

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成24年12月20日 (2012.12.20)

【公表番号】特表2012-508811(P2012-508811A)

【公表日】平成24年4月12日 (2012.4.12)

【年通号数】公開・登録公報2012-015

【出願番号】特願2011-536430(P2011-536430)

【国際特許分類】

C 0 8 G 18/10 (2006.01)

C 0 8 K 9/04 (2006.01)

C 0 8 L 75/04 (2006.01)

C 0 8 G 18/28 (2006.01)

D 0 6 M 15/576 (2006.01)

D 0 6 M 11/45 (2006.01)

D 0 6 M 11/46 (2006.01)

D 0 6 M 11/44 (2006.01)

D 0 6 M 101/04 (2006.01)

D 0 6 M 101/06 (2006.01)

D 0 6 M 101/08 (2006.01)

D 0 6 M 101/10 (2006.01)

D 0 6 M 101/28 (2006.01)

D 0 6 M 101/32 (2006.01)

D 0 6 M 101/34 (2006.01)

D 0 6 M 101/36 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 G 18/10

C 0 8 K 9/04

C 0 8 L 75/04

C 0 8 G 18/28

D 0 6 M 15/576

D 0 6 M 11/45

D 0 6 M 11/46

D 0 6 M 11/44

D 0 6 M 101:04

D 0 6 M 101:06

D 0 6 M 101:08

D 0 6 M 101:10

D 0 6 M 101:28

D 0 6 M 101:32

D 0 6 M 101:34

D 0 6 M 101:36

【手続補正書】

【提出日】平成24年11月2日 (2012.11.2)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(i)

(a) イソシアネート基を有する、少なくとも 1 種類のジイソシアネート、ポリイソシアネート、またはそれらの混合物と、

(b) 式 (I) : $R_f^{1} - L - X$ (I)

式中、 R_f^{1} は、炭素原子 2 ~ 1 0 0 個を有し、任意選択により酸素原子 1 ~ 5 0 個を間に挟む、一価、部分または完全フッ素化、直鎖状または分岐状、アルキルラジカルであり；炭素原子と酸素原子の比が少なくとも 2 : 1 であり、酸素原子が互いに結合しておらず；L は、結合、または炭素原子 1 ~ 約 2 0 個を有する、直鎖状または分岐状二価結合性基であり、前記結合性基が任意選択により、 $-O-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、および $-N(R^1)C(O)-$ (R^1 は H または $C_1 \sim C_6$ アルキルである) からなる群から選択されるヘテロラジカル 1 ~ 約 4 個を間に挟み、かつ前記結合性基が任意選択により CH_2Cl で置換されており；

X は、OH、 $N(R^1)H$ 、および SH である (R^1 は H または $C_1 \sim C_6$ アルキルである)

、

から選択される少なくとも 1 種類のフッ素化合物との反応；およびその後

(i i)

(c) 水、および

(d) 組成物の総乾燥重量に対してイソシアネート反応性フッ素化粒状成分 0 . 0 5 ~ 約 2 . 0 重量 %

(ここで、フッ素化粒状成分は平均粒径約 1 0 ~ 約 5 0 0 nm を有し、

1) Si、Ti、Zn、Mn、Al、および Zr である無機酸化物；

2) アルコキシシラン、クロロシラン、金属アルコキシド、または金属ハロゲン化物の加水分解によって製造されるコロイド粒子；または

3) ヒュームドシリカを含む)、

との反応によって調合される、少なくとも 1 つの尿素結合を有する少なくとも 1 種類のポリウレタンの水溶液または分散系を含む、組成物。

【請求項 2】

基材に撥水性、撥油性および防汚性を付与する方法であって、前記基材を請求項 1 に記載の組成物と接触させることを含む、方法。

【請求項 3】

綿、セルロース、羊毛、絹、レーヨン、ナイロン、アラミド、アセテート、アクリル、ジユート、サイザル、海草、コイア、ポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアクリロニトリル、ポリプロピレン、ポリアラミド、またはそのブレンドで製造された、繊維、ヤーン、織物、織物ブレンド、織物、スパンレース不織布、カーペット、紙、または革である、請求項 2 に記載の方法に従って処理される基材。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 7 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 7 9】

