

(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2005-501138

(P2005-501138A)

(43) 公表日 平成17年1月13日(2005.1.13)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C08L 33/16</b>	C08L 33/16	4D075
<b>B05D 7/24</b>	B05D 7/24 302L	4G028
<b>C04B 41/64</b>	C04B 41/64	4J002
<b>C08F 220/06</b>	C08F 220/06	4J100
<b>C08F 220/24</b>	C08F 220/24	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 48 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-523174 (P2003-523174)	(71) 出願人	599056437
(86) (22) 出願日	平成14年5月16日 (2002.5.16)		スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー
(85) 翻訳文提出日	平成16年2月23日 (2004.2.23)		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
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/015937	(74) 代理人	100099759
(87) 国際公開番号	W02003/018508		弁理士 青木 篤
(87) 国際公開日	平成15年3月6日 (2003.3.6)	(74) 代理人	100077517
(31) 優先権主張番号	09/938, 188		弁理士 石田 敬
(32) 優先日	平成13年8月23日 (2001.8.23)	(74) 代理人	100087413
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100111903
			弁理士 永坂 友康
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 メーソンリおよび井戸内坑の撥水撥油性処理のための水性フルオロケミカルポリマー組成物

## (57) 【要約】

本発明は、多孔質基材を処理して多孔質基材に水性汚れおよび油性汚れを通さなくさせるために有用な水溶性保存安定性水性フルオロケミカルポリマー処理剤を提供する。この処理剤は、(a)フルオロ脂肪族基、(b)カルボキシル含有基、(c)シリル基および任意に(d)他の非親水基の各基が複数主鎖から垂れ下がっていて、その主鎖中に炭素原子のみを含む水溶性または水分散性フルオロケミカルポリマーを含む。本発明の水溶性ポリマー処理剤およびその処理剤の保存安定性水溶液は、水溶液で多孔質基材に被着させることができるので、環境に有害で毒性の共溶媒の必要性をなくす。これらのポリマー処理剤は、特にメーソンリおよび他の珪質材料に被着させた時、ポリマー処理剤が上に被着される基材と反応して、撥水撥油性、汚れに耐え、そして基材の表面から容易に洗い流され得ない非可視水不溶性被膜を形成することが可能である。これらのポリマーで処理された基材は雨および通常の風化から永続的に保護される。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(a) フルオロ脂肪族部分を含むアクリレート化合物、メタクリレート化合物、アクリルアミド化合物、メタクリルアミド化合物、チオアクリレート化合物またはメタチオアクリレート化合物からなる群から選択されたモノマーであって、前記フルオロ脂肪族部分が二価有機連結基を介して前記化合物の残基に連結されるモノマー、

(b) アクリル酸化合物、メタクリル酸化合物、カルボキシアルキルアクリレート化合物およびカルボキシアルキルメタクリレート化合物からなる群から選択されたモノマー、

(c) アルコキシシラン部分を含むアクリレート化合物、メタクリレート化合物、アクリルアミド化合物、メタクリルアミド化合物、チオアクリレート化合物およびメタチオアクリレート化合物からなる群から選択されたモノマーであって、前記アルコキシシラン部分が二価有機基を介して前記化合物の残基に連結されるモノマー、

(d) 場合により、非親水基を含む他のモノマー、

のうちそれぞれのモノマーの一種以上から誘導されたインターポリマー化単位を有するポリマーを含む水性フルオロケミカルポリマー組成物。

10

## 【請求項 2】

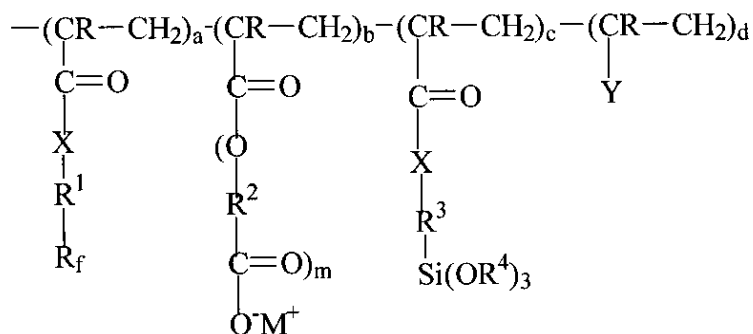
前記ポリマーが、約 3500 ~ 約 100,000 の数平均分子量および 1.5 より大きい分子量分布を有する、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 3】

以下の式

20

## 【化 1】



30

(式中、R は水素、または炭素原子数 1 ~ 4 の脂肪族基であり、  
 $\text{R}_f$  は炭素原子数 3 ~ 6 の長さの炭素鎖を有するフルオロ脂肪族基であり、  
 $\text{R}^1$  は有機二価接続基であり、  
X は独立して酸素、窒素または硫黄からなる群から選択され、  
 $\text{R}^2$  は短鎖アルキレン基であり、  
m は 0 または 1 であり、  
 $\text{M}^+$  は水素原子あるいは一価カチオンまたは多価カチオンであり、  
 $\text{R}^3$  は有機二価接続基であり、  
 $\text{R}^4$  は水素あるいはメチル基、エチル基またはブチル基であり、  
Y は非親水基であり、  
a、b、c は 1 以上であり、d は 0 以上である。)

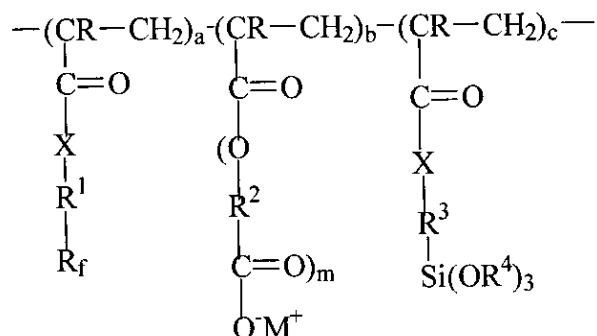
40

を有する、請求項 1 または 2 に記載のポリマー。

## 【請求項 4】

以下の式

## 【化 2】



10

(式中、Rは水素、または炭素原子数1～4の脂肪族基であり、  
 $R_f$ は炭素原子数3～6の長さの炭素鎖を有するフルオロ脂肪族基であり、  
 $R^1$ は有機二価接続基であり、  
Xは独立して酸素、窒素または硫黄からなる群から選択され、  
 $R^2$ は短鎖アルキレン基であり、  
mは0または1であり、  
 $M^+$ は水素原子あるいは一価カチオンまたは多価カチオンであり、  
 $R^3$ は有機二価接続基であり、  
 $R^4$ は水素あるいはメチル基、エチル基またはブチル基であり、  
a、bおよびcは1以上である。)

20

を有する、請求項1または2に記載のポリマー。

## 【請求項5】

$R^1$ が、 $-\text{C}_y\text{H}_{2y}-$ 、 $-\text{CON}(\text{R}^5)\text{C}_y\text{H}_{2y}-$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^5)\text{C}_y\text{H}_{2y}-$ および  
 $\text{C}_y\text{H}_{2y}\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^5)\text{C}_y\text{H}_{2y}-$ からなる群から選択され、ここで $R^5$ は水素あるいはメ  
チル、エチル、プロピルまたはブチル基であり、yは独立して1～6の間(1と6を含む  
)として選択され、

30

$R^2$ および $R^3$ は独立してメチレン、エチレン、プロピレンまたはブチレン基である、請求  
項4に記載の組成物。

## 【請求項6】

前記ポリマーが、約3500～約100,000の数平均分子量および1.5より大きい  
分子量分布を有する、請求項5に記載の組成物。

## 【請求項7】

(a)フルオロ脂肪族基を含むモノマー40～80重量%、(b)カルボキシル基を含む  
モノマー5～50重量%、(c)シリル基を含むモノマー1～20重量%および(d)非  
親水基を有する他のモノマー0～20重量%の、インターポリマー化単位から本質的にな  
る、主鎖中に炭素原子のみを含む、請求項1に記載のポリマー。

40

## 【請求項8】

フルオロ脂肪族基を含む前記モノマーはポリマーの50～80重量%を構成し、前記カル  
ボキシル基を含むモノマーは前記ポリマーの5～25重量%を構成し、前記シリル基を含  
むモノマーは前記ポリマーの2～15重量%を構成し、前記非親水基を含むモノマーは0  
～5重量%を構成する、請求項1に記載のポリマー。

