

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006 年 5 月 4 日 (04.05.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/046643 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 33/16 (2006.01) D06M 15/277 (2006.01)
 C08F 20/24 (2006.01) D06M 15/576 (2006.01)
 C08K 5/16 (2006.01) C09D 133/16 (2006.01)
 C09K 3/00 (2006.01) C09D 175/04 (2006.01)
 C09K 3/18 (2006.01)

(74) 代理人: 河宮 治, 外(KAWAMIYA, Osamu et al.); 〒
 5400001 大阪府大阪市中央区城見 1 丁目 3 番 7 号
 IMP ビル 青山特許事務所 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2005/019786

(22) 国際出願日:

2005 年 10 月 27 日 (27.10.2005)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願 2004-316045

2004 年 10 月 29 日 (29.10.2004) JP

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
 可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
 BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
 DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
 ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK,
 LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
 MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,
 RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR,
 TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
 能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
 SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
 KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
 CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
 IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
 OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
 MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン
 工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP];
 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号
 梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山本 育男 (YA-
 MAMOTO, Ikuo) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西
 一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所
 内 Osaka (JP). 南 晋一 (MINAMI, Shinichi) [JP/JP]; 〒
 5668585 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工
 業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
 各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
 のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FLUORINE-CONTAINING TREATMENT COMPOSITION

(54) 発明の名称: 含フッ素処理剤組成物

(57) Abstract: Disclosed is a composition containing a fluorine-containing urethane compound (A) and a fluorine-containing polymer (B) having a repeating unit derived from a fluorine-containing monomer represented by the following formula (I): $\text{CH}_2=\text{C}(\text{-X})\text{-C(=O)-A-Rf}$ (I) (wherein X represents a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, an iodine atom, a CFX X^2 group (wherein X^1 and X^2 respectively represent a hydrogen atom, a fluorine atom or a chlorine atom), a cyano group, a straight or branched chain fluoroalkyl group having 1-20 carbon atoms, a substituted or unsubstituted benzyl group, or a substituted or unsubstituted phenyl group; A represents a divalent group; and Rf represents a straight or branched chain perfluoroalkyl group having 1-6 carbon atoms).

(57) 要約: 組成物が、(A) 含フッ素ウレタン化合物、ならびに (B) 式: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{-X})\text{-C(=O)-A-Rf}$ (I) [式中、X は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、 CFX X^2 基 (但し、 X^1 および X^2 は、水素原子、フッ素原子または塩素原子である。)、シアノ基、炭素数 1~20 の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、置換または非置換のベンジル基、置換または非置換のフェニル基、A は、2 価の基、R f は炭素数 1~6 の直鎖状または分岐状のパーフルオロアルキル基である。] で示される含フッ素単量体から誘導された繰り返し単位を有する含フッ素重合体を含んでなる。

WO 2006/046643 A1

明 細 書

含フッ素処理剤組成物

技術分野

- [0001] 本発明は、繊維製品(例えば、カーペット)、紙、不織布、石材、静電フィルター、防塵マスク、燃料電池の部品に、優れた撥水性、撥油性、防汚性を付与する処理剤組成物、特に表面処理剤組成物に関する。

背景技術

- [0002] 従来、含フッ素ウレタン化合物と含フッ素重合体の組み合わせが提案されている。例えば、US2003/0204015 A1は、含フッ素ウレタン化合物と含フッ素(メタ)アクリレート/ポリオキシアルキレン(メタ)アクリレート共重合体と含んでなる処理剤組成物を開示している。しかしながら、この処理剤組成物は、撥水撥油性が充分ではないという欠点がある。
- [0003] 最近の研究結果(EPAレポート"PRELIMINARY RISK ASSESSMENT OF THE DEVELOPMENTAL TOXICITY ASSOCIATED WITH EXPOSURE TO PERFLUOROOCTANOIC ACID AND ITS SALTS"
(<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoara.pdf>))などから、PFOA(perfluorooctanoic acid)に対する環境への負荷の懸念が明らかとなっており、2003年4月14日EPA(米国環境保護庁)がPFOAに対する科学的調査を強化すると発表した。
- 一方、Federal Register(FR Vol.68, No.73/April 16, 2003[FRL-7303-8])
(<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoafr.pdf>)や
EPA Environmental News FOR RELEASE: MONDAY APRIL 14, 2003
EPA INTENSIFIES SCIENTIFIC INVESTIGATION OF A CHEMICAL PROCESSING AID (<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoaprs.pdf>)や
EPA OPPT FACT SHEET April 14, 2003
(<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoafacts.pdf>)は、「テロマー」が分解または代謝によりPFOAを生成する可能性があると公表している。また、「テロマー」が、泡消火剤; ケア製品と洗浄製品; カーペット、テキスタイル、紙、皮革に設けられている撥水撥

油被覆および防汚加工被覆を含めた多くの製品に使用されていることをも公表している。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

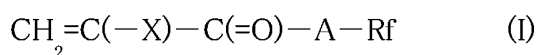
[0004] 本発明の目的は、繊維製品などの基材に優れた撥水性、撥油性および防汚性を付与できる処理剤組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明は、

(A) 含フッ素ウレタン化合物、ならびに

(B) 式:



[式中、Xは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、 CFX^1X^2 基(但し、 X^1 および X^2 は、水素原子、フッ素原子または塩素原子である。)、シアノ基、炭素数1～20の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、置換または非置換のベンジル基、置換または非置換のフェニル基、

Aは、 $-\text{O}-\text{Y}^1-$ (ここで、 Y^1 は、炭素数1～10の脂肪族基、炭素数6～10の芳香族基または環状脂肪族基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^1)\text{SO}_2-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_a-$ 基(但し、 R^1 は炭素数1～4のアルキル基、 a は0または1である。))または $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^{11})\text{CH}_2-$ 基(但し、 R^{11} は水素原子またはアセチル基である。))である。)、あるいは

$-\text{Y}^2-[-(\text{CH}_2)_m-\text{Z}]_p-(\text{CH}_2)_n-$ (ここで、 Y^2 は、 $-\text{O}-$ または $-\text{NH}-$ であり; Zは、 $-\text{S}-$ または $-\text{SO}_2-$ であり; m は1～10、 n は0～10、 p は0または1である。)、

Rfは炭素数1～6の直鎖状または分岐状のパーフルオロアルキル基である。]

で示される含フッ素単量体から誘導された繰り返し単位を有する含フッ素重合体を含んでなる組成物を提供する。

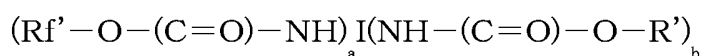
発明の効果

[0006] 本発明の処理剤組成物は、優れた撥水撥油性および防汚性を基材に付与することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0007] 本発明の処理剤組成物は、含フッ素ウレタン化合物(A)および含フッ素重合体(B)を含んでなる。処理剤組成物は、含フッ素ウレタン化合物(A)および含フッ素重合体(B)に加えて、(C)含ケイ素化合物をも含有してよい。処理剤組成物は、液状媒体(例えば、水および／または有機溶媒)および必要により界面活性剤を含有してもよい。

含フッ素ウレタン化合物(A)は、一般に、式：



[式中、それぞれのRf'は、同一または異なって、少なくとも1つのフッ素原子を含む一価の有機基、

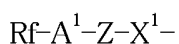
Iは、(a+b)個のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物から全てのイソシアネート基を除去した(a+b)価の有機基、

それぞれのR'は、同一または異なって、フッ素原子を含まない一価の有機基、

aは1～15の整数、bは0～14の整数、aとbの合計は1～15の整数である。]

で示されるものである。

[0008] 含フッ素ウレタン化合物(A)において、Rf'は、



[式中、Rfは炭素数1～6のパーフルオロアルキル基であり、

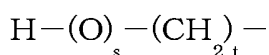
A¹は、直接結合または炭素数1～21の2価の有機基であり、

Zは、直接結合、-S-または-SO₂-であり、

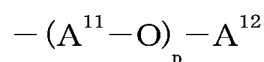
X¹は、直接結合、あるいは少なくとも1つの水酸基を有していてもよい2価の炭素数1～5の直鎖状または分岐状の脂肪族基である。]

で示される基であってよい。

含フッ素ウレタン化合物(A)において、R'の例は、式：

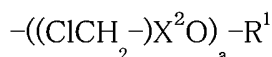


[ただし、sは0または1、tは1～5の数である。]、



[ただし、A¹¹は炭素数2～5のアルキル基、A¹²は水素原子または炭素数1～5のア

ルキル基、pは0～20である。]、および



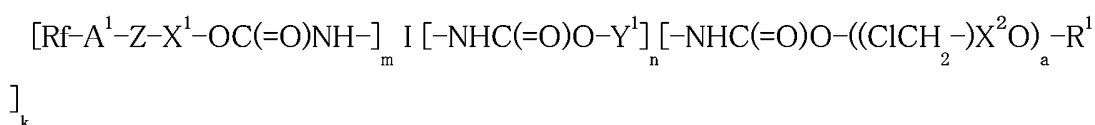
[ただし、 X^2 は3価の炭素数2～5の直鎖状または分岐状の脂肪族基であり、

R^1 は水素原子または炭素数1～10のアルキル基であり、

aは1～20の数である。]

である。

[0009] 含フッ素ウレタン化合物(A)は、例えば、式：



(1)

[式中、Iはポリイソシアナート化合物からイソシアナート基を除いた基であり、

Rfは炭素数1～6のパーフルオロアルキル基であり、

A^1 は、直接結合または炭素数1～21の2価の有機基であり、

Zは、直接結合、 $-\text{S}-$ または $-\text{SO}_2-$ であり、

X^1 は、直接結合、あるいは少なくとも1つの水酸基を有していてもよい2価の炭素数1～5の直鎖状または分岐状の脂肪族基であり、

X^2 は3価の炭素数2～5の直鎖状または分岐状の脂肪族基であり、

Y^1 は水酸基を有していてもよい1価の有機基であり、

R^1 は水素原子または炭素数1～10のアルキル基であり、

aは1～20の数であり、

mは1～15の数であり、

nおよびkは0～14の数であり、

mとnとkの合計は2～15の数である。]

で示される化合物であってよい。

[0010] 式(1)において、Iはポリイソシアナート化合物からイソシアナート基を除いた基である。ポリイソシアナート化合物は、少なくとも2個のイソシアナート基を有する化合物である。ポリイソシアナート化合物は、脂肪族系ポリイソシアナート、芳香族系ポリイソシアナート、これらポリイソシアナートの誘導体であってよい。

脂肪族系ポリイソシアナート、特に脂肪族系ジイソシアナートの例は、ヘキサメチレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、水素化キシリレンジイソシアナート、水素化ジシクロヘキシルメタンジイソシアナートである。

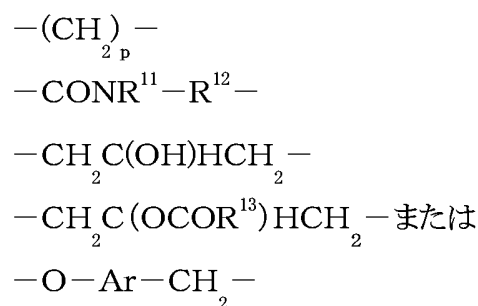
芳香族系ポリイソシアナート、特に芳香族系ジイソシアナートの例は、トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)、トリジンジイソシアナート、ナフタレンジイソシアナートである。

- [0011] ポリイソシアナート化合物は、ジイソシアナート、ポリメリックMDI(ジフェニルメタンジイソシアナート)、変性イソシアナート(特に、ジイソシアナートの3量体、または多価アルコールとジイソシアナートのアダクト体)であることが好ましい。

変性イソシアナートの例は、ウレタン変性ジイソシアナート、アロファネート変性ジイソシアナート、ビウレット変性ジイソシアナート、イソシアヌレート変性ジイソシアナート、カルボジイミド変性ジイソシアナート、ウレトニミン変性ジイソシアナート、アシル尿素ジイソシアナートである。

- [0012] 式(1)において、Rfは炭素数1～6のパーフルオロアルキル基である。Rfの炭素数は、例えば1～5、特に1～4であってよい。Rf基の例は、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_3\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 等である。

