素の種々の組み合わせを含んでもよい。

20

【0036】

前記第一フッ素化組成物に好適なスターチの具体例には、これに限定されないが、ヒドロキシエチル化スターチ、カチオン性スターチ、両性デンプン、酸化デンプン、リン酸化スターチ、酵素修飾スターチ、およびこれらの組み合わせが含まれる。

【0037】

前記第一フッ素化組成物の目的に好適な樹脂の具体例には、これに限定されないが、ポリビニルアルコール、ポリビニルクロリドラテックス、ポリビニルアルコール、ポリアミドアミンエピクロロヒドリン修飾樹脂、N-ビニルホルムアミド-ビニルアミンコポリマー、およびこれらの組み合わせが含まれる。

30

【0038】

前記第一フッ素化組成物の目的に好適な架橋剤の具体例には、これに限定されないが、尿素もしくはメラミンホルムアルデヒド、メチルオールジヒドロキシエチレン尿素またはこれらの組み合わせの凝集物または予備凝集物（precondensate）、ウロン（urone）、メチルオールエチレン尿素、メチルオールプロピレン尿素、メチルオールトリアゾン、ジシアンジアミドホルムアルデヒド凝集物、メチルオールカルバメート、メチルオール（メタ）アクリルアミド、これらのポリマー、ジビニルスルホン、ポリアミドまたはこれらのカチオン性誘導体、例えば、グリシジルグリセロールなどのエポキシ誘導体、例えば、（エポキシ-2,3-プロピル）トリメチルアンモニウムクロリドまたはN-メチル-N-（エポキシ-2,3-プロピル）モルホリニウムクロリドなどのハロゲン化物誘導体、エチレングリコールクロロメチルエステル、ならびにこれらの組み合わせが含まれる。

40

【0039】

前記第一フッ素化組成物の目的に好適な触媒の具体例には、これに限定されないが、塩化アンモニウム、アルカノールアミン塩、ジルコニウム酢酸塩、およびこれらの組み合わせが含まれる。

【0040】

無機および有機充填剤の具体例には、シリカ、アルミナ、セリシン、樹脂粉末、タルク、カオリン、沈降炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、ベントナイト、クレイ、二酸化チタンなどが含まれる。かかる充填剤は、任意に担体媒体中で利用されてもよい。

【0041】

前記第一フッ素化組成物中に存在する前記特定の構成要素およびそれらのそれぞれの量

50

は、前記スラリー中で用いられる前記特定の繊維に応じて、および前記第一フッ素化組成物から生成される前記処理物品の所望の最終用途に応じて異なってもよい。存在する場合には、前記スターチは、典型的には、前記第一フッ素化組成物中で、前記スラリーの前記繊維の全乾燥重量に基づき、0.001～10重量パーセントを、代替的に0.005～8重量パーセントを、代替的に0.01～6重量パーセントを提供する量で、利用される。前記第一フッ素化組成物の前記フッ素化ポリマーは、典型的には、前記第一フッ素化組成物中で、前記スラリー中の前記繊維の全乾燥重量に基づき、前記フッ素化ポリマーの0.001～3.5重量パーセントを、代替的に0.005～2.5重量パーセントを、代替的に0.01～1.5重量パーセントを提供する量で、利用される。

#### 【0042】

前記スラリーおよび前記第一フッ素化組成物を混ぜ合わせて、種々の方法により混合物を生成してもよい。例えば、前記第一フッ素化組成物を、容器中の前記スラリーに添加してもよく、または前記スラリーを、容器中の前記第一フッ素化組成物に添加してもよい。代替的に、前記第一フッ素化組成物および前記スラリーの両方を、容器中に同時に置いてもよい。前記第一フッ素化組成物を、前記第一フッ素化組成物および前記スラリーを混ぜ合わせる前に生成されてもよいこと、または前記第一フッ素化組成物が前記スラリー中で生成されるように、前記第一フッ素化組成物の前記個別の構成要素もしくは前記個別の構成要素の組み合わせを、個別にもしくは離散的に前記スラリーと混ぜ合わせてもよいことが十分に理解されるべきである。典型的には、前記第一フッ素化組成物および前記スラリーを混ぜ合わせることから生成された混合物は、混合されるか、またはそうでなければブレンドされる。