## 【請求項9】

請求項1～8のいずれか1項に記載の組成物を含む保存安定性水溶液。

## 【請求項10】

前記 $R_f$ 基は過弗素化されている、請求項3または4に記載のポリマー。

## 【請求項11】

50

前記モノマー(d)は、(メタ)アシレートエステルおよびアミド、ビニルエーテル、ビニルエステルおよびスチレンから選択される、請求項1に記載のポリマー。

【請求項12】

多孔質基材に水性汚れおよび/または油性汚れに対する忌避性を付与する方法であって、請求項1~11のいずれか1項に記載の組成物を前記基材に適用し、前記組成物を前記物品の表面に浸透させそして前記組成物を前記基材表面上で硬化させることを含む方法。

【請求項13】

前記基材を周囲温度で硬化させる、請求項12に記載の方法。

【請求項14】

前記基材は、メーソリ、コンクリート、アスファルト、井戸内坑、テキスタイル、カーペット、プラスチック、塗装表面およびレザーからなる群から選択される、請求項12に記載の方法。 10

【請求項15】

井戸内坑を処理する方法であって、請求項1~11のいずれか1項に記載の組成物を多孔質井戸内坑基材に流れ込ませそして前記多孔質井戸内坑基材の表面エネルギーを減少させる十分な時間及び圧力で前記組成物を前記井戸内坑に注入する工程を含む方法。

【請求項16】

請求項1に記載の組成物で処理された多孔質基材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は水溶性耐汚れ性撥水撥油性フルオロケミカルポリマーに関する。より詳しくは、本発明は、メーソリおよび他の多孔質基材を汚れに耐えるようにさせるとともにメーソリおよび他の多孔質基材に水性汚れおよび油性汚れを通さなくさせるために、メーソリおよび他の多孔質基材を水溶性フルオロケミカルポリマーで処理することに関する。

【背景技術】

【0002】

コンクリート、レンガ、タイル、石、グラウトおよび類似の基材などの建築材料を表現するために一般に用いられる用語であるメーソリは、建物、道路、駐機場、車道、ガレージフロリング、暖炉、暖炉床およびカウンタートップの構造において広く用いられる。保護されずに放置されると、メーソリ表面またはアスファルト表面は、水性汚れおよび油性汚れに曝されることにより迅速に変色し、水の浸透および屋外暴露によって誘発される割れ(spalling)および風解により徐々に劣化する。最も厳しい変色性汚れの中には、モータ油、ブレーキ油、トランスミッション液、調理油、コーヒーおよびワインを含む一般的な家庭用液がある。 30

【0003】

メーソリおよび他の多孔質表面は、表面を防水性にするか、または表面を撥水性にするという二つの方法の内の一方法で水および水性液に耐えるようにさせることが可能である。防水処理された表面は液体の水および水蒸気の両方を完全に通さない。撥水性表面は水を通さないが、水蒸気に対しては実質的に透過性である。例えば、メーソン・ハイエク(Mason Hayek)著「防水処理および撥水/撥油性(Waterproofing and Water/Oil Repellency)」、24化学技術カークオスマー・エンサイクロペディア(Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology、p.460~62(3版、19xx)には、これらの効果の概要が示されている。 40

【0004】

表面の防水処理は、典型的には、塩化ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンまたはブチルゴムなどの膜の被着、あるいはタール、アスファルト、ペイント、ポリウレタン、エポキシまたはマスティックなどのシーラントの被着によって達成される。これらの防水剤が水および水性液による浸透に対して優れた耐性を提供できる一方で、それらの防水剤は、 50

被覆された表面の外観を不都合に変えることが多く、表面の色を変え、表面に輝きを残す。防水処理剤は処理された表面内に水分を閉じ込めもし、それによって割れを促進する。

【0005】

それに反して、撥水剤は、処理剤として被着させた時に多孔質メーソソリ表面の外観を変えない。また、撥水性表面が水蒸気に対して透過性であるので、水分がメーソソリ内に閉じ込められることにならず、割れ作用を減少させることが可能である。商業的に用いられる撥水処理剤には、金属ステアレート、油、ワックス、アクリレート（ポリマーとモノマーの両方）、シリコン（溶媒系シリコンおよびエマルジョン）、シリコネット、シランおよびごく最近ではフルオロケミカルが挙げられる。これらの組成物は、高濃度の珪素原子、カルシウム原子およびアルミニウム原子を典型的には含有するメーソソリ表面に共有結合またはイオン結合のいずれかで結合させるために、長鎖アルキル基またはポリジメチルシロキサンなどの疎水基、シリルまたはカルボニルなどの官能基を一般に含む。これらの組成物から製造される処理剤は、典型的には、揮発性有機溶媒に付随する環境への悪影響および健康への悪影響のために好ましくない揮発性有機溶媒により実現される。

10

【0006】

環境問題は、多くの水分散メーソソリ処理剤および水乳化メーソソリ処理剤の開発を促してきた。例えば、米国特許第4,648,904号明細書（デバスクアレ（DePasquale）ら）には、 $C_{1} \sim C_{20}$ ヒドロカルビルシランまたは水素添加ヒドロカルビルシランおよび4~15の親水親油バランス（HLB）値を有する非イオン乳化剤から本質的になる多孔質セラミック基材を撥水性にするために有用な保存安定性水性エマルジョンが記載されている。米国特許第4,517,375号明細書（シュミット（Schmidt））にも、加水分解されたアルキルトリアルコキシシランから調製された浸透性水溶液が開示されている。これらの水分散シラン材料および水乳化シラン材料は、溶媒系処理剤に比べて生体環境的な利点を提供する一方で、溶媒により実現された材料に匹敵する性能を提供することが証明されてこなかった。さらに、シラン組成物は油性汚れからの有意義な保護を提供しない。

20

【0007】

フルオロケミカル含有処理剤のみが油性汚れに対する有意義な耐性（repellency）を提供する。例えば、米国特許第5,274,159号明細書（ペレライト（Pelletier）ら）には、メーソソリ表面上で硬化しうる特定の水性または水分散性のフルオロカルビルアルコキシシラン界面活性剤が記載されている。さらに、公表世界特許出願WO9207886号には、良好な耐候性および良好な耐汚れ性を有する保護フィルムを形成できるゲル化粒状弗素樹脂の水性分散液が記載されている。米国特許第6,037,429号明細書（リナート（Linert）ら）には、多孔質基材を処理して多孔質基材に水性汚れおよび油性汚れを通さなくさせるために有用な水性保存安定性水性フルオロケミカル高分子処理剤が記載されている。この処理剤は、（a）フルオロ脂肪族基、（b）カルボキシル含有基、（c）シリル基および任意に（d）撥油性または撥水性の一つ以上に特に悪影響を及ぼさない他の非親水側鎖基の各基の複数が主鎖から垂れ下がっていて、その主鎖中に炭素原子のみを含む水溶液フルオロケミカルポリマーを含む。

30

【発明の開示】

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

一態様において、本発明は、多孔質基材を処理して多孔質基材が水性汚れおよび油性汚れを忌避するのに有用な水性保存安定性水性フルオロケミカル高分子処理剤を提供する。この処理剤は、（a）フルオロ脂肪族基、（b）カルボキシル含有基、（c）シリル基および任意に（d）他の非親水基の各基の複数が主鎖から垂れ下がっていて、その主鎖中に炭素原子のみを含む水性または水分散性フルオロケミカルポリマーを含む。典型的には、処理用ポリマーは、

（a） $C_4 \sim C_6$ フルオロ脂肪族部分を含むアクリレート化合物、メタクリレート化合物、アクリルアミド化合物、メタクリルアミド化合物、チオアクリレート化合物またはメタチ

50

オアクリレート化合物からなる群から選択されたモノマーであって、前記フルオロ脂肪族部分が二価有機連結基を介して前記化合物の残基に連結されるモノマー、

(b) アクリル酸化合物、メタクリル酸化合物、カルボキシアルキルアクリレート化合物およびカルボキシアルキルメタクリレート化合物からなる群から選択されたモノマー、

(c) アルコキシシラン部分を含むアクリレート化合物、メタクリレート化合物、アクリルアミド化合物、メタクリルアミド化合物、チオアクリレート化合物またはメタチオアクリレート化合物からなる群から選択されたモノマーであって、前記アルコキシシラン部分が二価有機連結基を介して前記モノマーの残基に連結されるモノマー、

(d) 場合により、非親水基を有するとともに得られた被膜の撥水撥油性に特に悪影響を及ぼさない一種以上の他のモノマー、

のうちそれぞれのモノマーの一種以上、好ましくは複数から誘導されたインターポリマー化単位を有する。

10

#### 【0009】

驚くべきことに、米国特許第6,037,429号明細書(リナート(Linert)ら)の教示に鑑みて、短鎖フルオロ脂肪族部分を有する上述したコポリマーは、高度に水可溶性のオキシアルキレン基もポリオキシアルキレン基も存在しないにもかかわらず水溶性または水分散性である。

