

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5978213号
(P5978213)

(45) 発行日 平成28年8月24日 (2016. 8. 24)

(24) 登録日 平成28年7月29日 (2016. 7. 29)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 F 17/42 (2006. 01)

B O 1 F 17/42

C 1 1 D 1/50 (2006. 01)

C 1 1 D 1/50

A 6 1 K 8/87 (2006. 01)

A 6 1 K 8/87

B O 1 D 19/04 (2006. 01)

B O 1 D 19/04

B

C O 7 C 271/24 (2006. 01)

C O 7 C 271/24

請求項の数 6 (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-526194 (P2013-526194)
 (86) (22) 出願日 平成23年8月26日 (2011. 8. 26)
 (65) 公表番号 特表2013-542177 (P2013-542177A)
 (43) 公表日 平成25年11月21日 (2013. 11. 21)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2011/049465
 (87) 国際公開番号 W02012/027729
 (87) 国際公開日 平成24年3月1日 (2012. 3. 1)
 審査請求日 平成26年6月26日 (2014. 6. 26)
 (31) 優先権主張番号 12/869, 897
 (32) 優先日 平成22年8月27日 (2010. 8. 27)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国デラウェア州19805.
 ウィルミントン、センターロード974.
 ピー・オー・ボックス2915、チェスナ
 ット・ラン・プラザ
 (74) 代理人 110001243
 特許業務法人 谷・阿部特許事務所
 (72) 発明者 マイケル ヘンリー オーベル
 アメリカ合衆国 19711 デラウェア
 州 ニューアーク ディア ラン 14

最終頁に続く

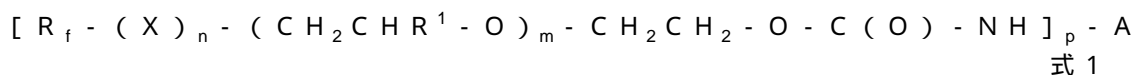
(54) 【発明の名称】 フッ素化エトキシ化ポリウレタン

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

液体及び下記式 1 の化合物：

式 1：



を含む組成物であって、

前記液体が、水性液体、酸性溶液、塩基性溶液またはブライン溶液であり、

前記式 1 中、

- R_f が $C_1 \sim C_6$ ペルフルオロアルキルであり；
- X が、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2O-$ 、及び $-S(O)_2N(CR^2)CH_2CH_2O-$ からなる群から選択される 2 価のラジカルであり、
 ここで、 R^2 は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、
 また、直接に R_f と結合する $-CH_2CH_2O-$ が存在する場合、当該 $-CH_2CH_2O-$ は、当該 $-CH_2CH_2O-$ がなくても m が 1 以上となる限り X に帰属させ；
- n が 0 または 1 であり；
- R^1 が H または $C_1 \sim C_4$ アルキルであり；
- m が 1 ~ 20 であり；
- p が少なくとも 2 である正の整数であり；
- A が、

10

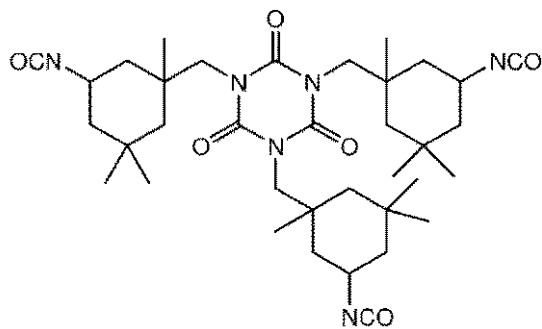
20

(a) ヘキサメチレンジイソシアネート、
 (b) ヘキサメチレンジイソシアネートトリマー、
 (c) ヘキサメチレンジイソシアネートホモポリマー、
 (d) イソホロンジイソシアネート、
 (e) 炭化水素ジイソシアネート由来のイソシアヌレートトリマー、
 (f) トルエンジイソシアネートと 1, 1, 1 - トリス - (ヒドロキシメチル) エタン
 または 1, 1, 1 - トリス (ヒドロキシメチル) プロパンとを反応させて得られるトリイ
 ソシアネート、

(g) トルエンジイソシアネートのイソシアヌレートトリマー、
 (h) 3 - イソシアナトメチル - 3, 4, 4 - トリメチルシクロヘキシルイソシアネー 10
 トのイソシアヌレートトリマー、
 (i) メタン - トリス - (フェニルイソシアネート)、
 (j) ビス - (4 - イソシアナトシクロヘキシル) メタン；、
 (k) 2, 4 - トルエンジイソシアネート、
 (l) 2, 6 - トルエンジイソシアネート、
 (m) ジフェニルメタン - 4, 4' - ジイソシアネート、
 (n) ジフェニルメタン - 2, 4' - ジイソシアネート、
 (o) 3 - イソシアナトメチル - 3, 4, 4 - トリメチルシクロヘキシルイソシアネー
 ト、

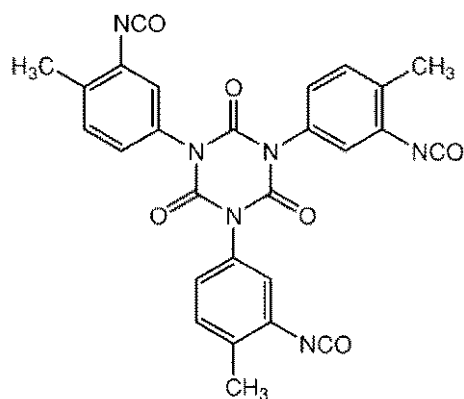
(p) ビス - (4 - イソシアナトシクロヘキシル) メタン、 20
 (q) 下記式 (I I a) のジイソシアネートトリマー、
 (r) 下記式 (I I b) のジイソシアネートトリマー、
 (s) 下記式 (I I c) のジイソシアネートトリマー、および
 (t) 下記式 (I I d) のジイソシアネートトリマー、

(IIa)



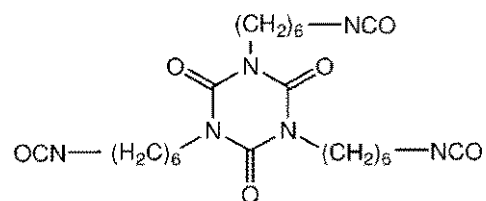
10

(IIb)



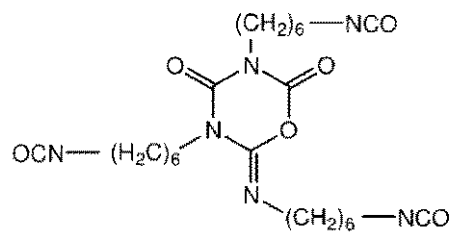
20

(IIc)



30

(IIId)



40

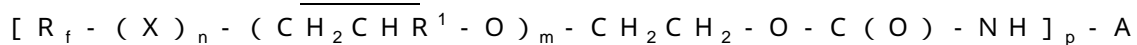
からなる群から選択されるポリイソシアネートの残基である、組成物。

【請求項 2】

液体の表面挙動を改変する方法であって、

前記表面挙動の改変とは、界面張力の低下、レベリング若しくは濡れの提供、又は泡安定性の低減をいい、

前記方法は、式 1 の化合物：



50

式 1

またはその混合物を液体に添加するステップを含み、

前記液体が、水性液体、酸性溶液、塩基性溶液またはブライン溶液であり、

前記式 1 中、

- R_f が $C_1 \sim C_6$ ペルフルオロアルキルであり；
- X が、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2O-$ 、及び $-S(O)_2N(R^2)CH_2CH_2O-$ からなる群から選択される 2 価のラジカルであり、

ここで、 R^2 は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、

また、直接に R_f と結合する $-CH_2CH_2O-$ が存在する場合、当該 $-CH_2CH_2O-$ は、当該 $-CH_2CH_2O-$ がなくても m が 1 以上となる限り X に帰属させ；

10

- n が 0 または 1 であり；
- R^1 が H または $C_1 \sim C_4$ アルキルであり；
- m が 1 ~ 20 であり；
- p が少なくとも 2 である正の整数であり；
- A が、

- (a) ヘキサメチレンジイソシアネート、
- (b) ヘキサメチレンジイソシアネートトリマー、
- (c) ヘキサメチレンジイソシアネートホモポリマー、
- (d) イソホロンジイソシアネート、
- (e) 炭化水素ジイソシアネート由来のイソシアヌレートトリマー、
- (f) トルエンジイソシアネートと 1, 1, 1 - トリス - (ヒドロキシメチル) エタンまたは 1, 1, 1 - トリス (ヒドロキシメチル) プロパンとを反応させて得られるトリイソシアネート、

20

- (g) トルエンジイソシアネートのイソシアヌレートトリマー、
- (h) 3 - イソシアナトメチル - 3, 4, 4 - トリメチルシクロヘキシルイソシアネートのイソシアヌレートトリマー、

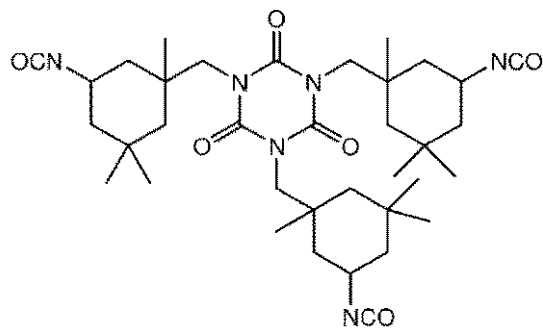
- (i) メタン - トリス - (フェニルイソシアネート)、
- (j) ビス - (4 - イソシアナトシクロヘキシル) メタン；、
- (k) 2, 4 - トルエンジイソシアネート、
- (l) 2, 6 - トルエンジイソシアネート、
- (m) ジフェニルメタン - 4, 4' - ジイソシアネート、
- (n) ジフェニルメタン - 2, 4' - ジイソシアネート、
- (o) 3 - イソシアナトメチル - 3, 4, 4 - トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、

30

ト、

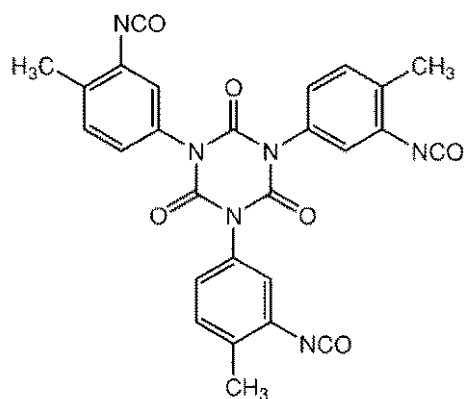
- (p) ビス - (4 - イソシアナトシクロヘキシル) メタン、
- (q) 下記式 (II a) のジイソシアネートトリマー、
- (r) 下記式 (II b) のジイソシアネートトリマー、
- (s) 下記式 (II c) のジイソシアネートトリマー、および
- (t) 下記式 (II d) のジイソシアネートトリマー、

(IIa)



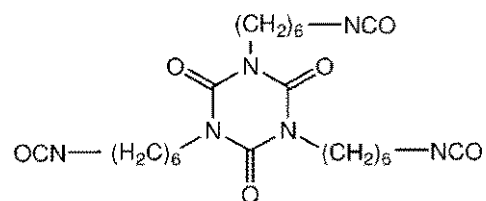
10

(IIb)



