

(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2009-500494

(P2009-500494A)

(43) 公表日 平成21年1月8日(2009.1.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 33/04 (2006.01)	C O 8 L 33/04	4 J 0 0 2
C O 8 K 5/29 (2006.01)	C O 8 K 5/29	4 J 1 0 0
C O 8 L 27/04 (2006.01)	C O 8 L 27/04	
C O 8 L 33/16 (2006.01)	C O 8 L 33/16	
C O 8 L 75/04 (2006.01)	C O 8 L 75/04	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 33 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-520278 (P2008-520278)	(71) 出願人	390023674
(86) (22) 出願日	平成18年6月26日 (2006.6.26)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(85) 翻訳文提出日	平成20年3月5日 (2008.3.5)		アンド・カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/025135		E. I. DU PONT DE NEMO
(87) 国際公開番号	W02007/008416		URS AND COMPANY
(87) 国際公開日	平成19年1月18日 (2007.1.18)		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイリミ
(31) 優先権主張番号	11/175,680		ントン、マーケット・ストリート 100
(32) 優先日	平成17年7月6日 (2005.7.6)		7
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100077481
			弁理士 谷 義一
		(74) 代理人	100088915
			弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面効果のためのポリマー増量剤

(57) 【要約】

次の重量百分率で共重合されたモノマー：(a) 約5%～約90%の式(I)： $R_1 - OC(O) - C(R) = CH_2$ のモノマー (b) 約5%～約85%の塩化ビニリデン、塩化ビニル、酢酸ビニル、またはそれらの混合物、(c) 約0.5%～約3%の式(II)： $HO - CH_2 - NH - C(O) - C(R) = CH_2$ のモノマー (d) 約0.5%～約3%の式(III)： $HO - CH_2 - CH_2 - OC(O) - C(R) = CH_2$ のモノマー (e) 約1%～約5%の式(IV)： $H - (OCH_2CH_2)_m - O - C(O) - C(R) = CH_2$ のモノマーおよび(f) 0%～約25%のメチルメタクリレート、ビニルベンジルクロリド、スチレンまたはそれらの混合物(式中、各Rは独立してHまたは CH_3 であり、 R_1 は約4～約18個の炭素原子を有する直鎖状または分枝状または環式アルキル鎖であり、そしてmは2～約10である)を含むポリマー増量剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

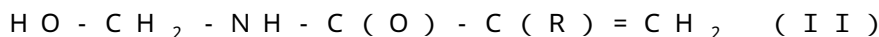
次の重量百分率で共重合されたモノマー：

(a) 約 5 % ~ 約 90 % の式 I のモノマー：

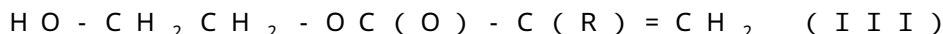


(b) 約 5 % ~ 約 85 % の塩化ビニリデン、塩化ビニル、酢酸ビニル、またはそれらの混合物、

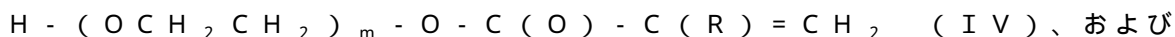
(c) 約 0.5 % ~ 約 3 % の式 II のモノマー：



(d) 約 0.5 % ~ 約 3 % の式 III のモノマー：



(e) 約 1 % ~ 約 5 % の式 IV のモノマー：



(f) 0 % ~ 約 25 % のメチルメタクリレート、ビニルベンジルクロリド、スチレンまたはそれらの混合物

(式中、

各 R は独立して H または $C H_3$ であり、

R_1 は約 4 ~ 約 18 個の炭素原子を有する直鎖状または分枝状または環式アルキル鎖であり、そして

m は 2 ~ 約 10 である)

を含むことを特徴とする増量剤ポリマー組成物。

【請求項 2】

モノマー (a) がステアリル (メタ) アクリレート、2 - エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、トリデシル (メタ) アクリレート、またはそれらの混合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

モノマー (c) が N - メチロールアクリルアミドであり、モノマー (d) がヒドロキシエチルメタクリレートであり、そしてモノマー (e) が、エトキシ基の数が約 2 ~ 約 10 であるエトキシ化 (メタ) アクリレートであることを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

基材に適用されたときに、ノーアイロン、アイロン掛けが容易、収縮抑制、しわがよらない、パーマントプレス、湿気制御、柔軟性、強度、スリップ防止、帯電防止、ほつれ防止、抗ピル、撥染み、染み除去、撥汚れ、汚れ除去、撥水性、撥油性、悪臭抑制、抗菌性、日焼け防止、または同様の効果である表面効果を提供する剤をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記剤がフッ素化ポリマーであることを特徴とする請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 6】

フッ素含有率が約 1.5 重量 % ~ 約 6.6 重量 % であることを特徴とする請求項 5 に記載の組成物。

【請求項 7】

増量剤組成物対フッ素化ポリマーの比が約 0.5 : 10 ~ 約 6 : 1 であることを特徴とする請求項 5 に記載の組成物。

【請求項 8】

前記フッ素化ポリマーがフッ素含有ポリウレタン、ポリ (メタ) アクリレート、ポリビニル、もしくはポリビニリデン、またはそれらの混合物であることを特徴とする請求項 5 に記載の組成物。

【請求項 9】

10

20

30

40

50

ブロックトイソシアネート、少なくとも１種の追加の増量剤組成物、または界面活性剤、乳化剤、pH調整剤、架橋剤、湿潤剤、およびワックス増量剤からなる群から選択される添加剤をさらに含むことを特徴とする請求項１または５に記載の組成物。

【請求項１０】

基材を請求項１または７に記載の組成物と接触させる工程を含むことを特徴とする基材の処理方法。

【請求項１１】

前記組成物がブロックトイソシアネート、少なくとも１種の追加の増量剤、または界面活性剤、乳化剤、pH調整剤、架橋剤、湿潤剤、およびワックス増量剤からなる群から選択される添加剤をさらに含むことを特徴とする請求項１０に記載の方法。

10

【請求項１２】

前記基材が織物、繊維、布、紙、不織布、皮またはそれらの組み合わせであることを特徴とする請求項１０に記載の方法。

【請求項１３】

請求項１０に記載の方法によって処理されたことを特徴とする基材。

【請求項１４】

約０．０５重量％～約０．５重量％のフッ素含有率を有することを特徴とする請求項１３に記載の基材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【０００１】

ポリマー増量剤組成物が、処理された基材に表面効果を提供する処理剤の性能を向上させるために用いられる。

【背景技術】

【０００２】

様々な組成物が、表面効果を基材に提供するための処理剤として有用であることが知られている。表面効果には、湿気、汚れ、および染みに対する撥油性、ならびに繊維、布、織物、カーペット、紙、皮、および他のかかる基材などの繊維質基材に特に有用である他の効果が含まれる。多くのかかる処理剤はフッ素化ポリマーまたは共重合体である。

【０００３】

30

繊維質基材処理剤として実用性を有するフッ素化ポリマー組成物は一般に、組成物が繊維質基材表面に塗布されたときに撥油性および撥水性を提供する、３個以上の炭素原子のペンダント・パーフルオロアルキル基を含有する。パーフルオロアルキル基は一般に、様々な連結基によってフッ素を含有しない重合性基に結び付けられる。生じたモノマーは次に、追加の有利な特性を基材に与える他のモノマーと一般に共重合される。様々な特殊モノマーが、向上した架橋性、ラテックス安定性および実質性（*substantivity*）を与えるために組み入れられてもよい。各原料はその望ましい特性に加えて幾つかの潜在的に望ましくない特性を与えるかもしれないので、特定の組み合わせが所望の用途に向けられる。これらのポリマーは一般に、繊維質基材への容易な塗布のために水性エマルジョンとして市販されている。米国特許公報（特許文献１）は、繊維質基材を処理して撥油性および撥水性を提供するために有用なフッ素化共重合体を開示している。

40

【０００４】

必要とされるフッ素化ポリマーの量を減らす、すなわち、処理剤の効率または性能を高めると同時に基材に与えられる撥油性および撥水性ならびにその耐久性を上げるために様々な試みが行われてきた。一方法は、ブロックトイソシアネートまたはメラミン樹脂を組み入れることである。しかしながら、これらの原料は繊維質基材の風合い（感触）に悪影響を及ぼす傾向があるので、限定された量だけを使用することができる。別の方法は、様々な増量剤ポリマーの使用である。これらは典型的には水性エマルジョンでの炭化水素ポリマーであり、それらは基材への塗布前にフッ素化ポリマー・エマルジョンとブレンドされる。

50

【 0 0 0 5 】

米国特許公報（特許文献 2）は、フルオロケミカル剤、2つの別個の重合単位を含む共重合体増量剤、およびブロックイソシアネート増量剤を含む組成物であって、増量剤が相まってフルオロケミカル剤のフッ素効果を、いずれの増量剤が単独である場合よりも大きい程度まで向上させる組成物を開示している。2つの別個の重合単位は（1）場合によりハロゲン化された重合性エチレン系化合物、特にアクリレート、および（2）布と反応することができる官能基を含有するエチレン系化合物である。ブロックイソシアネート増量剤は繊維質基材の手触り（感触）に悪影響を及ぼす傾向があることが分かった。

【 0 0 0 6 】

表面効果剤の性能を著しく向上させるポリマー組成物に対するニーズがある。特に、必要とされるフッ素化ポリマーの量を減らすと同時に撥性および他の表面効果を提供するための基材用のフッ素化ポリマー処理剤の性能を向上させる組成物に対するニーズがある。本発明はかかる組成物を提供する。

10

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】米国特許第 6, 4 7 9, 6 0 5 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 6, 3 0 9, 7 5 2 号明細書

【特許文献 3】米国仮特許出願第 6 0 / 6 0 7, 6 1 2 号明細書

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

20

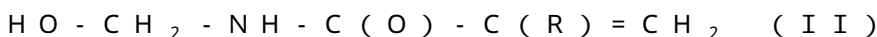
本発明は、基材に塗布されたときに表面効果を提供する剤と共に使用するためのポリマー増量剤組成物であって、次の重量百分率で共重合されたモノマー：