#### 【0010】

さらに、本コーティング組成物は、メソソリおよび他の多孔質基材を汚れに耐えるようにさせるとともにメソソリおよび他の多孔質基材に水性汚れおよび油性汚れを通さなくさせるために、メソソリおよび他の多孔質基材などの用途において用いるための低表面エネルギー被膜を提供する際に驚くほど効果的である。

20

#### 【0011】

炭素原子数6未満のフルオロ脂肪族基を含む本発明の組成物は、フルオロ脂肪族カルボン酸(またはそれらの塩)に究極的に分解することが考えられ、それらは、より高級の同族列のパーフルオロオクチル含有化合物より効果的に排除されることが考えられる。

#### 【0012】

本コーティング組成物から調製されたコーティングの性能は、より低級のパーフルオロアルキル基がパーフルオロオクチル基などのより長鎖のパーフルオロアルキル基より著しく効果的でなかったという教示を考慮すると驚くべきである。例えば、パーフルオロカルボン酸およびパーフルオロスルホン酸から誘導された界面活性剤が鎖長の関数として性能の相当な相違を示すことが実証されてきた。例えば、R.E.バンク(R.E. Bank)著「有機弗素化学およびその工業的用途(Organofluorine Chemicals and Their Industrial Applications)」エリス・ホーウッド社(Ellis Horwood Ltd. (1979年)、p. 56、J.O.ヘンドリックス(J.O. Hendrichs)著「Ind. Eng. Chem. 45」、1953年、p. 103、M.K.バーネット(M.K. Burnett)およびジスマン(W.A. Zisman)著「J. Phys. Chem. 63」、1959年、p. 1912を参照すること。

30

#### 【0013】

さらに、空気/液体界面に存在する弗素化カルボン酸または弗素化スルホン酸の単層に基づく弗素化ポリマー塗料の低表面エネルギーおよび接触角のデータを説明するために、種々のモデルが考案されてきた。こうしたデータは、フルオロアルキル基( $C_7F_{15}$ -)の7個の最外炭素原子が完全に弗素化された後にのみ、表面上の種々の液体の接触角(および従って表面エネルギー)が過弗素化酸単層の接触角に近づくことを示唆している(N.O.ブレース(N.O. Brace)著「J. Org. Chem. 27」、1962年、p. 4491およびW.A.ジスマン(W.A. Zisman)著「Adv. Chem.」、1964年、p. 22を参照すること)。従って、フルオロアルキル基を含む弗素化コーティング(例えば、フルオロアルキル(メタ)アクリレートを重合することによって製造されたコーティング)の性能がパーフルオロカルボン酸誘導体およびパーフルオ

40

50

ロスルホン酸誘導体の既知性能から予測でき、フルオロポリマーコーティングの表面エネルギーがフルオロポリマーコーティングのフルオロアルキル基の鎖長に関連することが予期されるであろう。

【0014】

驚くべきことに、炭素原子数6以下のフルオロ脂肪族基を有するコーティングがパーフルオロオクチル基を有する(メタ)アクリレートなどの、より長鎖の同族体のフルオロ脂肪族基を含むコーティングに匹敵する表面エネルギーと接触角の性能を有することが見出された。

【0015】

本コーティング組成物は追加的利点を提供する。第1に、本発明のコーティング中で有用なより短いフルオロアルキル基は、同じ重量基準で有効な低表面エネルギーコーティングとして効力を維持しつつ、より高い収率のために重量当たりより低いコストで製造することが可能である。例えば、ヘプタフルオロブチルフルオリド前駆体は、電気化学弗素化プロセスにおいてパーフルオロオクタノイルフルオリド前駆体(31%)と比べて(R. E. バンク(R. E. Bank)編「有機弗素化合物の調製、特性および工業的用途(Preparation, Properties, and Industrial Applications of Organofluorine Compounds)」、エリス・ホーウッド社(Ellis Horwood Ltd.)(1982年)、p. 26)、60%の収率で調製することが可能である。さらに、短鎖カルボン酸(推定中間分解生成物)は、より長鎖の同族体より低い毒性であるとともに低い生蓄積性である。

10

20

【0016】

もう一つの態様において、本発明は、ポリマー処理剤を含む保存安定性水溶液または水性分散液および上述した高分子製品を用いて多孔質基材が水性汚れおよび油性汚れを忌避するように多孔質基材を処理する方法を提供する。

【0017】

本発明の水溶性高分子処理剤およびその保存安定性水溶液は、水溶液で多孔質基材に被着させることができるので、環境に有害で毒性の共溶媒の必要性をなくす。これらの高分子処理剤は、特にメーソンリおよび他の珪質材料に被着させる時、処理剤を上被着させる基材と反応して、撥水撥油し、汚れに耐え、そして基材の表面から容易に洗い流されえない非可視水不溶性被膜を形成することが可能である。これらのポリマーで処置された基材は雨および通常の風化から永続的に保護される。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

本発明において有用な水性フルオロケミカルポリマー処理剤は、(a)フルオロ脂肪族基、(b)カルボキシル含有基、(c)シリル基および任意に(d)得られた被膜の撥水撥油性に特に悪影響を及ぼさない他の非親水基の各基の複数が主鎖から垂れ下がっていて、その主鎖中に炭素原子のみを含む水溶性フルオロケミカルポリマーを含む化合物を含む。

【0019】

典型的には、有用な処理用ポリマーは、

(a)フルオロ脂肪族部分を含むアクリレート化合物、メタクリレート化合物、アクリルアミド化合物、メタクリルアミド化合物、チオアクリレート化合物またはメタチオアクリレート化合物からなる群から選択されたモノマーであって、前記フルオロ脂肪族部分が有機二価有機連結基を介して前記化合物の残基に連結されるモノマー、

40

(b)アクリル酸化合物、メタクリル酸化合物、カルボキシアリルアクリレート化合物およびカルボキシアリルメタクリレート化合物からなる群から選択されたモノマー、

(c)アルコキシシラン部分またはヒドロキシシラン部分を含むアクリレート化合物、メタクリレート化合物、アクリルアミド化合物、メタクリルアミド化合物、チオアクリレート化合物およびメタチオアクリレート化合物からなる群から選択されたモノマーであって、前記アルコキシシラン部分またはヒドロキシシラン部分が二価有機連結基を介して前記モノマーの残基に連結されるモノマー、

50

(d) 場合により、製品の溶解性および/または撥水性および/または撥油性に特に悪影響を及ぼさない非親水基を含む他のモノマー、  
のうちそれぞれのモノマーから誘導されたインターポリマー化単位を含む。

【0020】

好ましくは、前述したモノマーの各々から誘導された複数の単位はポリマー中に存在し、  
こうした単位は、ポリマーの主鎖に沿ってランダムに、ブロックまたはセグメントで配置  
され得る。

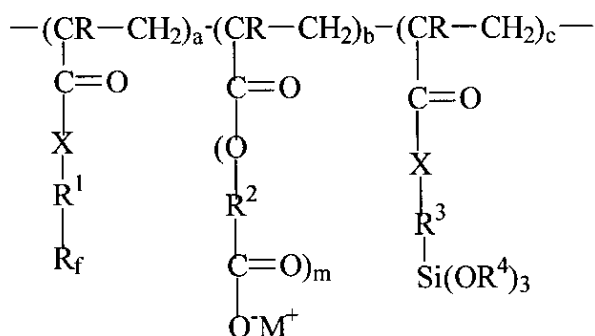
【0021】

一実施形態において、ポリマー組成物は、以下の一般式によって表されるポリマーを含む

10

【化1】

(1)



20

式中、

Rは水素、または炭素原子数1~4の脂肪族炭化水素基であり、

R<sub>f</sub>は炭素原子数約3~約6、より好ましくは炭素原子数約4~約6の長さの過弗素化炭  
素鎖を有するフルオロ脂肪族基を表す。R<sub>f</sub>は直鎖または分岐鎖を含むことが可能である

。R<sub>f</sub>は、好ましくは重合性オレフィン不飽和がなく、場合により酸素、二価硫黄または  
六価硫黄あるいは窒素などのカテナリーヘテロ原子を含むことが可能であり、例えば、C  
F<sub>3</sub>-O-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-である。完全弗素化基は好ましいが、水素原子または塩素原子  
が置換基として存在してもよい。但し、いずれかの一原子より多くが2炭素原子ごとに存  
在しないことを条件とする。R<sub>f</sub>が約60~約80重量%の弗素を含むことが好ましい。  
R<sub>f</sub>基の末端部分は完全に弗素化され、好ましくは少なくとも7個の弗素原子を含み、例  
えば、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF-または-CF<sub>2</sub>SF<sub>5</sub>などである。過弗素化  
脂肪族基(すなわち、式C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>-の基(ここで、nは3~6(3と6を含む)である  
)はR<sub>f</sub>の最も好ましい実施形態である。

