

(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2005-526924

(P2005-526924A)

(43) 公表日 平成17年9月8日(2005.9.8)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

D06M 15/576

C09K 3/18

F I

D06M 15/576

C09K 3/18 103

C09K 3/18 104

テーマコード (参考)

4H020

4L033

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 68 頁)

(21) 出願番号 特願2004-507593 (P2004-507593)

(86) (22) 出願日 平成15年5月13日 (2003.5.13)

(85) 翻訳文提出日 平成17年1月13日 (2005.1.13)

(86) 国際出願番号 PCT/US2003/015088

(87) 国際公開番号 W02003/100157

(87) 国際公開日 平成15年12月4日 (2003.12.4)

(31) 優先権主張番号 60/383,392

(32) 優先日 平成14年5月24日 (2002.5.24)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(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

(74) 代理人 100099759

弁理士 青木 篤

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬

(74) 代理人 100087413

弁理士 古賀 哲次

(74) 代理人 100111903

弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 繊維基材の処理のためのフルオロケミカル組成物

## (57) 【要約】

本発明は、繊維基材を撥油性、撥水性、および/または防汚性または防汚染性にするためのフルオロケミカル組成物に関する。更に、本発明は、繊維基材に染み除去性または汚れ除去性を与えるためのフルオロケミカル組成物にも関する。特に、本発明は、イソシアネート成分を特定のイソシアネート反応性フッ素化ポリエーテル化合物と反応させて得ることができるフッ素化ポリエーテル化合物と、染み除去性化合物とを含有するフルオロケミカル組成物に関する。本発明は、更に、繊維基材をフルオロケミカル組成物で処理する方法に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A)(i)式:



(式中、 $R_f$ は少なくとも750g/molの分子量を有する一価の過フッ素化ポリエーテル基を表し、Qは化学結合もしくは二価または三価の有機結合基を表し、Tはイソシアネートと反応することができる官能基を表し、kは1または2である)

によって表されるフッ素化ポリエーテル、

(ii)少なくとも3つのイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物、または1分子あたりのイソシアネート基の平均数が2よりも大きいポリイソシアネート化合物の混合物から選択されるイソシアネート成分、および

10

(iii)場合により、イソシアネート基と反応することができる1つ以上の共反応体

を含む反応体の組み合わせの反応生成物を含む撥性のフッ素化化合物と、

(B)フルオロケミカル染み除去性化合物と、

の分散体または溶液を含むフルオロケミカル組成物。

## 【請求項 2】

前記組成物が、過フッ素化ポリエーテル部分の過フッ素化末端基以外の、6個より多い炭素原子のペルフルオロ脂肪族基、および/または750g/mol未満の分子量を有する過フッ素化ポリエーテル基を含まないか、あるいは、前記組成物が、過フッ素化ポリエーテル部分の末端基以外の、6個より多い炭素原子の前記ペルフルオロ脂肪族基を、ペルフルオロ脂肪族基の全重量を基準として10重量%以下の量で含有し、および/または750g/mol未満の分子量を有する前記過フッ素化ポリエーテル基を、前記フルオロケミカル組成物中の過フッ素化ポリエーテル部分の全重量を基準として10重量%以下の量で含有する、請求項1に記載のフルオロケミカル組成物。

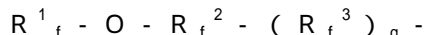
20

## 【請求項 3】

式(I)中の $R_f$ が、ヘキサフルオロプロピレンオキシドの重縮合から誘導されるペルフルオロポリエーテル基である、請求項1に記載のフルオロケミカル組成物。

## 【請求項 4】

式(I)中の $R_f$ が、式:



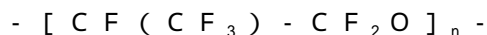
30

(式中、 $R_f^1$ は過フッ素化アルキル基を表し、 $R_f^2$ は、1、2、3または4個の炭素原子を有する過フッ素化アルキレンオキシ基か、またはこのような過フッ素化アルキレンオキシ基の混合物からなる過フッ素化ポリアルキレンオキシ基を表し、 $R_f^3$ は過フッ素化アルキレン基を表し、qは0または1である)

である、請求項1に記載のフルオロケミカル組成物。

## 【請求項 5】

$R_f^2$ が、式:



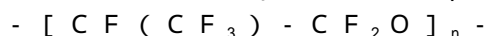
(式中、nは3~25の整数である)

40

である、請求項4に記載のフルオロケミカル組成物。

## 【請求項 6】

$R_f^3$ が $CF(CF_3)$ であり、qが1であり、 $R_f^2$ が式:



(式中、nは3~25の整数である)

である、請求項4に記載のフルオロケミカル組成物。

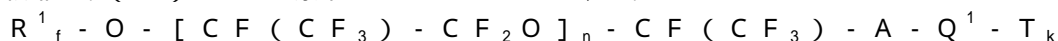
## 【請求項 7】

Tが、ヒドロキシ基およびアミノ基からなる群から選択される、請求項1に記載のフルオロケミカル組成物。

## 【請求項 8】

50

前記式 (I) のフッ素化ポリエーテルが、式：



(式中、 $R^{1f}$  は過フッ素化アルキル基を表し、 $n$  は 3 ~ 25 の整数であり、 $A$  はカルボニル基または  $CH_2$  であり、 $Q^1$  は化学結合もしくは二価または三価の有機結合基であり、 $T$  はイソシアネートと反応することができる官能基を表し、 $k$  は 1 または 2 である)

である、請求項 1 に記載のフルオロケミカル組成物。

【請求項 9】

前記イソシアネート成分の 5 ~ 100 % を前記式 (I) のフッ素化ポリエーテルと反応させることにより前記反応生成物が得られ、イソシアネート基の残りが前記 1 つ以上の共反応体と反応された、請求項 1 に記載のフルオロケミカル組成物。

10

【請求項 10】

前記成分 (B) が、フッ素含有ウレタンオリゴマーおよび長鎖炭化水素含有ウレタンオリゴマーからなる群から選択される少なくとも 2 つの繰返し単位を有する 1 つ以上のウレタンオリゴマーを含み、前記オリゴマーが、

(a) 1 つ以上の多官能性イソシアネート化合物と、

(b) 1 つ以上のポリオールと、

(c) フルオロカーボンモノアルコール、置換されていてもよい長鎖炭化水素モノアルコール、およびこれらの混合物からなる群から選択される 1 つ以上のモノアルコールと、

(d) 以下の式 (I)：



20

[ 式中、 $X$  は、 $-NH_2$ 、 $-SH$ 、 $-OH$ 、 $-N=C=O$ 、または  $-NRH$  (ここで  $R$  は、フェニル、直鎖または分枝状の脂肪族、脂環式および脂肪族エステル基からなる群から選択される) であり、

$R^{11}$  はアルキレン、ヘテロアルキレン、アラルキレン、またはヘテロアラルキレン基であり、

各  $Y$  は独立して、ヒドロキシルか、アルコキシ、アシルオキシ、ヘテロアルコキシ、ヘテロアシルオキシ、ハロ、およびオキシムからなる群から選択される加水分解可能な部分か、あるいはフェニル、脂環式、直鎖脂肪族、および分枝鎖脂肪族からなる群から選択される加水分解できない部分であり、ここで少なくとも 1 つの  $Y$  は、加水分解可能な部分である]

30

の 1 つ以上のシランと、

場合により、(e) 1 つ以上の水溶性化基、および少なくとも 1 つのイソシアネート反応性水素含有基を含む 1 つ以上の水溶性化合物と、

の反応生成物を含む、請求項 1 に記載の組成物。

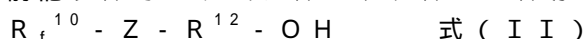
【請求項 11】

前記ジオールが、分枝鎖または直鎖状の炭化水素ジオール、少なくとも 1 つの水溶性化基を含有するジオール、一価または二価の過フッ素化基を含むフッ素化ジオール、シラン基を含むジオール、ポリアルキルシロキサンジオール、ポリアリーールシロキサンジオール、およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 10 に記載の化学組成物。

【請求項 12】

40

前記フルオロケミカルモノアルコールが、以下の式 II：



(式中、 $R_f^{10}$  はペルフルオロアルキル基またはペルフルオロヘテロアルキル基であり、

$Z$  は、共有結合、スルホンアミド基、カルボキサミド基、カルボキシ基、またはスルフィニル基から選択される結合基であり、

$R^{12}$  は、1 ~ 14 個の炭素原子の二価の直鎖または分枝鎖アルキレン、シクロアルキレン、またはヘテロアルキレン基である)

の化合物である、請求項 2 に記載の化学組成物。

【請求項 13】

前記  $R_f^{10}$  が、2 ~ 6 個の炭素を有するペルフルオロアルキル基である、請求項 12 に

50

記載の化学組成物。

【請求項 14】

前記成分 (B) が、

約 1 : 0.25 ~ 約 1 : 0.45 のモル比を有する 1 つ以上の多官能性イソシアネート化合物および 1 つ以上のポリオールと、

約 1 : 0.30 ~ 約 1 : 0.60 のモル比を有する 1 つ以上の多官能性イソシアネート化合物および 1 つ以上のモノアルコールと、

約 1 : 0.001 ~ 約 1 : 0.15 のモル比を有する 1 つ以上の多官能性イソシアネート化合物および 1 つ以上の式 (I) のシランと、

約 1 : 0 ~ 約 1 : 1.6 のモル比を有する 1 つ以上の多官能性イソシアネート化合物および 1 つ以上の水溶性化合物と、

を含む、請求項 10 に記載の化学組成物。

【請求項 15】

請求項 1 に記載の化学組成物と、溶媒とを含む溶液を含むコーティング組成物。

【請求項 16】

前記フッ素化合物 (A) および (B) が、水または有機溶媒中に分散される、請求項 1 に記載のフルオロケミカル組成物。

【請求項 17】

前記フッ素化合物 (A) および (B) が水中に分散され、前記水性分散体が界面活性剤を含有する、請求項 1 に記載のフルオロケミカル組成物。

【請求項 18】

前記組成物中のフッ素化合物 (A) および (B) の量が、0.1 重量% ~ 10 重量%である、請求項 1 に記載のフルオロケミカル組成物。

【請求項 19】

請求項 1 ~ 18 のいずれか一項に記載のフルオロケミカル組成物を繊維基材に適用させることを含む繊維基材の処理方法。

【請求項 20】

適用される前記フルオロケミカル組成物の量は、フッ素化合物 (A) および (B) の量が前記繊維基材の重量に対して 0.2 重量% ~ 3 重量%であるような量である、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

1 つ以上の表面または前記基材上に、請求項に記載の組成物から誘導される硬化コーティングを有する基材を含む物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、繊維基材を撥油性、撥水性および / または防汚染性または防汚性にするためのフルオロケミカル組成物に関する。更に、本発明は、繊維基材に染み除去 (stain release) または汚れ除去性を与えるためのフルオロケミカル組成物にも関する。特に、本発明は、イソシアネート成分を特定のイソシアネート反応性フッ素化ポリエーテル化合物と反応させて得ることができるフッ素化ポリエーテル化合物と、染み除去性化合物とを含有するフルオロケミカル組成物に関する。本発明は、更に、繊維基材をフルオロケミカル組成物で処理する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

基材、特に布などの繊維基材を撥油性および撥水性にするための組成物は当該技術分野において長い間知られている。繊維基材、特に衣服などの布を処理する場合、布は、その外観および感触をできる限り保持することが所望される。したがって、組成物は、通常、製品の外観に影響を与え得る成分を含有してはならない。すなわち、処理は、実質的に、人間の肉眼で見えてはならない。また、基材の感触は、好ましくは、実質的に影響を受け

10

20

30

40

50

てはならない。通常、これは、ほんの少量の組成物の固体だけが適用可能であることを意味する。したがって、撥油性および/または撥水性の組成物は、基材を撥性 ( r e p e l l e n t ) にするために非常に有効でなければならない。

#### 【 0 0 0 3 】

市販の撥油性および/または撥水性組成物は、通常、過フッ素化脂肪族基を有するフッ素化合物に基づいている。このような組成物は、例えば、米国特許第 5 , 2 7 6 , 1 7 5 号明細書および E P 4 3 5 6 4 1 号明細書にも記載されている。このタイプの組成物の商業的な成功は、その高い有効性に起因すると考えることができる。また、過フッ素化エーテル部分に基づくフッ素化合物も、繊維基材を撥油性および/または撥水性にするための先行技術において記載されている。例えば、過フッ素化ポリエーテル化合物は、E P 1 0 3 8 9 1 9 号明細書、E P 2 7 3 4 4 9 号明細書、特開平 0 4 - 1 4 6 9 1 7 号公報、特開平 1 0 - 0 8 1 8 7 3 号公報、米国特許第 3 , 5 3 6 , 7 1 0 号明細書、米国特許第 3 , 8 1 4 , 7 4 1 号明細書、米国特許第 3 , 5 5 3 , 1 7 9 号明細書および米国特許第 3 , 4 4 6 , 7 6 1 号明細書に開示されている。過フッ素化ポリエーテル化合物に基づく既に開示された組成物は、繊維基材を撥油性および/または撥水性にするのにあまり有効でない場合もあることが分かった。

10

#### 【 発明の開示 】

#### 【 発明が解決しようとする課題 】

#### 【 0 0 0 4 】

したがって、良好～極めて優れた撥油および/または撥水特性を繊維基材に提供することができる過フッ素化ポリエーテル化合物に基づくフルオロケミカル組成物を発見することが要望される。好ましくは、フルオロケミカル組成物は、処理された繊維基材が数回の洗浄サイクルの後でも撥性の特性を実質的に保持できるように、持続性のある撥油および/または撥水特性を繊維基材へ提供することができる。好ましくは、フルオロケミカル組成物で処理された繊維基材は柔らかい感触を有し、好ましくは、処理済繊維基材の感触は、未処理の繊維基材と比較して同一であるか、あるいはより柔らかいかのいずれかである。更なる要望は、フルオロケミカル組成物を低コストで容易にかつ効率的に製造することである。更なる要望は、環境的に有益な特性を有する組成物を発見することである。

20

#### 【 課題を解決するための手段 】

#### 【 0 0 0 5 】

本発明は、1つの態様において、フッ素化合物の分散体または溶液を含むフルオロケミカル組成物を提供し、前記フッ素化合物は、

30

( i ) 式 :

$$R_f - Q - T_k \quad ( I )$$

( 式中、 $R_f$  は、少なくとも 7 5 0 g / モルの分子量を有する一価の過フッ素化ポリエーテル基を表し、 $Q$  は化学結合もしくは二価または三価の有機結合基を表し、 $T$  はイソシアネートと反応することができる官能基を表し、 $k$  は 1 または 2 である ) によって表されるフッ素化ポリエーテルと、

( i i ) 少なくとも 3 つのイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物、または 1 分子あたりのイソシアネート基の平均数が 2 よりも大きいポリイソシアネート化合物の混合物から選択されるイソシアネート成分と、

40

( i i i ) 場合により、イソシアネート基と反応することができる 1 つ以上の共反応体と、

を含む反応体の組み合わせの反応生成物を含む。

#### 【 0 0 0 6 】

本発明は、更に、繊維基材をフルオロケミカル組成物で処理する方法を提供し、これにより、撥油および/または撥水特性が基材に提供される。本発明のフルオロケミカル組成物は、良好～極めて優れた撥性の特性を基材に提供することができる。更に、持続性の撥油および/または撥水特性を得ることができる。フルオロケミカル組成物は、更に、防汚性、ならびに汚れまたは染み除去性も提供し得る。「汚れおよび/または染み除去」とい

50

う用語は、汚れるかまたは染みの付いた処理済基材が、例えば家庭の洗濯において、汚れるかまたは染みの付いた未処理の基材よりも容易にきれいにできることを意味するために使用される。一方、防汚性 / 防汚染性は、処理済基材が汚れをはじく能力を示し、これにより、基材が汚れたり、または染みが付いたりすることが減少される。

#### 【 0 0 0 7 】

一般に、繊維基材は、フルオロケミカル組成物で処理した後、柔らかい感触を保持するであろう。更に、フルオロケミカル組成物は低い適用レベルでも有効であり、撥性の特性は熱処理工程を必要とせずを得ることができる。

#### 【 0 0 0 8 】

また、本発明のフルオロケミカル組成物は、一般に、生物の体からゆっくり除去されるフルオロケミカル成分を実質的に含まない組成物が得られるという点で、環境に優しい。更に、同様に形成され得るフルオロケミカル分解生成物は、生物の体から十分に除去されると信じられる。特に、分子量が少なくとも 750 g / モルの過フッ素化ポリエーテル部分を有するフッ素化ポリエーテル化合物と、それから形成され得る過フッ素化ポリエーテルの分解生成物とは、生物の体から更に効果的に除去されるであろうという兆候が示される。特に、ヘキサフルオロプロピレンオキシドの重縮合から誘導され、分子量が少なくとも 750 g / モルのフッ素化ポリエーテル部分を有するフッ素化ポリエーテル化合物は、長鎖のペルフルオロ脂肪族化合物と比較して、生物の体からより効果的に除去されるであろうという兆候がある。

10

#### 【 発明を実施するための最良の形態 】

20

#### 【 0 0 0 9 】

フルオロケミカル組成物において使用されるフッ素化化合物は、イソシアネート成分および場合により用いる共反応体と、イソシアネート反応性基を有する式 ( I ) :

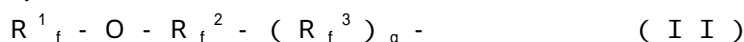


( 式中、 $R_f$  は、一価の過フッ素化ポリエーテル基を表し、 $Q$  は化学結合もしくは二価または三価の非フッ素化有機結合基を表し、 $T$  はイソシアネートと反応することができる官能基を表し、 $k$  は 1 または 2 である )

によって表されるフッ素化ポリエーテルとを反応させて得ることができる。

#### 【 0 0 1 0 】

式 ( I ) のフッ素化ポリエーテルの過フッ素化ポリエーテル部分  $R_f$  は、好ましくは、次式 :



( 式中、 $R_f^1$  は過フッ素化アルキル基を表し、 $R_f^2$  は、1、2、3 または 4 個の炭素原子を有する過フッ素化アルキレンオキシ基、もしくはこのような過フッ素化アルキレンオキシ基の混合物からなる過フッ素化ポリアルキレンオキシ基を表し、 $R_f^3$  は、過フッ素化アルキレン基を表し、 $q$  は 0 または 1 である )

に相当する。式 ( II ) 中の過フッ素化アルキル基  $R_f^1$  は、直鎖状でも分枝状でもよく、1 ~ 10 個の炭素原子、好ましくは 1 ~ 6 個の炭素原子を含むことができる。典型的な過フッ素化アルキル基は、 $CF_3 - CF_2 - CF_2 -$  である。 $R_f^3$  は、直鎖または分枝状の過フッ素化アルキレン基であり、通常は 1 ~ 6 個の炭素原子を有するであろう。例えば、 $R_f^3$  は  $-CF_2 -$  または  $-CF(CF_3) -$  である。過フッ素化ポリアルキレンオキシ基  $R_f^2$  のペルフルオロアルキレンオキシ基の例としては、

40

- $CF_2 - CF_2 - O -$ 、
- $CF(CF_3) - CF_2 - O -$ 、
- $CF_2 - CF(CF_3) - O -$ 、
- $CF_2 - CF_2 - CF_2 - O -$ 、
- $CF_2 - O -$ 、
- $CF(CF_3) - O -$ 、および
- $CF_2 - CF_2 - CF_2 - CF_2 - O$

が挙げられる。ペルフルオロアルキレンオキシ基は、同一のペルフルオロアルキレンオキ

50

シ単位で構成されてもよいし、または異なるペルフルオロアルキレンオキシ単位の混合物で構成されてもよい。ペルフルオロアルキレンオキシ基が異なるペルフルオロアルキレンオキシ単位で構成される場合、これらは、ランダムな配置または交互の配置で存在することもできるし、あるいはブロックとして存在することもできる。過フッ素化ポリアルキレンオキシ基の典型的な例には、 $-[\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}]_r-$ 、 $-[\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{O}]_n-$ 、 $-[\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O}]_i-[\text{CF}_2\text{O}]_j-$ 、および $-[\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}]_l-[\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{O}]_m-$ が含まれる。式中、 $r$ は4～25の整数であり、 $n$ は3～25の整数であり、 $i$ 、 $l$ 、 $m$ および $j$ はそれぞれ、2～25の整数である。式(II)に対応する好ましい過フッ素化ポリエーテル基は $\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-[\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2\text{O}]_n-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ であり、式中、 $n$ は3～25の整数である。この過フッ素化ポリエーテル基は、 $n$ が3に等しい場合に、783の分子量を有し、ヘキサフルオロプロピレンオキシドのオリゴマー化から誘導することができる。このような過フッ素化ポリエーテル基は、特に、その優しい環境特性のために好ましい。

#### 【0011】

結合基Qの例には、O、NまたはSにより中断されていてもよいし、置換されてもよい芳香族または脂肪族基を含む有機基が含まれ、アルキレン基、オキシ基、チオ基、ウレタン基、カルボキシ基、カルボニル基、アミド基、オキシアルキレン基、チオアルキレン基、カルボキシアルキレンおよび/またはアミドアルキレン基である。官能基Tの例としては、チオール、ヒドロキシおよびアミノ基が挙げられる。

#### 【0012】

特定の実施形態では、フッ素化ポリエーテルは、以下の式(III)：



(式中、 $\text{R}_f^1$ は過フッ素化アルキル基、例えば、1～6個の炭素原子を有する直鎖または分枝状の過フッ素化アルキル基を表し、 $n$ は3～25の整数であり、Aはカルボニル基または $\text{CH}_2$ であり、 $\text{Q}^1$ は、例えば上記で結合基Qについて記載したような化学結合もしくは二価または三価の有機結合基であり、 $k$ は1または2であり、Tはイソシアネート反応性基を表し、各Tは同一でも異なってもよい)

に相当する。特に好ましい化合物は、 $\text{R}_f^1$ が $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$ を表すものである。特定の実施形態によると、部分 $-\text{A}-\text{Q}^1-\text{T}_k$ は、式 $-\text{CO}-\text{X}-\text{R}^a(\text{OH})_k$ の部分であり、式中、 $k$ は1または2であり、XはOまたは $\text{NR}^b$ であり、 $\text{R}^b$ は、水素、または1～4個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 $\text{R}^a$ は1～15個の炭素原子を有するアルキレンである。

#### 【0013】

上記式(III)中の部分 $-\text{A}-\text{Q}^1-\text{T}_k$ の代表的な例としては、

1.  $-\text{CONR}^c-\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$  (式中、 $\text{R}^c$ は水素、または例えば1～4個の炭素原子を有するアルキル基である)、

2.  $-\text{CONH}-1,4$ -ジヒドロキシフェニル、

3.  $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$ 、

4.  $-\text{COOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$ 、および

5.  $-\text{CONR}^d-(\text{CH}_2)_m\text{OH}$  (式中、 $\text{R}^d$ は水素、または1～6個の炭素を有するアルキル基であり、 $m$ は2、3、4、6、8、10または11である)が挙げられる。

#### 【0014】

式(III)によって表される化合物は、例えば、ペルフルオロポリエーテルカルボニルフッ化物をもたらすヘキサフルオロプロピレンオキシドのオリゴマー化によって得ることができる。このフッ化カルボニルは、当業者によく知られた反応によって、酸、エステルまたはアルコールに転化され得る。フッ化カルボニル、もしくはそれから誘導される酸、エステルまたはアルコールは、次に、既知の手順に従って所望のイソシアネート反応性基を導入するように更に反応され得る。例えば、EP 870778号明細書は、所望の部分 $-\text{A}-\text{Q}^1-\text{T}_k$ を有する式(III)によって表される化合物を生成するための適切な

方法について記載している。上記に記載した基 1 を有する化合物は、フッ素化ポリエーテルのメチルエステル誘導体と、3 - アミノ - 2 - ヒドロキシ - プロパノールとを反応させて得ることができる。上記に記載した基 5 を有する化合物は、ただ 1 つのヒドロキシ官能基を有するアミノ - アルコールと反応させることによって同様に得ることができる。例えば、2 - アミノエタノールは、 $R^d$  が水素、 $m$  が 2 である上記の基 5 を有する化合物をもたらすであろう。