（a）約 5 % ～ 約 9 0 % の式 I のモノマー：

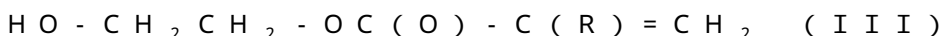


（b）約 5 % ～ 約 8 5 % の塩化ビニリデン、塩化ビニル、酢酸ビニル、またはそれらの混合物、

（c）約 0 . 5 % ～ 約 3 % の式 I I のモノマー：

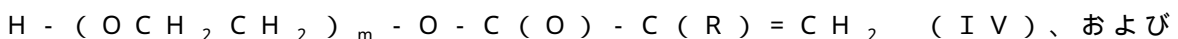


（d）約 0 . 5 % ～ 約 3 % の式 I I I のモノマー：



30

（e）約 1 % ～ 約 5 % の式 I V のモノマー：



（f）0 % ～ 約 2 5 % のメチルメタクリレート、ビニルベンジルクロリド、スチレンまたはそれらの混合物

（式中、

各 R は独立して H または $C H_3$ であり、

R_1 は 4 ～ 1 8 個の炭素原子を有する直鎖状または分枝状または環式アルキル鎖であり、そして

m は 2 ～ 約 1 0 である）

を含む組成物を含む。

40

【 0 0 0 9 】

本発明はさらに、i) 表面効果を提供する剤および i i) 上記のようなポリマー増量剤組成物を含む組成物と基材を接触させる工程を含む基材の処理方法を含む。

【 0 0 1 0 】

本発明はさらに、i) 表面効果を提供する剤および i i) 上記のようなポリマー増量剤組成物を含む組成物によって処理された基材を含む。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 1 】

商標および商品名は本明細書では大文字によって示される。本発明は、表面効果を基材に提供する処理剤の性能を向上させるために有用な増量剤ポリマー組成物を含む。特に、

50

増量剤組成物は、耐久性を繊維質基材に与える上でフッ素化ポリマーの性能を向上させるために有用である。繊維質基材には、紙、不織布、皮、カーペット、繊維、織物、および布または布ブレンドが含まれる。「布」とは、綿、レーヨン、絹、羊毛、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリオレフィン、ナイロン、ならびに「ノメックス (NOMEX)」および「ケブラー (KEVLAR)」などのアラミドのような繊維からなる、天然もしくは合成布、またはそれらのブレンドを意味する。「布ブレンド」とは、2つ以上のタイプの繊維でできた布を意味する。典型的には、これらのブレンドは、少なくとも1つの天然繊維と少なくとも1つの合成繊維との組み合わせであるが、2つ以上の天然繊維のまたは2つ以上の合成繊維のブレンドであることもできる。

【0012】

10

低い黄変、ソフトな手触りおよび向上した耐久性という望ましい特性と共に、優れた表面特性は、繊維質基材への塗布前に表面処理剤組成物への本発明の増量剤ポリマー組成物の添加によって繊維質基材に与えることができる。これらの組み合わせられた組成物は、他の処理化学薬品の塗布前、塗布後または塗布中のいずれかに、水または他の溶媒中の分散系の形態で繊維質基材に塗布することができる。

【0013】

そのように塗布されたとき、フッ素化ポリマー処理剤と組み合わせた本発明の増量剤組成物は、繊維質基材において、表面特性、特に撥油性および撥水性の耐久性を上げることが分かった。さらに、本増量剤組成物の使用は、より低いレベルのフッ素化ポリマーの使用を可能することによってフッ素効果を向上させる。これは、フッ素化ポリマー表面処理剤が高価である傾向があるので望ましい。

20

【0014】

本発明の増量剤ポリマー組成物は、通常の乳化重合技法によって製造される。一般に、かかる共重合体は、生じた分散系またはエマルジョンが界面活性剤を使用して安定化されて、水性媒体中で2つ以上のモノマーの共重合によって製造される。その形成中におよび重合中にエマルジョンを安定化させるために用いられる界面活性剤は、通常の陽イオン性、非イオン性、および/または陰イオン性乳化剤またはそれらの混合物であることができる。重合は、「ヴァゾ (VAZO)」の名前で商業的に、本願特許出願人、デラウェア州ウィルミントン (Wilmington, Delaware) によって販売されている、2, 2'-アゾビス (2-アミジノプロパン) 二塩酸塩などの、任意のフリーラジカル開始剤によって都合よく開始される。

30

【0015】

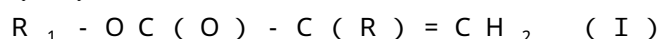
本増量剤組成物分散系をフッ素化ポリマー分散系と混合することによって製造された水性分散系は、公知の方法によって繊維質基材の表面に塗布されて撥油性、撥汚れ性および撥水性ならびに他の表面効果を与える。これらのフルオロポリマー分散系の例は、本願特許出願人、デラウェア州ウィルミントンから入手可能なゾニール (ZONYL) ; チバ・スペシャルティ・ケミカルズ、独国ラングウェイド (Ciba Specialty Chemicals, Langweid, Germany) 製のオレオフォール (OLEOPHOBOL) ; 旭硝子株式会社、日本国東京製のアサヒ・ガード (ASAHI GARD) ; ダイキン・アメリカ社、ニューヨーク州オレンジバーグ (Daikin America, Inc., Orangeburg, NY) 製のユニダイン (UNIDYNE) ; 3Mカンパニー、ミネソタ州セントポール (3M Company, St. Paul, MN) 製のスコッチガード (SCOTCHGUARD) ; およびナノテックス、カリフォルニア州エメリビル (Nanotex, Emeryville, CA) 製のナノテックス (NANO TEX) である。本発明の増量剤組成物の包含の際立った特徴は、基材上の仕上げ剤の高いフッ素効果および高い耐久性である。

40

【0016】

本発明の増量剤ポリマー組成物は、次の重量百分率で共重合されたモノマー :

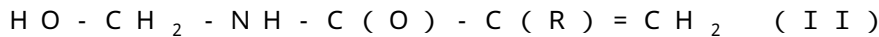
(a) 約5% ~ 約90%の式Iのモノマー :



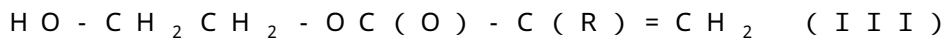
50

(b) 約 5 % ~ 約 85 % の塩化ビニリデン、塩化ビニル、酢酸ビニル、またはそれらの混合物、

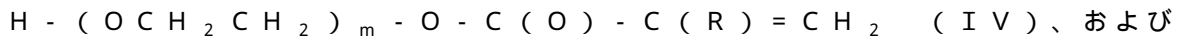
(c) 約 0.5 % ~ 約 3 % の式 I I のモノマー：



(d) 約 0.5 % ~ 約 3 % の式 I I I のモノマー：



(e) 約 1 % ~ 約 5 % の式 I V のモノマー：



(f) 0 % ~ 約 25 % のメチルメタクリレート、ビニルベンジルクロリド、スチレンまたはそれらの混合物

10

(式中、

各 R は独立して H または CH_3 であり、

R_1 は約 4 ~ 約 18 個の炭素原子を有する直鎖状または分枝状アルキル鎖であり、そして

m は 2 ~ 約 10 である)

を含む共重合体を含む。

【0017】

用語「(メタ)アクリレート」は、本明細書ではメタクリレート、アクリレート、または該 2 つの混合物のどれかを意味するために用いられる。

【0018】

20

本発明での式 I の必要とされるモノマー (a) は、約 4 ~ 約 18 個の炭素の鎖長を有するアルキル(メタ)アクリレートの 1 種または混合物である。これらは約 5 % ~ 約 90 % の割合で重合に加えられる。好ましくは、共重合体中のモノマー (a) の割合は約 40 重量 % ~ 約 85 重量 % である。本明細書で用いるところでは、「アルキル」は直鎖状、分枝状および環式アルキル基を意味する。かかるモノマーの例には、ステアリル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。前述のうちで、ステアリルアクリレートおよびステアリルメタクリレートが最も好ましい。

【0019】

30

必要とされるモノマー (b) は塩化ビニリデン、塩化ビニル、酢酸ビニルまたはそれらの混合物である。それは約 5 % ~ 約 85 % の割合で重合に加えられる。好ましくは、共重合体中のモノマー (b) の割合は約 5 重量 % ~ 約 50 重量 % である。

【0020】

モノマー (c)、(d) および (e) は、処理剤の耐久性を向上させるための役割を一緒に果たす。モノマー (c) は N-メチロールアクリルアミドまたはメタクリルアミドである。N-メチロールアクリルアミドが好ましい。それは約 0.5 % ~ 約 3 %、好ましくは約 0.7 % ~ 約 1.5 % の割合で重合に加えられる。モノマー (d) はヒドロキシエチル(メタ)アクリレートである。それは約 0.5 % ~ 約 3 %、好ましくは約 0.7 % ~ 約 1.5 % の割合で重合に加えられる。モノマー (e) は、エトキシ基の数が 2 ~ 約 10 であるエトキシ化(メタ)アクリレートである。約 4 ~ 約 10 個のエトキシ基が好ましい。それは約 1 % ~ 約 5 %、好ましくは約 1.5 % ~ 約 3 % の割合で重合に加えられる。

40

【0021】

上記の増量剤組成物は次に、繊維質基材のための様々な公知の処理剤のいずれかとブレンドされる。処理基材の表面に撥油性を提供するための処理剤として有用なフッ素化ポリマーが特に興味がある。共重合体分散系は約 0.5 : 10 ~ 約 6 : 1、好ましくは約 1 : 3 ~ 約 3 : 1、より好ましくは約 1 : 2 ~ 約 2 : 1 の比でフッ素化ポリマーとブレンドされる。ブレンドのフッ素含有率は約 1.5 重量 % ~ 約 6.6 重量 %、好ましくは約 2.0 重量 % ~ 約 4.0 重量 % である。フッ素化ポリマー処理剤は、繊維質基材上に表面効果、特に撥油性または撥水性を生み出すために使用されるもののいずれかである。これらに

50

は、フッ素化された安定な、不活性な、非極性の、好ましくは飽和の、一価のそして疎油性および疎水性の両方である 1 つまたは複数のフルオロ脂肪族基（本明細書では R_f 基と表される）を含有するフッ素化合物またはポリマーが含まれる。 R_f 基は好ましくは少なくとも 3 個の炭素原子、より好ましくは 3 ~ 約 20 個の炭素原子、最も好ましくは約 6 ~ 約 14 個の炭素原子を含有する。 R_f 基は、直鎖状もしくは分枝状もしくは環式フッ素化アルキレン基またはそれらの組み合わせを含有してもよい。 R_f 基の末端部分は、 n が約 3 ~ 約 20 である式 $C_n F_{2n+1}$ のパーフッ素化脂肪族基である。

【0022】

かかるフッ素化ポリマーの例には、好ましくは、 R_f 含有ポリウレタンおよびポリ（メタ）アクリレートが挙げられる。共重合性モノビニル化合物または共役ジエンとのフルオロケミカル（メタ）アクリレートモノマーの共重合体が特に好ましい。共重合性モノビニル化合物には、アルキル（メタ）アクリレート、脂肪族酸のビニルエステル、スチレンおよびアルキルスチレン、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、アルキルエステル、ビニルアルキルケトン、およびアクリルアミドが含まれる。共役ジエンは好ましくは 1, 3 - ブタジエンである。先行クラス内の代表的な化合物には、メチル、プロピル、ブチル、2 - ヒドロキシプロピル、2 - ヒドロキシエチル、イソアミル、2 - エチルヘキシル、オクチル、デシル、ラウリル、セチル、およびオクタデシルアクリレートおよびメタクリレート；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、スチレン、アルファメチルスチレン、 p - メチルスチレン、フッ化ビニル、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニリデン、塩化ビニリデン、ヘプタン酸アリル、酢酸アリル、カプリル酸アリル、カブロン酸アリル、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、1, 3 - ブタジエン、2 - クロロ - 1, 3 - ブタジエン、2, 3 - ジクロロ - 1, 3 - ブタジエン、イソプレン、 N - メチロールアクリルアミド、 N - メチロールメタクリルアミド、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ならびにポリオキシメタクリレートが含まれる。