表 5 は、実施例 3 (反応したフッ素化反応性粒子を有する)、比較例 E (粒子を含まない) および比較例 F (フッ素化反応性粒子とブレンドされた比較例 E)、および未処理カーペット試料についての撥水性、撥油性および防汚性の結果を示す。フッ素配合 8 0 0 マイクログラム / グラムにて、実施例 3 は、比較例 E および F と同等な撥水性および撥油性を有した。実施例 3 は、比較例 E および F と比較して向上した防汚性を有した。4 0 0 マイクログラム / グラムの配合では、実施例 3 は、同じフッ素配合にて、比較例 E と比較して向上した撥油性および防汚性を示した。

本発明は以下の実施の態様を含むものである。

1. (i)

(a) イソシアネート基を有する、少なくとも1種類のジイソシアネート、ポリイソシアネート、またはそれらの混合物と、

(b) 式(I) : $R_f^1 - L - X$ (I)

式中、 R_f^1 は、炭素原子2～100個を有し、任意選択により酸素原子1～50個を間に挟む、一価、部分または完全フッ素化、直鎖状または分岐状、アルキルラジカルであり；炭素原子と酸素原子の比が少なくとも2：1であり、酸素原子が互いに結合しておらず；Lは、結合、または炭素原子1～約20個を有する、直鎖状または分岐状二価結合性基であり、前記結合性基が任意選択により、 $-O-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、および $-N(R^1)C(O)-$ (R^1 はHまたは $C_1 \sim C_6$ アルキルである) からなる群から選択されるヘテロラジカル1～約4個を間に挟み、かつ前記結合性基が任意選択により CH_2Cl で置換されており；

Xは、OH、 $N(R^1)H$ 、およびSHである (R^1 はHまたは $C_1 \sim C_6$ アルキルである)

から選択される少なくとも1種類のフッ素化合物との反応；およびその後

(ii)

(c) 水、および

(d) 組成物の総乾燥重量に対してイソシアネート反応性フッ素化粒状成分0.05～約2.0重量%

(ここで、フッ素化粒状成分は平均粒径約10～約500nmを有し、

1) Si、Ti、Zn、Mn、Al、およびZrである無機酸化物；

2) アルコキシシラン、クロロシラン、金属アルコキシド、または金属ハロゲン化物の加水分解によって製造されるコロイド粒子；または

3) ヒュームドシリカを含む)、

との反応によって調合される、少なくとも1つの尿素結合を有する少なくとも1種類のポリウレタンの水溶液または分散系を含む、組成物。

2. R_f^1 が、 $F(CF_2)_n$ 、 $F(CF_2)_n(CH_2)_x[(CF_2CF_2)_p(CH_2CH_2)_q]_m$ 、

$F(CF_2)_nOF(CF_2)_n$ 、

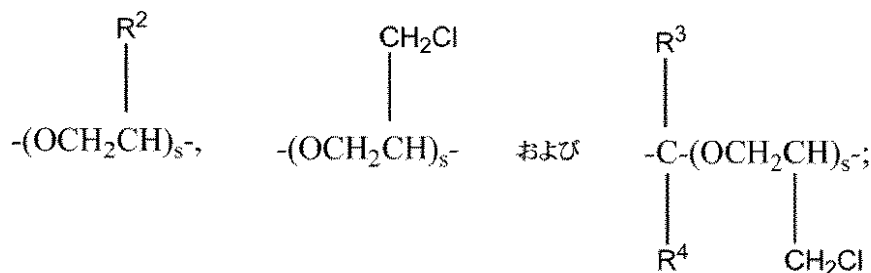
$F(CF_2)_nOCFHCFCF_2$ 、または

$F(CF_2)_n[OCF_2CF(CF_3)]_p[OCF_2CF_2]_q$ 、式中、nは1～約6であり；xは1～約6であり；p、q、およびmはそれぞれ独立して、1～約3である、前記1.に記載の組成物。

3. 式中、Lが、結合、 R^5 、 R^5-A 、またはエチレンオキシドであり、

ただし、Aが、二価 $C_1 \sim C_6$ アルキルであり、 R^5 が、 $-S(CH_2)_u-$ 、

[化1]



