

(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2005-527716**(P2005-527716A)**(43) 公表日 **平成17年9月15日(2005.9.15)**(51) Int.Cl.⁷**D06M 15/53****D06M 13/322****D06M 13/395**// **D06M 15/576**

F I

D O 6 M 15/53

D O 6 M 13/322

D O 6 M 13/395

D O 6 M 15/576

テーマコード (参考)

4 L O 3 3

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 42 頁)

(21) 出願番号 特願2004-507595 (P2004-507595)
 (86) (22) 出願日 平成15年5月23日 (2003. 5. 23)
 (85) 翻訳文提出日 平成17年1月24日 (2005. 1. 24)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2003/016343
 (87) 国際公開番号 W02003/100159
 (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, 085
 (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 100098486
 弁理士 加藤 憲一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 繊維質基材を処理するためのパーフルオロポリエーテルおよびエキステンダーを含むフルオロケミカル組成物

(57) 【要約】

繊維質基材の外観および/または感触に実質的に悪影響を及ぼさずに前記繊維質基材を撥油性および/または撥水性にするためのフルオロケミカル組成物であって、フッ素化ポリエーテル化合物とエキステンダーとを含むフルオロケミカル組成物。フッ素化ポリエーテル化合物は1個以上の過フッ素化ポリエーテル基を含み、エキステンダーは1個以上のブロックイソシアネート基を含む非フッ素化有機化合物および/またはカルボジイミド化合物を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

繊維質基材の外観および／または感触に実質的に悪影響を及ぼさずに前記繊維質基材を撥油性および／または撥水性にするために適するフルオロケミカル組成物であって、1個以上の過フッ素化ポリエーテル基を含むフッ素化ポリエーテル化合物と1個以上のブロックイソシアネート基を含む非フッ素化有機化合物および／またはカルボジイミド化合物を含むエキстенダーとを含むフルオロケミカル組成物。

【請求項 2】

前記1個以上の過フッ素化ポリエーテル基は少なくとも750 g / モルの分子量を有する、請求項1に記載のフルオロケミカル組成物。

10

【請求項 3】

前記組成物は、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／または過フッ素化ポリエーテル基の過フッ素化末端基以外の6個を上回る炭素原子のパーフルオロ脂肪族基を含まず、または前記組成物は、過フッ素化ポリエーテル部分の末端基以外のパーフルオロ脂肪族基の全重量を基準にして10重量%以下の量で6個を上回る炭素原子の前記パーフルオロ脂肪族基を含み、および／または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にして10重量%以下の量で750 g / モル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含む、請求項2に記載のフルオロケミカル組成物。

【請求項 4】

20

前記フッ素化ポリエーテル化合物は一般式

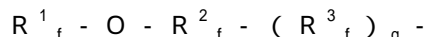


(式中、 R_f は一価過フッ素化ポリエーテル基を表し、 Q は化学結合あるいは二価有機連結基または三価有機連結基を表し、 T は1個以上のツェレウィチノフ水素原子を有する官能基を表し、 k は1または2である)

に対応する、請求項1に記載のフルオロケミカル組成物。

【請求項 5】

前記過フッ素化ポリエーテル基は次式



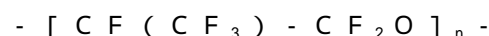
(式中、 R^1_f は過フッ素化アルキル基を表し、 R^2_f は1、2、3または4個の炭素原子を有する過フッ素化アルキレンオキシ基または前記過フッ素化アルキレンオキシ基の混合基からなる過フッ素化ポリアルキレンオキシ基を表し、 R^3_f は過フッ素化アルキレン基を表し、 q は0または1である)

30

に対応する、請求項1に記載のフルオロケミカル組成物。

【請求項 6】

R^2_f は次式



(式中、 n は3～25の整数である)

に対応する、請求項4に記載のフルオロケミカル組成物。

【請求項 7】

40

前記フッ素化ポリエーテル化合物は、(i)請求項4に記載の1種以上の過フッ素化ポリエーテル化合物、(ii)2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またはポリイソシアネート化合物の混合物、および(iii)任意にイソシアネート基と反応できる1種以上の共反応物、の反応生成物を含む、請求項1に記載のフルオロケミカル組成物。

【請求項 8】

前記共反応物はイソシアネートブロッキング剤を含む、請求項6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ブロッキング剤は、アリアルアルコール、ラクタム、オキシム、亜

50

硫酸水素塩およびトリアゾールからなる群から選択される、請求項 8 に記載のフルオロケミカル組成物。

【請求項 10】

前記共反応物は 1 個以上のツェレウィチノフ水素原子を有する非フッ素化有機化合物を含む、請求項 7 に記載のフルオロケミカル組成物。

【請求項 11】

前記非フッ素化化合物は、一官能性アルコール、一官能性アミン、ポリオールおよびポリアミンから選択される、請求項 7 に記載のフルオロケミカル組成物。

【請求項 12】

前記フッ素化ポリエーテル化合物は、エチレン系不飽和基および過フッ素化ポリエーテル基を有する 1 種以上のフッ素化モノマーのフルオロポリマーを含む、請求項 1 に記載のフルオロケミカル組成物。

10

【請求項 13】

前記フルオロポリマーは、前記 1 種以上のフッ素化モノマーと 1 種以上の非フッ素化モノマーのコポリマーである、請求項 12 に記載のフルオロケミカル組成物。

【請求項 14】

1 個以上のブロックイソシアネート基を含む前記非フッ素化有機化合物は、2 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、イソシアネートブロッキング剤および任意に 1 種以上の共反応物を反応させることにより得られる有機化合物である、請求項 1 に記載のフルオロケミカル組成物。

20

【請求項 15】

前記イソシアネートブロッキング剤は、アリールアルコール、ラクタム、オキシム、亜硫酸水素塩およびトリアゾールからなる群から選択される、請求項 14 に記載のフルオロケミカル組成物。

【請求項 16】

前記任意の 1 種以上の共反応物は、前記ブロッキング剤以外である 1 個以上のイソシアネート反応性基を有する非フッ素化有機化合物を含む、請求項 14 に記載のフルオロケミカル組成物。

【請求項 17】

前記共反応物は、前記ブロッキング剤以外の一官能性非フッ素化有機化合物を含む、請求項 14 に記載のフルオロケミカル組成物。

30

【請求項 18】

前記共反応物は、前記ブロッキング剤以外であるポリオキシアルキレン基を有する非フッ素化有機化合物を含む、請求項 14 に記載のフルオロケミカル組成物。

【請求項 19】

前記エキステンダーの全量対前記フッ素化ポリエーテル化合物全量の重量比は 5 : 95 ~ 95 : 5 の間である、請求項 1 に記載のフルオロケミカル組成物。

【請求項 20】

前記フッ素化ポリエーテル化合物は溶媒に分散または溶解される、請求項 1 に記載のフルオロケミカル組成物。

40

【請求項 21】

前記フッ素化ポリエーテル化合物は水に分散され、前記フルオロケミカル組成物は界面活性剤を含む、請求項 1 に記載のフルオロケミカル組成物。

【請求項 22】

請求項 1 ~ 21 のいずれか 1 項に記載のフルオロケミカル組成物を前記繊維質基材に被着させる工程を含む、繊維質基材を処理する方法。

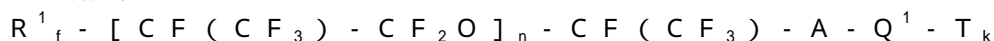
【請求項 23】

繊維質基材に撥油性および/または撥水性の特性を付与する請求項 1 ~ 21 のいずれか 1 項に記載のフルオロケミカル組成物の使用。

【請求項 24】

50

一般式



(式中、 R^1_f 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 基であり、 Q^1 は有機三価連結基であり、 k は2であり、 T はイソシアネート反応性基を表し、各 T は同じかまたは異なってもよい)

に対応する化合物。

【請求項25】

n は3～15の整数である、請求項24に記載の化合物。

【請求項26】

請求項24および25のいずれか1項に記載の化合物を含むフッ素化ポリエーテル化合物の混合物であって、750g/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を有するフッ素化ポリエーテル化合物を含まないか、またはフッ素化ポリエーテル化合物の全重量を基準にして10重量%以下の量で750g/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を有する前記フッ素化ポリエーテル化合物を含む混合物。

10

【請求項27】

(i)請求項24または25に記載の化合物または前記化合物の混合物と、(ii)2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または前記ポリイソシアネート化合物の混合物および(iii)任意に1種以上の共反応物とを反応させることにより得ることができるフッ素化ポリエーテル化合物。

【請求項28】

前記化合物の前記混合物は請求項26に記載の混合物である、請求項27に記載のフッ素化ポリエーテル化合物。

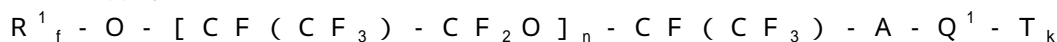
20

【請求項29】

前記共反応物は、イソシアネートブロッキング剤および/またはイソシアネートブロッキング剤以外の非フッ素化有機化合物を含む、請求項27に記載のフッ素化ポリエーテル化合物。

【請求項30】

a. 次式



(式中、 R^1_f 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 基であり、 Q^1 は化学結合あるいは有機二価連結基または有機三価連結基であり、 T はイソシアネートと反応できる官能基を表し、 k は1または2である)

30

のフッ素化ポリエーテル、

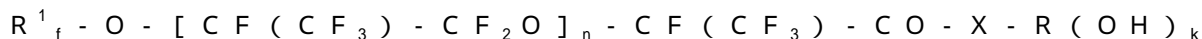
b. ポリイソシアネート化合物またはポリイソシアネート化合物の混合物および

c. 任意にイソシアネート基と反応できる1種以上の共反応物

を含む反応物の組み合わせを反応させることにより得ることができるフッ素化ポリエーテル化合物。

【請求項31】

前記フッ素化ポリエーテルは次式



(式中、 R^1_f は過フッ素化アルキル基を表し、 n は3～25の整数であり、 X はOまたはNを表し、 R は炭素原子数1～8のアルキレン基を表し、 k は1または2である)

40

に対応する、請求項30に記載のフッ素化ポリエーテル化合物。

【請求項32】

次式



(式中、 PFE は過フッ素化ポリエーテル基を表し、 W は二価非フッ素化有機連結基または多価非フッ素化有機連結基を表し、 PFA は炭素原子数3～18の過フッ素化脂肪族基を表し、 u および w はそれぞれ少なくとも1である)に対応するフッ素化ポリエーテル化合物。

50

【請求項 3 3】

前記過フッ素化脂肪族基 P F A は 3 ~ 6 個の炭素原子を有する、請求項 3 2 に記載のフッ素化ポリエーテル化合物。

【請求項 3 4】

W はポリマー主鎖または 1 個以上のウレタン連結を含む、請求項 3 2 に記載のフッ素化ポリエーテル化合物。

【請求項 3 5】

請求項 3 2 ~ 3 4 のいずれか 1 項に記載のフッ素化ポリエーテル化合物を含むとともに任意に 1 個以上のブロックイソシアネート基を含む非フッ素化有機化合物および / またはカルボジイミド化合物を含むエキстенダーを含むフルオロケミカル組成物。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、繊維質基材を撥油性、撥水性および / または汚れ剥離性にするためのフルオロケミカル組成物に関する。特に、本発明は、フッ素化ポリエーテル化合物およびエキстенダーを含有するフルオロケミカル組成物に関する。本発明は、フルオロケミカル組成物で繊維質基材を処理する方法に更に関連する。本発明は、繊維質基材を撥油性、撥水性および / または汚れ剥離性にするフルオロケミカル組成物の使用にも関連する。

【背景技術】

【0002】

20

基材、特に織物などの繊維質基材を撥油性および撥水性にするための組成物は従来技術で知られている。繊維質基材、特に服飾品などの織物を処理する時、織物が可能な限り多くの外観および感触を保持することが望まれる。従って、組成物は製品の外観に影響を及ぼす成分を通常含有するべきではない。すなわち、処理は人の裸眼に実質的に見えるべきではない。基材の感触も好ましくは実質的に影響を受けるべきではない。典型的には、これは、組成物の少量の固形物しか被着させることができないことを意味する。従って、撥油性および / または撥水性組成物は基材を撥液性にする際に非常に有効であるのがよい。

【0003】

市販されている撥油性および / または撥水性組成物は、典型的には、過フッ素化脂肪族基を有するフッ素化化合物に基づいている。こうした組成物は、例えば、米国特許第 5 , 2 7 6 , 1 7 5 号および欧州特許第 4 3 5 , 6 4 1 号にも記載されている。この種の組成物の商業的成功は組成物の高い有効性に帰することが可能である。過フッ素化エーテル部分に基づくフッ素化化合物も、繊維質基材を撥油性および / または撥水性にするために先行技術に記載されている。例えば、過フッ素化ポリエーテル化合物は、欧州特許第 1 0 3 8 9 1 9 号、欧州特許第 2 7 3 4 4 9 号、特開平 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、米国特許第 3 , 8 1 4 , 7 4 1 号、米国特許第 3 , 5 5 3 , 1 7 9 号および米国特許第 3 , 4 4 6 , 7 6 1 号で開示されている。残念なことには、過フッ素化ポリエーテル化合物に基づく先行技術組成物が繊維質基材を撥油性および / または撥水性にする際にパーフルオロ脂肪族系化合物と比べて非常に有効でない場合があることが見出された。

30

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従って、繊維質基材に良好から優れた撥油性および / または撥水性の特性を提供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見出すことが必要とされる。好ましくは、フルオロケミカル組成物は、処理された繊維質基材が数回の洗浄サイクル後でさえ撥液性の特性を実質的に維持できるように繊維質基材に耐久性の撥油性および / または撥水性の特性を提供することが可能である。好ましくは、フルオロケミカル組成物で処理された繊維質基材はソフトな感触を有し、好ましくは、処理された繊維質基材の感触は、未処理繊維質基材と比べて同じかまたはよりソフトのいずれかである。フルオ

50

ロケミカル組成物を低いコストで容易且つ効率的に製造できることが更に望ましい。環境に有益な特性を有する組成物を見出すことが更に望ましい。

【課題を解決するための手段】

【0005】

一つの態様によると、本発明は、繊維質基材の外観および/または感触に実質的に悪影響を及ぼさずに前記繊維質基材を撥油性および/または撥水性にするために適するフルオロケミカル組成物であって、フッ素化ポリエーテル化合物とエキステンダーと含むフルオロケミカル組成物を提供する。フッ素化ポリエーテル化合物は、1個以上の過フッ素化ポリエーテル基を含み、エキステンダーは1個以上のブロックトイソシアネート基を含む非フッ素化有機化合物および/またはカルボジイミド化合物を含む。