【0023】

繊維質基材に塗布されるフッ素化ポリマーおよび本発明の増量剤ポリマーを含むブレンド組成物は場合により、耐久性をさらに高めるために共重合後に（すなわち、ブレンドされるイソシアネートとして）加えられる、ブロックイソシアネートを含有してもよい。ブロックイソシアネートの例は、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ、ニュージャージー州ハイ・ポイント（Ciba Specialty Chemicals, High Point, NJ）から入手可能なハイドロホボール・キサン（HYDROPHOBOL XAN）である。他の商業的に入手可能なブロックイソシアネートもまた本明細書での使用に好適である。ブロックイソシアネートを加えることの望ましさは、共重合体向けの特定用途に依存する。現在想定される用途のほとんどにとって、それは、満足のいく鎖間の架橋または基材への結合を達成するために存在する必要はない。ブレンドされるイソシアネートとして加えられるとき、約 20 重量%以下の量が加えられてもよい。

【0024】

フッ素化ポリマーおよび本発明の増量剤組成物を含むブレンドされた組成物は場合により、追加の表面効果を達成するための処理剤もしくは仕上げ剤、またはかかる剤もしくは仕上げ剤と共に普通に使用される添加剤などの追加の成分をさらに含む。かかる追加の成分は、ノーアイロン、アイロン掛けが容易、収縮抑制、しわがよらない、パーマネントプレス、湿気制御、柔軟性、強度、スリップ防止、帯電防止、ほつれ防止、抗ビル、撥染み、染み除去、撥汚れ、汚れ除去、撥水性、撥油性、悪臭抑制、抗菌性、日焼け防止、および同様の効果などの表面効果を提供する化合物または組成物を含む。1 種または複数のかかる処理剤もしくは仕上げ剤は、ブレンドされた組成物と組み合わせ、繊維質基材に塗布することができる。界面活性剤、 pH 調整剤、架橋剤、湿潤剤、ワックス増量剤、および当業者に知られている他の添加剤などの、かかる処理剤もしくは仕上げ剤と共に普通に使用される他の添加剤もまた存在してもよい。好適な界面活性剤には、陰イオン性、陽イオン性、および非イオン性が含まれる。ウィトコ・コーポレーション、コネチカット州グリ

10

20

30

40

50

ニッチ (Witco Corporation, Greenwich, CT) からデュボ
ノール・ワケ (DUPONOL WAQE) として入手可能なラウリル硫酸ナトリウム
などの陰イオン性界面活性剤が好ましい。

【0025】

特に、繊維質基材に塗布されるフッ素化ポリマーおよび本発明の増量剤ポリマーを含む
ブレンドされた組成物は、共重合後に加えられる、手触りをさらに高めるための軟化剤を
さらに含んでもよい。軟化剤を加えることの望ましさは、共重合体向けの特定用途に依存
する。軟化剤の例は、ワッカー・フィニッシュ (WACKER FINISH) WR13
00、ワッカー・フィニッシュ CT34E、ワッカー・フィニッシュ WT1650、ジェ
ットソフト (JETSOFT) NFS、パワーソフト (POWERSOFT) AE38 お
よびウェットソフト (WETSOFT) AOP などのワッカー・ケミカル (Wacker
Chemical) 軟化剤から、またはダウ・ケミカル、シリコーン軟化剤 (Dow
Chemical, Silicone softener) 2-8031 から選ぶことが
できる。1重量%以下の量に加えられてもよい。

10

【0026】

場合により、増量剤ポリマー組成物とフルオロポリマー組成物との上記ブレンドが繊維
質基材に塗布されるとき、他の増量剤組成物もまた、幾つかの組み合わせの便益を得るた
めに塗布に含められてもよい。かかる任意の追加の増量剤ポリマー組成物の一例は、20
04年9月7日出願の、同時係属の米国特許公報 (特許文献3) (CH-2996) に開
示されているものである。かかる任意の増量剤が前記の発明増量剤ポリマーに加えられる
とき、本発明原料 (a)、(b)、(c)、(d) および (e) について上に与えられた
百分率は総増量剤ポリマー組成物に適用されるものとする。

20

【0027】

本発明はさらに、上記のような本発明の増量剤組成物および基材に塗布されたときに表
面効果を提供する処理剤を含む有効量の組成物と基材の表面を接触させる工程を含む基材
の処理方法を含む。好ましくは、該処理剤はフッ素化ポリマーである。ブレンドされた組
み合わせは、単独でか他の織物処理剤、仕上げ剤または上記のような添加剤との混合物で
かのどちらかで、処理されるべき繊維質基材に水性分散系から塗布される。分散系は一般
に、吹き付け、浸漬、パディング、または他の周知の方法によって繊維質基材に塗布され
る。過剰の液体が例えば圧搾ロールによって除去されてしまった後、処理された繊維質基
材は乾燥させられ、次に、例えば、100 ~ 190 に、少なくとも30秒間、典型的
には約60 ~ 約240秒間加熱することによって硬化させられる。かかる硬化は、撥油性
、撥水性および撥汚れ性ならびに該撥性の耐久性を高める。これらの硬化条件は典型的で
あるが、幾つかの市販装置は、その特有のデザイン特徴のために、これらの範囲外で動作
してもよい。処理された繊維質基材は、約0.05重量% ~ 約0.5重量%のフッ素含有
率を有する。

30

【0028】

本発明はさらに、i) 表面効果を提供する処理剤、および ii) 上記のような本発明の
増量剤共重合体を含む上記組成物で処理された基材を含む。本組成物はまた、上記のよう
な追加の表面効果を提供するための任意の剤、上記のような基材の処理に普通に使用され
る任意の添加剤、上記のような任意のプロクティンシオネート、および任意の追加の別
個の増量剤組成物を含有することができる。前述のように、かかる基材には、繊維、紙、
不織布、皮、織物、および布または布ブレンドが含まれる。「布」には、綿、レーヨン、
絹、羊毛、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリオレフィン、ナイロン、ならびに「ノメ
ックス」および「ケブラー」などのアラミドの繊維からなる、天然もしくは合成布が含ま
れる。「布ブレンド」とは、2つ以上のタイプの繊維でできた布を意味する。典型的には
、これらのブレンドは、少なくとも1つの天然繊維と少なくとも1つの合成繊維との組み
合わせであるが、2つ以上の天然繊維のまたは2つ以上の合成繊維のブレンドであること
もできる。好ましくは、基材は、本発明の増量剤組成物およびポリウレタンまたはポリ
(メタ) アクリレートなどのフッ素化ポリマーを含む組成物で処理された。

40

50

【 0 0 2 9 】

特に、本発明の組成物、方法および処理基材は、用いられるフッ素化ポリマーの量を減らすと同時に上記基材の表面特性、特に撥油性、撥水性、撥汚れ性を高めるのに有用である。撥性特性は、存在する増量剤なしのフッ素化ポリマーの塗布より耐久性であり、様々な繊維質基材にとって有効である。撥性特性は、様々な他の表面効果と共に有効である。本発明の処理基材は、織物、衣類、制服、防護服、家具などのような様々な用途で有用である。本発明の増量剤共重合体は、減少したレベルのフッ素化ポリマーを使用しながら、それらが非常に耐久性の、低い黄変のおよびソフトな手触りの撥性仕上げを、布または布ブレンドなどの、広範囲の繊維質基材に与えるので有利である。本発明組成物は、例えば所望の表面効果を提供するために必要とされる高価なフッ素化ポリマーの量を減らすことによって、現行の（メタ）アクリレート共重合体より低い原材料コストで製造される。

10

【 0 0 3 0 】

（試験方法 1 - 布処理）

布は、通常のパッド浴（浸漬）法を用いて共重合体ブレンドで処理された。実施例セクションでの表に詳述されるような、本発明の増量剤組成物とブレンドされた 0 . 1 ~ 0 . 5 重量 % のフッ素化ポリマー処理剤（本明細書では以下共重合体ブレンド）を含有する浴が布を処理するために使用された。非フッ素化共重合体増量剤とブレンドするために使用されるフルオロポリマーは、本願特許出願人、デラウェア州ウィルミントンから入手可能である市販のゾニール（ZONYL）であった。塗布後に、布はおおよそ 160 で 1 ~ 3 分間硬化させられ、処理および硬化後に「放置」された。用いられる放置時間は一晚、約 15 ~ 18 時間であった。

20

【 0 0 3 1 】

（試験方法 2 - 撥水性）

処理基材の撥水性は、テフロン（登録商標）・グローバル仕様および品質管理試験（TEFLON Global Specifications and Quality Control Tests）情報パッケージに概説されるようなデュボン技術実験室方法（DuPont Technical Laboratory Method）に従って測定された。本試験は、水性液体による湿潤に対する処理基材の抵抗を測定する。異なる表面張力の水 - アルコール混合物が布上に置かれ、表面湿潤の程度が目視により測定される。本試験は、耐水性染み性のラフな指標を提供する。撥水性格付けが高ければ高いほど、仕上げ基材は水ベースの物質による染みに対してより良好な抵抗性を有する。標準試験液の組成は次の表 1 に示される。時々 1 ~ 6 スケールが便宜上用いられた。0 . 5 増分の格付けは、試験液のぎりぎりのパスに対して表 1 での数から 2 分の 1 を差し引くことによって決定される。

30

【 0 0 3 2 】

【表 1】

表 1
標準試験液

撥水性 格付け数	組成、 イソプロピル アルコール	容量% 蒸留水
1	2	98
2	5	95
3	10	90
4	20	80
5	30	70
6	40	60
7	50	50
8	60	40
9	70	30
10	80	20
11	90	10
12	100	0

10

20

【0033】

(試験方法 3 - 撥水性 - スプレー格付け)