式中、uは、約2～約4の整数であり；

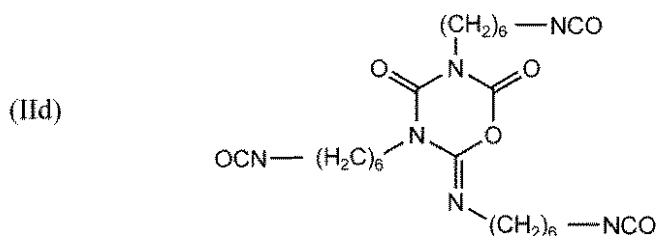
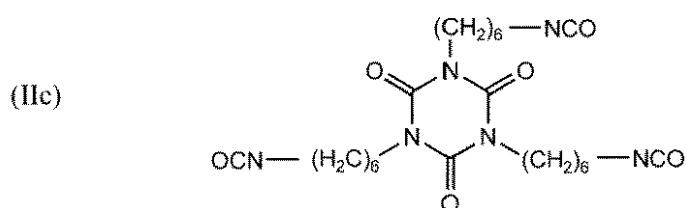
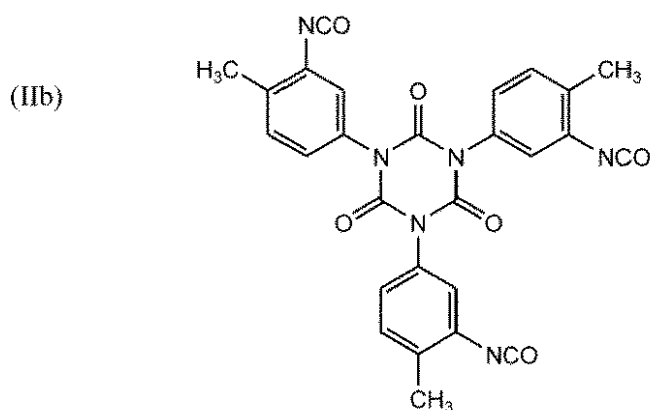
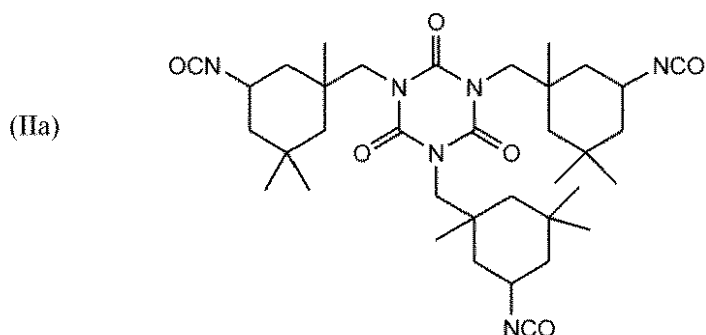
sは、1～約50の整数であり；

R^2 、 R^3 、および R^4 はそれぞれ独立して、水素または炭素原子 1 ～ 約 6 個を含有するアルキル基である、

からなる群から選択される二価ラジカルである、前記 1 . に記載の組成物。

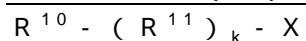
4 . 前記ジイソシアネートまたはポリイソシアネートが、ヘキサメチレンジイソシアネートホモポリマー、3 - イソシアナトメチル - 3, 4, 4 - トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、ビス - (4 - イソシアナトシクロヘキシル) メタンおよび式 (I I a)、(I I b)、(I I c) および (I I d) :

[化 2]



のジイソシアネート三量体からなる群から選択される、前記 1 . に記載の組成物。

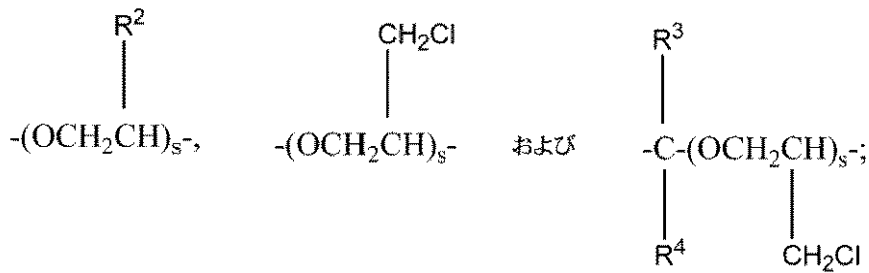
5 . 工程 (i) がさらに、次式



からなる群から選択される (e) 非フッ素化有機化合物との反応を含み、

上記式中、 R^{10} は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ オメガ - アルケニルラジカルまたは $C_1 \sim C_{18}$ オメガ - アルケノイルであり；