#### 【0043】

種々の態様において、前記混合物を希釈して、所望の最終コンシステンシーを提供する。典型的には、前記繊維が、前記混合物中で、前記繊維の乾燥重量および前記混合物の全重量に基づき、0.001～4.0重量パーセントの、代替的に0.005～3.0重量パーセントの、代替的に0.01～2.0重量パーセントの量で存在するように、前記混合物が希釈される。前記スラリーを、前記混合物を希釈する代わりにまたはこれに加えて、前記混合物を生成する前に任意に希釈してもよいことが十分に理解されるべきである。所望される場合には、前記第一フッ素化組成物の追加の量、または前記第一フッ素化組成物の前記フッ素化ポリマーの追加の量を、一度希釈した前記混合物と混ぜ合わせてもよい。

#### 【0044】

本発明の前記方法は、前記混合物から少なくとも1つのシートを生成するステップをさらに含む。明確さの目的のために、前記少なくとも1つのシートは、本明細書において単に「前記シート(the sheet)」と称され、これは、複数のシートも包含すると理解されるべきである。前記処理物品が処理紙であるように前記繊維がセルロース繊維を含む態様において、前記シートは最終的には紙となる。シートを生成する方法は、当該技術分野において周知である。例えば、前記シートを、典型的には、例えば、ステンレス鋼または当該技術分野においてモノフィラメントワイヤと称されるものなどの金属基板上で生成する。前記シートの相対寸法(例えば、厚み、長さ、幅など)は、例えば、前記方法により生成された前記処理物品の所望の最終用途などの様々な因子次第で異なっていてよい。

#### 【0045】

前記シートは、典型的には、前記混合物から生成されるとすぐに乾燥され、余分な水および/または水溶性溶媒をそれから除去する。前記シートを、真空および/またはホイル脱水(foil dewatering)により乾燥してもよい。代替的に、前記シートを、前記シートに加圧するプレス脱水により乾燥してもよい。前記シートをプレス脱水により乾燥させる際に利用される圧力は、典型的には、0.5～200psigである。さらに、前記シートを、前記シートから余分な水および/または水溶性溶媒を吸収する、抄紙機布(paper machine clothing)に曝露することにより前記シートを乾燥する、接触脱水(contact dewatering)により乾燥してもよい。さらに、滑面を有する金属ローラーと前記シートを

10

20

30

40

50

接触させる、接触乾燥により乾燥してもよい。接触乾燥に利用される前記金属ローラーは、典型的には、例えば、150～280°Fに加熱されている。これらの方法のあらゆる組み合わせ、または前記シートを乾燥して余分な水および/または水溶性溶媒を除去する、当該技術分野において既知である追加の方法を用いてもよい。特定の態様において、上述した前記シートを乾燥する方法全てを、典型的にはそれらが上記で紹介された順で用いる。

#### 【0046】

前記方法は、前記シートの少なくとも一表面に第二フッ素化組成物を塗布して、前記処理物品を調製するステップをさらに含む。種々の態様において、前記第二フッ素化組成物を、前記シートの2つまたは3つ以上の表面に塗布する。例えば、最も典型的には、前記第二フッ素化組成物を、前記シートの全ての主要な表面に塗布する。前記シートのこれらの主要な表面は、一般的には、上面および底表面であり、前記シートの相対的配向に依存する。前記処理物品が、前記処理紙である場合には、前記シートの前記主要な表面は、最も大きな表面積を有するものである。