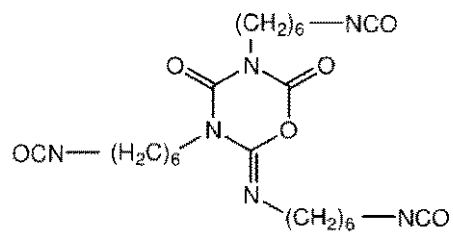
20

(IIc)



30

(IIId)



40

からなる群から選択されるポリイソシアネートの残基である、液体の表面挙動を改変する方法。

【請求項 3】

式 1 の前記化合物が、前記液体の中に 0 . 0 0 1 重量 % ~ 5 0 重量 % の濃度で存在する、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記表面張力が、液体中 0 . 1 重量 % の濃度で 2 3 m N / m 以下である、請求項 2 に記載の方法。

50

【請求項 5】

前記液体が、コーティング組成物、ラテックス、床仕上げ剤、床用ワックス、インク、乳化剤、発泡剤、濡れ剤、浸透剤、電気メッキ剤、腐食防止剤、清浄剤、エッチャント液、分散助剤、離型剤、すすぎ助剤、艶出し剤、パーソナルケア組成物、乾燥剤、帯電防止剤、床艶出し剤、堀削流体、坑井流体、K C l 溶液または H C l 溶液である、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 6】

式 1 の前記化合物が、前記液体との接触の前に基材に適用される、請求項 2 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、フッ素化エトキシ化ポリウレタンおよび、表面挙動の改変に使用するための方法に関する。本発明の化合物は、コーティング、床艶出し剤、発泡、エッチングおよび油田分野の用途に特に有益である。

【背景技術】

【0002】

フッ素化エトキシレートは、さまざまな用途において界面活性剤として有益である。市販のフッ素化エトキシレートは一般にペルフルオロアルキル末端鎖を含む。Honda は、“Molecular Aggregation Structure and Surface Properties of Poly(fluoroalkylacrylate) Thin Films”, *Macromolecules* (2005), 38(13), 5699~5705 において、表面改質挙動の有効性に対する鎖長の影響について論述している。8 個以上の炭素を有するペルフルオロアルキル化合物の場合、ポリマーの主鎖は、平行な立体配置にある。より少ない数のペルフルオロアルキルカーボンを含むペルフルオロアルキル化合物については、化合物は再配向を受ける。この再配向は、有効な表面特性を示す能力を低減させるかまたは排除する。長鎖ペルフルオロアルキルは生産コストが高いことから、同じかまたはそれ以上の性能を提供できるより短鎖のペルフルオロアルキルが所望される。

20

【0003】

30

同様に、使用中に低発泡を示しより急速な泡崩壊を有し、かつ同様に酸性、塩基性またはブライン溶液中で安定しているフッ素化された界面活性剤を得ることも所望される。このような溶液は、清浄剤、光起電性エッチングおよび油田掘削、坑井刺激および他の地下作業などの用途で使用される。リン酸塩などの低発泡で知られる多くの界面活性剤が、酸性、塩基性またはブライン調合物中で安定性を示さない。

【0004】

米国特許第 5,597,874 号明細書は、a) 過フッ素化アクリルポリマーと、b) 着色ベースコート上のクリヤコート中で使用するための遊離イソシアネート基を含む部分反応したフッ素化エトキシ化有機ポリイソシアネート架橋剤と、を含むコーティング組成物を開示している。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特に床艶出し剤および床仕上げ剤そして油田の用途において界面活性剤として使用するための短鎖過フッ素化エトキシ化化合物を得ることが望ましい。同様に、このような界面活性剤が急速な泡崩壊を示し、酸性、塩基性またはブライン溶液中で安定していることも望ましい。本発明は、これらのニーズを満たすものである。

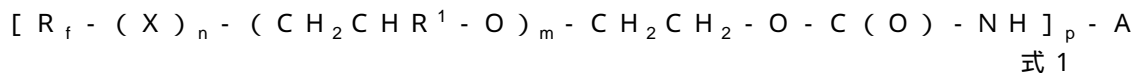
【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、式 1 :

50

本発明は、式 1 :



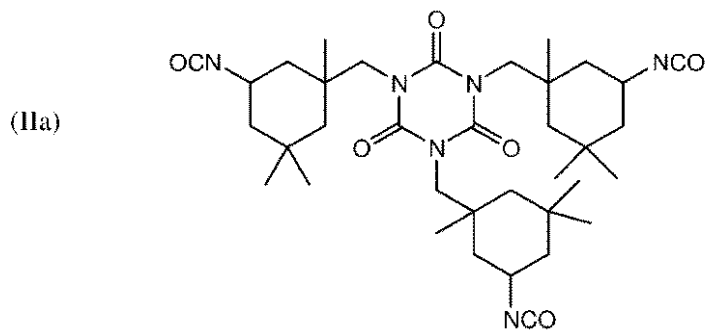
(式中、 R_f は $C_1 \sim C_6$ ペルフルオロアルキルであり； X は2価のラジカルであり； n は0または1であり； R^1 は H または $C_1 \sim C_4$ アルキルであり； m は1～20であり； p は少なくとも2である正の整数であり； A はポリイソシアネートの残基である)の化合物を含む。

【0015】

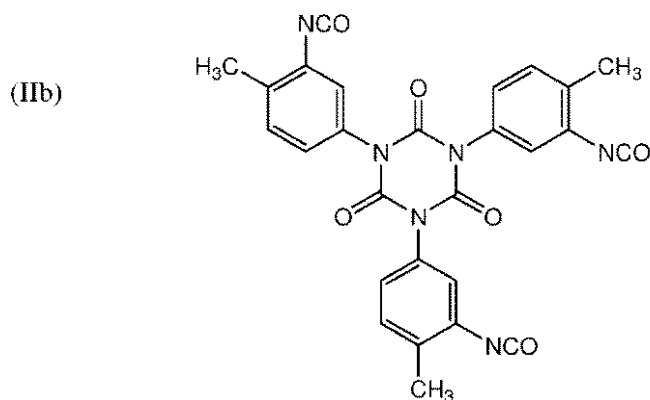
式(1)の好ましい化合物は、 R_f が $C_2 \sim C_6$ ペルフルオロアルキル、より好ましくは $C_4 \sim C_6$ ペルフルオロアルキルである化合物である。同様に好ましいのは、 X が $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2O-$ 、または $-S(O)_2N(R^2)CH_2CH_2O-$ であり、式中、 R^2 が $C_1 \sim C_4$ アルキルである式(1)の化合物である。 m が2～15、より好ましくは3～11である式1の化合物も好ましい。 n が0である式1の化合物も、 p が2または3である式1の化合物と同様に好ましい。同じく好ましいのは、 A が、ジイソシアネート、トリイソシアネート、あるいはジイソシアネートまたはトリイソシアネートのホモポリマー、詳細にはイソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートトリマーまたは式(IIa)、(IIb)、(IIc)および(IId)；

【0016】

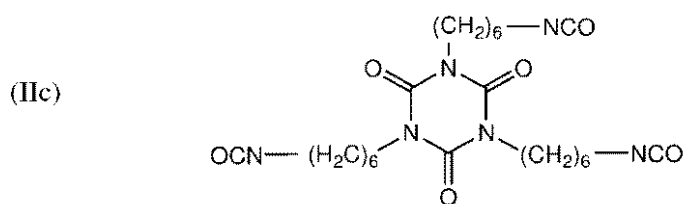
【化 4】



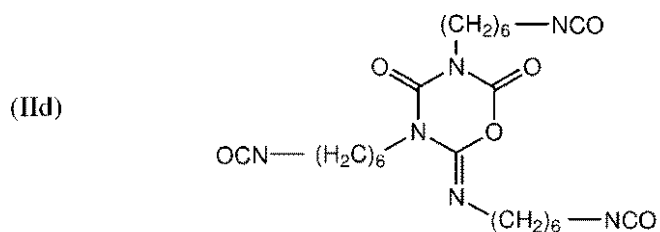
10



20



30



40

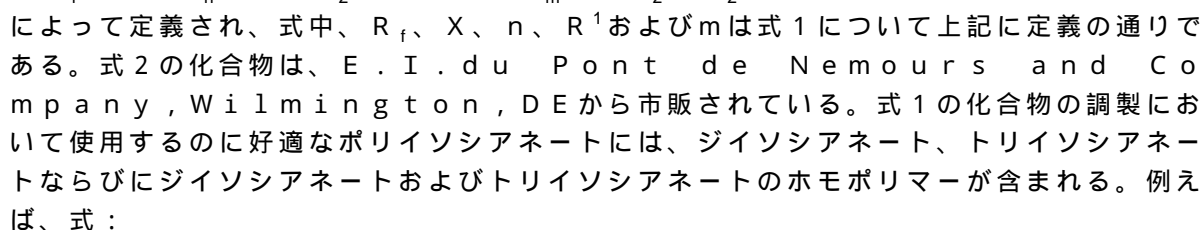
のジイソシアネートトリマーの残基である式 1 の化合物である。

【 0 0 1 7 】

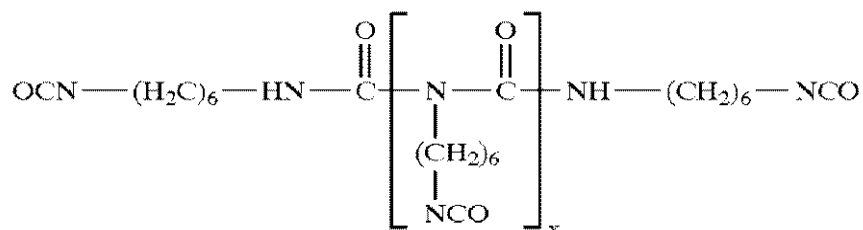
本発明の化合物には、いくつかの用途および利点がある。これらの化合物は、液体媒質およびそれでは処理される基材に対し表面効果を提供する。このような表面効果としては、表面張力の低下、レベリングおよび濡れ、低発泡、および低い泡安定性または急速な泡崩壊が含まれる。本発明の化合物は同様に、ブライン中および攻撃性媒質、例えば酸および塩基中での安定性という利点も提供する。

50

式 1 の化合物は、過フッ素化アルコールをポリイソシアネートと接触させることによって調製される。式 1 の化合物の調製において使用するのに好適な過フッ素化アルコールは、式 2 :

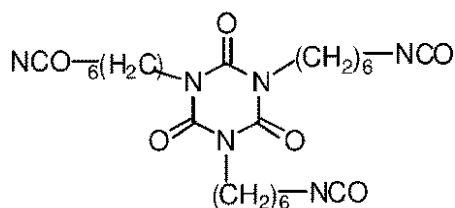


【化 5】



から調製されるヘキサメチレンジイソシアネート、またはヘキサメチレンジイソシアネートホモポリマーを使用することができる。このようなヘキサメチレンジイソシアネートホモポリマーは市販されているため、その混合物を本発明において使用するのが好ましい。同様に本明細書中の使用に好適であるのは、炭化水素ジイソシアネート由来のイソシアヌレートトリマーであり、その一例は、式

