

【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2区分

【発行日】平成26年8月14日(2014.8.14)

【公表番号】特表2013-542177(P2013-542177A)

【公表日】平成25年11月21日(2013.11.21)

【年通号数】公開・登録公報2013-063

【出願番号】特願2013-526194(P2013-526194)

【国際特許分類】

C 07 C 271/16 (2006.01)  
 C 08 G 65/332 (2006.01)  
 C 08 G 65/333 (2006.01)  
 C 11 D 1/44 (2006.01)  
 A 61 K 8/87 (2006.01)  
 B 01 F 17/42 (2006.01)  
 B 01 D 19/04 (2006.01)

【F I】

C 07 C 271/16 C S P  
 C 08 G 65/332  
 C 08 G 65/333  
 C 11 D 1/44  
 A 61 K 8/87  
 B 01 F 17/42  
 B 01 D 19/04 B

【手続補正書】

【提出日】平成26年6月26日(2014.6.26)

【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】

式1：

[ R<sub>f</sub> - ( X )<sub>n</sub> - ( C H<sub>2</sub> C H R<sup>1</sup> - O )<sub>m</sub> - C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> - O - C ( O ) - N H ]<sub>p</sub> - A  
 式1

(式中、

- R<sub>f</sub> が C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> ペルフルオロアルキルであり；
- X が 2 倍のラジカルであり；
- n が 0 または 1 であり；
- R<sup>1</sup> が H または C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキルであり；
- m が 1 ~ 20 であり；
- p が少なくとも 2 である正の整数であり；
- A がポリイソシアネートの残基である) の化合物。

【請求項2】

式1：

[ R<sub>f</sub> - ( X )<sub>n</sub> - ( C H<sub>2</sub> C H R<sup>1</sup> - O )<sub>m</sub> - C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> - O - C ( O ) - N H ]<sub>p</sub> - A  
 式1

(式中、

- $R_f$  は  $C_1 \sim C_6$  ペルフルオロアルキルであり；
- $X$  は 2 倍のラジカルであり；
- $n$  は 0 または 1 であり；
- $\underline{R^1}$  は H または  $C_1 \sim C_4$  アルキルであり；
- $m$  は 1 ~ 2 0 であり；
- $p$  は少なくとも 2 である正の整数であり；
- A はポリイソシアネートの残基である)

の化合物またはその混合物を液体に添加するステップを含む、液体の表面挙動を改変する方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0071

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0071】

実施例6

還流冷却器、追加の漏斗および頭上攪拌器を備えた四ツ口反応フラスコに対して、フルオロエトキシル化アルコール  $C F_3 (C F_2)_5 C H_2 C H_2 O (C H_2 C H_2 O)_n C H_2 C H_2 O H$  (式中、n は 9 ~ 11 である) (20.0 g, E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE から市販されている) を添加することによって、実施例6を調製した。メチルイソブチルケトン (MIBK, 30 g) 中の塩化鉄 (0.195 g) を添加し、反応フラスコを 85 まで加熱した。ヘキサメチレンジイソシアネートベースの脂肪族ポリイソシアネート樹脂 (0.4 g, DESMODUR N100 として Bayer Corporation, Pittsburgh, PA から市販されている) を MIBK (30 g) 中に溶解させ、4 時間かけて反応フラスコに対し滴下により添加した。活性イソシアネートについて混合物を試験した。活性イソシアネートが存在した場合、追加のフルオロエトキシル化アルコールを添加した。その後混合物を 85 で一晩反応させた。その後反応混合物を冷却し、100 mmHg (13.3 kPa) の真空中で 70 で溶剤 (MIBK) を蒸留した。最終生成物を、 $[C F_3 (C F_2)_5 C H_2 C H_2 O (C H_2 C H_2 O)_n C H_2 C H_2 - O - C (O) - N H]_{p} - A$  (式中、A はヘキサメチレンジイソシアネートベースの脂肪族ポリイソシアネート樹脂の残基、n は 9 ~ 11、p は 3 超) であるものとして分析した。実施例6をその後、上述の試験方法1および2にしたがって試験した。結果は、表2aおよび3に列挙されている。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0072