R¹¹は、
[化3]

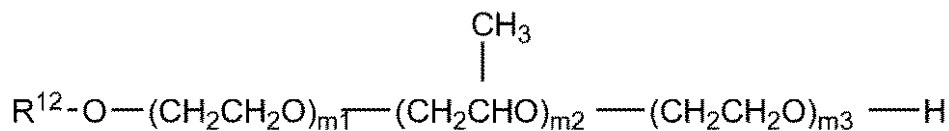


からなる群から選択され、
ただし、R²、R³およびR⁴はそれぞれ独立して、HまたはC₁～C₆アルキルであり、
sは、1～50の整数であり；

kは、0または1であり、

Xは、-OH、-N(R)H、および-SHからなる群から選択されるイソシアネート反
応性基であり、Rは、HまたはC₁～C₆アルキルである、前記1．に記載の組成物。

6．前記5．に記載の組成物であって、
式R¹⁰-(R¹¹)_k-Xの前記化合物が、式(III)：
[化4]



式(III)

(式中、R¹²は、一価C₁～C₆アルキルまたはシクロアルキルラジカルであり；
m₁は、正の整数であり、m₂およびm₃はそれぞれ独立して、正の整数またはゼロであ
る)の少なくとも1種類のヒドロキシ末端ポリエーテルを含む親水性水溶媒和性材料を含
み、前記ポリエーテルが約2000以下の重量平均分子量を有する、前記5．に記載の組
成物。

7．1．に記載の組成物であって、

前記無機酸化物が、疎水性基で少なくとも部分的に表面修飾されており、前記疎水性基が
、無機酸化物と、C₁～C₁₈アルキルトリクロロシラン、C₁～C₁₈ジアルキルジクロロシ
ラン、C₁～C₁₈トリアルキルクロロシランなどのアルキルハロシラン；

C₁～C₁₈アルキルトリメトキシシラン、C₁～C₁₈ジアルキルジメトキシシラン、C₁～
C₁₈トリアルキルメトキシシラン、およびC₁～C₁₈アルキルトリエトキシシランなどの
アルキルアルコキシシラン；

C₁～C₁₈パーフルオロアルキルエチルトリクロロシランなどのパーフルオロアルキルク
ロロシラン、

C₁～C₁₈パーフルオロアルキルエチルトリメトキシシラン、および

C₁～C₁₈パーフルオロアルキルエチルトリメトキシシランなどのパーフルオロアルキル
アルコキシシラン；

ヘキサメチルジシラザンなどのアルキルジシラザン；

ポリジメチルシロキサンなどのポリジアルキルシロキサン；

3 - アミノプロピルトリメトキシシランおよび 3 - アミノプロピルトリエトキシシランなどのアミノアルキルアルコキシシラン；およびそれらの混合物からなる群から選択される疎水性表面処理剤との反応から誘導される、前記 1 . に記載の組成物。

8 . 前記 1 . に記載の組成物であって、

前記無機酸化物が、Si、Ti、Zn、Zr、Mn、Al、およびそれらの組み合わせからなる群から独立して選択される M 原子の酸化物を含む表面修飾無機酸化物粒子であり；少なくとも 1 種類の粒子が、式 (I V)

$(L^2)_d(L^3)_cSi - (CH_2)_n - (Z^1)_a - [C(X^1)]_x - (Z^2)_l - Q^1 - R_f$ (I V)