#### 【0015】

また、上記式 (I) によって表される化合物の更なる例は、EP 870778 号明細書または米国特許第 3,536,710 号明細書に開示されている。

#### 【0016】

式 (I) によって表されるフッ素化ポリエーテルの混合物を用いて、フルオロケミカル組成物のフッ素化ポリエーテル化合物を調製できることは、当業者には明らかであろう。一般に、式 (I) によって表されるフッ素化ポリエーテルの製造方法は、異なる分子量を有するフッ素化ポリエーテルの混合物をもたらす、このような混合物をそのまま使用して、フルオロケミカル組成物のフルオロケミカル成分を調製することができる。好ましい実施形態では、このような式 (I) によって表されるフッ素化ポリエーテル化合物の混合物は、分子量が 750 g / モル未満の過フッ素化ポリエーテル部分を有するフッ素化ポリエーテル化合物を含まない。あるいは、混合物は、フッ素化ポリエーテル化合物の全体量に対して 10 重量 % 以下の量、好ましくは 5 重量 % 以下の量、最も好ましくは 1 重量 % 以下の量で、750 g / モル未満の分子量の過フッ素化ポリエーテル部分を有するフッ素化ポリエーテル化合物を含有する。

#### 【0017】

フルオロケミカル組成物のフッ素化化合物を製造するためのイソシアネート成分は、少なくとも 3 個のイソシアネート基を有するポリイソシアネート、または 1 分子あたり 2 個より多いイソシアネート基を平均して有するポリイソシアネート化合物の混合物、例えば、ジイソシアネート化合物と 3 個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物との混合物などから選択される。

#### 【0018】

ポリイソシアネート化合物は脂肪族でも芳香族でもよく、便宜上、非フッ素化化合物である。一般に、ポリイソシアネート化合物の分子量は、1500 g / モル以下であろう。例としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4 - トリメチル - 1,6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、および 1,2 - エチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン - 4,4' - ジイソシアネート、1,3,6 - ヘキサメチレントリイソシアネートなどの脂肪族トリイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートの環状三量体およびイソホロンジイソシアネートの環状三量体 (イソシアヌレート) ; 4,4' - メチレンジフェニレンジイソシアネート、4,6 - ジ - (トリフルオロメチル) - 1,3 - ベンゼンジイソシアネート、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、*o*、*m* および *p* - キシリレンジイソシアネート、4,4' - ジイソシアナトジフェニルエーテル、3,3' - ジクロロ - 4,4' - ジイソシアナトジフェニルメタン、4,5' - ジフェニルジイソシアネート、4,4' - ジイソシアナトジベンジル、3,3' - ジメトキシ - 4,4' - ジイソシアナトジフェニル、3,3' - ジメチル - 4,4' - ジイソシアナトジフェニル、2,2' - ジクロロ - 5,5' - ジメトキシ - 4,4' - ジイソシアナトジフェニル、1,3 - ジイソシアナトベンゼン、1,2 - ナフチレンジイソシアネート、4 - クロロ - 1,2 - ナフチレンジイソシアネート、1,3 - ナフチレンジイソシアネート、および 1,8 - ジニトロ - 2,7 - ナフチレンジイソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネート、ならびにポリメチレンポリフェニルイソシアネートなどの芳香族トリイソシアネートが挙げられる。フッ素化化合物を調製するために使用することができる更なるイソシアネートには、3 - イソシアナトメチル - 3,5,5 - トリメチルシクロヘキシルイソシアネートなどの脂環式ジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート (PAPI) などの芳香族トリ - イソシアネート、イソホロンジイソシ

10

20

30

40

50



アネート (IPDI) などの環状ジイソシアネートが含まれる。また、バイエル (Bayer) からデスモジュール (DESMODUR)<sup>TM</sup>N-100 として得られるようなビウレット含有トリ-イソシアネート、ドイツのヒュルス社 (Huls AG, Germany) から IPDI-1890 として得られるようなイソシアヌレート含有トリ-イソシアネート、およびバイエルからデスモジュール<sup>TM</sup>TT として得られるようなアゼテジンジオン (azet edinedione) 含有ジイソシアネートなどの内部イソシアネート誘導部分を含むイソシアネートも有用である。また、バイエルからデスモジュール<sup>TM</sup>L およびデスモジュール<sup>TM</sup>W として得られるもの、トリ-(4-イソシアナトフェニル)-メタン (バイエルからデスモジュール<sup>TM</sup>R として入手可能)、ならびに DDI 1410 (ヘンケル (Henkel) から入手可能) などのその他のジ-またはトリ-イソシアネートも適切である。

10

#### 【0019】

場合により用いる共反応体は、通常、水、もしくは1つ以上のツェレピチノフ (zerewittinoff) 水素原子を有する非フッ素化有機化合物を含む。例としては、イソシアネート基と反応することができる少なくとも1つまたは2つの官能基を有する非フッ素化有機化合物が挙げられる。このような官能基には、ヒドロキシ基、アミノ基およびチオール基が含まれる。このような有機化合物の例としては、例えば少なくとも1個、好ましくは少なくとも6個の炭素原子を有するモノ-アルカノールなどの単官能性脂肪族アルコール、単官能性脂肪族アミン、オキシアルキレン基中に2、3または4個の炭素原子を有し、少なくとも1つのツェレピチノフ水素原子を有する1または2個の基を有するポリオキシアルキレン、例えばポリテトラメチレングリコールのようなポリエーテルジオールなどのジオールを含むポリオール、ポリエステルジオール、ダイマージオール、脂肪酸エステルジオール、ポリシロキサンジオールおよびエチレングリコールなどのアルカンジオール、ならびにポリアミンが挙げられる。

20

#### 【0020】

単官能性アルコールの例としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、t-ブチルアルコール、n-アミルアルコール、t-アミルアルコール、2-エチルヘキサノール、グリシドールおよび(イソ)ステアリルアルコールが挙げられる。

#### 【0021】

脂肪酸エステルジオールは、脂肪酸、好ましくは少なくとも5個の炭素原子を有する脂肪酸、更に好ましくは少なくとも8個の炭素原子を有する脂肪酸から誘導されるエステル官能基を含むジオールであるのが好ましい。脂肪酸エステルジオールの例としては、モノ-オレイン酸グリセロール、モノ-ステアリン酸グリセロール、モノ-リシノール酸グリセロール、モノ-獣脂グリセロール、アルキル基中に少なくとも5個の炭素原子を有するペンタエリスリトールの長鎖アルキルジ-エステルが挙げられる。適切な脂肪酸エステルジオールは、ヘンケルからライラニット (RILANIT) (登録商標) という商標で市販されており、例としては、ライラニット (登録商標) GMS、ライラニット (登録商標) GMRO、およびライラニット (登録商標) HE が挙げられる。

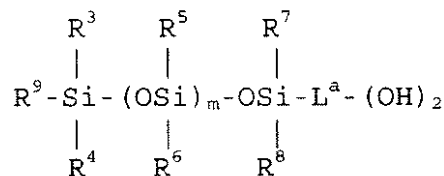
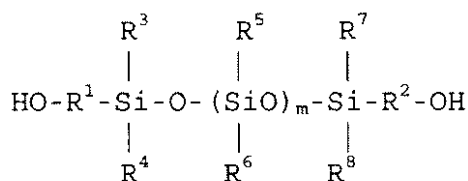
30

#### 【0022】

ポリシロキサンジオールには、ポリジアルキルシロキサンジオールおよびポリアルキルアリールシロキサンジオールが含まれる。ポリシロキサンジオールの重合度は、好ましくは10~50であり、更に好ましくは、10~30である。ポリシロキサンジオールには、特に、次の2つの式のうちの1つに相当するものが含まれる。

40

## 【化 1】



10

式中、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は、独立して、1～4個の炭素原子を有するアルキレンを表し、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ および $\text{R}^9$ は、独立して、1～4個の炭素原子を有するアルキル基またはアリール基を表し、 $\text{L}^a$ は三価の結合基を表し、 $m$ は10～50の値を表す。  
 $\text{L}$ は例えば、直鎖または分枝状アルキレンであり、酸素または窒素などの1つ以上のカテナリーヘテロ原子を含有してもよい。

20

## 【0023】

更に適切なジオールにはポリエステルジオールが含まれる。例としては、ユニオン・キャンプ (Union Camp) からユニフレックス (UNIFLEX)<sup>TM</sup> という商標で入手可能な直鎖ポリエステルと、ダイマー酸またはダイマージオールから誘導されるポリエステルとが挙げられる。ダイマー酸およびダイマージオールはよく知られており、不飽和酸またはジオール、特に不飽和長鎖脂肪族酸またはジオール (例えば、少なくとも5個の炭素原子) のダイマー化によって得られる。ダイマー酸および/またはダイマージオールから得られるポリエステルの例としては、オランダ、ゴードのユニケマ (Uniqema, Gouda, Netherlands) からプライプラス (PRIPLAST) の

30

## 【0024】

ダイマージオールには、ユニケマからプライポル (PRIPOL)<sup>TM</sup> という商標で市販されているものが含まれ、これは、不飽和ジオール、特に不飽和長鎖脂肪族ジオール (例えば、少なくとも5個の炭素原子) のダイマー化から得られたものであると信じられる。

## 【0025】

特に好ましい実施形態によると、有機化合物は、水中により容易に分散可能なフッ素化合物を得るように、水溶性化基 (water solubilising group) または水溶性化基を形成することができる基を、1つ以上含むであろう。更に、フッ素化合物中に水溶性化基を含むことによって、繊維基材において有益な染み除去性を得ることができる。適切な水溶性化基には、カチオン、アニオン、および双性イオン基、ならびに非イオン性の水溶性化基が含まれる。イオン性の水溶性化基の例としては、アンモニウム基、ホスホニウム基、スルホニウム基、カルボキレート、スルホネート、ホスフェート、ホスホネートまたはホスフィネートが挙げられる。水中で水溶性化基を形成することができる基の例には、アミノ基、特に第3級アミノ基などの水中でプロトン化される可能性を有する基が含まれる。特に好ましい有機化合物は、 $\text{NCO}$ -基と反応することができるただ1つまたは2つの官能基を有し、更に非イオン性の水溶性化基を含むような有機化合物である。典型的な非イオン性の水溶性化基には、ポリオキシアルキレン基が含まれる。好ましいポリオキシアルキレン基としては、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシテトラメチレン、ならびにオキシエチレンおよびオキシプロピレン単位の

40

50

両方を有するポリマーのようなこれらのコポリマーなど、1～4個の炭素原子を有するものが挙げられる。ポリオキシアルキレン含有有機化合物は、ヒドロキシ基またはアミノ基などの1つまたは2つの官能基を含むことができる。ポリオキシアルキレン含有化合物の例としては、例えばポリエチレングリコールのメチルまたはエチルエーテルなどのポリグリコールのアルキルエーテル、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドのランダムまたはブロックコポリマーのヒドロキシ末端メチルまたはエチルエーテル、ポリエチレンオキシドのアミノ末端メチルまたはエチルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドのヒドロキシ末端コポリマー（ブロックコポリマーを含む）、ジェフアミン（J E F F A M I N E）<sup>TM</sup> E Dやジェフアミン<sup>TM</sup> E D R - 1 4 8などのジアミノ末端ポリ（アルキレンオキシド）、ならびにポリ（オキシアルキレン）チオールが挙げられる。

10

#### 【0026】

また更に、場合により用いる共反応体は、イソシアネート保護剤を含むことができる。イソシアネート保護剤は単独で使用することもできるし、または1つ以上の上記の他の共反応体を組み合わせて使用することもできる。イソシアネート保護剤は、イソシアネート基と反応して、室温で通常イソシアネートと反応する化合物と室温ではあまり反応しないが、高温ではイソシアネート反応性化合物と反応する基をもたらし化合物である。一般に、高温では、保護基は、保護された（ポリ）イソシアネート化合物から解放され、それにより、再びイソシアネート基が生成され、次にイソシアネート反応性基と反応することができる。保護剤およびそのメカニズムは、ダグラス・ウィックス（D o u g l a s W i c k s）およびゼノ・W・ウィックス・ジュニア（Z e n o W . W i c k s J r .）の「保護されたイソシアネートIII：パートA、メカニズムおよびケミストリー（B l o c k e d i s o c y a n a t e s I I I : P a r t . A , M e c h a n i s m s a n d c h e m i s t r y）」（P r o g r e s s i n O r g a n i c C o a t i n g s , 3 6 ( 1 9 9 9 ) , p p . 1 4 - 1 7 2）に詳細に記載されている。

20

#### 【0027】

好ましい保護剤には、フェノールなどのアリールアルコール、  
- カプロラクタム、  
- バレロラクタム、  
- ブチロラクタムなどのラクタム、ホルムアルドキシム、アセトアルドキシム、シクロヘキサノンオキシム、アセトフェノンオキシム、ベンゾフェノンオキシム、2 - ブタノンオキシムまたはジエチルグリオキシムなどのオキシムが含まれる。更に適切な保護剤には、重亜硫酸塩およびトリアゾールが含まれる。

30

#### 【0028】

特定の実施形態によると、ペルフルオロ脂肪族基はフッ素化合物中に含有されることができ、次に、共反応物は、1つ以上のイソシアネート反応性基を有するペルフルオロ脂肪族化合物を含むことができる。「ペルフルオロ脂肪族基」とは、炭素およびフッ素からなる基を意味するが、過フッ素化部分の過フッ素化末端基は含まれない。ペルフルオロ脂肪族基は、3～18個の炭素原子を含有するが、好ましくは3～6個の炭素原子を含有し、特に、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>-基である。フッ素化ポリエーテル化合物中にペルフルオロ脂肪族基、特にC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>-基を含むことによって、フルオロケミカル組成物中のフッ素化ポリエーテル化合物の溶解性および/または分散性を改良することができる。好ましいフッ素化共反応体は、次式に相当するであろう。

40

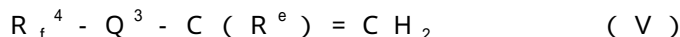


式中、R<sub>f</sub><sup>4</sup>は、3～5個または6個の炭素原子を有するペルフルオロ脂肪族基を表し、Lは、例えば、アルキレン、カルボキシ、スルホンアミド、カルボンアミド、オキシ、アルキレンオキシ、チオ、アルキレンチオおよび/またはアリーレンを含む有機基のような二価または多価の非フッ素化有機結合基を表す。Yは、例えば、ヒドロキシ、アミノまたはチオールなどのツェレピチノフ水素を有する官能基を表し、xは1～20の整数、例えば2～10の整数である。特定の実施形態によると、R<sub>f</sub><sup>4</sup>はC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>-であり、xは1である。

#### 【0029】

50

x が 2 以上である式 (I V) によって表される化合物は、官能基化連鎖移動剤の存在下で、重合可能な基を有するペルフルオロ脂肪族化合物の重合によって、便宜上調製することができる。このような重合可能なペルフルオロ脂肪族化合物の例には、次式によって表されるものが含まれる。

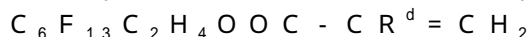
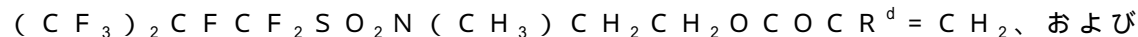
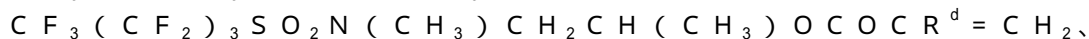
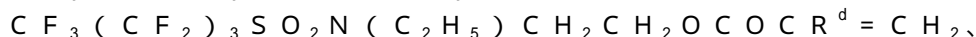
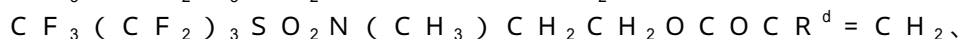
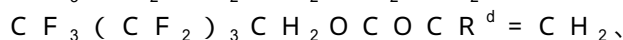
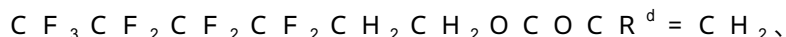


式中、 $R_f^4$  は、3 ~ 5 個または 6 個の炭素原子を有するペルフルオロ脂肪族基であり、好ましくは  $C_4F_9$  - であり、 $R^e$  は水素または 1 ~ 4 個の炭素原子を有する低級アルキルであり、 $Q^3$  は二価の非フッ素化有機結合基を表す。結合基  $Q^3$  は、ペルフルオロ脂肪族基をフリーラジカル重合可能な基へ結合させる。結合基  $Q^3$  は、一般に、フッ素化されておらず、好ましくは 1 ~ 約 20 個の炭素原子を含有する。 $Q^3$  は、場合により、酸素、窒素、または硫黄含有基、もしくはこれらの組み合わせを含むことができ、 $Q^3$  はフリーラジカル重合を実質的に妨害する官能基を含まない (例えば、重合可能なオレフィン二重結合、チオール、および当業者に知られるようなその他の官能性)。適切な結合基  $Q^3$  の例としては、直鎖、分枝鎖、または環状アルキレン、アリーレン、アラルキレン、スルホン、スルホキシ、スルホンアミド、カルボンアミド、カルボニルオキシ、ウレタニレン、ウレイン、およびスルホンアミドアルキレンなどのこれらの組み合わせが挙げられる。

10

#### 【0030】

フッ素化脂肪族基含有モノマーの具体例としては、



が挙げられ、式中、 $R^d$  は水素またはメチルである。

20

#### 【0031】

適切な連鎖移動剤の例には、次の一般式を有する化合物が含まれる。



式中、 $R^h$  は、二価の非フッ素化有機結合基または化学結合を表し、A は、ツェレピチノフ水素原子を有する官能基を表す。官能基 A の例としては、アミノ基、ヒドロキシおよび酸基が挙げられる。官能性連鎖移動剤の具体例としては、2 - メルカプトエタノール、メルカプト酢酸、2 - メルカプト安息香酸、3 - メルカプト - 2 - ブタノール、2 - メルカプトスルホン酸、2 - メルカプトエチルスルフィド、2 - メルカプトニコチン酸、4 - ヒドロキシチオフェノール、3 - メルカプト - 1, 2 - プロパンジオール、1 - メルカプト - 2 - プロパノール、2 - メルカプトプロピオン酸、N - (2 - メルカプトプロピオニル) グリシン、2 - メルカプトピリジノール、メルカプトコハク酸、2, 3 - ジメルカプトプロパンスルホン酸、2, 3 - ジメルカプトプロパノール、2, 3 - ジメルカプトコハク酸、2, 5 - ジメルカプト - 1, 3, 4 - チアジアゾール、3, 4 - トルエンジチオール、o - 、m - 、および p - チオクレゾール、2 - メルカプトエチルアミン、エチルシクロヘキサジチオール、p - メンタン - 2, 9 - ジチオール、ならびに 1, 2 - エタンジチオールが挙げられる。好ましい官能基化エンドキャップ剤としては、2 - メルカプトエタノール、3 - メルカプト - 1, 2 - プロパンジオール、4 - メルカプトブタノール、11 - メルカプトウンデカノール、メルカプト酢酸、3 - メルカプトプロピオン酸、12 - メルカプトドデカン酸、2 - メルカプトエチルアミン、1 - クロロ - 6 - メルカプト - 4 - オキサヘキサン - 2 - オール、2, 3 - ジメルカプトコハク酸、2, 3 - ジメルカプトプロパノール、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、2 - クロロエタンチオール、2 - アミノ - 3 - メルカプトプロピオン酸、ならびに 2 - メルカプトエチルアミンおよびカプロラクタムの付加物などの化合物が挙げられる。

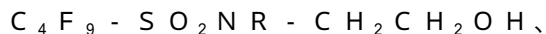
30

40

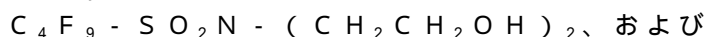
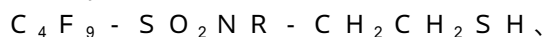
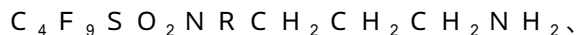
#### 【0032】

50

ペルフルオロ脂肪族共反応体の具体例としては、



$\text{C}_4\text{F}_9 - \text{SO}_2\text{NR} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O} - [\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_t\text{OH}$  (式中、 $t$  は 1 ~ 5 である)、



$\text{C}_4\text{F}_9 - \text{SO}_2\text{NR} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_s\text{OH}$  (式中、 $s$  は 2、3、4、6、8、10 または 11 である)

が挙げられ、式中、 $R$  は水素、またはメチル、エチルおよびプロピルなどの 1 ~ 4 個の炭素を有する低級アルキルである。 10

#### 【0033】

フルオロケミカル組成物のフッ素化合物を調製するための縮合反応は、当業者にはよく知られる従来の条件下で実行することができる。好ましくは、反応は触媒の存在下で行われ、通常、全てのイソシアネート基が反応され、得られた反応生成物がイソシアネート基を含まないように、反応は実行されるであろう。適切な触媒には、ジブチルスズジラウレート、オクタン酸第 1 スズ、オレイン酸第 1 スズ、ジブチルジ - (2 - エチルヘキサン酸) スズ (tin dibutyl di - (2 - ethyl hexanoate))、塩化第 1 スズなどのスズ塩、および当業者に既知のその他のものが含まれる。存在する触媒の量は特定の反応に依存するであろう。従って、特定の好ましい濃度を記載することは実用的ではない。しかしながら、一般には、適切な触媒濃度は、反応物の全重量を基準として、約 0.001 重量パーセント ~ 約 10 重量パーセントであり、好ましくは約 0.1 重量パーセント ~ 約 5 重量パーセントである。 20

#### 【0034】

縮合反応は、好ましくは、乾燥条件下、酢酸エチル、アセトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、ならびにヒドロフルオロエーテルおよびトリフルオロトルエンなどのフッ素化溶媒のようなツェレピチノフ水素を含有しない一般的な有機溶媒中で実行される。適切な反応温度は、使用される特定の試薬、溶媒、および触媒に基づいて、当業者によって容易に決定されるであろう。全ての状況に適した特定の温度を列挙することは実用的でないが、一般に、適切な温度は、大体、室温 ~ 約 120 である。 30

#### 【0035】

一般に、反応は、ポリイソシアネート化合物またはポリイソシアネート化合物の混合物のイソシアネート基の 1 ~ 100% が、式 (I) によって表される過フッ素化ポリエーテル化合物と反応されるように実行される。好ましくは、5 ~ 60%、更に好ましくは 10% ~ 50% のイソシアネート基が過フッ素化ポリエーテル化合物と反応され、残りは、上記のような 1 つ以上の共反応物と反応される。特に好ましいフッ素化合物は、10 ~ 30% のイソシアネート基を式 (I) によって表される過フッ素化ポリエーテル化合物と反応させ、90 ~ 30% のイソシアネート基をイソシアネート保護剤と反応させ、0 ~ 40% のイソシアネート基を水またはイソシアネート保護剤以外の非フッ素化有機化合物と反応させることによって得られる。 40

#### 【0036】

フルオロケミカル組成物のフッ素化合物は、通常、水または有機溶媒中に容易に溶解または分散されるような分子量を有するであろう。一般に、フッ素化合物の分子量は 100,000 g / モル以下であり、好ましくは 50,000 g / モル以下であり、通常の範囲は、1500 g / モル ~ 15,000 g / モル、または 1500 g / モル ~ 5,000 g / モルである。フッ素化合物の混合物が使用される場合、上記の分子量は重量平均分子量を表す。

#### 【0037】

フルオロケミカル組成物は、水または有機溶媒中のフッ素化合物の分散体または溶液を含む。本発明に関連する「分散体」という用語は、液体中の固体の分散体も、エマルジ 50

ョンとも呼ばれる液体中の液体の分散体も含む。一般に、処理組成物中に含有されるフッ素化合物の量は、フルオロケミカル組成物の全重量を基準として、0.01～4重量%、好ましくは0.05～3重量%である。特に、基材によるフルオロケミカル組成物の吸収が少ない場合には、4重量%よりも多い、例えば10重量%までの、より多量のフッ素化合物も使用することができる。一般に、フルオロケミカル処理組成物は、より濃縮されたフルオロケミカル組成物を所望のレベルの処理組成物中のフッ素化合物に希釈することによって調製されるであろう。濃縮フルオロケミカル組成物は、70重量%までの量、通常は10重量%～50重量%の量のフッ素化合物を含有することができる。