10

【0006】

フッ素化ポリエーテル化合物にエキステンダーを添加することにより、フッ素化ポリエーテル化合物単独より遙かに高い撥油性および/または撥水性の特性を提供できるフルオロケミカル組成物を得ることができることが見出されたことは驚くべきことである。本発明は、多くのパーフルオロ脂肪族系化合物より環境に優しい組成物を得ることができるという利点をさらに提供する。兆候(indication)は、少なくとも750g/モルの分子量を有する過フッ素化ポリエーテル部分を有する過フッ素化ポリエーテル化合物および当該化合物から生じうる過フッ素化ポリエーテル分解生成物が、生物の体からうまく排除されることを示している。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可能なフッ素化ポリエーテル部分を有するとともに少なくとも750g/モルの分子量を有するフッ素化ポリエーテル化合物が長鎖パーフルオロ脂肪族化合物と比べて生物の体からより効率的に除去されるであろうという兆候がある。

20

【0007】

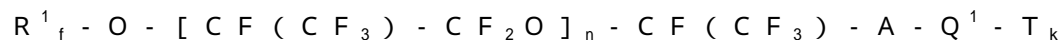
従って、本発明に関連して好ましい実施形態において、フッ素化化合物は、少なくとも750g/モルの分子量を有する1個以上の過フッ素化ポリエーテル部分、特にヘキサフルオロプロピレンオキシドから誘導可能な過フッ素化ポリエーテル部分を有する化合物である。

【0008】

更なる態様において、本発明は、

(i) 式

30



(式中、 R^1_f 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 基であり、 Q^1 は化学結合あるいは有機二価連結基または有機三価連結基であり、 T はイソシアネートと反応できる官能基を表し、 k は1または2である)

のフッ素化ポリエーテル、

(ii) 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および

(iii) 任意にイソシアネート基と反応できる1種以上の共反応物

を含む反応物の組み合わせを反応させることにより得ることができるフッ素化ポリエーテル化合物に関する。

上のフッ素化ポリエーテル化合物は本発明に関連して用いるために特に適し、新規化合物であると考えられる。

40

【0009】

本発明のなお更なる態様において、過フッ素化ポリエーテル基および炭素原子数3~18、好ましくは炭素原子数3~5または6のパーフルオロ脂肪族基を結合させている非フッ素化有機部分を含むフッ素化ポリエーテル化合物が提供される。こうした化合物は、例えば、式

$(PFE)_u - W - (PFA)_w$ によって表すことが可能である。

式中、 PFE は過フッ素化ポリエーテル基を表し、 W は二価非フッ素化有機連結基または多価非フッ素化有機連結基を表し、 PFA は炭素原子数3~18の過フッ素化脂肪族基を表し、 u および w はそれぞれ少なくとも1である。この種の化合物は、例えば、分散す

50

るか、溶解するか、または乳化する改善された能力などの有益な特性を有する。さらに、これらの化合物は、組成物中にエキステンダーが存在しなくてさえ良好な撥水性および/または撥油性の特性を典型的に有する。

【0010】

従って、なお更なる態様において、本発明は、前パラグラフで記載されたタイプのフッ素化ポリエーテル化合物に基づくとともにエキステンダーを含んでもよいが、または含まなくてもよいフルオロケミカル組成物も提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

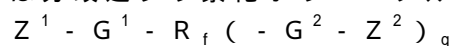
【0011】

フッ素化ポリエーテル化合物

フルオロケミカル組成物中に含まれるフッ素化ポリエーテル化合物は1個以上の過フッ素化ポリエーテル部分を含む。「過フッ素化ポリエーテル部分」とは、炭素、フッ素からなるとともに少なくとも2個のエーテル連結を含むが、しかし非フッ素化末端基を含まないフッ素化ポリエーテル化合物の部分の意味する。好ましくは、過フッ素化ポリエーテル部分の分子量は少なくとも750g/molである。過フッ素化ポリエーテル部分の分子量に関する典型的な範囲は、750g/mol~5000g/molの間、好ましくは750g/mol~2500g/molの間である。過フッ素化ポリエーテル部分は直鎖または分岐鎖であってもよい。フッ素化化合物は1個以上の過フッ素化ポリエーテル部分を含んでもよく、過フッ素化ポリエーテル部分は、同じかまたは異なる分子量を有してもよく、および/または構造が異なってもよい。組成物は、異なる構造および/または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化合物の混合物も含んでよい。好ましくは、フッ素化化合物またはフッ素化化合物の混合物の過フッ素化ポリエーテル部分の主部または全部は少なくとも750g/molの分子量を有する。フッ素化化合物またはフッ素化化合物の混合物中の過フッ素化ポリエーテル部分の好ましくは10重量%以下、より好ましくは5重量%以下、最も好ましくは1重量%以下は750g/mol未満の分子量を有する。

【0012】

フッ素化ポリエーテル化合物は、過フッ素化ポリエーテル鎖の一端または両端で任意に一個以上の酸基、エステル基、ヒドロキシ基、チオール基またはアミノ基を含む直鎖または分岐過フッ素化ポリエーテルであってもよい。こうした化合物の例には、次式

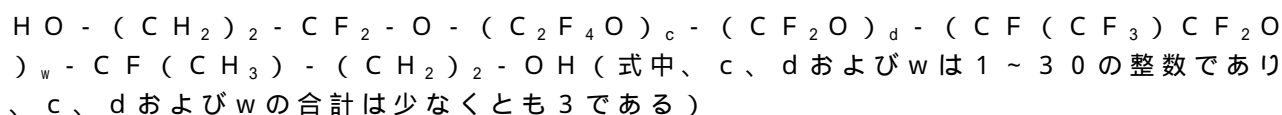
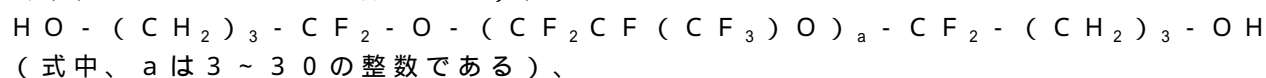


によって表される化合物が挙げられる。

式中、 Z^1 および Z^2 はそれぞれ独立して酸基、エステル基、アミド基、ヒドロキシ基、チオール基またはアミノ基から選択された官能基を表し、 G^1 および G^2 はそれぞれ独立して化学結合またはアルキレン、カルボキシアルキレンおよびカルボンアミドアルキレンを含んでもよい非フッ素化有機二価連結基を表し、 q は0または1であり、 R_f は q が1である時に二価パーフルオロポリエーテル鎖または q が0である時に一価パーフルオロポリエーテルである。

【0013】

上の式によるフッ素化ポリエーテル化合物には、例えば、欧州特許第1116759号、欧州特許第665253号、欧州特許第870778号、欧州特許第273449号および欧州特許第1038919号で開示された化合物が挙げられる。特定の例には、



が挙げられる。

【0014】

あるいは、フッ素化ポリエーテル化合物は、1個以上の官能基を有する1種以上の過フッ素化ポリエーテルと過フッ素化ポリエーテル化合物の官能基と反応できる基を有する1種以上の非フッ素化有機化合物の反応から誘導された化合物であってもよい。例えば、フッ素化化合物は、アミノ官能化過剰フッ素化ポリエーテルまたはヒドロキシ官能化過フッ素化ポリエーテル、ポリイソシアネートおよび任意にイソシアネートブロッキング剤などの1種以上の共反応物を反応させることにより得てもよい。あるいは、過フッ素化ポリエーテル化合物の官能基は、重合性基、例えばエチレン系不飽和基であってもよく、その結果、過フッ素化ポリエーテル化合物は単独重合することが可能であるか、または非フッ素化モノマーおよび/または他のフッ素化モノマーと共重合することが可能である。

【0015】

なお更に、フッ素化ポリエーテル化合物は、過フッ素化ポリエーテル部分に加えてパーフルオロ脂肪族基を含んでもよい。「パーフルオロ脂肪族基」とは、炭素およびフッ素からなるが、しかし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基を意味する。好ましくは、パーフルオロ脂肪族基は、例えば、3～5または6個の炭素原子のより低級のパーフルオロ脂肪族基、特に C_4F_9 -基である。但し、長鎖パーフルオロ脂肪族基も存在してよい。しかし、長鎖パーフルオロ脂肪族基は好ましくはない。 C_4F_9 -系の分解生成物は、長鎖パーフルオロ脂肪族基より生物から迅速に排泄することが予想される。フッ素化ポリエーテル化合物中にパーフルオロ脂肪族基、特に C_4F_9 -基を含めることにより、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度および/または分散性を改善することが可能である。

【0016】

こうした化合物には、次式



によって表すことができる化合物が挙げられる。

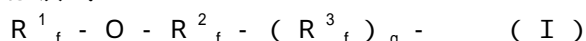
式中、PFEは過フッ素化ポリエーテル基を表し、Wは二価非フッ素化有機連結基または多価非フッ素化有機連結基を表し、PFAは炭素原子数3～18の過フッ素化脂肪族基を表し、uおよびwはそれぞれ少なくとも1である。好ましくは、上述したように、PFAは、より低級のパーフルオロ脂肪族基である。上のタイプの化合物は、1個以上のイソシアネート反応性官能基を有する1種以上の過フッ素化ポリエーテル、ポリイソシアネートまたはポリイソシアネート混合物、1個以上のイソシアネート反応性基を有するパーフルオロ脂肪族化合物および任意に水または以下に記載するような非フッ素化有機化合物などの1種以上の更なる共反応物を含む反応物の組み合わせを反応させることにより得ることが可能である。こうした反応はウレタン連結を含む有機連結基Wを典型的にもたらす。上のタイプの化合物は、過フッ素化エーテル基および重合性基を有するフッ素化ポリエーテルモノマー、パーフルオロ脂肪族基および重合性基を有するフッ素化モノマーおよび任意に以下に記載するような非フッ素化モノマーなどの更なるモノマーの共重合からも生じてよい。この場合、連結基Wは高分子主鎖を含む。

【0017】

フッ素化ポリエーテル化合物の分子量は広く異なることが可能であるが、フッ素化ポリエーテル化合物を溶解または分散させることによりフルオロケミカル組成物をフッ素化ポリエーテル化合物から容易に調製できるように一般に選択される。フッ素化ポリエーテル化合物は便利には300,000以下、好ましくは100,000以下の分子量を有する。用いられる特定のフッ素化ポリエーテル化合物に応じて、分子量は50,000以下であることが可能であり、典型的な範囲は、1500g/mol～5,000g/molまたは10,000g/molの間であってもよい。フッ素化ポリエーテル化合物が化合物の混合物からなる時、上の分子量は重量平均分子量を指すことは言うまでもないであろう。

【0018】

フルオロケミカル組成物のフッ素化化合物の過フッ素化ポリエーテル部分は、好ましくは次式



10

20

30

40

50

に対応する。

式中、 R^1_f は過フッ素化アルキル基を表し、 R^2_f 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または前記過フッ素化アルキレンオキシ基の混合基からなる過フッ素化ポリアルキレンオキシ基を表し、 R^3_f は過フッ素化アルキレン基を表し、 q は1または2である。上の式(I)の過フッ素化アルキル基 R^1_f は、1～10個の炭素原子、好ましくは1～6個の炭素原子を含んでもよい直鎖または分岐であってもよい。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^3_f は、典型的には1～6個の炭素原子を有する直鎖または分岐過フッ素化アルキレン基である。例えば、 R^3_f は $-CF_2-$ または $-CF(CF_3)-$ である。過フッ素化ポリアルキレン基 R^2_f のパーフルオロアルキレンオキシ基の例には、

10

- 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。

パーフルオロアルキレンオキシ基は、同じパーフルオロアルキレンオキシ単位または異なるパーフルオロアルキレンオキシ単位の混合単位からなってもよい。パーフルオロアルキレンオキシ基が異なるパーフルオロアルキレンオキシ単位からなる時、パーフルオロアルキレンオキシ基は、ランダム構成、交互構成で存在することが可能であるか、またはブロックとして存在することが可能である。過フッ素化ポリアルキレンオキシ基の典型的な例には、

20

- $[CF_2-CF_2-O]_r-$ 、- $[CF(CF_3)-CF_2-O]_n-$ 、- $[CF_2-CF_2-O]_i-$ 、
 $[CF_2O]_j-$ および - $[CF_2-CF_2-O]_l-$ 、 $[CF(CF_3)-CF_2-O]_m-$ が挙げられる。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(I)の対応する好ましい過フッ素化ポリエーテル基は、 $CF_3-CF_2-CF_2-O-[CF(CF_3)-CF_2O]_n-CF(CF_3)-$ である。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に等しい時に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可能である。こうした過フッ素化ポリエーテル基は、その環境に優しい特性のために好ましい。

30

【0019】

フルオロケミカル組成物中で用いるためのフッ素化合物の例には、次式(II)



に対応する化合物が挙げられる。

式中、 R_f は例えば上述したような一価過フッ素化ポリエーテル基を表し、 Q は化学結合あるいは二価非フッ素化有機連結基または三価非フッ素化有機連結基を表し、 T はツェレウィチノフ水素原子を有する官能基を表し、 k は1または2である。連結基 Q の例には、 O 、 N または S によって割り込まれてもよく、置換されたアルキレン基、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基および/またはアミドアルキレン基であってもよい芳香族基または脂肪族基を含む有機基が挙げられる。官能基 T の例には、チオ、ヒドロキシおよびアミノ基が挙げられる。

40

【0020】

式(II)による市販されている化合物には、「クリトックス(KRYTOX)」という商品名で、デュポン(DuPont)から、ならびに「フルオロリンク(FLUORLINK)」および「フォムリン(FOMBLIN)」という商品名で、オウシモン(Ausimont)から入手できるパーフルオロポリエーテル化合物が挙げられる。上の式

50

(I I) による化合物のなお更なる例は欧州特許第 8 7 0 7 7 8 号で開示されている。

【 0 0 2 1 】

特定の実施形態において、フッ素化ポリエーテルは次式 (I I a)



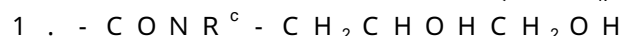
に対応する。

式中、 R^{1_f} は、例えば、炭素原子数 1 ~ 6 の直鎖または分岐過フッ素化アルキル基を有する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、例えば、上で連結基 Q について記述したような化学結合あるいは有機二価連結基または有機三価連結基であり、 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 は同じかまたは異なってもよい。特に好ましい化合物は、 R^{1_f} が $CF_3CF_2CF_2-$ を表す化合物である。特定の実施形態によると、部分 - $A - Q^1 - T_k$ は、式 - $CO - X - R^a(OH)_k$ の部分である。式中、 k は 1 または 2 であり、 X は O または NR^b であり、 R^b は水素または炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基であり、 R^a は炭素原子数 1 ~ 15 のアルキレンである。