撥水性はさらに、スプレー試験方法を用いることによって試験することができる。処理布サンプルは、次の通り行われる AATCC (米国繊維化学者・色彩技術者協会) 標準試験方法 No. 22 - 1996 に従うことによって撥水性について試験された：前記のようなポリマーの水性分散系で処理された布サンプルは、23 + 20% 相対湿度で、および 65 + 10% 相対湿度で最低 2 時間順化させられる。布サンプルは、布がしわのないようにプラスチック/金属刺繍輪上にしっかりと固定される。輪は、布が上向きであるように試験スタンド上に置かれる。次に 80 ± 2 °F (27 ± 1 °C) の 250 mL の水が試験漏斗中へ注がれ、水を布表面上へスプレーさせる。いったん水が漏斗を通り抜けてしまったら、輪は、布が下向きで固体物体のエッジに向かってトントンとたたかれ、180 度回転され、再びトントンとたたかれる。スポットのあるまたは湿った表面は、AATCC 技術マニュアル (Technical Manual) に見いだされる AATCC 標準と比較される。表面がより湿れば湿るほど、数はより低く、撥性はより乏しい。100 は湿潤なしを意味し、90 はわずかな湿潤 (3 つの小さなスポット) を意味し、80 はスプレーポイントでの幾つか (10) のスポットによって示される湿潤を意味し、70 は上方布表面の部分湿潤を意味し、50 は全体の上布表面の湿潤を意味し、そして 0 は下方および上方布表面の完全な湿潤を意味する。15、25、35、45、55、60、65、75 または 85 の格付けは、上記格付けの性能中間を示唆する。

30

40

【0034】

(試験方法 4 - 撥油性)

処理布サンプルは、次の通り行われる AATCC 標準試験方法 No. 118 の修正によって撥油性について試験された：前記のようなポリマーの水性分散系で処理された布サンプルは、23 + 20% 相対湿度、および 65 + 10% 相対湿度で最低 2 時間順化させられる。表 2 で下に特定される一連の有機液体が次に布サンプルに滴々塗布される。最低の番号が付けられた試験液 (撥性格付け No. 1) で始まって、1 滴 (直径がおおよそ 5 mm または 0.05 mL 容量) が少なくとも 5 mm 離れた 3 つの場所のそれぞれ上に置かれる。滴は 30 秒間観察される。この期間の終わりに、3 滴のうち 2 滴が滴の周りにウィッキングなしで依然として球形形状である場合、次の最も高い番号が付けられた液体の 3

50

滴が隣接サイト上に置かれ、同様に30秒間観察される。1つの試験液が球形～半球形に留まることができない3滴のうち2滴をもたらず、または湿潤もしくはウィッキングが起こるまで本手順は続けられる。

【0035】

布の撥油性格付けは、30秒間ウィッキングが全くなしに、3滴のうち2滴が球形～半球形に留まった最高の番号が付けられた試験液である。一般に、6以上の格付けの処理布は良好～優秀と考えられ、1以上の格付けを有する布は、ある種の用途で使うことができる。0.5増分の格付けは、試験液のぎりぎりのパスに対して表2の数から2分の1を差し引くことによって決定される。

【0036】

10

【表2】

表2
撥油性試験液

撥油性 格付け数	試験液
1	ヌジオール(NUJOL)精製鉱油
2	21℃で容量により65/35のヌジオール／n-ヘキサデカン
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

20

注:ヌジオールは、38℃で360/390のセイボルト(Saybolt)粘度および15℃で0.880/0.900の比重を有する鉱油に対する、プロー社(Plough, Inc.)の商標である

30

【0037】

(試験方法5 - 洗濯耐久性)

布サンプルは、織物試験についての家庭洗濯手順を指定する国際標準(International Standard)に従って洗濯された。布サンプルは、4ポンドの総乾燥ロードを与えるための砂利ロード入り自動洗濯機の水平ドラム、前入れ方式(タイプA、ワシケーター(WASCATOR) Form 71MP - Lab)中へロードされる。市販洗剤が加えられ(AATCC 1993標準基準洗剤(Reference Detergent) WOB)、そして洗濯機は、暖かい水(105°F、41℃)での高水レベル、15分標準洗濯サイクル、引き続く2回の13分リンスおよび次に2分回転乾燥でプログラムされる。サンプルおよび砂利は、指定された数の回数洗濯される(5回洗濯については5HW、20回洗濯については20HW)。洗濯が完了した後、湿った布サンプルは風乾させられ、次に、各面について30秒、135～160℃の表面温度で、平台プレスでアイロン掛けされる。

40

【実施例】

【0038】

本明細書での以下の表で、用語「フルオロケミカル」は、本発明の増量剤組成物とその組み合わせ前のフッ素化ポリマーを特定するために用いられる。

【0039】

(実施例1)

50

水エマルジョンを次のもの：96 gの熱い脱イオン H_2O （50～60℃）、3.2 gのエトクアッド（ETHOQUAD）18/25（アクゾ・ノーベル、イリノイ州シカゴ（Akzo Nobel, Chicago, IL）から入手可能な）、4.6 gのトリデシルアルコール5-エチレンオキシド付加体（エトックス（ETHOX）TDA-5、エトックス・ケミカルズ、サウスカロライナ州グリーンビル（Ethox Chemicals, Greenville, SC）から入手可能な）、30 gのステアリルメタクリレート、1.25 gのN-メチロールアクリルアミド、0.68 gの2-ヒドロキシエチルメタクリレート、1.25 gのポリ（オキシエチレン）7メタクリレート、0.34 gのドデシルメルカプタンおよび19.36 gのジプロピレングリコールを混合することによって調製し、次に機械攪拌機、熱電対温度計およびチラー冷却器（-5～-10℃）を備え付けた500 mLの4つ口フラスコに装入した。装入物を10 gの熱い脱イオン水でフラスコヘリンスして入れ、30分間または温度が30℃より下になるまで窒素でバージした。30 gの塩化ビニリデンを次に反応フラスコに装入し、5分間混合した。次に、10 gの脱イオン水に溶解させた0.34 gの「ヴァゾ」56 WSP（本願特許出願人、デラウェア州ウィルミントン）を加えて重合を開始させた。混合物を30分間にわたって50℃に加熱し、8時間維持した。重合後に、0.46 gのデュポノール・ワケ（DUPONOL WAQE）（ウィトコ・コーポレーション、コネチカット州グリニッチから入手可能な）の水溶液を室温で生成物と混合した。生じたポリマー増量剤ラテックス（水中分散系）は、27.92%の固形分含有率で206 gの重さがあった。 $T_m = 25.36$ ℃および $\delta H = 23.93$ J/gであった。

【0040】

上記の生成ラテックスを性能試験のために本願特許出願人、デラウェア州ウィルミントン製の商業的に入手可能なフルオロポリマー、ゾニール8300、ゾニール8412、およびゾニール8932と別々にブレンドした。ブレンドは、3：1～1：1の増量剤対フルオロポリマーの比を含有した。ゾニール・フルオロポリマーとのブレンドを、上記の試験方法1を用いて100%ナイロン布に塗布した。浴は、表4および5でのデータについて20～50 g/Lのブレンド生成物を含有した。表6でのデータについては、浴は10～15 g/Lのフッ素化ポリマーを含有し、実施例1の増量剤対フッ素化ポリマーの比は表6に示すようなものであった。湿潤剤アルカノール（ALKANOL）6112（本願特許出願人、デラウェア州ウィルミントンから入手可能な）もまた2 g/Lで浴に含めた。塗布後に、布を約160℃で約2分間硬化させた。布を、処理および硬化後に「放置」した。処理布を、上記の試験方法2、3、4および5を用いて撥油性、撥水性および撥スプレー性について試験した。結果を表4～6にリストする。

【0041】

（実施例2～7）

表3で下に示すような異なる量のステアリルメタクリレートおよび塩化ビニリデンを使用することを除いて、実施例1の手順に従った。固体含有率および融点もまた表3に含める。

【0042】

【表 3】

表 3

生成物組成および DSC データ

実施例番号	2	3	4	5	6	7
StMA*	45	50	55	40	15	20
VDC*	15	10	5	20	45	40
固体%	27.39	28.98	30.02	27.73	25.5	28.04
T _m (°C)/ ΔH(J/g)	30.09/ 42.78	31.39/ 32.52	31.76/ 35.36	30.47/ 73.31	15.26/ 15.18	

* StMA = ステアリルメタクリレート、VDC = 塩化ビニリデン

【 0 0 4 3 】

増量剤をゾニール・フルオロケミカルとブレンドし、ナイロン布に塗布し、そして実施例 1 に記載したように試験した。結果は表 4 ~ 6 にある。

【 0 0 4 4 】

(比較例 A)

水エマルジョンを次のもの： 96 g の熱い脱イオン H₂O (50 ~ 60)、3.2 g のエトクアッド 18 / 25 (アクゾ・ノーベル、イリノイ州シカゴから入手可能な)、4.6 g のトリデシルアルコール 5 - エチレンオキシド付加体 (エトックス・ケミカルズ、サウスカロライナ州グリーンビル製のエトックス TDA - 5)、60 g のステアリルメタクリレート、1.25 g のポリ (オキシエチレン) 7 メタクリレート、1.25 g の N - メチロールアクリルアミド、0.68 g の 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、0.34 g のドデシルメルカプタンおよび 19.36 g のジブロピレングリコールを混合することによって調製し、次に機械攪拌機、熱電対温度計およびチラー冷却器 (- 5 ~ - 10) を備え付けた 500 mL の 4 つ口フラスコに装入した。装入物を 10 g の熱い脱イオン水でフラスコヘリンスして入れ、30 分間窒素でバージした。次に、10 g の脱イオン水に溶解させた 0.34 g の「ヴァゾ」56 WSP (本願特許出願人、デラウェア州ウィルミントン) を加えて重合を開始させた。混合物を 30 分間にわたって 50 に加熱し、8 時間維持した。重合後に、0.46 g のデュポノール・ワケ (ウイトコ・コーポレーション、コネチカット州グリニッチから入手可能な) の水溶液を室温で生成物と混合した。生じたポリマー増量剤ラテックス (水中分散系) は、27.92 % の固形分含有率で 206 g の重さがあった。T_m は 32.86 であり、ΔH は 39.27 J / g であった。増量剤を実施例 1 に記載したようにゾニール・フルオロケミカルとブレンドし、ナイロン布に塗布し、そして試験した。結果は表 4 ~ 6 にある。

【 0 0 4 5 】

(比較例 B)

水エマルジョンを次のもの： 167 g の熱い脱イオン H₂O (50 ~ 60)、0.7 g のエトクアッド 18 / 25 (アクゾ・ノーベル、イリノイ州シカゴから入手可能な)、2.9 g のトリデシルアルコール 5 - エチレンオキシド付加体 (エトックス TDA - 5、エトックス・ケミカルズ、サウスカロライナ州グリーンビル)、3.33 g のポリ (オキシエチレン) 7 メタクリレート、3.33 g の N - メチロールアクリルアミド、1.67 g の 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、0.1 g のドデシルメルカプタンおよび 16.67 g の 2 - メチル - 2, 4 - ペンタンジオールを混合することによって調製し、次に 1 L オートクレープに装入した。オートクレープを密封し、3 回排気し / 窒素で満たした。30 g の塩化ビニリデンを次に装入した。次に、10 g の脱イオン水に溶解させた 0.34 g の「ヴァゾ」56 WSP (本願特許出願人、デラウェア州ウィルミントン) を加えて重合を開始させた。混合物を 30 分間にわたって 50 に加熱し、150 RPM でのか