#### 【0038】

フルオロケミカル組成物が水または有機溶媒中の分散体の形である場合、フッ素化合物粒子の重量平均粒径は、好ましくは、400nm以下であり、より好ましくは300nm以下である。

#### 【0039】

最も好ましくは、フルオロケミカル組成物は、フッ素化合物の水性分散体である。このような分散体は、非イオン性、アニオン性、カチオン性または双性イオン性でよい。分散体は、好ましくは、非イオン性ポリオキシアルキレン、特にポリオキシエチレン界面活性剤、アニオン性非フッ素化界面活性剤、カチオン性非フッ素化界面活性剤および双性イオン非フッ素化界面活性剤などの非フッ素化界面活性剤を用いて安定化される。使用することができる非フッ素化界面活性剤の具体例は、エマルソゲン(EMULSOGEN)<sup>TM</sup> EPN207(クラリアント(Clariant))およびトゥイーン(TWEEN)<sup>TM</sup> 80(ICI)などの非イオン型、硫酸ラウリルおよびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアニオン型、アルクアド(ARQUAD)<sup>TM</sup> T-50(アクゾ(Akzo))、エトクアド(ETHOQUAD)<sup>TM</sup> 18-25(アクゾ)などのカチオン型、あるいはラウリルアミノオキシドおよびココミドプロピルベタインなどの両性型である。非フッ素化界面活性剤は、好ましくは、フルオロケミカル組成物100重量部を基準として約1～約25重量部の量、好ましくは約2～約10重量部の量で存在する。

#### 【0040】

あるいは、フルオロケミカル処理組成物として、有機溶媒中のフッ素化合物の溶液または分散体を使用することができる。適切な有機溶媒には、イソプロパノール、メトキシプロパノールおよびt-ブタノールなどのアルコール、イソブチルメチルケトンおよびメチルエチルケトンなどのケトン、イソプロピルエーテルなどのエーテル、酢酸エチル、酢酸ブチルまたはメトキシプロパノールアセタートなどのエステル、あるいは、HFC-141b、HFC-4310mee、および3M社(3M Company)から入手可能なHFE-7100またはHFE-7200などのヒドロフルオロエーテルのような(部分)フッ素化溶媒が含まれる。

#### 【0041】

フルオロケミカル組成物は、緩衝剤、不燃性または帯電防止特性の付与剤、殺菌剤、光学的な漂白剤、金属イオン封鎖剤、鉱塩、および浸透を促進するための膨潤剤などの更なる添加剤を含むことができる。特定の実施形態では、フルオロケミカル組成物は、更に、非フッ素化有機化合物を含有することができ、この非フッ素化有機化合物は、非フッ素化有機化合物を含まないフルオロケミカル組成物と比べて、繊維基材においてフルオロケミカル組成物により達成することができる撥油性または撥水性、あるいは撥性の特性のうちの一方または両方の持続性を改善することができる。このような非フッ素化有機化合物は、エキステンダと呼ばれることもある。フルオロケミカル組成物において使用するのに適切なエキステンダは、1つ以上の保護されたイソシアネート基を有する非フッ素化有機化合物、いわゆる保護イソシアネート化合物、またはカルボジイミド化合物を含む。好ましい保護イソシアネートエキステンダは、好ましくは、高温での保護剤の脱保護により150より低い温度でイソシアネート反応性基と反応することができる保護ポリイソシアネートである。好ましい保護剤としては、フェノールなどのアリーラルアルコール、-カプロラクタム、-バレロラクタム、-ブチロラクタムなどのラクタム、ホルムアルドキ

10

20

30

40

50

シム、アセトアルドキシム、メチルエチルケトンオキシム、シクロヘキサノンオキシム、アセトフェノンオキシム、ベンゾフェノンオキシム、2-ブタノンオキシムまたはジエチルグリオキシムなどのオキシムが挙げられる。更に適切な保護剤には、重亜硫酸塩およびトリアゾールが含まれる。

#### 【0042】

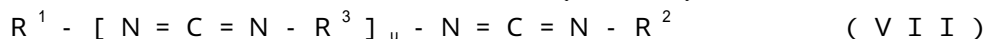
本発明の特定の実施形態によると、保護ポリイソシアネートは、ポリイソシアネート、例えばジ-またはトリイソシアネートと、保護剤と、ヒドロキシ、アミノまたはチオール基などの1つ以上のイソシアネート反応性基を有する保護剤以外の非フッ素化有機化合物との縮合生成物を含むことができる。保護剤以外のこのような非フッ素化有機化合物の例には、フッ素化化合物の調製において任意の共反応物として上記に記載されたものが含まれる。

10

#### 【0043】

カルボジイミド化合物は芳香族または脂肪族カルボジイミド化合物でよく、ポリカルボジイミドを含むことができる。使用できるカルボジイミドは、例えば、米国特許第4,668,726号明細書、米国特許第4,215,205号明細書、米国特許第4,024,178号明細書、米国特許第3,896,251号明細書、国際公開第93/22282号パンフレット、米国特許第5,132,028号明細書、米国特許第5,817,249号明細書、米国特許第4,977,219号明細書、米国特許第4,587,301号明細書、米国特許第4,487,964号明細書、米国特許第3,755,242号明細書および米国特許第3,450,562号明細書に記載されている。本発明で使用するのに特に適するカルボジイミドは、次式(VII)に相当するものを含む。

20



式中、uは1~20の値を有し、通常は1または2である。R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はそれぞれ独立して、炭化水素基、特に、好ましくは6~18個の炭素原子を有する直鎖、分枝または環状脂肪族基を表す。R<sup>3</sup>は、二価の直鎖、分枝、または環状脂肪族基を表す。

#### 【0044】

式VIIの脂肪族カルボジイミドエキステンダは、ホスホリンオキシドまたは他の適切なカルボジイミド形成触媒の存在下、130~170において、脂肪族ジイソシアネートを連鎖停止剤としての脂肪族モノイソシアネートと反応させることによって、1段階プロセスで合成することができる。好ましくは、反応は、不活性雰囲気下で溶媒を存在させずに実行されるが、メチルイソブチルケトンなどの高沸点の非反応性溶媒を希釈剤として添加することができる。ジイソシアネート対モノ-イソシアネートのモル比は、0.5~1.0の間、好ましくは1~5の間で変化させることができる。

30

#### 【0045】

式(VII)のカルボジイミド化合物の調製のための脂肪族ジイソシアネートの例としては、イソホロンジイソシアネート、ダイマー二酸ジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートが挙げられる。モノ-イソシアネートの例は、n-ブチルイソシアネートおよびオクタデシルイソシアネートである。適切なカルボジイミド形成触媒の代表的な例は、例えば、米国特許第2,941,988号明細書、米国特許第3,862,989号明細書および米国特許第3,896,251号明細書に記載されている。例としては、1-エチル-3-ホスホリン、1-エチル-3-メチル-3-ホスホリン-1-オキシド、3-メチル-1-フェニル-3-ホスホリン-1-オキシド、および二環式テルペンアルキルまたはヒドロカルビルアリアルホスフィンオキシドが挙げられる。使用される触媒の特定の量は、使用される触媒およびイソシアネートの反応性に依存する。ジイソシアネート100gあたり0.2~5重量部の濃度の触媒が適切である。

40

#### 【0046】

別のアプローチでは、脂肪族ジイソシアネートを、まず単官能性アルコール、アミン、またはチオールと反応させ、次に第2の工程でカルボジイミド形成を行うことができる。

#### 【0047】

フルオロケミカル組成物は更に、上記のような反応生成物を含むフッ素化化合物以外の

50

フルオロケミカル化合物も含有することができる。例えば、フルオロケミカル組成物は、ペルフルオロ脂肪族化合物に基づく、またはペルフルオロ脂肪族化合物から誘導されるフルオロケミカル化合物を含有してもよい。それでも、フルオロケミカル組成物中にこのような化合物を含有させることは必ずしも必要ではない。また、ペルフルオロ脂肪族ベースの化合物が組成物中に含有される場合、これらは、好ましくは、 $C_4F_9$ -基を含有する化合物などの短鎖ペルフルオロ脂肪族に基づく化合物である。

#### 【0048】

本発明の好ましい実施形態では、フルオロケミカル組成物は、750 g / モル未満の分子量を有する過フッ素化ポリエーテル部分、および / または5または6個より多い炭素有するペルフルオロ脂肪族基を含まないか、あるいは実質的に含まないであろう。「ペルフルオロ脂肪族基」という用語は、過フッ素化ポリエーテル部分の過フッ素化末端基を含まない、炭素およびフッ素からなる基を意味する。「実質的に含まない」という用語は、特定の過フッ素化ポリエーテル部分が、組成物中の過フッ素化ポリエーテル部分の全重量を基準として、10重量%以下の量、好ましくは5重量%以下の量、最も好ましくは1重量%以下の量で存在することと、5または6個より多い炭素有する特定のペルフルオロ脂肪族基が、組成物中のペルフルオロ脂肪族基の全重量を基準として、10重量%以下の量、好ましくは5重量%以下の量、最も好ましくは1重量%以下の量で存在することとを意味する。これらの部分または基を含まないか、あるいは実質的に含まない組成物は、その有益な環境特性のために好ましい。

10

#### 【0049】

繊維基材の処理に影響するように、繊維基材は、本発明のフルオロケミカル組成物と接触させられる。例えば、基材は、フルオロケミカル処理組成物中に浸漬され得る。次に、処理された基材は、過剰のフルオロケミカル組成物を除去するためにパッド / ローラを通過させられ、乾燥される。処理済基材は、空気中に放置することによって室温で乾燥されてもよいし、あるいはまたは更に、例えばオープン中での加熱処理にさらされてもよい。この加熱処理は、通常、使用される特定のシステムまたは適用方法によって、約50 ~ 約190 の温度で実行される。一般に、約120 ~ 170 の温度、特に約150 ~ 約170 の温度で、約20秒 ~ 10分の期間、好ましくは3 ~ 5分の期間が適切である。あるいは、化学組成物は、繊維基材に組成物を噴霧することによって適用され得る。

20

#### 【0050】

本発明のフルオロケミカル組成物では、繊維基材において、良好 ~ 極めて優れた撥油性、撥水特性および / または染み除去性を達成できることが分かった。更に、これらの特性は、繊維基材を熱処理にさらさなくても達成することができる（すなわち、特性は、組成物の適用後に繊維基材を空気乾燥して得ることができる）。また、撥性の特性が持続性であること、すなわち数回の洗浄またはドライクリーニングサイクルの後でも撥性の特性が実質的に保持され得ることも観察された。組成物は、更に、多くの場合、繊維基材の柔らかな感触に悪影響を与えない、あるいは繊維基材の柔らかな感触をさらに改良し得る。

30

#### 【0051】

繊維基材に適用される処理組成物の量は、好ましくは処理済基材の外観および感触に実質的に影響を与えることなく、十分に高いレベルの所望の特性が基材表面に付与されるように選択される。このような量は、通常、処理済繊維基材上にもたらされるフルオロポリマーの量が、繊維基材の重量を基準として0.05重量% ~ 3重量%、好ましくは0.2 ~ 1重量%であるような量である。所望の特性を付与するのに十分な量は実験的に決定することができる、必要に応じて、あるいは所望されるように増大させることができる。特に好ましい実施形態によると、750 g / モル未満の分子量を有する過フッ素化ポリエーテル基、および / または6個より多い炭素原子を有するペルフルオロ脂肪族基の全量が、繊維基材の重量を基準として0.1重量%以下、好ましくは0.05重量%以下であるような組成物および条件下で、処理は実行される。

40

#### 【0052】

フルオロケミカル組成物で処理することができる繊維基材としては、特に、布およびカ

50



ーペットが挙げられる。繊維基材は、合成繊維、例えばポリエステル、ポリアミドおよびポリアクリレート繊維、または天然繊維、例えばセルロース繊維、ならびにこれらの混合物に基づくことができる。繊維基材は、織られた基材でも不織基材でもよい。

#### 【0053】

染み除去性は、染み除去性組成物の添加によって高めることができる。本明細書中で使用される「染み除去」という用語は、繊維材料または革により吸収された染みを容易に除去する特性を示す。撥性化合物に対する染み除去性化合物の比率は、約10:90~90:10重量パーセントを含むことができる。個々の成分(A)および(B)は、溶媒溶液として調製され、ブレンドされた後乳化されるか、あるいは、別々に調製されたエマルジョンがブレンドされてもよい。別々に調製された溶媒溶液またはエマルジョンは、濃縮されたエマルジョン溶液であり、続いて、使用する前に好ましい濃度に希釈され得る。

10

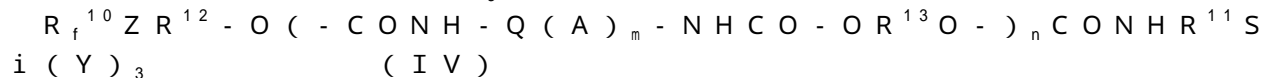
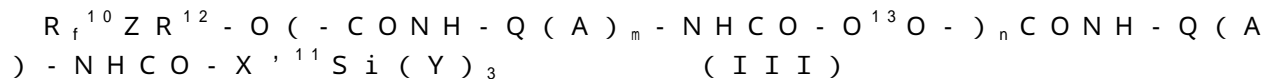
#### 【0054】

染み除去性組成物は、本願の譲受人の米国特許出願第10/106,616号明細書(参照によって本明細書中に援用される)に記載されているような、フルオロケミカルウレタン染み除去性組成物であるのが有利である。これらには、フッ素含有ウレタンオリゴマーおよび長鎖炭化水素含有ウレタンオリゴマーからなる群から選択される少なくとも2つの繰返し単位を有する1つ以上のウレタンオリゴマーが含まれる。これらのウレタンオリゴマーは、(a)1つ以上の多官能性イソシアネート化合物と、(b)1つ以上のポリオールと、(c)フルオロケミカルモノアルコール、置換されていてよい長鎖炭化水素モノアルコール、およびこれらの混合物からなる群から選択される1つ以上のモノアルコールと、(d)1つ以上のシランと、場合により、(e)1つ以上の水溶性化基および少なくとも1つのイソシアネート反応性水素含有基を含む1つ以上の水溶性化合物と、の反応生成物を含む。

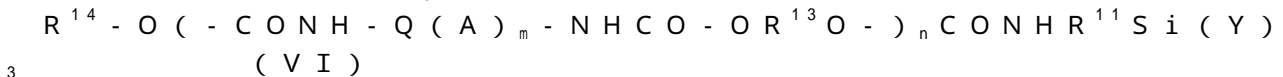
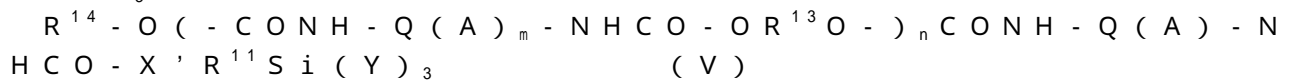
20

#### 【0055】

存在し得るウレタンオリゴマーの好ましい種類は、以下の式(III)~(VI)によって表される。



30



式中、

$R_f^{10}Z R^{12}$  - は、フルオロケミカルモノアルコールの少なくとも1つの残基であり、

$R_f^{10}$  は、3~約8個の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基、または3~約50個の炭素原子を有するペルフルオロヘテロアルキル基であり、

Zは、共有結合、スルホンアミド(-SO<sub>2</sub>NR-)、またはカルボキサミド(-CONR-)であり、ここで、Rは水素またはアルキルであり、

40

$R^{11}$  は、アルキレン、ヘテロアルキレン、アラルキレン、またはヘテロアラルキレン基であり、

$R^{12}$  は、1~14個の炭素原子、好ましくは1~8個の炭素原子、より好ましくは1~4個の炭素原子、最も好ましくは2個の炭素原子を有する二価の直鎖または分枝鎖アルキレン、シクロアルキレン、またはヘテロアルキレン基であり、好ましくは、 $R^2$ は1~14個の炭素原子を有するアルキレンまたはヘテロアルキレンであり、

Qは、多官能性イソシアネート化合物の残基である多価有機基であり、

$R^{13}$  は、ポリオールの残基である二価の有機基であり、(i)カルボキシレート、サルフェート、スルホネート、ホスホネート、アンモニウム、第4級アンモニウム、およびこれらの混合物からなる群から選択される水溶性化基と、(ii)過フッ素化基とで置換さ

50

れる、あるいは含有することができ、

$X'$  は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、または $-N(R)-$ であり、ここで、 $R$  は水素またはアルキルであり、

$R^{14}$  は、長鎖炭化水素モノアルコールから誘導され、置換されていてよい長鎖炭化水素であり、

各  $Y$  は、独立して、ヒドロキシ、アルコキシ、アシルオキシ、ヘテロアルコキシ、ヘテロアシルオキシ、ハロ、およびオキシムからなる群から選択される加水分解可能な部分か、あるいはフェニル、脂環式直鎖脂肪族、および分枝鎖脂肪族からなる群から選択される加水分解可能でない部分であり、ここで、少なくとも 1 つの  $Y$  は加水分解可能な部分である。

10

#### 【0056】

$A$  は、 $R_f^{10}Z R^{12}-OCONH-$ 、 $(Y)_3SiR^{11}XCONH-$ 、 $(Y)_3SiR^{11}NHCOOR^{13}OCONH-$ 、および  $W-CONH-$  からなる群から選択され、ここで  $W$  は、1 つ以上の水溶性化基を含む水溶性化化合物の残基であり、

$m$  は、0 ~ 2 の整数であり、そして

繰返し単位の数である  $n$  は、2 ~ 10 の整数である。

#### 【0057】

染み除去性組成物のポリイソシアネート成分は、既に記載されたものから選択され得る。好ましいポリイソシアネートは、一般に、ヘキサメチレン 1, 6 - ジイソシアネート (HDI)、1, 12 - ドデカンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン 4, 4' - ジイソシアネート、MDI、上記の全ての誘導体 (デスモジュール™ N - 100、N - 3200、N - 3300、N - 3400、N - 3600 を含む)、およびこれらの混合物からなる群から選択されるものを含む。

20

#### 【0058】

本発明の化学組成物の調製で使用するのに適切なポリオールには、少なくとも約 2 個 (好ましくは約 2 ~ 5 個、更に好ましくは約 2 ~ 3 個、ジオールが最も好ましいので、最も好ましくは約 2 個) の平均ヒドロキシル官能性を有する有機ポリオールが含まれる。ヒドロキシル基は、第 1 級でも第 2 級でもよく、第 1 級ヒドロキシル基はその反応性がより大きいために好ましい。ジオールと、約 2 . 5 ~ 5 個 (好ましくは約 3 ~ 4 個、より好ましくは約 3 個) の平均ヒドロキシル官能性を有するポリオールとの混合物も使用することができる。このような混合物は、このようなポリオールを、約 20 重量パーセント以下、より好ましくは約 10 重量パーセント以下、最も好ましくは約 5 重量パーセント以下で含有することが好ましい。好ましい混合物は、ジオールとトリオールの混合物である。

30

#### 【0059】

適切なポリオールには、少なくとも 1 つの脂肪族、ヘテロ脂肪族、脂環式、ヘテロ脂環式、芳香族、ヘテロ芳香族、または高分子部分を含むものが含まれる。好ましいポリオールは、末端基としてまたはポリオールの骨格鎖からのペンダントである基として、ヒドロキシル基を含有する脂肪族または高分子ポリオールである。炭化水素ポリオールの分子量 (すなわち、数平均分子量) は、一般に、約 60 から約 2000 まで、好ましくは約 60 から約 1000 まで、更に好ましくは約 60 から約 500 まで、最も好ましくは約 60 から約 300 まで変わることができる。炭化水素ポリオールの当量 (すなわち、数平均当量) は、一般に、約 30 ~ 約 1000、好ましくは約 30 ~ 約 500、より好ましくは約 30 ~ 約 250 であり得る。ポリオールが  $R_f$  基を含有するか、あるいはポリオールがペルフルオロポリエーテルを含有するかでない限り、より高い当量のポリオールは、本発明の化学組成物により提供される染み除去性を減少させる傾向を有し得る。ポリオールは、ペルフルオロポリエーテルを含む場合には、約 7000 もの高分子量を有することができ、それでも、適切な染み除去性を提供することができる。

40

#### 【0060】

本発明のポリオールがジオールの場合、ジオールはその他の基で置換される、あるいは

50

含有することができる。従って、好ましいジオールは、分枝または直鎖炭化水素ジオール、少なくとも1つの水溶性化基を含有するジオール、一価または二価の過フッ素化基を含むフッ素化ジオール、シラン基を含むジオール、ポリアルキルシロキサンジオール、ポリアリーールシロキサンジオール、およびこれらの混合物からなる群から選択される。水溶性化基としては、カルボキシレート、サルフェート、スルホネート、ホスフェート、ホスホネート、アンモニウム、第4級アンモニウムなどが挙げられる。

#### 【0061】

一価の過フッ素化基 ( $R_f$ ) は、ペルフルオロアルキルおよびペルフルオロヘテロアルキルでよく、二価の過フッ素化基は、ペルフルオロアルキレンおよびペルフルオロヘテロアルキレンでよい。ペルフルオロアルキル基が好ましく、2～6個の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基がより好ましく、4個の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基が最も好ましい。もう1つの実施形態は、6～50個の炭素原子を有するペルフルオロヘテロアルキル基を含む。二価の過フッ素化基は、好ましくはペルフルオロヘテロアルキレン基である。ペルフルオロヘテロアルキレン基は、好ましくは、約3～約50個の炭素原子を有するペルフルオロポリエーテル基である。

10

#### 【0062】

ジオールのシラン基は、ケイ素原子に1、2または3個の加水分解可能な基を含有することができる。加水分解可能な基は、以下に定義されるようなものである。ポリアルキルシロキサンジオールとしては、ヒドロキシアシル末端ポリジメチルシロキサン、ポリメチルオクタデシルシロキサン、ポリジメチルメチルオクタデシルシロキサン、ポリジメチルドデシルテトラデシルシロキサン、ポリメチルヘキサデシルシロキサン、ポリメチルオクチルシロキサン、ポリメチル-3,3,3-トリフルオロプロピルシロキサンなどが挙げられるが、これらに限定されない。ポリアリーールシロキサンジオールは、ヒドロキシアシル末端ポリジフェニルシロキサンおよびヒドロキシアシル末端ジメチル-ジフェニルシロキサンコポリマーなど、メチル基のいくつかまたはすべてがフェニル基で置換されたポリアルキルシロキサンと本質的に同一である。

20

#### 【0063】

適切な非高分子ポリオールの代表的な例としては、アルキレングリコール、ポリヒドロキシアシルカン、および他のポリヒドロキシ化合物が挙げられる。アルキレングリコールには、例えば、1,2-エタンジオール、1,2-プロパンジオール、3-クロロ-1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール(ネオペンチルグリコール)、2-エチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、1,5-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ペンタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,2-、1,5-、および1,6-ヘキサンジオール、2-エチル-1,6-ヘキサンジオール、ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、1,8-オクタンジオール、ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、1,10-デカンジオール、トリシクロ-デカンジオール、ノルボルナンジオール、ならびに1,18-ジヒドロキシオクタデカンが含まれる。

30

40

#### 【0064】

ポリヒドロキシアシルカンには、例えば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、キニトール、マンニトール、およびソルビトールが含まれる。

#### 【0065】

その他のポリヒドロキシ化合物には、例えば、ジ(エチレングリコール)、トリ(エチレングリコール)、テトラ(エチレングリコール)、テトラメチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジイソプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノブ