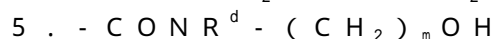
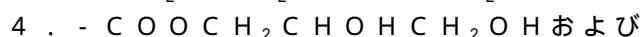
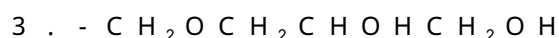
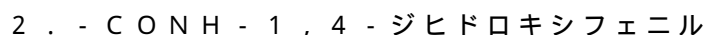
10

【 0 0 2 2 】

上の式 (I I a) の部分 - $A - Q^1 - T_k$ の代表的な例には、



(式中、 R^c は水素または例えば炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基である)



(式中、 R^d は水素またはメチル、エチル、プロピル、ブチルまたはヘキシルなどのアルキル基であり、 m は 2、3、4、6、8、10 または 11 である)

が挙げられる。

20

【 0 0 2 3 】

式 (I I a) による化合物は、例えば、パーフルオロポリエーテル弗化カルボニルをもたらず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可能である。この弗化カルボニルは、先行技術で周知されている反応によって酸、エステルまたはアルコールに転化させてもよい。弗化カルボニル、あるいは弗化カルボニルから誘導された酸、エステルまたはアルコールは、その後、既知の手順により所望のイソシアネート反応性基を導入するために更に反応させてもよい。例えば、欧州特許第 8 7 0 7 7 8 号には、所望の部分 - $A - Q^1 - T_k$ を得るために適する方法が記載されている。上で記載された基 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 - プロパノールとの反応によって得ることが可能である。上で記載された基 5 を有する化合物は、唯一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り類似の方法で得ることが可能である。例えば、2 - アミノエタノールは、 R^d が水素であり、 m が 2 である上で記載された基 5 を有する化合物をもたらずであろう。

30

【 0 0 2 4 】

フッ素化ポリエーテル化合物の混合物を使用できることは当業者に対して明らかである。例えば、こうした混合物は、式 (I I)、特に式 (I I a) の 1 種以上の化合物を含んでもよい。好ましい実施形態において、式 (I I) または (I I a) によるフッ素化ポリエーテル化合物のこうした混合物は、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を有するフッ素化ポリエーテル化合物を含まないか、または別案において、混合物は、フッ素化ポリエーテル化合物の全重量を基準にして 10 重量% 以下、好ましくは 5 重量% 以下、最も好ましくは 1 重量% 以下の量で 750 g / モル未満の分子量を有する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。

40

【 0 0 2 5 】

本発明の別の実施形態によると、フッ素化ポリエーテル化合物は、(i) 上の式 (I I) または (I I a) による 1 種以上の過フッ素化エーテル化合物、(i i) 2 個以上のイ

50

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ポリイソシアネート化合物の混合物および (i i i) 任意にイソシアネート基と反応できる 1 種以上の共反応物の反応生成物を含む。好ましくは、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化合物が用いられるか、または別案において、ポリイソシアネート化合物の混合物は、混合物が分子当たり平均で 2 個を上回るイソシアネート基を含むように用いられる。

【 0 0 2 6 】

ポリイソシアネート化合物は脂肪族または芳香族であってもよく、便利には非フッ素化合物である。一般に、ポリイソシアネート化合物の分子量は 1 5 0 0 g / モル以下である。例には、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、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式トリマーおよびイソホロンジイソシアネートの環式トリマー (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。フッ素化合物を調製するために使用できるなお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 (P A P I) などの芳香族トリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート (I P D I) などの環式ジイソシアネートが挙げられる。「デスモドル (D E S M O D U R)」 (商標) N - 1 0 0 としてバイエル (B a y e r) から入手できるものなどのビューレット含有トリイソシアネート、I P D I - 1 8 9 0 としてドイツ国ヒュルス A G (H u l s A G) から入手できるものなどのイソシアヌレート含有トリイソシアネートおよび「デスモドル (D E S M O D U R)」 (商標) T T としてバイエル (B a y e r) から入手できるものなどのアゼテジンジオン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。「デスモドル (D E S M O D U R)」 (商標) L および「デスモドル (D E S M O D U R)」 (商標) W としてバイエル (B a y e r) から入手できるものなどの他のジイソシアネートまたはトリイソシアネート、トリ - (4 - イソシアナトフェニル) - メタン (「デスモドル (D E S M O D U R)」 (商標) R としてバイエル (B a y e r) から入手できる) および D D I 1 4 1 0 (ヘンケル (H e n k e l) から入手できる) も適する。

【 0 0 2 7 】

任意の共反応物は、典型的には、水または 1 個以上のツェレウィチノフ水素原子を有する非フッ素化有機化合物を含む。例には、イソシアネート基と反応できる 1 個、2 個もしくはそれ以上の官能基を有する非フッ素化有機化合物が挙げられる。こうした官能基には、ヒドロキシ、アミノおよびチオール基が挙げられる。こうした有機化合物の例には、脂肪族一官能性アルコール、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、脂肪族一官能性アミン、オキシアルキレン基中に 2 個、3 個または 4 個の炭素原子を有するとともに少なくとも 1 個のツェレウィチノフ水素原子を有する 1 個または 2 個の基を有するポリオキシアルキレン、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、例えば、ポリテトラメチレングリコール、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。

【0028】

一官能性アルコールの例には、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。

【0029】

脂肪エステルジオールは、好ましくは、脂肪酸、好ましくは少なくとも5個の炭素原子、より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たエステル官能基を含むジオールである。脂肪エステルジオールの例には、グリセロールモノオレエート、グリセロールモノステアレート、グリセロールモノリシノレート、グリセロールモノタロー、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トリートの長鎖アルキルジエステルが挙げられる。適する脂肪エステルジオールは、「リラニット(RILANIT)」(登録商標)というブランドでヘンケル(Henkel)から市販されており、例には、「リラニット(RILANIT)」(登録商標)GMS、「リラニット(RILANIT)」(登録商標)GMROおよび「リラニット(RILANIT)」(登録商標)HEが挙げられる。

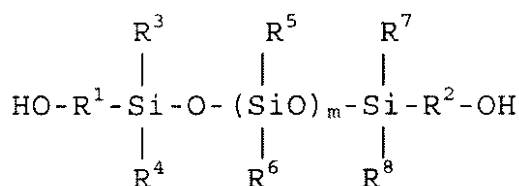
10

【0030】

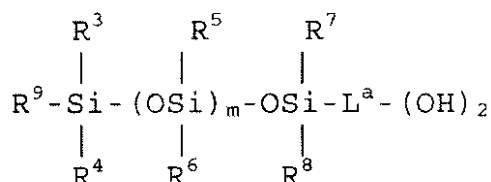
ポリシロキサンジオールには、ポリジアルキルシロキサンジオールおよびポリアルキルアリールシロキサンジオールが挙げられる。ポリシロキサンジオールの重合度は、好ましくは10~50の間、より好ましくは10~30の間である。ポリシロキサンジオールには、次の2つの式

20

【化1】



30



の内の一式に対応するポリシロキサンジオールが特に挙げられる。

40

式中、 R^1 および R^2 は独立して炭素原子数1~4のアルキレンを表し、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^9 は独立して炭素原子数1~4のアルキル基、またはアリール基を表す。 L^a は三価連結基であり、 m は10~50の値を表す。 L^a は、例えば、酸素または窒素などの1個以上のカテナリーヘテロ原子を含んでもよい直鎖または分岐アルキレンである。

【0031】

適する更なるジオールには、ポリエステルジオールが挙げられる。例には、「ユニフレックス(UNIFLEX)」(商標)というブランドでユニオン・キャンプ(Union Camp)から入手できる直鎖ポリエステルおよびダイマー酸またはダイマージオールから誘導されたポリエステルが挙げられる。ダイマー酸およびダイマージオールは周知さ

50

れており、不飽和酸またはジオールの二量化、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）の二量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ることができるポリエステルの例は、「プリプラスト（PRIPLAST）」というブランドでユニケマ（Uniqema）から入手できるポリエステルである。

【0032】

ダイマージオールには、不飽和ジオール、特に不飽和長鎖脂肪族ジオール（少なくとも5個の炭素原子）の二量化から得られたと考えられる「プリポール（PRIPOL）」（商標）というブランドでユニケマ（Uniqema）から市販されているダイマージオールが挙げられる。

10

【0033】

特に好ましい実施形態によると、有機化合物は、より容易に水に分散できるフッ素化合物を得るために1個以上の水可溶化基または水可溶化基を形成できる基を含む。適する水可溶化基には、カチオン水可溶化基、アニオン水可溶化基および双性イオン水可溶化基ならびに非イオン水可溶化基が挙げられる。イオン水可溶化基の例には、アンモニウム基、ホスホニウム基、スルホニウム基、カルボキシレート、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。水中で水可溶化基を形成できる基の例には、アミノ基、特に第三アミノ基などの水中でプロトン付加される潜在性を有する基が挙げられる。特に好ましい有機化合物は、NCO-基と反応できる1個または2個のみの官能基を有するとともに非イオン水可溶化基を更に含む有機化合物である。典型的な非イオン水可溶化基には、ポリオキシアルキレン基が挙げられる。好ましいポリオキシアルキレン基には、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、およびオキシエチレン単位とオキシプロピレン単位の両方を有するポリマーなどのそれらのコポリマーなどの1~4個の炭素原子を有する基が挙げられる。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個または2個の官能基を含む。ポリオキシアルキレン含有化合物の例には、例えば、ポリエチレングリコールのメチルエーテ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、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのランダムコポリマーまたはブロックコポリマーのヒドロキシ末端メチルエーテルまたはエチルエーテル、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールのアミノ末端メチルエーテルまたはエチルエーテル、エチレンオキシドと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）、「ジェファーマミン（Jeffamine）」（商標）ED、「ジェファーマミン（Jeffamine）」（商標）EDR-148などのジアミノ末端ポリ（アルキレンオキシド）およびポリ（オキシアルキレン）チオールが挙げられる。

20

30

【0034】

なお更に、任意の共反応物はイソシアネートブロッキング剤を含んでもよい。イソシアネートブロッキング剤は、単独で、または上述した1種以上の他の共反応物と組み合わせる用いることが可能である。イソシアネートブロッキング剤は、イソシアネートと通常室温で反応する化合物とは室温で反応性でない基であるが、高温でイソシアネート反応性化合物と反応する基をイソシアネート基と反応すると生じさせる化合物である。一般に、高温で、ブロッキング剤はブロックト（ポリ）イソシアネート化合物から放出され、よって再びイソシアネート基を発生し、その後、イソシアネート基はイソシアネート反応性基と反応することが可能である。ブロッキング剤およびブロッキング剤のメカニズムは、ドグラス・ウィックス（Douglas Wicks）およびゼノ・W・ウィックス・ジュニア（Zeno W Wicks Jr. 著「ブロックトイソシアネートIII：パートA：メカニズムおよび化学（Blocked isocyanates III：Part A, Mechanisms and chemistry）」, Progress in Organic Coatings, 36（1999）, pp. 14~172に記載されている。

40

【0035】

50

好ましいブロッキング剤には、フェノールなどのアリールアルコール、 γ -カプロラクタム、 γ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタムなどのラクタム、ホルマルドオキシム、アセタルドオキシム、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。適する更なるブロッキング剤には、亜硫酸水素塩およびトリアゾールが挙げられる。

【0036】

特定の実施形態によると、パーフルオロ脂肪族基はフッ素化ポリエーテル化合物中に含めてもよく、その結果、共反応物は1個以上のイソシアネート反応性基を有するパーフルオロ脂肪族化合物を含む。パーフルオロ脂肪族基は3～18個の炭素原子を含むが、好ましくは3～5または6個の炭素原子を有し、特に C_4F_9 -基である。好ましいフッ素化共反応物は次式



に対応する。

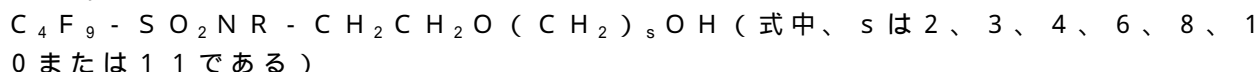
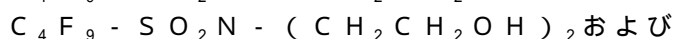
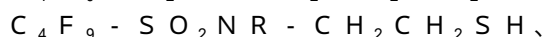
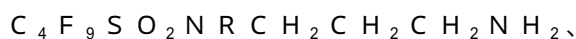
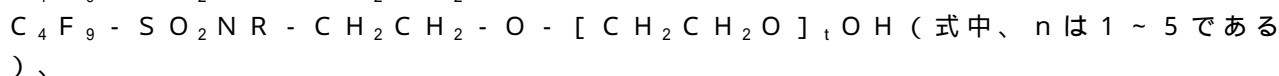
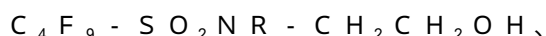
式中、 R^4 は、炭素原子数3～5または6のパーフルオロ脂肪族基を表し、Lは、例えば、アルキレン、カルボキシ、スルホンアミド、カルボンアミド、オキシ、アルキレンオキシ、チオ、アルキレンチオおよび/またはアリーレンを含む有機基などの非フッ素化有機二価連結基または非フッ素化有機多価連結基を表す。Yは、例えば、ヒドロキシ、アミノまたはチオールなどのツェレウィチノフ水素原子を有する官能基を表し、xは1～20、例えば、2～10の間の整数である。特定の実施形態によると、 R^4 は C_4F_9 であり、xは1である。

【0037】

xが2以上である式(III)による化合物は、官能化連鎖移動剤の存在下での重合性基を有するパーフルオロ脂肪族化合物の重合を通して便利に調製することが可能である。こうした重合性パーフルオロ脂肪族化合物の例は、以下の式(VII)による化合物であり、適する連鎖移動剤の例には、以下で更に記載する式(VIII)によるものが挙げられる。

【0038】

パーフルオロ脂肪族共反応物の特定の例には、



が挙げられる。

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炭素数1～4のより低級のアシルである。

【0039】

上述したフッ素化ポリエーテル化合物を調製するための縮合反応は、当業者に周知された従来の条件下で行うことが可能である。好ましくは、反応は触媒の存在下で行われる。適する触媒には、ジブチル錫ジラウレート、オクタン酸第一錫、オレイン酸第一錫、錫ジブチルジ-(2-エチルヘキサノエート)、塩化第一錫などの錫塩、および当業者に知られている他のものが挙げられる。存在する触媒の量は特定の反応に応じて異なり、従って、特定の好ましい濃度を挙げるのは実際的ではない。しかし、適する触媒濃度は、反応物の全重量を基準にして一般には約0.001重量%～約10重量%、好ましくは約0.1重量%～約5重量%である。縮合反応は、好ましくは、酢酸エチル、アセトン、メチルイソブチルケトン、トルエンおよびヒドロフルオロエーテルおよびトリフルオロトルエンの