- [0013] 式(1)において、A¹は、直接結合または炭素数1～21の2価の有機基である。A¹基は、例えば、



[式中、R¹¹は水素または炭素数1～10のアルキル基であり、

R¹²は炭素数1～10のアルキレン基であり、

R¹³は水素またはメチル基であり、

Arは置換基を有することもあるアリーレン基(炭素数例えば6～20)であり、
pは1～10の整数である。]

であってよい。

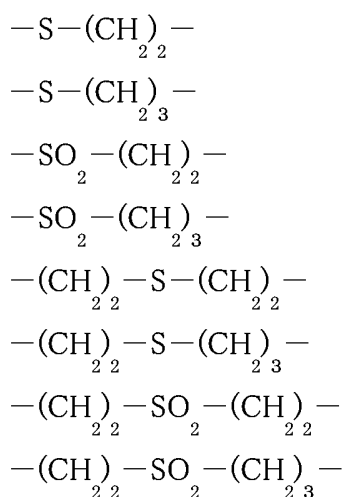
A¹は、特に、炭素数1～5のアルキレン基であってよい。

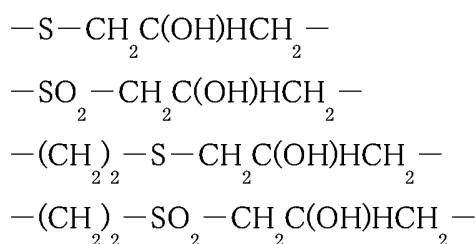
[0014] X¹は、直接結合、あるいは2価の炭素数1～5の直鎖状または分岐状の脂肪族基、
あるいは少なくとも1つの水酸基を有する2価の炭素数1～5の直鎖状または分岐状
の脂肪族基である。X¹は、水酸基を有しないアルキレン基、あるいは1、2または3つ
の水酸基を有するアルキレン基であってよい。X¹基の例は、

(i) $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}$
 $\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$
、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{C}(\text{CH}_3)$
 $\text{H}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{CH}_2-$ および $-\text{C}(\text{C}$
 $\text{H}_3)\text{H}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$ からなる群から選択されたアルキレン基、ならびに

(ii) $-\text{C}(\text{OH})\text{H}-$ 、 $-\text{C}(\text{OH})\text{HCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{H}-$ 、 $-\text{C}(\text{OH})\text{HC}(\text{OH})\text{H}$
 $-$ 、 $-\text{C}(\text{OH})\text{HCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{HCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{H}-$ 、 $-\text{C}$
 $(\text{OH})\text{HC}(\text{OH})\text{HCH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{OH})\text{HCH}_2\text{C}(\text{OH})\text{H}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{HC}(\text{OH})\text{H}-$
、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2-$ および $-\text{C}(\text{OH})\text{HC}(\text{OH})\text{HC}(\text{OH})\text{H}-$ からなる群から選択
された水酸基を有するアルキレン基である。

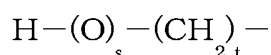
[0015] 式(1)における-A¹-Z-X¹-基がスペーサーとして働く。スペーサーの具体例としては
、例えば、次のものが挙げられる。





あるいは、 $-\text{A}^1-\text{Z}-\text{X}^1-$ 基は、直接結合であってもよい。

[0016] Y^1 は水酸基を有していてもよい1価の有機基である。 Y^1 は、例えば、式：

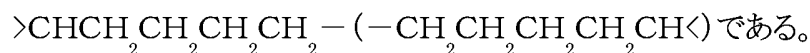
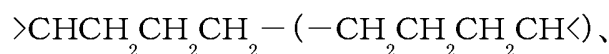
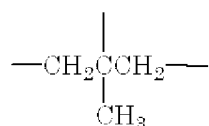


[sは0または1、tは1～5の数である。]

で示される。 Y^1 の例は、 CH_3- 、 $\text{H}(\text{CH}_2)_2-$ 、 $\text{H}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $\text{HO}-\text{CH}_2-$ 、 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_3-$ である。

Y^1 は、例えば、 $-(\text{A}^{11}-\text{O})_p-\text{A}^{12}$ （ただし、 A^{11} は炭素数2～5のアルキル基、 A^{12} は水素原子または炭素数1～5のアルキル基、pは0～20である。）であってもよい。pは、1～15、例えば2～10であってもよい。

[0017] X^2 は3価の炭素数2～5の直鎖状または分岐状の脂肪族基である。 X^2 の例は、



R^1 は水素原子または炭素数1～10のアルキル基である。アルキル基である R^1 の例は、メチル、エチル、プロピルである。

[0018] aは1～20の数である。aは、例えば2～15、特に2～10であってもよい。

mは1～15の数である。mは、例えば2～10、特に2～3であってもよい。

nおよびkは0～14の数である。nおよびkは、例えば0～10、特に1～8であってもよい。

mとnとkの合計は2～15の数である。mとnとkの合計は、例えば2～10、特に2～3

であってよい。

[0019] 本発明の含フッ素ウレタン化合物は、式：



[式中、Iはポリイソシアナート化合物からイソシアナート基を除いた基であり、

Rfは炭素数1～21のパーフルオロアルキル基であり、

A¹は、直接結合または炭素数1～21の2価の有機基であり、

Zは、直接結合、－S－または－SO₂－であり、

X¹は、直接結合、あるいは少なくとも1つの水酸基を有していてもよい2価の炭素数1～5の直鎖状または分岐状の脂肪族基であり、

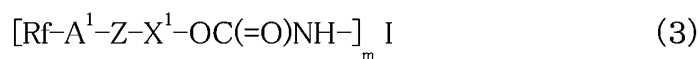
Y¹は水酸基を有していてもよい1価の有機基であり、

mは1～15の数であり、

nは0～14の数であり、

mとnの合計は2～15の数である。]

あるいは、



[式中、Iはポリイソシアナート化合物からイソシアナート基を除いた基であり、

Rfは炭素数1～21のパーフルオロアルキル基であり、

A¹は、直接結合または炭素数1～21の2価の有機基であり、

Zは、直接結合、－S－または－SO₂－であり、

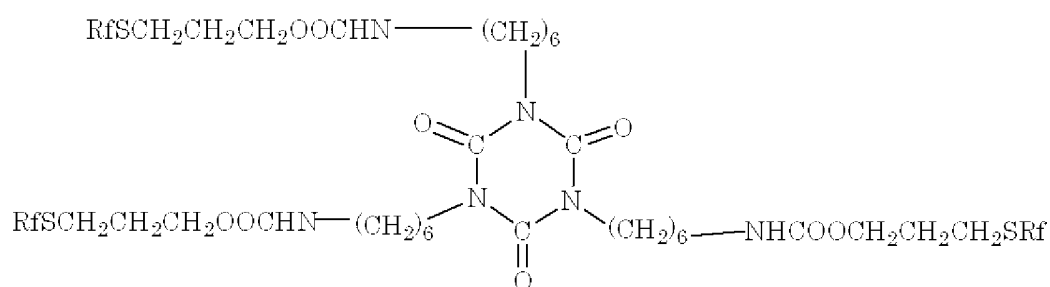
X¹は、直接結合、あるいは少なくとも1つの水酸基を有していてもよい2価の炭素数1～5の直鎖状または分岐状の脂肪族基であり、

mは2～15の数である。]

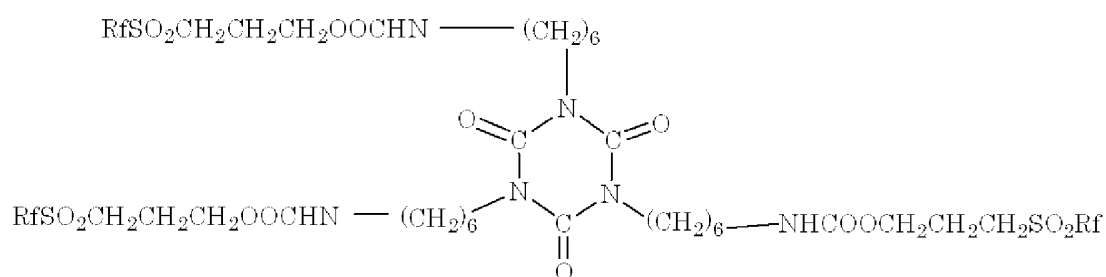
で示されるものであってもよい。

[0020] 本発明の含フッ素ウレタン化合物(A)の具体例は、以下のとおりである。

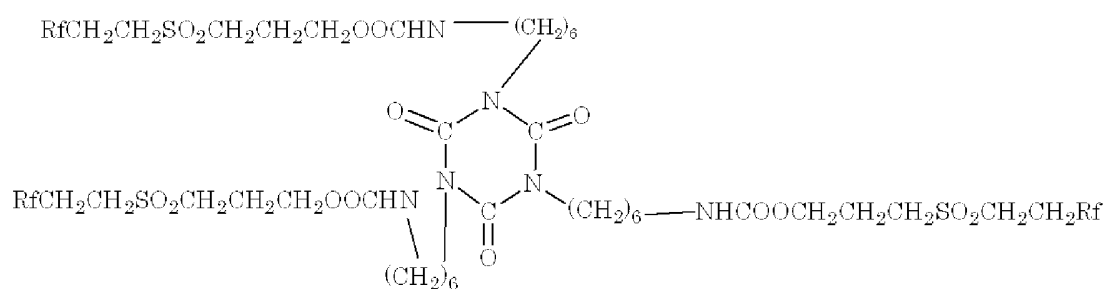
[化1]



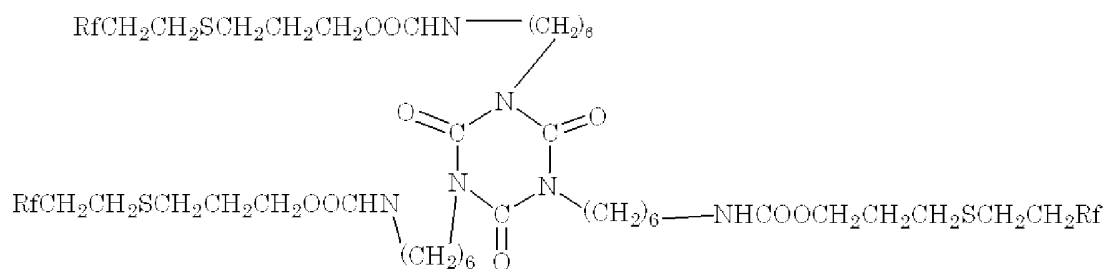
[化2]



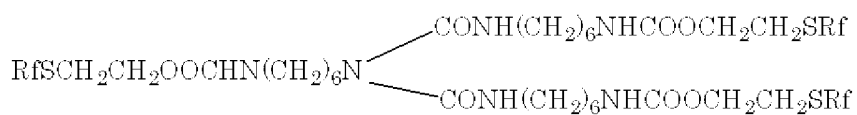
[化3]



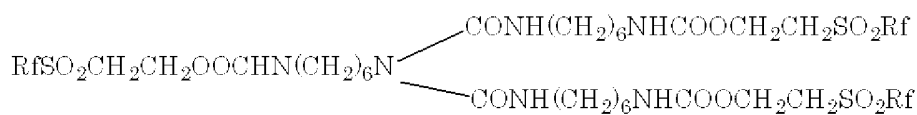
[化4]



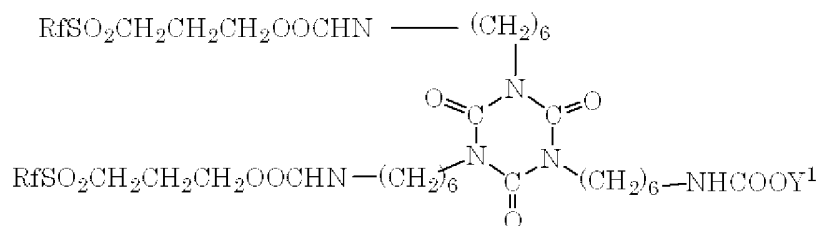
[0021] [化5]



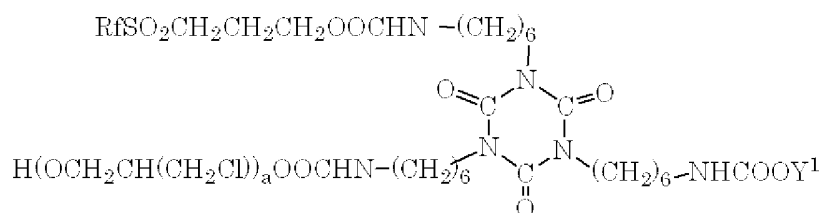
[化6]