50

ロピルトリエトキシシラン、ビシン、N - ビス ( 2 - ヒドロキシエチル ) ペルフルオロブチルスルホンアミド、1, 11 - ( 3, 6 - ジオキサウンデカン ) ジオール、1, 14 - ( 3, 6, 9, 12 - テトラオキサテトラデカン ) ジオール、1, 8 - ( 3, 6 - ジオキサ - 2, 5, 8 - トリメチルオクタン ) ジオール、1, 14 - ( 5, 10 - ジオキサテトラデカン ) ジオール、キャスターオイル、2 - ブチン - 1, 4 - ジオール、N, N - ビス ( ヒドロキシエチル ) ベンズアミド、4, 4' - ビス ( ヒドロキシメチル ) ジフェニルスルホン、1, 4 - ベンゼンジメタノール、1, 3 - ビス ( 2 - ヒドロキシエチオキシ ) ベンゼン、1, 2 - ジヒドロキシベンゼン、レゾルシノール、1, 4 - ジヒドロキシベンゼン、3, 5 - 、2, 6 - 、2, 5 - 、および 2, 4 - ジヒドロキシ安息香酸、1, 6 - 、2, 6 - 、2, 5 - 、および 2, 7 - ジヒドロキシナフタレン、2, 2' - および 4, 4' - ビフェノール、1, 8 - ジヒドロキシビフェニル、2, 4 - ジヒドロキシ - 6 - メチル - ピリミジン、4, 6 - ジヒドロキシピリミジン、3, 6 - ジヒドロキシピリダジン、ビスフェノール A、4, 4' - エチリデンビスフェノール、4, 4' - イソプロピリデンビス ( 2, 6 - ジメチルフェノール )、ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) メタン、1, 1 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) - 1 - フェニルエタン ( ビスフェノール C )、1, 4 - ビス ( 2 - ヒドロキシエチル ) ピペラジン、ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) エーテル、1, 4 - ビス ( 1 - ヒドロキシ - 1, 1 - ジヒドロペルフルオロエトキシエトキシ ) ペルフルオロ - n - ブタン (  $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{OC}_2\text{F}_4\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{OC}_2\text{F}_4\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{OH}$  )、1, 4 - ビス ( 1 - ヒドロキシ - 1, 1 - ジヒドロペルフルオロプロボキシ ) ペルフルオロ - n - ブタン (  $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$  ) など、ならびにその他の脂肪族、ヘテロ脂肪族、飽和脂環式、芳香族、飽和ヘテロ脂環式、およびヘテロ芳香族ポリオールなど、さらにこれらの混合物が含まれる。

#### 【0066】

有用な高分子ポリオールの代表的な例としては、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、および分子量が約 200 ~ 約 2000 ( ジオールでは約 100 約 1000 の当量に相当し、またはトリオールでは約 70 ~ 約 700 の当量に相当する ) のエチレンオキシド末端ポリプロピレングリコールおよびトリオール、種々の分子量のポリテトラメチレングリコール、種々の分子量のポリジアルキルシロキサンジオール、ヒドロキシ末端ポリエステルおよびヒドロキシ末端ポリラクトン ( 例えば、ポリカプロラクトンポリオール )、ヒドロキシ末端ポリアルカジエン ( 例えば、ヒドロキシル末端ポリブタジエン ) などが挙げられる。所望されるなら、高分子ポリオールの混合物も使用することができる。

#### 【0067】

有用な市販の高分子ポリオールとしては、数平均分子量 (  $M_n$  ) が約 200 ~ 約 2000 の範囲のカルボワックス ( CARBOWAX )<sup>TM</sup> ポリ ( エチレングリコール ) 材料 ( コネチカット州ダンバリーのユニオン・カーバイド社 ( Union Carbide Corp., Danbury, CT ) から入手可能 ) と、PPG - 425 ( テキサス州ヒューストンのライオンデル・ケミカル・カンパニー ( Lyondell Chemical Company, Houston, TX ) から入手可能 ) などのポリ ( プロピレングリコール ) 材料と、プルロニック ( PLURONIC )<sup>TM</sup> L31 ( ニュージャージー州マウントオリブの BASF 社 ( BASF Corporation, Mount Olive, NJ ) から入手可能 ) などのポリ ( エチレングリコール ) およびポリ ( プロピレングリコール ) のブロックコポリマーと、POLY - 3 - FOX<sup>TM</sup> ( オハイオ州アクロンのオムノバ・ソリューションズ社 ( Omnova Solutions, Inc., Akron Ohio ) から入手可能 ) などのフッ素化オキセタンの開環重合により製造されるフッ素化オキセタンポリオールと、米国特許第 4, 508, 916 号明細書 ( ニューウェル ( Newell ) ら ) に記載されるようにフッ素化有機基置換エポキシドと少なくとも 2 つのヒドロキシル基を含有する化合物との開環付加重合により調製されるポリエーテルアルコールと、フォンブリン ( FOMBLIN )<sup>TM</sup> ZDOL (  $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_{8-12}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{8-12}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、ニュージャージー州、ソロフェアのアウジモント社 ( Ausimont, Inc., Thoro fare, NJ ) から入手可能 ) な

どのペルフルオロポリエーテルジオールと、ビスフェノールAエトキシレート、ビスフェノールAプロピルオキシレート、およびビスフェノールAプロポキシレート/エトキシレート(ウィスコンシン州ミルウォーキーのシグマ・アルドリッチ(Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI)から入手可能)と、ポリメグ(POLYMEG)<sup>TM</sup> 650および1000(イリノイ州シカゴのクエーカー・オーツ・カンパニー(Quaker Oats Company, Chicago, IL)から入手可能)、ならびにテラタン(TERATHANE)<sup>TM</sup>ポリオール(デラウェア州ウィルミントンのE. I. デュポン・ドウ・ヌムール(E. I. duPont de Nemours, Wilmington, DE)から入手可能)などのポリトラメチレンエーテルグリコールと、POLY BD<sup>TM</sup>材料(ペンシルバニア州フィラデルフィアのElfアトケム(Elf Atochem, Philadelphia, PA)から入手可能)などのヒドロキシル末端ポリブタジエン樹脂と、第2級ヒドロキシル基を有するポリオキシアルキレンテトラオールの「PeP」シリーズ(ミシガン州ワイアンドットのワイアンドット・ケミカルズ・コーポレーション(Wyandotte Chemicals Corporation, Wyandotte, MI)から入手可能)、例えば「PeP」450、550、および650と、トーン(TONE)<sup>TM</sup> 0201、0210、0301、および0310(コネチカット州ダンベリーのユニオン・カーバイド社から入手可能)などのM<sub>n</sub>が約200~約2000の範囲のポリカプロラクトンポリオールと、「パラプレックス(PARAPLEX)<sup>TM</sup> U-148」(ペンシルバニア州フィラデルフィアのローム・アンド・ハース社(Rohm and Haas Co., Philadelphia, PA)から入手可能)、脂肪族ポリエステルジオールと、マルترون(MULTRON)<sup>TM</sup>ポリ(エチレンアジペート)ポリオール(カリフォルニア州アービンのモーベイ・ケミカル社(Mobay Chemical Corp., Irvine, CA)から入手可能)などのポリエステルポリオールと、M<sub>n</sub>=900のデュラカーブ(DURACARB)<sup>TM</sup> 120、ヘキサンジオールカーボネート(ペンシルバニア州ピッツバーグのPPGインダストリーズ社(PPG Industries, Inc., Pittsburgh, PA)から入手可能)などのポリカーボネートジオールと、その他同様のものと、これらの混合物とが挙げられる。

#### 【0068】

好ましいポリオールとしては、2, 2 - ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル) - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、ビシン、3, 5 - ジヒドロキシ安息香酸、2, 4 - ジヒドロキシ安息香酸、N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)ペルフルオロブチルスルホンアミド、1, 2 - エタンジオール、1, 2 - および1, 3 - プロパンジオール、1, 3 - および1, 4 - ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5 - ペンタンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、1, 2 - 、1, 5 - 、および1, 6 - ヘキサンジオール、ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、1, 8 - オクタンジオール、1, 10 - デカンジオール、ジ(エチレングリコール)、トリ(エチレングリコール)、テトラ(エチレングリコール)、ジ(プロピレングリコール)、ジ(イソプロピレングリコール)、トリ(プロピレングリコール)、ポリ(エチレングリコール)ジオール(数平均分子量が約200~約1500)、ポリ(ジ(エチレングリコール)フタレート)ジオール(数平均分子量が、例えば、約350または約575)、ポリ(プロピレングリコール)ジオール(数平均分子量が約200~約500)、ブルニック<sup>TM</sup> L31(ニュージャージー州マウントオリブのBAS F社から入手可能)などのポリ(エチレングリコール)とポリ(プロピレングリコール)のブロックコポリマー、ポリジメチルシロキサンジオール、POLY - 3 - FOX<sup>TM</sup>(オハイオ州アクロンのオムノバ・ソリューションズ社から入手可能)などのフッ素化オキセタンの開環重合により製造されるフッ素化オキセタンポリオール、米国特許第4, 508, 916号明細書(ニューウェルら)に記載されるようにフッ素化有機基置換エポキシドと少なくとも2つのヒドロキシル基を含有する化合物との開環付加重合により調製されるポリエーテルアルコール、フォンブリン<sup>TM</sup> ZDOL(HOCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O(CF<sub>2</sub>O)<sub>8-12</sub>(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>

O)<sub>8-12</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH、ニュージャージー州、ソロフェアのアウジモント社から入手可能)などのペルフルオロポリエーテルジオール、1,4-ビス(1-ヒドロキシ-1,1-ジヒドロペルフルオロエトキシエトキシ)ペルフルオロ-n-ブタン(HOCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>OCF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)、1,4-ビス(1-ヒドロキシ-1,1-ジヒドロペルフルオロプロポキシ)ペルフルオロ-n-ブタン(HOCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)、ポリカプロラクトンジオール(数平均分子量が約200~約600)、レゾルシノール、ヒドロキノン、1,6-、2,5-、2,6-、および2,7-ジヒドロキシナフタレン、4,4'-ビフェノール、ビスフェノールA、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、およびその他同様のもの、ならびにこれらの混合物が挙げられる。

10

## 【0069】

より好ましいポリオールには、ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、ピシン、N-ビス(2-ヒドロキシエチル)ペルフルオロブチルスルホンアミド、1,2-エタンジオール、1,2-および1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,2-および1,6-ヘキサジオール、ジ(エチレングリコール)、トリ(エチレングリコール)、1,4-ビス(1-ヒドロキシ-1,1-ジヒドロペルフルオロプロポキシ)ペルフルオロ-n-ブタン(HOCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)、POLY-3-FOX<sup>TM</sup>(オハイオ州アクロンのオムノバ・ソリュションズ社から入手可能)などのフッ素化オキセタンの開環重合により製造されるフッ素化オキセタンポリオール、ポリ(ジ(エチレングリコール)フタレート)ジオール(数平均分子量が、例えば、約350または約575)、ポリ(エチレングリコール)ジオール(数平均分子量が、例えば、約200、300、400)、ポリジメチルシロキサンジオール、ポリプロピレングリコール(数平均分子量が、例えば、約425)、ダイマージジオール、ポリカプロラクトンジオール(数平均分子量が、例えば、約530)、3,5-ジヒドロキシベンゼン、ビスフェノールA、レゾルシノール、ヒドロキノン、ならびにこれらの混合物が含まれる。

20

## 【0070】

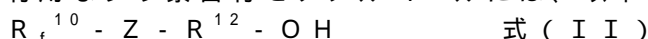
本発明の化学組成物の調製で使用するのに適するフルオロケミカルモノアルコールには、少なくとも1つのR<sub>f</sub><sup>10</sup>基を含むものが含まれる。R<sub>f</sub><sup>10</sup>基は、直鎖、分枝鎖、または環状のフッ素化アルキレン基、またはこれらの任意の組み合わせを含有することができる。R<sub>f</sub><sup>10</sup>基は、場合により、炭素-炭素鎖の中に1つ以上のヘテロ原子(すなわち、酸素、硫黄、および/または窒素)を含有して、炭素-ヘテロ原子-炭素鎖(すなわち、ヘテロアルキレン基)を形成することができる。完全フッ素化基が一般に好ましいが、2個の炭素原子ごとにいずれかの原子が1個を超えずに存在するという条件で、置換基として水素または塩素原子が存在することもできる。どのR<sub>f</sub><sup>10</sup>基も、少なくとも約40重量%のフッ素、更に好ましくは少なくとも約50重量%のフッ素を含有することが更に好ましい。基の末端部分は、一般に、完全にフッ素化されており、好ましくは、少なくとも3個のフッ素原子を含有し、例えば、CF<sub>3</sub>O-、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>-、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-、(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF-、SF<sub>5</sub>CF<sub>2</sub>-である。過フッ素化脂肪族基(すなわち、式C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>-を有するもの、式中nは2から6までである)は好ましいR<sub>f</sub>基であり、n=3~5がより好ましく、n=4が最も好ましい。

30

40

## 【0071】

有用なフッ素含有モノアルコールには、以下の式IIの化合物が含まれる。



式中、R<sub>f</sub><sup>10</sup>は、上記で定義したペルフルオロアルキル基またはペルフルオロヘテロアルキル基であり、Zは、共有結合、スルホンアミド基、カルボキサミド基、カルボキシル基、またはスルフィニル基から選択される結合基であり、R<sup>12</sup>は、1~14個の炭素原子、好ましくは1~8個の炭素原子、より好ましくは1~4個の炭素原子、最も好ましくは2個の炭素原子を有する二価の直鎖または分枝鎖アルキレン、シクロアルキレン、またはヘテロアルキレン基である。有用なフッ素含有モノアルコールの代表例としては、以下のよ

50

うな、

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ 、  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ 、  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ 、  
 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ 、  
 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$ 、  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ 、  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$ 、  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ 、

10

2 - (N - メチル - 2 - (4 - ペルフルオロ - (2, 6 - ジエチルモルホリニル))  
 ペルフルオロエチルスルホンアミド) エタノール、

20

$\text{C}_3\text{F}_7\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CON}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CON}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$ 、  
 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CON}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CON}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CON}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 $\text{C}_2\text{F}_5\text{O}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_3\text{CF}_2\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 、  
 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{1-36}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 $\text{C}_2\text{F}_5\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{1-36}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{1-36}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 $\text{C}_4\text{F}_9\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{1-36}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{12}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{1-36}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 $\text{C}_2\text{F}_5\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{1-36}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{1-36}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 $\text{C}_4\text{F}_9\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{1-36}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、

30

$n - \text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{F}_4\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{11}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_2\text{Cl})(\text{CF}_2\text{CF}_2)_6\text{CF}_2\text{CON}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ 、  
 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 $\text{C}_8\text{F}_{17}(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{OH}$ 、

40

50

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 ペルフルオロ(シクロヘキシル)メタノール、  
 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_2\text{H})(\text{CF}_2)_{10}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 、  
 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_2\text{Cl})(\text{CF}_2)_{10}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 、  
 $\text{R}_f(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 、  
 $\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 、  
 $\text{R}_f(\text{CH}_2)_4\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 、  
 $\text{R}_f(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ 、  
 $\text{R}_f(\text{CH}_2)_2\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 $\text{R}_f(\text{CH}_2)_4\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ 、  
 $\text{R}_f\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 、  
 $\text{R}_f(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$ 、  
 $\text{R}_f(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 、  
 $\text{R}_f(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 、  
 $\text{R}_f(\text{CH}_2)_3\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ 、

10

20

30

およびその他同様のもの、ならびにこれらの混合物が挙げられ、式中、 $\text{R}_f$ は、2～16  
 個の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基である。所望されるなら、このようなアル  
 コールを使用するのではなく、類似のチオールを用いることもできる。好ましいフッ素含  
 有モノアルコールとしては、2-(N-メチルペルフルオロブタンスルホンアミド)エタ  
 ノール、2-(N-エチルペルフルオロブタンスルホンアミド)エタノール、2-(N-  
 メチルペルフルオロブタンスルホンアミド)プロパノール、N-メチル-N-(4-ヒド  
 ロキシブチル)ペルフルオロヘキサンスルホンアミド、1,1,2,2-テトラヒドロペ  
 ルフルオロオクタノール、1,1-ジヒドロペルフルオロオクタノール、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ 、 $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CON}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{F}_4\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CON}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、1,1,2,2,3,3-ヘキサヒドロペルフルオロデカノール、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{1-36}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{1-36}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、およびその他同様のもの、ならびにこれらの混合物が挙げられる。

#### 【0072】

本発明の化学組成物における使用に適する長鎖炭化水素モノアルコールは、10～約1  
 8個の炭素原子を有する少なくとも1つの本質的に分枝状でない炭化水素鎖を含み、これ  
 は飽和でも不飽和でも、芳香族でもよい。これらの長鎖炭化水素モノアルコールは、例え  
 ば、1つ以上の塩素、臭素、トリフルオロメチル、またはフェニル基などの基によって任  
 意で置換され得る。代表的な長鎖炭化水素モノアルコールには、1-オクタノール、1-  
 デカノール、1-ドデカノール、1-テトラデカノール、1-ヘキサデカノール、1-オ  
 クタデカノールなど、およびこれらの混合物が含まれる。水溶性および性能のためには、  
 好ましい長鎖炭化水素モノアルコールは12～16個の炭素原子を有し、12～14個の  
 炭素原子がより好ましく、12個の炭素原子が最も好ましい。

40

#### 【0073】

本発明の化学組成物における使用に適するシラン化合物は、以下の式(I)を有するも  
 のである。



50



式中、 $X$ 、 $R^{11}$ 、および $Y$ は既に定義したとおりである。従って、これらのシラン化合物は、ケイ素上の1、2、または3個の加水分解可能な基( $Y$ )と、イソシアネート反応性または活性水素反応性ラジカル( $X - R^{11}$ )を含む1つの有機基とを含有する。アルコキシ、アシルオキシ、ヘテロアルコキシ、ヘテロアシルオキシ、ハロ、オキシムなどからなる群から選択されるもののような従来の加水分解可能な基はどれも、加水分解可能な基( $Y$ )として使用することができる。加水分解可能な基( $Y$ )は、好ましくは、アルコキシまたはアシルオキシであり、より好ましくはアルコキシである。

【0074】

$Y$ がハロである場合、ハロゲン含有シランから解放されるハロゲン化水素は、セルロース基材が使用されるときにはポリマーの劣化を生じ得る。 $Y$ がオキシム基である場合、式  
 $-N = CR^5R^6$  (式中、 $R^5$ および $R^6$ は、約1～約12個の炭素原子を含む一価の低級アルキル基であり、同一でも異なってもよく、好ましくは、メチル、エチル、プロピル、およびブチルからなる群から選択される)の低級オキシム基が好ましい。

10

【0075】

代表的な二価の架橋ラジカル( $R^{11}$ )には、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2C_6H_4CH_2CH_2-$ 、および $-CH_2CH_2O(C_2H_4O)_2CH_2CH_2N(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ からなる群から選択されるものが含まれるが、これらに限定されない。

【0076】

その他の好ましいシラン化合物は、構造 $R^{12}OSi(R^{17})_2R^{11}XH$ および $(R^{18}O)_2Si(R^{17})R^{11}XH$  (式中、 $R^{11}$ は既に定義した通りであり、 $R^{17}$ および $R^{18}$ は、フェニル基、脂環式基、あるいは約1～約12個の炭素原子を有する直鎖または分枝状の脂肪族基からなる群から選択される)を有するもののように、1つまたは2つの加水分解可能な基を含有するものである。好ましくは、 $R^{17}$ および $R^{18}$ は、1～4個の炭素原子を含む低級アルキル基である。

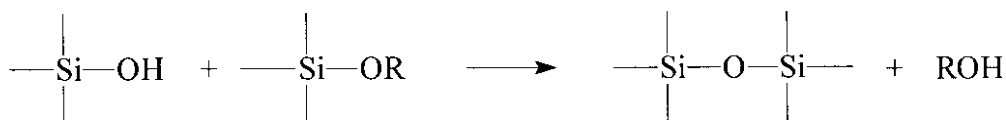
20

【0077】

これらの末端シリル基のいくつかの加水分解に続いて、シロキサンまたは金属-オキサン結合を形成するために、 $-SiOH$ 基またはその他の金属水酸化物基を含む基材表面との相互反応、例えば、

【化2】

30

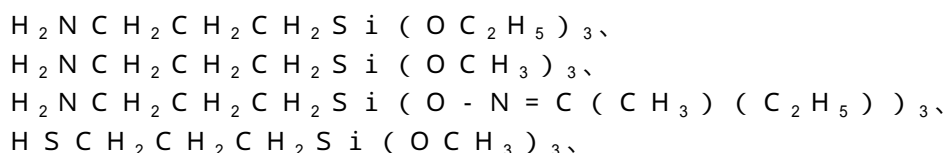


が生じ得る。こうして形成された結合、特に $Si - O - Si$ 結合は耐水性であり、本発明の化学組成物により付与される染み除去性の持続性の向上を提供することができる。

40

【0078】

このようなシラン化合物は当該技術分野においてよく知られており、多くのものが市販されており、あるいは容易に調製される。代表的なイソシアネート反応性シラン化合物には、



50

$\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 、  
 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、  
 $\text{HSCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、  
 $\text{HN}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、  
 $\text{HSCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、  
 $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、  
 $\text{HN}(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、  
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOCCH}_2\text{CH}(\text{COOCH}_2\text{CH}_3)\text{HNC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、  
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、  
 $\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、  
 $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCONHC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、  
 $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、

10

およびこれらの混合物からなる群から選択されるものが含まれるが、これらに限定されない。

#### 【0079】

ヒドロキシル反応性シラン化合物の代表例には、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアナトプロピルトリメトキシシランなどが含まれるがこれらに限定されない。

#### 【0080】

本発明の化学組成物は、任意で、1つ以上の水溶性化基と、少なくとも1つのイソシアネート反応性水素含有基とを含む水溶性化合物(W-H)を含有することができる。これらの水溶性化合物には、例えば、上記のような1つ以上のポリオールおよび1つ以上のモノアルコールに加えて添加された1つ以上の水溶性化基を含むジオールおよびモノアルコールが含まれる。

20

#### 【0081】

水溶性化合物の可溶化基としては、例えば、カルボキシレート、サルフェート、スルホネート、ホスフェート、ホスホネート、アンモニウム、および第4級アンモニウム基が挙げられる。このような基はそれぞれ、 $-\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OPO}_3\text{M}$ 、 $-\text{PO}(\text{OM})_2$ 、 $-\text{NR}_2\text{HX}$ 、 $-\text{NR}_3\text{X}$ 、 $-\text{NRH}_2\text{X}$ 、および $-\text{NH}_3\text{X}$ として表すことができ、式中、Mは、Hまたはナトリウム、カリウム、カルシウム、および $\text{NR}_3\text{H}^+$ などの1当量の一価または二価の可溶性カチオンであり、Xは、ハロゲン化物、水酸化物、カルボキシレート、スルホネートなどからなる群から選択されるような可溶性アニオンであり、Rは、フェニル基、脂環式基、もしくは約1～約12個の炭素原子を有する直鎖または分枝状脂肪族基からなる群から選択される。好ましくは、Rは、1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基である。 $-\text{NR}_3\text{X}$ 基は、水溶性の酸の塩、例えば、塩化トリメチルアンモニウム、硫酸ピリジニウムなど、あるいはアンモニウム置換基である。 $-\text{NR}_2\text{HX}$ 基は、酢酸またはプロピオン酸ジメチルアンモニウムなどの水溶性の酸の塩である。 $-\text{NRH}_2\text{X}$ 基は、酢酸またはプロピオン酸メチルアンモニウムなどの水溶性の酸の塩である。 $-\text{NH}_3\text{X}$ 基は、酢酸またはプロピオン酸アンモニウムなどの水溶性の酸の塩である。塩の形態は、アミン、第4級水酸化アンモニウム、アルカリ金属の炭酸塩または水酸化物などの塩基で酸基を単に中和することによって、あるいは、アミノ基と、カルボン酸、スルホン酸、ハロ酸などとを単に反応させることによって製造することができる。塩形態のカルボン酸基は、化学組成物により付与される持続性の染み除去性を過度に損なうことなく本発明の化学組成物に水溶性を付与することが分かっているため好ましい。

30

40

#### 【0082】

イソシアネート反応性水素含有基は、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $\text{NH}_2$ 、および $\text{NRH}$ からなる群から選択され、ここでRは、フェニル基、脂環式基、もしくは約1～約12個の炭素原子を有する直鎖または分枝状脂肪族基からなる群から選択される。好ましくは、Rは、1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基である。可溶化基を有する代表的な適切なジオ