10

20

30

40

50

ようなフッ素化溶媒などのツェレウィチノフ水素を含まない一般的有機溶媒中で乾燥条件下で行われる。適する反応温度は、用いられる特定の試薬、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。すべての状況のために適する特定の温度を挙げるのは実際的ではない一方で、一般に適する温度は、およそ室温と約 120 との間である。

【0040】

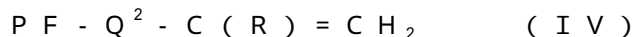
一般に、反応は、ポリイソシアネート化合物またはポリイソシアネート化合物の混合物のイソシアネート基の 1 ~ 100 % の間が上の式 (III) による過フッ素化ポリエーテル化合物と反応するように行われる。イソシアネート基の好ましくは 5 ~ 60 % の間、より好ましくは 5 ~ 50 % の間を過フッ素化ポリエーテル化合物と反応させ、残りを上述した 1 種以上の共反応物と反応させる。特に好ましいフッ素化化合物は、イソシアネート基の 10 ~ 30 % を式 (II) による過フッ素化ポリエーテル化合物と反応させ、イソシアネート基の 90 ~ 30 % の間をイソシアネートブロッキング剤と反応させ、イソシアネート基の 0 ~ 40 % の間を水、上述したフッ素化共反応物および / またはイソシアネートブロッキング剤以外の非フッ素化有機化合物と反応させることにより得られる。

10

【0041】

本発明に関連したなお更なる実施形態によると、フッ素化ポリエーテル化合物は、少なくとも 750 g / モルの分子量を好ましくは有する過フッ素化ポリエーテル基および重合性基、特にエチレン系不飽和基などのラジカル重合性基を含む 1 種以上のフッ素化ポリエーテルモノマーを重合させることにより得ることができるフッ素化ポリマーである。典型的には、フッ素化ポリエーテルモノマーは、一般式

20



に対応する。

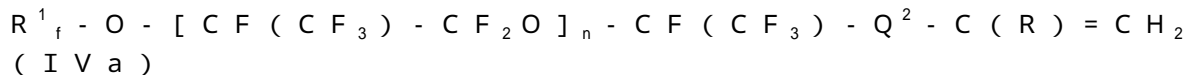
式中、PF は少なくとも 750 g / モルの分子量を好ましくは有する過フッ素化ポリエーテル基、例えば、上述したような過フッ素化ポリエーテル基を表し、R は水素またはメチルであり、Q² は、

* - CH₂ - L¹ - 、* - COO - L² - および * - CONR^a - L² - からなる群から選択された二価連結基であり、ここで、L¹ は化学結合または有機二価連結基を表し、L² は有機二価連結基を表し、R^a は水素または炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基であり、* は、連結基が式 (IV) の PH 基に結合される位置を表す。有機二価連結基 L¹ の例には、置換されてもよいオキシ基、アミド基、カルボキシ基、カルボニル基、アリアル基および置換されてもよい、および / または 1 個以上のヘテロ原子またはアミド基、カルボキシ基、ウレタン基またはカルボニル基で割り込まれてもよいアルキレン基が挙げられる。二価連結基 L² の例には、置換されてもよいアリアル基および置換されてもよい、および / または 1 個以上のヘテロ原子またはアミド基、カルボキシ基、ウレタン基またはカルボニル基で割り込まれてもよいアルキレン基が挙げられる。

30

【0042】

本発明の特定の実施形態において、フッ素化ポリエーテルモノマーは、次式



40

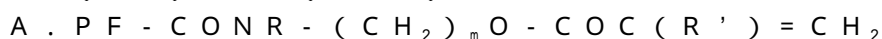
に対応する。

式中、R¹_f は過フッ素化アルキル基を表し、n は 3 ~ 25 の整数であり、R は水素または炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、Q² は

* - CH₂ - L¹ - および * - COO - L² - からなる群から選択された二価連結基であり、ここで、L¹ は化学結合または有機二価連結基を表し、L² は有機二価連結基を表し、* は、連結基が過フッ素化ポリエーテル基に結合される位置を表す。

【0043】

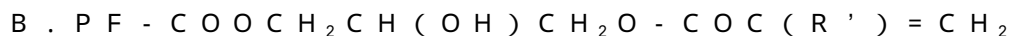
式 (IV) または (IVa) による化合物の特定の例には、



(式中、m は 2、3、4、6、8、10 または 11 であり、R は炭素数 1 ~ 6 のアルキル

50

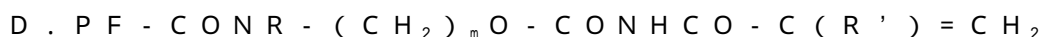
基であり、R' はHまたはメチルである)



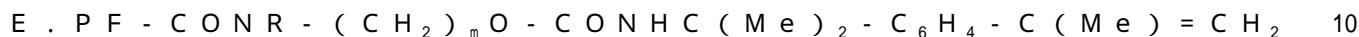
(式中、R' はHまたはメチルである)



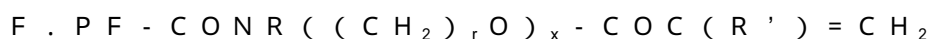
(式中、mは2、3、4、6、8、10または11であり、Rは炭素数1～6のアルキル基であり、R' はHまたはメチルである)



(式中、mは2、3、4、6、8、10または11であり、Rは炭素数1～6のアルキル基であり、R' はHまたはメチルである)



(式中、mは2、3、4、6、8、10または11であり、Rは炭素数1～6のアルキル基である)



(式中、rは2、3または4であり、xは1～10であり、Rは炭素数1～6のアルキル基であり、R' はHまたはメチルである)

が挙げられる。

【0044】

上で例示した化合物において、PFは、上で定義されたような意味を有し、好ましくは、 $CF_3CF_2CF_2O - (CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3) -$ であり、nは3～25である。

【0045】

上の式(IV)および(IVa)のフッ素化ポリエーテル化合物は、例えば、酸、エステルまたは酸ハロゲン化物末端過フッ素化ポリエーテルから出発し、適切な反応物と反応させてエチレン系不飽和基および連結基 Q^2 を導入して容易に得ることが可能である。これらの反応は当業者に周知されており、エチレン系不飽和基および連結基 Q^2 を導入するために適する反応および反応物の例は、例えば欧州特許第870778号において見ることができる。例えば、以下の表は、酸またはエステル末端過フッ素化ポリエーテルと指示した反応物との反応から得ることができる幾つかの $-Q^2 - C(R) = CH_2$ 末端基を記載している。

【0046】

【表1】

	反応物
$-CONHCH_2CH=CH_2$	$H_2NCH_2CH=CH_2$
$-CONH-C_6H_4-CH_2CH=CH_2$	$H_2N-C_6H_4-CH_2CH=CH_2$
$-COOCH_2CH=CH_2$	$CH_2=CH-CH_2-OH$
$-CH_2OCH_2CH=CH_2$	1) $LiAlH_4$ による CH_2OH への還元
	2) $CH_2=CHCH_2Br$
$-CH_2OOC-C(CH_3)=CH_2$	1) $LiAlH_4$ による CH_2OH への還元
	2) 塩化メタクリロイル
$-CH_2OOCNH-CH_2CH_2-OOC-CH=CH_2$	1) $LiAlH_4$ による CH_2OH への還元
	2) $OCN-CH_2CH_2-OOC-CH=CH_2$

【0047】

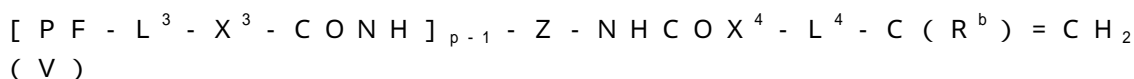
なお更に適するフッ素化ポリエーテルモノマーには、一般式(V)

20

30

40

50



に対応するモノマーが挙げられる。

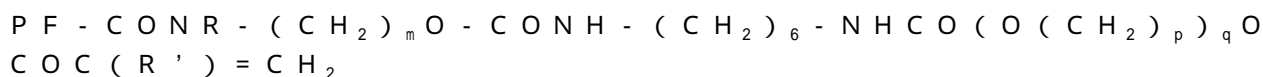
式中、PFは少なくとも750g/モルの分子量を好ましくは有する過フッ素化ポリエーテル基、例えば、上述したような過フッ素化ポリエーテル基を表し、 L^3 および L^4 はそれぞれ独立して非フッ素化有機二価連結基を表し、 X^3 および X^4 は独立してOまたは NR^a を表し、ここで、 R^a は水素または炭素原子数1~4のアルキル基であり、Zは原子価pを有するポリイソシアネートの残基を表し、pは少なくとも2であり、 R^b は水素またはメチルを表す。非フッ素化二価連結基 L^3 の例には、アルキレン、アリーレン、カルボキシアルキレン、カルボンアミドアルキレンおよびオキシアルキレンが挙げられる。連結基 L^4 の例には、アルキレン、アリーレン、アルキレンオキシカルボニル、アルキレンオキシ、アルキレンアミドが挙げられる。好ましい連結基 L^3 はカルボキシアルキレンであり、好ましい連結基 L^4 はアルキレンオキシカルボニルである。 L^3 および/または L^4 はウレタン連結またはウリレン連結を含んでもよい。

【0048】

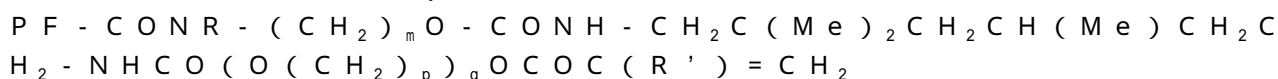
式(V)によるフッ素化ポリエーテルモノマーは、ジイソシアネートまたはトリイソシアネート、例えば、上述したイソシアネート化合物を、それぞれ等モル量または二倍モル量の式IIの過フッ素化ポリエーテルアルコール、チオールまたはアミンと最初に縮合させることにより得ることが可能である。この反応は、ヒドロキノンモノアルキルエーテルまたはフェノチアジンなどの少量(50~200ppm)のラジカル禁止剤を更に含有する、酢酸エチルまたはイソブチルメチルケトンなどのツェレウィチノフ水素のない無水有機溶媒中のポリイソシアネートの溶液に過フッ素化ポリエーテルアルコール、チオールまたはアミンをゆっくり添加することにより典型的には50~80の間の温度で行われる。反応を促進するために、任意に、少量の錫または適する他のウレタン触媒を添加することが可能である。この第1の工程の完了後、等モル量の一官能性重合性化合物が添加され、すべての残留イソシアネート基が消失するまで反応される。第2の工程の完了のために、時によって追加触媒および若干過剰の重合性化合物を必要とする場合がある。好ましい重合性化合物には、ヒドロキシ、カルボキシル、アミノまたはチオール基で官能化されたアクリレート、メタクリレート、アクリルアミドまたはメタクリルアミドが挙げられる。縮合反応は、ジオールまたはジアミンなどの連鎖延長剤を更に含んでもよい。連鎖延長剤の例には、アルカンジオールおよびアルカンジアミンが挙げられる。

【0049】

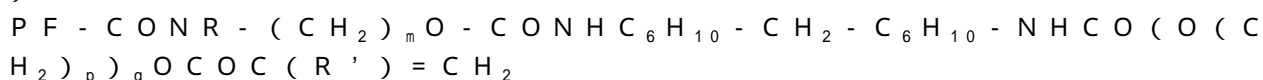
式(V)によるフッ素化ポリエーテルモノマーの例には、



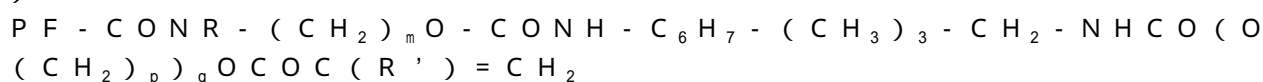
(式中、mは2、3、4、6、8、10または11であり、pは2、3または4であり、qは1~20であり、Rは、メチル、エチル、プロピル、ブチルまたはヘキシルであり、 R' はHまたはメチルである)



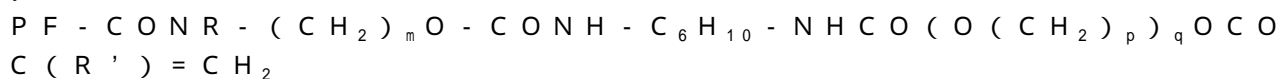
(式中、mは2、3、4、6、8、10または11であり、pは2、3または4であり、qは1~20であり、Rは炭素数1~6のアルキル基であり、 R' はHまたはMeである)



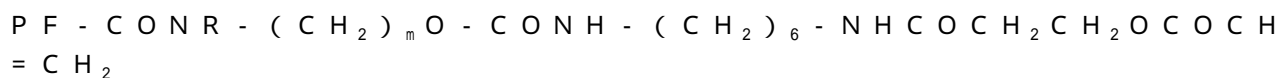
(式中、mは2、3、4、6、8、10または11であり、pは2、3または4であり、qは1~20であり、Rは炭素数1~6のアルキル基であり、 R' はHまたはMeである)



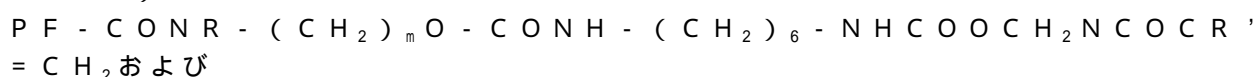
(式中、mは2、3、4、6、8、10または11であり、pは2、3または4であり、qは1～20であり、Rは炭素数1～6のアルキル基であり、R'はHまたはMeである)



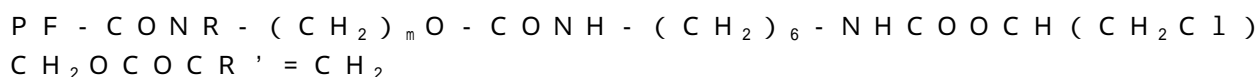
(式中、mは2、3、4、6、8、10または11であり、pは2、3または4であり、qは1～20であり、Rは炭素数1～6のアルキル基であり、R'はHまたはMeである)



(式中、mは2、3、4、6、8、10または11であり、Rは炭素数1～6のアルキル基である)



(式中、mは2、3、4、6、8、10または11であり、Rは炭素数1～6のアルキル基であり、R'はHまたはMeである)