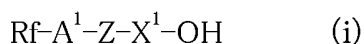
[0022] [化7]



[化8]

[式中、Rf、Y¹およびaは上記と同意義である。]

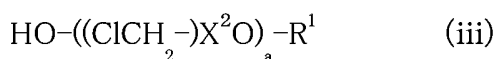
[0023] 本発明の含フッ素ウレタン化合物(A)は、例えば、ポリイソシアナート化合物を、
式：



で示される含フッ素アルコールを、場合により存在する、式：



で示されるアルコール、および式：



で示される含塩素エーテルアルコールと、反応させることによって得ることができる。

[式中、Rf、A¹、Z、X¹、X²、Y¹、R¹およびaは上記と同意義である。]

[0024] この反応において、ポリイソシアナート化合物のイソシアナート基1モルに対して、含フッ素アルコール(i)とアルコール(ii)と含塩素エーテルアルコール(iii)との合計モル数を0.5～2.0、特に0.8～1.5モルとすることが好ましい。アルコール(ii)と含塩素エーテルアルコール(iii)は、用いても用いなくてもどちらでもよい成分である。この反応は、溶媒の存在下、0～150℃の温度で、0.1～10時間行うことが好ましい。溶媒は、イソシアナートに対して不活性である有機溶媒である。溶媒の例は、炭化水素、ケトン、ハロゲン化炭化水素(例えば、含塩素炭化水素)である。溶媒の量は、反応体100重量部に対して、20～500重量部、例えば100～300重量部であってよい。

。

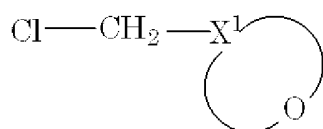
[0025] 反応の際には、触媒を用いることが好ましい。触媒の例は、アミン(例えば、モノアミン、ジアミン、トリアミン、アルコールアミン、エーテルアミン)、有機金属(例えば、有機酸の金属塩(例示すれば、ジ-*n*-ブチルスズジラウレート))である。触媒の量は、反応体100重量部に対して、0.001~0.5重量部、例えば0.01~0.3重量部であってよい。

[0026] 含フッ素アルコール(i)(Zが-S-である化合物)は、例えば、 $Rf-A^1-I$ (ヨウ化物)と $HS-X^1-OH$ とを反応させることによって得ることができる。Zが-SO₂-である含フッ素アルコール(i)は、Zが-S-である含フッ素アルコール(i)における-S-を過酸化剤などで酸化して-SO₂-に転化することによって得ることができる。

[0027] アルコール(ii)は、一価のアルコールであってもよいし、多価(例えば、2~5価)アルコールであってよい。アルコール(ii)の例は、脂肪族アルコール、芳香族アルコールである。アルコール(ii)の具体例は、エタノール、プロパノール、ジトリプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、フェノール、ヒドロキシトルエンである。

[0028] 含塩素エーテルアルコール(iii)は、例えば、式：

[化9]



[式中、X²は上記と同意義である。]

で示される含塩素環状エーテル化合物を重合することによって得られる。含塩素環状エーテル化合物の例は、エピクロルヒドリンである。

[0029] 含フッ素ウレタン化合物(A)は、製造直後において、溶液またはエマルションの形態の混合物であってよい。

溶液型の混合物は、含フッ素ウレタン化合物および溶媒を含んでなる。溶液型混合物における溶媒(特に、有機溶媒)の例は、炭化水素、ケトン、ハロゲン化炭化水素(例えば、含塩素炭化水素)、アルコール(例えば、グリコール)である。有機溶媒の具体例は、アセトン、クロロホルム、HCHC225、イソプロピルアルコール、ペンタン、

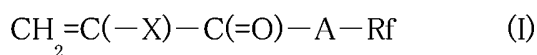
ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、石油エーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、テトラクロロジフルオロエタン、トリクロロトリフルオロエタンなどが挙げられる。

[0030] エマルション型の混合物は、含フッ素ウレタン化合物、乳化剤および水を含んでなる。エマルション型の混合物は、さらに、水溶性有機溶媒、特に、含フッ素ウレタン化合物を溶解する水溶性有機溶媒を含んでよい。水溶性有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、エタノールなどが挙げられ、水100重量部に対して、1～50重量部、例えば10～40重量部の範囲で用いてよい。乳化剤は、ノニオン性、イオン性(例えば、カチオン性、アニオン性、両性)のいずれであってもよい。

[0031] 混合物において、含フッ素ウレタン化合物の量は、0.1～70重量%、例えば5～30重量%であってよい。エマルション型の混合物において、含フッ素ウレタン化合物100重量部に対して、乳化剤の量は、0.1～30重量部、例えば2～10重量部、水の量は、30～95重量部、例えば70～95重量部、有機溶媒の量は、0～200重量部、特に10～200重量部、例えば50～100重量部であってよい。

[0032] 本発明の組成物は、含フッ素重合体(B)を含有する。

含フッ素重合体(B)は、(B-1)式:



[式中、Xは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、 CFX^1X^2 基(但し、 X^1 および X^2 は、水素原子、フッ素原子または塩素原子である。)、シアノ基、炭素数1～20の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、置換または非置換のベンジル基、置換または非置換のフェニル基、

Aは、 $-\text{O}-\text{Y}^1-$ (ここで、 Y^1 は、炭素数1～10の脂肪族基、炭素数6～10の芳香族基または環状脂肪族基、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{R}^1)\text{SO}_2-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_a-$ 基(但し、 R^1 は炭素数1～4のアルキル基、aは0または1である。))または $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OR}^{11})-\text{CH}_2-$ 基(

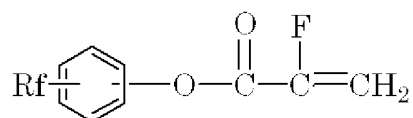
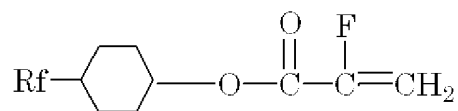
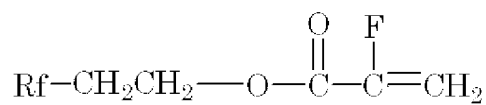
但し、 R^{11} は水素原子またはアセチル基である。)である。)、あるいは
 $-Y^2-[-(\text{CH})_{2m}-Z-]_p-(\text{CH})_{2n}-$ (ここで、 Y^2 は、 $-O-$ または $-NH-$ であり; Z
 は、 $-S-$ または $-SO_2-$ であり; m は1~10、 n は0~10、 p は0または1である。)、
 Rf は炭素数1~6の直鎖状または分岐状のパーフルオロアルキル基である。]

で示される含フッ素単量体から誘導された繰返し単位を有して成る。

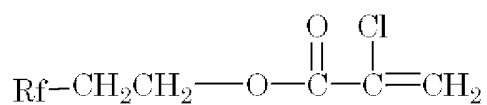
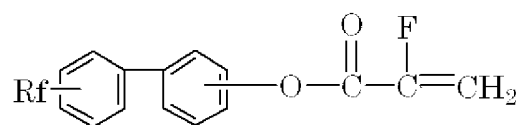
含フッ素重合体(B)は、(B-2)フッ素原子を含まない単量体から誘導された繰返
 単位をも有していても良い。

- [0033] 含フッ素重合体(B)は、
 上記繰返単位(B-1)、
 (B-2)フッ素原子を含まない単量体から誘導された繰返単位、および
 (B-3)必要により存在する、架橋性単量体から誘導された繰返単位
 を有して成る含フッ素重合体であってよい。
- [0034] 含フッ素重合体(B)は、(a) α 位がX基で置換されている式(I)の含フッ素単量体、
 (b)フッ素原子を含まない単量体、および場合により存在する(c)架橋性単量体を含
 んでなる共重合体であってよい。
- [0035] 繰返単位(B-1)は、式(I)の含フッ素単量体(a)によって誘導される。式(I)にお
 いて、 Rf 基が、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。 Rf 基の炭素数は、1
 ~6、例えば1~5、特に1~4である。
- Aは、 $-O-Y^1-$ (ここで、 Y^1 は、炭素数1~10の脂肪族基、炭素数6~10の芳香
 族基または環状脂肪族基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(R^1)\text{SO}_2-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_{2a}-$ 基(但し、 R^1 は炭
 素数1~4のアルキル基、 a は0または1である。))または $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^{11})\text{CH}_2-$ 基(
 但し、 R^{11} は水素原子またはアセチル基である。)である。)、あるいは
 $-Y^2-[-(\text{CH})_{2m}-Z-]_p-(\text{CH})_{2n}-$ (ここで、 Y^2 は、 $-O-$ または $-NH-$ であり; Z
 は、 $-S-$ または $-SO_2-$ であり; m は1~10、 n は0~10、 p は0または1である。)であ
 る。脂肪族基はアルキレン基(特に炭素数1~4、例えば、1または2)であることが好
 ましい。芳香族基および環状脂肪族基は、置換されていてもあるいは置換されてい
 なくてもどちらでもよい。 m および n は2または3であることが好ましい。
- [0036] 含フッ素単量体(a)の例は、次のとおりである。

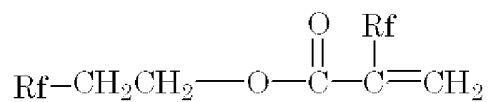
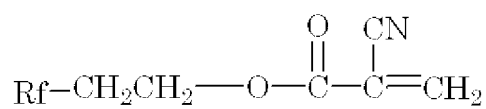
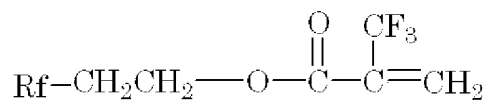
[化10]



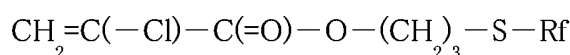
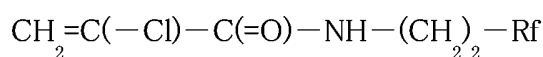
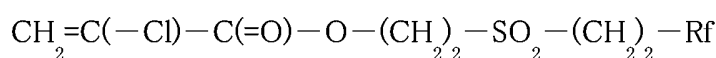
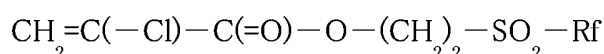
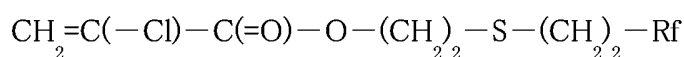
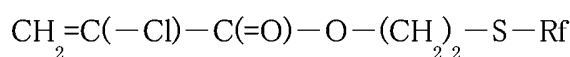
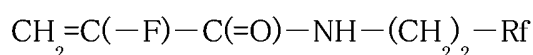
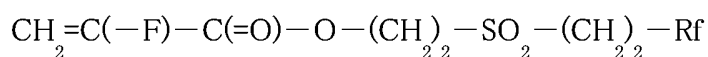
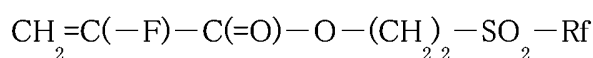
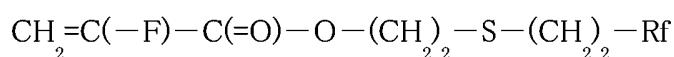
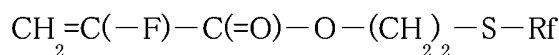
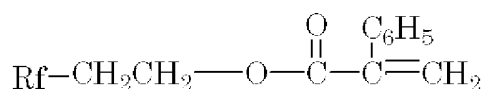
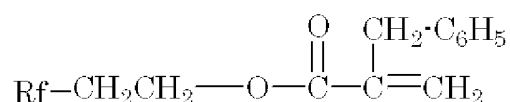
[0037] [化11]



[0038] [化12]



[0039] [化13]

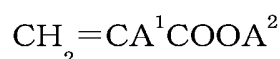


[式中、Rfは炭素数1～6の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基である。]

[0040] 繰返単位(B-2)は、フッ素原子を含まない単量体(b)によって誘導される。単量体(b)は、フッ素を含有せず、炭素-炭素二重結合を有する単量体であることが好ましい。単量体(b)は、フッ素を含有しないビニル性単量体であることが好ましい。フッ素原子を含まない単量体(b)は、一般に、1つの炭素-炭素二重結合を有する化合物である。フッ素原子を含まない単量体(b)として好ましい単量体としては、例えば、エチレン、酢酸ビニル、ハロゲン化ビニル(例えば、塩化ビニル)、ハロゲン化ビニリデン(例えば、塩化ビニリデン)、アクリロニトリル、スチレン、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ビニルアルキルエーテル、イソプレンなどが例示されるが、これらに限定されるものではない。単量体