【化 6】



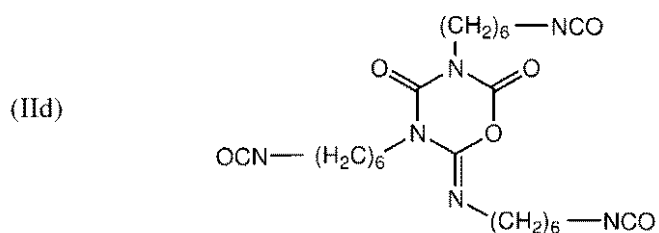
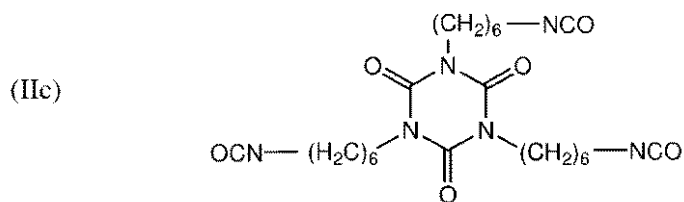
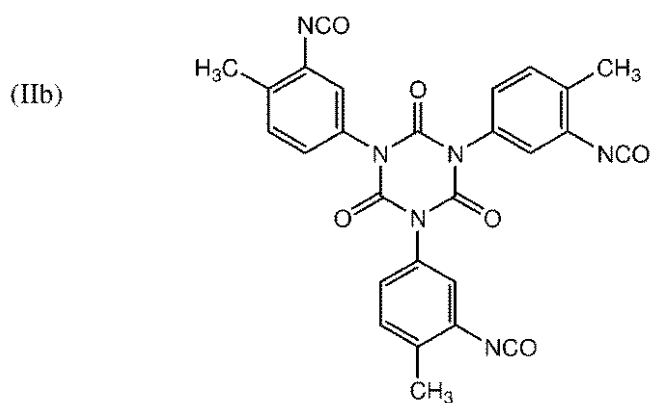
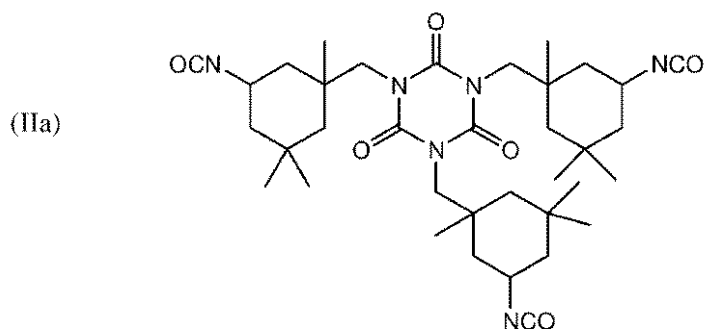
で表わすことができる。

(CH₂)₆基が、脂肪族、芳香族またはアリール脂肪族基を含めた他の炭化水素基、詳細にはヘキサメチレン、トルエンまたはシクロヘキシレンにより置換されている他のトリマーも同様に、本明細書において使用するために好適である。本発明において有益である他のポリイソシアネートとしては、3モルのトルエンジイソシアネートと1, 1, 1-トリス-(ヒドロキシメチル)エタンまたは1, 1, 1-トリス(ヒドロキシメチル)プロパンとを反応させることによって得られるトリイソシアネート；トルエンジイソシアネートのイソシアヌレートトリマー；3-イソシアナトメチル-3, 4, 4-トリメチルシクロヘキシルイソシアネートのイソシアヌレートトリマー；メタン-トリス-(フェニルイソシアネート)；ビス-(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタン；または2, 4-トルエンジイソシアネート；2, 6-トルエンジイソシアネート；ジフェニルメタン4, 4'-ジイソシアネート；ジフェニルメタン2, 4'-ジイソシアネート；3-イソシアナ

トメチル - 3, 4, 4 - トリメチルシクロヘキシルイソシアネート ; ビス - (4 - イソシアナトシロヘキシル) メタンからなる群から選択される 1 つ以上の環式イソシアネート ; および式 (I I a)、(I I b)、(I I c) および (I I d) ;

【 0 0 2 2 】

【 化 7 】



のジイソシアネートトリマーが含まれる。

【 0 0 2 3 】

これらのポリイソシアネートは、Bayer Corporation, Pittsburgh, PAから市販されている。

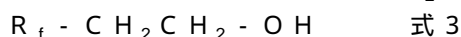
【 0 0 2 4 】

過フッ素化アルコールとポリイソシアネートは、約 85 で金属触媒例えば三塩化鉄または四塩化錫、および/または溶剤例えばメチルイソブチルケトン (MIBK) の存在下で接触させられる。通常、余剰のアルコールが利用され、反応は、活性イソシアネート基が全く残らなくなるまで続行される。活性イソシアネートについて定期的に試験が実施され、活性イソシアネートが検出された場合は追加の式 2 のアルコールが添加される。反応は、典型的には数時間または一晩継続される。その後反応混合物は冷却され、溶剤は除去され、式 1 の生成物が得られる。

10

【 0 0 2 5 】

式 2 の化合物 (式中、X は $\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O}$ である) は同様に、式 3 :

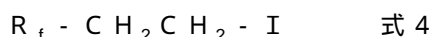


(式中、 R_f は式 1 において上記に定義した通りである) の化合物と酸化エチレンを約 150 でホウ素含有開始剤とヨウ化物塩触媒の存在下で接触させることによって調製可能である。

【 0 0 2 6 】

式 3 の化合物は、市販されており、あるいは合成により入手可能である。例えば、フッ素化アルコール $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ および $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ は、E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE から市販されている。フッ素化アルコールは合成によっても入手可能である。式 3 のフッ素化アルコールは、米国特許第 3,979,469 号明細書中に記載の通り、1 ~ 6 個の炭素を有するヨウ化ペルフルオロアルキルと余剰のエチレンをまず反応させて、式 4

20

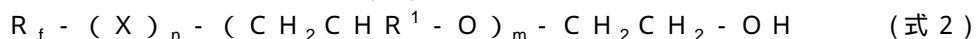


(式中、 R_f は式 1 について上記に定義した通りである) のヨウ化ペルフルオロアルキルエチレンを提供することによって合成される。式 4 のヨウ化ペルフルオロアルキルエチレンは、発煙硫酸で処理され、国際公開第 95/11877 号パンフレット中に開示されている手順にしたがって加水分解される。

【 0 0 2 7 】

30

本発明の別の実施形態は、(1) 式 :



(式中、 R_f は $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ ペルフルオロアルキルであり ; X は 2 価のラジカルであり ; n は 0 または 1 であり ; R^1 は H または $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルであり ; m は 1 ~ 20 である) の化合物と ; (2) 少なくとも 3 個のイソシアネート基を含む少なくとも 1 つのポリイソシアネートとの反応の生成物である化合物とを含む。好ましくは、X は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、または $-\text{S}(\text{O})_2\text{N}(\text{R}^2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ (式中、 R^2 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル) である。この反応の生成物は、下付き文字 p が 3 以上である、上記に定義した通りの式 1 の化合物である。p が 3 以上である式 1 の化合物の調製において使用するのに好適な過フッ素化アルコールは、前述の式 2 の化合物である。この反応で使用するのに好適なポリイソシアネートは、3 個以上の NCO 基を有するイソシアネートである。好ましいのは、前述の通りのジイソシアネートまたはトリイソシアネートのホモポリマー、および前述の通りのイソシアヌレートトリマーなどの他のイソシアネートである。反応は、反応性イソシアネート基が全く残らないように余剰の過フッ素化アルコールを用いて、前述の通りに実施される。

40

【 0 0 2 8 】

本発明はさらに、上記に定義した通りの式 (1) の化合物またはその混合物を液体と接触させるステップを含む、液体の表面挙動を改変する方法を含む。式 (1) の化合物は、約 0.001 重量 % ~ 約 50 重量 % の濃度で液体中に存在する。好ましくは、濃度は、約 0.01 重量 % ~ 約 10 重量 %、より好ましくは約 0.1 重量 % ~ 約 8 重量 %、そしてさ

50

らに好ましくは約0.1重量%～約5重量%である。表面挙動としては、表面張力の低下、レベリング、濡れ、エッチング、発泡、泡安定性の低減、またはそれらの組合せが含まれる。本発明においては、式1の化合物またはその混合物を液体と配合するかまたは液体に添加することができる。代替的には、液体と基材を接触させる前に基材に対して式1の化合物を塗布して、基材に塗布された場合の液体の均一な被覆を提供することができる。

【0029】

本発明の一実施形態は、液体に対して式1の化合物またはその混合物を添加するステップを含む、液体の表面張力を低下させる方法である。好ましくは、液体の表面張力は、0.1重量%という液体中の式1の1つまたは複数の化合物の濃度で23mN/m(1メートルあたりのミリニュートン)以下まで、より好ましくは0.1重量%の濃度で22mN/m以下まで、そしてさらに好ましくは0.1重量%の濃度で20mN/m以下まで低下させられる。

【0030】

本発明においては、式1の化合物をさまざまな液体に添加して表面挙動を改変することができる。液体は、水性、酸、塩基、またはブラインであり得る。本発明において有益な液体の例としては、コーティング組成物、ラテックス、ポリマー、床仕上げ剤、インク、乳化剤、発泡剤、濡れ剤、浸透剤、電気メッキ剤、腐食防止剤、清浄剤、エッチェント液、分散助剤、離型剤、すすぎ助剤、艶出し剤、パーソナルケア組成物、転写剤、帯電防止剤、床艶出し剤、水、掘削流体、坑井流体、坑井刺激用液体またはそれらの組合せがある。

【0031】

本発明の方法は、複数の用途において液体の性能を改善させる。本発明が性能を改善させる好ましい用途としては、清浄用溶液、床仕上げ剤、インク、床艶出し剤、エッチング溶液、油井またはガス井内での坑井刺激処理および掘削流体、坑井流体または油井またはガス井内の他の地下流体における使用が含まれる。

【0032】

本発明はさらに、基材の表面挙動を改変する方法を含む。表面挙動の改変は、基材と式1の化合物とを接触させることによって提供される。式1の化合物は、多くの場合、基材上への被着に先立ってコーティングベースに添加されて、レベリングおよび濡れを提供する。本明細書で使用される「レベリングまたは濡れ」は、基材に塗布された時のコーティングの被覆均一性を意味。縞、表面欠陥または縁部における基材表面からのコーティングの剥がれ、その他が存在することは望ましくない。する平坦なコーティングは、基材表面上により優れた乾燥済みコーティングを提供する。本発明中「コーティングベース」という用語で呼ばれている適切なコーティング組成物には、アルキドコーティング、タイプIのウレタンコーティング、不飽和ポリエステルコーティング、または水分散型コーティングの組成物、典型的には液体調合物が含まれ、これは、基材表面上に長持ちする膜を作り上げる目的で基材に塗布される。これらは、従来の塗料、ステインおよび類似のコーティング組成物である。

【0033】

本発明中で使用されている「アルキドコーティング」という用語は、アルキド樹脂系の従来の液体コーティング、典型的には塗料、透明コーティングまたはステインを意味する。アルキド樹脂は、不飽和脂肪酸残基を含む複雑な分岐および架橋ポリエステルである。従来のアルキドコーティングは、結合剤または膜形成構成成分として、硬化性または乾燥性アルキド樹脂を使用している。アルキド樹脂コーティングは、乾性油に由来する不飽和脂肪酸残基を含む。これらの樹脂は、酸素または空気の下で自発的に重合して固い保護膜を生成する。重合は、「乾燥」または「硬化」と呼ばれ、油の脂肪族構成成分中の不飽和炭素-炭素結合の、大気中の酸素による自動酸化の結果として発生する。調合されたアルキドコーティングの薄い液体層として表面に塗布された場合、形成する硬化膜は、比較的硬質で、非溶融性で、未酸化アルキド樹脂または乾性油のための溶剤または希釈液として作用する多くの有機溶剤中で実質的に不溶性である。このような乾性油は油性コーテ