50

ールは、1, 1 - ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、およびそのアンモニウム塩などの塩である。可溶化基を有する代表的な適切なモノアルコールは、グリコール酸( $\text{HOCH}_2\text{COOH}$ )およびその塩である。水溶性化基の量は、化学組成物を可溶化するのに十分でなければならない。通常、イソシアネート：可溶化基の比率は、約3：1～約16：1のはずであり、好ましくは約5：1～約11：1である。適切な水溶性化基を有する水溶性化合物の実例には、 $\text{HOCH}_2\text{COOH}$ 、 $\text{HSCCH}_2\text{COOH}$ 、 $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ 、 $\text{HOC}(\text{CO}_2\text{H})(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ 、 $(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3$  (式中、 $n$ は1～3の整数)、 $(\text{HOCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ 、 $(\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3$  (式中、 $n$ は1～3の整数)、 $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{Na}$ 、 $\text{N}-(2\text{-ヒドロキシエチル})\text{イミノ二酢酸}(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2)$ 、 $\text{L-グルタミン酸}(\text{H}_2\text{NCH}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}))$ 、 $\text{アスパラギン酸}(\text{H}_2\text{NCH}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH}))$ 、 $\text{グリシン}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH})$ 、 $1, 3\text{-ジアミノ-2-プロパノール-N, N, N', N'-テトラ酢酸}(\text{HOCH}(\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2)_2)$ 、 $\text{イミノ二酢酸}(\text{HN}(\text{CH}_2\text{COOH})_2)$ 、 $\text{メルカプトコハク酸}(\text{HSCCH}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH}))$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{COOH})\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ 、 $\text{HOCH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 $(\text{HOCH}_2)_2\text{CHCH}_2\text{COO}^-(\text{NH}(\text{CH}_3)_3)^+$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{K}$ 、 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$ 、 $\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{NH}(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{H}$ 、 $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{OSO}_3\text{Na}$ 、 $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{OH}$ 、 $\text{N-メチル-4-(2, 3-ジヒドロキシプロポキシ)ピリジニウム塩化物}((\text{H}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_3)^-(\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)^+$ 、 $\text{ジヒドロキシ安息香酸}$ 、 $3, 4\text{-ジヒドロキシベンジル酸}$ 、 $3\text{-(3, 5-ジヒドロキシフェニル)プロピオン酸}$ 、上記アミン、カルボン酸、およびスルホン酸の塩、ならびにこれらの混合物からなる群から独立して選択されるものが含まれるが、これらに限定されない。

#### 【0083】

本発明の染み除去性組成物は、以下の段階的な合成に従って製造することができる。当業者には理解されるように、工程の順序は非限定的であり、所望の化学組成物を生成するように変更することができる。合成において、多官能性イソシアネート化合物およびポリオールは乾燥条件下で、好ましくは溶媒中に一緒に溶解され、次に、30分～2時間、好ましくは1時間、触媒の存在下で混合しながら、得られた溶液を約40～80℃、好ましくは約60～70℃で加熱する。反応条件(例えば、反応温度および/または使用される多官能性イソシアネート)によって、多官能性イソシアネート/ポリオール混合物の最大約0.5重量パーセントまでのレベルの触媒を使用することができるが、通常、約0.0005～約0.5重量パーセントが必要とされ、0.02～0.1重量パーセントが好ましい。適切な触媒には、第3級アミンおよびスズ化合物が含まれるが、これらに限定されない。

#### 【0084】

有用なスズ化合物の例には、オクチル酸第1スズ(stannous octoate)、ジブチルスズジラウレート、二酢酸ジブチルスズ、ジ-2-エチルヘキサン酸ジブチルスズ、およびジブチルスズオキシドなどのスズIIおよびスズIV塩が含まれる。有用な第3級アミン化合物の例には、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエチレンジアミン、トリプロピルアミン、ビス(ジメチルアミノエチル)エーテル、エチルモルホリン、および2, 2'-ジモルホリノジエチルエーテルなどのモルホリン化合物、1, 4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO、ウィスコンシン州ミルウォーキーのシグマ-アルドリッチ・ケミカル社)、ならびに1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン(DBU、ウィスコンシン州ミルウォーキーのシグマ-アルドリッチ・ケミカル社)が含まれる。スズ化合物が好ましい。

#### 【0085】

単一のポリオールの代わりにポリオールの混合物を使用することもできる。例えば、好

ましい実施形態では、水溶性化基を有するポリオールと、 $R_f$ 基を有するポリオールとを含むポリオール混合物が使用される。多官能性イソシアネート化合物がトリイソシアネートである場合、3つまたはそれより多いヒドロキシル基を有するポリオールがトリイソシアネートと反応されるときに起こり得る望ましくないゲル化を防止するために、ポリオールは、好ましくはジオールである。

#### 【0086】

得られるイソシアネート官能性ウレタンオリゴマーおよび化合物は、次に、上記の1つ以上のモノアルコールと更に反応される。モノアルコールは、上記の反応混合物に添加され、残存するNCO基のかなりの部分と反応する。上記の温度、乾燥条件、および混合は、30分～2時間、好ましくは1時間継続される。末端フッ素含有および/または長鎖炭化水素基は、それにより、イソシアネート官能性ウレタンオリゴマーおよび化合物に結合される。これらのオリゴマーおよび化合物は、得られた混合物中に残存するNCO基のどれかと、上記の1つ以上の反応性水素含有シラン化合物とを反応させることによって、上記のシラン基で更に官能基化される。したがって、シラン化合物は、先の添加と同じ条件を用いて反応混合物に添加される。アミノシランは、残存NCO基とシラン化合物のアミノ基との間で生じる迅速および完全な反応のために好ましい。ポリオールおよびモノアルコールに対する多官能性イソシアネート化合物の比率が、得られたオリゴマーが末端ヒドロキシル基を有するような比率である場合には、イソシアネート官能性シラン化合物を使用することができ、それが好ましい。

10

#### 【0087】

水溶性化合物は、上記で記載した工程のいずれかにおいて添加されて、上記条件下でNCO基と反応することができる。例えば、上述のように、水溶性化合物は、ポリオールとの混合物として添加することができる。あるいは、水溶性化合物は、(a)ポリオールと多官能性イソシアネートとの反応の後、(b)モノアルコールとの混合物として、(c)ポリオールおよびモノアルコールと、多官能性イソシアネートとの反応の後、(d)シランとの混合物として、および(e)ポリオール、モノアルコール、およびシランと、多官能性イソシアネートとの反応の後に添加することができる。水溶性化合物がモノアルコールである場合、フッ素含有モノアルコールまたは長鎖炭化水素モノアルコールとの混合物として添加されるのが好ましい。水溶性化合物がジオールの場合、ポリオールとの混合物として添加されるのが好ましい。

20

30

#### 【0088】

本発明の化学組成物が、1つ以上のカルボン酸基を有するウレタンオリゴマーを含有する場合、組成物の水中の溶解度は、カルボン酸基の塩を形成することによって更に増大させることができる。第3級アミン、第4級水酸化アンモニウム、ならびに、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、および水酸化バリウムからなる群から選択されるものを含む(しかし、限定はされない)無機塩基などの塩基性塩形成化合物は、十分な量(すなわち、約6よりも大きいpHを保持するような量)で使用され得る。これらの塩基性塩形成化合物は、好ましくは、ウレタンオリゴマーの調製において、水相中に、しかし任意選択的に添加され、ウレタンオリゴマー上に取込まれた、ペンダントの、および/または末端のカルボン酸基との塩を形成することができる。有用なアミン塩形成化合物の例としては、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、ジメチルエタノールアミン、およびこれらの混合物からなる群から選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。好ましい塩形成化合物には、アンモニア、トリメチルアミン、ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、およびトリイソプロピルアミンからなる群から選択されるものが含まれる。何故なら、これらから調製された化学組成物はコーティングおよび硬化の際に、過剰に親水性でないからである。カルボン酸基と組み合わせた水酸化カリウムなどの塩形成化合物の反応によって形成される

40

50

特定の塩は、N C O基との望ましくない反応をもたらす得るので、全てのジオール、アルコール、およびシラン化合物が、多官能性イソシアネート化合物のN C O基と反応した後で、塩形成化合物を水相に添加するのが好ましい。

#### 【0089】

本発明の化学組成物の成分のモル比は、次の通りである。

1つ以上の多官能性イソシアネート化合物および1つ以上のポリオールは、約1:0.25~約1:0.45のモル比で使用され、

1つ以上の多官能性イソシアネート化合物および1つ以上のモノアルコール(上記の通り)は、約1:0.30~約1:0.60のモル比で使用され、

1つ以上の多官能性イソシアネート化合物および1つ以上のシラン(上記式Iを有する)は、約1:0.001~約1:0.15のモル比で使用され、

1つ以上の多官能性イソシアネート化合物および1つ以上の水溶性化合物(上記の通り)は、約1:0~約1:1.6のモル比で使用される。

好ましいモル比は次の通りである。

1つ以上の多官能性イソシアネート化合物および1つ以上のポリオールは、約1:0.35~約1:0.42のモル比で使用され、

1つ以上の多官能性イソシアネート化合物および1つ以上のモノアルコール(上記の通り)は、約1:0.45~約1:0.55のモル比で使用され、

1つ以上の多官能性イソシアネート化合物および1つ以上のシラン(上記式Iを有する)は、約1:0.03~約1:0.08のモル比で使用され、

1つ以上の多官能性イソシアネート化合物および1つ以上の水溶性化合物(上記の通り)は、約1:0~約1:1.0のモル比で使用される。

#### 【実施例】

#### 【0090】

布基材のための配合および処理手順

規定量のフルオロケミカルポリマーを含有する処理浴を配合した。実施例に示されるような濃度(ファブリック重量を基準として、S O F(ファブリック上の固体)で示される)を提供するようにパディングにより試験基材に処理を施した。サンプルを周囲温度で24~48時間空気乾燥させた後、21および50%相対湿度に2時間調節した(空気硬化)。あるいは、実施例に示されるように、160で1.5分間、あるいは150で10分間、サンプルを乾燥および硬化させた。

#### 【0091】

乾燥および熱硬化の後、基材をその撥水性について試験した。

#### 【0092】

カーペットのための配合および処理手順

規定量のフルオロケミカル化合物を含有する処理浴を配合した。30%の含浸量(wet pick up)(WPU)を提供するようにスプレー塗布によりカーペットに処理を施した。処理済サンプルを120で15~20分間乾燥させた。乾燥後、処理済カーペットをその撥水性について試験した。

#### 【0093】

本発明の処理の評価のために使用した基材は市販のものであり、以下に記載される。

・IND:「輸入ネクスデイ・トゥイル(Imported Nexday Twill)」米国サウスカロライナ州グラニテビル(Graniteville SC, USA)のアボンデール・ミルズ(Avondale mills)から得られる染色、未仕上げの100%リング精紡綿、

・SHIP:「スーパー・ヒパゲータ(Super Hipagator)」米国サウスカロライナ州グラニテビルのアボンデール・ミルズから得られる染色、未仕上げの100%リング/OE精紡綿、

・K-2:65%ポリエステル、35%綿の綾織物(8.5オンス/yd<sup>2</sup>(271グラム/平方メートル)坪量、サウスカロライナ州グラニテビルのアボンデール・ミルズから

入手可能)、

・TCIK:カナダ、トロントのマジェスティック・レイシーズ社(Majestic Laces Ltd, , Toronto, CA)から入手可能な染色、未仕上げの黄褐色の100%綿インターロックニット(9.5オンス/yd<sup>2</sup>)、

・CTCK:カナダ、トロントのマジェスティック・レイシーズ社から入手可能な染色、未仕上げの黄褐色の100%綿の保温性アンダーウェアニット(約9.0オンス/yd<sup>2</sup>)、

・PES/Co(2681.4):ベルギー、ロンセのユテクスベル・N.V.(Utexbel N.V., Ronse, Belgium)から入手可能なポリエステル/綿65/35のファブリック、型番号2681.4、

・PAμ(7819.4):ベルギーのソフィナル(Sofinal, Belgium)から入手可能な100%ポリアミドマイクロファイバ、型番号7819.4、

・Co(1511.1):100%綿:ベルギー、ロンセのユテクスベル・N.V.から入手可能な漂白、マーセル化綿ポプリン、型番号1511.1、

・PESμ(6145.3):ベルギーのソフィナルから入手可能な100%ポリエステルマイクロファイバ、型番号6145.3、

・Reeve:ノースカロライナ州ビショップビルのリーブ(Reeve, Bishopville, NC)から入手可能な50/50ポリエステル綿、

・NS1:ベルギーのアソシエーティッド・ウェーバーズ(Associated Weavers, Belgium)から入手可能な白色ポリアミドカーペット(レベルループ)、500g/m<sup>2</sup>、

・NS2:ベルギーのアソシエーティッド・ウェーバーズから入手可能な白色ポリアミドカーペット(カットパイル)、700g/m<sup>2</sup>。

【0094】

実施例および比較例に示される撥水性および撥油性のそれぞれのデータは、以下の測定方法および評価基準に基づいたものである。

【0095】

スプレの等級(SR)

処理済基材のスプレ等級は、処理済基材に衝突する水に対する処理済基材の動的撥性を示す値である。米国繊維化学者色彩技術者協会(AATCC)の1985年技術マニュアルおよび年鑑(1985 Technical Manual and Yearbook of the American Association of Textile Chemists and Colorists)に公表された標準試験番号22によって撥性を測定し、試験基材の「スプレ等級」の形で表した。スプレ等級は、15cmの高さから250mlの水を基材にスプレーすることによって得た。湿潤パターンは、0~100のスケールを用いて視覚的に格付けした。0は完全な湿潤を意味し、100は全く湿潤しないことを意味する。

【0096】

撥水性試験(WR)

一連の水-イソプロピルアルコール試験液を用いて基材の撥水性(WR)を測定し、処理済基材の「WR」等級の形で表した。WR等級は、10秒間さらした後、基材に浸透しないまたは基材を湿潤させない最も大きい浸透性の試験液に対応させた。最も小さい浸透性の試験液である100%水(0%イソプロピルアルコール)で浸透された基材には、0の等級を与え、100%水に耐性の基材には等級Wを与え、最も大きい浸透性の試験液である100%イソプロピルアルコール(0%水)に耐性の基材には、等級10を与えた。その他の中間等級は、試験液中のイソプロピルアルコールのパーセントを10で割って計算した。例えば、70%/30%イソプロピルアルコール/水ブレンドに耐性であるが、80%/20%ブレンドには耐性でない処理済基材は、等級7が与えられるであろう。

【0097】

撥油性(OR)

基材の撥油性は、米国繊維化学者色彩技術者協会（AATCC）の標準試験法 No. 118-1983 により測定した。この試験は、様々な表面張力の油による浸透に対する処理済基材の耐性を基準とした。ヌジオール（NUJOL）（登録商標）鉱物油（最も小さい浸透性の試験油）にのみ耐性の処理済基材には等級 1 を与え、ヘプタン（最も大きい浸透性の試験液）に耐性の処理済基材には等級 8 を与えた。その他の中間値は、以下の表に示されるように、その他の純粋な油または油の混合物の使用により決定した。

【0098】

【表 1】

標準試験液

AATCC 撥油性 等級数	組成
1	ヌジオール®
2	ヌジオール®/n-ヘキサデカン 65/35
3	n-ヘキサデカン
4	n-テトラデカン
5	n-ドデカン
6	n-デカン
7	n-オクタン
8	n-ヘプタン

10

20

【0099】

ブンデスマン（Bundesmann）試験

処理済基材における雨の含浸効果は、ブンデスマン試験法（DIN 53888）を用いて決定した。

30

【0100】

この試験では、基材の裏側を擦りながら、処理済基材を擬似降雨にさらした。1、5 および 10 分後に上側の露出表面の外観を視覚的に検査し、1（完全な表面湿潤）～5（表面に全く水が残らない）の等級を与えた。湿潤パターンの観察のほかに、吸水性（% abs）も測定した。十分処理したサンプルは、低吸水性の結果を与えた。

【0101】

洗濯手順 1（HL アイロン仕上げ）

以下に示される手順を用いて、以下の実施例で「5 回の家庭の洗濯 - アイロン仕上げ（5 HL - アイロン仕上げ）」と称される処理済基材サンプルを調製した。処理済基材のシート（ほぼ正方形の  $400\text{ cm}^2 \sim 900\text{ cm}^2$ ）を、バラストサンプル（米国ニュージャージーのテスト・ファブリックス社（Test Fabrics, Inc., New Jersey, USA）から入手可能な綿または 50/50 ポリエステル/綿のいずれかの約  $250\text{ g/m}$  の未仕上げシート材料からなる、少なくとも  $1.4\text{ kg}$  の  $90 \times 90\text{ cm}^2$  の縁を縫った片）と共に洗濯機（ミーレ（Miele）W724）内に入れた。処理済基材およびバラストの全重量は  $1.8 \pm 0.2\text{ kg}$  でなければならない。過ホウ酸塩を有する IEC 試験洗剤、タイプ I（一般の洗剤供給業者から入手可能） $60\text{ g}$  を添加し、洗濯機に 30 l の水を充満させた。水は  $40 \pm 3$  に加熱した。基材およびバラスト負荷を 5 回洗浄した後、5 回のすすぎサイクルを行い、遠心脱水した。繰返しサイクルの間では、サンプルを乾燥させなかった。洗浄後、処理済基材および擬似負荷を、65 で 4

40

50

5 ± 5 分間、乾燥機と一緒に乾燥させた。乾燥したら、150 ~ 160 の温度に設定したアイロンを用いて処理済基材を15秒間押圧した。

#### 【0102】

##### 洗濯手順2 (H L)

以下に示される手順を用いて、以下の実施例で「5回の家庭の洗濯 (5 H L)」と称される処理済基材サンプルを調製した。

#### 【0103】

ほぼ正方形の400 cm<sup>2</sup> ~ 約900 cm<sup>2</sup>の処理済基材シートの230 g サンプルを、バラストサンプル (ほぼ正方形の縁が縫われた8100 cm<sup>2</sup>シートの形態の1.9 kg の8ozファブリック) と共に洗濯機の中に入れた。市販の洗剤 (プロクター・アンド・ギャンブル (Proctor and Gamble) から入手可能な「タイド・ウルトラ・リキッド (Tide Ultra Liquid)」ディープクリーニング薬、90 g) を添加し、洗濯機に高水位まで熱水 (41 ± 2) を充満させた。12分の通常洗浄サイクルを用いて基材およびバラスト負荷を5回洗浄した。

10

#### 【0104】

65 ± 5 で45 ± 5分間、従来のタンブル式乾燥機内で基材およびバラストと一緒に乾燥させた。試験の前に、基材を室温に約4時間調節した。

#### 【0105】

10 H L (10回の家庭の洗濯) または20 H L (20回の家庭の洗濯) は、上記手順に従ってそれぞれ10回または20回、基材を洗浄したことを示す。

20

#### 【0106】

##### 促進乾燥汚れ試験 (A D S)

促進乾燥汚れ試験は、基材が使用中の乾燥汚れに耐性である傾向を判定する。10分間の運転中に3M標準カーペット乾燥汚れ (3Mから入手可能、注文No. SPS-2001) を用いて、60個の鋼ボール (1, 27 cm直径) を充填した促進汚れ試験機 (ニュージャージーのカスタム・サイエンティフィック・インストルメント (Custom Scientific Instrument, New Jersey) から入手可能) 内で、14 cm × 17 cmの大きさの全部で4つの処理済サンプルを汚した。汚れ試験機からサンプルを取り出した後、圧縮空気を吹き付けて過剰の汚れを除去した。「頭上からの照明配置 (Overhead Lighting Arrangement)」 (AATCC試験法124-1984、セクション4.3および図1に示される通り) で、「評価領域」 (AATCC試験法124-1984に示される通り) において、3Mの汚れ耐性等級ボード (3Mから入手可能、注文No. SPS-1006) と比較することによって評価を行った。乾燥汚れ等級5は、ブランクに対して汚れの増大がなかったことを示し、乾燥汚れ等級1はひどい汚れを示す。

30

#### 【0107】

##### 染み除去性試験

この試験は、強制的に付けられた油性の染みが、擬似家庭洗濯中に処理済ファブリック表面から除去されることを評価する。5滴の鉱物油、染みK (ケイドール (Kaydol))、ウィトコ・ケミカル社 (Witco Chemical Co.) をファブリック表面上に単一の溜りで滴下し、5滴のマゾラ (MAZOLA)<sup>TM</sup> コーン油、染みEの別の溜りをファブリック上に滴下し、第3の溜りには、5滴の汚いモーター油、染みC (3M社) をファブリック上に滴下する。溜りをグラシン紙で覆い、それぞれ60秒間、5ポンドの重さで荷重をかける。荷重およびグラシン紙をファブリックから取り除く。ファブリックサンプルを15 ~ 60分間吊るした後、洗浄および乾燥させる。サンプルを等級ボードと対比させて評価し、1 ~ 8の数割り当てる。8は染みの完全な除去を表し、1は非常に濃い染みを表す。この試験のより詳細な説明は、3Mプロテクティブ・マテリアル・ディビジョンの「染み除去性試験I」方法 (文書番号98-0212-0725-7) に記載されている。

40

#### 【0108】

50



組成物のポリエステル／綿織物への適用（ファブリックの処理）

65%ポリエステル、35%綿の綾織物（8.5オンス/yd<sup>2</sup>（271グラム/平方メートル）坪量、サウスカロライナ州グラニティルのアボンデール・ミルズから入手可能）を、希釈した化学組成物の浴に浸漬させ、直ぐにニップを通して送り出した。浴の濃度を調整し、乾燥時に、ファブリック全重量の0.2～1.0%固形分の範囲のフルオロケミカル固体コーティングを有するファブリックを生成した。また、浴の重量の約12%のグリオキサル型樹脂パーマフレッシュ（PERMA FRESH）<sup>TM</sup> ULF（サウスカロライナ州チェスターのオムノバ・ソリューションズ社（Omnova Solutions, Inc., Chester, SC））、浴の重量の約3.0%のクエン酸活性化塩化マグネシウム触媒キャタリスト（CATALYST）<sup>TM</sup> 531（オムノバ・ソリューションズ社）、および浴の重量の約0.1%の非イオン性界面活性剤PAT-WET<sup>TM</sup> LF-55（サウスカロライナ州グリーンビルのヨークシャー・パット・ケム社（Yorkshire Pat-Chem Inc., Greenville, SC））も浴に入れた。150 で10分間、ファブリックを乾燥および硬化させた。ファブリックに様々な性能試験を行った。

10

【0109】

組成物の綿／ポリエステル編物への適用（ファブリックの処理）

上記の樹脂および触媒の組み合わせ（試験方法IV）の代わりに、浴の重量の約12%のフリーリズ（FREE REZ）<sup>TM</sup> 845（オハイオ州クリーブランドのノベオン社（Novelon, Inc., Cleveland, OH））、予め触媒化されたグリオキサル型樹脂を使用したことを除いて、織物と同じ方法で編物（100%綿編物）を処理した。

20

【0110】

【表 2】

## 用語解説

記述	式 / 構造	入手可能性
AC-600	フルオウエット™ AC-600; $C_6F_{13}C_2H_4O_2CCH=CH_2$	ノースカロライナ州シャルロットのクラリアント (Clariant, Charlotte, NC)
AIBN	アゾビスイソブチロニトリル	ウィスコンシン州ミルウォーキーのシグマ-アルドリッチ
APTES	3-アミノプロピルトリエトキシシラン; $H_2NCH_2CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$	シグマ-アルドリッチ
アルクアド™ 12-50	塩化ドデシルトリメチルアンモニウム	オランダのアクゾ
DBTDL	ジラウリン酸ジブチルスズ	シグマ-アルドリッチ
DDI 1410	ダイマージイソシアネート	ドイツ、デュッセルドルフのヘンケル (Henkel, Duesseldorf, Germany)
Des N-100	デスモジュール™ N 100; ヘキサメチレンジイソシアネートに基づく多官能性イソシアネート樹脂; 当量 = 191; $-NCO_{avg}/分子 > 3.0$	ペンシルバニア州ピッツバーグのバイエル (Bayer, Pittsburgh, PA)
Des N-3300	デスモジュール™ N 3300; ヘキサメチレンジイソシアネートに基づく多官能性イソシアネート樹脂; 当量 = 194; $-NCO_{avg}/分子 > 3.0$	バイエル
Des W	デスモジュール™ W; メチレンビス (4-シクロヘキシルイソシアネート)	バイエル
EA-600	フルオウエット™ EA-600; $C_6F_{13}C_2H_4OH$	ノースカロライナ州シャルロットのクラリアント
サーマル™ EA 266	$C_{13}$ -アルコールポリエチレングリコールエーテル (15EO) サルフェート、Na 塩	ドイツのサソール (Sasol, Germany)
エトクアド™ 18/25	メチルポリオキシエチレン (15) オクタデシルアンモニウム塩化物	アクゾ
FBSEE	$C_4F_9SO_2N(CH_2CH_2OH)_2$	
フルオウエット™ EA 812	$C_nF_{2n+1}CH_2CH_2OH$ ( $n_{avg} \sim 9$ )	クラリアント