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0072】

実施例7

還流冷却器、追加の漏斗および頭上攪拌器を備えた四ツ口反応フラスコに対して、フルオロエトキシル化アルコール  $C F_3 (C F_2)_5 C H_2 C H_2 O (C H_2 C H_2 O)_n C H_2 C H_2 O H$  (式中、n は 9 ~ 11 である) (20.0 g, E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE から市販されている) を添加することによって、実施例7を調製した。メチルイソブチルケトン (MIBK, 30 g) 中の塩化鉄 (0.195 g) を添加し、反応フラスコを 85 まで加熱した。ヘキサメチレンジイソシアネートトリマーベースの脂肪族ポリイソシアネート樹脂 (0.4 g, DESMODUR N3300 として Bayer Corporation, Pittsburgh, PA から市販されている) を MIBK (30 g) 中に溶解させ、4 時間かけて反応フラスコに対し滴下により添加した。活性イソシアネートについて混合物を試

験した。活性イソシアネートが存在した場合、追加のフルオロエトキシ化アルコールを添加した。その後混合物を85℃で一晩反応させた。その後反応混合物を冷却し、100mmHg(13.3kPa)の真空下で70℃で溶剤(MIBK)を蒸留した。最終生成物を、 $[CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2-O-C(O)-NH]_p-A$ (式中、Aはヘキサメチレンジイソシアネートトリマー-ベースの脂肪族ポリイソシアネート樹脂の残基、nは9~11、pは3超)であるものとして分析した。実施例7をその後、上述の試験方法1および2にしたがって試験した。結果は、表2aおよび3に列挙されている。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0091

【補正方法】変更

【補正の内容】

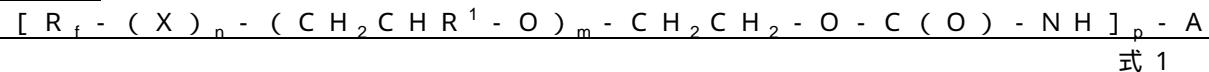
【0091】

表5中のデータは、15%のHC1中の本発明の化合物が、酸性の用途にとって望ましいものである低レベルの発泡および泡崩壊を実証したことを示している。各々炭素6個のペルフルオロアルキルを含む実施例3および5は、各々炭素8個のペルフルオロアルキルを含む比較例AおよびBよりも優れた性能を示した。実施例3および5は、各々炭素6個のペルフルオロアルキルを含む比較例DおよびEの非ウレタンエトキシル化アルコール化合物に比べて優れた性能を示した。

以下、本明細書に記載の主な発明につき列記する。

[1]

式1：



(式中、

- $R_f$  が  $C_1 \sim C_6$  ペルフルオロアルキルであり；
- $X$  が2価のラジカルであり；
- $n$  が0または1であり；
- $R^1$  がHまたは  $C_1 \sim C_4$  アルキルであり；
- $m$  が1~20であり；
- $p$  が少なくとも2である正の整数であり；
- Aがポリイソシアネートの残基である)の化合物。

[2]

$R_f$  が  $C_4 \sim C_6$  ペルフルオロアルキルである、[1]に記載の化合物。

[3]

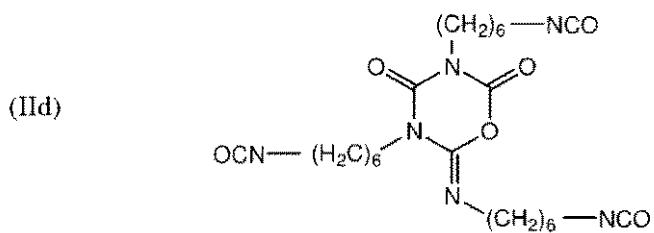
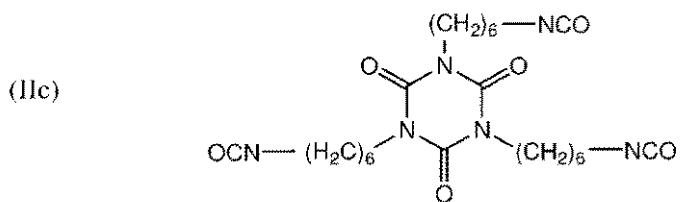
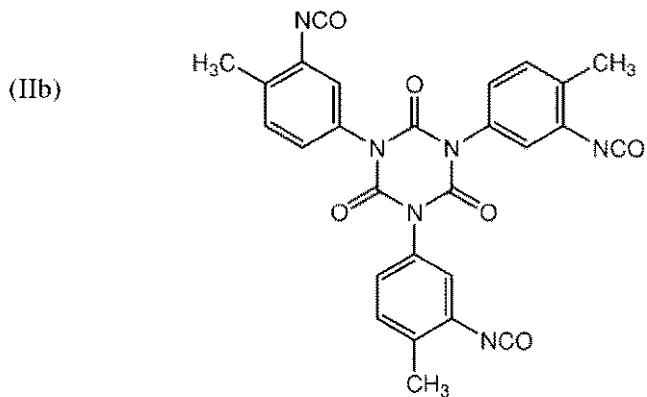
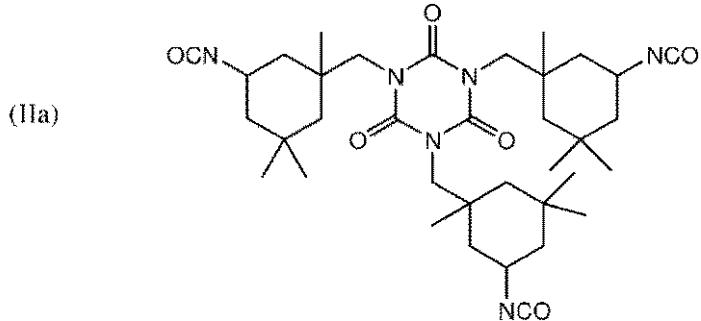
$X$  が、-O-、-CH<sub>2</sub>O-、-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-、または-S(O)<sub>2</sub>N(R<sup>2</sup>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-であり、式中、R<sup>2</sup>が  $C_1 \sim C_4$  アルキルである、[1]に記載の化合物。