イングの原料として使用されてきており、文献中に記載されている。

【0034】

以下で使用する「不飽和ポリエステルコーティング」という用語は、モノマー中に溶解させられ必要に応じて開始剤および触媒を含み、典型的には塗料、透明コーティングまたはゲルコート調合物としての、不飽和ポリエステル樹脂系の従来の液体コーティングを意味する。不飽和ポリエステル樹脂は、不飽和プレポリマーとして、無水物形態の不飽和酸、例えばマレイン酸（マレイン酸および飽和酸例えばフタル酸）と、1,2-プロピレングリコールまたは1,3-ブチレングリコールなどのグリコールの縮合重合から得られた生成物を含む。不飽和プレポリマーは、鎖内に不飽和を含む線状ポリマーである。これは、最終的樹脂を生成するため例えばスチレンなどの適切なモノマー中に溶解させられる。フリーラジカル機序を用いて線状ポリマーおよびモノマーの共重合によって、膜が生成される。フリーラジカルは、熱によって、あるいはさらに通常は、別個に包装され使用前に添加される過酸化ベンゾイルなどの過酸化物の添加により生成され得る。このようなコーティング組成物は、頻繁に「ゲルコート」仕上げ剤と呼ばれる。室温でコーティングを硬化させるため、過酸化物のフリーラジカルへの分解は、一部の金属イオン、通常はコバルトによって触媒される。過酸化物とコバルト化合物の溶液は、ミックスに別個に添加され、塗布の前に充分攪拌される。フリーラジカル機序によって硬化する不飽和ポリエステル樹脂は同様に、例えば紫外光を用いた照射硬化にも適している。この硬化形態では、熱が全く発生せず、木材または板材上の膜に特に適している。他の放射線源例えば電子ビームによる硬化も同じく使用される。

【0035】

本明細書中で使用される「水分散型コーティング」という用語は、膜形成材料が水相中に分散したエマルジョン、ラテックスまたは懸濁液などの水を必須分散性構成成分として構成された、基材の装飾または保護用に意図されたコーティングを意味する。「水分散型コーティング」は、数多くの調合物を記述する一般的分類であり、上述の分類の成員ならびに他の分類の成員を含む。水分散型コーティングは一般に他の共通のコーティング成分を含む。水分散型コーティングの例としては、着色コーティング、例えばラテックス塗料、非着色コーティング例えばウッドシーラー、ステインおよび仕上げ剤、石積みおよびセメント用のコーティングそして水性アスファルトエマルジョンが挙げられるが、これらに限定されない。水分散型コーティングには、任意選択により、界面活性剤、保護コロイドおよび増粘剤、顔料および体質顔料、防腐剤、防かび剤、凍結融解安定剤、消泡剤、pH制御剤、合体助剤（*coalescing aids*）、およびその他の成分が含まれる。ラテックス塗料のための膜形成材料は、アクリレートアクリル樹脂ビニルアクリル樹脂、ビニルまたはその混合物のラテックスポリマーである。このような水分散型コーティング組成物は、C. R. Martensにより「*Emulsion and Water-Soluble Paints and Coatings*」（Reinhold Publishing Corporation、New York、NY、1965）中に記載されている。

【0036】

本明細書中で使用される「乾燥したコーティング」という用語は、コーティング組成物が乾燥、固化または硬化した後に得られる最終的な装飾的および/または保護的な膜を意味する。このような最終的な膜は、非限定的な例として、硬化、合体、重合、相互侵入、放射線硬化、紫外線硬化または蒸発によって得ることができる。最終的な膜は、同様に、乾式コーティングなどにおいて乾燥した最終状態でも適用可能である。

【0037】

本発明の方法においてコーティングベースに添加された場合、上記に定義された式1の化合物は、コーティングベースまたは他の組成物に対して、それを室温または周囲温度で完全に攪拌することで効果的に導入される。機械的振とう機を使用すること、あるいは熱を提供することまたはその他の方法などにより、さらに入念な混合を利用することができる。このような方法は必要なわけではなく、また最終的組成物を実質的に改善するわけで

もない。ラテックス塗料に対する添加剤として使用される場合、本発明の組成物は一般に、式1の化合物の乾燥重量として約0.001重量%～約5重量%で湿潤塗料中に添加される。好ましくはおおよそで、約0.01重量%～約3重量%、より好ましくは約0.01重量%～約1重量%、そしてさらに好ましくは約0.1重量%～約0.5重量%が使用される。

【0038】

本発明の方法は、床用ワックス、艶出し剤または仕上げ剤（以下「床仕上げ剤」と呼ぶ）の中で使用するのに好適である。これらの床仕上げ剤は、一般に水性または溶剤系のポリマーエマルジョンである。市販の床仕上げ剤組成物は典型的に、1つ以上の有機溶剤、可塑化剤、コーティング助剤、消泡剤、界面活性剤、ポリマーエマルジョン、金属錯化剤、およびワックスである。通常、ポリマーの生成物の粘度、膜硬度および耐劣化性を制御するために、粒径範囲および固形物含有量が制御される。極性基を含むポリマーは、溶解度を高めるために機能し、高い光沢および反射像の高い明瞭度などの優れた光学特性を提供する濡れ剤またはレベリング剤として作用し得る。

【0039】

床仕上げ剤中で使用するための好ましいポリマーとしては、アクリルポリマー、環状エーテルから誘導されたポリマー、ビニル置換芳香族化合物から誘導されたポリマーが含まれる。アクリルポリマーには、さまざまなポリ（アルキルアクリレート類）、ポリ（アルキルメタクリレート類）、ヒドロキシル置換ポリ（アルキルアクリレート類）およびポリ（アルキルメタクリレート類）が含まれる。床仕上げ剤中に使用される市販のアクリルコポリマーとしては、例えばメチルメタクリレート/ブチルアクリレート/メタクリル酸（MMA/BA/MMA）コポリマー；メチルメタクリレート/ブチルアクリレート/アクリル酸（MMA/BA/AA）コポリマー、およびその他が含まれる。市販のスチレン-アクリルコポリマーには、スチレン/メチルメタクリレート/ブチルアクリレート/メタクリル酸（S/MMA/BA/MMA）コポリマー；スチレン/メチルメタクリレート/ブチルアクリレート/アクリル酸（S/MMA/BA/AA）コポリマー、およびその他が含まれる。環状エーテルから誘導されたポリマーは、通常環内に2～5個の炭素原子を含み、その上で任意選択のアルキル基が置換されている。例としては、さまざまなオキシラン類、オキセタン類、テトラヒドロフラン類、テトラヒドロピラン類、ジオキサン類、トリオキサン類およびカプロラクトンが含まれる。ビニル置換芳香族化合物から誘導されたポリマーには、例えば、スチレン類、ピリジン類、共役ジエン類およびそのコポリマーから製造されたものが含まれる。床仕上げ剤には、ポリエステル類、ポリアミド類、ポリウレタン類およびポリシロキサン類も同様に使用される。

【0040】

床仕上げ剤において使用されるワックスまたはワックス混合物としては、植物、動物、合成および/または鉱物由来のワックスがある。代表的ワックスには、例えば、カルヌバ、カンデリラ、ラノリン、ステアリン、蜜蝋、酸化ポリエチレンワックス、ポリエチレンエマルジョン、ポリプロピレン、エチレンとアクリルエステルのコポリマー、水素化ココナツ油または大豆油、およびミネラルワックス、例えばパラフィンまたはセレシンが含まれる。ワックスは典型的に、仕上げ剤組成物の重量に基づいて約0～約15重量パーセントそして好ましくは約2～約10重量パーセントの範囲内にある。

【0041】

床仕上げ剤に添加された場合、上記に定義されている式1の化合物は、それを室温または周囲温度で完全に攪拌することで組成物に対して効果的に導入される。機械的振とう機を使用すること、あるいは熱を提供することまたはその他の方法などにより、さらに入念な混合を利用することができる。床仕上げ剤に対する添加剤として使用される場合、式1の化合物は一般に、式1の化合物の乾燥重量で約0.001重量%～約5重量%で湿潤組成物中に添加される。好ましくはおおよそで、約0.01重量%～約3重量%、より好ましくはおおよそで約0.01重量%～約1重量%、そしてさらに好ましくは約0.1重量%～約0.5重量%が使用される。

【 0 0 4 2 】

床用ワックスまたは艶出し剤は、一般に水性または溶剤系またはポリマー系である。本発明の方法は、これらのいずれかと共に使用するのに適している。水性およびポリマー系のワックスは、バフ仕上げ無しで高光沢に至るまで乾燥する。溶剤系ワックスには、力強いバフ仕上げが必要である。アスファルト、ビニル、ビニルアスベストおよびゴム - タイル張り床には水性ワックスが推奨される。溶剤系ワックスは、硬質で光沢のある仕上げを生成し、木材、コルクおよびテラゾ床に最高である。ポリマーや樹脂などの自己研磨性ワックスは、黄変または変色し、通行量の多い領域ではすり減る。これらのワックスは 3 ~ 4 層の被膜の後、剥ぎ取って再塗布すべきである。

【 0 0 4 3 】

本発明はさらに、液体の表面挙動を改変する方法において、表面挙動が泡安定性の低減であり、上記に定義した式 1 の化合物と液体とを接触させるステップを含む方法をも含んでいる。本発明の方法は、小さい泡体積を作り出すと同時に一定時間をかけて水溶液中で泡を崩壊させることができる。低発泡度と迅速な泡崩壊はさまざまな用途において有益である。発泡は重要な特性であり、攻撃的な清浄剤、床仕上げ剤調合物、床剥離剤、エッチャント溶液および電子清浄の用途において使用可能である。エッチャント溶液、攻撃的な清浄剤および電子清浄の用途のためには、添加剤が経時的に持続可能である泡を作り出すことは望ましくない。このような持続した泡には廃棄中に消泡剤を使用することが必要となり、製造プロセスの間に面倒な事態が創出される可能性がある。こうして、長時間にわたり維持されず、その代り極めて酸性度および塩基性度の高い条件下で急速に崩壊する発泡を提供することが望ましい。本発明の式 1 の界面活性剤は、水性媒質中で急速に崩壊する泡を提供する。本発明の化合物および方法によって提供される泡は、水性媒質中で約 15 分以内、好ましくは約 10 分以内、そしてさらに好ましくは約 5 分以内に崩壊する。したがって、これらの用途では、本発明の式 1 の界面活性剤および泡崩壊を提供する方法が有益である。

【 0 0 4 4 】

泡崩壊の用途のためには、式 1 の化合物は、典型的に単に液体と配合されるかまたは液体に添加される。泡の崩壊を目的として液体に添加される場合、式 1 の化合物は、室温または周囲温度で徹底的に攪拌することにより液体に効率的に導入される。液体中で最低約 0.01 重量%、好ましくは約 0.02 重量%、より好ましくは約 0.05 重量%、そしてさらに好ましくは約 0.1 重量%という界面活性剤の低濃度が、泡崩壊を提供するのに充分である。

