

【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 08 G 18/10 (2006.01)
C 08 K 9/04 (2006.01)
C 08 L 75/04 (2006.01)
C 08 G 18/28 (2006.01)
D 06 M 15/576 (2006.01)
D 06 M 11/45 (2006.01)
D 06 M 11/46 (2006.01)
D 06 M 11/44 (2006.01)
D 06 M 101/04 (2006.01)
D 06 M 101/06 (2006.01)
D 06 M 101/08 (2006.01)
D 06 M 101/10 (2006.01)
D 06 M 101/28 (2006.01)
D 06 M 101/32 (2006.01)
D 06 M 101/34 (2006.01)
D 06 M 101/36 (2006.01)

【F I】

C 08 G 18/10
C 08 K 9/04
C 08 L 75/04
C 08 G 18/28
D 06 M 15/576
D 06 M 11/45
D 06 M 11/46
D 06 M 11/44
D 06 M 101:04
D 06 M 101:06
D 06 M 101:08
D 06 M 101:10
D 06 M 101:28
D 06 M 101:32
D 06 M 101:34
D 06 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2~100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-、-NR¹-、-S-、-SO-、-SO₂-、および-N(R¹)C(O)-(R¹はHまたはC₁~C₆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CH₂C₁で置換されており；

Xは、OH、N(R¹)H、およびSHである(R¹はHまたはC₁~C₆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、織維、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】0179

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0179】

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800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。400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-、-NR¹-、-S-、-SO-、-SO₂-、および-N(R¹)C(O)-(R^1 はHまたはC₁~C₆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CH₂C₁で置換されており；

Xは、OH、N(R¹)H、およびSHである(R^1 はHまたはC₁~C₆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0.05~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(CF₂)_n、F(CF₂)_n(CH₂)_x[(CF₂CF₂)_p(CH₂CH₂)_q]_m、

F(CF₂)_nOF(CF₂)_n、

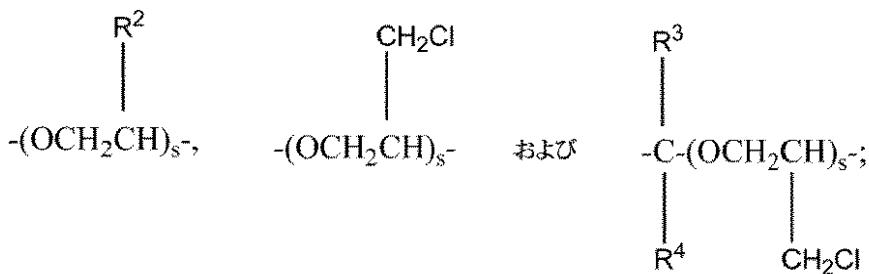
F(CF₂)_nOCAFHC₂F₂、または

F(CF₂)_n[OCF₂CF(CF₃)]_p[OCF₂CF₂]_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、R⁵、R⁵-A、またはエチレンオキシドであり、

ただし、Aが、二価C₁~C₆アルキルであり、R⁵が、-S(CH₂)_u-、

[化1]



式中、uは、約2~約4の整数であり；

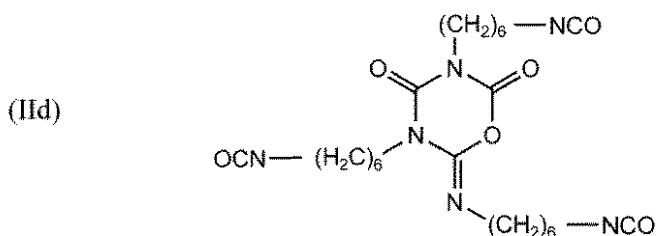
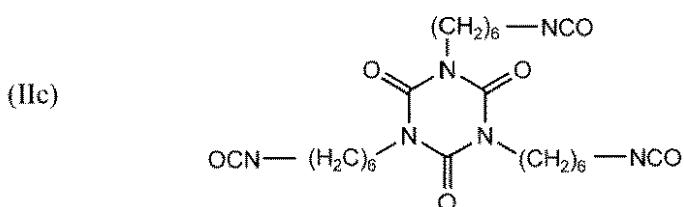
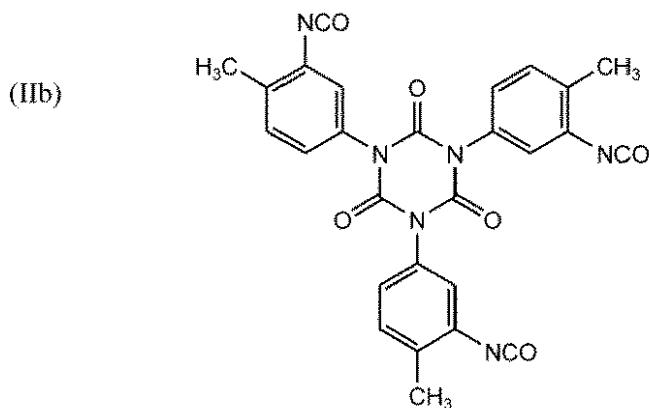
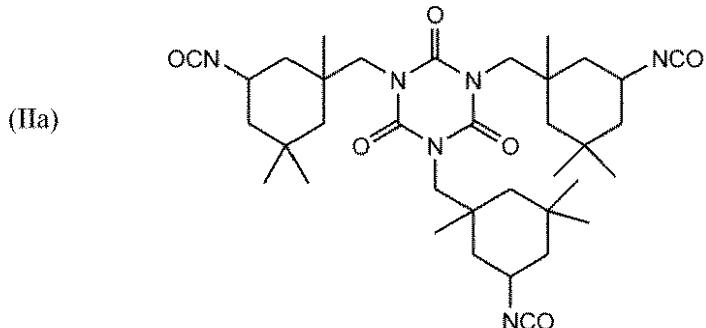
sは、1~約50の整数であり；