10

20

30

40

【表 3】

## 用語解説 (つづき)

記述	式 / 構造	入手可能性
GMS	モノステアリン酸グリセロール	カリフォルニア州サン タバーバラのアクメーハ ーデスティ (Acme-Hardesty, Santa Barbara, CA)
HFE-7100	ペルフルオロブチルメチルエーテル	ミネソタ州セントポー ルの 3M (3M, St Paul, MN)
イソフォル (Isofol) 18T	2-アルキルアルカノール	ドイツのコンデア (Condea, Germany)
IPDI	イソホロンジイソシアネート	ドイツのダルムシュタ ットのメルク KGaA (Merck KGaA, Darmstadt, Germany)
MPEG-750	メトキシポリエチレングリコール (MW 750)	コネチカット州ダンベ リーのユニオン・カーバ イド
MEKO	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{NOH})\text{C}_2\text{H}_5$	シグマ-アルドリッチ
MIBK	メチルイソブチルケトン; 4-メチル-2-ペンタノ ン	シグマ-アルドリッチ
モンジュール™ MR	ジフェニルメタン-ジイソシアネートに基づく芳 香族高分子イソシアネート	バイエル
ODI	オクタデシルイソシアネート; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NCO}$	シグマ-アルドリッチ
PAPI	ポラネート (VORANATE)™ M220 : ポリメチレン ポリフェニルイソシアネート	ミシガン州ミッドラン ドのダウ・ケミカル (Dow Chemical, Midland, MI)
ポリ (スチレン -co-アリルアル コール)	$[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)]_x[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})]_y$ $M_n = 1200$ , $MW_{\text{avg}} = 2200$	シグマ-アルドリッチ
レウォポン™ IM/OA	イミダゾリン型界面活性剤	レウォ (Rewo)
トロネート®HDT	トリス (6-イソシアナトヘキシル) イソシアヌレー ト	ロディア (Rhodia)
ユニリン (UNILIN)™ 350	ポリエチレンアルコール; $MW_{\text{avg}} = 350$	オクラホマ州タルサの ベーカー・ペトロライト (Baker, Petrolite; Tulsa, OK)

10

20

30

40

## 【0 1 1 1】

(HFP O)<sub>k</sub> - a l c : HFP Oオリゴマーアルコール、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2 - \text{O} - (\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、異なる鎖長を有するオリ  
ゴマーの混合物からなる。指数 k および n は、繰返し HFP O 単位の数 of 数学的平均を示  
し、 $k = n + 2$  である。分子量が 750 g / モルより小さいフッ素化ポリエーテル基を有

50

するオリゴマーアルコールの割合は、 $(\text{HFPO})_{11.5} - \text{alc}$ では3.2%、 $(\text{HFPO})_{10.7} - \text{alc}$ および $(\text{HFPO})_{9.7} - \text{alc}$ では0%、 $(\text{HFPO})_{8.8} - \text{alc}$ では5.7%、 $(\text{HFPO})_{5.5} - \text{alc}$ では15.9%であった。

$(\text{HFPO})_k$  - ジオール： $\text{HFPO}$ オリゴマージオール、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2 - \text{O} - (\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CONHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 、異なる鎖長を有するオリゴマーの混合物からなる。指数  $k$  および  $n$  は、繰返し  $\text{HFPO}$  単位の数、数学的平均を示し、 $k = n + 2$  である。分子量が  $750 \text{ g/mol}$  より小さいフッ素化ポリエーテル基を有するオリゴマーアルコールの割合は、 $(\text{HFPO})_{8.8}$  - ジオールでは5.7%であった。

$\text{MeFBSE} : \text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  は、国際公開第  $01/30873$  号パンフレットの実施例 2 パート A に従って調製することができる。

$\text{FBSEE} : \text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$

$\text{MeFBSEA} : \text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$  は、国際公開第  $01/30873$  号パンフレットの実施例 2 パート A および B に従って調製することができる。

(4-1)  $\text{MeFBSEA} - \text{ol}$  : 米国特許第 6,239,247 B1 号明細書、12 欄、50 ~ 59 行に従って調製されるオリゴマーアルコール  $\text{MeFBSEA} / 2$  - メルカプトエタノール 4 / 1。

(4-1)  $\text{MeFBSEA} - \text{ジオール}$  : 米国特許第 6,239,247 号明細書、12 欄、50 ~ 59 行に従って調製されるオリゴマージオール  $\text{MeFBSEA} / 3$  - メルカプト 1,2 - プロパンジオール 4 / 1。

(4-1)  $\text{ODA} - \text{ol}$  : 米国特許第 6,239,247 号明細書、12 欄、50 ~ 59 行に従って調製されるオリゴマーアルコールオクタデシルアクリレート / 2 - メルカプトエタノール 4 / 1。

アルドリッチ・ケミカル社。

(4-1)  $\text{AC} 600 - \text{ol}$  :  $\text{AIBN}$  を使用し、反応を  $75^\circ\text{C}$  で 15 時間実行した点を除いて、米国特許第 6,239,247 B1 号明細書、12 欄、50 ~ 59 行に従って、フルオウエット ( $\text{FLUOWET}$ )<sup>TM</sup>  $\text{AC} 600 / 2$  - メルカプトエタノール 4 / 1 から調製されるオリゴマーアルコール。

#### 【0112】

A.  $\text{HFPO}$  - オリゴマーアルコールおよびジオールの合成

1.  $\text{HFPO}$  - オリゴマーアルコール ( $(\text{HFPO})_k - \text{alc}$ ) の合成

表 1 で  $(\text{HFPO})_{8.8} - \text{alc}$  として示される  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2 - \text{O} - (\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{6.8}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  の合成のために与えられる一般的な手順に従って、いくつかの  $\text{HFPO}$  - オリゴマーアルコール ( $(\text{HFPO})_k - \text{alc}$ ) を調製した。

#### 【0113】

1 リットルの三つ口反応フラスコに、攪拌機、コンデンサー、滴下漏斗、加熱マントルおよび温度計を備え付けた。フラスコに  $1000 \text{ g}$  の  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2 - \text{O} - (\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{6.8}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_3$  を装填した。混合物を  $40^\circ\text{C}$  に加熱し、滴下漏斗を介して 30 分間にわたって、 $43.4 \text{ g}$  のエタノールアミンを添加した。反応混合物を 3 時間  $65^\circ\text{C}$  に保持した。FTIR 分析は完全な転化を示した。最終生成物は、次のように精製することができた。 $500 \text{ ml}$  の酢酸エチルを添加し、有機溶液を  $200 \text{ ml}$  の  $\text{HCL}$  (1N) で洗浄した後、 $200 \text{ ml}$  の食塩水で 2 回洗浄した。有機相を  $\text{MgSO}_4$  で乾燥した。ビュッヒ ( $\text{Buechi}$ ) のロータリーエバポレータを用いて、ウォータージェット真空により酢酸エチルを蒸発させた。オイルポンプ真空 ( $1$  ミリバール未満) を用いて  $50^\circ\text{C}$  で 5 時間、生成物を乾燥させた。別の精製工程には、反応中に形成されたメタノールをビュッヒのロータリーエバポレータを用いてウォータージェット真空によって蒸発させる (最高  $75^\circ\text{C}$  まで、 $100 \text{ mmHg}$  以下) ことが含まれる。オイルポンプ真空により残留メタノールを更に除去した (最高  $80^\circ\text{C}$  まで、 $10$  ミリバール以下)。

## 【0114】

得られたHFP O - オリゴマーアルコール (HFP O)<sub>8.8</sub> - a l c は黄色のオイルであり、粘度は中程度であった。NMRにより構造を確認した。

## 【0115】

その他の鎖長を有するHFP O - オリゴマーアルコールを、本質的に、同一の手順に従って調製した。

## 【0116】

2. HFP O - オリゴマージオール ((HFP O)<sub>k</sub> - ジオール) の合成

以下の手順を用いて、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-O-(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>6.8</sub>CF(CF<sub>3</sub>)COOCH<sub>3</sub>から出発して、(HFP O)<sub>8.8</sub>-ジオールとして示されるCF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-O-(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>6.8</sub>CF(CF<sub>3</sub>)CONHCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OHを調製した。 10

## 【0117】

攪拌機、窒素注入口、および温度調節装置を備えた丸底フラスコに、147.6gのCF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-O-(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>6.8</sub>CF(CF<sub>3</sub>)COOCH<sub>3</sub>および9.57gの3-アミノ-1,2-プロパンジオールを装填した。反応混合物を50 に加熱しながら攪拌した。発熱反応が認められた(最高70 )。反応を24時間継続させた。FTIR分析により、メチルエステル官能基の完全な転化が示された。MIBK/アセトン/HFE7100(100g/100g/75g)混合物中に反応生成物を溶解させ、5% HCl溶液で2回、水で2回洗浄した。65 で相分離が生じた。溶媒相を硫酸ナトリウムで乾燥させ、蒸発により溶媒を除去した。(HFP O)<sub>8.8</sub>-ジオールの構造は、FTIRにより確認した。 20

## 【0118】

## B. FCポリエーテルウレタンの合成

## 1. HFP O - オリゴマーアルコールから出発するFCポリエーテルウレタンの合成

## a. フルオロケミカルポリエーテルウレタン誘導体FC-UR1~FC-UR3およびFC-UR9~FC-UR12

表1に与えられるフルオロケミカルポリエーテルウレタン誘導体FC-UR1~FC-UR3およびFC-UR9~FC-UR12を、FC-UR1:(HFP O)<sub>8.8</sub>-a l c / PAPI / MEKO (1/1/2)の合成に従って製造した。 30

## 【0119】

第1の工程では、磁気攪拌棒、コンデンサー、温度計、加熱マントル、および窒素注入口を備えた三つ口反応フラスコに、20gの(HFP O)<sub>8.8</sub>-a l cを装填した。38.5gの酢酸エチルおよび3gのHFE-7100を添加して透明な溶液を得た。5.4gのPAPIを添加した後、2.3gのMEKOをゆっくりと添加した(シリンジを介して)。反応を75 で6時間実行した。更に0.46gのMEKOを添加し、反応を75 で6時間継続させた。FTIR分析により完全な転化が示された。

## 【0120】

FC-UR2~FC-UR3およびFC-UR9~FC-UR12は、HFE-7100を使用せず、2滴のDBTDL触媒を添加した点を除いて、本質的に、同じ手順に従って製造した。 40

## 【0121】

第2の工程では、フルオロケミカルポリエーテルウレタン誘導体を乳化させた。ブランソン(Branson)450ソニファイアー(sonifier)を用いて(65 で2分間の超音波(u-sound))、エトクアド18/25(固形分5%)を含有する水中に反応混合物を分散させた。ビュッヒのロータリーエバポレータを用いて、ウォータージェット真空により溶媒を除去した。安定な乳状分散体を得られた。

## 【0122】

## b. フルオロケミカルポリエーテルウレタンFC-UR4および比較ウレタンC-UR1~C-UR4

FC - UR 4 および C - UR 1 ~ C - UR 4 の合成では、表 1 に与えられるようなモル比を提供するような量で、反応物を 250 ml の重合フラスコに装填した。酢酸エチルを添加して 40 % 固形分の溶液を得た。窒素でパージした後、反応フラスコを密封した。80 に設定して予熱したローンダー - o - メーター (L a u n d e r - o - m e t e r) 内で反応を一晩実行した。FT - IR 分析により完全な転化が示された。エトクアド<sup>TM</sup> 18 / 25 (固形分 2.5 %) およびアルクアド<sup>TM</sup> 12 - 50 (固形分 2.5 %) 混合物を用いて、あるいはサーマル (S e r m u l) <sup>TM</sup> E A 2 6 6 (固形分 7 %) を用いて、上記の通りにフルオロケミカルポリエーテルウレタンを乳化した。

#### 【0123】

c . フルオロケミカルポリエーテルウレタン誘導体 FC - UR 5 ~ FC - UR 8

10

表 1 に与えられるようなモル比で、三つ口丸底フラスコに反応物を装填した。酢酸エチルを添加して、約 50 % 固形分の溶液を得て、1 滴の DBTDL を添加した。フラスコを密封し、窒素でパージし、75 で一晩加熱した。(注: FC - UR 5 および FC - UR 6 の調製では、この時点で、表 1 に与えられるモル比の MEKO を添加し、混合物を 75 に再加熱し、更に 4 時間攪拌した。) エトクアド<sup>TM</sup> 18 / 25 の 3 % 水溶液 (固形分約 10 %) を混合物にゆっくりと添加し、添加中、温度を 60 よりも高温に保持した。コールパーマー (C o l e P a r m e r) モデル CPX - 600 超音波処理装置を用いて混合物を 5 分間超音波処理した。ビュッヒのロータリーエバポレータで減圧下、蒸留により酢酸エチルを除去した。

#### 【0124】

20

d . フルオロケミカルポリエーテルウレタン誘導体 FC - UR 41 および FC - UR 42

反応フラスコに、表 1 に与えられるようなモル比を提供するような量で、100 g の - トリフルオロトルエン、Des N - 3300 および (HFPO)<sub>5.5</sub> - alc を装填した。1 滴の DBTDL を添加し、混合物を 95 で 1 時間加熱した。(4 - 1) ODA - o1 (FC - UR 41) またはポリスチレン - コアリルアルコール (FC - UR 42) を添加し、混合物を 75 で 12 時間加熱した。FT - IR 分析により完全な転化が示された。

#### 【0125】

第 2 の工程では、フルオロケミカルポリエーテルウレタンを乳化した。ブランソン 450 ソニファイアーを用いて (65、4 分の超音波)、エトクアド<sup>TM</sup> 18 / 25 (固形分 5 %) を含有する水中に反応混合物を分散させた。ビュッヒのロータリーエバポレータを用いて、ウォータージェットアスピレータにより溶媒を除去した。安定で乳状の分散体を得られた。

30

#### 【0126】

e . フルオロケミカルポリエーテルウレタン FC - UR 43

第 1 の工程では、磁気攪拌棒、コンデンサー、温度計、加熱マントルおよび窒素注入口を備えた三つ口反応フラスコに、窒素の下、59.6 g の (HFPO)<sub>10.7</sub> - alc、4.9 g の 1 - C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>OH、27.6 g のトロネート (T o l o n a t e) (登録商標) HD T および 133 g の 4 - メチル - 2 - ペンタノン を装填した。反応混合物を 85 に加熱し、0.1 g の DBTDL を添加した。反応は、85 で 3 時間、窒素雰囲気下で実行した。7.9 g の MEKO を添加し、反応を窒素下、85 で一晩攪拌させた。388.4 g の脱イオン水 (DIW) 中の 30 % エトクアド<sup>TM</sup> 18 / 25 水溶液 16.7 g を、反応混合物にゆっくりと添加し、温度を 80 以上に保持した。コールパーマーモデル CPX - 600 ソニファイアーを用いて、600 W および 100 % 振幅の電力設定で、混合物を 5 分間超音波処理した。ビュッヒのロータリーエバポレータを用いて、ウォータージェット真空で溶媒を除去した。安定な 20 % 固形分の分散体を得られた。

40

#### 【0127】

f . フルオロケミカルポリエーテルウレタン FC - UR 44

反応フラスコに、表 1 に示されるようなモル比を提供するような量で、50 g の - トリフルオロトルエン、トロネート (登録商標) HD T、(HFPO)<sub>8.8</sub> - alc お

50

よび E A - 6 0 0 を装填した。1 滴の D B T D L を添加し、混合物を 7 5 で 2 時間加熱した。この溶液に M E K O を添加し、混合物を 7 5 で 1 時間加熱した。F T - I R 分析により完全な転化が示された。

#### 【 0 1 2 8 】

第 2 の工程では、フルオロケミカルポリエーテルウレタンを乳化した。ブランソン 4 5 0 ソニファイアーを用いて ( 6 5 、 4 分の超音波 )、エトクアド<sup>TM</sup> 1 8 / 2 5 ( 固形分 5 % ) を含有する水中に反応混合物を分散させた。ビュッヒのロータリーエバポレータを用いて、ウォータージェット真空により溶媒を除去した。安定で乳状の分散体を得られた。

#### 【 0 1 2 9 】

g . フルオロケミカルポリエーテルウレタン F C - U R 4 6

三つ口丸底フラスコに ( H F P O )<sub>9.7</sub> - a l c ( 1 3 . 9 g )、モンジュール ( M O N D U R )<sup>TM</sup> M R ( 2 2 . 2 g ) および M I B K ( 7 5 . 0 g ) を装填し、窒素雰囲気下で 7 5 に加熱した。D B T D L ( 0 . 1 0 g ) を添加し、反応混合物をその温度に 3 時間保持した。M E K O ( 1 3 . 9 g ) を反応混合物にゆっくりと添加し、7 5 で一晩攪拌した。エトクアド<sup>TM</sup> 1 8 / 2 5 の溶液 ( 3 0 % 水溶液、8 . 3 g ) を混合物にゆっくりと添加し、添加中、温度を 7 0 より高温に保持した。コールパーマーモデル C P X - 6 0 0 超音波処理装置を用いて混合物を 5 分間超音波処理した。ビュッヒのロータリーエバポレータで減圧下、蒸留により M I B K を除去した。

#### 【 0 1 3 0 】

h . フルオロケミカルポリエーテルウレタン F C - U R 4 7 の合成

機械攪拌機、コンデンサー、温度計、加熱マントル、および窒素注入口を備えた 2 5 0 m l の三つ口フラスコに、8 . 0 g ( 4 1 . 8 8 ミリ当量 ) のトロネート<sup>TM</sup> H D T、6 . 2 5 g ( 2 . 0 9 4 ミリ当量 ) の M P E G 7 5 0 ( 2 5 % 酢酸エチル溶液、4 A モレキュラーシーブスで予め乾燥した )、0 . 5 5 6 5 g のステアリルアルコール ( 2 . 0 9 4 ミリ当量 )、および 4 3 . 4 g の酢酸エチルを装填した。窒素パージ下で混合物を 6 8 に加熱し、3 滴の D B T D L を添加した。加熱を 2 時間継続した。2 2 . 0 7 g の酢酸エチル中の 1 8 . 0 0 g ( 1 0 . 4 7 ミリ当量 ) の ( H F P O )<sub>9.1</sub> - a l c の溶液を調製し、反応混合物に添加した。混合物をその温度で 1 時間 2 0 分保持した。2 g の酢酸エチル中の 2 . 3 7 g ( 2 7 . 2 ミリ当量 ) の M E K O の溶液を添加し、混合物を 6 8 で一晩攪拌した。コールパーマー超音波ホモジナイザ ( 熱いうちに 5 分間 ) を用いて、1 . 5 2 g のエトクアド<sup>TM</sup> 1 8 / 2 5 ( 固形分 5 % ) を有する水中にウレタン混合物を分散させた。ロータリーエバポレータを用いて酢酸エチルを除去した。乳状の分散体を得られた。

#### 【 0 1 3 1 】

2 . H F P O - オリゴマージオールから出発する F C ポリエーテルウレタンの合成

a . F C ポリエーテルウレタン ( H F P O )<sub>8.8</sub> - ジオール / G M S / P A P I / M E K O 1 / 1 / 3 / 5 ( F C - U R 1 3 ) の合成

第 1 の工程では、攪拌機、コンデンサー、温度計、加熱マントルおよび窒素注入口を備えた三つ口反応フラスコに、1 5 . 5 g の ( H F P O )<sub>8.8</sub> - ジオールを装填した。1 1 . 0 2 g の P A P I、3 . 6 g の G M S および 4 . 4 g の M E K O を添加した後、5 2 g の M I B K および 3 滴の D B T D L 触媒を添加した。反応を 7 5 で 7 時間実行した。F T I R 分析により完全な転化が示された。

#### 【 0 1 3 2 】

第 2 の工程では、( H F P O ) - ウレタンを乳化した。したがって、6 0 g の水および 3 . 7 5 g のレウォボン ( R e w o p o n )<sup>TM</sup> I M / O A . H A c ( 2 0 % 溶液 / 固形分 5 % ) を製造した。水溶液を 6 5 に加熱し、工程 1 で調製した有機相を攪拌しながら添加した。ブランソンソニファイアー 4 5 0 W を用いて全能力で 3 分間、2 相系を乳化させた。溶媒を蒸発により除去し、薄茶色の乳状エマルジョンが得られた。

#### 【 0 1 3 3 】

b . F C ポリエーテルウレタン F C - U R 1 4 ~ F C - U R 1 8 の合成

第1の工程では、100mlの反応フラスコに、表2に与えられるようなモル比を提供する量で、 $(\text{HFPO})_{8.8}$ -alc、 $(\text{HFPO})_{8.8}$ -ジオールおよびイソシアネートを装填した。酢酸エチルを添加して、40%固形分の最終濃度を与えた。ボトルを窒素でパージし、密封した。予熱したローンダー-o-メーターにおいて、反応を75で4時間実行した。GMSおよびMEKOを添加し、反応を75で16時間実行した。FT-IR分析により、完全な転化が示された。

#### 【0134】

第2の工程では、FCポリエーテルウレタンを乳化させた。したがって、脱イオン水中のエトクアド18/25(固形分5%)の混合物を75に加熱した。上記で調製したFCポリエーテルウレタン溶液を75に加熱し、攪拌しながら水相に添加した。ブランソンソニファイアー450Wを用いて全能力で2分間、2相系を乳化させた。溶媒を蒸発により除去し、安定な乳状分散体を得られた。

10

#### 【0135】

3. HFPO-オリゴマーおよびフルオロケミカルアルキル誘導体を含むFCポリエーテルウレタンの合成

a. FCポリエーテルウレタンFC-UR19~FC-UR40の合成

フルオロケミカルポリエーテルウレタンFC-UR19~FC-UR40を以下のように製造した。

#### 【0136】

第1の工程では、100mlの反応フラスコに、表1に与えられるようなモル比を提供する量で、 $(\text{HFPO})_{8.8}$ -alc、 $(\text{HFPO})_{8.8}$ -ジオール、MeFBSE、FBSE、MeFBSEAオリゴマーアルコールおよび/またはジオール、イソシアネートおよび保護剤を装填した。酢酸エチルを添加して、40%固形分の濃度を与えた。2滴のDBTDL触媒を添加した。ボトルを窒素でパージし、密封した。予熱したローンダー-o-メーターにおいて、反応を75で一晩実行した。FT-IR分析により、完全な転化が示された。

20

#### 【0137】

第2の工程では、フルオロケミカルポリエーテルウレタンを乳化させた。したがって、レウォボン<sup>TM</sup>IM/OA.Hac(Hac=酢酸)(固形分7%)の20%混合物を水中で製造した。水溶液を55に加熱した。工程1で調製した有機相を攪拌しながら添加した。ブランソンソニファイアー450Wを用いて全能力で3分間、2相系を乳化させた。溶媒を蒸発により除去し、安定な分散体を得られた。

30

#### 【0138】

b. FCポリエーテルウレタンFC-UR45の合成

反応フラスコに、表1に示されるようなモル比を提供する量で、100gのトリフルオロトルエン、トロネート(登録商標)HDT、 $(\text{HFPO})_{8.8}$ -alcおよび(4-1)AC600-olを装填した。1滴のDBTDLを添加し、混合物を75で12時間加熱した。MEKOをこれに添加し、混合物を75で1時間加熱した。FT-IR分析により、完全な転化が示された。

#### 【0139】

第2の工程では、このフルオロケミカルポリエーテルウレタンを乳化させた。ブランソン450ソニファイアーを用いて(65、4分の超音波)、エトクアド18/25(固形分5%)を含有する水中に反応混合物を分散させた。ビュッヒのロータリーエバポレータを用いて、ウォータージェット真空により溶媒を除去した。安定な乳状分散体を得られた。