【 0 0 4 5 】

本発明の別の実施形態において、本発明の方法は、ガス田および油田の用途で、特に地下作業で有益である。本発明において、炭化水素は、地下ゾーンから産生または回収されるガスまたは石油産物のいずれかとして定義される。坑井または坑井掘削孔が掘削されて、このような炭化水素を含む地下ゾーンに貫入するように作成される。本発明の方法は、坑井掘削孔周囲の地下層の表面張力などの濡れ性および表面条件を改質し改善する目的で界面活性剤を提供するために有益であり、かつ浸透性および流速を改善して油井またはガス井の回収および生産性を高めるためにも有益である。

【 0 0 4 6 】

本発明中で使用される「掘削流体」という用語は、掘削作業の前またはその最中に炭化水素またはガスを含む地下ゾーンに貫入する坑井または坑井掘削孔に付加される液体を意味する。例としては、水、塩水、溶剤、炭化水素、界面活性剤、油、ケロシン、破碎流体、刺激流体、油性掘削泥、粘土安定剤、処理流体およびそれらの混合物が含まれ得る。

【 0 0 4 7 】

本発明中で使用される「坑井流体」という用語は、炭化水素またはガスを含む地下ゾーンに貫入する坑井または坑井掘削孔内に発生するかまたはそれに添加される液体を意味する。例としては、掘削流体、水、塩水、溶剤、炭化水素、界面活性剤、油、ケロシン、破碎流体、刺激流体、油性掘削泥、粘土安定剤、処理流体およびそれらの混合物が含まれ得

10

20

30

40

50

る。

【 0 0 4 8 】

本発明中で使用される「液体処理ストリームまたは気体処理ストリーム」という用語は、炭化水素またはガスを抽出する作業において、炭化水素またはガスを含む地下ゾーンに貫入する坑井内にまたは坑井掘削孔部域内に注入される液体組成物または気体組成物またはその組合せを意味する。例としては、蒸気、掘削流体、坑井流体、刺激流体、水、塩水、溶剤、炭化水素、界面活性剤、破碎流体、油性掘削泥、粘土安定剤、処理流体およびそれらの混合物が含まれ得る。

【 0 0 4 9 】

本発明は、式 1 の化合物と液体を含み、式 1 の化合物が液体中に、約 0 . 0 0 1 重量 % ~ 約 5 0 重量 % の濃度範囲で、好ましくは約 0 . 0 1 % ~ 約 4 0 % の範囲、より好ましくは約 0 . 0 1 重量 % ~ 約 3 0 重量 % の範囲、そしてさらに好ましくは約 0 . 0 5 重量 % ~ 約 2 0 重量 % の範囲で存在する、界面活性剤または泡崩壊流体を提供する。

【 0 0 5 0 】

本発明は、炭化水素を含む地下層内部の表面張力を低下させる方法において、地下層と接触させられる担体である液体に対して上述の式 1 の化合物を添加するステップを含む方法を含む。1 つの接触方法は、例えばダウンホール、坑井または坑井掘削孔を使用することによる地下層内への担体または液体の注入である。式 1 の化合物は、地下層から石油またはガスを取り出すための作業中に地下層と接触することになる流体または気体などの担体または液体に添加される。例としては、掘削流体、坑井流体、刺激流体、液体処理ストリーム、気体処理ストリーム、破碎流体、粘土安定剤または地下層から炭化水素を抽出する時に使用される他の液体または気体が含まれる。式 1 の化合物を利用する本発明の方法は、さまざまな液体のプレフラッシュ (p r e - f l u s h) の注入前処理ステージの 1 つ以上において、またはマトリクスまたは刺激活動において；さまざまな担体流体内の主要ステージにおいて、または特定の時間の地下層の浸漬において；または界面活性剤組成物を含む流体のより良い配置を達成するための変位作業用の後処理ステージにおいて使用可能である。式 1 の化合物は、媒質内で液体、エマルジョン、分散または発泡剤の形で使用される。

【 0 0 5 1 】

上記に定義した式 1 の化合物と炭化水素を含む地下層を接触させることの別の利点は、地下層からの炭化水素抽出作業中に炭化水素の生産を刺激するための方法が提供されるということにある。本発明の方法は、水圧破碎および酸処理などの刺激活動のための刺激流体添加剤として、式 1 の化合物を利用する。これらの状況下では、界面活性剤は、地下層表面 (岩石) 上の刺激流体の濡れを改善して、坑井掘削孔領域のより深い貫入およびより優れた刺激を可能にする。これらの添加剤の低い表面張力により、本発明の方法を用いてダウンホールからより効率良くかつ容易に刺激流体を回収することができる。その結果、坑井はガスおよび石油をより効率良く生産できるようになる。

【 0 0 5 2 】

本発明の方法はさらに、坑井および坑井掘削孔部域内の水ブロックまたは凝縮物ブロックを防止し是正するための助剤を提供する上で有益である。水は、油井またはガス井の坑井掘削孔の近くに蓄積し、石油またはガスの相対的浸透性を低下させることにより (これを水ブロックと呼ぶ) 生産性を低減させる可能性があることがわかっている。さらに、液体炭化水素も蓄積して、凝縮物ブロックとして公知の坑井掘削孔領域の近位または遠位でのガス井の生産性の低下をひき起こし得る。本発明の方法において使用される化合物は、水ブロックまたは凝縮物ブロックのこのような液体蓄積の少なくとも一部分の除去を助けるため、あるいはこのようなブロックにおける液体蓄積の形成を削減または防止するために、使用可能である。本発明の方法において用いられる界面活性剤は、その表面活性特性により濡れ性および浸透性を改変するために、地下層用の掘削流体、坑井流体および処理流体中の界面活性剤添加剤として有益である。このような界面活性剤は例えば地下層の多孔質岩石液体内部で使用され、結果として圧力変化をもたらすことができるか、または泡

として、ガストレン経路を遮断し、結果として石油／ガスの回収を増大させることができる。

【0053】

本発明の化合物および方法は、以上で詳述した通りの複数の用途および利点を有する。これらの化合物および方法は、表面張力の低下、レベリングおよび濡れ、低発泡および泡安定性の低減などの表面効果を液体媒質および基材に提供する。本発明の化合物は、同様に、ブラインおよび攻撃的な媒質、例えば酸および塩基中の安定性という利点も提供する。炭素数6個以下のペルフルオロアルキルを含む本発明の化合物は、炭素数8個以上のペルフルオロアルキルを有する先行技術の化合物に比較した場合に、それに匹敵するかまたはそれより優れた表面効果を提供する。したがって本発明は、より少ないフッ素を使用しながら同程度かまたはより優れた表面効果を得ることができるという点において高いフッ素効率を提供する。より少ないフッ素の使用は、より経済的である。

10

【0054】

試験方法および材料

本明細書中の実施例においては、以下の試験方法および材料（中間体）が使用された。中間体の組成および実施例を確認するために、プロトンおよび ^{19}F NMRならびにエレクトロスプレー質量分光を使用した。

【0055】

試験方法

試験方法1 - 表面張力測定

20

実施例の表面張力は、機器に付属の使用説明書にしたがって、Krusss Tensiometer, K11 Version 2.501を介して測定された。Wilhelmy Plate法が使用された。公知の周囲の垂直プレートをはかりに取付け、湿潤化に起因する力を測定した。各希釈度について10個の複製を試験し、以下の機械設定値を使用した：Plate Method SFT、間隔1.0秒、湿潤化長さ40.2mm、読取り限界10、標準偏差2 dynes/cm min、および9.80665m/s² Gr. Acc。より低い表面張力はより優れた性能を表わしていた。

【0056】

分析すべき最高濃度のフルオロ界面活性剤例のための原液を調製した。溶液の濃度は、活性成分の百分率、重量百分率またはフッ素含有量によるものであった。この原液は、表面張力の測定が予定されていた所望の用途に応じて、脱イオン水中、水中2%のKCl中、または水中15%のHCl中で調製された。この原液は、脱イオン水中で調製された。完全な混合を確実にを行うために、原液を一晩攪拌した（およそ12時間）。 $M_i V_i = M_f V_f$ （式中、 M_i は原液の濃度であり、 M_f は最終溶液の濃度であり、 V_f は試料の最終体積であり、 V_i は最終試料を調合するために必要とされる原液の体積である）という等式にしたがって原液を希釈することにより、分析のための追加の濃度のフルオロ界面活性剤の例を作製した。濃度希釈試料を徹底的に振とうし、次に30分間、かく乱の無い状態に放置した。これらの試料を次に混合し、小型容器に注ぎ込んだ。2%のKClの溶液は、坑井掘削孔を下方へ坑井内に圧送される刺激流体タイプとよく似ていることから、油田の用途のための表面張力測定において典型的に使用される。2%のKCl溶液は、坑井を水圧破碎するのに用いられる破碎流体の塩分に類似していた。表面張力を、Krusss Tensiometer, K11 Version 2.501を使用して、上述の設備に付随する使用説明書にしたがって測定した。より低い表面張力は、より優れた性能を表わしていた。

30

40

【0057】

試験方法2 - レベリングと濡れ試験

試料の濡れおよびレベリング特性の性能を試験するために、床磨き剤（Rohm & Haas、Philadelphia、PAより入手可能なRHOPLEX（登録商標）3829、Formulation N-29-1）に対し以下の例を添加し、完全に清浄した12インチ×12インチ（30.36cm×30.36cm）のビニルタイル（E

50

strie、Sherbrooke、QC Canadaから入手可能なInterfuse Vinyl Tiles)の半分に塗布した。タイルを濡らし、粉末酸素漂白洗剤を加え、(3M Company、St. Paul MNから入手可能な)緑色SCOTCH-BRITE研磨パッドを用いて磨くことによって、タイルを完全に清浄した。この磨き手順は、タイル上に予め存在するコーティングを除去するために用いられた。タイルは当初均一な光輝仕上げを有しており、均一に艶の無い状態は、コーティングが除去されたことを表わしていた。タイルを次に一晚、空気乾燥させた。試験すべき化合物の1重量%溶液を、脱イオン水中に希釈することにより調製した。樹脂メーカーのプロトコルにしたがって、RHOPLEX(登録商標)3829 Formulation N-29-1の100g分量を調製し、その後1重量%の化合物溶液0.75gを添加して試験用床磨き剤を得た。

10

【0058】

タイルの中央に試験用磨き剤3mL分量を置き、チーズクロスアプリータを用いて上から下まで展延させ、最後にアプリータを用いてタイルを横断して大きな「X字形」を置く。この「X字形」は、後に格付けステップにおいてレベリングの視覚的証拠を提供した。アプリータは、2層の18×36インチ(46×91cm)のチーズクロスシート(VWR, West Chester PA製)を1つの8層パッドへと2回折り畳むことによって調製した。次にこのパッドのコーナーの1つをアプリータとして使用した。タイルを30分間乾燥させ、合計5つの被膜を塗布し乾燥させ、各コーティングの乾燥毎にX試験を実施した。

20

【0059】

【表1】

表1:レベリングについての視覚的タイル格付け

評点	内容説明	格付け
1	膜の不均等な表面被覆、有意な縞および表面欠陥	劣悪
2	数多くの表面欠陥および縞が顕著であるが一般に膜はタイル表面全体をコーティングしている	平均未満
3	目に見える縞および表面欠陥、タイルの縁部からの膜の剥がれ	平均
4	わずかな表面不完全度または縞	平均を超える
5	目に見える表面欠陥または縞なし	優良