(b)は、(メタ)アクリレートである単量体と(メタ)アクリレートでない単量体との混合物であってよい。(メタ)アクリレートである単量体と(メタ)アクリレートでない単量体との重量比は、例えば5:95～95:5、特に70:30～30:70であってよい。

- [0041] フッ素原子を含まない単量体(b)は、アルキル基を含有する(メタ)アクリル酸エステルであってよい。アルキル基の炭素数は、1～30、例えば、6～30、例示すれば、10～30であってよい。例えば、フッ素原子を含まない単量体(b)は一般式：



[式中、 A^1 は水素原子またはメチル基、 A^2 は $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n=1\sim30$)で示されるアルキル基、あるいは $-(A^{11}-O)_p-A^{12}$ (ただし、 A^{11} は炭素数2～5のアルキル基、 A^{12} は水素原子または炭素数1～5のアルキル基、 p は1～20である。)で示されるアルコキシド基である。]

で示されるアクリレート類であってよい。

- [0042] 繰返単位(B-3)は、架橋性単量体(c)によって誘導される。架橋性単量体(c)は、少なくとも2つの反応性基および／または炭素－炭素二重結合を有し、フッ素を含有しない化合物であってよい。架橋性単量体(c)は、少なくとも2つの炭素－炭素二重結合を有する化合物、あるいは少なくとも1つの炭素－炭素二重結合および少なくとも1つの反応性基を有する化合物であってよい。反応性基の例は、ヒドロキシル基、エポキシ基、クロロメチル基、ブロックダイソシアネート、アミノ基、カルボキシル基、などである。

- [0043] 架橋性単量体(c)としては、例えば、ジアセトンアクリルアミド、(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ブタジエン、クロロプレン、グリシジル(メタ)アクリレートなどが例示されるが、これらに限定されるものでない。

- [0044] 単量体(b)および／または単量体(c)を共重合させることにより、撥水撥油性や防汚性およびこれらの性能の耐クリーニング性、耐洗濯性、溶剤への溶解性、硬さ、感触などの種々の性質を必要に応じて改善することができる。

- [0045] 含フッ素重合体において、含フッ素単量体(a) 100重量部に対して、フッ素原子を含まない単量体(b)の量が0～200重量部、0.1～100重量部、例えば0.1～50重量部であり、架橋性単量体(c)の量が0～50重量部、例えば0～20重量部、特に0.1～15重量部であってよい。

重合体の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定して、5000～2000000、例えば10000～1000000であってよい。

- [0046] 含フッ素重合体は以下のようにして製造することができる。

溶液重合では、重合開始剤の存在下で、単量体を有機溶剤に溶解させ、窒素置換後、30～120℃の範囲で1～10時間、加熱撹拌する方法が採用される。重合開始剤としては、例えばアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシピバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートなどが挙げられる。重合開始剤は単量体100重量部に対して、0.01～20重量部、例えば0.01～10重量部の範囲で用いられる。

- [0047] 有機溶剤としては、単量体に不活性でこれらを溶解するものであり、例えば、アセトン、クロロホルム、HCHC225、イソプロピルアルコール、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、石油エーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、テトラクロロジフルオロエタン、トリクロロトリフルオロエタンなどが挙げられる。有機溶剤は単量体の合計100重量部に対して、50～2000重量部、例えば、50～1000重量部の範囲で用いられる。

- [0048] 乳化重合では、重合開始剤および乳化剤の存在下で、単量体を水中に乳化させ、窒素置換後、50～80℃の範囲で1～10時間、撹拌して共重合させる方法が採用される。重合開始剤は、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、*t*-ブチルパーベンゾエート、1-ヒドロキシシクロヘキシルヒドロ過氧化物、3-カルボキシプロピオニル過氧化物、過酸化アセチル、アゾビスイソブチルアミジン二塩酸塩、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの水溶性のもの

やアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシピバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートなどの油溶性のものが用いられる。重合開始剤は単量体100重量部に対して、0.01～10重量部の範囲で用いられる。

[0049] 放置安定性の優れた共重合体水分散液を得るためには、高圧ホモジナイザーや超音波ホモジナイザーのような強力な破碎エネルギーを付与できる乳化装置を用いて、単量体を水中に微粒子化し、油溶性重合開始剤を用いて重合することが望ましい。また、乳化剤としてはアニオン性、カチオン性あるいはノニオン性の各種乳化剤を用いることができ、単量体100重量部に対して、0.5～20重量部の範囲で用いられる。アニオン性および／またはノニオン性および／またはカチオン性の乳化剤を使用することが好ましい。単量体が完全に相溶しない場合は、これら単量体に十分に相溶させるような相溶化剤、例えば、水溶性有機溶剤や低分子量の単量体を添加することが好ましい。相溶化剤の添加により、乳化性および共重合性を向上させることが可能である。

[0050] 水溶性有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、エタノールなどが挙げられ、水100重量部に対して、1～50重量部、例えば10～40重量部の範囲で用いてよい。また、低分子量の単量体としては、メチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレートなどが挙げられ、単量体の総量100重量部に対して、1～50重量部、例えば10～40重量部の範囲で用いてよい。

[0051] 含フッ素重合体(B)を含有する混合物は、溶液、エマルションまたはエアゾールの形態であることが好ましい。混合物は、含フッ素重合体および媒体(例えば、有機溶媒および水などの液状媒体)を含んでなる。混合物において、含フッ素共重合体(B)の濃度は、例えば、0.01～70重量%であってよい。

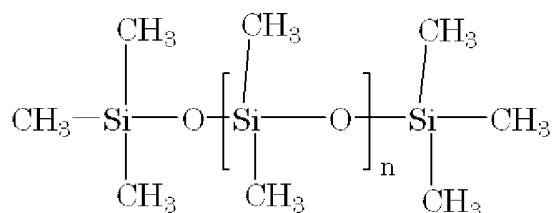
[0052] 本発明の組成物は、含ケイ素化合物(C)をも含有してよい。

含ケイ素化合物(C)の例は、シリコーンオイル、変性シリコーンおよびシリコーン樹脂である。

ケイ素化合物(C)の例は以下のとおりである。

[0053] シリコンオイル

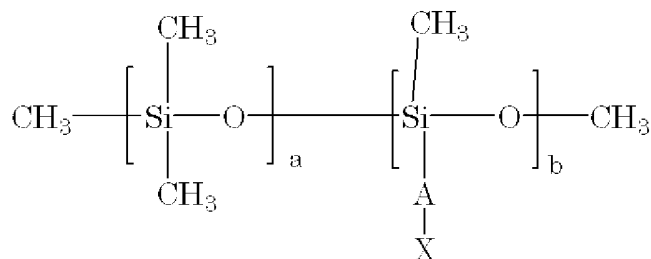
[化14]



[式中、nは1～100000の整数である。]

[0054] 変性シリコーン

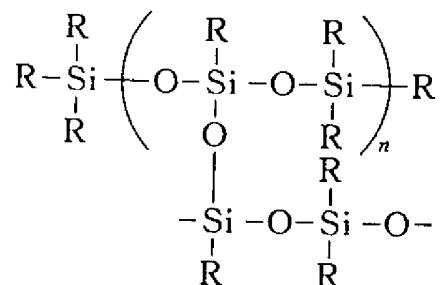
[化15]



[式中、Aは、直接結合または炭素数1～20のアルキル基であり、Xは、エポキシ基、アミン基、カルボキシル基、アリアル基または水酸基であり、aおよびbは1～100000の整数である。]

[0055] シリコーン樹脂

[化16]



[式中、Rは、脂肪族炭化水素基(例えばメチル基)、芳香族炭化水素基(例えばアリール基)であり、nは、1～100000の整数である。]

[0056] ケイ素化合物(C)の量は、含フッ素ウレタン化合物(A)および含フッ素重合体(B)

の合計100重量部に対して、例えば0～20重量部、特に1～5重量部であってよい。

[0057] 本発明の組成物は、溶液、エマルションまたはエアゾールの形態であることが好ましい。組成物は、一般に、液状媒体(例えば、有機溶媒および水)をも含んでなる。組成物は、乳化剤(含フッ素ウレタン(A)と含フッ素重合体(B)と要すればケイ素化合物(C)の合計100重量部に対して、一般に0.5～30重量部の量)をも含んでいてよい。

本発明の組成物は、含フッ素ウレタン化合物(A)および液状媒体(例えば、有機溶媒および水)を含んでなる混合物と、フッ素重合体(B)および液状媒体(例えば、有機溶媒および水)を含んでなる混合物とを混合することによって得ることができる。混合の前に、必要により、加温(例えば、40～90℃で1～120分)してもよい。組成物がエマルションである場合に、混合の後に、必要により、組成物を乳化機により乳化してもよいし、および／または組成物に乳化剤を添加してもよい。組成物において、含フッ素ウレタン(A)と含フッ素重合体(B)との重量比は95:5～5:95、特に90:10～30:70、特別には85:15～40:60、例えば80:20～50:50であってよい。組成物において、含フッ素ウレタン(A)と含フッ素重合体(B)と要すればケイ素化合物(C)との合計の濃度は、例えば、0.05～70重量%であってよい。液状媒体において、有機溶媒と水の重量比は、0:100～100:0、例えば5:95～95:5であってよい。

[0058] 本発明の処理剤組成物は、従来既知の方法により被処理物に適用することができる。通常、該処理剤を有機溶剤または水に分散して希釈して、浸漬塗布、スプレー塗布、泡塗布などのような既知の方法により、被処理物の表面に付着させ、乾燥する方法が採られる。また、必要ならば、適当な架橋剤と共に適用し、キュアリングを行ってもよい。さらに、本発明の処理剤に他の処理剤(例えば、撥水剤や撥油剤)あるいは、防虫剤、柔軟剤、抗菌剤、難燃剤、帯電防止剤、塗料定着剤、防シワ剤などを添加して併用することも可能である。浸漬塗布の場合、浸漬液における含フッ素ウレタン化合物および含フッ素重合体の合計濃度は0.05～10重量%であってよい。スプレー塗布の場合、処理液における含フッ素ウレタン化合物および含フッ素重合体の合計の濃度は0.1～5重量%であってよい。ステインブロッカーを併用してもよい。ステインブロッカーを使用する場合には、アニオン性またはノニオン性乳化剤を使用する

ことが好ましい。

[0059] 本発明の処理剤組成物(例えば、撥水撥油剤などの表面処理剤)で処理される被処理物としては、繊維製品(例えば、カーペット、不織布)、石材、フィルター(例えば、静電フィルター)、防塵マスク、燃料電池の部品(例えば、ガス拡散電極およびガス拡散支持体)、ガラス、紙、木、皮革、毛皮、石綿、レンガ、セメント、金属および酸化物、窯業製品、プラスチック、塗面、およびプラスターなどを挙げることができる。繊維製品は、特にカーペットであってよい。繊維製品としては種々の例を挙げることができる。例えば、綿、麻、羊毛、絹などの動植物性天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレンなどの合成繊維、レーヨン、アセテートなどの半合成繊維、ガラス繊維、炭素繊維、アスベスト繊維などの無機繊維、あるいはこれらの混合繊維が挙げられる。本発明の加工剤は、洗剤溶液、ブラッシング(機械的)に対する抵抗性に優れるので、ナイロン、ポリプロピレンのカーペットに対して好適に使用できる。

[0060] 繊維製品は、繊維、糸、布等の形態のいずれであってもよい。本発明の表面処理剤でカーペットを処理する場合に、繊維または糸を表面処理剤で処理した後にカーペットを形成してもよいし、あるいは形成されたカーペットを表面処理剤で処理してもよい。含フッ素ウレタン化合物(A)は、繊維製品の処理温度(一般に、90℃～130℃)よりも少し低い温度(例えば、約80℃～100℃)で急激に熔融し、より均一な塗膜を繊維製品上に形成し、優れた防汚性を与える。

[0061] 繊維製品を、

- (1)処理剤を含むpH7以下の処理液を調製する工程、
- (2)繊維製品に処理液を適用する工程、
- (3)繊維製品をスチーム処理する工程、および
- (4)繊維製品を水洗して脱水する工程