(式中、mは2、3、4、6、8、10または11であり、Rは炭素数1～6のアルキル基であり、R'はHまたはMeである)

が挙げられる。

上で記載された例において、PFは上で定義されたような意味を有し、好ましくは $CF_3CF_2CF_2O - (CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3) -$ であり、Meはメチルを表す。

【0050】

一実施形態において、フッ素化モノマーは、過フッ素化ポリエーテル基を有するフッ素化ポリマーを得るために非フッ素化モノマーと共重合される。非フッ素化モノマーには、例えば、次式



によって表すことができるモノマーなどの炭化水素基含有モノマーが挙げられる。

式中、 R_h は炭素原子数4～30の脂肪族基を表し、 L^b は有機二価連結基を表し、Zはエチレン系不飽和基を表す。炭化水素基は、好ましくは、直鎖、分岐または環式のアルキル基、アラルキル基、アルキルアリアル基およびアリアル基からなる群から選択される。更なる非フッ素化モノマーには、式(VI)中の炭化水素基がオキシアルキレン基、またはヒドロキシ基などの置換基および/またはキュアサイトを含むモノマーが挙げられる。キュアサイトという用語は、処理されるべき基材との反応に参加することができる官能基を含む。キュアサイトの例には、カルボン酸基などの酸基、ヒドロキシ基、アミノ基およびイソシアネート基またはブロックイソシアネート基が挙げられる。好ましいキュアサイトは、ブロックイソシアネート基またはイソシアネート基である。

【0051】

非フッ素化コモノマーの例には、 α,β -エチレン系不飽和カルボン酸の炭化水素エステルが挙げられる。例には、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロデシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、トリル(メタ)アクリレート、3,3-ジメチルブチル(メタ)アクリレート、(2,2-ジメチル-1-メチル)プロピル(メタ)アクリレート、シクロペンチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、n

10

20

30

40

50

- オクチル(メタ)アクリレート、4-エチル-シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチルメタクリレートおよびテトラヒドロピラニルアクリレートが挙げられる。更なる非フッ素化コモノマーには、アリルアセテートおよびアリルヘプタノエートなどのアリルエステル、セチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、エチルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテルまたはアルキルアリルエーテル、アクリル酸、メタクリル酸、アルファシクロアクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和酸およびそれらの無水物ならびにビニル、アリル、メチル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、ヘプチル、2-エチルヘキシル、シクロヘキシル、ラウリル、ステアリル、イソボルニルまたはアルコキシエチルアクリレートおよびメタクリレートなどのそれらのエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、2-シクロアクリロニトリル、2-シアノエチルアクリレート、アルキルシアノアクリレートなどのアルファベータ不飽和ニトリル、アリルアルコール、アリルグリコレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、n-ジイソプロピルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドなどのアルファベータ不飽和カルボン酸誘導体、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N-t-ブチルアミノエチルメタクリレートなどのアミノアルキル(メタ)アクリレート、式 $X^-R_3N^+-R^e-OC(O)-CR^f=CH_2$ (式中、 X^- は、例えば塩化物アニオンなどのアニオンを表し、Rは水素またはアルキル基を表し、各Rは同じかまたは異なってもよく、 R^e はアルキレンを表し、 R^f は水素またはメチルを表す)の(メタ)アクリレートなどのアンモニウム基を有するアルキル(メタ)アクリレート、スチレンおよびビニルトルエン、アルファメチルスチレン、アルファシアノメチルスチレンなどのスチレン誘導体、エチレン、プロピレン、イソブテン、3-クロロ-1-イソブテン、ブタジエン、イソプレン、クロロブタジエンおよびジクロロブタジエンならびに2,5-ジメチル-1,5-ヘキサジエンなどのハロゲンを含むことができるより低級のオレフィン系炭化水素、ポリエチレングリコールの(メタ)アクリレート、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロックコポリマーの(メタ)アクリレート、アミノまたはジアミノ末端ポリエーテルの(メタ)アクリレートおよびメトキシポリエチレングリコールの(メタ)アクリレートを含むポリオキシアルキレン基を含む炭化水素モノマー、ならびにヒドロキシエチル(メタ)アクリレートおよびヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートを含むヒドロキシル基を含む炭化水素モノマーが挙げられる。好ましくは、非フッ素化コモノマーは、塩化ビニルおよび塩化ビニリデンなどの1種以上の塩素含有モノマーを含む。

【0052】

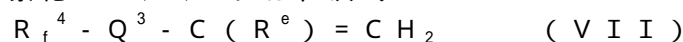
本発明の特定の実施形態において、フッ素化ポリマーは1つ以上のキュアサイトを有する単位を含む。これらの単位は、典型的には、1つ以上のキュアサイトを含む対応するコモノマーから誘導される。キュアサイト単位が誘導できるコモノマーの例には、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、アリルメタクリレート、ヒドロキシブチルビニルエーテル、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、N-イソブトキシメチルアクリルアミド、グリシジルメタクリレートおよびジメチルベンジルメタイソプロペニルベンジルイソシアネートが挙げられる。他の例には、重合性モノイソシアネートをイソシアネートブロッキング剤と反応させることにより、またはジイソシアネートまたはポリイソシアネートとヒドロキシまたはアミノ官能化アクリレートまたはメタクリレートと例えば上述したイソシアネートブロッキング剤と反応させることにより得ることができる重合性ウレタンが挙げられる。

【0053】

更なる実施形態において、フッ素化ポリマーは、上述した1種以上のフッ素化ポリエーテルモノマー、重合性基および3~18個の炭素原子、好ましくは3~5または6個の炭素原子、最も好ましくは C_4F_9 -のような4個の炭素原子を有するパーフルオロ脂肪族基および任意に上述した1種以上の非フッ素化モノマーの共重合から得てもよい。

【0054】

フルオロケミカル組成物のフッ素化ポリマーを調製する際に用いてもよい好ましいフッ素化モノマーには、次式



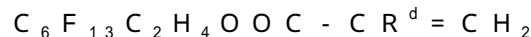
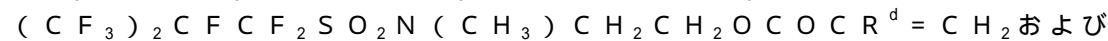
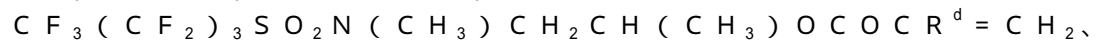
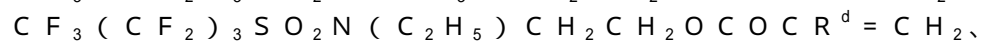
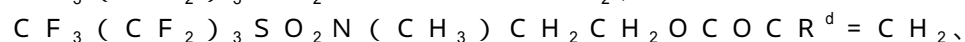
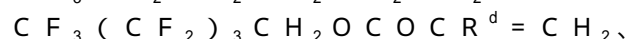
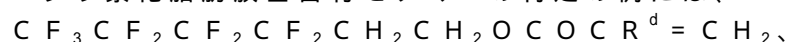
のモノマーが挙げられる。

式中、 R_f^4 は、炭素原子数3～5または6のパーフルオロ脂肪族基、好ましくは C_4F_9 -であり、 R^e は水素または炭素原子数1～4のより低級のアシル基であり、 Q^3 は非フッ素化有機二価連結基を表す。連結基 Q^3 は、パーフルオロ脂肪族基をラジカル重合性基に連結する。連結基 Q^3 は一般に非フッ素化であり、好ましくは1～20個の炭素原子を含む。 Q^3 は任意に、酸素、窒素または硫黄含有基またはそれらの組み合わせを含むことが可能である。 Q^3 は、ラジカル重合を実質的に妨げる官能基（例えば、重合性オレフィン二重結合、チオールおよび当業者に知られている他のこうした官能基）を含まない。適する連結基 Q^3 の例には、直鎖、分岐鎖または環式のアシルレン、アリーレン、アラシルレン、スルホニル、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、ウレイレンおよびスルホンアミドアシルレンなどのそれらの組み合わせが挙げられる。

10

【0055】

フッ素化脂肪族基含有モノマーの特定の例には、



が挙げられる。

20

式中、 R^d は水素またはメチルである。

【0056】

フッ素化ポリマーは、フッ素化ポリエーテルモノマーから誘導する5～95重量%の間の単位および非フッ素化モノマーから誘導する95～5重量%の間の単位および/またはフッ素化ポリエーテルモノマー以外のフッ素化モノマーを典型的に含むホモポリマーまたはコポリマーであってもよい。より好ましくは、フッ素化ポリエーテルモノマーは、フッ素化ポリエーテルモノマーから誘導する10～75重量%の間の単位および非フッ素化モノマーから誘導する90重量%～25重量%の間の単位および/またはフッ素化ポリエーテルモノマー以外の他のフッ素化モノマーを含む。特に好ましい実施形態において、フッ素化ポリマーは、フッ素化ポリエーテルモノマーから誘導する5～70重量%の単位、キウサイトを含む1～30重量%の間のモノマーおよび0～94重量%の間の他の非フッ素化モノマーおよび/またはフッ素化ポリエーテルモノマー以外のフッ素化モノマーを含む。

30

【0057】

フッ素化ポリマーは、典型的にはラジカル重合、例えば、溶液重合技術またはミニ乳化重合技術によって調製される。アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、非イオン界面活性剤または両性界面活性剤などの種々の界面活性剤を用いてもよい。界面活性剤は単独または組み合わせで用いることが可能である。あるいは、重合は溶媒中に行ってもよい。重合は、ラジカル開始剤の存在下で行われる熱重合または光化学重合であることが可能である。有用なラジカル開始剤は技術上知られており、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、アゾビスバレロニトリル、アゾビス(2-シアノバレリアン酸)および2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリドなどのアゾ化合物、クメンヒドロペルオキシド、t-ブチルヒドロペルオキシドおよびt-アミルヒドロペルオキシドなどのヒドロペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシドおよびジクミルペルオキシドなどのジアルキルペルオキシド、t-ブチルパーベンゾエートおよびジ-t-ブチルペルオキシ

40

50

フタレートなどのペルオキシエステルならびに過酸化ベンゾイルおよび過酸化ラウロイルなどのジアシルペルオキシドが挙げられる。

【0058】

重合は、更に連鎖移動剤または連鎖停止剤の存在下で行って、フルオロケミカルポリマーの分子量および/または特性を調整してもよい。フッ素化ポリマーは、典型的には5000~30000の間、好ましくは5000~10000の間の重量平均分子量を有する。

【0059】

エキステンダー

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に加えて、フルオロケミカル組成物は、一般にエキステンダーも含む。フルオロケミカル組成物のエキステンダーは、1個以上のブロックイソシアネート基を含む非フッ素化有機化合物および/またはカルボジイミド化合物を含む。フルオロケミカル組成物中で用いられるエキステンダーは、便利には50,000以下の分子量を有し、典型的な範囲は300g/molと5,000~10,000g/molとの間である。

【0060】

以後ブロックイソシアネートまたはブロックポリイソシアネートとも呼ぶ1個以上のブロックイソシアネート基を含む非フッ素化有機化合物は、芳香族、脂肪族、環式または非環式であってもよく、一般にはブロックジイソシアネートまたはブロックトリイソシアネートあるいはそれらの混合物であり、イソシアネートと、イソシアネート基と反応できる少なくとも1個の官能基を有するブロッキング剤とを反応させることにより得ることが可能である。好ましいブロックイソシアネートエキステンダーは、好ましくは高温でブロッキング剤の脱ブロッキング化を通して150未満の温度でイソシアネート反応性基と反応できるブロックポリイソシアネートである。好ましいブロッキング剤には、フェノールなどのアリールアルコール、 ϵ -カプロラクタム、 ϵ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタムなどのラクタム、ホルマルドオキシム、アセタルドオキシム、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。適する更なるブロッキング剤には、亜硫酸水素塩およびトリアゾールが挙げられる。

【0061】

本発明の特定の実施形態によると、ブロックポリイソシアネートは、ポリイソシアネート、例えば、ジイソシアネートまたはトリイソシアネート、ブロッキング剤およびブロッキング剤以外であるヒドロキシ基、アミノ基またはチオール基などの1個以上のイソシアネート反応性基を有する非フッ素化有機化合物の縮合生成物を含んでもよい。こうした有機化合物の例には、一官能性有機化合物、すなわちイソシアネートと反応できる唯一の基を有する化合物、および2個以上のこうした基を有する化合物が挙げられる。非フッ素化有機化合物の特定の実施形態には、一官能性脂肪族アルコール、例えば少なくとも6個の炭素原子を有するモノアルカノール、一官能性脂肪族アミンを含む一官能性アミン、オキシアルキレン基中に2、3または4個の炭素原子を有するとともにイソシアネート基と反応できる1または2個の基を有するポリオキシアルキレン、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。

【0062】

特定の実施形態において、イソシアネートブロッキング剤以外の非フッ素化有機化合物は、ヒドロキシ基またはアミノ基で官能化される連鎖移動剤の存在下で非フッ素化モノマーのラジカルオリゴマー化によって得られるオリゴマーであってもよい。非フッ素化モノマーの例には、上述したモノマーが挙げられる。適する連鎖移動剤の例には、一般式



10

20

30

40

50

を有する化合物が挙げられる。

式中、 R^h は、非フッ素化有機二価連結基または化学結合を表し、Aはツェレウィチノフ水素原子を有する官能基を表す。官能基Aの例には、アミノ基、ヒドロキシ基および酸基が挙げられる。官能性連鎖延長剤の特定の例には、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ンジチオール、p-メタン-2,9-ジチオールおよび1,2-エタンジチオールが挙げられる。好ましい官能化末端封止剤には、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-メルカプトプロビ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、および2-メルカプトエチルアミンとカプロラクタムの付加体などの化合物が挙げられる。