10

#### 【0047】

前記シートの少なくとも一表面に前記第二フッ素化組成物を塗布するステップは、前記第二フッ素化組成物および前記シートが接触可能である限り、特に限定されない。例えば、前記第二フッ素化組成物を、スプレー、ブラッシング、パディング(padding)、サイズプレスコーティング、計量サイズプレスコーティング、フィルムプレスコーティング、グラビアコーティング、フレキシココーティング、ローラーコーティング、ローターダンピング、フォーミング、ゲートロールコーティング、ビルプレートコーティング、パーコーティング、凹版コーティング、リバースロールコーティング、スキッドロールコーティング、転写(オフセット)ロールコーティング、ナイフコーティング、ロール式ナイフコーティング(knife-over-roll coating)、J-コーティング、エアナイフコーティング、カーテンコーティング、およびこれらの組み合わせにより、前記シートの少なくとも一表面に塗布してもよい。

20

#### 【0048】

前記第二フッ素化組成物は、前記第一フッ素化組成物と同一または異なっていてよい。特定の態様において、前記第二フッ素化組成物および前記第一フッ素化組成物は、同一である。他の態様において、前記第二フッ素化組成物および前記第一フッ素化組成物は、異なる。

30

#### 【0049】

特に、前記第一および第二フッ素化組成物の両方は、アニオン性フッ素化組成物であってもよく、または前記第一および第二フッ素化組成物の両方は、カチオン性フッ素化組成物であってもよい。前記第一および第二フッ素化組成物が、共にアニオン性フッ素化組成物である場合または共にカチオン性フッ素化組成物である場合には、前記第一および第二フッ素化組成物の両方は、同一の構成要素を、同一の相対量で含んでもよく、または同一の構成要素を、異なる相対量で含んでもよく、または全く異なる構成要素を含んでもよい。例えば、前記第一および第二フッ素化組成物が、共にアニオン性フッ素化組成物である場合には、前記第一および第二フッ素化組成物の両方が、前記第一フッ素化コポリマー(または前記第二フッ素化コポリマー)を含んでもよく、または前記第一フッ素化組成物が、前記第一フッ素化コポリマーを含み、前記第二フッ素化組成物が、前記第二フッ素化コポリマーを含んでもよく、またはその逆であってもよい。同様に、前記第一および第二フッ素化組成物が、共にカチオン性フッ素化組成物である場合には、前記第一および第二フッ素化組成物の両方が、前記第三フッ素化コポリマー(または前記第四フッ素化コポリマー)を含んでもよく、または前記第一フッ素化組成物が、前記第三フッ素化コポリマーを含み、前記第二フッ素化組成物が、前記第四フッ素化コポリマーを含んでもよく、またはその逆であってもよい。

40

#### 【0050】

同様に、前記第二フッ素化組成物は、前記第一フッ素化組成物に関する上述した、前記

50

追加の構成要素のいずれを含んでもよい。例えば、前記第二フッ素化組成物は、をさらに、スターチ、樹脂、架橋剤、触媒、無機または有機充填剤、凝固剤、支持剤（例えば、デキストリンなど）、保持剤、凝集剤、緩衝剤、殺菌剤、殺生物剤、金属イオンシール剤、疎水化剤（例えば、アルケニルコハク酸無水物および/またはアルキルケテン二量体など）など、およびかかる構成要素の種々の組み合わせを含んでもよい。これらの構成要素の具体的な例は、前記第一フッ素化組成物に関して上記に記載したものである。

【0051】

前記第一フッ素化組成物のように、前記第二フッ素化組成物は、典型的には、水性媒体中の前記フッ素化ポリマーの分散体である。前記第二フッ素化組成物の前記水性媒体は、典型的には、前記第一フッ素化組成物に関して上述した、水または水および水溶性溶媒の組み合わせである。