30

【0060】

試験方法3 - ブレンダー発泡

発泡を評価するために用いられる試験手順は、ブレンダー発泡試験ASTM3519-88の改定版であった。ブレンダー、メスシリンダー、ガラス試料瓶およびストップウォッチを使用した。最初に、試験用ベース溶液の原液を作製した。これらの溶液を、水道水と同様に人工海水(水中10重量%の塩化ナトリウム)を用いて調製した。所望のベース試験溶液中の活性成分が0.1%の化合物100mLの試料を調製し、一晚攪拌して完全に混合させた。ブレンダーを、脱イオン水、次にアセトン、そしてその後再度脱イオン水で清浄した。清浄された時点で、ブレンダーを使用のために組立てた。100mLの試験用流体試料をブレンダージャー内に注ぎ込んだ。試験用流体の温度を温度計で測定し、記録した。その後、ブレンダーを50~60%の出力で20秒間作動させた。20秒後、液体と泡を直ちに500mL入りメスシリンダーに注ぎ込んだ。mL単位で当初の液体と泡の高さを測定した。5分、10分および15分後に、液体と泡の高さを再度測定した。この時間中、泡の密度または持続性などの観察事項を全て記録した。泡の高さ(mL単位)が高い場合、それは、試料がより多く発泡したことを示していた。一貫して泡の高さ(mL単位)が高い場合、それは泡が持続性を有することを示していた。ブレンダー発泡試験

40

50

は、発生する泡の量および泡の持続性を測定するために使用された。この方法における変動によって最大 10 mL の泡の高さの差異が生み出される。

【0061】

試験方法 4 - 窒素バブリング泡試験

窒素バブリング泡試験手順を使用して、清浄およびエッチングの用途のための酸性および塩基性溶液中のフルオロ界面活性剤の発泡を評価した。最初に、試験用ベース溶液の原液を作製した。これらの溶液は、15%のHCl中で調製された。所望のベース試験溶液中の活性成分が0.1%である試験すべきフルオロ界面活性剤20mLの試料を調製し、一晩攪拌して、確実に完全混合した。その後試料溶液を100mLのメスシリンダ（ガラス製）に添加した。次に窒素を溶液に通してバブリングし、シリンダを20～30秒で満たす速度で泡を発生させた。溶液を通して窒素をバブリングするためには、フリットガラス管を使用した。泡がシリンダの最上部に達した時点で、窒素を停止し、タイマーを開始させた。10mL中の泡および液体の高さを、30秒、5分、10分および15分後に測定した。泡の質および持続性の観察結果も記録した。試料が発生させた泡の量およびこの泡の持続性の指標として、窒素バブリング泡試験を使用した。

【実施例】

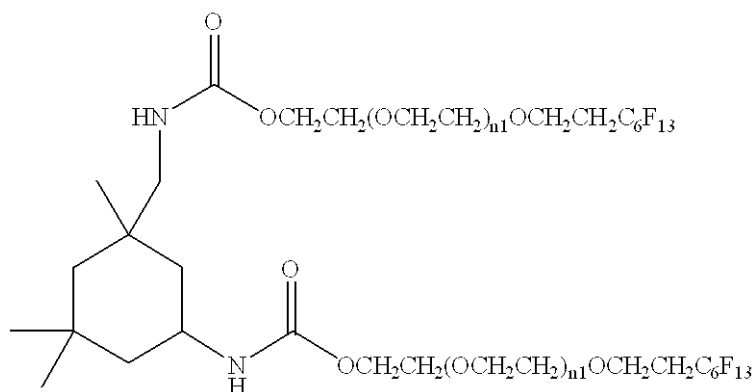
【0062】

実施例 1

還流冷却器、追加の漏斗および頭上攪拌器を備えた四ツ口反応フラスコに対して、フルオロエトキシ化アルコール $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ （式中、 n は2.7～3.7である）（50.0g, E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DEから市販されている）を添加することによって、実施例1を調製した。メチルイソブチルケトン（MIBK, 5g）中の塩化鉄（0.39g）を添加し、反応フラスコを85℃まで加熱した。イソホロンジイソシアネート（5.05g, DESMODUR IとしてBayer Corporation, Pittsburgh, PAから市販されている）をMIBK（30g）中に溶解させ、4時間かけて反応フラスコに対し滴下により添加した。活性イソシアネートについて混合物を試験した。活性イソシアネートが存在した場合、追加のフルオロエトキシ化アルコールを添加した。その後混合物を85℃で一晩反応させた。その後反応混合物を冷却し、100mmHg（13.3kPa）の真空下で70℃で溶剤（MIBK）を蒸留した。最終生成物を、

【0063】

【化8】



（式中、 n は2.7～3.7）であるものとして分析した。実施例1をその後、上述の試験方法1および2にしたがって試験した。結果は、表2aおよび3に列挙されている。

【0064】

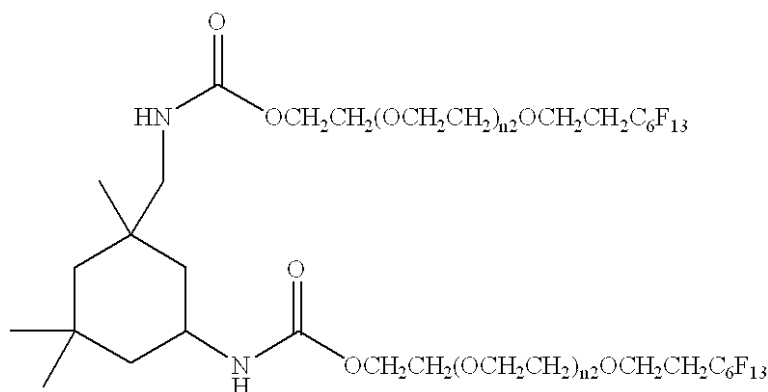
実施例 2

還流冷却器、追加の漏斗および頭上攪拌器を備えた四ツ口反応フラスコに対して、フルオロエトキシ化アルコール $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2$

OH (式中、 n は4.6~6.1である) (58.0g, E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DEから市販されている)を添加することによって、実施例2を調製した。メチルイソブチルケトン(MIBK, 5g)中の塩化鉄(0.39g)を添加し、反応フラスコを85℃まで加熱した。イソホロンジイソシアネート(5.05g, DESMODUR IとしてBayer Corporation, Pittsburgh, PAから市販されている)をMIBK(30g)中に溶解させ、4時間かけて反応フラスコに対し滴下により添加した。活性イソシアネートについて混合物を試験した。活性イソシアネートが存在した場合、追加のフルオロエトキシ化アルコールを添加した。その後混合物を85℃で一晩反応させた。その後反応混合物を冷却し、100mmHg(13.3kPa)の真空下で70℃で溶剤(MIBK)を蒸留した。最終生成物を、

【0065】

【化9】



(式中、 n_2 は4.7~5.7)であるものとして分析した。実施例2をその後、上述の試験方法1および2にしたがって試験した。結果は、表2aおよび3に列挙されている。

【0066】

実施例3

還流冷却器、追加の漏斗および頭上攪拌器を備えた四ツ口反応フラスコに対して、フルオロエトキシ化アルコール $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2OH$ (式中、 n は4.6~6.1である) (1000.0g, E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DEから市販されている)を添加することによって、実施例3を調製した。メチルイソブチルケトン(MIBK, 5g)中の塩化鉄(0.040g)を添加し、反応フラスコを85℃まで加熱した。ヘキサメチレンジイソシアネート(20.0g, DESMODUR HとしてBayer Corporation, Pittsburgh, PAから市販されている)をMIBK(30g)中に溶解させ、4時間かけて反応フラスコに対し滴下により添加した。活性イソシアネートについて混合物を試験した。活性イソシアネートが存在した場合、追加のフルオロエトキシ化アルコールを添加した。その後混合物を85℃で一晩反応させた。その後反応混合物を冷却し、100mmHg(13.3kPa)の真空下で70℃で溶剤(MIBK)を蒸留した。最終生成物を、 $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2O-C(O)-NH-2-(CH_2)_6$ (式中、 n は4.6~6.1)であるものとして分析した。実施例3をその後、上述の試験方法1、2および3にしたがって試験した。結果は、表2a、3、4および5に列挙されている。

【0067】

実施例4

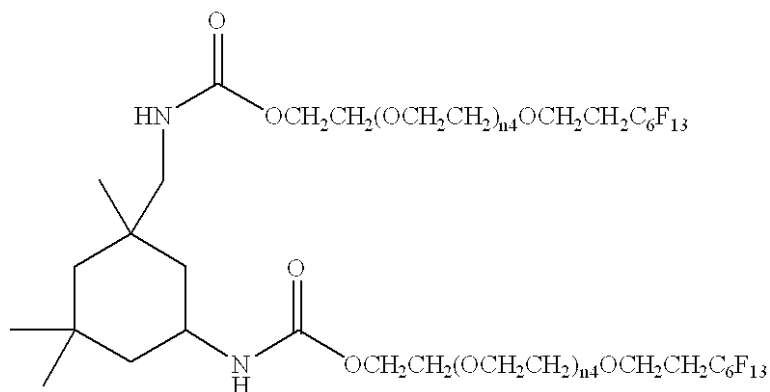
還流冷却器、追加の漏斗および頭上攪拌器を備えた四ツ口反応フラスコに対して、フルオロエトキシ化アルコール $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2OH$ (式中、 n は6.5~7.5である) (65.2g, E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DEから市販され

ている)を添加することによって、実施例4を調製した。メチルイソブチルケトン(MIBK, 5 g)中の塩化鉄(0.39 g)を添加し、反応フラスコを85℃まで加熱した。イソホロンジイソシアネート(5.05 g, DESMODUR IとしてBayer Corporation, Pittsburgh, PAから市販されている)をMIBK(30 g)中に溶解させ、4時間かけて反応フラスコに対し滴下により添加した。活性イソシアネートについて混合物を試験した。活性イソシアネートが存在した場合、追加のフルオロエトキシ化アルコールを添加した。その後混合物を85℃で一晩反応させた。その後反応混合物を冷却し、100 mmHg(13.3 kPa)の真空下で70℃で溶剤(MIBK)を蒸留した。最終生成物を、

【0068】

【化10】

10



20

(式中、 n_4 は6.5~7.5)であるものとして分析した。実施例4をその後、上述の試験方法1および2にしたがって試験した。結果は、表2aおよび3に列挙されている。