を有してなる処理方法(Exhaust法)に付すことができる。

実施例

[0062] 本発明の実施例について具体的に説明するが、実施例が本発明を限定するものではない。

[0063] 撥水性試験

撥剤処理済カーペットを温度21℃、湿度65%の恒温恒湿機に4時間以上保管する。試験液(イソプロピルアルコール(IPA)、水、及びその混合液、表1に示す)も温度21℃で保存したものを使用する。試験は温度21℃、湿度65%の恒温恒湿室で行う。試験液をカーペット上にマイクロピペットで5滴(1滴が50 μ l) 静かに滴下し、10秒間放置後、液滴がカーペット上に4滴または5滴残っていれば、その試験液をパスしたものとする。撥水性は、パスした試験液のイソプロピルアルコール(IPA)含量(体積%)の最大なものをその点数とし、撥水性不良なものから良好なレベルまでFail、0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、及び10の12段階で評価する。

[0064] [表1]

表1 撥水性試験液

点数	(体積比%)	
	イソプロピルアルコール	水
10	100	0
9	90	10
8	80	20
7	70	30
6	60	40
5	50	50
4	40	60
3	30	70
2	20	80
1	10	90
0	0	100
Fail	イソプロピルアルコール0 / 水100に及ばないもの	

[0065] 撥油性試験

撥剤処理済カーペットを温度21℃、湿度65%の恒温恒湿機に4時間以上保管する。試験液(表2に示す)も温度21℃で保存したものを使用する。試験は温度21℃、湿度65%の恒温恒湿室で行う。試験液をカーペット上にマイクロピペットで5滴(1滴が50 μ l) 静かに滴下し、30秒間放置後、液滴がカーペット上に4滴または5滴残っていれば、その試験液をパスしたものとする。撥油性は、パスした試験液の最高点数とし、撥油性不良なものから良好なレベルまでFail、1、2、3、4、5、6、7、及び8の9段階で評価する。

[0066] [表2]

表2 撥油性試験液

点数	試験液	表面張力 (dyne/cm、25℃)
8	n-ヘプタン	20.0
7	n-オクタン	21.8
6	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	n-ヘキサデカン35/ヌジオール65の混合液	29.6
1	n-ヌジオール	31.2
Fail	1に及ばないもの	-

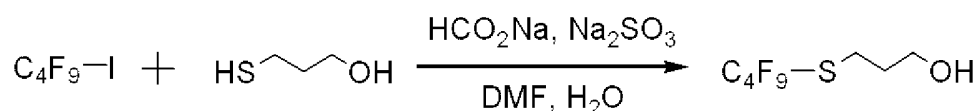
[0067] 防汚性試験

AATCC Test Method 123-1989 に準じて行った。

防汚性の評価は、変退色用グレースケールを用いて防汚性試験前のカーペット試料と比較し、変退色の著しいものから全く変退色のないレベルまで1、1-2、2、2-3、3、3-4、4、4-5及び5の9段階で評価する。

[0068] 合成例1

3-(ペルフルオロブチルチオ)プロパノールの合成



[0069] 1,1,1,2,2,3,3,4,4-ノナフルオロ-4-ヨードブタン34.6g(100mmol)をジメチルホルムアミド(DMF)(100ml)と水(20ml)混合液に溶解し、メルカプトプロパノール9.2g(100mmol)を加えた。さらにギ酸ナトリウム6.8g(100mmol)、亜硫酸ナトリウム7水和物25.2g(100mmol)を加え、室温にて1晩攪拌した。

反応液に水(250mL)とイソプロピルエーテル(250mL)を加え分液し、水層をさらにイソプロピルエーテルで抽出した(100ml×2)のち、有機層を10%塩酸(125ml)、水(125ml)、飽和食塩水(125ml)で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濾過、溶媒留去した。濃縮体(3-(ペルフルオロブチルチオ)プロパノール)31.0gを得た。収率100%。

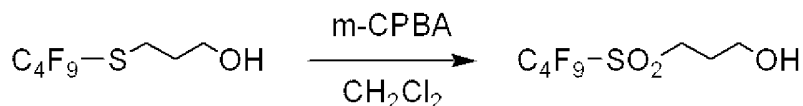
^1H NMR(CDCl_3 ; 内部標準TMS δ ppm): 3.78(t, 2H, $J_{\text{HH}}=5.9\text{Hz}$, CH_2OH), 3.09(t, 2H, $J_{\text{HH}}=7.1\text{Hz}$, SCH_2), 1.96(tt, 2H, $J_{\text{HH}}=7.1\text{Hz}$, $J_{\text{HH}}=5.9\text{Hz}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$)

^{19}F NMR(CDCl_3 ; 内部標準 CFCl_3 δ ppm): -81.5(m, 3F, CF_3), -88.2(m, 2F, CF_2S), -

121.3(m, 2F, CF₂), -126.0(m, 2F, CF₂).

[0070] 合成例2

3-(ペルフルオロブチルスルホニル)プロパノールの合成

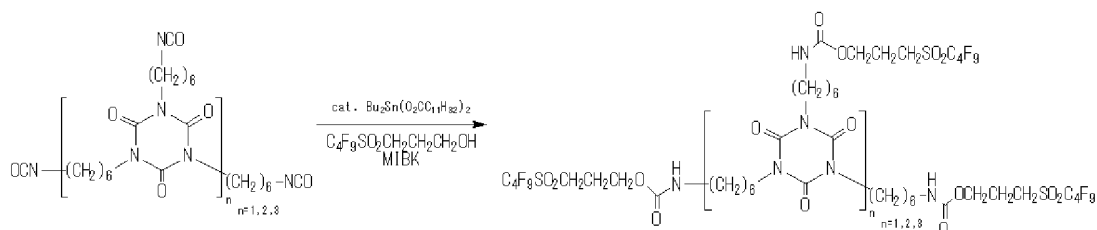


[0071] 合成例1で得られた 3-(ペルフルオロブチルチオ)プロパノール 8.60g(27.6mmol)を塩化メチレン80mlに溶解し、塩化カルシウム管装着攪拌下、室温でm-クロロ過安息香酸(m-CPBA)52g(232mmol)を2回に分けて加えた。室温で7日間攪拌した。チオ硫酸ナトリウム5水和物130gと水200mlの混合物に注入し、1時間攪拌した。塩化メチレン100mLを加え有機層を分取後、水層を塩化メチレン50mlで抽出した。有機層を合して5%重曹水、飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。濾過後の濾液を減圧濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン-酢酸エチル=2:1)に付し、R_f値0.32[R_f値(薄層クロマトグラフィー(TLC))=(試料の移動距離)/(展開溶媒の移動距離)]のフラクションを合して減圧濃縮して、真空乾燥することで結晶性の3-(ペルフルオロブチルスルホニル)プロパノール 8.79gを得た。収率91.8%。

¹H NMR(CDCl₃; 内部標準TMS δ ppm): 3.85(t, 2H, J_{HH}=5.8Hz, CH₂ OH), 3.47(t, 2H, J_{HH}=7.6Hz, SO₂ CH₂), 2.22(tt, 2H, J_{HH}=7.6Hz, J_{HH}=5.8Hz, CH₂ CH₂ CH₂)
¹⁹F NMR(CDCl₃; 内部標準CFCl₃ δ ppm): -81.2(m, 3F, CF₃), -113.8(m, 2F, CF₂ SO₂), -121.8(m, 2F, CF₂), -126.3(m, 2F, CF₂).

[0072] 製造例1

1,3,5-トリス[6-{3-(ペルフルオロブチルスルホニル)プロピルカルバメート}ヘキシル]-1,3,5-トリアジナン-2,4,6-トリオンの合成



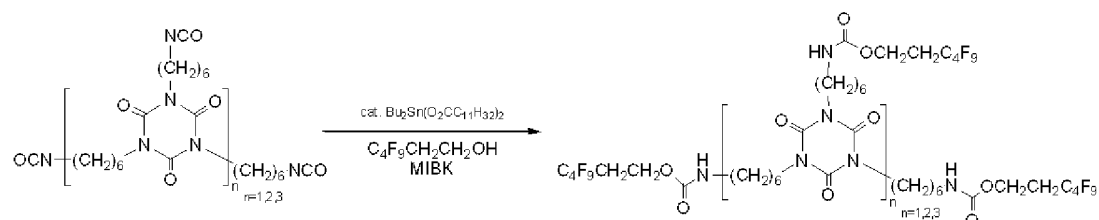
(m=1, 2, 3の化合物の重量比55:20:25の混合物)

[0073] 合成例2で得られた 3-(ペルフルオロブチルスルホニル)プロパノール8.79g(25.7 mmol)をメチルイソブチルケトン(MIBK) 27mlに溶解し、ジブチルスズラウリレート8mg (0.013mmol)を加えて、塩化カルシウム管装着下72~75℃の反応容器内温度に調節しながら、スミジュールN 3300 4.95g(NCO 当量25.8mmol)とメチルイソブチルケトン 9mlの溶液を1.5時間要して滴下した。滴下後、75℃で1時間攪拌して溶媒を減圧濃縮した。残渣にヘキサンを加え析出結晶を濾取して、真空乾燥して白色粉末状結晶(含フッ素ウレタン化合物)を13.7g得た。収率100%。

$^1\text{H NMR}(\text{CD}_3\text{COCD}_3; \text{内部標準TMS } \delta \text{ ppm}): 6.35(\text{幅広s}, 3\text{H}, \text{NHCO}), 4.20(\text{t}, 6\text{H}, J_{\text{HH}} = 6.1\text{Hz}, \text{CH}_2\text{O} \times 3), 3.84(\text{t}, 6\text{H}, J_{\text{HH}} = 7.3\text{Hz}, \text{CH}_2\text{NHCO} \times 3), 3.70(\text{t}, 6\text{H}, J_{\text{HH}} = 7.8\text{Hz}, \text{SOCH}_2 \times 3), 3.12(\text{q}, 6\text{H}, J_{\text{HH}} = 6.6\text{Hz}, \text{CH}_2\text{N}(\text{CO}) \times 3), 2.25(\text{tt}, 6\text{H}, J_{\text{HH}} = 7.8\text{Hz}, J_{\text{HH}} = 6.1\text{Hz}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \times 3), 1.56(\text{m} \times 2, 12\text{H}, \text{CH}_2 \times 6), 1.36(\text{m}, 12\text{H}, \text{CH}_2 \times 6)$
 $^{19}\text{F NMR}(\text{CD}_3\text{COCD}_3; \text{内部標準CFCI}_3 \delta \text{ ppm}): -80.6(\text{m}, 9\text{F}, \text{CF}_3 \times 3), -113.2(\text{m}, 6\text{F}, \text{CF}_2\text{SO}_2 \times 3), -121.0(\text{m}, 6\text{F}, \text{CF}_2 \times 3), -125.6(\text{m}, 6\text{F}, \text{CF}_2 \times 3).$

[0074] 製造例2

1,3,5-トリス[6-(3,3,4,4,5,5,6,6-ノナフルオロヘキシルカルバメート)ヘキシル]-1,3,5-トリアジナン-2,4,6-トリオンの合成



[0075] ペルフルオロブチルエタノール 26.4g (100mmol)をメチルイソブチルケトン(MIBK) 107mlに溶解し、ジブチルスズラウリレート32mg (0.051mmol)を加えて、塩化カルシウム管装着下72~75℃の反応容器内温度に調節しながら、スミジュール N 3300 19.2g (NCO 当量100mmol)とメチルイソブチルケトン32mlの溶液を3.5時間要して滴下した。滴下後、75~76℃で2時間攪拌して溶媒を減圧濃縮後、真空乾燥して粘調な白濁液体を45.6g得た。収率100%。

$^1\text{H NMR}(\text{CD}_3\text{COCD}_3; \text{内部標準TMS } \delta \text{ ppm}): 6.38(\text{幅広s}, 3\text{H}, \text{NHCO}), 4.33(\text{t}, 6\text{H}, J_{\text{HH}} = 6.2\text{Hz}, \text{CH}_2\text{O} \times 3), 3.84(\text{t}, 6\text{H}, J_{\text{HH}} = 7.2\text{Hz}, \text{CH}_2\text{NHCO} \times 3), 3.13(\text{q}, 6\text{H}, J_{\text{HH}} = 6.3\text{Hz}, \text{CH}_2\text{N}(\text{CO}) \times 3), 2.25(\text{tt}, 6\text{H}, J_{\text{HH}} = 7.8\text{Hz}, J_{\text{HH}} = 6.1\text{Hz}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \times 3), 1.56(\text{m} \times 2, 12\text{H}, \text{CH}_2 \times 6), 1.36(\text{m}, 12\text{H}, \text{CH}_2 \times 6)$

Hz, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CO})_2 \times 3$), 2.6(m, 6H, $\text{CH}_2\text{CF}_2 \times 3$), 1.56(m $\times 2$, 12H, $\text{CH}_2 \times 6$), 1.36(m, 12H, $\text{CH}_2 \times 6$)

^{19}F NMR(CD_3COCD_3 ; 内部標準 CFCl_3 δ ppm): -81.0(m, 9F, $\text{CF}_3 \times 3$), -113.3(m, 6F, $\text{CF}_3 \times 3$), -124.2(m, 6F, $\text{CF}_2 \times 3$), -125.7(m, 6F, $\text{CF}_2 \times 3$).