10

20

30

40

50

き混ぜ機で 8 時間維持した。生じたラテックス増量剤を、ミルクフィルターを通して濾過した。増量剤を実施例 1 に記載したようにゾニール・フルオロケミカルとブレンドし、ナイロン布に塗布し、そして試験した。結果は表 4 ～ 6 にある。

【 0 0 4 6 】

【表 4】

表 4

フルオロケミカル	ゾニール 8932	ゾニール 8932	ゾニール 8932	ゾニール 8932
実施例増量剤	比較例 B	1	比較例 A	なし
処理布を基準とする F 重量%	0.093	0.097	0.1	0.19
撥油性				
初期	6	6	5	6
5HW	5	6	-	3
20HW	1	6	3	1
撥水性				
初期	6	6	6	6
5HW	6	6	-	6
20HW	6	6	6	6
撥スプレー性				
初期	100	100	100	100
5HW	80	90	-	70
20HW	75	80	80	70

注：試験方法 2 で撥水性および撥油性について 1～6 のスケールを用いて試験した

【 0 0 4 7 】

結果は、実施例 1 の共重合体が類似レベルのフッ素を用いるときに比較例 A および B の性能より良好な性能を提供することを示した。増量剤なしのフルオロポリマーと比べて、たった 5 0 % のフッ素の存在でさえ、実施例 1 の増量剤を使用したときにより良好な性能が得られた。

【 0 0 4 8 】

10

20

30

40

【 表 5 】

表 5A

バッチでの F%	0.198	0.099	0.099	0.099	0.099	0.099	0.099	0.099	0.099	0.099	0.099	0.099	0.099	0.099	0.099	0.099	0.099	0.099	0.099
ゾニール 8412+ 実施例増量剤	なし	なし	1	2	3	4	5	6	7	比較例 A	比較例 B								
撥油性																			
初期	6.5	6.5	7	7	8	7	7.5	7.5	7.5	7									
20HW-アイロン	4	2	5.5	4.5	4	3	4	7	5.5	3	1								
撥水性																			
初期	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	11								
20HW-アイロン	9	6	9	8	8	7	8	10.5	9.5	7.5	6								
撥スプレー性																			
初期	100	100	100	100	100	100	100	100	100	90	90								
20HW-アイロン	70	70	80	70	70	70	75	80	80	50	75								

表 5B

バッチでのF%	0.3	0.117	0.117	0.117	0.117	0.117	0.117	0.117	0.117	0.117	0.117	0.117
ゾニール 8932+ 実施例増量剤	なし	なし	1	2	3	4	5	6	7	比較例 A	比較例 B	
撥油性												
初期	6.5	7	7	7	7	7	8	6	7	7	7	
20HW-アイロン	5	2	5	4.5	3	3	4	4.5	4	3.5	5	
撥水性												
初期	12	12	12	12	12	12	12	11	12	12	12	
20HW-アイロン	8	6	9	10	7	7	8	9.5	8	8	8	
撥スプレー性												
初期	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
20HW-アイロン	80	50	90	90	90	70	70	100	90	50	75	

【表 7】

表 5C

バッチでの F%	0.198	0.099	0.099	0.099	0.099	0.099	0.099	0.099	0.099	0.099	0.099	0.099	0.099	0.099	0.099	比較例 A	比較例 B
ゾニール 8300+ 実施例増量剤	なし	なし	1	2	3	4	5	6	7								
撥油性																	
初期	6.5	6	6.5	6	6.5	6	7	7	7							6	5
20HW-アイロン	6	2	5	2	4.5	3	3	4.5	4							2.5	1
撥水性																	
初期	12	11.5	11.5	11	11.5	11	11.5	12	12							11.5	9.5
20HW-アイロン	7	6	8	6	10	8	7	8	9							8	6
撥スプレー性																	
初期	100	100	100	100	100	100	100	100	100							100	90
20HW-アイロン	70	50	75	50	80	85	70	90	80							70	80

【 0 0 5 1 】

表 5 A、5 B、および 5 C でのデータは、実施例 1 ~ 7 の増量剤を含有するブレンド調

10

20

30

40

50

合物がナイロン布上で増量剤なしのフルオロケミカルと比較して50%フッ素削減で匹敵するまたはより良好な性能を提供することを示した。データはまた、実施例1～7の増量剤が同じレベルのフッ素で比較例AおよびBに匹敵するまたはそれらより良好な性能を提供することを示した。

【0052】

【表8】

表6

フルオロケミカル	ゾニール 8932	ゾニール 8932	ゾニール 8300	ゾニール 8300	ゾニール 8300	ゾニール 8412	ゾニール 8412	ゾニール 8412
実施例1の増量剤/ フルオロ ケミカルの比	1/1	2/1	0.6/1	1/1	2/1	0.6/1	1/1	2/1
撥油性								
初期	7.5	7.5	7.5	7.5	5.5	7.5	7.5	6.5
10HW-アイロン	6.5	6.5	5.5	6.5	5.5	5.5	5.5	4.5
20HW-アイロン	2.5	4.5	1.5	2.5	4.5	1.5	3.5	3.5
撥水性								
初期	12	12	12	11.5	9.5	12	11.5	10.5
10HW-アイロン	10.5	10.5	9.5	10.5	9.5	8.5	10.5	6.5
20HW-アイロン	5	6.5	4.5	5.5	6.5	4.5	6.5	5.5
撥スプレー性								
初期	100	100	100	100	90	100	100	100
10HW-アイロン	90	100	80	80	90	80	90	90
20HW-アイロン	60	70	50	70	70	50	60	70

10

20

【0053】

表6でのデータは、実施例1の増量剤と異なる比での異なるゾニール製品との組み合わせがナイロン上で有効な性能を達成することを実証した。

30

【0054】

(実施例8～13)

増量剤組成物を、表7にリストするような異なる界面活性剤および溶媒を使用することを除いて実施例1の手順に従って調製した。生じた増量剤を性能試験のために本願特許出願人、デラウェア州ウィルミントン製の商業的に入手可能なフルオロポリマー、ゾニール8300、ゾニール8412、およびゾニール8932と別々にブレンドした。増量剤対ゾニールの比は1:1であった。

【0055】

各ゾニール・フルオロポリマーとのブレンドを、上記の試験方法1を用いて100%ナイロン布に塗布した。浴は20～50g/Lのブレンド生成物を含有した。湿潤剤アルカノール6112(本願特許出願人、デラウェア州ウィルミントンから入手可能な)もまた2g/Lで浴に含めた。塗布後に、布を約160で約2分間硬化させた。布を、処理および硬化後に「放置」した。処理ナイロンを、上記の試験方法2、3、4および5を用いて撥油性、撥水性および撥スプレー性について試験した。結果を表8A、8B、および8Cにリストする。

40

【0056】

【表 9】

表 7

実施例 番号	界面活性剤	ブランド名(入手可能性)	溶媒	ラテックス 中の %固形分
8	オクタデシルメチル(ポリオキシエチレン)(15)アンモニウムクロリド、第二級アルコールエトキシレート	エトクアッド 18/25 (アクゾ・ノーベル、イリノイ州シカゴから入手可能な)、ターギトール(TERGITOL) 15-S-20(ユニオン・カーバイド、コネチカット州ダンバリー(Union Carbide, Danbury, Conn.)から入手可能な)	ジブロピレングリコールメチルエーテルアセテート	28%
9	ポリエチレングリコールエステル	マザール・メペッグ(MAZAR MEPEG) 600MS (マザール・ケミカル社、イリノイ州ガーマー(Mazar Chemical Inc., Gurnee, IL)から入手可能な)	ヘキシレングリコール	32.55%
10	ポリエチレングリコールエステル・アビテックス(AVITEX)R	マザール・メペッグ 600MS (マザール・ケミカル社、イリノイ州ガーマーから入手可能な)／アビテックス R(クラリアント、ノースカロライナ州 Mt.ホリー(Clariant, Mt. Holly, NC)から入手可能な)	ヘキシレングリコール	31.74%
11	アルコールエトキシレート／オクタデシルメチル(ポリオキシエチレン)(15)アンモニウムクロリド／アビテックス R	エトックス TDA-5 (エトックス・ケミカルズ、サウスカロライナ州グリーンビルから入手可能な)／エトクアッド 18/25(アクゾ・ノーベル、イリノイ州シカゴから入手可能な)／アビテックス R(クラリアント、ノースカロライナ州 Mt.ホリーから入手可能な)	ジブロピレングリコール	28.08%
12	ポリエチレングリコールエステル／アルキノールアミン塩酸塩混合物	マザール・メペッグ 600MS (マザール・ケミカル社、イリノイ州ガーマーから入手可能な)／アビテックス 2153(本願特許出願人、デラウェア州ウィルミントンから入手可能な)	ヘキシレングリコール	32.79%
13	ポリエチレングリコールエステル／ジ(水素化牛脂)ジメチルアンモニウムクロリド	マザール・メペッグ 600MS (マザール・ケミカル社、イリノイ州ガーマーから入手可能な)／アークアッド(ARQUAD) 2HT75(アクゾ・ノーベル、イリノイ州シカゴから入手可能な)	ヘキシレングリコール	32.73%

10

20

30

【 0 0 5 7 】

【表 1 0】

表 8A

ゾニール 8412+ 実施例増量剤	なし	1	8	9	10	11	12	13
撥油性								
初期	6	6.5	6.5	6	7	6.5	4.5	5
20HW-アイロン	3	5	4	5	4.5	5.5	1	2
撥水性								
初期	12	12	12	11	12	12	8.5	8.5
20HW-アイロン	8.5	7.5	7	7	8	8	5	6
撥スプレー性								
初期	100	90	80	90	100	90	70	90
20HW-アイロン	70	70	70	70	75	75	70	80

10

【 0 0 5 8】

20

【表 1 1】

表 8B

ゾニール 8932+ 実施例増量剤	なし	1	8	9	10	11	12	13
撥油性								
初期	6.5	8	6.5	6.5	7	7	6.5	7.5
20HW-アイロン	4	6.5	5	5.5	4	4.5	6	5
撥水性								
初期	12	12	12	12	12	12	12	12
20HW-アイロン	8	10.5	8.5	9	9	10.5	9	9
撥スプレー性								
初期	100	100	100	100	100	100	100	100
20HW-アイロン	80	80	80	70	70	70	80	70

30

【 0 0 5 9】

【表 1 2】

表 8C

ゾニール 8300+ 実施例増量剤	なし	1	8	9	10	11	12	13
撥油性								
初期	7	7	6	5.5	6.5	6	3.5	4
20HW-アイロン	4	4.5	2	3.5	4	4	0.5	2
撥水性								
初期	11.5	12	10	10	11	10.5	6.5	8.5
20HW-アイロン	8.5	9	6	7	8	7.5	5	6
撥スプレー性								
初期	100	100	90	100	90	100	80	90
20HW-アイロン	70	70	70	70	70	70	70	70