【0069】

実施例5

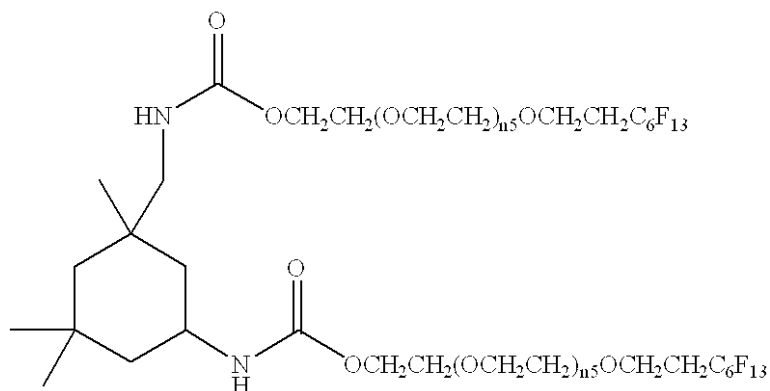
還流冷却器、追加の漏斗および頭上攪拌器を備えた四ツ口反応フラスコに対して、フルオロエトキシ化アルコール $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2OH$ (式中、 n は9~11である)(200.0 g, E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DEから市販されている)を添加することによって、実施例5を調製した。メチルイソブチルケトン(MIBK, 5 g)中の塩化鉄(0.008 g)を添加し、反応フラスコを85℃まで加熱した。イソホロンジイソシアネート(4.0 g, DESMODUR IとしてBayer Corporation, Pittsburgh, PAから市販されている)をMIBK(30 g)中に溶解させ、4時間かけて反応フラスコに対し滴下により添加した。活性イソシアネートについて混合物を試験した。活性イソシアネートが存在した場合、追加のフルオロエトキシ化アルコールを添加した。その後混合物を85℃で一晩反応させた。その後反応混合物を冷却し、100 mmHg(13.3 kPa)の真空下で70℃で溶剤(MIBK)を蒸留した。最終生成物を、

【0070】

30

40

【化 1 1】



10

(式中、 $n5$ は9～11)であるものとして分析した。実施例6をその後、上述の試験方法1、2および3にしたがって試験した。結果は、表2a、2b、3、4および5に列挙されている。

【0071】

実施例6

還流冷却器、追加の漏斗および頭上攪拌器を備えた四ツ口反応フラスコに対して、フルオロエトキシ化アルコール $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2OH$ (式中、 n は9～11である) (20.0g, E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DEから市販されている) を添加することによって、実施例6を調製した。メチルイソブチルケトン (MIBK, 30g) 中の塩化鉄 (0.195g) を添加し、反応フラスコを85℃まで加熱した。ヘキサメチレンジイソシアネートベースの脂肪族ポリイソシアネート樹脂 (0.4g, DESMODUR N100としてBayer Corporation, Pittsburgh, PAから市販されている) をMIBK (30g) 中に溶解させ、4時間かけて反応フラスコに対し滴下により添加した。活性イソシアネートについて混合物を試験した。活性イソシアネートが存在した場合、追加のフルオロエトキシ化アルコールを添加した。その後混合物を85℃で一晩反応させた。その後反応混合物を冷却し、100mmHg (13.3kPa) の真空下で70℃で溶剤 (MIBK) を蒸留した。最終生成物を、 $[CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2-O-C(O)-NH]_p-A$ (式中、 A はヘキサメチレンジイソシアネートベースの脂肪族ポリイソシアネート樹脂の残基、 n は9～11、 p は3超) であるものとして分析した。実施例6をその後、上述の試験方法1および2にしたがって試験した。結果は、表2aおよび3に列挙されている。

20

30

【0072】

実施例7

還流冷却器、追加の漏斗および頭上攪拌器を備えた四ツ口反応フラスコに対して、フルオロエトキシ化アルコール $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2OH$ (式中、 n は9～11である) (20.0g, E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DEから市販されている) を添加することによって、実施例7を調製した。メチルイソブチルケトン (MIBK, 30g) 中の塩化鉄 (0.195g) を添加し、反応フラスコを85℃まで加熱した。ヘキサメチレンジイソシアネートトリマーベースの脂肪族ポリイソシアネート樹脂 (0.4g, DESMODUR N3300としてBayer Corporation, Pittsburgh, PAから市販されている) をMIBK (30g) 中に溶解させ、4時間かけて反応フラスコに対し滴下により添加した。活性イソシアネートについて混合物を試験した。活性イソシアネートが存在した場合、追加のフルオロエトキシ化アルコールを添加した。その後混合物を85℃で一晩反応させた。その後反応混合物を冷却し、100mmHg (13.3kPa) の真空下で70℃で溶剤 (MIBK) を蒸留した。最終生成物を、 $[CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2-O-C(O)-NH]$

40

50

】_p - A (式中、Aはヘキサメチレンジイソシアネートトリマーベースの脂肪族ポリイソシアネート樹脂の残基、nは9～11、pは3超)であるものとして分析した。実施例7をその後、上述の試験方法1および2にしたがって試験した。結果は、表2aおよび3に列挙されている。

【0073】

比較例A

比較例Aは、約725という平均分子量を有する一般式 $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_yCH_2CH_2OH$ (E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DEから市販されている)のフルオロエトキシ化アルコールである。比較例Aを、上述の試験方法1、2および3にしたがって試験した。結果は表2a、2b、3、4および5に列挙されている。

10

【0074】

比較例B

比較例Bは、725を超える平均分子量と下付き文字yで表される比較例Aよりも高いエトキシ化レベルとを有する一般式 $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_yCH_2CH_2OH$ (E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DEから市販されている)のフルオロエトキシ化アルコールである。比較例Bを、上述の試験方法1および3にしたがって試験した。結果は表2a、2b、4および5に列挙されている。

【0075】

20

比較例C

攪拌しながら反応装置に対して、式 $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2OH$ を有するフッ素化アルコール(300g、E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DEから市販されている)、ホウ化水素ナトリウム(1.80g)、ヨウ化ナトリウム(0.83g)を添加することにより、比較例Cを調製した。反応装置を封止し、3回窒素でパージし通気した。その後、反応装置内の圧力が44.7psiに達するまで、反応装置を60～80に加熱した。その後、反応装置を60～70まで冷却し、通気した。次に反応装置を130まで加熱し、30分間保持した。酸化エチレン(135g)を反応装置内にゆっくりと供給した。その後、反応装置を1時間120に保った。比較例Cを、通気し、窒素で3回パージした。比較例Cの最終生成物は、フルオロエトキシ化アルコール $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2OH$ (式中、nは2.7～3.7)であり、これを実施例1の調製に使用した。比較例Cをその後、上述の試験方法2にしたがって試験した。結果は表3に示されている。

30

【0076】

比較例D

攪拌しながら反応装置に対して、式 $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2OH$ を有するフッ素化アルコール(1768.8g、E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DEから市販されている)、ホウ酸エステル(391.2g)、ヨウ化テトラブチルアンモニウム(7.89g)、ヨウ化ナトリウム(3.2g)を添加することにより、比較例Dを調製した。反応装置を封止し、3回窒素でパージし通気した。その後、反応装置内の圧力が44.7psiに達するまで、反応装置を60～80に加熱した。その後、反応装置を60～70まで冷却し、通気した。次に反応装置を130まで加熱し、30分間保持した。酸化エチレン(2094g)を反応装置内にゆっくりと供給した。その後、反応装置を1時間120に保った。反応装置を通気し、窒素で3回パージした。比較例Dの最終生成物は、フルオロエトキシ化アルコール $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2OH$ (式中、nは4.6～6.1)であり、これを実施例2および3の調製に使用した。比較例Dをその後、上述の試験方法2にしたがって試験した。結果は表3、4および5に示されている。

40

【0077】

50

比較例 E

攪拌しながら反応装置に対して、式 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ を有するフッ素化アルコール (1650 g、E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE から市販されている)、ホウ化水素ナトリウム (9.88 g)、ヨウ化ナトリウム (3.2 g) を添加することにより、比較例 E を調製した。反応装置を封止し、3 回窒素でパージし通気した。その後、反応装置内の圧力が 44.7 psi に達するまで、反応装置を 60 ~ 80 に加熱した。その後、反応装置を 60 ~ 70 まで冷却し、通気した。次に反応装置を 130 まで加熱し、30 分間保持した。酸化エチレン (1564 g) を反応装置内にゆっくりと供給した。その後、反応装置を 1 時間 120 に保った。比較例 E を通気し、窒素で 3 回パージした。比較例 E の最終生成物は、フルオロエトキシ化アルコール $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (式中、n は 9.0 ~ 11.0) であり、これを実施例 5 ~ 7 の調製に使用した。比較例 E をその後、上述の試験方法 2 にしたがって試験した。結果は表 3、4 および 5 に示されている。

【0078】

表面張力測定値は、表 2 a および 2 b に列挙されている。より低い表面張力は、より優れた界面活性剤特性を表わす。

【0079】

【表 2】

表 2a: 脱イオン水中の表面張力測定値

試料	表面張力(dynes/cm)				温度 (°C)
	0.001%	0.01%	0.10%	0.50%	
ブランク	72.2				23.5
1	40.3	20.4	19.5	17.9	23.5
2	37.4	21	20.7	20.5	23.5
3	34.9	19.2	19.1	18.3	22.0
4	44.7	27	22.7	20.3	23.4
5	41	25.9	21.8	21.6	22.7
6	47.6	25.6	20.8	20.8	23.8
7	46.2	25	21.7	21.6	23.6
比較例 A	38.6	21.5	19.3	18.2	22.8
比較例 B	38.5	24.8	22.9	22.6	22.3

【0080】

表 2 a 中のデータは、各々の実施例 1 ~ 7 について、表面張力がブランク (界面活性剤を一切添加していない脱イオン水) に比べて低下したことを示している。0.01% 以上の濃度で、各々炭素 6 個のペルフルオロアルキルと低レベルのエトキシル化を含む実施例 1 ~ 3 は、炭素 8 個のペルフルオロアルキルと低レベルのエトキシル化を含む比較例 A に比べて、それに匹敵する程度のまたはそれ以上の性能を示した。0.01% の濃度で、各々炭素 6 個のペルフルオロアルキルと高レベルのエトキシル化を含む実施例 4 ~ 7 は、炭素 8 個のペルフルオロアルキルと高レベルのエトキシル化を含む比較例 B に匹敵する程度の性能を示した。0.1% および 0.5% の濃度で、実施例 4 ~ 7 は、比較例 B に比べて優れた性能を示した。

【0081】

【表 3】

表 2b:2%の KCl 中の表面張力

試料	表面張力(dynes/cm)				温度 (°C)
	0.001%	0.01%	0.10%	0.50%	
ブランク	74.2				22.1
3	34.9	19.2	19.1	18.3	22.0
5	41.0	25.9	21.8	21.6	22.7
比較例 A	26.0	22.9	19.9	19.5	22.1
比較例 B	37.6	24.6	22.5	22.2	22.0

10

【0082】

表 2 b 中のデータは、各々の実施例について、表面張力がブランク（界面活性剤を一切添加していない 2 % の K C l ）に比べて低下したことを示している。炭素 6 個のペルフルオロアルキルと低レベルのエトキシル化を含む実施例 3 は、0 . 0 1 重量 %、0 . 1 0 重量 % および 0 . 5 0 重量 % の濃度で炭素 8 個のペルフルオロアルキルと低レベルのエトキシル化を含む比較例 A に比べて、わずかに優れた表面張力データを有していた。炭素 6 個のペルフルオロアルキルと高レベルのエトキシル化を含む実施例 5 は、0 . 1 0 重量 % と 0 . 5 0 重量 % の濃度で炭素 8 個のペルフルオロアルキルと高レベルのエトキシル化を含む比較例 B に比べてわずかに優れた表面張力データを有していた。

20

【0083】

レベリングおよび濡れ試験の結果が、表 3 に列挙されている。レベリングおよび濡れデータについては、より高い格付けが好ましい。

【0084】

【表 4】

表 3:レベリングと濡れ

試料	平均格付け
1	2.50
2	2.20
3	3.00
4	2.80
5	2.90
6	2.90
7	2.70
比較例 A	2.80
比較例 C	1.90
比較例 D	2.10
比較例 E	2.10
ブランク	1.00