【0063】

適する更なる有機化合物の例には、フッ素化ポリエーテル、ポリイソシアネートおよび任意の共反応物の縮合生成物に基づくフッ素化ポリエーテル化合物の調製のために上述した有機化合物が挙げられる。特定の好ましい実施形態によると、有機化合物は、より容易に水に分散できる化合物を得るために1個以上の水可溶化基または水可溶化基を形成できる基を含む。適する水可溶化基には、カチオン水可溶化基、アニオン水可溶化基および双性イオン水可溶化基ならびに非イオン水可溶化基が挙げられる。イオン水可溶化基の例には、アンモニウム基、ホスホニウム基、スルホニウム基、カルボキシレート、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。水可溶化基を形成できる基の例には、アミノ基、特に第三アミノ基などの水中でプロトン付加される潜在性を有する基が挙げられる。特に好ましい有機化合物は、NCO-基と反応できる1個または2個のみの官能基を有するとともに非イオン水可溶化基を更に含む有機化合物である。典型的な非イオン水可溶化基には、ポリオキシアルキレン基が挙げられる。好ましいポリオキシアルキレン基には、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、およびオキシエチレン単位とオキシプロピレン単位の両方を有するポリマーなどのそれらのコポリマーなどの1~4個の炭素原子を有する基が挙げられる。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個または2個の官能基を含んでもよい。ポリオキシアルキレン含有化合物の例には、例えば、ポリエチレングリコールのメチルエーテ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、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのランダムコポリマーまたはブロックコポリマーのヒドロキシ末端メチルエーテルまたはエチルエーテル、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールのアミノ末端メチルエーテルまたはエチルエーテル、エチレンオキシドと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)、「ジェファーマミン(Jeffamine)」(商標)ED、「ジェファーマミン(Jeffamine)」(商標)EDR-148などのジアミノ末端ポリ(アルキレンオキシド)およびポリ(オキシアルキレン)チオールが挙げられる。

【0064】

ブロックポリイソシアネートエキстенダーを調製するためのポリイソシアネートの例には、芳香族ポリイソシアネートおよび脂肪族ポリイソシアネートが挙げられる。プロ

ックトポリイソシアネートエクステンダーを調製するために適するポリイソシアネートは、好ましくはジイソシアネートまたはトリイソシアネートおよびそれらの混合物である。特定の例には、4, 4' - メチレンジフェ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ジ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。

10

【0065】

ブロックトイソシアネートを調製するために使用できるなお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、1, 6 - 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などの脂肪族ジイソシアネート、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、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アネート (IPDI) およびジシクロヘキシルメタン - 4, 4' - ジイソシアネートなどの環式ジイソシアネートが挙げられる。「デスモドール (DESMODUR)」(商標) N - 100 としてバイエル (Bayer) から入手できるものなどのビュレット含有トリイソシアネート、IPDI - 1890 としてドイツ国ヒュルス AG (Huls AG) から入手できるものなどのイソシアヌレート含有トリイソシアネートおよび「デスモドール (DESMODUR)」(商標) TT としてバイエル (Bayer) から入手できるものなどのアゼテジンジオン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。「デスモドール (DESMODUR)」(商標) L および「デスモドール (DESMODUR)」(商標) W としてバイエル (Bayer) から入手できるものなどの他のジイソシアネートまたはトリイソシアネート、トリ - (4 - イソシアナトフェニル) - メタン (「デスモドール (DESMODUR)」(商標) R としてバイエル (Bayer) から入手できる) およびヘンケル (Henkel) から入手できる DDI 1410 も適する。市販のブロックト芳香族ポリイソシアネートには、バイエル (Bayer Corp.) から入手できる「バイガード (Baygard)」(商標) EDW およびチバ・ガイギー (Ciba-Geigy) から入手できる「ヒドロフォボル (Hydrophobol)」(商標) XAN が挙げられる。本発明のフルオロケミカル組成物中で用いてもよいブロックトイソシアネート化合物の更なる例は国際公開第 99 / 14422 号パンフレットで開示されている。

20

30

40

【0066】

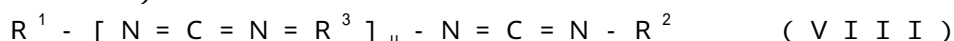
ブロックトイソシアネート化合物は、ポリイソシアネート化合物をブロッキング剤および任意に非フッ素化有機化合物と反応させることにより製造することが可能である。好ましくは、ブロックトイソシアネート化合物は、イソシアネート基の 100 ~ 40 % の間をブロッキング剤と反応させることにより製造される。イソシアネート基の残りは、水および/または任意の非フッ素化有機化合物と反応させてもよい。好ましくは、イソシアネート基の 99 ~ 40 % の間を 1 種以上のブロッキング剤と反応させ、イソシアネート基の 1 ~ 60 % の間を 1 種以上の非フッ素化有機化合物と反応させる。特に好ましい実施形態において、イソシアネート基の 1 ~ 10 % の間を水可溶化基を有する非フッ素化有機化合物と反応させる。

50

【0067】

エキステンダーは、ブロックトイソシアネート化合物の代わりとして、またはブロックトイソシアネート化合物と混合して、カルボジイミド化合物も含んでよい。カルボジイミド化合物は、芳香族カルボジイミド化合物または脂肪族カルボジイミド化合物であることが可能であり、ポリカルボジイミドを含んでもよい。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、米国特許第4,215,205号、米国特許第4,024,178号、米国特許第3,896,251号、国際公開第93/22282号パンフレット、米国特許第5,132,028号、米国特許第5,817,249号、米国特許第4,977,219号、米国特許第4,587,301号、米国特許第4,487,964号、米国特許第3,755,242号および米国特許第3,450,562号に記載されている。本発明において用いるために特に適するカルボジイミドには、次式(VIII)

10



に対応するカルボジイミドが挙げられる。

式中、 u は1～20の値を有し、典型的には1または2であり、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して好ましくは6～18個の炭素原子を有する炭化水素基、特に直鎖、分岐または環式の脂肪族基を表し、 R^3 は直鎖、分岐または環式の二価脂肪族基を表す。

【0068】

式VIIIの脂肪族カルボジイミドエキステンダーは、ホスホリン酸化物または他の適するカルボジイミド形成触媒の存在下で130～170℃で脂肪族ジイソシアネートと連鎖停止剤としての脂肪族モノイソシアネートとを反応させることにより1工程プロセスで合成することが可能である。好ましくは、反応は、不活性雰囲気下で溶媒の存在しない状態で行われるが、メチルイソブチルケトンなどの高沸点非反応性溶媒を希釈剤として添加することが可能である。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から10まで、好ましくは1から5まで変えることが可能である。

20

【0069】

式(VIII)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には、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。適する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、米国特許第3,862,989号および米国特許第3,896,251号に記載されている。例には、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ホスフィンオキシド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。用いられる触媒の特定の量は、用いられる触媒およびイソシアネートの反応性に応じて異なる。ジイソシアネート100g当たり0.2～5部の触媒の濃度は適する。

30

【0070】

別案のアプローチにおいて、脂肪族ジイソシアネートは、最初に一官能性アルコール、アミンまたはチオールと反応することが可能であり、その後、第2の工程でカルボジイミドが形成される。

40

【0071】

フルオロケミカル組成物

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ポリエーテル化合物およびエキステンダーの分散液または溶液を含む。本発明に関連した「分散液」という用語は、液体中の固形物の分散液およびエマルジョンとも呼ばれる液体分散液中の液体を含む。一般に、処理組成物中に含まれるフッ素化ポリエーテル化合物の量は、フルオロケミカル組成物の全重量を基準にして0.01～4重量%の間、好ましくは0.05～3重量%の間である。特に基材によるフルオロケミカル組成物の取り込みが少ない場合、4重量%を上回る、例えば10重量%までのフッ素化ポリエーテル化合物のより多い量も用いてよい。

50

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処理組成物中のフッ素化ポリエーテル化合物の所望のレベルに希釈することにより調製される。濃縮されたフルオロケミカル組成物は、70重量%まで、典型的には10～50重量%の間の量でフッ素化ポリエーテル化合物を含有することが可能である。

【0072】

エキстенダーまたはエキстенダーの混合物は、基材の処理のために用意が整っているフルオロケミカル組成物の全重量の典型的には0.05%～3%の量でフルオロケミカル組成物中に存在する。希釈すると処理組成物を調製できる濃縮フルオロケミカル組成物中のエキстенダーの量は、全組成物の典型的には5～95重量%の間である。エキстенダーの全量対フッ素化ポリエーテル化合物の全量の重量比は、一般には5：95～95：5の間、好ましくは20：80～50：50の間である。

10

【0073】

フルオロケミカル組成物が水または有機溶媒中の分散液の形を取る時、フッ素化ポリエーテル化合物粒子の重量平均粒子サイズは、好ましくは400nm以下、より好ましくは300nm以下である。

【0074】

最も好ましくは、フルオロケミカル組成物は、フッ素化ポリエーテル化合物の水性分散液である。こうした分散液は、非イオン性、アニオン性、カチオン性または双生イオン性であってもよい。分散液は、好ましくは、非イオンポリオキシアルキレンなどの非フッ素化界面活性剤、特にポリオキシエチレン界面活性剤、アニオン非フッ素化界面活性剤、カチオン非フッ素化界面活性剤および双生イオン非フッ素化界面活性剤を用いて安定化される。使用できる非フッ素化界面活性剤の特定の例は、「エマルソゲン (Emulsogen)」(商標) EPN207 (クラリアント (Clariant)) および「ツイーン (Tween)」(商標) 80 (ICI) などの非イオンタイプ、ラウリルスルフェート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タイプ、「アクアッド (Arquad)」(商標) T-50 (アクゾ (Akzo))、「アクアッド (Arquad)」(商標) 2C-75 (アクゾ (Akzo))、「アクアッド (Arquad)」(商標) 2HT (アクゾ (Akzo))、「エトクアッド (Ethoquad)」(商標) 18-25 (アクゾ (Akzo))、「レオポン (Rewopon)」(商標) IMO Aまたは「レオポン (Rewopon)」(商標) IMの塩などのカチオンタイプあるいはラウリルアミンオキシドおよびコカミドプロピルベタインなどの両性タイプである。非フッ素化界面活性剤は、フルオロケミカル組成物の100重量部を基準にして約1～約25重量部、好ましくは約2～約10重量部の量で好ましくは存在する。

20

30

【0075】

あるいは、有機溶媒中のフッ素化ポリエーテル化合物の溶液または分散液はフルオロケミカル処理組成物として用いることが可能である。適する有機溶媒には、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、酢酸ブチルまたは酢酸メトキシプロパノールなどのエステル、あるいはHFC-141b、HFC-4310ミ- (mee) などの(部分)フッ素化溶媒およびスリーエム (3M Company) から入手できるHFE-7100またはHFE-7200などのヒドロフルオロエーテルが挙げられる。

40

【0076】

フルオロケミカル組成物は、緩衝剤、防火性または帯電防止特性を付与する薬剤、殺力ピ剤、蛍光増白剤、金属イオン封鎖剤、鉱物塩および浸透を促進する膨潤剤などの更なる添加剤を含有してもよい。フルオロケミカル組成物は、フッ素化ポリエーテル化合物以外の更なるフルオロケミカル化合物も含有してもよい。例えば、フルオロケミカル組成物は、パーフルオロ脂肪族化合物に基づくか、またはパー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。しかしながら、こうした化合物をフルオロケミカル組成物に含めることは必須ではない。パーフルオロ脂肪族系化合物が組成物中に含

50

まれる場合、パーフルオロ脂肪族系化合物は、好ましくは、 C_4F_9 -基を含む化合物などの短鎖パーフルオロ脂肪族に基づく化合物である。

【0077】

本発明の好ましい実施形態において、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個より多い炭素原子のパーフルオロ脂肪族基を含まないか、実質的に含まない。「パーフルオロ脂肪族基」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にして10重量%以下、好ましくは5重量%以下、最も好ましくは1重量%以下の量で存在し、5または6より多い炭素を有する特定のパーフルオロ脂肪族基が組成物中のパーフルオロ脂肪族基の全重量を基準にして10重量%以下、好ましくは5重量%以下、最も好ましくは1重量%以下の量で存在することを意味する。これらの部分または基を含まないか、または実質的に含まない組成物は、組成物の有益な環境特性のために好ましい。

10

【0078】

処理の方法

繊維質基材の処理を行う(affect)ために、繊維質基材は本発明のフルオロケミカル組成物に接触させる。例えば、基材はフルオロケミカル処理組成物に浸漬させることが可能である。その後、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ダー/ロールをさっと通ることが可能であり、乾燥させることが可能である。処理された基材は、基材を空中に放置することにより室温で乾燥させてもよい、あるいは別法としてまたは追加的に例えばオープン内で熱処理に供してもよい。この熱処理は、典型的には、用いられる特定のシステムまたは被着方法に応じて約50 ~ 約190 の間の温度で行われる。一般に、約20秒 ~ 10分、好ましくは3 ~ 5分にわたる約120 ~ 170、特に約150 ~ 約170の温度は適する。あるいは、化学組成物は、繊維質基材上に組成物を噴霧することにより被着させることが可能である。

20

【0079】

本発明のフルオロケミカル組成物によって、繊維質基材上の良好から優れた撥油性および / または撥水性の特性を達成することができるが見出された。さらに、これらの特性は、繊維質基材を熱処理に供さずに達成することが可能である。すなわち、こうした特性は、組成物の被着後に繊維質基材を空気乾燥させると達成することが可能である。撥液特性が耐久性である、すなわち、洗浄およびドライクリーニングの数サイクル後でさえ、撥液特性を実質的に維持できることも観察された。さらに、多くの場合に組成物は、繊維質基材のソフトな感触に悪影響を及ぼさないか、または繊維質基材のソフトな感触を改善さえする場合がある。

30

【0080】

繊維基材に被着される処理組成物の量は、好ましくは処理された基材の外観および感触に実質的に影響を及ぼさずに所望の特性の十分に高いレベルを基材表面に付与するように選択される。こうした量は、通常、処理された繊維質基材上のフッ素化合物の結果的な量が繊維質基材の重量を基準にして0.05 ~ 3重量%の間、好ましくは0.2 ~ 1重量%の間であるような量である。所望の特性を付与するのに十分である量は実験的に決定することが可能であり、必要または希望に応じて増加させることが可能である。特定の好ましい実施形態によると、処理は、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基および / または6より多い炭素原子のパーフルオロ脂肪族基の合計量が繊維質基材の重量を基準にして0.1重量%以下、好ましくは0.05重量%以下であるような条件下で組成物により行われる。

40

【0081】

フルオロケミカル組成物で処理できる繊維質基材には、特に織物またはカーペットが挙げられる。繊維質基材は、合成繊維、例えば、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維およびポリアクリレート繊維または天然繊維、例えば、セルロース繊維およびそれらの混合物に

50

基づいてもよい。繊維質基材は、織基材および不織基材であってもよい。

【0082】

本発明を実施例に限定することを意図せずに以下の実施例を用いて本発明を今から更に例示する。特に指定がない限り、すべての部および百分率は重量による。

【実施例】

【0083】

配合および処理手順

規定量のフルオロケミカル組成物を含む処理浴を配合した。実施例で示された濃度（布地重量に基づきSOF（布地上の固形物）として示されたもの）を提供するためにパディングにより処理剤を試験基材に被着させた。サンプルを室温で24～48時間にわたり空気乾燥させ、その後、21 相対湿度50%で2時間にわたり状態調節した（空気硬化）。あるいは、サンプルを乾燥させ、実施例で示されたように1.5分の間160 または10分の間150 で硬化させた。