R²、R³、およびR⁴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リソシアネート、ビス-(4-イソシアナトシクロヘキシリ)メタンおよび式(IId)、(IId)、(IIc)および(IId)：

[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。

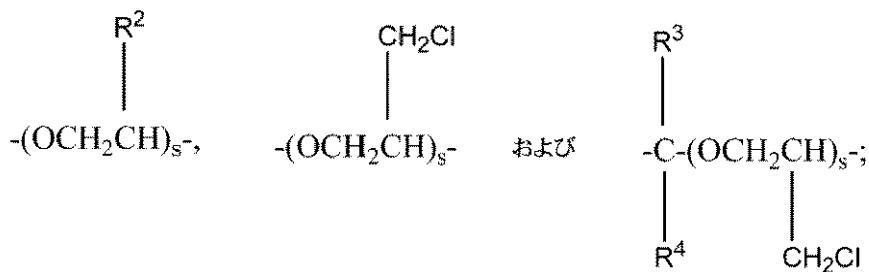
5. 工程(i)がさらに、次式

R¹⁰-(R¹¹)_k-X

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、R¹⁰は、C₁～C₁₈アルキル、C₁～C₁₈オメガ-アルケニルラジカルまたはC₁～C₁₈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；

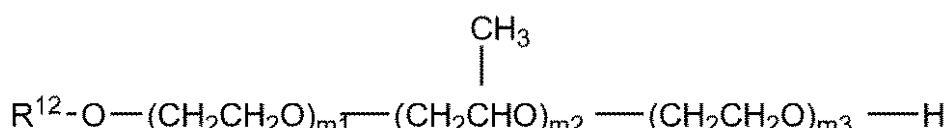
kは、0または1であり、

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)

(L²)_d(L³)_cSi - (CH₂)_n - (Z¹)_a - [C(X¹)]_x - (Z²)_l - Q¹ - R_f (I V)

(式中、L²は、Mに共有結合する酸素であり；

L³はそれぞれ独立して、H、C₁～C₂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、- (Z¹)_a - [C(X¹)]_x - (Z²)_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C₂～C₁₂パーカルオロアルキルであり；

Q¹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C₂～C₁₂ヒドロカルビレンからなる群から選択され；

X¹は、OまたはSであり；

前記第1部位において、

a) Z¹が-NH-であり、かつZ²が、-NH-、-O-、-S-、-NH-S(O)₂-、-N[C(O)H]-、-[HC(COOH)(R¹⁴)]CH-S-、および-(R¹⁴)CH[HC(COOH)]-S-からなる群から選択され；

ただし、R¹⁴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C₁～C₈アルキルであり、または

b) Z²が-NH-であり、かつZ¹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、Q²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C₂～C₁₂ヒドロカルビレンからなる群から選択され；

c) Z¹またはZ²がOである場合には、Q¹が、-S-、d)-S(O)-、-S(O)₂-、-NH-S(O)₂-、-N(CH)₃S(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、Z¹およびZ²が選択され；かつ

前記第2部位において、

a) Z¹が、-N(-Q³-R_f)-であり；

b) Q¹およびQ³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、C₂-C₁₂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) Z¹およびZ²が、相互排除的であり、かつ-N(Q⁴)-および-S(O)₂-からなる群から選択され；

b) Q⁴が、C₂-C₁₂アルキル、-C₆H₅、および-(CH₂)_g-NH-S(O)₂-(CH₂)_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(i)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) アイロン掛け不要、アイロン掛けが容易、収縮の制御、皺なし、パーマメントプレス、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、プロックイソシアネート、ワックス增量剤、または炭化水素增量剤を含む、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、前記11.に記載の方法に従って処理される基材。