30

40

【0085】

表 3 内のデータは、実施例 1 ~ 7 がブランク試料（界面活性剤を一切添加していない同

50

じ床艶出し剤)に比べ優れた性能を示したことを示している。各々炭素6個のペルフルオロアルキルを含む実施例3～7は、炭素8個のより長鎖のペルフルオロアルキルを含む比較例Aに匹敵する程度またはそれ以上の性能を示した。各々炭素6個のペルフルオロアルキルを含む実施例1～7は、同じく各々炭素6個のペルフルオロアルキルを含む実施例C、DおよびEの非ウレタンエトキシ化アルコール化合物よりも優れた性能を示した。これは、式1の本発明の化合物が、同じ鎖長のペルフルオロアルキルを含む他の化合物よりも優れた性能を有することを実証している。各々炭素6個のペルフルオロアルキルを含む比較例C、DおよびEの非ウレタンエトキシ化アルコール化合物は、比較例Aの炭素8個のペルフルオロアルキルから比較例C、DおよびE中の炭素6個のペルフルオロアルキルに向かって性能が低減したことを確認している。

10

【0086】

実施例3および5ならびに比較例AおよびBについて、液体として水道水を用いた発泡試験が、表4に列挙されている。小さい体積および15分間にわたる崩壊が好ましい。

【0087】

【表5】

表4:ブレンダ試験による水道水中の発泡

試料	体積(mL)			
	初期	5分	10分	15分
3	145	41	41	35
比較例A	165	65	64	64
比較例D	175	76	75	75
5	215	120	116	115
比較例B	220	128	117	115
比較例E	230	138	131	130

20

【0088】

表4中のデータは、水道水中で、炭素6個のペルフルオロアルキルを含む実施例3および5が、各々炭素8個のペルフルオロアルキルを含む比較例AおよびBに匹敵する程度またはそれ以上の性能を示したことを実証している。実施例3および5は、各々炭素6個のペルフルオロアルキルを含む比較例DおよびEの非ウレタンエトキシ化アルコール化合物と比べて優れた性能を示した。

30

【0089】

実施例3および5そして比較例AおよびBについて、液体として15%のHClを用いた発泡試験が表5中に列挙されている。この試験は、清浄、電子清浄およびエッチングの用途において使用されるものなど、攻撃的な溶液中での使用を例証した。小さい体積および15分間にわたる崩壊が好ましい。

40

【0090】

【表 6】

表 5: N₂ バブル試験による 15% HCl 中の発泡

試料	体積(mL)			
	初期	5 分	10 分	15 分
3	111	80	40	20
比較例 A	110	80	80	40
比較例 D	110	110	80	40
5	113	110	110	80
比較例 B	114	111	110	110
比較例 E	111	100	90	90

10

【 0 0 9 1 】

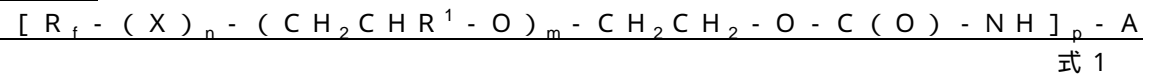
表 5 中のデータは、15% の HCl 中の本発明の化合物が、酸性の用途にとって望ましいものである低レベルの発泡および泡崩壊を実証したことを示している。各々炭素 6 個のペルフルオロアルキルを含む実施例 3 および 5 は、各々炭素 8 個のペルフルオロアルキルを含む比較例 A および B よりも優れた性能を示した。実施例 3 および 5 は、各々炭素 6 個のペルフルオロアルキルを含む比較例 D および E の非ウレタンエトキシ化アルコール化合物に比べて優れた性能を示した。

20

以下、本明細書に記載の主な発明につき列記する。

[1]

式 1 :



(式中、

- R_f が C₁ ~ C₆ ペルフルオロアルキルであり；
- X が 2 価のラジカルであり；
- n が 0 または 1 であり；
- R¹ が H または C₁ ~ C₄ アルキルであり；
- m が 1 ~ 20 であり；
- p が少なくとも 2 である正の整数であり；
- A がポリイソシアネートの残基である) の化合物。

30

[2]

R_f が C₄ ~ C₆ ペルフルオロアルキルである、[1] に記載の化合物。

[3]

X が、- O -、- CH₂O -、- CH₂ -、- CH₂CH₂O -、または - S(O)₂N(R²)CH₂CH₂O - であり、式中、R² が C₁ ~ C₄ アルキルである、[1] に記載の化合物。

40

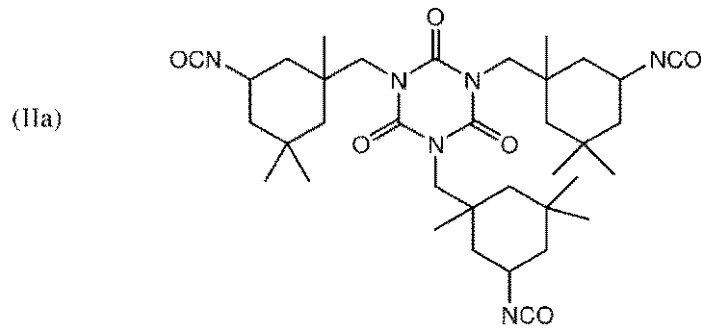
[4]

A が、ジイソシアネート、トリイソシアネート、ジイソシアネートまたはトリイソシアネートのホモポリマー、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートトリマー、ヘキサメチレンジイソシアネートホモポリマー；イソホロンジイソシアネート；炭化水素ジイソシアネート由来のイソシアヌレートトリマー；トルエンジイソシアネートと 1, 1, 1 - トリス - (ヒドロキシメチル) エタンまたは 1, 1, 1 - トリス (ヒドロキシメチル) プロパンとを反応させて得られるトリイソシアネート；トルエンジイソシアネートのイソシアヌレートトリマー；3 - イソシアナトメチル - 3, 4, 4 - トリメチルシクロヘキシルイソシアネートのイソシアヌレートトリマー；メタン - トリス - (

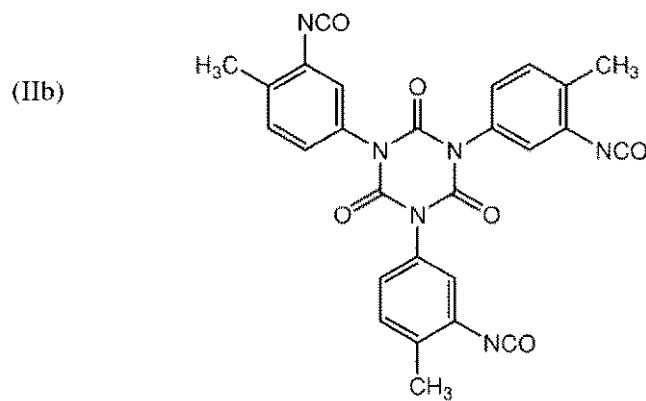
50

フェニルイソシアネート) ; ビス - (4 - イソシアナトシクロヘキシル) メタン ; 2 , 4 - トルエンジイソシアネート ; 2 , 6 - トルエンジイソシアネート ; ジフェニルメタン 4 , 4 ' - ジイソシアネート ; ジフェニルメタン 2 , 4 ' - ジイソシアネート ; 3 - イソシアナトメチル - 3 , 4 , 4 - トリメチルシクロヘキシルイソシアネート ; ビス - (4 - イソシアナトシクロヘキシル) メタンおよび式 (I I a) 、 (I I b) 、 (I I c) および (I I d)

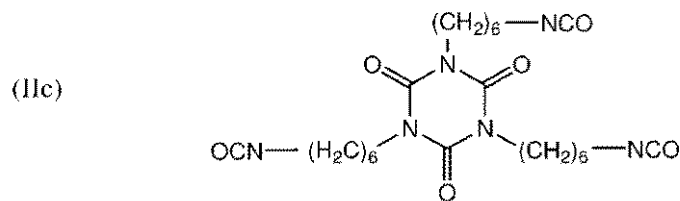
【化 1】



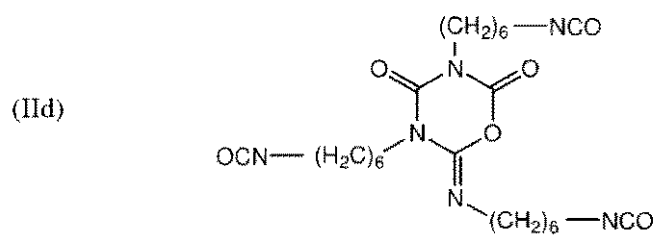
10



20



30



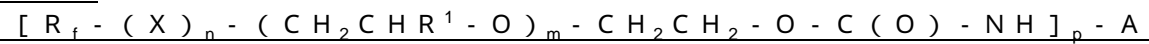
40

のジイソシアネートトリマーからなる群から選択されるポリイソシアネートの前記残基である、[1] に記載の化合物。

50

[5]

式 1 :



式 1

(式中、

- R_f は $C_1 \sim C_6$ ペルフルオロアルキルであり；
- X は 2 価のラジカルであり；
- n は 0 または 1 であり；
- R^1 は H または $C_1 \sim C_4$ アルキルであり；
- m は 1 ~ 20 であり；
- p は少なくとも 2 である正の整数であり；
- A はポリイソシアネートの残基である)

の化合物またはその混合物を液体に添加するステップを含む、液体の表面挙動を改変する方法。

[6]

式 1 の前記化合物が、前記液体中に 0 . 001 重量% ~ 50 重量% の濃度で存在する、

[5] に記載の方法。

[7]

前記表面挙動が、表面張力の低下、濡れまたはレベリング、または泡安定性の低減である、[5] に記載の方法。

[8]

前記表面張力が、液体中約 0 . 1 重量% の濃度で 23 mN / m 以下である、[5] に記載の方法。

[9]

前記液体が、コーティング組成物、ラテックス、ポリマー、床仕上げ剤、床用ワックス、インク、乳化剤、発泡剤、濡れ剤、浸透剤、電気メッキ剤、腐食防止剤、清浄剤、エッチャント液、分散助剤、離型剤、すすぎ助剤、艶出し剤、パーソナルケア組成物、転燥剤、帯電防止剤、床艶出し剤、堀削流体、坑井流体、KCl 溶液または HCl 溶液である、

[5] に記載の方法。

[10]

式 1 の前記化合物が、前記液体との接触の前に基材に適用される、[5] に記載の方法

。

10

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 G 65/333 (2006.01) C 0 8 G 65/333

(72)発明者 キャスリーン エル・キャネットスカイ
アメリカ合衆国 1 9 7 2 0 デラウェア州 ニュー キャッスル ダンシナナ ドライブ 9 1

(72)発明者 アリソン メアリー ヤケ
アメリカ合衆国 1 9 3 5 0 ペンシルベニア州 ランデンバーグ ウォルナット ラン ロード
1 6 8

審査官 石井 徹

(56)参考文献 特開昭 6 3 - 2 4 5 4 9 2 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 1 2 6 6 0 7 (J P , A)
Berlinova IV et al , Polymer , 2 0 0 2 年 , Vol.43 , p.7243-50

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 7 C
C 0 7 D
B 0 1 F 1 7 / 4 2
A 6 1 K 8 / 8 7
B 0 1 D 1 9 / 0 4
C 0 8 G 6 5 / 3 3 2
C 0 8 G 6 5 / 3 3 3
C 1 1 D 1 / 4 4
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)