10

【0052】

前記第二フッ素化組成物は、典型的には、前記第一フッ素化組成物中で用いられるものと同様の量の前記特定のフッ素化コポリマーを含む。例えば、前記第二フッ素化組成物が、前記カチオン性フッ素化組成物である場合には、前記第二フッ素化組成物は、典型的には、前記カチオン性フッ素化組成物の全重量に基づき、0.01~1.50重量パーセントの量の前記特定のフッ素化コポリマー（例えば、前記第三および/または第四フッ素化コポリマーなど）を含む。

【0053】

前記第二フッ素化組成物を、前記シートの少なくとも一表面に塗布した後、前記シートを、典型的には、乾燥する。乾燥は、室温または室温より高い温度で行い、必要である場合には、熱処理を適用する。

20

【0054】

特定の好ましい態様において、前記第一フッ素化組成物は、前記アニオン性フッ素化組成物であり、前記第二フッ素化組成物は、前記カチオン性フッ素化組成物である。これらの態様において、前記第一フッ素化組成物は、前記第一フッ素化コポリマーおよび/または前記第二フッ素化コポリマーを含んでもよく、前記第二フッ素化組成物は、前記第三フッ素化コポリマーおよび/または前記第四フッ素化コポリマーを含んでもよい。代替的に、前記第一フッ素化組成物は、前記第一および第二フッ素化コポリマー以外のアニオン性フッ素化ポリマーを含んでもよく、および/または前記第二フッ素化組成物は、前記第三および第四フッ素化コポリマー以外のカチオン性フッ素化ポリマーを含んでもよい。

30

【0055】

典型的には、これらの態様において、前記方法から生成された前記処理物品の最大性能を、それぞれ前記第一および第二フッ素化組成物中で最小量の前記フッ素化ポリマーを利用して取得する。これは、有意に、処理物品の調製に関連するコストを減少させる。さらに、従来方法において利用されている量のフッ素化組成物であるにもかかわらず、従来の処理物品は、典型的には、しわになることに対して所望の抵抗性を有するが、所望されない表面性能を有するか、または従来の処理物品は、処理物品がしわになるか、もしくはそうでなければ折れ曲がる/変形する場合にはかなり悩まされる、所望の表面性能を有する。しかしながら、前記方法は、優れた表面性能およびしわになることに対する抵抗性の両方を有する処理物品を調製する。さらに、本発明の前記方法は、前記第一および第二フッ素化組成物を利用し、これは、従来のフッ素化組成物を利用する方法と比較してコストおよび容量を削減する。

40

【0056】

添付の特許請求の範囲は、前記添付の特許請求の範囲内のものである、特定の態様間で変化し得る、前記詳細な説明において記載した特定の化合物、組成物、または方法を制限して表現するものではないことが理解されるべきである。種々の態様の特定の特徴または側面を説明するために本明細書において掘りどころとなる、あらゆるマーカッシュグループに関し、異なる、特別な、および/または予期しない結果を、他の全てのマーカッシュメンバーとは独立した、前記それぞれのマーカッシュグループの各メンバーから得てもよ

50

いことが十分に理解されるべきである。マーカッシュグループの各メンバーは、個別におよび/または組み合わせて抛りどころにされてもよく、添付の特許請求の範囲の範囲内の具体的態様について十分なサポートを提供する。