40

#### 【0140】

c. FCポリエーテルウレタンFC-UR48の合成

500mlの三口丸底フラスコに、34.8グラムの $(\text{HFPO})_{9.7}$ -alc、0.9グラムのMeFBSE、2.0グラムのMPEG-750および50.0グラムのMIBKを装填した。次に、10.1グラムのトロネート<sup>TM</sup>HDTを添加し、窒素下で攪拌

50



しながら混合物を75℃に加熱した。次に、濁った混合物に、0.03グラムのDBTDLを添加した。発熱反応が開始され、温度は約90℃まで上昇した。発熱が治まったら、反応を75℃で3時間加熱した。2.3グラムのMEKOを滴状で添加し、容器を2mlのMIBKで洗浄した。窒素下で、反応を75℃で一晩攪拌した。次の日、219.2グラムの脱イオン水中の30%のエトクアド<sup>TM</sup>18/25水溶液8.3gを添加し、添加中、温度を700℃より高温に保持した。その後の混合物を5分間超音波処理した。ビュッヒのロータリーエバポレータを用いる減圧下の加熱により、MIBKを除去した。これにより、白色分散体がもたらされた。

【0141】

【表 4】

表 1 : F C ポリエーテルウレタン誘導体の組成

番号	組成	モル比(当量)
FC-UR1	(HFPO) <sub>8.8</sub> -alc/PAPI/MEK0	1/1/2
FC-UR2	(HFPO) <sub>8.8</sub> -alc/PAPI/MEK0	2/1/1
FC-UR3	(HFPO) <sub>8.8</sub> -alc/PAPI	3/1
FC-UR4	(HFPO) <sub>8.8</sub> -alc/Des N/C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> OH	1/1/2
FC-UR5	(HFPO) <sub>5.5</sub> -alc/Des N 100/MEK0	(1/3/2)
FC-UR6	(HFPO) <sub>11.5</sub> -alc/Des N 100/MEK0	(1/3/2)
FC-UR7	(HFPO) <sub>5.5</sub> -alc/Des N 100	3/1
FC-UR8	(HFPO) <sub>11.5</sub> -alc/Des N 100	3/1
FC-UR9	(HFPO) <sub>8.8</sub> -alc/GMS/PAPI/MEK0	1/1/2/3
FC-UR10	(HFPO) <sub>8.8</sub> -alc/GMS/PAPI/MEK0	1/2/3/4
FC-UR11	(HFPO) <sub>8.8</sub> -alc/GMS/PAPI/MEK0	1/3/4/5
FC-UR12	(HFPO) <sub>8.8</sub> -alc/GMS/PAPI/MEK0	2/2/3/3
FC-UR13	(HFPO) <sub>8.8</sub> -ジオール/GMS/PAPI/MEK0	1/1/3/5
FC-UR14	(HFPO) <sub>8.8</sub> -alc/(HFPO) <sub>8.8</sub> -ジオール/PAPI/MEK0	1/1/2/3
FC-UR15	(HFPO) <sub>8.8</sub> -alc/(HFPO) <sub>8.8</sub> -ジオール /PAPI/GMS/MEK0	1/1/3/1/4
FC-UR16	(HFPO) <sub>8.8</sub> -alc/(HFPO) <sub>8.8</sub> -ジオール /PAPI/GMS/MEK0	2/2/4/1/4
FC-UR17	(HFPO) <sub>8.8</sub> -alc/(HFPO) <sub>8.8</sub> -ジオール /DDI/PAPI/GMS/MEK0	2/2/1/3/1/3
FC-UR18	(HFPO) <sub>8.8</sub> -alc/(HFPO) <sub>8.8</sub> -ジオール /DDI/PAPI/GMS/MEK0	2/2/2/3/1/5
FC-UR19	(HFPO) <sub>8.8</sub> -ジオール/FBSEE/PAPI/MeFBSE	1/1/3/5
FC-UR20	(HFPO) <sub>8.8</sub> -ジオール/FBSEE/PAPI/MeFBSE/MEK0	1/1/3/3/2
FC-UR21	(HFPO) <sub>8.8</sub> -ジオール/FBSEE/PAPI/MEK0	1/1/3/5
FC-UR22	(HFPO) <sub>8.8</sub> -alc/FBSEE/PAPI/MeFBSE	2/4/2/5
FC-UR23	(HFPO) <sub>8.8</sub> -alc/FBSEE/PAPI/MeFBSE/MEK0	2/4/2/3/2
FC-UR24	(HFPO) <sub>8.8</sub> -alc/FBSEE/PAPI/MeFBSE	2/2/3/3
FC-UR25	(HFPO) <sub>8.8</sub> -alc/FBSEE/PAPI/MEK0	2/2/3/3
FC-UR26	(HFPO) <sub>8.8</sub> -alc/FBSEE/PAPI/MEK0	1/1/2/3
FC-UR27	(HFPO) <sub>8.8</sub> -alc/FBSEE/PAPI/MEK0	1/2/3/4
FC-UR28	(HFPO) <sub>8.8</sub> -alc/FBSEE/PAPI/MEK0	2/4/5/5
FC-UR29	(HFPO) <sub>8.8</sub> -alc/FBSEE/PAPI/MEK0	1/4/5/6
FC-UR30	(HFPO) <sub>8.8</sub> -alc/FBSEE/PAPI/MEK0	2/6/7/7
FC-UR31	(HFPO) <sub>8.8</sub> -alc/FBSEE/PAPI/MEK0	3/6/7/6
FC-UR32	(HFPO) <sub>8.8</sub> -ジオール/FBSEE/PAPI/MEK0	1/3/5/7

10

20

30

40

【表 5】

表 1 : F C ポリエーテルウレタン誘導体の組成 (つづき)

番号	組成	モル比(当量)
FC-UR33	(HFPO) <sub>8.8</sub> -ジオール /(4-1) MeFBSEA-ol/PAPI/MEK0	2/2/3/3
FC-UR34	(HFPO) <sub>8.8</sub> -alc/(4-1) MeFBSEA-ジオール /PAPI/MEK0	2/2/3/3
FC-UR35	(HFPO) <sub>8.8</sub> -alc/(4-1) MeFBSEA-ジオール /FBSEE/PAPI/MEK0	1/0.5/1.2/3/4
FC-UR36	(HFPO) <sub>8.8</sub> -alc/(4-1) MeFBSEA-ジオール /FBSEE/PAPI/MEK0	1/0.25/0.75/3/4
FC-UR37	(HFPO) <sub>8.8</sub> -alc/(4-1) MeFBSEA-ジオール /FBSEE/PAPI/MEK0	2/0.25/1.75/3/3
FC-UR38	(HFPO) <sub>8.8</sub> -alc/(4-1) MeFBSEA-ジオール /FBSEE/PAPI/MEK0	2/1/3/5/5
FC-UR39	(HFPO) <sub>8.8</sub> -alc/(4-1) MeFBSEA-ol/FBSEE/PAPI/MEK0	1/0.5/2/3/3.5
FC-UR40	(HFPO) <sub>8.8</sub> -alc/(4-1) MeFBSEA-ol/FBSEE/PAPI/MEK0	1.5/0.5/2/3/3
FC-UR41	(HFPO) <sub>5.5</sub> -alc/Des N-3300/(4-1) ODA-ol	2.3/1/1
FC-UR42	(HFPO) <sub>5.5</sub> -alc/Des N-3300/ポリスチレン-コアリアルアルコール	(2/1/1)
FC-UR43	(HFPO) <sub>10.7</sub> -alc/トロネート® HDT/C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> OH/MEK0	(2.5/10/1.25/6.25)
FC-UR44	(HFPO) <sub>8.8</sub> -alc/トロネート® HDT/EA-600/MEK0	(1/4/1/2)
FC-UR45	(HFPO) <sub>8.8</sub> -alc/トロネート® HDT/ (EA-600AC) <sub>4</sub> OH/MEK0	(1/4/1/2)
FC-UR46	(HFPO) <sub>9.7</sub> -alc/モンジュール™ MR/MEK0	(1/20/19)
FC-UR47	(HFPO) <sub>9.1</sub> -alc /トロネート™ HDT/MPEG 750/ステアリルアルコール/MEK0	(5/20/1/1/13)
FC-UR48	(HFPO) <sub>9.7</sub> -alc /トロネート™ HDT/MeFBSE/MPEG 750/MEK0	(1/2.5/0.125/0.125/0.125)
C-UR1	MeFOSE/PAPI/MEK0	1/1/2
C-UR2	フルオウエット EA 812/PAPI/MEK0	1/1/2
C-UR3	(HFPO) <sub>8.8</sub> -alc/ODI	1/1
C-UR4	(HFPO) <sub>8.8</sub> -alc/DDI 1410	2/1

10

20

30

40

## 【0142】

## 実施例 1 ~ 8

実施例 1 ~ 8 では、0.3%のSOFを与えるように、表2に示されるようなFCポリエーテルウレタンで異なる基材を処理した。処理の後、ファブリックを160℃で1.5分間乾燥させた。初期および5回の家庭洗濯(アイロン仕上げ)の後に、その撥油性および撥水性について、処理済基材を試験した。結果は表2に要約される。

## 【0143】

50

【表 6】

表 2：保護基を有するまたは有さない F C ポリエーテルウレタンで処理された基材

実施 例 番 号	FC-UR	初期			5HL アイロン仕上げ		
		OR	WR	SR	OR	WR	SR
PES $\mu$ (6145. 3)							
1	FC-UR2	2	2	90	2	1	75
2	FC-UR3	3	1	70	2	0	60
PA $\mu$ (7819. 4)							
3	FC-UR2	3	2	60	3	2	70
4	FC-UR3	3	2	50	3	1	60
PES/Co (2681. 4)							
5	FC-UR2	3	1	75	2	2	60
6	FC-UR3	3	W	0	3	0	0
Co (1511. 1)							
7	FC-UR2	3	1	70	2	0	60
8	FC-UR3	4	0	0	1	0	0

10

20

## 【0144】

結果は、F C ポリエーテルウレタンで処理した場合に、高く、特に持続性のある撥油性を有する基材を製造できることを示した。処理済基材の撥水性は、更に、F C ポリエーテルウレタンにおけるマスキング基の使用により増大させることができた。

30

## 【0145】

実施例 9 ~ 20

実施例 9 ~ 20 では、フルオロケミカルポリエーテルウレタンの付加レベルの影響を評価した。したがって、異なる付加レベルの F C ポリエーテルウレタン F C - U R 1 で異なる基材を処理した。処理の後、160 で 1.5 分間ファブリックを乾燥および硬化させた。初期および家庭洗濯（アイロン仕上げ）の後に、その撥油性および撥水性について、処理済基材を試験した。結果は表 3 に与えられる。

## 【0146】

【表 7】

表 3 : F C ポリエーテルウレタン F C - U R 1 で処理された基材、付加レベルの影響

実施 例 番 号	% S0F FC-UR1	初期			ブンデスマン			5 HL アイロン仕上げ		
		OR	WR	SR	1'	5'	10'	OR	WR	SR
PES $\mu$ (6145.3)										
9	0.3	1	1	95	2	1	1	0	1	75
10	0.5	1	2	100	5	3	2	0	1	90
11	1	2	2	100	5	4	2	1	1	100
PA $\mu$ (7819.4)										
12	0.3	3	2	70	/	/	/	0	1	50
13	0.5	4	3	75	/	/	/	1	1	50
14	1	4	3	80	/	/	/	2	2	70
PES/Co (2681.4)										
15	0.3	4	2	80	1	1	1	1	1	70
16	0.5	4	2	95	2	1	1	2	1	75
17	1	4	3	100	4	2	1	3	2	90
Co (1511.1)										
18	0.3	2	2	90	1	1	1	1	1	60
19	0.5	3	2	100	2	1	1	1	1	85
20	1	4	3	100	3	2	1	3	2	90

10

20

30

## 【 0 1 4 7 】

結果は、付加レベルを変化させることによって、性能を調整できることを示した。持続性が良好な高い撥油性および / または撥水性を有する基材を製造することができた。

## 【 0 1 4 8 】

実施例 2 1 ~ 2 4 および比較例 C - 1 ~ C - 8

実施例 2 1 ~ 2 4 では、基材は、F C - U R 1 と、長鎖 F C アルキルアルコールから製造される比較の F C ウレタンとで処理した。0.3% の S O F を与えるように基材を処理した。処理の後、160 で 1.5 分間、基材を乾燥および硬化させた。撥油性および撥水性の結果は、表 4 に与えられる。

## 【 0 1 4 9 】

40

【表 8】

表 4 : F C ポリエーテルウレタンで処理された基材

実施例番号	FC-UR	初期			ブンデスマン				5HL アイロン仕上げ		
		OR	WR	SR	1'	5'	10'	% abs	OR	WR	SR
PES $\mu$ (6145. 3)											
21	FC-UR1	2	2	100	4	2	1	12. 1	0	1	85
C-1	C-UR1	1	2	100	4	2	1	12	0	2	90
C-2	C-UR2	2	3	100	5	4	4	4. 4	0	2	90
PA $\mu$ (7819. 4)											
22	FC-UR1	3	1	50	/	/	/	/	2	2	60
C-3	C-UR1	3	7	90	1	1	1	25. 9	0	2	70
C-4	C-UR2	4	7	100	2	1	1	24. 8	1	2	75
PES/Co (2681. 4)											
23	FC-UR1	4	2	90	1	1	1	23. 3	1	2	75
C-5	C-UR1	3	3	100	4	2	1	18. 8	1	2	80
C-6	C-UR2	5	6	100	5	4	4	11. 2	1	3	85
Co (1511. 1)											
24	FC-UR1	4	2	90	1	1	1	32. 6	2	1	70
C-7	C-UR1	3	4	100	4	1	1	25. 9	1	2	80
C-8	C-UR2	4	4	100	5	3	1	23. 5	2	2	80

10

20

30

## 【0150】

結果は、本発明による F C ポリエーテルウレタンで処理したほとんどの基材は、長鎖 F C アルコールから製造される F C ウレタンで処理された基材と比較して、同等の良好な初期撥油性と、より良好な持続性の撥油性を有することを示した。更なる利点は、F C ポリエーテルウレタンで処理された基材が、比較ウレタンで処理された基材よりもやわらかい感触を有することにおいて見られるであろう。

## 【0151】

実施例 25 ~ 31 および比較例 C - 9 ~ C - 16

実施例 25 ~ 31 では、フルオロケミカルポリエーテルウレタンの合成で使用するイソシアネートの官能性の影響を評価した。トリイソシアネート Des N - 100 で製造した脂肪族ウレタン F C - U R 4 を用いて基材を処理した。比較例 C - 9 ~ C - 16 では、F C ポリエーテルオリゴマーおよびジイソシアネートから製造した比較ウレタン C - U R 3 および C - U R - 4 を用いて基材を処理した。全ての基材は、0.3% S O F を与えるように処理した。処理の後、160 で 1.5 分間、基材を乾燥および硬化させた。撥油性および撥水性を評価した。結果は、表 5 に与えられる。

40

## 【0152】

【表 9】

表 5

実施例番号	FC-UR	初期			5HL アイロン仕上げ		
		OR	WR	SR	OR	WR	SR
PES $\mu$ (6145.3)							
25	FC-UR4	2	2	70	1	0	50
C-9	C-UR3	0	1	0	0	0	0
C-10	C-UR4	0	1	50	0	0	0
PA $\mu$ (7819.4)							
27	FC-UR4	3	1	50	1	2	50
C-11	C-UR3	0	1	50	0	0	0
C-12	C-UR4	0	1	50	0	0	0
PES/Co (2681.4)							
30	FC-UR4	3	2	50	2	0	0
C-13	C-UR3	0	0	0	0	0	0
C-14	C-UR4	0	0	0	0	0	0
Co (1511.1)							
31	HFP0-UR4	3	1	70	2	0	60
C-15	C-UR3	0	0	0	0	0	0
C-16	C-UR4	0	0	0	0	0	0

10

20

30

## 【0153】

結果は、HFP Oオリゴマーアルコールおよびトリイソシアネートから製造されたウレタンで処理した基材が、撥油性および撥水性の両方について優れた性能を有することを示した。一方、HFP Oオリゴマーアルコールおよびジイソシアネートから製造されたウレタンで処理した基材は、非常に低い性能を有した。PES / Coおよび綿では、撥油性または撥水性は観察されなかった。

## 【0154】

実施例 32 ~ 41

実施例 32 ~ 41 では、空気硬化後の処理済基材の性能と、長時間の家庭洗濯後の性能とを評価した。したがって、表 6 に示されるような付加レベルを与えるように、FC ポリエーテルウレタン FC - UR 5 および FC - UR 6 で綿サンプルを処理した。空気硬化後、および 150 での 10 分間の硬化後に、その撥油性および撥水性についてサンプルを評価した。空気硬化後には撥水性は観察されなかった。その他の結果は表 6 に与えられる。

40

## 【0155】

## 【表 10】

表 6

実施 例 番 号	FC-UR	% SOF	空気 乾燥	初期		5HL		20 HL	
			OR	OR	SR	OR	SR	OR	SR
綿 (IND)									
32	FC-UR5	0.2	4.5	5	80	4	60	2	60
33	FC-UR5	0.5	5	6	80	5	75	4	60
34	FC-UR5	1	6	6	80	5	70	4	60
35	FC-UR6	0.5	3	4	60	2	0	1	0
36	FC-UR6	1	4	5	60	4	0	3	0
綿 (SHIPP)									
37	FC-UR5	0.2	4	4.5	75	3	50	2	0
38	FC-UR5	0.5	5	5	80	5	75	3.5	60
39	FC-UR5	1	5	6	75	5	75	4	5
40	FC-UR6	0.5	3	4	50	2	50	1	0
41	FC-UR6	1	5	5	60	5	50	3	0

注：サンプル34および39のORは、50HL後に3であった。

## 【0156】

表6の結果から分かるように、特に、鎖長の短いオリゴマーウレタンの場合に、非常に強力な、持続性の撥油性が綿において達成され得る。更に、空気乾燥サンプルでは、著しく高い撥油性が注目される。繰り返し家庭洗濯された後でさえ、撥油性の高持続性が観察される。

## 【0157】

実施例42～53

実施例42～53では、表7に示されるような付加レベルを与えるように、短鎖および長鎖HFPOオリゴマーからそれぞれ誘導されるフルオロケミカルポリエーテルウレタンFC-UR7およびFC-UR8により綿サンプルを処理した。サンプルを空気乾燥し、150で10分間硬化させた。空気乾燥後、150の硬化後、および5HLの後に、撥油性および撥水性を測定した。空気乾燥または5HL後に、撥水性は観察されなかった。その他の結果は表7に与えられる。

## 【0158】



## 【表 1 1】

表 7 : F C ポリエーテルウレタンで処理された綿基材

実施例	FC-UR	基材	%SOF	空気乾燥	初期		5HL
				OR	OR	SR	OR
42	FC-UR7	IND	0.2	4	5	0	/
43	FC-UR7	IND	0.5	5	6	50	5
44	FC-UR7	IND	1	5	6	50	5
45	FC-UR7	SHIPP	0.2	4	5	0	/
46	FC-UR7	SHIPP	0.5	5	5	50	5
47	FC-UR7	SHIPP	1	5	5	50	5
48	FC-UR8	IND	0.2	2	2	0	/
49	FC-UR8	IND	0.5	5	5	60	3
50	FC-UR8	IND	1	5	5	0	5
51	FC-UR8	SHIPP	0.2	2.5	2	0	/
52	FC-UR8	SHIPP	0.5	4.5	5	0	4
53	FC-UR8	SHIPP	1	5	5	0	5

10

20

## 【0 1 5 9】

F C ポリエーテルウレタンで処理された基材は、非常に高く、持続性のある撥油性を有した。

## 【0 1 6 0】

実施例 5 4 ~ 6 9

実施例 5 4 ~ 6 9 では、0 . 3 % S O F を与えるように、二官能性の鎖エキステンダで製造された F C ポリエーテルウレタンによって、異なる基材を処理した。処理の後、1 6 0 で 1 . 5 分間、ファブリックを乾燥した。初期および 5 回の家庭洗濯（アイロン仕上げ）後に、その撥油性および撥水性について処理済基材を試験した。結果は、表 8 に要約される。

30

## 【0 1 6 1】

【表 1 2】

表 8 : 二官能性の鎖エキステンダを有する F C ポリエーテルウレタンで処理された基材

実施 例 番 号	FC-UR	初期			ブンデスマン				5 HL アイロン仕上げ		
		OR	WR	SR	1'	5'	10'	%abs	OR	WR	SR
PES $\mu$ (6145. 3)											
54	FC-UR9	0. 5	2	100	2	2	1	23	0	1	90
55	FC-UR10	1	2	100	2	2	1	23	0	1	85
56	FC-UR11	1	2	100	3	1	1	22	0	1	90
57	FC-UR12	2	2	100	2	1	1	29	1	1	90
PA $\mu$ (7819. 4)											
58	FC-UR9	3	2. 5	85	1	1	1	43	2	2	75
59	FC-UR10	3	3	90	1	1	1	34	2	2	75
60	FC-UR11	2	2	70	/	/	/	/	2	1. 5	60
61	FC-UR12	3	2	70	/	/	/	/	2	4. 5	60
PES/Co (2681. 4)											
62	FC-UR9	1. 5	2	100	2	1	1	31	1	1	85
63	FC-UR10	1	3	90	2	1	1	35	1	1. 5	80
64	FC-UR11	2	3	95	3	1	1	23	2	2	85
65	FC-UR12	3	2	80	1	1	1	31	2	1	70
Co (1511. 1)											
66	FC-UR9	2	2	85	/	/	/	/	2	1	70
67	FC-UR10	1	2	90	/	/	/	/	1	2	80
68	FC-UR11	2	2	85	/	/	/	/	1	1	80
69	FC-UR12	3	2	85	/	/	/	/	1	1	75

10

20

30

## 【 0 1 6 2】

結果は、ポリウレタンに二官能性の鎖エキステンダを取り込むことにより、多くの場合、それで処理された基材の全体的な性能の改良がもたらされることを示した。強力な初期撥性を有し、持続性の動的撥性も有する基材を製造することができた。

## 【 0 1 6 3】

実施例 7 0 ~ 8 1

実施例 7 0 ~ 8 1 では、0.3% S O F を与えるように、H F P O - ジオール ( F C - U R 1 3 ) から製造された F C ポリエーテルウレタンによって、あるいは表 1 1 に示されるように F C ポリエーテルウレタンの 5 0 / 5 0 ブレンドによって、異なる基材を処理した。処理の後、160 で 1.5 分間、ファブリックを乾燥させた。初期および 5 回の家庭洗濯 (アイロン仕上げ) の後に、その撥油性および撥水性について処理済基材を試験した。結果は、表 9 に要約される。

## 【 0 1 6 4】

40

【表 13】

表9：FCポリエーテルウレタンブレンドにより処理された基材

実施 例 番 号	FC-UR	初期			ブンデスマン				5 HL アイロン仕上げ		
		OR	WR	SR	1'	5'	10'	%abs	OR	WR	SR
PES $\mu$ (6145. 3)											
70	FC-UR13	0	1	100	4. 5	4	4	12. 2	0	1	85
71	FC-UR10/ FC-UR13	0. 5	2	100	4. 5	4. 5	4. 5	3. 9	0	1	95
72	FC-UR3/ FC-UR13	2	2	100	3. 5	2. 5	1	13. 4	1	1	90
PA $\mu$ (7819. 4)											
73	FC-UR13	2	2. 5	100	5	4	3	11. 7	0. 5	1. 5	90
74	FC-UR10/ FC-UR13	2	2	95	3	2	1. 5	23. 1	1. 5	2	75
75	FC-UR3/ FC-UR13	3	2	75	/	/	/	/	2	2	60
PES/Co (2681. 4)											
76	FC-UR13	1	1	100	1	1	1	25. 9	0	1	80
77	FC-UR10/ FC-UR13	2. 5	2. 5	100	3	2	1	12. 4	1	1	80
78	FC-UR3/ FC-UR13	2. 5	2	95	1	1	1	24. 7	2	1	70
Co (1511. 1)											
79	FC-UR13	1	2	85	/	/	/	/	0	1	80
80	FC-UR10/ FC-UR13	2. 5	2	95	1	1	1	37. 8	1. 5	1	80
81	FC-UR3/ FC-UR13	3	1	75	/	/	/	/	2. 5	0	80