10

【0060】

20

表 8 A、8 B および 8 C でのデータは、実施例 1 および 8 ~ 13 の増量剤組成物が様々な界面活性剤および溶媒を使用して調製されたときに半分のフッ素レベルを用いて耐久性のある撥性を提供するのに有効であることを実証した。増量剤が存在する組成物のフッ素レベルは、増量剤が存在しないものの 50% であった。

【0061】

(実施例 14)

30

水エマルジョンを次のもの：80 g の熱い脱イオン H₂O (50 ~ 60 °C)、1.6 g のアーミン (ARMEEN) DM18D (アクゾ・ノーベル、イリノイ州シカゴから入手可能な)、60 g のエチルヘキシルメタクリレート、10 g のポリ (オキシエチレン) 7 メタクリレート、2 g の N - メチロールアクリルアミド、0.3 g のドデシルメルカプタン、1 g の酢酸、0.3 g の 2% 塩化ナトリウム溶液および 20 g のヘキシレングリコールを混合することによって調製し、次に機械攪拌機、熱電対温度計およびチラー冷却器 (-5 ~ -10 °C) を備え付けた 500 mL の 4 つ口フラスコに装入した。装入物を 80 g の熱い脱イオン水でフラスコへリンスして入れ、30 分間または温度が 30 °C より下になるまで窒素でパージした。10 g の塩化ビニリデンを次に反応フラスコに装入し、5 分間混合した。次に、10 g の脱イオン水に溶解させた 0.4 g の「ヴァゾ」56 WSP (本願特許出願人、デラウェア州ウィルミントン) を加えて重合を開始させた。混合物を半時間内に 50 °C に加熱し、8 時間維持した。生じたポリマー増量剤ラテックス (水中分散系) は、28.87% の固形分含有率で 250 g の重さがあった。それを次に、ゾニール 8932 については 2 : 1 の増量剤対フッ素化ポリマーの比で、そしてゾニール 8300 については 1 : 1 の増量剤対フッ素化ポリマーの比で本願特許出願人、デラウェア州ウィルミントン製の商業的に入手可能なフッ素化ポリマー、ゾニール 8300 およびゾニール 8932 とブレンドした。ブレンドを、上記の試験方法 1 を用いてナイロン布に塗布した。浴は 0.133% ~ 0.15% のフッ素を含有した。ナイロンを、上記の試験方法 2、3、4 および 5 を用いて撥性について試験した。結果を表 10 A および 10 B にリストする。

40

【0062】

(実施例 15 ~ 17、比較例 C)

ラテックス増量剤を、表 9 にリストした量のモノマーを使用することを除いて実施例 14 と同じ手順に従うことによって合成した。

50

【 0 0 6 3 】

【 表 1 3 】

表 9

実施例	15	16	17	比較例 C
モノマー、g				
ポリ(オキシエチレン)7 メタクリレート	5	10	3	10
エチルヘキシル メタクリレート	70	65	50	70
塩化ビニリデン	5	5	27	0
ラテックス中の%固形分	28.42%	29.04%	27.76%	28.87%

10

【 0 0 6 4 】

増量剤および比較例 C を、 2 : 1 の増量剤対フッ素化ポリマーの比でゾニール 8 9 3 2 およびゾニール 8 3 0 0 フッ素化ポリマーとブレンドした。

【 0 0 6 5 】

ブレンドを、上記の試験方法 1 を用いて 1 0 0 % ナイロン布に塗布した。浴は 2 0 ~ 5 0 g / L のブレンド生成物を含有した。湿潤剤アルカノール 6 1 1 2 (本願特許出願人、デラウェア州ウィルミントンから入手可能な) もまた 2 g / L で浴に含めた。塗布後に、布を約 1 6 0 で約 2 分間硬化させた。布を、処理および硬化後に「放置」した。ナイロンを、上記の試験方法 4、2、3 および 5 を用いて撥油性、撥水性および撥スプレー性ならびに洗濯耐久性について試験した。結果を、ゾニール 8 9 3 2 / 増量剤ブレンドについては表 1 0 A に、そしてゾニール 8 3 0 0 / 増量剤ブレンドについては表 1 0 B にリストする。

20

【 0 0 6 6 】

【 表 1 4 】

30

表 10A

実施例 増量剤	比較例 C	14	15	16	17
撥油性					
初期	6	6	5.5	6	5.5
20HW-アイロン	3.5	5.5	4.5	4.5	4.5
撥水性					
初期	10.5	10.5	10	11	10
20HW-アイロン	7	7.5	8.5	8.5	8.5
撥スプレー性					
初期	100	100	100	100	100
20HW-アイロン	60	75	70	70	80

40

【 0 0 6 7 】

【表 15】

表 10B

実施例 増量剤	比較例 C	14	15	16	17
撥油性					
初期	5.5	6	6	6	5
20HW-アイロン	0	4	4	0	0.5
撥水性					
初期	10.5	7.5	9.5	6	5.5
20HW-アイロン	5	4	6	4	5
撥スプレー性					
初期	80	85	100	90	80
20HW-アイロン	70	70	70	60	75

10

【0068】

20

表 10A でのデータは、ゾニール 8932 とブレンドされた実施例 14 ~ 17 の増量剤共重合体中の塩化ビニリデンの存在が塩化ビニリデンを含有しない比較例 C と比較して性能を向上させることを示した。表 10B でのデータは、ゾニール 8300 とブレンドされた実施例 14 ~ 17 の増量剤共重合体中の塩化ビニリデンの存在が塩化ビニリデンを含有しない比較例 C と比較して撥油性および撥スプレー性を向上させることを示した。

【0069】

(実施例 18 ~ 21)

先ず、(a) 70 g の 2 - エチルヘキシルメタクリレート、(b) 10 g のポリ(オキシエチレン)7メタクリレート、(c) 2 g の水性 48% N - メチロールアクリルアミド、0.3 g のドデシルメルカプタン、20 g ヘキシレングリコール、1.6 g のアーミン DM 18D、1.0 g 酢酸、3 g の水性 2% 塩 (NaCl) 溶液、および 80 g の熱い (50 ~ 60 °C) 脱イオン水を乳化させ、次に、攪拌機、熱電対温度計、および水冷却器を備え付けた 4 つ口フラスコに装入した。装入物を 75 g の熱い脱イオン水でフラスコヘリンスして入れ、65 で 30 分間窒素でバージした。次に、2 g の脱イオン水に溶解させた 0.08 g の「ヴァゾ」56 WSP (本願特許出願人、デラウェア州ウィルミントン) を加えて重合を開始させた。混合物の温度は約 12 分にわたって 79 に自然に上昇し、次に低下し始めた。温度コントローラーを 70 にリセットし、装入物を窒素下に 4 時間攪拌した。生じたポリマー増量剤ラテックス (水中分散系) は、31.7% の固形分含有率で 251 g の重さがあった。この増量剤を 1 : 1 の比で実施例 1、9、10 および 11 の増量剤と別々に混合して本明細書で実施例 18、19、20 および 21 と指定される増量剤の混合物を製造した。

30

40

【0070】

増量剤混合物を次に、2 : 1 の増量剤対フッ素化ポリマーの比でゾニール 8932 フルオロケミカルとブレンドした。ブレンドを、上記の試験方法 1 を用いて 100% 綿綾織布に塗布した。処理浴は、45 g/L のブレンド、1 g/L のチバ・スペシャルティ・ケミカルズ、ノースカロライナ州ハイ・ポイント製のブロックトイソシアネート・ハイドロホポール・キサン、および 70 g/L のオムノバ・ソリューションズ、サウスカロライナ州チェスター (Omnova Solutions, Chester, SC) 製の防しわ樹脂、パーマフレッシュ (PERMA FRESH) EFC を含有した。塗布後に、布を 330 で 3 分間硬化させた。布を、処理および硬化後に「放置」した。処理綿を、上記の試

50

験方法 4、2、3 および 5 を用いて撥油性、撥水性および撥スプレー性ならびに洗濯耐久性について試験した。増量剤が全く存在しないとき比較のために、浴は、同じ浴成分と組み合わせた 15 g / L か 30 g / L かどちらかのゾニール 8932 を含有した。結果を表 11 にリストする。

【 0 0 7 1 】

【 表 1 6 】

表 11

ゾニール 8932+ 実施例増量剤	18	19	20	21	15g/L ゾニール 8932, 増量剤なし	30g/L ゾニール 8932, 増量剤なし
撥油性						
初期	7	7	7	7	5	6
20HW LTD	6	6	6	6	2	4
撥水性						
初期	12	12	12	12	7	10
20HW LTD	10	10	9	11	5	7.5
撥スプレー性						
初期	100	100	100	100	100	100
20HW LTD	80	85	80	85	75	80

10

20

30

40

50

【 0 0 7 2 】

表 11 での結果は、フッ素効果がフッ素化ポリマーとの増量剤組成物の混合物を使用することによって達成されることを示した。増量剤が存在するブレンドより約 3 倍高いフッ素レベルを有する増量剤組成物が全く存在しないフッ素化ポリマーと比べて優れた性能が得られた。

【 0 0 7 3 】

(実施例 2 2)

水エマルジョンを次のもの：96 g の熱い脱イオン水（50～60℃）、3.2 g のエトクアッド 18 / 25（アクゾ・ノーベル、イリノイ州シカゴから入手可能な）、4.6 g のトリデシルアルコール 5 - エチレンオキシド付加体（エトックス・ケミカルズ、サウスカロライナ州グリーンビルから入手可能な、エトックス TDA - 5）、30 g のステア ril メタクリレート、15 g のメチルメタクリレート、1.25 g の N - メチロールアクリルアミド、0.68 g の 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、1.25 g のポリ（オキシエチレン）7メタクリレート、0.34 g のドデシルメルカプタンおよび 19.36 g のジプロピレングリコールを混合することによって調製した。それを次に、機械攪拌機、熱電対温度計およびチラー冷却器（-5～-10℃）を備え付けた 500 mL の 4 つ口フラスコに装入した。装入物を 10 g の熱い脱イオン水でフラスコヘリンスして入れ、30 分間または温度が 30℃より下になるまで窒素でパージした。15 g の塩化ビニリデンを次に反応フラスコに装入し、5 分間混合した。次に、10 g の脱イオン水に溶解させた 0.34 g の「ヴァゾ」56 WSP（本願特許出願人、デラウェア州ウィルミントン）を加えて重合を開始させた。混合物を半時間内に 50℃に加熱し、8 時間維持した。重合後に、0.46 g のデュポノール・ワケ（ウィトコ・コーポレーション、コネチカット州グリニッチから入手可能な）の水溶液を室温で生成物と混合した。生じたポリマー増量剤