30

R<sup>1</sup>は炭素原子数1~12の有機二価接続基を表し、好ましくは、-C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-、-CON  
(R<sup>5</sup>)C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-、-SO<sub>2</sub>N(R<sup>5</sup>)C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-または-C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>SO<sub>2</sub>N(R<sup>5</sup>)C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>  
-であり、ここでR<sup>5</sup>は水素、メチル、エチル、プロピルおよびブチルであり、yは独立  
して1~6、好ましくは2~4から選択される。

40

Xは独立して酸素、窒素または硫黄として選択される。好ましくは、Xは酸素または窒素  
、すなわち、-O-または-NR-であり、ここでRは水素、または炭素原子数1~4の  
脂肪族炭化水素基である。

R<sup>2</sup>は、メチレンまたはエチレンなどの短鎖アルキレン基である。

mは0または1のいずれかである。

【0022】

M<sup>+</sup>は、H<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NR<sub>n</sub>H<sub>4-n</sub><sup>+</sup>であり、ここでRは独立してアルキル、ヒドロキシアル  
キル、アリールまたはアルキルアリール基であり、nは0~4(0と4を含む)の間で

50



あることが可能である。あるいは、 $M^+$ はアルカリ金属カチオンであるか、またはCaおよびZnなどのポリマーの水溶性に悪影響を及ぼさない多価カチオンである。

## 【0023】

$R^3$ は炭素原子数1～4の有機二価接続基を表し、好ましくは、 $-CH_2-$ 、 $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ または $-C_4H_8-$ である。

## 【0024】

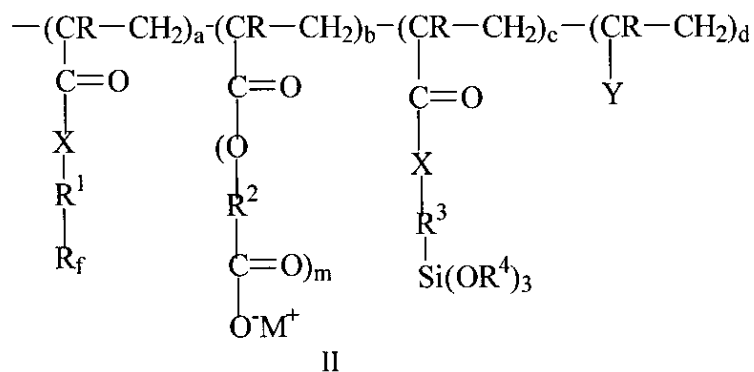
$R^4$ は水素、メチル、エチル、プロピルおよびブチルからなる群から選択される。

## 【0025】

ポリマーが「他のモノマー」を含む場合、ポリマーは以下の式(II)によって表すことが可能である。

10

## 【化2】



20

式中、 $R$ 、 $R_f$ 、 $R^1$ 、 $X$ 、 $R^2$ 、 $m$ 、 $M^+$ 、 $R^3$ および $R^4$ は前に定義された通りであり、 $Y$ は、得られた被膜の撥油性および/または撥水性に悪影響を及ぼさない非親水基である。

## 【0026】

式IおよびIIの係数 $a$ 、 $b$ 、 $c$ および $d$ (存在するならば)、ポリマー中に存在するモノマーごとのインターポリマー化モノマー単位の数を表す。係数 $a$ 、 $b$ 、 $c$ および $d$ によって表されたポリマー中の成分モノマーの比は、以下のポリマー要件を満たすように選択されるべきである。

30

(1) ポリマーの数平均分子量( $M_n$ )は約3500～約100,000、好ましくは約10,000～約75,000である。

(2) 分子量分布、 $M_w/M_n$ は1.5より大きい、好ましくは2より大きい。

(3) フルオロ脂肪族側鎖基を有するインターポリマー化モノマー単位は約40重量%～約80重量%、好ましくは約50重量%～約75重量%である。

(4) カルボキシル側鎖官能基を有するインターポリマー化モノマー単位は約5重量%～約50重量%、好ましくは約5重量%～約25重量%である。

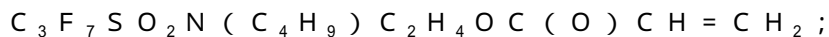
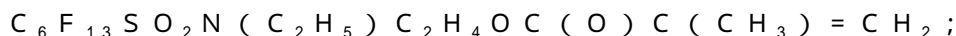
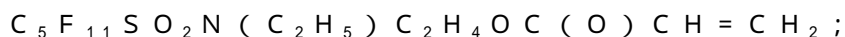
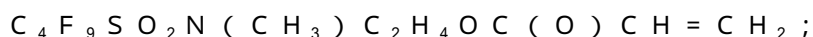
(5) シリル含有側鎖官能基を有するインターポリマー化モノマー単位は約1重量%～約20重量%、好ましくは約2重量%～約15重量%である。

40

(6) 非親水基を有する「他のモノマー」は約0重量%～約20重量%、好ましくは約0重量%～約5重量%である。

## 【0027】

式Iによって示されたポリマーを製造するために有用な代表的なフルオロ脂肪族基含有モノマーには、以下のものが挙げられる。



50

$C_4F_9CH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$ ;

$C_5F_{11}CH_2OC(O)CH=CH_2$ ;

$C_6F_{13}CH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$ および

$C_4F_9SO_2N(C_2H_5)C_2H_4OH$ 、 $HOC_3H_6OC(O)C(CH_3)=CH_2$ および  
トルエンジイソシアネートのそれぞれ 1 モルの反応生成物。

【0028】

式 I によって示されたポリマーを製造するために有用な代表的なカルボキシル基含有モノマーには、アクリル酸、メタクリル酸およびカルボキシエチルアクリレートが挙げられる。

【0029】

式 I によって示されたポリマーを製造するために有用な代表的なシリル基含有モノマーには、3 - アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランおよびビニルトリエトキシシランが挙げられる。

【0030】

代表的な「他のモノマー」(d)には、( $C_1 \sim C_{18}$ )アルキル(メタ)アクリレートエステルおよびアミドなどの(メタ)アシレートエステルおよびアミド、( $C_1 \sim C_{18}$ )アルキルビニルエーテルなどのビニルエーテル、( $C_1 \sim C_{18}$ )アルキルビニルエステルなどのビニルエステルおよびスチレンが挙げられる。こうした他のモノマーは、0 ~ 20 重量%、好ましくは 0 ~ 5 重量%の量で用いてもよい。

【0031】

本発明のポリマー処理剤を作るための重合反応は、用いられるモノマーの重量を基準にして t - ブチルペルオクタノエート(t - BPO)または 2, 2' - アゾビスイソブチロニトリルなどの標準ラジカル重合開始剤 0.5 ~ 2.0 重量%を用いて、殆どまたは全く水が存在しない状態で溶媒(例えば、アセトン、酢酸エチル、イソプロピルアルコール、テトラヒドロフランまたは塩化メチレン)中で、または溶媒ブレンド中で行ってもよい。任意に、モノマーの重量を基準にして 0.5 ~ 5 重量%、好ましくは 0.75 ~ 1.5 重量%の標準連鎖移動剤、例えば、3 -メルカプトプロピオン酸、n - オクタンチオール、1, 2 - ジヒドロキシ - 3 -メルカプトプロパン、イソオクチルチオグリコレート(IOTG)、あるいは好ましくはシラン含有またはシラノール含有連鎖移動剤、例えば、3 -メルカプトプロピルトリメトキシシラン(MPTS)も用いてよい。連鎖移動剤の使用は、

【0032】

重合が終了した後、酸性コポリマー溶液または分散液は、塩基、好ましくはジエタノールアミンを含む水で中和して、エマルジョンまたは溶液を形成させる。酸性コポリマーは、カルボキシル基の約 50 ~ 100%、好ましくは約 60 ~ 80%を中和するのに十分な塩基で処理される。その後、反応において用いられた溶媒または二種以上の溶媒は真空下でストリッピングされて、外部乳化剤を必要とせずにポリマーの透明水溶液または水性分散液を形成させる。中和中に、どのシラン側鎖基も加水分解させて、遊離シラノール基を形成させてもよい。これらの基は、ポリマー水溶液を不安定にするように自己架橋せずに、ポリマーの水溶性を高めることが可能である。驚くべきことに、得られたコポリマーの水溶液は、ポリ(エチレンオキシド)基などの高度に水可溶性の基または親水性の基が存在しないにもかかわらず室温で保存安定性である。ポリマー処理剤内のシラノール基の存在は、さらに、ポリマーが珪質メーソンリ表面と共有反応することを可能にし、それによって処理剤の耐久性を改善する。