【 0 0 5 7 】

本発明の種々の態様を記載することにおいて抛りどころとされる、あらゆる範囲および副範囲 (subrange) が、独立しておよび一体となって添付の特許請求の範囲内であり、そこにおける値全体および/または小数値を含むすべての範囲を記載して検討されることが、かかる値が明示的に本明細書において書かれていないとしても、理解されることもまた理解されるべきである。当業者は、列挙された範囲および副範囲が、本発明の態様を、十分に記載し、可能にすること、およびかかる範囲および副範囲を、さらに線引きして (de lined) 、関連のある二分の一、三分の一、四分の一、五分の一などにしてもよいことを容易に認識する。ただの一例として、範囲「0.1 ~ 0.9の」は、さらに線引きされて下から三分の一、すなわち、0.1 ~ 0.3、真ん中の三分の一、すなわち、0.4 ~ 0.6、および上から三分の一、すなわち、0.7 ~ 0.9となってもよく、これは、独立しておよび一体となって前記添付の特許請求の範囲の範囲内であり、独立しておよび/または一体となって抛りどころにされてもよく、および前記添付の特許請求の範囲内の具体的態様について、十分なサポートを提供してもよい。さらに、例えば、「少なくとも」、「より大きい」、「より小さい」、「にすぎない」などの、範囲を定義するかまたは修正する言葉に関し、かかる言葉には、副範囲および/または上限もしくは下限が含まれることが理解されるべきである。別の例として、「少なくとも10」の範囲には、本質的に、少なくとも10 ~ 35の副範囲を、少なくとも10 ~ 25の副範囲を、少なくとも25 ~ 35の副範囲などを含み、各副範囲は、独立しておよび/または一体となって抛りどころにされてもよく、添付の特許請求の範囲の範囲内の具体的態様について十分なサポートを提供する。最後に、開示した範囲内の個別の番号を抛りどころにしてもよく、添付の特許請求の範囲の範囲内の具体的態様について十分なサポートを提供する。例えば、「1 ~ 9の」範囲には、例えば、3などの整数、および例えば、4.1などの小数点(または分数)を含む個別の数が含まれ、これは、抛りどころにされてもよく、添付の特許請求の範囲の範囲内の具体的態様について十分なサポートを提供する。

【 0 0 5 8 】

以下の例は、本発明を例示することを意図し、本発明の範囲を限定するものとしていかなる意味においても本発明の範囲を限定するものとしてみなされてはならない。

【 0 0 5 9 】

例

調製例 1 :

漂白した硬材および軟材スルフェートパルプの乾燥シートサンプルを、手で小さく(2インチ×3インチの寸法に)ちぎる。60%硬材および40%軟材パルプの混合物384gを、水中で10,000グラムに希釈し、スラリーを生成し、前記パルプを水中に放置して、周囲条件で48時間浸す。前記スラリーを、それぞれが5,000グラムの前記スラリーを含む2つのサンプルに分離する。前記サンプルのそれぞれを、10秒間ブレンドして、前記パルプを崩壊させる。前記サンプルを、それぞれ23kgに希釈して、2種の希釈された混合物を生成する。前記希釈された混合物を1.5時間精製して前記崩壊したパルプの個別の繊維を分離する。前記希釈された混合物の両方は、前記それぞれの希釈された混合物の全重量に対し、前記乾燥重量に基づいて、1.6重量%の量の繊維を含んでいた。したがって、前記希釈されたサンプルのそれぞれは、前記希釈されたサンプルのいずれかを以下の例において利用してもよいように同一であった。

【 0 0 6 0 】

例 1 ~ 13 :

前記方法に従って、以下でより詳細に記載するとおり、調製例 1 において生成された、前記希釈された混合物、すなわち、パルプスラリーから種々の処理物品を生成する。

【 0 0 6 1 】

特に、例 1 3 の前記希釈された混合物のそれぞれを、カチオン性定着剤（前記希釈された混合物中の繊維の全乾燥重量に基づき、0.05 重量%）の 1% 溶液で処理する。次いで、予めゼラチン化されたカチオン性スターチを、前記希釈された混合物中の繊維の全乾燥重量に基づき、1.00 重量%の量で、前記希釈された混合物のそれぞれに添加する。第一フッ素化コポリマーを含む第一フッ素化組成物を、前記希釈された混合物のそれぞれに添加する。前記第一フッ素化コポリマーは、カチオン性フッ素化コポリマーを含む。前記第一フッ素化組成物のそれぞれにおいて用いられる前記カチオン性フッ素化コポリマーの量を、以下の表 1 に記載する。