10

20

30

## 【0165】

結果は、HFPO-オリゴマージオールから製造したウレタンでは、初期および家庭洗濯後の両方で、極めて優れた動的撥水性が達成され得ることを実証した。合成基材（PES $\mu$ およびPA $\mu$ ）において、特に強力な結果が得られた。撥油性は、HFPO-オリゴマージオールおよびHFPO-オリゴマーアルコールから製造されるウレタンのブレンドを用いて増大され得る。

40

## 【0166】

実施例82～101

実施例82～101では、0.3% SOFを与えるように、HFPO-オリゴマーアルコールおよびジオールの混合物から誘導されるFCポリエーテルウレタンにより異なる基材を処理した。処理の後、160で1.5分間、ファブリックを乾燥させた。初期および5回の家庭洗濯（アイロン仕上げ）後に、その撥油性および撥水性について処理済基材

50

を試験した。結果は、表 10 に要約される。

【 0 1 6 7 】

【 表 1 4 】

表 10 HFPO-オリゴマーアルコールおよびジオールの混合物から誘導されるFC-ポリエーテルウレタンで処理された基材

実施 例 番 号	FC-UR	初期			ブンデスマン				5 HL アイロン仕上げ		
		OR	WR	SR	1'	5'	10'	%abs	OR	WR	SR
PES $\mu$ (6145.3)											
82	FC-UR14	0	2	100	4.5	3.5	2.5	13	0	2	80
83	FC-UR15	0	1.5	100	4.5	3.5	2.5	15.7	0.5	1	80
84	FC-UR16	0	1	100	3	1	1	18.8	0	1	70
85	FC-UR17	1	1.5	100	2.5	1.5	1	17.3	0	1	70
86	FC-UR18	1	2	100	3	2	1	15.6	0	1	85
PA $\mu$ (7819.4)											
87	FC-UR14	2	2	70	/	/	/	/	1	1	50
88	FC-UR15	2	3	60	/	/	/	/	1	1.5	60
89	FC-UR16	2	2.5	60	/	/	/	/	0	1	60
90	FC-UR17	2	1	60	/	/	/	/	1	1	60
91	FC-UR18	3	2	75	/	/	/	/	1.5	3	50
PES/Co (2681.4)											
92	FC-UR14	3	2.5	100	1	1	1	23.8	2	2	80
93	FC-UR15	1.5	3	95	1	1	1	23.9	1	1	80
94	FC-UR16	1.5	1	70	/	/	/	/	0	0.5	60
95	FC-UR17	2	1	70	/	/	/	/	1.5	1	60
96	FC-UR18	2	2	100	1	1	1	21.7	2	1	70
Co (1511.1)											
97	FC-UR14	2	2	90	1	1	1	36.8	1.5	1	80
98	FC-UR15	2	2	90	1	1	1	36.5	0	1	80
99	FC-UR16	0	0	70	/	/	/	/	0	0	0
100	FC-UR17	2	1	70	/	/	/	/	1	0	50
101	FC-UR18	2	2	85	/	/	/	/	2	1	70

【 0 1 6 8 】

結果は、HFPO-アルコールおよびHFPO-ジオールの混合物から誘導されるFC-ポリエーテルウレタンにより、初期および洗濯後の両方で、良好な撥水性が達成され得ることを実証した。

【 0 1 6 9 】

実施例 102 ~ 189

実施例 102 ~ 189 では、HFPO-オリゴマーアルコール（および/またはジオール）ならびに短鎖フルオロケミカルアルキルアルコール（および/またはジオール）の混

合物から製造されたフルオロケミカルポリエーテルウレタンにより、基材を処理した。0.3% SOFを与えるように、表11に示されるようなFCポリエーテルウレタンで基材を処理した。処理の後、160 で1.5分間、ファブリックを乾燥させた。初期および5回の家庭洗濯（アイロン仕上げ）後に、その撥油性および撥水性について処理済基材を試験した。結果は、表11～表14に要約される。

【0170】

【表15】

表11：FCポリエーテルウレタンで処理されたPA $\mu$ （7819.4）基材

実施例 番号	FC-UR	初期			5HL アイロン仕上げ	
		OR	WR	SR	OR	SR
102	FC-UR19	2	3	85	1	70
103	FC-UR20	2.5	2.5	90	1	70
104	FC-UR21	1	2	75	0	50
105	FC-UR22	2	2.5	85	0	70
106	FC-UR23	2.5	2.5	75	1	70
107	FC-UR24	3.5	2.5	70	1	50
108	FC-UR25	2.5	2.5	75	1.5	70
109	FC-UR26	1.5	1	75	0.5	70
110	FC-UR27	1.5	2.5	80	1	70
111	FC-UR28	1.5	1.5	80	1	50
112	FC-UR29	0.5	1.5	80	0	70
113	FC-UR30	0.5	1.5	70	1	50
114	FC-UR31	1.5	1.5	70	1	50
115	FC-UR32	0	2	70	0	50
116	FC-UR33	2	1.5	70	1.5	60
117	FC-UR34	2	2	7	1.5	50
118	FC-UR35	1.5	1.5	75	1	60
119	FC-UR36	1.5	1.5	75	0.5	70
120	FC-UR37	2.5	1.5	75	0.5	60
121	FC-UR38	1.5	1.5	80	1	60
122	FC-UR39	0.5	2	70	0	60
123	FC-UR40	1.5	1.5	70	0.5	60

【0171】

## 【表 1 6】

表 1 2 : F C ポリエーテルウレタンで処理された C o ( 1 5 1 1 . 1 ) 基材

実施例 番号	FC-UR	初期			5HL アイロン仕上げ	
		OR	WR	SR	OR	SR
124	FC-UR19	3	3	50	0	0
125	FC-UR20	2	2	85	1	70
126	FC-UR21	1.5	2	100	1	90
127	FC-UR22	2.5	1.5	60	1	0
128	FC-UR23	2.5	2	85	2	70
129	FC-UR24	2.5	1	50	1	0
130	FC-UR25	3	2	90	2	70
131	FC-UR26	3	2	85	1.5	75
132	FC-UR27	2	2	90	1	75
133	FC-UR28	2	2	80	1.5	70
134	FC-UR29	1	2	85	1	80
135	FC-UR30	2	2	80	0.5	70
136	FC-UR31	2	2	80	2	70
137	FC-UR32	0.5	2	90	0	80
138	FC-UR33	3	2	75	2	70
139	FC-UR34	3.5	1	75	2	70
140	FC-UR35	2	2	80	2	70
141	FC-UR36	2	2	85	2	80
142	FC-UR37	2.5	1	80	2	70
143	FC-UR38	2.5	1.5	80	2	70
144	FC-UR39	2	1	70	1.5	70
145	FC-UR40	2.5	1	70	1.5	70

10

20

30

## 【 0 1 7 2 】

## 【表 1 7】

表 1 3 : F C ポリエーテルウレタンで処理された P E S / C o ( 2 6 8 1 . 4 ) 基材

実施例 番号	FC-UR	初期			5HL アイロン仕上げ	
		OR	WR	SR	OR	SR
146	FC-UR19	4	3	75	1	0
147	FC-UR20	2	2.5	90	1	75
148	FC-UR21	1.5	2.5	100	1	85
149	FC-UR22	3.5	3	75	1	50
150	FC-UR23	3	2.5	95	2	70
151	FC-UR24	3.5	2.5	70	2	0
152	FC-UR25	4	2.5	100	1	75
153	FC-UR26	3.5	2.5	100	2	75
154	FC-UR27	3	2.5	100	2	80
155	FC-UR28	2.5	2.5	85	1.5	75
156	FC-UR29	2	2.5	90	1	80
157	FC-UR30	2.5	2	90	1.5	75
158	FC-UR31	2.5	2.5	80	2	70
159	FC-UR32	0.5	2	90	0	75
160	FC-UR33	3	2	75	2	50
161	FC-UR34	4	2	75	2.5	70
162	FC-UR35	3	2.5	85	2	70
163	FC-UR36	2.5	2	90	2	70
164	FC-UR37	2.5	2	80	2	70
165	FC-UR38	3	2	80	2	70
166	FC-UR39	2.5	2	75	1.5	70
167	FC-UR40	2.5	2	50	1.5	70

10

20

30

## 【 0 1 7 3 】

## 【表 18】

表 14 : FCポリエーテルウレタンで処理されたPES $\mu$  (6145.3) 基材

実施例 番号	FC-UR	初期			5HL アイロン仕上げ	
		OR	WR	SR	OR	SR
168	FC-UR19	2	2.5	90	0.5	85
169	FC-UR20	1.5	2	100	0	85
170	FC-UR21	0	2	100	0	85
171	FC-UR22	1.5	2.5	100	0.5	80
172	FC-UR23	1	2	100	0	85
173	FC-UR24	2	2.5	80	1	80
174	FC-UR25	2	2	90	0.5	80
175	FC-UR26	1.5	2	90	0	80
176	FC-UR27	0.5	2	100	0	90
177	FC-UR28	1	2	100	0	90
178	FC-UR29	0.5	2	100	0	90
179	FC-UR30	1	2	90	0	80
180	FC-UR31	1	2	100	0	85
181	FC-UR32	0	1.5	100	0	90
182	FC-UR33	1.5	2	80	1.5	70
183	FC-UR34	2	2	80	1	75
184	FC-UR35	1	2	100	0	85
185	FC-UR36	0.5	2	100	0	85
186	FC-UR37	1.5	2	100	0	85
187	FC-UR38	1.5	2	90	0	80
188	FC-UR39	1	1.5	80	0	75
189	FC-UR40	1.5	1.5	80	0	75

10

20

30

## 【0174】

高く、持続性のある撥油性および／または撥水性を有する基材を製造することができた。

## 【0175】

実施例 190 ~ 195

実施例 190 ~ 195 では、表 15 に示されるような付加レベルを与えるように、フルオロケミカルポリエーテルウレタン FC-UR43 で綿サンプルを処理した。サンプルを 150 で 10 分間硬化させた。初期ならびに 10HL および 20HL の後に、撥油性および撥水性を測定した。結果は表 15 に与えられる。

40

## 【0176】



## 【表 1 9】

表 1 5

実施例番号	基材	% SOF	初期		10HL		20 HL	
			OR	SR	OR	SR	OR	SR
190	IND	0.2	3	60	1	0	0	0
191	IND	0.5	5	75	4	50	3	50
192	IND	1	5	80	4	50	3	50
193	SHIP	0.2	3	60	1	0	0	0
194	SHIP	0.5	5	75	3	50	2	50
195	SHIP	1	5	80	4	70	3	60

10

## 【0 1 7 7】

20

繰り返し家庭で洗濯した後でも特に高い撥油性を有する綿基材が製造された。また、良好な持続性の撥水性が注目された。

## 【0 1 7 8】

実施例 1 9 6 ~ 2 0 7

実施例 1 9 6 ~ 2 0 7 では、表 1 6 に示されるような付加レベルを与えるように、短鎖 H F P O オリゴマーおよび高分子アルコールから誘導されるフルオロケミカルポリエーテルウレタン F C - U R 4 1 および F C - U R 4 2 によって綿サンプルを処理した。サンプルを空気乾燥し、1 5 0 で 1 0 分間硬化させた。空気乾燥後、1 5 0 硬化後、および 5 H L 後に、撥油性および撥水性を測定した。空気乾燥または 5 H L 後には、撥水性は観察されなかった。結果は、表 1 6 に与えられる。

30

## 【0 1 7 9】

## 【表 2 0】

表 1 6

実施例	FC-UR	基材	%SOF	空気乾燥	初期		5HL
				OR	OR	SR	OR
196	FC-UR41	IND	0.2	2	3	60	0
197	FC-UR41	IND	0.5	4	5	95	2
198	FC-UR41	IND	1	5	5	95	3
199	FC-UR41	SHIPP	0.2	2	3	60	0
200	FC-UR41	SHIPP	0.5	5	4	90	2.5
201	FC-UR41	SHIPP	1	5	4.5	90	4
202	FC-UR42	IND	0.2	/	2	0	0
203	FC-UR42	IND	0.5	/	5	70	2
204	FC-UR42	IND	1	/	5	100	4
205	FC-UR42	SHIPP	0.2	/	2	60	0
206	FC-UR42	SHIPP	0.5	/	5	70	2.5
207	FC-UR42	SHIPP	1	/	5	80	4

10

20

## 【0180】

高い撥油性および撥水性を有する綿基材が得られた。

## 【0181】

実施例 208 および 209 ならびに比較例 C - 17 および C - 18

実施例 208 および 209 では、スプレー塗布によって、30%WPU を与えるように、0.6% の FC ポリエーテルウレタン FC - UR4 を含有するエマルジョン（サーマル<sup>TM</sup> E A 2 6 6 で乳化した）で、ポリアミドカーペットサンプルを処理した。カーペットサンプルを、120 で 15 ~ 20 分間乾燥させた。比較例 C - 17 ~ C - 18 は、未処理のポリアミドカーペットサンプルであった。撥油性（OR）、撥水性（WR）および促進乾燥汚れ（ADS）が測定され、表 17 に報告される。

30

## 【0182】

## 【表 2 1】

表 1 7 : FC ポリエーテルウレタンで処理されたカーペット

実施例番号	カーペット	FC-UR4	WR	OR	ADS
208	NS1	0.6% 固体 ; 30%WPU	3	4	3
209	NS2	0.6% 固体 ; 30%WPU	2	1.5	3
C-17	NS1	/	0	0	1.5
C-18	NS2	/	0	0	2

40

50

## 【 0 1 8 3 】

結果から分かるように、カーペットサンプルを本発明による組成物で処理した場合に、撥水性特性および汚れ耐性のかなりの改良が観察された。

## 【 0 1 8 4 】

実施例 2 1 0 ~ 2 1 5

実施例 2 1 0 ~ 2 1 5 では、表 1 8 に示されるような付加レベルを与えるように、フルオロケミカルポリエーテルウレタン F C - U R 4 6 で綿およびポリエステル / 綿サンプルを処理した。サンプルを 1 5 0 で 1 0 分間硬化させた。初期、ならびに 1 0 H L、2 0 H L、3 0 H L、4 0 H L および 5 0 H L 後に、撥油性および撥水性を測定した。結果は表 1 8 に与えられる。

## 【 0 1 8 5 】

【表 2 2】

表 1 8

実施例	基材	%SOF	初期 OR	初期 SR	10 HL OR	10 HL SR	20HL OR	20HL SR	30HL OR	30HL SR	40HL OR	40HL SR	50HL OR	50HL SR
210	SHIPP	0.2	1.75	85	1	80	0	80	/	/	/	/	/	/
211	SHIPP	0.5	5	100	4	100	3	100	2	100	2	100	2	78
212	SHIPP	1.0	5	100	4.25	100	4	95	3	100	3	100	3	95
213	Reeve	0.2	1	80	0	75	0	70	/	/	/	/	/	/
214	Reeve	0.5	5	100	2	100	1.3	95	1	95	1	95	1	80
215	Reeve	1.0	4.25	100	3	100	2	100	2	100	2	90	2	95

10

20

30

40

【0 1 8 6】

実施例 2 1 6 ~ 2 1 7

実施例 2 1 6 ~ 2 1 7 では、表 1 9 に示されるような付加レベルを与えるように、フル

50

オロケミカルポリエーテルウレタンFC-UR47で綿およびポリエステル/綿サンプルを処理した。150 で10分間、サンプルを硬化させた。初期および10HL後に、撥油性を測定した。結果は表19に与えられる。

【0187】

【表23】

表19

実施例(FC-UR47 による)	基材	%SOF	初期 OR	10 HL OR
216	SHIPP	0.5	4	3
		1.0	5	5
217	Reeve	0.5	4	2.5
		1.0	5	4

10

【0188】

実施例218～219

実施例218～219では、表20に示されるような付加レベルを与えるように、フルオロケミカルポリエーテルウレタンFC-UR47で綿およびポリエステル/綿サンプルを処理した。サンプルを150 で10分間硬化させた。初期および20HL後に、染み除去性(K、E、およびC)を測定した。結果は表20に与えられる。

【0189】

【表24】

20

表20

実施例 (FC-UR47 による)	基材	%SOF	初期			20 HL		
			K	E	C	K	E	C
218	SHIPP	0.5	7.5	7.5	4	8	8	5.5
219	Reeve	0.5	6	5	4	6	6	5

30

【0190】

実施例220～231

実施例220～231では、表21に示されるような付加レベルを与えるように、フルオロケミカルポリエーテルウレタンFC-UR44またはFC-UR45により綿およびポリ/綿サンプルを処理した。サンプルを150 で10分間硬化させた。初期、30HL後、および50HL後に、撥油性および撥水性データを測定した。結果は表21に与えられる。

【0191】

40

【表 2 5】

表 2 1

実施例	FC-UR	基材	%SOF	初期		30 HL		50 HL	
				OR	SR	OR	SR	OR	SR
220	FC-UR44	SHIPP	0.2	2	50	0	0	/	/
221	FC-UR44	SHIPP	0.5	4	60	2	0	1	0
222	FC-UR44	SHIPP	1.0	5	75	2.25	60	2	0
223	FC-UR44	Reeve	0.2	1.75	70	0	50	/	/
224	FC-UR44	Reeve	0.5	4	70	1.50	60	2	70
225	FC-UR44	Reeve	1.0	4	75	2.5	75	2	70
226	FC-UR45	SHIPP	0.2	4	50	0	0	0	0
227	FC-UR45	SHIPP	0.5	5	60	4	0	3	0
228	FC-UR45	SHIPP	1.0	5	60	5	50	4.25	0
229	FC-UR45	Reeve	0.2	3	72.5	1	60	0	0
230	FC-UR45	Reeve	0.5	4.5	70	2.5	60	2	0
231	FC-UR45	Reeve	1.0	4.5	80	3	80	2.5	77.5

10

20

## 【0192】

実施例 232 および 233

実施例 232 および 233 では、表 2 2 に示されるような付加レベルを与えるように、フルオロケミカルポリエーテルウレタン FC-UR48 で綿およびポリ/綿サンプルを処理した。サンプルを 150 で 10 分間硬化させた。初期、10 HL 後、および 30 HL 後に、染み除去性 (K、E、および C) を測定した。結果は表 2 2 に与えられる。

## 【0193】

30

【表 2 6】

表 2 2

実施例	基材	%SOF	初期				10 HL				30 HL			
			OR	K	E	C	OR	K	E	C	OR	K	E	C
232	SHIPP	0.5	4	7	7	5	3	7	6.5	4.5	1	6.5	7	5
233	Reeve	0.5	5	6	6	4	4.75	6.5	5	5	3	6	6	5

40

## 【0194】

FC-UR49 : フルオロケミカルウレタン MeFBSE / N3300 / PEG1450 / APTES の調製

1 リットルのフラスコに、MeFBSE (58.89 g)、DBTDL (3 滴、約 20 mg) および MIBK (237.0 g) を装填した。攪拌混合物の温度を、乾燥窒素のページ下で 60 に上昇させた。次に、60 ~ 65 の温度を保持しながら、DES N3

50

300 (40.0 g) をゆっくり添加した。添加が完了したら、反応混合物を 60 で 1 時間攪拌した。次に、反応混合物の温度を 65 より低く保持しながら、APTES (3.42 g) を滴状に添加した。反応混合物を 30 分間攪拌した。固体の PEG1450 (18.69 g) を攪拌混合物に添加し、約 2289 波数の -NCO バンドの消失により決定されるように、FTIR によって反応を完了まで追跡した。

【0195】

エマルジョン：

この激しく攪拌した有機混合物に、脱イオン水 (944 g、60) をゆっくり添加した。次に、この予め乳化させた混合物を 2 分間超音波にかけた。アスピレータに接続されたロータリーエバポレータを用いて、混合物から MIBK を除去した。得られたエマルジ

10

【0196】

実施例 234 および 239 ならびに比較例 C-19 ~ C-30

【0197】

【表 27】

表 23

実施例	基材	% FC-UR49	% FC-UR48	初期 スプ レー	初期 OR	初期 C
234	SHIPP	0.25	0.25	75	3	4
235	SHIPP	0.50	0.50	70	5	5
236	K-2	0.25	0.25	80-	7	7
237	K-2	0.50	0.50	75	7	7
238	TCIK	1.0	1.0	---	5	6
239	TCTK	1.0	1.0	----	5	6
C-19	SHIPP	0.50	-----	60	1	6.5
C-20	SHIPP	-----	0.50	50	4	3
C-21	SHIPP	1.0	---	75	5	7
C-22	SHIPP	----	1.0	75	5	4
C-23	K-2	0.50	-----	80	7	7
C-24	K-2	-----	0.50	75	5	4
C-25	K-2	1.0	---	80+	7	7.5
C-26	K-2	----	1.0	80-	7	3
C-27	TCIK	2.0	----	----	5	7
C-28	TCIK	---	2.0		5	3
C-29	TCTK	2.0	---	----	5	6.5
C-30	TCTK	----	2.0	----	5	5

20

30

40

【0198】

表 23 に記載されるデータは、FC-UR49 を配合物に添加することによって、染み C (粒子状の油性の染みの除去) が改良され、撥性特性に対する悪影響は少ししか、あるいは全くもたらされないことを実証する。

【0199】

50

本発明は、本発明を限定することを意図せず、ここで、以下の実施例を参照して更に説明されるであろう。全ての割合およびパーセンテージは、他に記載されない限りは重量による。



## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US 03/15088

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 D06M15/576 C09D175/04 D06M15/53

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 C09D D06M C08F C08G

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

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

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 536 710 A (BARTLETT PHILIP LEE) 27 October 1970 (1970-10-27) cited in the application column 3, line 43 - line 45 column 5, line 30 - line 41	1-9
A	EP 0 870 778 A (AUSIMONT SPA) 14 October 1998 (1998-10-14) cited in the application examples 7-9	1-9
A	WO 99 16800 A (GOETZ HANS ;MOELLER MARTIN (DE); BARTELINK CAMIEL F (NL); GRUENBAU) 8 April 1999 (1999-04-08) page 2, line 9 - line 31 page 3, line 29 -page 5, line 6 page 5, line 26 -page 6, line 11 page 8, line 17 -page 12, line 6	1-9
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ 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 may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

'Z' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 October 2003

Date of mailing of the international search report

24/10/2003

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Koegler-Hoffmann, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		Internati Application No PCT/US 03/15088
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02 14443 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO) 21 February 2002 (2002-02-21) claims -----	10-14

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No  
PCT/US 03/15088

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3536710	A	27-10-1970	CA 943294 A2	05-03-1974
			DE 1928455 A1	09-07-1970
			FR 2022093 A5	31-07-1970
			GB 1219243 A	13-01-1971
			US 3518195 A	30-06-1970
EP 0870778	A	14-10-1998	IT 1290462 B1	03-12-1998
			EP 0870778 A1	14-10-1998
			JP 10287719 A	27-10-1998
			US 6127498 A	03-10-2000
WO 9916800	A	08-04-1999	AU 735630 B2	12-07-2001
			AU 9670098 A	23-04-1999
			BR 9812678 A	21-11-2000
			CA 2303033 A1	08-04-1999
			CN 1272119 T	01-11-2000
			EP 1023350 A2	02-08-2000
			HU 0003495 A2	28-02-2001
			JP 2001518535 T	16-10-2001
			NO 20001617 A	16-05-2000
			PL 342111 A1	21-05-2001
			TR 200000803 T2	21-07-2000
			WO 9916800 A2	08-04-1999
			US 6531228 B1	11-03-2003
WO 0214443	A	21-02-2002	AU 7342801 A	25-02-2002
			WO 0214443 A2	21-02-2002
			US 2003105263 A1	05-06-2003

## 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,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA, GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,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,M W,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 コーテ, リンダ ジー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 2 5, ウッドベリー, マークグラフス レイク ドロウ 7 3 7

(72)発明者 マカリスター, イー. スティーブン

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 2 5, ウッドベリー, コルビー レイク ドライブ 1 7 0 3

Fターム(参考) 4H020 BA22 BA36

4L033 AC03 AC04 CA51 CA53