【0033】

本発明のコポリマーの水溶液または水性分散液は、多孔質基材を汚れに耐えるようにさせるとともに多孔質基材が水性汚れおよび油性汚れを忌避するために、メーソンリ、コンクリート、アスファルト、布地、カーペット、プラスチック、塗装表面およびレザーを含む

10

20

30

40

50

、液体が浸透し得るいかなる多孔質基材上にも被着させてもよい。噴霧、パディングまたは塗装によるなどの、基材表面上にポリマーの薄い被膜を生じさせるいかなる被着方法も用いてよい。ポリマー処理剤は、一旦溶液から被着させると、周囲条件下（すなわち、室温で硬化させる）または高温のいずれかで乾燥させるか、または別な風に基材上で硬化させて、基材の外観を変えない長く続く撥水撥油性表面を生じさせることが可能である。

【0034】

少量の多価水酸化物、例えば、水酸化カルシウムは、磨き面への処理剤の被着の前にポリマーの水溶液を希釈するために添加して、表面からの過剰の被膜の除去を容易にすることが可能である。多孔質基材表面へのポリマー処理剤の浸透の結果として、これらの処理剤は、一般に、表面下の被膜が分解されないので、徹底的な屋外暴露後でさえも基材への汚れ性流体の吸着をさらに防ぐ（すなわち、流体が染み込まない）。

10

【0035】

本発明の組成物は、多孔質井戸基材の湿潤性を変えるか、または表面エネルギーを減少させることによりガス井または油井の生産性を改善するためにも用いてよい。例えば、ガス井において、ガスコンデンセート層は、層圧が露点より下に低下する時、または液体ドロップアウトが井戸内坑まわりに蓄積する時、生産性の急な低下を示すことが多い。CO<sub>2</sub> またはプロパンを注入して井戸内坑まわりで液体を除去することより生産性を強化する努力がなされてきたが、効果は一時的である。しかし、本発明の組成物により、井戸内坑領域の湿潤性を変えたり、および/または井戸内坑基材の表面エネルギーを減少させたりして、ガス流れおよび/または油流れを強化することが可能である。有利なことには、本発明の組成物は、井戸内坑条件（約80～140）下で加水分解的および熱的に安定であり、高温高圧でさえも表面エネルギー低下をもたらす。

20

【0036】

従って、本発明は、多孔質井戸基材を本発明の組成物に接触させることにより井戸を刺激する方法を提供する。本組成物は、組成物が多孔質基材に流れ込むか、または別な風に拡散することを可能にするとともに、多孔質基材の表面エネルギーを減少させることを可能にするのに十分な圧力で、前述したことを可能にするのに十分な時間にわたって井戸内坑に注入してもよい。本組成物は、その後、ポンプによる送出により、または井戸から圧力下で、井戸から回収してもよく、必要ならば、本組成物は、井戸基材を破壊するのに十分な圧力下で井戸内坑に注入される破壊流体の成分として用いてもよい。本組成物は、一般

30

【0037】

本発明のより良い理解を助けるために以下の実施例を提示する。以下の実施例は、本発明の範囲を限定すると無用に解釈されるべきではない。すべての百分率は、特に明記がない限り重量による。

【実施例】

【0038】

【表1】

表 1

材料	構造	入手可能性 / 調製
アセトン	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	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))
アクリル酸 (AA)	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$	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))
メタクリル酸 (MA)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$	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))
ブチルアクリレート (BA)		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))
ラウリルアクリレート (LA)		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))
n-オクチルチオール	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{SH}$	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))
3-メルカプトプロピオン酸 (MPA)	$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	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))
DEMA	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)$	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))
FC-759		米国特許第6, 037, 429号明細書およびC-6に記載された通り
MeFBSE	$\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	米国特許第2, 803, 656号明細書の実施例1に記載された通り
MeFBSEA	$\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$	
A-174	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	ユニオン・カーバイド (Union Carbide)
TBPO	$(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	ペンシルバニア州フィラデルフィアの アトフィナ・ケミカルズ (Atofina Chemicals (Philadelphia, PA))
HPA	$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	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))

10

20

30

40

【 0 0 3 9 】

試験方法

試験方法 I - 汚れ試験

「ザンガーブルー (Zanger Blue)」、石灰石タイル (ミネソタ州メープルウッドのカラータイル (Color Tile (Maplewood, MN))) によって販売されている。30.5 cm × 30.5 cm × 厚さ 1.0 cm を 6 切断片 (10.2 cm × 15.2 cm) に分割し、水で完全に洗浄し、放置して室温で一晩乾燥させた。化学組

50

成物で飽和させた紙タオルまたはブラシで2回拭くことにより、評価しようとする化学組成物の3%水溶液を表面上に被覆した。その後、得られた処理済みタイル切断片の各々を放置して試験前に周囲試験室温度で少なくとも12時間にわたり乾燥させた。スレートタイルおよび大理石タイル、コンクリートレンガおよび節のない松の木を同様に処理し、試験した。

#### 【0040】

試験流体滴が所定の暴露期間後にタイルを汚すのを防ぐ処理済みタイル切断片の能力を目視で採点するために、斑点試験を用いた。以下の試験流体を用いた。

- (1) 「ベリーファイン (Very fine)」 (商標) グレープジュース液 (GF)
- (2) 「ペンゾイル (Pennzoil)」 (商標) ATF オートマティクトランスミッション液 (TF) 10
- (3) 使用済み10W30モータ油 (MO)
- (4) ポール・マッソン (Paul Masson) (商標) バーガンディワイン (Burgundy wine) (WIN)
- (5) 「テスターズチョイス (Taster's Choice)」 (商標) コーヒーで飽和させた水 (COF)
- (6) STP (商標) ヘビーデューティブレーキ油 (BF)
- (7) 「マゾラ (Mazola)」 (商標) トウモロコシ油 (CO)
- (8) 醤油 (SS)
- (9) 「テキサコ (Texaco)」 (商標) 不凍液 (AFC) 20
- (10) トウモロコシ油中の赤色染料 (dye)

#### 【0041】

試験流体の各々の滴を処理済みタイル切断片の各々の上に置いた。7時間後に、清浄乾燥紙タオルで拭くことにより滴を除去し、水道水と6重量%で混合された「ドーン (Dawn)」 (商標) 液体皿洗い石鹼 (オハイオ州シンシナティのプロクター・アンド・ギャンプル (Procter & Gamble (Cincinnati, OH))) でタイルを洗浄し、擦り洗いし、水道水でリンスした。試験流体の各滴を置いていた場所の目視外観を以下に示したように0~5の尺度で採点した。0の評点は、タイル表面の化学組成物処理剤の最善の汚れ・剥離性能を表していた。

0 = 目に見える汚れ無し 30

1 = 目に見える汚れ僅か

2 = 辛うじて目に見える滴の輪郭

3 = 目に見える滴の輪郭

4 = 滴の黒っぽい輪郭

5 = 広がった黒っぽい汚れ

#### 【0042】

試験方法II - 耐久性を測定するための擦り洗い試験

化学組成物処理剤の耐久性を決定するために、以下の擦り洗い試験を用いた。水中の6% (w/w) 「ドーン (Dawn)」 (商標) 液体皿洗い石鹼からなる洗浄剤溶液を調製した。各化学組成物処理済み石灰石タイルを洗浄剤溶液に接触させた。フロリダ州ポンパノビーチのガードナー・カンパニー (Gardner Company Inc. (Pompano Beach, FL)) によって販売されている洗浄性および摩耗の試験器 (Washability & Wear Tester) を用いて、長さ方向に保持された12cm x 3cmの堅いナイロン剛毛ブラシで前後10,000回、得られた湿り表面を擦り洗いした。水でリンスした後、タイルを放置して試験方法Iを用いる斑点試験の前に周囲条件下で24時間にわたり乾燥させた。 40

#### 【0043】

実施例1

75/22/3の比でのMeFBSEA/AA/A-174の調製

MeFBSEA (7.5g)、アクリル酸 (2.2g)、A-174 (0.3g)、TB 50

P O ( 0 . 1 g )、3 -メルカプトプロピオン酸 ( 0 . 1 g ) およびアセトン ( 2 0 . 0 g ) を 3 0 m l の細口ガラス瓶に投入した。瓶を窒素で約 2 分にわたりパージし、密封し、その後、攪拌しつつ 6 5 °C の水浴内で 5 時間にわたり加熱した。その時間後に、得られたポリマー溶液を脱イオン水 ( 3 9 . 0 g ) 中の D E M A ( 2 . 9 1 g ) の溶液と混合した。得られた中和済みポリマー溶液を 4 0 ~ 5 5 °C で約 3 0 0 m m H g ( 4 0 k P a ) の圧力で蒸留してアセトンを除去した。2 0 ~ 2 5 重量% 固形物の間の比較的透明の水性コンцентレート。このコンцентレートを脱イオン水で 3 % ( 重量 ) 固形物にさらに希釈し、透明水溶液を形成させ、それを試験方法 I のタイルに被着させた。