[0076] 製造例3

1Lオートクレーブに $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{Cl})=\text{CH}_2$ 150g、ステアリルアクリレート 19.4g、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート1.15g、N-メチロールアクリルアミド4.8g、純水516g、トリプロピレングリコール62.97g、酢酸1.14g、ジ硬化牛脂アルキルジメチルアンモニウムクロライド5.16g、ソルビタンモノパルミテート3.6g、ポリオキシエチレンオレイルエーテル3.6g、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンセチルエーテル11.1g、を入れ、攪拌下に60℃で15分間、超音波で乳化分散させた。乳化後n-ドデシルメルカプタン11.5gを添加し、さらに塩化ビニル56.0gを圧入充填した。さらに2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)2塩酸塩1.70gを添加し、60℃で5時間反応させ、重合体の水性エマルションを得た。重合体の組成は、塩化ビニルの反応率が約85%であり、他のモノマーの反応率が約100%である組成であった。さらにこの水性エマルションにポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート3gを入れ、1時間攪拌させて水性分散液(重合体濃度:30重量%)を得た。

[0077] 製造例4

1Lオートクレーブに $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 150g、ステアリルアクリレート19.4g、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート1.15g、N-メチロールアクリルアミド4.8g、純水516g、トリプロピレングリコール62.97g、酢酸1.14g、ジ硬化牛脂アルキルジメチルアンモニウムクロライド5.16g、ソルビタンモノパルミテート3.6g、ポリオキシエチレンオレイルエーテル3.6g、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンセチルエーテル11.1g、を入れ、攪拌下に60℃で15分間、超音波で乳化分散させた。乳化後n-ドデシルメルカプタン11.5gを添加し、さらに塩化ビニル56.0gを圧入充填した。さらに2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)2塩酸塩1.70gを添加し、60℃で5時間反応させ、重合体の水性エマルションを得た。重合体の組成は、塩化ビニルの反応率が約85%であり、他のモノマーの反応率が約100%である組成であった。さらにこの水

性エマルジョンにポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート3gを入れ、1時間攪拌させて水性分散液(重合体濃度:30重量%)を得た。

[0078] 実施例1

製造例1で合成した含フッ素ウレタン化合物2gとメチルイソブチルケトン(MIBK)2gを混合し、75℃～80℃で10分間加温した。別容器に純水15.6g、ポリオキシエチレンアルキルエーテル(ノニオン性乳化剤)0.24g及び α -オレフィンスルホン酸ナトリウム(アニオン性乳化剤)0.1gを混合し、75℃～80℃で10分間加温した。この二つの液を混合し、超音波乳化機で乳化して乳化液を得た。

この乳化液4.4gおよび製造例3で調製したエマルジョン0.4gに、水を加えて全量100gとし、処理液とした。この処理液をカーペット(20cm×20cm、ナイロン6、ループパイル(密度26oz/yd²))にWPU(wet pick up、カーペット100gに対して30gの液がのっている場合にWPU30%)量が30%となるようスプレー処理した。次に熱キュアを120℃で10分間行った。

次に撥水性試験、撥油性試験、防汚性試験を実施した。結果を表3に示す。

[0079] 実施例2

実施例1に準じて、製造例1で合成した含フッ素ウレタン化合物から乳化液を得た。この乳化液3.6gおよび製造例3で調製したエマルジョン0.6gに、水を加えて全量100gとし、処理液とした。実施例1に準じてカーペットに撥剤を処理した。

次に撥水性試験、撥油性試験、防汚性試験を実施した。結果を表3に示す。

[0080] 実施例3

実施例1に準じて、製造例1で合成した含フッ素ウレタン化合物から乳化液を得た。この乳化液2.7gおよび製造例3で調製したエマルジョン0.9gに、水を加えて全量100gとし、処理液とした。実施例1に準じてカーペットに撥剤を処理した。

次に撥水性試験、撥油性試験、防汚性試験を実施した。結果を表3に示す。

[0081] 実施例4

製造例1で合成した含フッ素ウレタン化合物2gとメチルイソブチルケトン(MIBK)2gを混合し、75℃～80℃で10分間加温した。別容器に純水15.6g、ポリオキシエチレンアルキルエーテル(ノニオン性乳化剤)0.24g及び α -オレフィンスルホン酸ナトリウム(

アニオン性乳化剤) 0.1gを混合し、75℃～80℃で10分間加温した。この二つの液を混合し、超音波乳化機で乳化した。

この乳化液4.4gに製造例3で調製したエマルジョン0.4g、ステインブロック剤A 6gおよび水を加えて全量1000gになるように希釈した。これのpHが1.5となるように10%スルファミン酸水溶液を加えて処理液を得た。この処理液に、水洗してWPU 約25% (WPU:wet pick up、カーペット100gに対して25gの液がのっている場合にWPU25%) に絞ったカーペット (20cm×20cm、ナイロン6、カットパイル、密度32oz/yd²) を30秒間浸漬し、WPU (wet pick up) 量が300%となるように絞った。処理したカーペット上のフッ素濃度は500ppmとなる。次にカーペットのパイル面を上に向けた状態で常圧スチーマー処理 (温度100～107℃) を90秒間行った。次に10Lの水でリンスした後、遠心脱水を行いWPU量約25%にした。最後に熱キュアを110℃で10分間行った。

次に撥水性試験、撥油性試験、防汚性試験を実施した。結果を表4に示す。

[0082] 実施例5

実施例4に準じて、製造例1で合成した含フッ素ウレタン化合物から乳化液を得た。この乳化液3.6gに製造例3で調製したエマルジョン0.6g、ステインブロック剤A 6gおよび水を加えて全量1000gになるように希釈した。これのpHが1.5となるように10%スルファミン酸水溶液を加えて処理液を得た。実施例4に準じてカーペットに撥剤を処理した。

次に撥水性試験、撥油性試験、防汚性試験を実施した。結果を表4に示す。

[0083] 実施例6

実施例4に準じて、製造例1で合成した含フッ素ウレタン化合物から乳化液を得た。この乳化液2.7gに製造例3で調製したエマルジョン0.9 g、ステインブロック剤A 6gおよび水を加えて全量1000gになるように希釈した。これのpHが1.5となるように10%スルファミン酸水溶液を加えて処理液を得た。実施例4に準じてカーペットに撥剤を処理した。

次に撥水性試験、撥油性試験、防汚性試験を実施した。結果を表4に示す。

[0084] 実施例7

実施例1に準じて、製造例2で合成した含フッ素ウレタン化合物から乳化液を得た。

この乳化液4.7gおよび製造例3で調製したエマルション0.4gに、水を加えて全量100gとし、処理液とした。実施例1に準じてカーペットに撥剤を処理した。

次に撥水性試験、撥油性試験、防汚性試験を実施した。結果を表5に示す。

[0085] 実施例8

実施例1に準じて、製造例2で合成した含フッ素ウレタン化合物から乳化液を得た。この乳化液3.8gおよび製造例3で調製したエマルション0.6gに、水を加えて全量100gとし、処理液とした。実施例1に準じてカーペットに撥剤を処理した。

次に撥水性試験、撥油性試験、防汚性試験を実施した。結果を表5に示す。

[0086] 実施例9

実施例1に準じて、製造例2で合成した含フッ素ウレタン化合物から乳化液を得た。この乳化液2.9gおよび製造例3で調製したエマルション0.9gに、水94.7gを加えて全量100gとし、処理液とした。実施例1に準じてカーペットに撥剤を処理した。

次に撥水性試験、撥油性試験、防汚性試験を実施した。結果を表5に示す。

[0087] 実施例10

実施例4に準じて、製造例2で合成した含フッ素ウレタン化合物から乳化液を得た。この乳化液4.7gに製造例3で調製したエマルション0.4g、ステインブロック剤A 6gおよび水を加えて全量1000gになるように希釈した。これのpHが1.5となるように10%スルファミン酸水溶液を加えて処理液を得た。実施例4に準じてカーペットに撥剤を処理した。

次に撥水性試験、撥油性試験、防汚性試験を実施した。結果を表6に示す。

[0088] 実施例11

実施例4に準じて、製造例2で合成した含フッ素ウレタン化合物から乳化液を得た。この乳化液3.8gに製造例3で調製したエマルション0.6g、ステインブロック剤A 6gおよび水を加えて全量1000gになるように希釈した。これのpHが1.5となるように10%スルファミン酸水溶液を加えて処理液を得た。実施例4に準じてカーペットに撥剤を処理した。

次に撥水性試験、撥油性試験、防汚性試験を実施した。結果を表6に示す。

[0089] 実施例12

実施例4に準じて、製造例2で合成した含フッ素ウレタン化合物から乳化液を得た。この乳化液2.9gに製造例3で調製したエマルション0.9 g、ステインブロック剤A 6gおよび水を加えて全量1000gになるように希釈した。これのpHが1.5となるように10%スルファミン酸水溶液を加えて処理液を得た。実施例4に準じてカーペットに撥剤を処理した。

次に撥水性試験、撥油性試験、防汚性試験を実施した。結果を表6に示す。

[0090] 比較例1

実施例1に準じて、製造例1で合成した含フッ素ウレタン化合物から乳化液を得た。この乳化液5.5gに水を加えて全量100gとし、処理液とした。実施例1に準じてカーペットに撥剤を処理した。

次に撥水性試験、撥油性試験、防汚性試験を実施した。結果を表3に示す。

比較例2

製造例3で調製したエマルション1.8gに水を加えて全量が100gとなるように希釈した。実施例1に準じてカーペットに撥剤を処理した。

次に撥水性試験、撥油性試験、防汚性試験を実施した。結果を表3に示す。

[0091] 比較例3

実施例1に準じて、製造例1で合成した含フッ素ウレタン化合物から乳化液を得た。この乳化液4.4gおよび製造例4で調製したエマルション0.3gに、水を加えて全量100gとし、処理液とした。実施例1に準じてカーペットに撥剤を処理した。

次に撥水性試験、撥油性試験、防汚性試験を実施した。結果を表3に示す。

比較例4

実施例1に準じて、製造例1で合成した含フッ素ウレタン化合物から乳化液を得た。この乳化液3.6gおよび製造例4で調製したエマルション0.6gに、水を加えて全量100gとし、処理液とした。実施例1に準じてカーペットに撥剤を処理した。

次に撥水性試験、撥油性試験、防汚性試験を実施した。結果を表3に示す。

[0092] 比較例5

実施例1に準じて、製造例1で合成した含フッ素ウレタン化合物から乳化液を得た。この乳化液2.7gおよび製造例4で調製したエマルション0.8gに、水を加えて全量100g

とし、処理液とした。実施例1に準じてカーペットに撥剤を処理した。

次に撥水性試験、撥油性試験、防汚性試験を実施した。結果を表3に示す。

比較例6

製造例4で調製したエマルション1.6gに水を加えて全量が100gとなるように希釈した。実施例1に準じてカーペットに撥剤を処理した。

次に撥水性試験、撥油性試験、防汚性試験を実施した。結果を表3に示す。

[0093] 比較例7

実施例4に準じて、製造例1で合成した含フッ素ウレタン化合物から乳化液を得た。

この乳化液5.5gおよびステインブロック剤A 5gに、水を加えて全量が1000gになるように希釈した。このpHが1.5となるように10%スルファミン酸水溶液を加えて処理液を得た。実施例4に準じてカーペットに撥剤を処理した。