[4]

Aが、ジイソシアネート、トリイソシアネート、ジイソシアネートまたはトリイソシアネートのホモポリマー、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートトリマー、ヘキサメチレンジイソシアネートホモポリマー；イソホロンジイソシアネート；炭化水素ジイソシアネート由来のイソシアヌレートトリマー；トルエンジイソシアネートと1,1,1-トリス-(ヒドロキシメチル)エタンまたは1,1,1-トリス(ヒドロキシメチル)プロパンとを反応させて得られるトリイソシアネート；トルエンジイソシアネートのイソシアヌレートトリマー；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のイソシアヌレートトリマー；メタン-トリス-(フェニルイソシアネート)；ビス-(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタン；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；ジフェニルメタン4

, 4' - デイソシアネート ; デフェニルメタン 2, 4' - デイソシアネート ; 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 ( IIa ) 、 ( IIb ) 、 ( IIc ) および  
 ( IId )

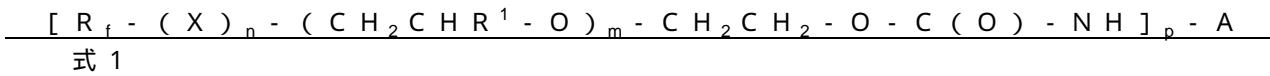
【化 1】



のジイソシアネートトリマーからなる群から選択されるポリイソシアネートの前記残基で  
 ある、 [ 1 ] に記載の化合物。

[ 5 ]

式 1 :



(式中、

- $R_f$  は  $C_1 \sim C_6$  ペルフルオロアルキルであり；
- $X$  は 2 値のラジカルであり；
- $n$  は 0 または 1 であり；
- $R^1$  は H または  $C_1 \sim C_4$  アルキルであり；
- $m$  は 1 ~ 20 であり；
- $p$  は少なくとも 2 である正の整数であり；
- $A$  はポリイソシアネートの残基である)

の化合物またはその混合物を液体に添加するステップを含む、液体の表面挙動を改変する方法。

[ 6 ]

式 1 の前記化合物が、前記液体中に 0.001 重量 % ~ 50 重量 % の濃度で存在する、[ 5 ] に記載の方法。

[ 7 ]

前記表面挙動が、表面張力の低下、濡れまたはレベリング、または泡安定性の低減である、[ 5 ] に記載の方法。

[ 8 ]

前記表面張力が、液体中約 0.1 重量 % の濃度で 23 mN / m 以下である、[ 5 ] に記載の方法。

[ 9 ]

前記液体が、コーティング組成物、ラテックス、ポリマー、床仕上げ剤、床用ワックス、インク、乳化剤、発泡剤、濡れ剤、浸透剤、電気メッキ剤、腐食防止剤、清浄剤、エッチャンント液、分散助剤、離型剤、すすぎ助剤、艶出し剤、パーソナルケア組成物、転燥剤、帯電防止剤、床艶出し剤、堀削流体、坑井流体、KCl 溶液または HCl 溶液である、[ 5 ] に記載の方法。

[ 10 ]

式 1 の前記化合物が、前記液体との接触の前に基材に適用される、[ 5 ] に記載の方法。

。