【0062】

前記それぞれの第一フッ素化組成物がそれと混ぜ合わされたところで、前記希釈された混合物のそれぞれは、円形の T A P P I シート型（0.02 平方メートルの面積）によりシートに生成される。前記シートのそれぞれは、平方メートル当たり、大体 60 グラムの質量を有する。各シートをプレス乾燥し、次いで 1 分間 110 で接触乾燥する。次いで、第二フッ素化組成物を、前記シートのそれぞれに塗布する。前記第二フッ素化組成物は、第二フッ素化コポリマーを含む。前記フッ素化コポリマーは、前記第一フッ素化コポリマーと同一であり、すなわち、前記第二フッ素化コポリマーもまた、前記カチオン性フッ素化コポリマーである。前記第二フッ素化組成物中のそれぞれにおける前記カチオン性フッ素化コポリマーの量を、以下の表 2 に記載する。前記第二フッ素化組成物を、それぞれのシートに周囲条件で塗布する。前記第二フッ素化組成物が、それぞれのシートに塗布されたところで、前記シートを 1 分間 110 で接触乾燥して、処理物品を生成する。

【0063】

物質収支を各シートについて使用して、各シートによる前記第二フッ素化組成物の湿式コーティング取り込み（wet coating uptake）を決定する。前記それぞれの湿式コーティング取り込み値を、以下の表 1 に記載する。各処理物品の物性を、「紙および板紙についての大抵抗性試験（Great resistance test）」という名称である、T A P P I K i t T e s t T 5 5 9 c m - 2 に従って測定する。各処理物品について前記 T A P P I K i t T e s t から得られた値を、以下の表 1 に記載する。各処理物品の物性をまた、「標準サイズの（非吸水性である）紙、板紙、および段ボールの水吸収性（C o b b 試験）」という名称である、C o b b S i z e T e x t T 4 4 1 o m - 0 9 に従って測定する。各処理物品について前記 C o b b 試験から得られた値を、以下の表 1

表 1 :

【0064】

10

20

30

【表 1】

テスト	第一フッ素化 コポリマー W t %	第二フッ素化 コポリマー W t %	湿式コーティ ング取り込み (g s m)	T A P P I K i t 値	C o b b (g s m)
1	0.4	0.4	16.65	8.00	23.50
2	0.7	0.1	15.35	5.50	37.00
3	0.4	0.7	16.78	8.67	24.00
4	0.4	0.4	16.64	8.17	22.00
5	0.4	0.4	16.44	8.50	23.50
6	0.1	0.7	21.11	13.00	22.00
7	0.1	0.4	20.8	11.00	22.00
8	0.4	0.1	16.35	5.50	49.50
9	0.4	0.4	16.45	8.50	23.00
10	0.7	0.4	14.22	6.00	23.00
11	0.7	0.7	14.72	9.17	22.00
12	0.1	0.1	21.3	4.00	85.00
13	0.4	0.4	16.1	8.50	24.00

10

20

例 1 4 ~ 2 6 :

例 1 ~ 1 3 に関して上記で説明した前記方法に準じて、前記方法に従って、調製例 1 において生成された、前記希釈された混合物、すなわち、パルプスラリーから種々の処理物品を生成する。しかしながら、例 1 4 ~ 2 6 は、用いた前記特定の第一および第二フッ素化組成物に関しては、例 1 ~ 1 3 とは異なる。具体的には、例 1 4 ~ 2 6 の前記第一フッ素化組成物の前記第一フッ素化コポリマーは、アニオン性フッ素化コポリマーを含む。例 1 4 ~ 2 6 の前記第二フッ素化組成物の前記第二フッ素化コポリマーは、カチオン性フッ素化コポリマーを含む。前記第一および第二フッ素化組成物中で用いられる、前記アニオン性およびカチオン性フッ素化コポリマーの前記それぞれの量を、以下の表 2 に記載する。

30

表 2 :