次に撥水性試験、撥油性試験、防汚性試験を実施した。結果を表4に示す。

比較例8

製造例3で調製したエマルション 1.8gおよびステインブロック剤A 5gに、水を加えて全量が1000gになるように希釈した。このpHが1.5となるように10%スルファミン酸水溶液を加えて処理液を得た。実施例4に準じてカーペットに撥剤を処理した。

次に撥水性試験、撥油性試験、防汚性試験を実施した。結果を表4に示す。

[0094] 比較例9

実施例4に準じて、製造例1で合成した含フッ素ウレタン化合物から乳化液を得た。

この乳化液4.4g、製造例4で調製したエマルション0.3gおよびステインブロック剤A 5gに、水を加えて全量が1000gになるように希釈した。このpHが1.5となるように10%スルファミン酸水溶液を加えて処理液を得た。実施例4に準じてカーペットに撥剤を処理した。

次に撥水性試験、撥油性試験、防汚性試験を実施した。結果を表4に示す。

比較例10

実施例4に準じて、製造例1で合成した含フッ素ウレタン化合物から乳化液を得た。

この乳化液3.6g、製造例4で調製したエマルション0.6gおよびステインブロック剤A 5gに、水を加えて全量が1000gになるように希釈した。このpHが1.5となるように10%ス

ルファミン酸水溶液を加えて処理液を得た。実施例4に準じてカーペットに撥剤を処理した。

次に撥水性試験、撥油性試験、防汚性試験を実施した。結果を表4に示す

[0095] 比較例11

実施例4に準じて、製造例1で合成した含フッ素ウレタン化合物から乳化液を得た。この乳化液2.7g、製造例4で調製したエマルション0.9gおよびステインブロック剤A 5gに、水を加えて全量が1000gになるように希釈した。このpHが1.5となるように10%スルファミン酸水溶液を加えて処理液を得た。実施例4に準じてカーペットに撥剤を処理した。

次に撥水性試験、撥油性試験、防汚性試験を実施した。結果を表4に示す

比較例12

製造例4で調製したエマルション 1.6gおよびステインブロック剤A 5gに、水を加えて全量が1000gになるように希釈した。このpHが1.5となるように10%スルファミン酸水溶液を加えて処理液を得た。実施例4に準じてカーペットに撥剤を処理した。

次に撥水性試験、撥油性試験、防汚性試験を実施した。結果を表4に示す。

[0096] 比較例13

実施例1に準じて、製造例2で合成した含フッ素ウレタン化合物から乳化液を得た。この乳化液5.9gに水を加えて全量100gとし、処理液とした。実施例1に準じてカーペットに撥剤を処理した。

次に撥水性試験、撥油性試験、防汚性試験を実施した。結果を表5に示す。

比較例14

実施例1に準じて、製造例2で合成した含フッ素ウレタン化合物から乳化液を得た。この乳化液4.7gおよび製造例4で調製したエマルション0.3gに、水を加えて全量100gとし、処理液とした。実施例1に準じてカーペットに撥剤を処理した。

次に撥水性試験、撥油性試験、防汚性試験を実施した。結果を表5に示す。

[0097] 比較例15

実施例1に準じて、製造例2で合成した含フッ素ウレタン化合物から乳化液を得た。この乳化液3.8gおよび製造例4で調製したエマルション0.6gに、水を加えて全量100g

とし、処理液とした。実施例1に準じてカーペットに撥剤を処理した。

次に撥水性試験、撥油性試験、防汚性試験を実施した。結果を表5に示す。

比較例16

実施例1に準じて、製造例2で合成した含フッ素ウレタン化合物から乳化液を得た。この乳化液2.9gおよび製造例4で調製したエマルジョン0.8gに、水を加えて全量100gとし、処理液とした。実施例1に準じてカーペットに撥剤を処理した。

次に撥水性試験、撥油性試験、防汚性試験を実施した。結果を表5に示す。

[0098] 比較例17

実施例4に準じて、製造例2で合成した含フッ素ウレタン化合物から乳化液を得た。この乳化液5.9gおよびステインブロック剤A 5gに、水を加えて全量が1000gになるように希釈した。このpHが1.5となるように10%スルファミン酸水溶液を加えて処理液を得た。実施例4に準じてカーペットに撥剤を処理した。

次に撥水性試験、撥油性試験、防汚性試験を実施した。結果を表6に示す。

比較例18

実施例4に準じて、製造例2で合成した含フッ素ウレタン化合物から乳化液を得た。この乳化液4.7g、製造例4で調製したエマルジョン0.3gおよびステインブロック剤A 5gに、水を加えて全量が1000gになるように希釈した。このpHが1.5となるように10%スルファミン酸水溶液を加えて処理液を得た。実施例4に準じてカーペットに撥剤を処理した。

次に撥水性試験、撥油性試験、防汚性試験を実施した。結果を表6に示す。

[0099] 比較例19

実施例4に準じて、製造例2で合成した含フッ素ウレタン化合物から乳化液を得た。この乳化液3.8g、製造例4で調製したエマルジョン0.6gおよびステインブロック剤A 5gに、及び水を加えて全量が1000gになるように希釈した。このpHが1.5となるように10%スルファミン酸水溶液を加えて処理液を得た。実施例4に準じてカーペットに撥剤を処理した。

次に撥水性試験、撥油性試験、防汚性試験を実施した。結果を表6に示す。

比較例20

実施例4に準じて、製造例2で合成した含フッ素ウレタン化合物から乳化液を得た。この乳化液2.9g、製造例4で調製したエマルジョン0.8gおよびステインブロック剤A 5gに、及び水を加えて全量が1000gになるように希釈した。このpHが1.5となるように10%スルファミン酸水溶液を加えて処理液を得た。実施例4に準じてカーペットに撥剤を処理した。

次に撥水性試験、撥油性試験、防汚性試験を実施した。結果を表6に示す。

[0100] [表3]

表3

	撥水性	撥油性	防汚性
比較例1	2	2	5
実施例1	3	3	5
実施例2	3	3	5
実施例3	3	3	4
比較例2	3	3	2
比較例3	2	1	5
比較例4	2	1	5
比較例5	2	1	4
比較例6	2	1	1

[0101] [表4]

表4

	撥水性	撥油性	防汚性
比較例7	2	2	5
実施例4	3	3	5
実施例5	3	3	5
実施例6	3	2	4
比較例8	3	3	2
比較例9	2	1	5
比較例10	2	1	5
比較例11	2	1	4
比較例12	2	1	1

[0102] [表5]

表5

	撥水性	撥油性	防汚性
比較例13	Fail	Fail	3
実施例7	3	3	3
実施例8	3	3	3
実施例9	2	2	3
比較例2	3	3	2
比較例14	2	1	3
比較例15	2	1	2
比較例16	2	1	2
比較例6	2	1	1

[0103] [表6]

表6

	撥水性	撥油性	防汚性
比較例17	1	1	3
実施例10	3	3	3
実施例11	3	3	3
実施例12	2	2	3
比較例8	3	3	2
比較例18	2	1	3
比較例19	2	1	2
比較例20	2	1	2
比較例12	2	1	1

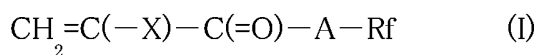
産業上の利用可能性

[0104] 本発明の処理剤組成物は、種々の基材を表面処理する表面処理剤（例えば、撥水撥油剤または防汚加工剤）として有用である。

請求の範囲

[1] (A) 含フッ素ウレタン化合物、ならびに

(B) 式:



[式中、Xは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、 CFX^1X^2 基(但し、 X^1 および X^2 は、水素原子、フッ素原子または塩素原子である。)、シアノ基、炭素数1~20の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、置換または非置換のベンジル基、置換または非置換のフェニル基、

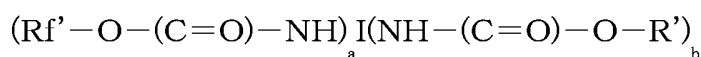
Aは、 $-\text{O}-\text{Y}^1-$ (ここで、 Y^1 は、炭素数1~10の脂肪族基、炭素数6~10の芳香族基または環状脂肪族基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^1)\text{SO}_2-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_a-$ 基(但し、 R^1 は炭素数1~4のアルキル基、aは0または1である。))または $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^{11})\text{CH}_2-$ 基(但し、 R^{11} は水素原子またはアセチル基である。))である。)、あるいは

$-\text{Y}^2-[-(\text{CH}_2)_m-\text{Z}-]_p-(\text{CH}_2)_n-$ (ここで、 Y^2 は、 $-\text{O}-$ または $-\text{NH}-$ であり;Zは、 $-\text{S}-$ または $-\text{SO}_2-$ であり;mは1~10、nは0~10、pは0または1である。)、

Rfは炭素数1~6の直鎖状または分岐状のパーフルオロアルキル基である。]

で示される含フッ素単量体から誘導された繰り返し単位を有する含フッ素重合体を含んでなる組成物。

[2] 含フッ素ウレタン化合物(A)が、式:



[式中、それぞれのRf'は、同一または異なって、少なくとも1つのフッ素原子を含む一価の有機基、

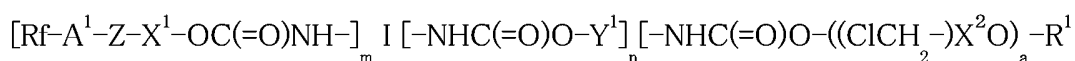
Iは、(a+b)個のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物から全てのイソシアネート基を除去した(a+b)価の有機基、

それぞれのR'は、同一または異なって、フッ素原子を含まない一価の有機基、

aは1~15の整数、bは0~14の整数、aとbの合計は1~15の整数である。]

で示されるものである請求項1に記載の組成物。

[3] 含フッ素ウレタン化合物(A)が、式:





(1)

[式中、Iはポリイソシアナート化合物からイソシアナート基を除いた基であり、

Rfは炭素数1～6のパーフルオロアルキル基であり、

A¹は、直接結合または炭素数1～21の2価の有機基であり、

Zは、直接結合、—S—または—SO₂—であり、

X¹は、直接結合、あるいは少なくとも1つの水酸基を有していてもよい2価の炭素数1～5の直鎖状または分岐状の脂肪族基であり、

X²は3価の炭素数2～5の直鎖状または分岐状の脂肪族基であり、

Y¹は水酸基を有していてもよい1価の有機基であり、

R¹は水素原子または炭素数1～10のアルキル基であり、

aは1～20の数であり、

mは1～15の数であり、

nおよびkは0～14の数であり、

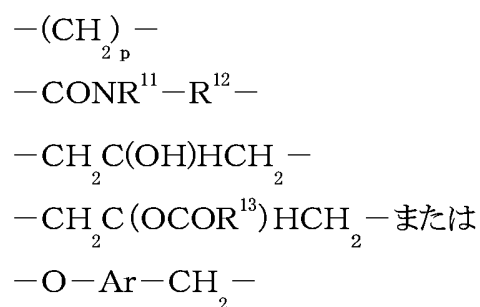
mとnとkの合計は2～15の数である。]

で示されるものである請求項1に記載の組成物。

[4] 含フッ素ウレタン化合物(A)において、I基を構成するポリイソシアナート化合物が、脂肪族系ポリイソシアナート、芳香族系ポリイソシアナート、これらポリイソシアナートの誘導体である請求項1に記載の組成物。

[5] 含フッ素ウレタン化合物(A)において、I基を構成するポリイソシアナート化合物が、ジイソシアナート、ポリメリックジフェニルメタンジイソシアナート、変性イソシアナートである請求項1に記載の組成物。

[6] 含フッ素ウレタン化合物(A)において、A¹基が、式：



[式中、 R^{11} は水素または炭素数1～10のアルキル基であり、

R^{12} は炭素数1～10のアルキレン基であり、

R^{13} は水素またはメチル基であり、

Arは置換基を有することもあるアリーレン基(炭素数例えば6～20)であり、

pは1～10の整数である。]

である請求項3に記載の組成物。

[7] 含フッ素ウレタン化合物(A)において、 X^1 基が、

(i) $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{CH}_2-$ および $-\text{C}(\text{H}_3)\text{H}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$ からなる群から選択されたアルキレン基、あるいは