【 0 0 4 4 】

実施例 2 ~ 8

M e F B S E A / A A / A - 1 7 4 の比と重量を表 2 に示したように調節したことを除き、実施例 1 の手順に従って実施例 2 ~ 8 を調製した。実施例 2 ~ 8 では、ポリマーを 8 0 % で中和させた。それは、D E M A をアクリル酸 ( A A ) のモル比の 8 0 % で投入したことを意味する。

【 0 0 4 5 】

【表 2】

表 2

実施例	モノマー	モノマーの比	モノマーの重量 (g)
2	MeFBSEA/AA/A-174	65/32/3	6.5/3.2/0.3
3	MeFBSEA/AA/A-174	70/27/3	7.0/2.7/0.3
4	MeFBSEA/AA/A-174	60/37/3	6.0/3.7/0.3
5	MeFBSEA/AA/A-174	80/17/3	8.0/1.7/0.3
6	MeFBSEA/MA/A-174	65/32/3	6.5/3.2/0.3
7	MeFBSEA/MA/A-174	70/27/3	7.0/2.7/0.3
8	MeFBSEA/MA/A-174	75/22/3	7.5/2.2/0.3

【 0 0 4 6 】

実施例 9 ~ 1 9

M e F B S E A / A A / A - 1 7 4 の比および D E M A 脱陽子度と重量を表 3 に示したように調節したことを除き、実施例 1 の手順に従って実施例 9 ~ 1 9 を調製した。

【 0 0 4 7 】

【表 3】

10

20

30

表 3

実施例	MeFBSEA/AA/A-174比	MeFBSEA/AA/A-174重量 (g)	AAの%としてのDEMA (重量、g)
9	75/22/3	37.5/11/1.5	60% (10.90)
10	70/27/3	35/13.5/1.5	60% (13.4)
11	65/32/3	32.5/16/1.5	60% (15.9)
12	70/27/3	35/13.5/1.5	70% (15.6)
13	70/27/3	35/13.5/1.5	50% (11.2)
14	70/27/3	35/13.5/1.5	45% (10.1)
15	70/27/3	35/13.5/1.5	90% (20.1)
16	70/27/3	35/13.5/1.5	100% (22.4)
17	75/22/3	37.5/11/1.5	70% (12.7)
18	75/22/3	37.5/11/1.5	90% (16.4)
19	75/22/3	37.5/11/1.5	100% (18.2)

DEMA (<60%) による低い中和は水中で濁った製品をもたらし、それは後で沈殿物を形成した。

10

20

【 0 0 4 8 】

実施例 20 ~ 26

MeFBSEA/A A/A-174の比および連鎖移動剤の比率と種類を表4に示したように調節したことを除き、実施例1の手順に従って実施例20~26を調製した。DEMA中和は、実施例20~26では70%であった。

【 0 0 4 9 】

【 表 4 】

表 4

実施例	MeFBSEA/AA/A-174比	MeFBSEA/AA/A-174重量 (g)	連鎖移動剤 (モノマーに対する重量%)
20	70/27/3	35.0/13.5/1.5	HS(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H (0.5)
21	70/27/3	35.0/13.5/1.5	HS(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H (0.75)
22	70/27/3	35.0/13.5/1.5	HS(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H (1.5)
23	80/17/3	16/3.4/0.6	HS(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H (0.75)
24	75/22/3	15/4.4/0.6	HS(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H (0.5)
26	70/27/3	35/13.5/1.5	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> SH (1.0)

30

40

【 0 0 5 0 】

実施例 27

65/17/15/3の比でのMeFBSEA/A A/B A/A-174の調製  
MeFBSEA (32.5g)、アクリル酸 (8.5g)、ブチルアクリレート (7.5g)、A-174 (1.5g)、3-メルカプトプロピオン酸 (0.5g)、TBPO (0.5g) およびアセトン (75g) を500mlの細口ガラス瓶に投入した。瓶を窒素で約3分にわたりパージし、密封し、その後、攪拌しつつ65の水浴内で5時間にわたり加熱した。その時間後に、得られたポリマー溶液を脱イオン水 (200g) 中のDEM

50

A ( 9 . 8 5 g ) の溶液と混合した。得られた中和済みポリマー溶液を 4 0 ~ 5 5 で約 3 0 0 m m H g ( 4 0 k P a ) の圧力で蒸留してアセトン除去した。2 0 ~ 2 5 重量% 固形物の間の比較的透明の水性コンцентレート。このコンцентレートを脱イオン水で 3 % ( 重量 ) 固形物にさらに希釈し、透明水溶液を形成させ、それを試験方法 I のようにタイルに被着させた。

【 0 0 5 1 】

実施例 2 8 ~ 3 2

異なるアルキルアクリレートを用いるとともに MeFBSEA / AA / アルキルアクリレート / A - 1 7 4 の比と重量を表 5 に示したように調節したことを除き、実施例 2 7 の手順に従って実施例 2 8 ~ 3 2 を調製した。

10

【 0 0 5 2 】

【 表 5 】

表 5

実施例	モノマー	モノマーの比	モノマーの重量 (g)
28	MeFBSEA/MA/BA/A-174	65/17/15/3	32.1/8.5/7.5/1.5
29	MeFBSEA/AA/BA/A-174	60/22/15/3	30/11/7.5/1.5
30	MeFBSEA/MA/BA/A-174	60/22/15/3	30/11/7.5/1.5
31	MeFBSEA/AA/LA/A-174	70/20/7/3	35.0/10.0/3.5/1/5
32	MeFBSEA/AA/LA/A-174	65/15/15/3	32.5/7.5/7.5/1.5

20

【 0 0 5 3 】

比較例

実施例 C 1 ~ C 3

実施例 C 1 では未処理タイルを用いた。実施例 C 2 では、「タイルラブ ( Tile Lab ) ( 商標 ) グラウト ( Grout ) および「タイルシーラー ( Tile Sealer ) 」 ( カリフォルニア州シールビーチのカスタム・ビルディング・プロダクツ ( Custom Building Products ( Seal Beach, CA ) ) によって販売されている) で処理されたタイルを用い、実施例 C 3 では、「511 ポーラスプラス ( Porous Plus ) 」 ( カリフォルニア州アーウィンデルのミラクル・シーラント・カンパニー ( Miracle Sealant Company ( Irwindale, CA ) ) によって販売されている) で処理されたタイルを用いた。

30

【 0 0 5 4 】

実施例 C 4

7 0 / 1 5 / 3 / 1 2 の比での MeFBSEA / AA / A - 1 7 4 / H P A の調製

7 . 0 g の MeFBSEA、1 . 5 g の AA、0 . 3 g の A - 1 7 4、1 . 2 g の H P A、0 . 1 g の T B P O 開始剤、0 . 1 g の 3 - メルカプトプロピオン酸および 2 0 g のアセトンを 4 オンスの細口瓶に投入した。瓶を窒素で約 2 分にわたりパージし、密封し、その後、攪拌しつつ 6 5 の水浴内で 5 時間にわたり加熱した。その時間後に、得られたポリマー溶液を 3 9 g の脱イオン水中の 2 . 9 1 g の D E M A と混合した。中和済みポリマー溶液を 4 0 ~ 5 5 で約 3 0 0 m m H g ( 4 0 k P a ) の圧力で蒸留してアセトン除去した。2 0 ~ 2 5 重量% 固形物の間の比較的透明の水性コンцентレート。このコンцентレートを脱イオン水で 3 % ( 重量 ) 固形物にさらに希釈し、透明水溶液を形成させ、それを試験方法 I のようにタイルに被着させた。

40

【 0 0 5 5 】

実施例 C 5 ~ C 6

MeFBSEA / AA / A - 1 7 4 / H P A の比を表 6 に示したように調節したことを除

50



き、実施例 C 4 の手順に従って実施例 C 5 および C 6 を調製した。

【 0 0 5 6 】

【 表 6 】

表 6

実施例	モノマー	モノマーの重量%	グラム
C4	MeFBSEA/AA/A-174/HPA	70/15/3/12	7.0/1.5/0.3/1.2
C5	MeFBSEA/AA/A-174/HPA	70/10/3/17	7.0/1.0/0.3/1.7
C6	MeFBSEA/AA/A-174/HPA	67/10/3/20	7.0/2.2/0.3/0.5