【0084】

乾燥および熱硬化後、基材の撥液特性を試験した。

【0085】

本発明の処理の評価のために用いられた基材は市販されており、以下に記載する。

・IND:「インポーター・ネクスデー・ツイル（Imported Nexday Twill」、米国サウスカロライナ州グラニティビルのアボンダーレ・ミルズ（Avondale mills（Graniteville, SC））によって販売されている染料入り未仕上げの100%リングスパンコットン

・SHIP:「スーパー・ヒパゲーター（Super Hippagator）」、米国サウスカロライナ州グラニティビルのアボンダーレ・ミルズ（Avondale Mills（Graniteville, SC））によって販売されている染料入り未仕上げの100%リング/OEスパンコットン

・PES/Co（2681.4）:ポリエステル/コットン65/35布地、スタイル番号2681.4、ベルギー国ロンセのウテクスベルN.V.（Utexbel N.V.（Ronse, Belgium））によって販売されている。

・PAμ（7819.4）:100%ポリアミド微小繊維、スタイル番号7819.4、ベルギー国ソフィナル（Sofinal（Belgium））によって販売されている。

・CO（1511.1）:100%コットン:漂白シルケット加工コットンポプリン、スタイル番号1511.1、ベルギー国ロンセのウテクスベルN.V.（Utexbel N.V.（Ronse, Belgium））によって販売されている。

・PESμ（6145.3）:100%ポリエステル微小繊維、スタイル番号6145.3、ベルギー国ソフィナル（Sofinal（Belgium））によって販売されている。

【0086】

実施例および比較例に示された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ていた。

【0087】

噴霧評点（SR）

処理された基材の噴霧評点は、処理された基材上に衝突する水への処理された基材の動的撥液性を指示する値である。撥液性は、繊維化学染色協会（American Association of Textile Chemists and Colorists）（AATCC）の1985技術マニュアルおよび年報で公表された標準試験番号22によって測定し、試験した基材の「噴霧評点」という言葉で表現した。噴霧評点は、15cmの高さから基材上に250mlの水を噴霧することにより得た。0が完全濡れを意味し、100が全く濡れなしを意味する0～100の尺度を用いて濡れ模様を目視で採点した。

【0088】

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、処理された基材の「WR」評点という言葉で表現した。WR 評点は、10 秒暴露後に基材表面を浸透も湿らせもしなかった最も浸透性の試験液に対応した。最も浸透性でない試験液である水 100% (イソプロピルアルコール 0%) によって浸透された基材に 0 の評点を与えた。水 100% に抵抗する基材に評点 W を与えた。最も浸透性の試験液であるイソプロピルアルコール 100% (水 0%) に抵抗する基材に評点 10 を与えた。他の中間評点は、試験液中の % イソプロピルアルコールを 10 で除すことにより計算した。例えば、70% / 30% イソプロピルアルコール / 水ブレンドに抵抗するが、80% / 20% ブレンドに抵抗しない処理済み基材に評点 7 を与えた。

10

【0089】

撥油性 (OR)

基材の撥油性は、繊維化学染色協会 (American Association of Textile Chemists and Colorists) (AATCC) 標準試験法 No. 118 ~ 1983 によって測定した。その試験は、異なる表面張力の油による浸透への処理済み基材の抵抗に基づいていた。「ヌジオル (Nujol)」(登録商標) 鉱油 (最も浸透性のない試験油) にのみ抵抗する処理済み基材に評点 1 を与えたのに対して、ヘプタン (最も浸透性の試験油) に抵抗する処理済み基材に評点 8 を与えた。他の中間値は、以下の表に示すように他の純粋油または油の混合物の使用によって決定した。

20

【0090】

【表 2】

標準試験液

AATCC 撥油性 評点数値	組成
1	Nujol ®
2	Nujol ® / 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

30

40

【0091】

洗濯手順 1 (HL アイロン掛け)

「5 家庭洗濯 - アイロン掛け (5 HL - アイロン掛け)」として以下の実施例において指定された処理済み基材サンプルを調製するために以下に記載する手順を用いた。1 枚の処理済み基材 (一般に正方形 $400\text{ cm}^2 \sim 900\text{ cm}^2$) をバラストサンプル (コットンまたは 50 / 50 ポリエステル / コットン) のいずれかの約 250 g / m 未仕上げシート基材の少なくとも 1.4 kg の $90 \times 90\text{ cm}^2$ 縁曲げ片、米国ニュージャージー州テスト・ファブリックス (Test Fabrics, Inc. (NJ, USA)) から入手できる) に加えて洗濯機 (「ミール (Miele)」W724) に入れた。処理済み基材お

50

よびバラストの合計重量は 1.8 ± 0.2 kg であるのがよい。過硼酸塩入りの 60 g の I E C 試験洗剤タイプ 1 (一般的洗剤供給業者を通して入手できる) を添加し、洗濯機を 30 l の水で満たした。水を 40 ± 3 に加熱した。基材およびバラストの装填材料を 5 回洗濯し、その後、リンスを 5 サイクル行い、遠心処理した。サンプルを反復サイクルの間で乾燥させなかった。洗濯後、処理済み基材およびダミーの装填材料を 65 で 45 ± 5 分にわたり乾燥機内で合わせて乾燥させた。乾燥後、処理済み基材を $150 \sim 160$ の温度で設定されたアイロンを用いて 15 秒にわたりプレスした。

【0092】

洗濯手順 2 (H L)

「5 家庭洗濯 (5 H L)」として以下の実施例において指定された処理済み基材サンプルを調製するために以下に記載する手順を用いた。 10

【0093】

処理済み基材の一般に $400 \text{ cm}^2 \sim 900 \text{ cm}^2$ 正方形シートの 230 g のサンプルをバラストサンプル (一般に正方形縁曲げ 8100 cm^2 シートの形を取った 1.9 kg の 8 o z 布地) に加えて洗濯機に入れた。商用洗剤 (「タイドウルトラ (Tide Ultra)」Liquid, Deep Cleaning Formula、プロクター・アンド・ギャンブル (Proctor and Gamble) から入手できる。90 g) を添加し、洗濯機を熱水 (41 ± 2) で高い水レベルに満たした。12 分通常洗濯サイクルを用いて基材およびバラストの装填材料を 5 回洗濯した。

【0094】

従来型混転乾燥機内で 65 ± 5 で 45 ± 5 分の間、基材およびバラストを合わせて乾燥させた。試験前に、基材を室温で約 4 時間の間状態調節した。 20

【0095】

10 H L (10 家庭洗濯) または 30 H L (30 家庭洗濯) は、基材を上の手順によりそれぞれ 10 回または 20 回洗濯したことを示した。

【0096】

【表 3】

用語解説

記述物	式／構造	入手可能先
トリフルオロトルエン	$C_6H_5CF_3$	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))
DBTDL	ジブチル錫ジラウレート; $(CH_3(CH_2)_{10}CO_2)_2Sn((CH_2)_3CH_3)_2$	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))
Des N-100	DESMODUR™ 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	ペンシルバニア州ピッツバーグのバイエル (Bayer (Pittsburg, PA))
Des N-3300	DESMODUR™ 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	バイエル (Bayer)
Des W	DESMODUR™ 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 (Bayer)
ETHOQUAD™ 18/25	メチルポリオキシエチレン (15) オクタデシル塩化アンモニウム	オランダ国アルンヘムのアクゾ (Akzo (Arnhem, Netherlands))
HFE-7100	パーフルオロブチルメチルエーテル; $C_4F_9OCH_3$	ミネソタ州セントポールのスリーエム (3M (St. Paul, MN))
Isofol 18T	2-アルキルアルカノール	ドイツ国ブランスビューテルのコンデア (Condea (Brunsbuttel, Germany))
IPDI	イソホロンジイソシアネート	ドイツ国メルク (Merck KGaA, Germany)
MPEG-750	メトキシポリエチレングリコール (分子量750)	コネチカット州ダンバリーのユニオン・カーバイド (Union Carbide (Danbury, CT))
MEKO	2-ブタノンオキシム; $CH_3C(=NOH)C_2H_5$	シグマ・アルドリッチ (Sigma-Aldrich)
MIBK	メチルイソブチルケトン	シグマ・アルドリッチ (Sigma-Aldrich)
MONDUR™ 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 (Bayer)
ODI	オクタデシルイソシアネート; $CH_3(CH_2)_{17}NCO$	シグマ・アルドリッチ (Sigma-Aldrich)
PAPI	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))
UNILIN™ 350	ポリエチレンアルコール; 分子量平均=350	オクラホマ州ツルサのベーカー・ペトロライト (Baker Petrolite (Tulsa, OK))
PEG-400	ポリエチレングリコール 分子量=400	アルドリッチ・ケミカル (Aldrich Chemical Co.)

【0097】

(HFP O)_k-アルコール: HFP Oオリゴマーアルコール、異なる鎖長のオリゴマーの混合物からなる $CF_3CF_2CF_2-O-(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)CONHCH_2CH_2OH$ 。

指数 k および n は、反復 HFPO 単位の数、の算術平均を指示し、 $k = n + 2$ である。750 g / モルより低い分子量を有する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百分率は $(\text{HFPO})_{11.5}$ - アルコールについて 3.2 %、 $(\text{HFPO})_{8.8}$ - アルコールについて 5.7 % および $(\text{HFPO})_{5.5}$ - アルコールについて 15.9 % であった。

(4-1) ODA - o1 : 米国特許第 6,239,247 B1 号、12 欄 50 ~ 59 行により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 から調製されたオリゴマーアルコール。

【0098】

I. フルオロケミカルポリエーテル誘導体 (表 1) の合成

A. フルオロケミカルポリエーテルアルコール誘導体 $(\text{HFPO})_k$ - アルコールの合成
 $(\text{HFPO})_{8.8}$ - アルコールとして表 1 に示した

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2 - \text{O} - (\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{6.8}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ の合成のために示したような一般手順により幾つかの HFPO オリゴマーアルコール $(\text{HFPO})_k$ - アルコールを調製した。

【0099】

1 リットルの三口反応フラスコにスターラー、コンデンサー、滴下漏斗、加熱マントルおよび温度計を装着した。フラスコに 1000 g の $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2 - \text{O} - (\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{6.8}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_3$ を投入した。混合物を 40 に加熱し、滴下漏斗を介して 30 分にわたり 43.4 g のエタノールアミンを添加した。反応混合物を 3 時間の間 65 で保持した。FTIR 分析によると完全な転化が示された。最終製品を次の通り精製できた。500 ml の酢酸エチルを添加し、有機溶液を 200 ml の HCl (1 N) で洗浄し、その後、200 ml のブラインで 2 回洗浄した。有機相を MgSO_4 上で乾燥させた。「ブッチ (Buechi)」ロータリーエバポレータを用いる水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) を用いて製品を 50 で 5 時間の間乾燥させた。別案の精製工程は、「ブッチ (Buechi)」ロータリーエバポレータ (75 まで、 $= < 100 \text{ mmHg}$) を用いる水ジェット真空を介した、反応中に形成されたメタノールの蒸発を含んでいた。残留メタノールをオイルポンプ真空 (80 まで、 $= < 10$ ミリバール) で更に除去した。

【0100】

得られた HFPO - オリゴマーアルコール $(\text{HFPO})_{8.8}$ - アルコールは中粘度を有する黄色油であった。構造を NMR によって確認した。

【0101】

他の鎖長を有する HFPO - オリゴマーアルコールを本質的に同じ手順により調製した。

【0102】

B. フルオロケミカルポリエーテルウレタン誘導体の合成

1. $(\text{HFPO})_{8.8}$ - アルコール / PAPI / MEKO (1 / 1 / 2) (FC - 2) の合成

第 1 の工程において、マグネチックスターラー、コンデンサー、温度計、加熱マントルおよび窒素入口が装着された三口反応フラスコに 20 g の $(\text{HFPO})_{8.8}$ - アルコールを投入した。38.5 g の酢酸エチルおよび 3 g の $\text{HFE} - 7100$ を添加して透明溶液を得た。5.4 g の PAPI を添加し、その後、2.3 g の MEKO を (シリンジを通して) ゆっくり添加した。反応を 75 で 6 時間の間行った。追加の 0.46 g の MEKO を添加し、反応を 75 で 6 時間の間続けた。FTIR 分析によると、完全な転化が示された。

【0103】

第 2 の工程において、フルオロケミカルポリエーテルウレタン FC - 2 を乳化させた。「ブランソン (Branson)」450 超音波発生器 (65 で 2 分の u - 音) を用いて、「エトクアッド (Ethoquad)」(商標) 18 / 25 (固形物上 5 %) を含有

10

20

30

40

50

する水に反応混合物を分散させた。「ブッチ (Buechi)」ロータリーエバポレータを用いて、溶媒を水ジェット真空でストリッピング除去した。安定な乳状分散液を得た。

【0104】

2. フルオロケミカルポリエーテルウレタン FC - 3 ~ FC - 7 の合成

FC - 3 として示した (HFPO)_{8.8} - アルコール / Des N - 3300 / 「ユニリン (Unilin)」 (商標) 350 (2 / 1 / 1.3) の合成のために示したような一般手順によりフルオロケミカルポリエーテルウレタン FC - 3 ~ FC - 7 を製造した。マグネチックスターラー、コンデンサー、温度計、加熱マントルおよび窒素入口が装着された丸底フラスコに 50 ml のトリフルオロトルエン、5 g (0.00756 モル) の Des N - 3300 および 23.8 g (0.0151 モル) の (HFPO)_{8.8} - アルコ 10
ールを投入した。1 滴の DBTDL を添加し、混合物を 1 時間の間 95 に加熱した。その後、「ユニリン (Unilin)」 (商標) 350 (4.3 g、すなわち 0.0098 モル) を添加した。反応混合物を 95 で 6 時間の間攪拌した。FTIR によると、反応の完了が示された。第 2 の工程において、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 (Branson)」450 超音波発生器 (65 で 4 分の u - 音) を用いて、「エトクアッド (Ethoquad)」 (商標) 18 / 25 (固形物上 5 %) を含有する水に反応混合物を分散させた。「ブッチ (Buechi)」ロータリーエバポレータを用いて、溶媒を水ジェットアスピレータでストリッピングした。安定な乳状分散液を得た。