(ii) $-\text{C}(\text{OH})\text{H}-$ 、 $-\text{C}(\text{OH})\text{HCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{H}-$ 、 $-\text{C}(\text{OH})\text{HC}(\text{OH})\text{H}-$ 、 $-\text{C}(\text{OH})\text{HCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{HCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{H}-$ 、 $-\text{C}(\text{OH})\text{HC}(\text{OH})\text{HCH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{OH})\text{HCH}_2\text{C}(\text{OH})\text{H}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{HC}(\text{OH})\text{H}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2-$ および $-\text{C}(\text{OH})\text{HC}(\text{OH})\text{HC}(\text{OH})\text{H}-$ からなる群から選択された水酸基を有するアルキレン基である請求項3に記載の組成物。

[8] 含フッ素ウレタン化合物(A)が、式:



[式中、Iはポリイソシアナート化合物からイソシアナート基を除いた基であり、

Rfは炭素数1～6のパーフルオロアルキル基であり、

A^1 は、直接結合または炭素数1～21の2価の有機基であり、

Zは、直接結合、 $-\text{S}-$ または $-\text{SO}_2-$ であり、

X^1 は、直接結合、あるいは少なくとも1つの水酸基を有していてもよい2価の炭素数1～5の直鎖状または分岐状の脂肪族基であり、

Y^1 は水酸基を有していてもよい1価の有機基であり、

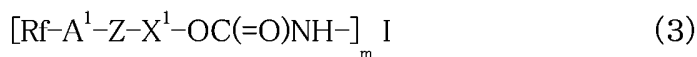
mは1～15の数であり、

nは0～14の数であり、

mとnの合計は2～15の数である。]

で示される請求項1に記載の組成物。

- [9] 含フッ素ウレタン化合物(A)が、式:



[式中、Iはポリイソシアナート化合物からイソシアナート基を除いた基であり、

Rfは炭素数1～6のパーフルオロアルキル基であり、

A¹は、直接結合または炭素数1～21の2価の有機基であり、

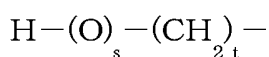
Zは、直接結合、—S—または—SO₂—であり、

X¹は、直接結合、あるいは少なくとも1つの水酸基を有していてもよい2価の炭素数1～5の直鎖状または分岐状の脂肪族基であり、

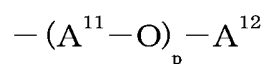
mは2～15の数である。]

で示される請求項1に記載の組成物。

- [10] 含フッ素ウレタン化合物(A)において、Y¹が式:



[ただし、sは0または1、tは1～5の数である。]、あるいは

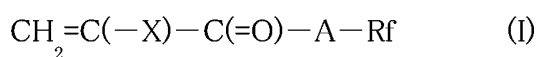


[ただし、A¹¹は炭素数2～5のアルキル基、A¹²は水素原子または炭素数1～5のアルキル基、pは0～20である。]

で示される化合物である請求項3に記載の組成物。

- [11] 含フッ素重合体(B)が、

(B-1)式:



[式中、Xは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、CFX¹X²基(但し、X¹およびX²は、水素原子、フッ素原子または塩素原子である。)、シアノ基、炭素数1～20の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、置換または非置換のベンジル基、置換または非置換のフェニル基、

Aは、—O—Y¹—(ここで、Y¹は、炭素数1～10の脂肪族基、炭素数6～10の芳香族基または環状脂肪族基、—CH₂CH₂N(R¹)SO₂—(CH₂CH₂)_a—基(但し、R¹は水

素または炭素数1～4のアルキル基、aは0または1である。)または $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^{11})$
 CH_2- 基(但し、 R^{11} は水素原子またはアセチル基である。)である。)、あるいは
 $-\text{Y}^2-[-(\text{CH}_2)_m-\text{Z}-]_p-(\text{CH}_2)_n-$ (ここで、 Y^2 は、 $-\text{O}-$ または $-\text{NH}-$ であり;Z
 は、 $-\text{S}-$ または $-\text{SO}_2-$ であり;mは1～10、nは0～10、pは0または1である。)、
 Rf は炭素数1～6の直鎖状または分岐状のパーフルオロアルキル基である。]

で示される含フッ素単量体から誘導された繰返し単位、

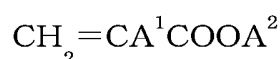
(B-2)フッ素原子を含まない単量体から誘導された繰返単位、および

(B-3)必要により存在する、架橋性単量体から誘導された繰返単位

を有して成る請求項1に記載の組成物。

[12] 繰返単位(B-1)において、 Rf 基の炭素数が1～4である請求項11に記載の組成物。

[13] 繰返単位(B-2)を形成するフッ素原子を含まない単量体が、一般式:



[式中、 A^1 は水素原子またはメチル基、 A^2 は、酸素原子を有していても良い炭素数1～30の炭化水素基である。]

で表わされる非フッ素アクリレートである請求項11に記載の組成物。

[14] 繰返単位(B-2)における A^2 基が、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n=1\sim30$)で示されるアルキル基、あるいは $-(\text{A}^{11}-\text{O})_p-\text{A}^{12}$ (ただし、 A^{11} は炭素数2～5のアルキル基、 A^{12} は水素原子または炭素数1～5のアルキル基、pは1～20である。)で示されるアルコキシド基である請求項13に記載の組成物。

[15] 繰返単位(B-3)を形成する架橋性単量体が、少なくとも2つの反応性基および／または炭素-炭素二重結合を有し、フッ素を含有しない単量体である請求項11に記載の組成物。

[16] 含フッ素重合体(B)において、含フッ素単量体100重量部に対して、フッ素原子を含まない単量体の量が0.1～50重量部であり、架橋性単量体の量が20重量部以下である請求項11に記載の組成物。

[17] 含フッ素ウレタン(A)と含フッ素重合体(B)との重量比が5:95～95:5である請求項1に記載の組成物。

- [18] 含フッ素ウレタン(A)または含フッ素重合体(B)の少なくとも一方が、オキシアルキレン基(アルキレン基の炭素数2~5、特に2または3)を有する請求項1に記載の組成物。
- [19] (C)含ケイ素化合物をも含有する請求項1に記載の組成物。
- [20] 含ケイ素化合物(C)がシリコーンオイル、変性シリコーンおよびシリコーン樹脂からなる群から選択された少なくとも1種である請求項18に記載の組成物。
- [21] 溶液、エマルジョンまたはエアゾールの形態である請求項1に記載の組成物。
- [22] 乳化剤および水をさらに含んでなる請求項1に記載の組成物。
- [23] 表面処理剤である請求項1に記載の組成物。
- [24] 撥水撥油剤または防汚加工剤である請求項1に記載の組成物。
- [25] 請求項1に記載の組成物で被処理物を表面処理する方法。
- [26] 被処理物が、繊維製品、石材、フィルター(例えば、静電フィルター)、防塵マスク、燃料電池、ガラス、紙、木、皮革、毛皮、石綿、レンガ、セメント、金属および酸化物、窯業製品、プラスチック、塗面またはプラスターである請求項25に記載の方法。
- [27] 繊維製品を、
 (1)請求項1に記載の組成物を含むpH7以下の処理液を調製する工程、
 (2)繊維製品に処理液を適用する工程、
 (3)繊維製品をスチーム処理する工程、および
 (4)繊維製品を水洗して脱水する工程
を有してなる処理に付す請求項25に記載の方法。
- [28] 請求項1に記載の組成物で処理された繊維製品。
- [29] 請求項1に記載の組成物で処理されたカーペット。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/019786

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L33/16(2006.01), **C08F20/24**(2006.01), **C08K5/16**(2006.01), **C09K3/00**
(2006.01), **C09K3/18**(2006.01), **D06M15/277**(2006.01), **D06M15/576**(2006.01),
C09D133/16(2006.01), **C09D175/04**(2006.01)

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)

C08L33/00-33/16, C08L75/04-75/16, C08F20/24, C08K5/16, C09K3/00,
C09K3/18, D06M15/277, D06M15/576, C09D133/16, C09D175/04

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

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

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-329038 A (Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.), 27 November, 2001 (27.11.01), Claims; Par. Nos. [0009], [0010] to [0048] (Family: none)	1-29
Y	JP 2002-363244 A (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), 18 December, 2002 (18.12.02), Claims; Par. Nos. [0006], [0018] to [0040] (Family: none)	1-29
Y	JP 5-262847 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 12 October, 1993 (12.10.93), Claims; Par. Nos. [0007] to [0025] (Family: none)	1-29

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

"E" earlier application or patent 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 January, 2006 (13.01.06)

Date of mailing of the international search report
24 January, 2006 (24.01.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/019786

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-283654 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 29 October, 1996 (29.10.96), Claims; Par. Nos. [0008] to [0048] (Family: none)	1-29
Y	JP 8-120034 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 14 May, 1996 (14.05.96), Claims; Par. Nos. [0008] to [0045] (Family: none)	1-29
Y	JP 63-146976 A (Daikin Industries, Ltd.), 18 May, 1988 (18.05.88), Claims; page 2, upper right column, line 12 to page 3, lower left column, line 6, lower left column, line 7 to page 7, upper left column, line 9; page 9, lower left column, line 8 to 10 & EP 271054 A & US 4962156 A	1-29
Y	JP 63-99285 A (Daikin Industries, Ltd.), 30 April, 1988 (30.04.88), Claims; page 2, upper left column, line 6 to page 6, lower left column, line 15 & EP 247489 A & JP 63-090588 A & CN 8704448 A & US 5021527 A & US 5021501 A	1-29
Y	WO 1996/030584 A1 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING CO.), 03 October, 1996 (03.10.96), Claims & AU 9522018 A & JP 10-501591 A & US 5725789 A & KR 97703465 A & MX 9605989 A1 & CN 1149897 A	1-29
Y	JP 4-289275 A (Pfersee Chemie GmbH.), 14 October, 1992 (14.10.92), Claims & EP 491248 A2 & DE 4040641 A & US 5324763 A	1-29

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L33/16(2006.01), C08F20/24(2006.01), C08K5/16(2006.01), C09K3/00(2006.01), C09K3/18(2006.01), D06M15/277(2006.01), D06M15/576(2006.01), C09D133/16(2006.01), C09D175/04(2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L33/00-33/16, C08L75/04-75/16, C08F20/24, C08K5/16, C09K3/00, C09K3/18, D06M15/277, D06M15/576, C09D133/16, C09D175/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA(STN), REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-329038 A (大日精化工業株式会社)2001.11.27, 特許請求の範囲, 段落[0009], [0010]-[0048] (ファミリーなし)	1-29
Y	JP 2002-363244 A (東洋ゴム工業株式会社)2002.12.18, 特許請求の範囲, 段落[0006], [0018]-[0040] (ファミリーなし)	1-29
Y	JP 5-262847 A (大日本インキ化学工業株式会社)1993.10.12, 特許請求の範囲, 段落[0007]-[0025] (ファミリーなし)	1-29

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13.01.2006

国際調査報告の発送日

24.01.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐々木 秀次

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

8930

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 8-283654 A (大日本インキ化学工業株式会社)1996. 10. 29, 特許請求の範囲, 段落[0008]ー[0048] (ファミリーなし)	1-29
Y	JP 8-120034 A (大日本インキ化学工業株式会社)1996. 05. 14, 特許請求の範囲, 段落[0008]ー[0045] (ファミリーなし)	1-29
Y	JP 63-146976 A (ダイキン工業株式会社)1988. 05. 18, 特許請求の範囲, 2 頁右上欄 12 行ー3 頁左下欄 6 行, 3 頁左下欄 7 行ー7 頁左上欄 9 行, 9 頁左下欄 8ー10 行 & EP 271054 A & US 4962156 A	1-29
Y	JP 63-99285 A (ダイキン工業株式会社)1988. 04. 30, 特許請求の範囲, 2 頁左上欄 6 行ー6 頁左下欄 15 行 & EP 247489 A & JP 63-090588 A & CN 8704448 A & US 5021527 A & US 5021501 A	1-29
Y	WO 1996/030584 A1 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 1996. 10. 03, 特許請求の範囲 & AU 9522018 A & JP 10-501591 A & US 5725789 A & KR 97703465 A & MX 9605989 A1 & CN 1149897 A	1-29
Y	JP 4-289275 A (フルエルゼー・ヒエミー・ゲゼルシャフト・ミト・ベシユレンクテル・ハフツング) 1992. 10. 14, 特許請求の範囲 & EP 491248 A2 & DE 4040641 A & US 5324763 A	1-29