ラテックス（水中分散系）は、28.74%の固形分含有率で202.65gの重さがあった。

【0074】

（実施例23）

水エマルジョンを次のもの：96gの熱い脱イオン水（50～60℃）、3.2gのエトクアッド18/25（アクゾ・ノーベル、イリノイ州シカゴから入手可能な）、4.6gのトリデシルアルコール5-エチレンオキシド付加体（エトックス・ケミカルズ、サウスカロライナ州グリーンビルから入手可能な、エトックスTDA-5）、30gのステアリンメタクリレート、15gの酢酸ビニル、1.25gのN-メチロールアクリルアミド、0.68gの2-ヒドロキシエチルメタクリレート、1.25gのポリ（オキシエチレン）7メタクリレート、0.34gのドデシルメルカプタンおよび19.36gのジブropilengリコールを混合することによって調製した。それを次に、機械攪拌機、熱電対温度計およびチラー冷却器（-5～-10℃）を備え付けた500mLの4つ口フラスコに装入した。装入物を10gの熱い脱イオン水でフラスコヘリンスして入れ、30分間または温度が30℃より下になるまで窒素でパージした。15gの塩化ビニリデンを次に反応フラスコに装入し、5分間混合した。次に、10gの脱イオン水に溶解させた0.34gの「ヴァゾ」56WSP（本願特許出願人、デラウェア州ウィルミントン）を加えて重合を開始させた。混合物を半時間内に50℃に加熱し、8時間維持した。重合後に、0.46gのデュボノール・ワケ（ウィトコ・コーポレーション、コネチカット州グリニッチから入手可能な）の水溶液を室温で生成物と混合した。生じたポリマー増量剤ラテックス（水中分散系）は、25.91%の固形分含有率で196.4gの重さがあった。

10

20

【0075】

（実施例24）

水エマルジョンを次のもの：96gの熱い脱イオン水（50～60℃）、3.2gのエトクアッド18/25（アクゾ・ノーベル、イリノイ州シカゴから入手可能な）、4.6gのトリデシルアルコール5-エチレンオキシド付加体（エトックス・ケミカルズ、サウスカロライナ州グリーンビルから入手可能な、エトックスTDA-5）、30gのステアリンメタクリレート、1.25gのN-メチロールアクリルアミド、0.68gの2-ヒドロキシエチルメタクリレート、1.25gのポリ（オキシエチレン）7メタクリレート、0.34gのドデシルメルカプタンおよび19.36gのジブropilengリコールを混合することによって調製した。それを次に、機械攪拌機、熱電対温度計およびチラー冷却器（-5～-10℃）を備え付けた500mLの4つ口フラスコに装入した。装入物を10gの熱い脱イオン水でフラスコヘリンスして入れ、30分間または温度が30℃より下になるまで窒素でパージした。30gの酢酸ビニルを次に反応フラスコに装入し、5分間混合した。次に、10gの脱イオン水に溶解させた0.34gの「ヴァゾ」56WSP（本願特許出願人、デラウェア州ウィルミントン）を加えて重合を開始させた。混合物を半時間内に50℃に加熱し、8時間維持した。重合後に、0.46gのデュボノール・ワケ（ウィトコ・コーポレーション、コネチカット州グリニッチから入手可能な）の水溶液を室温で生成物と混合した。生じたポリマー増量剤ラテックス（水中分散系）は、28.47%の固形分含有率で201.56gの重さがあった。

30

40

【0076】

（実施例25）

水エマルジョンを次のもの：96gの熱い脱イオン水（50～60℃）、3.2gのエトクアッド18/25（アクゾ・ノーベル、イリノイ州シカゴから入手可能な）、4.6gのトリデシルアルコール5-エチレンオキシド付加体（エトックス・ケミカルズ、サウスカロライナ州グリーンビルから入手可能な、エトックスTDA-5）、30gのステアリンメタクリレート、15gのビニルベンジルクロリドメチル、1.25gのN-メチロールアクリルアミド、0.68gの2-ヒドロキシエチルメタクリレート、1.25gのポリ（オキシエチレン）7メタクリレート、0.34gのドデシルメルカプタンおよび19.36gのジブropilengリコールを混合することによって調製した。それを次に、機

50

機械攪拌機、熱電対温度計およびチラー冷却器（- 5 ~ - 10 ）を備え付けた 500 mL の 4 つ口フラスコに装入した。装入物を 10 g の熱い脱イオン水でフラスコへリンスして入れ、30 分間または温度が 30 より下になるまで窒素でバージした。15 g の塩化ビニリデンを次に反応フラスコに装入し、5 分間混合した。次に、10 g の脱イオン水に溶解させた 0.34 g の「ヴァゾ」56 W S P（本願特許出願人、デラウェア州ウィルミントン）を加えて重合を開始させた。混合物を半時間内に 50 に加熱し、8 時間維持した。重合後に、0.46 g のデュボノール・ワケ（ウイトコ・コーポレーション、コネチカット州グリニッチから入手可能な）の水溶液を室温で生成物と混合した。生じたポリマー増量剤ラテックス（水中分散系）は、27.13% の固形分含有率で 202.33 g の重さがあった。

10

【0077】

（実施例 26）

水エマルジョンを次のもの：96 g の熱い脱イオン水（50 ~ 60 ）、3.2 g のエトクアッド 18 / 25（アクゾ・ノーベル、イリノイ州シカゴから入手可能な）、4.6 g のトリデシルアルコール 5 - エチレンオキシド付加体（エトックス・ケミカルズ、サウスカロライナ州グリーンビルから入手可能な、エトックス T D A - 5）、30 g のステア ril メタクリレート、15 g のスチレン、1.25 g の N - メチロールアクリルアミド、0.68 g の 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、1.25 g のポリ（オキシエチレン）7 メタクリレート、0.34 g のドデシルメルカプタンおよび 19.36 g のジプロピレングリコールを混合することによって調製した。それを次に、機械攪拌機、熱電対温度計およびチラー冷却器（- 5 ~ - 10 ）を備え付けた 500 mL の 4 つ口フラスコに装入した。装入物を 10 g の熱い脱イオン水でフラスコへリンスして入れ、30 分間または温度が 30 より下になるまで窒素でバージした。15 g の塩化ビニリデンを次に反応フラスコに装入し、5 分間混合した。次に、10 g の脱イオン水に溶解させた 0.34 g の「ヴァゾ」56 W S P（本願特許出願人、デラウェア州ウィルミントン）を加えて重合を開始させた。混合物を半時間内に 50 に加熱し、8 時間維持した。重合後に、0.46 g のデュボノール・ワケ（ウイトコ・コーポレーション、コネチカット州グリニッチから入手可能な）の水溶液を室温で生成物と混合した。生じたポリマー増量剤ラテックス（水中分散系）は、26.39% の固形分含有率で 206 g の重さがあった。

20

【0078】

（実施例 27）

96 g の熱い脱イオン水（50 ~ 60 ）、3.2 g のエトクアッド 18 / 25（アクゾ・ノーベル、イリノイ州シカゴから入手可能な）、4.6 g のトリデシルアルコール 5 - エチレンオキシド付加体（エトックス・ケミカルズ、サウスカロライナ州グリーンビルから入手可能な、エトックス T D A - 5）、30 g のブチルメタクリレート、1.25 g の N - メチロールアクリルアミド、0.68 g の 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、1.25 g のポリ（オキシエチレン）7 メタクリレート、0.34 g のドデシルメルカプタンおよび 19.36 g のジプロピレングリコールの混合物を、機械攪拌機、熱電対温度計およびチラー冷却器（- 5 ~ - 10 ）を備え付けた 500 mL の 4 つ口フラスコに装入した。装入物を 10 g の熱い脱イオン水でフラスコへリンスして入れ、30 分間または温度が 30 より下になるまで窒素でバージした。30 g の塩化ビニリデンを次に反応フラスコに装入し、5 分間混合した。次に、10 g の脱イオン水に溶解させた 0.34 g の「ヴァゾ」56 W S P（本願特許出願人、デラウェア州ウィルミントン）を加えて重合を開始させた。混合物を半時間内に 50 に加熱し、8 時間維持した。重合後に、0.46 g のデュボノール・ワケ（ウイトコ・コーポレーション、コネチカット州グリニッチから入手可能な）の水溶液を室温で生成物と混合した。生じたポリマー増量剤ラテックス（水中分散系）は、28.04% の固形分含有率で 205.15 g の重さがあった。

40

【0079】

（実施例 28）

96 g の熱い脱イオン水（50 ~ 60 ）、3.2 g のエトクアッド 18 / 25（アク

50

ゾ・ノーベル、イリノイ州シカゴから入手可能な)、4.6 gのトリデシルアルコール5-エチレンオキシド付加体(エトックス・ケミカルズ、サウスカロライナ州グリーンビルから入手可能な、エトックスTDA-5)、30 gのエチルヘキシルメタクリレート、1.25 gのN-メチロールアクリルアミド、0.68 gの2-ヒドロキシエチルメタクリレート、1.25 gのポリ(オキシエチレン)7メタクリレート、0.34 gのドデシルメルカプタンおよび19.36 gのジプロピレングリコールの混合物を、機械攪拌機、熱電対温度計およびチラー冷却器(-5~-10)を備え付けた500 mLの4つ口フラスコに装入した。装入物を10 gの熱い脱イオン水でフラスコヘリンスして入れ、30分間または温度が30より下になるまで窒素でパージした。30 gの塩化ビニリデンを次に反応フラスコに装入し、5分間混合した。次に、10 gの脱イオン水に溶解させた0.34 gの「ヴァゾ」56 WSP(本願特許出願人、デラウェア州ウィルミントン)を加えて重合を開始させた。混合物を半時間内に50に加熱し、8時間維持した。重合後に、0.46 gのデュポノール・ワケ(ウイトコ・コーポレーション、コネチカット州グリニッチから入手可能な)の水溶液を室温で生成物と混合した。生じたポリマー増量剤ラテックス(水中分散系)は、29.26%の固形分含有率で185.43 gの重さがあった。

10

【0080】

(実施例29)

96 gの熱い脱イオン水(50~60)、3.2 gのエトクアッド18/25(アクゾ・ノーベル、イリノイ州シカゴから入手可能な)、4.6 gのトリデシルアルコール5-エチレンオキシド付加体(エトックス・ケミカルズ、サウスカロライナ州グリーンビルから入手可能な、エトックスTDA-5)、30 gのラウリルメタクリレート、1.25 gのN-メチロールアクリルアミド、0.68 gの2-ヒドロキシエチルメタクリレート、1.25 gのポリ(オキシエチレン)7メタクリレート、0.34 gのドデシルメルカプタンおよび19.36 gのジプロピレングリコールの混合物を、機械攪拌機、熱電対温度計およびチラー冷却器(-5~-10)を備え付けた500 mLの4つ口フラスコに装入した。装入物を10 gの熱い脱イオン水でフラスコヘリンスして入れ、30分間または温度が30より下になるまで窒素でパージした。30 gの塩化ビニリデンを次に反応フラスコに装入し、5分間混合した。次に、10 gの脱イオン水に溶解させた0.34 gの「ヴァゾ」56 WSP(本願特許出願人、デラウェア州ウィルミントン)を加えて重合を開始させた。混合物を半時間内に50に加熱し、8時間維持した。重合後に、0.46 gのデュポノール・ワケ(ウイトコ・コーポレーション、コネチカット州グリニッチから入手可能な)の水溶液を室温で生成物と混合した。生じたポリマー増量剤ラテックス(水中分散系)は、27.92%の固形分含有率で185.14 gの重さがあった。