【 0 0 6 5 】

【表 2】

テスト	第一フッ素化 コポリマー W t %	第二フッ素化 コポリマー W t %	湿式コーティ ング取り込み (g s m)	T A P P I K i t 値	C o b b (g s m)
14	0.4	0.4	22.44	8.30	34.00
15	0.7	0.1	15.78	10.00	21.50
16	0.4	0.7	21.61	10.00	35.00
17	0.4	0.4	21.72	8.70	34.00
18	0.4	0.4	23.06	8.30	34.50
19	0.1	0.7	26.65	13.00	31.00
20	0.1	0.4	25.50	10.00	26.00
21	0.4	0.1	22.72	7.00	58.00
22	0.4	0.4	21.89	8.50	34.00
23	0.7	0.4	15.28	11.00	26.00
24	0.7	0.7	15.67	12.00	26.50
25	0.1	0.1	26.80	7.00	33.00
26	0.4	0.4	23.13	8.00	35.00

10

20

例 27 ~ 39 :

例 1 ~ 13 に関して上記で説明した前記方法に準じて、前記方法に従って、調製例 1 において生成された、前記希釈された混合物、すなわち、パルプスラリーから種々の処理物品を生成する。しかしながら、例 27 ~ 39 は、用いた前記特定の第一および第二フッ素化組成物に関しては、例 1 ~ 13 とは異なる。具体的には、例 27 ~ 39 の前記第一フッ素化組成物の前記第一フッ素化コポリマーは、アニオン性フッ素化コポリマーを含む。例 27 ~ 39 の前記第二フッ素化組成物の前記第二フッ素化コポリマーは、前記第一フッ素化組成物と同一のアニオン性フッ素化コポリマーを含む。前記第一および第二フッ素化組成物中で用いられる、前記アニオン性フッ素化コポリマーの前記それぞれの量を、以下の表 3 に記載する。

30

表 3 :

【 0 0 6 6 】

【表 3】

テスト	第一フッ素化 コポリマー W t %	第二フッ素化 コポリマー W t %	湿式コーティ ング取り込み (g s m)	TAPPI Kit値
27	0.4	0.4	21.75	6.00
28	0.7	0.1	16.75	7.00
29	0.4	0.7	21.25	7.00
30	0.4	0.4	22.75	5.83
31	0.4	0.4	22.00	6.00
32	0.1	0.7	37.00	12.00
33	0.1	0.4	35.00	10.33
34	0.4	0.1	21.25	6.00
35	0.4	0.4	22.00	6.00
36	0.7	0.4	16.00	7.00
37	0.7	0.7	15.25	7.17
38	0.1	0.1	36.00	7.00
39	0.4	0.4	21.00	6.17

10

20

30

本明細書において、例示的なやり方で本発明を説明し、使用してきた専門用語は、限定というよりむしろ、説明の用語の本質内にあることを意図することが理解されるべきである。明らかなように、上記教示に照らして、本発明の多くの改変および変形が可能である。本発明を、上記で具体的に開示した以外のものにも実践してもよい。

## フロントページの続き

- (72)発明者 サンチェス, マイケル, ジェイ  
アメリカ合衆国 19522 ペンシルヴェニア州, フリートウッド, ヘリテージ・ドライブ 4  
13
- (72)発明者 スコット, ジェームズ, エル  
アメリカ合衆国 19335 ペンシルヴェニア州, ダウニングタウン, ルナ・ドライブ 147  
3

審査官 阿川 寛樹

- (56)参考文献 特開昭57-143599(JP, A)  
特開2005-206957(JP, A)  
特開2008-246321(JP, A)  
特開平10-127746(JP, A)  
国際公開第2009/057716(WO, A1)  
国際公開第2011/027877(WO, A1)  
特開2002-322465(JP, A)  
国際公開第2011/059039(WO, A1)  
特開2004-036018(JP, A)  
特開2009-091416(JP, A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D21B	1/00 -	1/38
D21C	1/00 -	11/14
D21D	1/00 -	99/00
D21F	1/00 -	13/12
D21G	1/00 -	9/00
D21H	11/00 -	27/42
D21J	1/00 -	7/00