【0105】

20

フルオロケミカルポリエーテルウレタン誘導体 FC - 4 ~ FC - 7 を同じ手順により表 1 に示したモル比で製造した。

【0106】

3. フルオロケミカルポリエーテルウレタン FC - 8 の合成

100 g のトリフルオロトルエン、表 1 に示したようなモル比を提供する量で「デスマドール (Desmodur)」N - 3300 および (HFPO)_{8.8} - アルコールを反応フラスコに投入した。1 滴の DBTDL を添加し、混合物を 1 時間の間 95 で加熱した。その後、(4 - 1) ODA - ol を添加し、混合物を 75 で 12 時間の間加熱した。FT - IR 分析によると、完全な転化が示された。第 2 の工程において、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 (Branson)」450 超音波 30
発生器 (65 で 4 分の u - 音) を用いて、「エトクアッド (Ethoquad)」 (商標) 18 / 25 (固形物上 5 %) を含有する水に反応混合物を分散させた。「ブッチ (Buechi)」ロータリーエバポレータを用いて、溶媒を水ジェットアスピレータでストリッピングした。安定な乳状分散液を得た。

【0107】

【表 4】

表 1
FC ポリエーテル誘導体の組成

番号	組成	比 (モル)
FC-1	(HFPO) _{11.5} -alc	
FC-2	(HFPO) _{8.8} -alc/PAPI/MEKO	1/1/2
FC-3	(HFPO) _{8.8} -alc/Des N-3300/Unilin 350	2/1/1.3
FC-4	(HFPO) _{5.5} -alc /Des N-100	3/1
FC-5	(HFPO) _{11.5} -alc/Des N-100	3/1
FC-6	(HFPO) _{5.5} -alc /Des N 100/MEKO	2/1/1
FC-7	(HFPO) _{11.5} -alc/Des N-100/MEKO	2/1/1
FC-8	(HFPO) _{8.8} -alc/Des N-3300/(4-1)ODA-ol	2.3/1/1

10

20

【0108】

II. エキстенダー (表 2) の合成

A. ブロクトイソシアネートエキстенダー EXT-1 ~ EXT-3 の合成

a. PAPI / PEG-400 / MEKO (1 / 2.94 / 0.3) (EXT-1) の合成

スターラー、加熱マントル、温度計および窒素入口が装着された三口反応フラスコに 36.72 g の PAPI、25.58 g の MEKO、1.2 g の PEG-400 および 63.5 g の酢酸エチルを投入した。4 滴の DBTDL を添加し、反応を 75 で 4 時間の間行なった。FTIR によると、反応の完了が示された。「ブランソン (Branson)」450 超音波発生器 (65 で 2 分の u-音) を用いて、「エトクアッド (ETHOQUAD)」(商標) 18 / 25 (固形物上 5%) を含有する水に反応混合物を分散させた。「ブッチ (Buechi)」ロータリーエバポレータを用いて、溶媒を水ジェット真空でストリッピング除去した。固形物 20% の安定な分散液を得た。

30

【0109】

b. Mondur MR (MPEG750 / MEKO / H₂O) (EXT-2) の合成

スターラー、加熱マントル、温度計および窒素入口が装着された丸底反応フラスコに Mondur MR (66.0 g)、MPEG750 (8.64 g) および MIBK (74.6 g) を投入し、窒素シール下で 7 分にわたり 62 に加熱した。その後、DBTDL (0.11 g) を添加した。溶液を 62 で 70 分にわたり攪拌し、MEKO (24.4 g) および MIBK (24.4 g) の溶液を 1 時間にわたり添加した。発熱があり、最初の 7.5 分にわたり 64.5 から 71.5 まで温度が上昇し、その後、溶液を 71.5 で攪拌し、90 分にわたり 66 に低下した。1 時間後の FTIR によると、イソシアネートの 81.4 当量% が反応したことが示された。その後、得られた溶液を水 (572.6 g) に注ぎ込み、約 10 分にわたり超音波処理し、ロータリーエバポレータおよび室温浴を用いてストリッピングし、安定なエマルジョンをもたらした。重量% 固形物 = 39.56 重量%。

40

【0110】

50

B. ポリカルボジイミドエクステンダーの合成

a. IPDI/ODI 2/1 (EXT-3) の合成

温度計、リフラックスコンデンサ、メカニカルスターラ、加熱マントルおよび窒素入口が装着された三口反応フラスコに 111 g の IPDI および 73.87 g の ODI を投入した。温度を 70 に上げ、11.1 g のヒドロカルビルアリアルホスフィンオキシド触媒を添加した。反応混合物を 150 ~ 160 で一晩加熱した。FTIR 分析によると、完全な転化が示された。冷却後、酢酸エチルを添加して固形物 40 % を得た。第 2 の工程において、ポリカルボジイミドを乳化させた。「ブランソン (Branson)」450 超音波発生器 (65 で 2 分の u - 音) を用いて、「エトクアッド (Ethoquad)」18/25 (固形物上 5 %) を含有する水に反応混合物を分散させた。「ブッチ (Buechi)」ロータリーエバポレータを用いて、溶媒を水ジェット真空でストリッピング除去した。固形物 20 % の安定な分散液を得た。

【0111】

b. Des W/Isofol 18T 2/1 (EXT-4) の合成

温度計、リフラックスコンデンサ、メカニカルスターラ、加熱マントルおよび窒素入口が装着された三口反応フラスコに 78.6 g の Des W および 42.9 g の Isofol 18T を投入した。反応混合物を 50 に加熱し、2 滴の DBTDL を添加した。ウレタン反応を 70 で 4 時間の間行った。第 2 の工程において、ポリカルボジイミドを形成させた。ヒドロカルビルアリアルホスフィンオキシド触媒 (2 %) を反応混合物に添加し、反応を 150 で一晩行った。FTIR によると、イソシアネート基の完全な転化が確認された。ポリカルボジイミドを IPDI/ODI 2/1 について記載したように乳化させた。

【0112】

【表 5】

表 2
エクステンダーの組成

番号	組成	比 (モル)
EXT-1	PAPI/PEG-400/MEKO	1/2.94/0.3
EXT-2	Mondur MR/(MPEG 750/MEKO/H ₂ O)	1/(0.023/0.565/0.412)
EXT-3	IPDI/ODI	2/1
EXT-4	Des W/Isofol 18T	2/1

【0113】

実施例 1 ~ 12 および比較例 C - 1 ~ C - 4

実施例 1 ~ 12 において、表 3 に示したブロックトイソシアネートエクステンダーおよびカルボジイミドエクステンダーと組み合わせたフルオロケミカルポリエーテルウレタン FC - 2 で異なる基材を処理して、0.3 % SOF FC - 2 および 0.1 % SOF エクステンダーをもたらした。エクステンダーのない 0.3 % SOF FC - 2 を用いて比較例 C - 1 ~ C - 4 を製造した。処理後、布地を 160 で 1.5 分の間乾燥させた。処理した基材の撥油性および撥水性を初期および 5 HL 後に試験した。結果を表 3 にまとめている。

【0114】

10

20

30

40

【表 6】

表 3

F C ポリエーテルウレタンおよびエクステンダーで処理された基材

実施 例 番 号	エクステンダ ー	初期			5HL アイロン掛け		
		OR	WR	SR	OR	WR	SR
PES μ (6145. 3)							
1	Ext-1	0. 5	2	95	0	1	90
2	Ext-3	0	2	95	0	1	80
3	Ext-4	0. 5	2	100	0	1	80
C-1	/	1	1	95	0	1	75
PA μ (7819. 4)							
4	Ext-1	3	3	80	1	1	60
5	Ext-3	2	3	75	1	1	60
6	Ext-4	2	3	70	1	1	60
C-2	/	3	2	70	0. 5	1	50
PES/Co (2681. 4)							
7	Ext-1	3. 5	3	95	1	1	75
8	Ext-3	3. 5	2. 5	90	1	1	70
9	Ext-4	3	2. 5	85	0. 5	1. 5	70
C-3	/	4	2	80	1	1	70
Co (1511. 1)							
10	Ext-1	3	3	100	2	1. 5	90
11	Ext-3	2	2	100	1	1	80
12	Ext-4	2	2	100	1	1	75
C-4	/	2	2	90	1	1	60

【0115】

結果は、非常に低レベルでさえもエクステンダーと組み合わせた F C ポリエーテルウレタンで基材を処理した時、高くて特に耐久性の撥油性を有する基材を製造できることを示した。すべての場合、同等かまたはより良好な撥油性と組み合わせて、改善された撥水性を認めた。

【 0 1 1 6 】

実施例 1 3 ~ 3 4 および比較例 C - 5 および C - 6

実施例 1 3 ~ 3 4 において、フルオロケミカルポリエーテルウレタンと組み合わせたエキстенダーの付加レベルの影響を評価した。エキстенダー E X T - 2 と組み合わせた表 4 に示した様々な F C ポリエーテルを含有する組成物でコットンサンプルを処理して、表 4 に示したように 0 . 5 % S O F F C および % S O F エキстенダーをもたらした。エキстенダーを添加せずに F C ポリエーテル F C - 1 のみを用いて比較例 C - 5 および C - 6 を製造した。処理後、サンプルを 1 5 0 で 1 0 分の間硬化させた。撥油性および撥水性を初期および数回の家庭洗濯後に評価した。結果を表 4 にまとめている。

【 0 1 1 7 】

【表 7】

表 4

実施 例 番 号	FC	% SOF Ext-2	初期		5HL		10 HL		30 HL	
			OR	SR	OR	SR	OR	SR	OR	SR
IND										
13	FC-1	0.5	5	85	5	80	4	80	3	50
14	FC-1	1	5	100	4	90	4	90	4	50
C-5	FC-1	/	1	0	0	0	0	0	0	0
SHIPP										
15	FC-1	0.5	5	70	4	70	4	70	3	70
16	FC-1	1	5	80	4	70	4	80	3	50
17	FC-3	0.25	4.5	80	4	75	3	70	1	50
18	FC-3	0.5	4	80	4	80	4	75	2	60
19	FC-3	1	4	80	4	80	4	75	2	70
20	FC-4	0.25	5	80	5	70	5	50	4	0
21	FC-4	0.5	5	80	5	75	5	75	4	60
22	FC-4	1	5	80	5	80	5	80	4	60
23	FC-5	0.25	5	70	5	60	4	50	3	0
24	FC-5	0.5	5	80	4.5	80	4	80	4	60
25	FC-5	1	5	85	4	85	4	80	3.5	70
26	FC-6	0.25	5	75	5	70	4.5	70	4	50
27	FC-6	0.5	5	80	5	80	5	80	4	70
28	FC-6	1	5	80	5	80	4.5	80	4	75
29	FC-7	0.25	5	75	5	75	4.5	50	3	50
30	FC-7	0.5	5	80	5	80	4.5	80	4	70
31	FC-7	1	5	80	4	80	4	80	4	75
32	FC-8	1	4.0	80	4	80	3.5	80	2.0	70
33	FC-8	0.5	4.5	80	4	80	3.5	75	2.0	50
34	FC-8	0.25	4.5	75	3	75	3	70	2.0	60
C-6	FC-1	/	2	0	0	0	0	0	0	0

【0118】

表 4 の結果から分かるように、ブロックトイソシアネートエキстенダーと組み合わせてフルオロケミカルポリエーテルウレタン誘導体を被着させた時、非常に強くて耐久性の撥油性をコットン上で達成することができた。さらに、フルオロケミカルポリエーテルアルコールをエキстенダーと混合した時、添加されたエキстенダーの低いレベルでさえも撥油性と撥水性の両方の著しい向上を得た。撥水性および特に撥油性の高い耐久性が、

反復家庭洗濯後でさえも観察された。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/US 03/16343

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7 D06M15/576 D06M15/53 D06M13/395 D06M15/564 C08G18/80		
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 D06M 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, PAJ, 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	EP 0 537 578 A (BAYER AG) 21 April 1993 (1993-04-21) page 10, line 27 - line 46 ---	1-23
A	WO 92 17636 A (MINNESOTA MINING & MFG) 15 October 1992 (1992-10-15) page 3, line 25 -page 4, line 25 page 8, line 14 -page 11, line 4 ---	1-23
A	US 6 080 830 A (SCHIDEK EDELTRAUD ET AL) 27 June 2000 (2000-06-27) the whole document ---	1-23
A	WO 99 16800 A (GOETZ HANS ;MOELLER MARTIN (DE); BARTELINK CAMIEL F (NL); GRUENBAU) 8 April 1999 (1999-04-08) page 4, line 25 -page 6, line 6 --- -/--	1,24
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which 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		Date of mailing of the international search report
7 November 2003		14/11/2003
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

International Application No
PCT/US 03/16343

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 870 778 A (AUSIMONT SPA) 14 October 1998 (1998-10-14) the whole document -----	30

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members				International Application No PCT/US 03/16343	
Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0537578	A	21-04-1993	DE	4134284 A1	22-04-1993
			DE	59206845 D1	05-09-1996
			EP	0537578 A2	21-04-1993
			ES	2090445 T3	16-10-1996
			US	5508370 A	16-04-1996
			US	5693737 A	02-12-1997
WO 9217636	A	15-10-1992	BR	9205831 A	02-08-1994
			CA	2105276 A1	03-10-1992
			DE	69212505 D1	29-08-1996
			DE	69212505 T2	27-02-1997
			EP	0646196 A1	05-04-1995
			JP	3294266 B2	24-06-2002
			JP	6506966 T	04-08-1994
			KR	214319 B1	02-08-1999
			WO	9217636 A1	15-10-1992
			US	6309752 B1	30-10-2001
US 6080830	A	27-06-2000	DE	19715416 A1	15-10-1998
			AT	223452 T	15-09-2002
			AU	724928 B2	05-10-2000
			AU	6078898 A	15-10-1998
			BR	9801016 A	05-10-1999
			CN	1196360 A ,B	21-10-1998
			DE	59805370 D1	10-10-2002
			EP	0872503 A1	21-10-1998
			ES	2181079 T3	16-02-2003
			IL	123582 A	08-08-2001
			JP	10306137 A	17-11-1998
			PT	872503 T	31-01-2003
			TR	9800574 A2	21-06-1999
			TW	472096 B	11-01-2002
			ZA	9802989 A	14-10-1998
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
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

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,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 オーデナート, フランス エー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 3 3 4 2 7

(72)発明者 ダムズ, ルドルフ ジェイ.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 3 3 4 2 7

(72)発明者 バッカニン, リチャード エス.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 3 3 4 2 7

(72)発明者 フリン, リチャード エム.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 3 3 4 2 7

(72)発明者 ピカック, ダニエル アール.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 3 3 4 2 7

(72)発明者 ジャリワラ, チェタン ピー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 3 3 4 2 7

(72)発明者 マックアリスター, イー. スティーブン

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 3 3 4 2 7

(72)発明者 バンダー エルスト, ピエール ジェイ.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 3 3 4 2 7

F ターム(参考) 4L033 AB04 AC03 AC04 BA44 BA69 BA70 CA48 CA53