20

30

【0081】

(実施例30)

96 gの熱い脱イオン水(50~60)、3.2 gのエトクアッド18/25(アクゾ・ノーベル、イリノイ州シカゴから入手可能な)、4.6 gのトリデシルアルコール5-エチレンオキシド付加体(エトックス・ケミカルズ、サウスカロライナ州グリーンビルから入手可能な、エトックスTDA-5)、30 gのトリデシルメタクリレート、1.25 gのN-メチロールアクリルアミド、0.68 gの2-ヒドロキシエチルメタクリレート、1.25 gのポリ(オキシエチレン)7メタクリレート、0.34 gのドデシルメルカプタンおよび19.36 gのジプロピレングリコールの混合物を、機械攪拌機、熱電対温度計およびチラー冷却器(-5~-10)を備え付けた500 mLの4つ口フラスコに装入した。装入物を10 gの熱い脱イオン水でフラスコヘリンスして入れ、30分間または温度が30より下になるまで窒素でパージした。30 gの塩化ビニリデンを次に反応フラスコに装入し、5分間混合した。次に、10 gの脱イオン水に溶解させた0.34 gの「ヴァゾ」56 WSP(本願特許出願人、デラウェア州ウィルミントン)を加えて重合を開始させた。混合物を半時間内に50に加熱し、8時間維持した。重合後に、0.46 gのデュポノール・ワケ(ウイトコ・コーポレーション、コネチカット州グリニッ

40

50

チから入手可能な)の水溶液を室温で生成物と混合した。生じたポリマー増量剤ラテックス(水中分散系)は、27.2%の固形分含有率で187.53gの重さがあった。

【0082】

(実施例31)

96gの熱い脱イオン水(50~60)、3.2gのエトクアッド18/25(アクゾ・ノーベル、イリノイ州シカゴから入手可能な)、4.6gのトリデシルアルコール5-エチレンオキシド付加体(エトックス・ケミカルズ、サウスカロライナ州グリーンビルから入手可能な、エトックスTDA-5)、30gのヘキシルメタクリレート、1.25gのN-メチロールアクリルアミド、0.68gの2-ヒドロキシエチルメタクリレート、1.25gのポリ(オキシエチレン)7メタクリレート、0.34gのドデシルメルカプタンおよび19.36gのジプロピレングリコールの混合物を、機械攪拌機、熱電対温度計およびチラー冷却器(-5~-10)を備え付けた500mLの4つ口フラスコに装入した。装入物を10gの熱い脱イオン水でフラスコヘリンスして入れ、30分間または温度が30より下になるまで窒素でバージした。30gの塩化ビニリデンを次に反応フラスコに装入し、5分間混合した。次に、10gの脱イオン水に溶解させた0.34gの「ヴァゾ」56WSP(本願特許出願人、デラウェア州ウィルミントン)を加えて重合を開始させた。混合物を半時間内に50に加熱し、8時間維持した。重合後に、0.46gのデュボノール・ワケ(ウイトコ・コーポレーション、コネチカット州グリニッチから入手可能な)の水溶液を室温で生成物と混合した。生じたポリマー増量剤ラテックス(水中分散系)は、29.5%の固形分含有率で201.34gの重さがあった。

10

20

【0083】

(実施例32)

水エマルジョンを次のもの: 96gの熱い脱イオン水(50~60)、3.2gのエトクアッド18/25(アクゾ・ノーベル、イリノイ州シカゴから入手可能な)、4.6gのトリデシルアルコール5-エチレンオキシド付加体(エトックス・ケミカルズ、サウスカロライナ州グリーンビルから入手可能な、エトックスTDA-5)、30gのシクロヘキシルメタクリレート、1.25gのN-メチロールアクリルアミド、0.68gの2-ヒドロキシエチルメタクリレート、1.25gのポリ(オキシエチレン)7メタクリレート、0.34gのドデシルメルカプタンおよび19.36gのジプロピレングリコールを混合することによって調製した。それを次に、機械攪拌機、熱電対温度計およびチラー冷却器(-5~-10)を備え付けた500mLの4つ口フラスコに装入した。装入物を10gの熱い脱イオン水でフラスコヘリンスして入れ、30分間または温度が30より下になるまで窒素でバージした。30gの塩化ビニリデンを次に反応フラスコに装入し、5分間混合した。次に、10gの脱イオン水に溶解させた0.34gの「ヴァゾ」56WSP(本願特許出願人、デラウェア州ウィルミントン)を加えて重合を開始させた。混合物を半時間内に50に加熱し、8時間維持した。重合後に、0.46gのデュボノール・ワケ(ウイトコ・コーポレーション、コネチカット州グリニッチから入手可能な)の水溶液を室温で生成物と混合した。生じたポリマー増量剤ラテックス(水中分散系)は、28%の固形分含有率で203.37gの重さがあった。

30

40

【0084】

実施例22~32の上記の生成ラテックスを性能試験のために本願特許出願人、デラウェア州ウィルミントン製の商業的に入手可能なフルオロポリマー・ゾニール8932と別々にブレンドした。ブレンドは、1:1の増量剤対フルオロポリマーの比を含有した。ゾニール・フルオロポリマーとのブレンドを、上記の試験方法1を用いて100%ナイロン布に塗布した。浴は表13でのデータについて20~50g/Lのブレンド生成物を含有し、浴は10~15g/Lのフッ素化ポリマーを含有した。湿潤剤アルカノール6112(本願特許出願人、デラウェア州ウィルミントンから入手可能な)もまた2g/Lで浴に含めた。塗布後に、布を約160で約2分間硬化させた。布を、処理および硬化後に「放置」した。処理布を、上記の試験方法2、3、4および5を用いて撥油性、撥水性および撥スプレー性について試験した。結果を表12にリストする。

50

【 0 0 8 5 】

【 表 1 7 】

表 12

ゾニール 8932+ 実施例増量剤	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	ゾニール 8932 増量剤なし
撥油性												
初期	5.5	6	6.5	6	6	5.5	5.5	6	5.5	6	6.5	6.5
20HW-アイロン	4.5	5	4	5	4	5.5	5	5	5.5	5.5	5	4.5
30HW-アイロン	3.5	2.5	2	2.5	2.5	4	4	3	4	4	3	2.5
撥水性												
初期	11	12	11	11	11.5	10.5	11	11.5	11	11.5	12	11.5
20HW-アイロン	8.5	6.5	6.5	8	6	9	7.5	10	9	8	8	7.5
30HW-アイロン	6	6	4.5	6	6	7.5	7	8	8	7	7	6
撥スプレー性												
初期	100	100	100	100	90	100	100	90	100	100	90	100
20HW-アイロン	90	80	70	90	80	90	90	90	90	90	90	90
30HW-アイロン	80	50	50	70	70	85	90	85	80	85	85	75

【 0 0 8 6 】

10

20

30

40

50

表 12 での結果は、フッ素化ポリマーと組み合わせた本発明の増量剤を、増量剤が存在しない同じフッ素化ポリマーと比較すると、より良好なまたは匹敵する性能が存在する 60 % のフッ素入りの増量剤の使用で得られることを示した。

【 0 0 8 7 】

(実施例 3 3)

水エマルジョンを次のもの： 96 g の熱い脱イオン H_2O (50 ~ 60)、3.2 g のエトクアッド 18 / 25 (アクゾ・ノーベル、イリノイ州シカゴから入手可能な)、4.6 g のトリデシルアルコール 5 - エチレンオキシド付加体 (エトックス・ケミカルズ、サウスカロライナ州グリーンビルから入手可能な、エトックス TDA - 5)、30 g のステアрилメタクリレート、1.25 g のポリ (オキシエチレン) 7 メタクリレート、1.25 g の N - メチロールアクリルアミド、0.68 g の 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、0.34 g のドデシルメルカプタンおよび 19.36 g のジブロピレングリコールを混合することによって調製し、次に 1 L オートクレーブに装入する。オートクレーブを密封し、3 回排気し / 窒素で満たす。30 g の塩化ビニルを次に装入する。次に、10 g の脱イオン水に溶解させた 0.34 g の「ヴァゾ」56 WSP (本願特許出願人、デラウェア州ウィルミントン) を加えて重合を開始させる。混合物を 30 分間にわたって 50 に加熱し、150 RPM でのかき混ぜ機を使って 8 時間維持する。重合後に、0.46 g のデュポノール・ワケ (ウイトコ・コーポレーション、コネチカット州グリニッチから入手可能な) の水溶液を室温で生成物と混合する。生じたラテックス増量剤を、ミルクフィルターを通して濾過する。増量剤を 2 : 1 の増量剤対フッ素化ポリマーの比でゾニール 8932 と混合する。ブレンドを実施例 11 でのように 100 % 綿におよびナイロン布に塗布し、試験し、洗濯し、そして再試験する。試験結果は、布を洗濯した後の性能の耐久性を示す。

10

20

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2006/025135

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08F220/18 C08F214/06 C08F218/08 C08L33/12		
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) C08F		
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, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/53676 A (DU PONT [US]) 14 September 2000 (2000-09-14)	1-4,9-13
Y	examples Comp.,4 example 1	5-8,14
Y	US 6 309 752 B1 (DAMS RUDOLF J [BE] ET AL) 30 October 2001 (2001-10-30) cited in the application claim 1	5-8,14
☐ 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 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 *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
25 October 2006		03/11/2006
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 Friederich, Pierre

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2006/025135

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0053676	A	14-09-2000	CN 1343235 A	03-04-2002
			EP 1165686 A1	02-01-2002
			JP 2002538277 A	12-11-2002
			US 6353051 B1	05-03-2002
			US 2002033468 A1	21-03-2002
US 6309752	B1	30-10-2001	NONE	

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 0 8 F 220/26	(2006.01)	C 0 8 F 220/26	
C 0 8 F 214/04	(2006.01)	C 0 8 F 214/04	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, 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, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, 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, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, 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, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1 . T E F L O N

(72) 発明者 イン ワン
アメリカ合衆国 1 9 3 8 2 ペンシルベニア州 ウェスト チェスター ウッドィド ノール
1 3 4 7

(72) 発明者 ジョン ジェイ・フィッツジェラルド
アメリカ合衆国 1 9 0 6 1 ペンシルベニア州 ブースウィン フォレスト ヒル ドライブ
1 4

F ターム(参考) 4J002 BD051 BD101 BF031 BG071 BG082 CK022 ER006 FD206 GH00 GH02
4J100 AC03Q AC04Q AG04Q AL03P AL04P AL05P AL08P AL08T AL09S AM14R
BA03R BA03T BA08T BC04P CA03 DA24 JA11 JA13