10

【 0 0 5 7 】

【 表 7 】

表 7

実施例	GJ	TF	MO	Wine	SS	COF	BF	CO	AFC	Dye	合計
C1	5	5	5	5	4	5	5	4	5	5	48
C2	2	1	1	2	0	1	1	1	2	1	12
C3	2	3	2	3	0	3	2	1	0	2	18
1	1	0	1	1	0	0	0	0	0	1	4
2	0	1	1	3	0	1	2	0	0	1	9
3	0	1	1	2	0	1	1	0	1	1	8
4*											
5	0	0	0	2	0	0	0	0	0	1	3
C4	1	1	1	3	0	2	2	0	3	2	15
C5	1	1	1	3	0	3	2	1	2	2	16
C6	3	0	1	3	1	2	4	1	3	2	20

20

30

\* : ポリマーサンプルがゲル化し、被着させることができなかった。

【 0 0 5 8 】

汚れ試験データを表 7 でまとめている。性能データは、水性ポリアクリレートが良好な耐汚れ性をもたらしたことを示している。本発明の水性アクリレートの大部分は比較例より良好である。実施例 1 および 5 などの幾つかの配合物は、水汚れおよび油汚れからの優れた表面保護をもたらした。結果は、HPA を含めると（実施例 C 4、C 5 および C 6、米

40

【 0 0 5 9 】

【 表 8 】

表 8  
石灰石上での汚れ結果

実施例	GJ	TF	MO	Win	SS	COF	BF	CO	AFC	Dye	合計
9	2	0	0	2	0	1	0	0	2	0	7
10	1	0	0	1	0	1	0	0	1	0	4
11	1	0	1	1	0	1	0	0	1	0	5
12	1	0	1	1	0	1	0	0	1	0	5
13	2	0	0	2	0	1	0	0	2	0	7
14	3	0	1	3	0	1	1	0	2	1	12
15	1	0	1	1	0	0	0	0	1	0	4
16	1	0	1	1	0	0	1	0	1	0	5
17	1	0	1	1	0	0	0	0	1	0	4
18	1	0	1	1	0	0	0	0	1	0	4
19	1	0	1	1	0	0	0	0	1	0	4
20*											
21*											
22	2	0	0	2	0	0	1	0	2	0	7
23	2	0	0	2	0	0	0	0	1	0	5
24	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0	3
25	3	0	1	3	0	1	1	0	2	0	11

\* : ポリマーサンプルがゲル化し、被着させることができなかった。

【 0 0 6 0 】

【 表 9 】

表 9  
石灰石上での汚れ結果

実施例	GJ	TF	MO	Wine	SS	COF	BF	CO	AFC	Dye	合計
27	2	0	0	3	0	3	1	0	2	0	11
28*											
29	1	0	1	2	0	3	0	0	2	0	9
30*											
31	1	1	1	2	0	0	3	0	2	0	10
32	1	0	1	2	0	1	1	0	2	0	7

\* : 水への溶解度が極めて低いため、被着させることができなかった。

【 0 0 6 1 】

実施例 33 ~ 36 および比較例 C7 ~ C8

石灰石タイルに下表で示したポリマー 3 重量 % を室温で被覆した。第 1 の被膜を少なくとも 12 時間乾燥させた後に第 2 の被膜を被着させ、その後、汚染試験を行った。被覆されたタイル上に室温で 4 種の油性汚れを置き、100 で 5 時間にわたり加熱した。冷却すると、過剰の汚れ材料を除去し、タイルを前述したように清浄化した。結果を表 10 に示している。

【 0 0 6 2 】

10

20

30

40

50

【表 1 0】

表10

実施例	MeFBSA/AA/A-174/HPA/BA	TF	MO	BF	CO	合計 得点
33	80/17/3/0/0	0	0	1	0	1
34	70/27/3/0/0	1	0	2	0	3
35	75/22/3/0/0	1	0	2	0	3
36	65/32/3/0/0	2	1	2	0	5
C7	70/15/3/12/0	3	2	4	2	11
C8	FC-759	0	0	0	0	0

10

## 【 0 0 6 3】

本発明の種々の修正および変更は本発明の範囲と精神から逸脱せずに当業者に明らかになるであろう。本発明が前述した例証的实施形態に不当に限定されないことは理解されるべきである。

20

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
6 March 2003 (06.03.2003)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 03/018508 A1

- (51) International Patent Classification: C04B 41/48, C08F 2202/4, F21B 43/25
- (21) International Application Number: PCT/US02/15937
- (22) International Filing Date: 16 May 2002 (16.05.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/938,188 23 August 2001 (23.08.2001) US
- (71) Applicant: 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY [US/US]; 3M Center, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).
- (72) Inventors: FAN, Wayne, W.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US). MARTIN, Steven, J.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).
- (74) Agents: KOKKO, Kent, S. et al.; Office of Intellectual Property Counsel, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).
- (81) Designated States (national): AU, AG, AL, AM, AI (utility model), AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ (utility model), CZ, DE (utility model), DE, DK (utility model), DK, DM, DZ, EC, EE (utility model), EE, ES, FI (utility model), FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK (utility model), SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BE, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Declarations under Rule 4.17:**  
 as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii)) for all designations  
 — as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii)) for all designations
- Published:**  
 — with international search report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*



(54) Title: AQUEOUS FLUORO-CHEMICAL POLYMER COMPOSITION FOR WATER AND OIL REPELLENT TREATMENT OF MASONRY AND WALLBORES

(57) Abstract: The present invention provides a water-soluble and shelf-stable aqueous fluorochemical polymeric treatment useful to treat porous substrates to render them repellent to water- and oil-based stains. The treatment comprises a water-soluble or dispersible fluorochemical polymer containing only carbon atoms in the backbone, with a plurality of each of the following groups pendant from the backbone: (a) fluorophilic groups, (b) carboxyl-containing groups, (c) silyl groups and optionally (d) other non-hydrophilic groups. Because the water-soluble polymeric treatment of the present invention, and the shelf-stable aqueous solutions thereof, can be applied to porous substrates in aqueous solution, they eliminate the need for environmentally harmful and toxic co-solvents. Particularly when applied to masonry and other siliceous materials, these polymeric treatments can react with the substrate onto which they are applied to form an invisible and water-insoluble coating that repels both water and oil, resists soiling, and that cannot be easily washed from the surface of the substrate. Substrates treated with these polymers are thereby durably protected from rain and normal weathering.

WO 03/018508 A1

WO 03/018508

PCT/US02/15937

AQUEOUS FLUORO-CHEMICAL POLYMER COMPOSITION FOR WATER AND OIL REPELLENT  
TREATMENT OF MASONRY AND WELLBORES

#### FIELD OF THE INVENTION

5 This invention relates to water-soluble, soil-resistant and water and oil repellent fluorochemical polymers. More particularly, the present invention relates to the treatment of masonry and other porous substrates with water-soluble fluorochemical polymers to render them resistant to soil and repellent to water- and oil-based stains.

#### 10 BACKGROUND OF THE INVENTION

Masonry, a term used generically to describe building materials such as concrete, brick, tile, stone, grout, and like substances, is used extensively in the construction of buildings, roads, parking ramps, driveways, garage flooring, fireplaces, fireplace hearths, and counter tops. When left unprotected, masonry or asphalt surfaces quickly discolor from exposure to water- and oil-based stains and gradually deteriorate from spalling and efflorescence induced by water penetration and weather exposure. Common household liquids are among the most severely discoloring stains including motor oil, brake-oil, transmission fluid, cooking oil, coffee, and wine.

20 Masonry and other porous surfaces may be made resistant to water and water-based liquids in one of two ways: by rendering the surface waterproof or by rendering the surface water repellent. A waterproofed surface is completely impervious to both liquid water and water vapor. A water repellent surface repels water but is substantially permeable to water vapor. Mason Hayek, "Waterproofing and Water/Oil Repellency," 24 Kirk-Othmer Encyclopedia Of Chemical Technology 460-62 (3d ed. 19xx), for example, provides an overview of these effects.

30 Waterproofing of a surface is typically achieved by application of a membrane such as vinyl chloride, polyvinyl chloride, polyethylene, or butyl rubber or by application of a sealant such as tar, asphalt, paints, polyurethane, epoxy or mastics. While these waterproofing agents can offer excellent resistance to penetration by water and water-based liquids, they often disadvantageously alter the appearance of the coated surface,

WO 03/018508

PCT/US02/15937

changing the color of the surface and leaving it with a shine. Waterproofing treatments also trap moisture within the treated surface, thereby promoting spalling.