(式中、 L^2 は、M に共有結合する酸素であり；

L^3 はそれぞれ独立して、H、 $C_1 \sim C_2$ アルキル、および OH からなる群から選択され；

d および c はそれぞれ、d が 1 以上であり、c が 0 以上であり、かつ d + c が 3 であるような整数であり；

n は独立して、1 ~ 12 の整数であり；

a、x、および l はそれぞれ、 $-(Z^1)_a - [C(X^1)]_x - (Z^2)_l -$ で表される式 (I V) の部位が、以下の部位；

i) a = 1、x = 1、かつ l = 1 である、第 1 部位；

i i) a = 1、x = 0、かつ l = 0 である、第 2 部位；

i i i) a = 1、x = 0、かつ l = 1 である、第 3 部位；

のうちの少なくとも 1 つであるような整数であり；

R^f は、酸素またはメチレンを任意選択により間に挟む $C_2 \sim C_{12}$ パーフフルオロアルキルであり；

Q^1 は、少なくとも 1 つの二価有機基を任意選択により間に挟む $C_2 \sim C_{12}$ ヒドロカルビレンからなる群から選択され；

X^1 は、O または S であり；

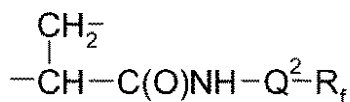
前記第 1 部位において、

a) Z^1 が - NH - であり、かつ Z^2 が、- NH -、- O -、- S -、- NH - S (O)₂ -、- N [C (O) H] -、- [H C (C O O H) (R¹⁴)] C H - S -、および - (R¹⁴) C H [H C (C O O H)] - S - からなる群から選択され；

ただし、 R^{14} がそれぞれ独立して、水素、フェニル、または - C₆H₅ を任意選択により末端とする一価 $C_1 \sim C_8$ アルキルであり、または

b) Z^2 が - NH - であり、かつ Z^1 が、- O -、- S -、- N [- Q² - (R_f)] -、または

[化 5]



からなる群から選択され；ただし、 Q^2 は独立して、少なくとも 1 つの二価有機基を任意選択により間に挟む $C_2 \sim C_{12}$ ヒドロカルビレンからなる群から選択され；

c) Z^1 または Z^2 が O である場合には、 Q^1 が、- S -、d) - S (O) -、- S (O)₂ -、- NH - S (O)₂ -、- N (C H)₃ S (O)₂ -、および；

[化 6]



からなる群から選択される少なくとも1つの二価部位を間に挟むことを条件する；

ように、 Z^1 および Z^2 が選択され；かつ

前記第2部位において、

a) Z^1 が、 $-N(-Q^3-R_f)-$ であり；

b) Q^1 および Q^3 が、 $-C(O)-O-$ または $-O-C(O)-$ の少なくとも1つを間に挟み、任意選択により少なくとも1つの二価有機基をさらに間に挟む、 C_2-C_{12} ヒドロカルビレンからなる群から独立して選択され；

前記第3部位において、

a) Z^1 および Z^2 が、相互排他的であり、かつ $-N(Q^4)-$ および $-S(O)_2-$ からなる群から選択され；

b) Q^4 が、 C_2-C_{12} アルキル、 $-C_6H_5-$ 、および $-(CH_2)_g-NH-S(O)_2-(CH_2)_g-R_f$ (g は1または2であり、 R_f は上記で定義されるとおりである) からなる群から選択される一価部位である)

によって表される少なくとも1つの基に共有結合する表面を有する、前記1.に記載の組成物。

9. (c)水と(d)イソシアネート反応性粒状成分0.05~約2.0重量%を反応させる工程(ii)がさらに、(f)ジアミンまたはポリアミンである結合剤を含む、前記1.に記載の組成物。

10. 前記1.に記載の組成物であって、さらに

1) アイロンがけ不要、アイロンがけが容易、収縮の制御、皺なし、パーマネントプレス、水分制御、柔軟性、強さ、滑り防止、静電防止、絡まり防止、毛玉ができにくい、しみ撥性、しみ落ち性、汚れ撥性、汚れ落ち性、撥水性、撥油性、耐汚れ性、臭気制御、抗菌、紫外線防御からなる群から選択される少なくとも1つの表面効果を付与する1種または複数種の薬剤、および

2) 界面活性剤、pH調整剤、架橋剤、湿潤剤、ブロックイソシアネート、ワックス増量剤、または炭化水素増量剤を含む、前記1.に記載の組成物。

11. 基材に撥水性、撥油性および防汚性を付与する方法であって、前記基材を前記1.に記載の組成物と接触させることを含む、方法。

12. 綿、セルロース、羊毛、絹、レーヨン、ナイロン、アラミド、アセテート、アクリル、ジュート、サイザル、海草、コイア、ポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアクリロニトリル、ポリプロピレン、ポリアラミド、またはそのブレンドで製造された、繊維、ヤーン、織物、織物ブレンド、織物、スパンレース不織布、カーペット、紙、または革である、前記11.に記載の方法に従って処理される基材。