In contrast, water repellents do not alter the appearance of a porous masonry surface when applied as a treatment, and because a water repellent surface is permeable to water vapor, moisture does not become trapped in the masonry and spalling effects can be reduced. Water-repellent treatments used commercially include metal stearates, oils, waxes, acrylates (both polymers and monomers), silicones (solvent-based and emulsion), siliconates, silanes and, more recently, fluorochemicals. These compositions generally contain hydrophobic groups, such as a long-chain alkyl group or polydimethylsiloxane, and functional groups, such as silyl or carboxyl, to bond either covalently or ionically to the masonry surface, which typically contains high concentrations of silicon, calcium and aluminum atoms. Treatments made from these compositions are typically delivered from volatile organic solvents, which are undesirable because of the adverse environmental and health effects associated with them.

Environmental concerns have spawned the development of a number of water-dispersed and water-emulsified masonry treatments. U.S. Pat. No. 4,648,904 (DePasquale et al.), for example, describes a shelf-stable aqueous emulsion useful to render a porous ceramic substrate water-repellent consisting essentially of a C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> hydrocarbyl or halogenated hydrocarbyl silane and a nonionic emulsifying agent having a hydrophilic-lipophilic balance (HLB) value from 4 to 15. Also, U.S. Pat. No. 4,517,375 (Schmidt) discloses aqueous impregnation solutions prepared from hydrolyzed alkyl trialkoxy silanes. While providing ecological advantages over solvent-based treatments, these water-dispersed and water-emulsified silane materials have not been evidenced to provide performance comparable to solvent delivered materials. Additionally, silane compositions do not provide significant protection from oil-based stains.

Only fluorochemical-containing treatments offer significant repellency to oil-based stains. U.S. Pat. No. 5,274,159 (Pellerite et al.), for example, describes certain water-soluble or dispersible fluorocarbylalkoxysilane surfactants which may be cured onto a masonry surface. Additionally, Published World Patent Application WO 9207886 describes an aqueous dispersion of a gelled particulate fluororesin that can form a protective film having good weatherability and good stain-resistance. U.S. 6,037,429

WO 03/018508

PCT/US02/15937

(Linert et al.) describes a water-soluble and shelf-stable aqueous fluorochemical polymeric treatment useful to treat porous substrates to render them repellent to water- and oil-based stains. The treatment comprises a water-soluble fluorochemical polymer containing only carbon atoms in the backbone, with a plurality of each of the following groups pendent from the backbone: (a) fluoroaliphatic groups, (b) carboxyl-containing groups, (c) silyl groups and optionally (d) other non-hydrophilic pendant groups that do not otherwise deleteriously affect one or more of the oil- or water-repellency properties.

#### SUMMARY OF THE INVENTION

In one aspect, the present invention provides a water-soluble and shelf-stable aqueous fluorochemical polymeric treatment useful to treat porous substrates to render them repellent to water- and oil-based stains. The treatment comprises a water-soluble or water-dispersible fluorochemical polymer containing only carbon atoms in the backbone, with a plurality of each of the following groups pendent from the backbone: (a) fluoroaliphatic groups, (b) carboxyl-containing groups, and (c) silyl groups and optionally (d) other non-hydrophilic groups. Typically, the treatment polymers have interpolymerized units derived from one or more, and preferably a plurality, of each of the following monomers:

- (a) monomer selected from the group consisting of acrylate, methacrylate, acrylamide, methacrylamide, thioacrylate or meththioacrylate compounds containing a C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> fluoroaliphatic moiety that is linked to the residue of the compound through a divalent, organic linking group;
- (b) monomer selected from the group consisting of acrylic acid, methacrylic acid, carboxyalkylacrylate and carboxyalkylmethacrylate compounds; and
- (c) monomer selected from the group consisting of acrylate, methacrylate, acrylamide, methacrylamide, thioacrylate or meththioacrylate compounds containing an alkoxy silane moiety linked to the residue of the monomer through a divalent organic group

WO 03/018508

PCT/US02/15937

- (d) optionally one or more other monomers having a non-hydrophilic groups and which do not otherwise deleteriously affect the repellency properties of the resulting coating.

5 Surprisingly, in view of the teachings of U.S. 6,037,429 (Linert et al.), the above-described copolymer having a short-chain fluoroaliphatic moiety is water soluble or water-dispersible despite the absence of the highly water-solubilizing oxyalkylene or polyoxyalkylene groups.

10 Further, the present coating compositions are surprising effective in providing low surface energy coatings for use in applications such as masonry and other porous substrates to render them resistant to soil and repellent to water- and oil-based stains.

The compositions of the invention, comprising fluoroaliphatic groups having less than six carbon atoms, are believed to ultimately degrade to the fluoroaliphatic carboxylic acids (or salts thereof), which are believed to be more effectively eliminated than the higher  
15 homologous perfluorooctyl-containing compounds.

The performance of the coating prepared from the present coating compositions are surprising in view of teachings that the lower perfluoroalkyl groups were significantly less effective than longer chain perfluoroalkyl groups, such as the perfluorooctyl group. For example, it has been demonstrated that surfactants derived from perfluorocarboxylic acids and perfluorosulfonic acids exhibit considerable differences in performance as a function  
20 of chain length. See, for example Organofluorine Chemicals and their Industrial Applications, edited by R. E. Banks, Ellis Horwood Ltd. (1979), p56; J. O. Hendrichs, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 1953, p103; M. K. Bernett and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p1912.

25 Further, various models have been devised to explain the low surface energies and contact angle data of fluorinated polymer coating that are based on a monolayer of a fluorinated carboxylic or sulfonic acids present at the air/liquid interface. The data suggest that only after the seven outermost carbon atoms of the fluoroalkyl group (C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>-) were fully fluorinated did the contact angles (and therefore the surface energies) of various  
30 liquids on the surface approach those of a perfluorinated acid monolayer (see N. O. Brace, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p 4491 and W. A. Zisman, Advan. Chem., 1964, p22.). Therefore,



WO 03/018508

PCT/US02/15937

one would expect that the performance of fluorinated coatings containing fluoroalkyl groups (e.g. coating made by polymerizing fluoroalkyl (meth)acrylates) could be predicted from the known performance of perfluorocarboxylic and perfluorosulfonic acid derivatives and the surface energy of the fluoropolymer coatings would be related to the chain length of the fluoroalkyl group of the fluoropolymer coating

Surprisingly, it has been found that the coatings having fluoroaliphatic groups of six carbon atoms or less have surface energies and contact angle performance which are comparable to coating comprising fluoroaliphatic groups of the longer chain homologues, such as (meth)acrylates having perfluorooctyl groups.

The present coating compositions provide additional advantages. First, the shorter fluoroalkyl groups useful in the coating of the invention may be produced at a lower cost per weight because of higher yields while maintaining their potency as effective low surface energy coatings at the same weight basis. For example heptafluorobutryl fluoride precursor may be prepared in yields of 60% as compared to perfluoro-octanoyl fluoride precursor (31%) in an electrochemical fluorination process (Preparation, Properties, and Industrial Applications of Organofluorine Compounds, edited by R. E. Banks, Ellis Horwood Ltd (1982), p26). Furthermore, the short chain carboxylic acids (the presumed intermediate degradation products) are less toxic and less bioaccumulative than the longer chain homologues.

In another aspect, the present invention provides shelf-stable aqueous solutions or dispersions comprising the polymeric treatment and a method of treating porous substrates to render them repellent to water- and oil-based stains using the aforementioned polymeric product.

Because the water-soluble polymeric treatment of the present invention, and the shelf-stable aqueous solutions thereof, can be applied to porous substrates in aqueous solution, they eliminate the need for environmentally harmful and toxic co-solvents. Particularly when applied to masonry and other siliceous materials, these polymeric treatments can react with the substrate onto which they are applied to form an invisible and water-insoluble coating that repels both water and oil, resists soiling, and that cannot be easily washed from the surface of the substrate. Substrates treated with these polymers are thereby durably protected from rain and normal weathering.

WO 03/018508

PCT/US02/15937

**DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION**

The aqueous fluorochemical polymeric treatments useful in the invention comprise compounds that comprise water-soluble fluorochemical polymers containing only carbon atoms in the backbone, with a plurality of each of the following groups pendent from the backbone: (a) fluoroaliphatic groups, (b) carboxyl-containing groups, (c) silyl groups and optionally (d) other non-hydrophilic groups which do not otherwise deleteriously affect the repellency properties of the resulting coating.

Typically, useful treatment polymers comprise interpolymerized units derived from each of the following monomers:

- (a) monomer selected from the group consisting of acrylate, methacrylate, acrylamide, methacrylamide, thioacrylate or meththioacrylate compounds which contain a fluoroaliphatic moiety that is linked to the residue of the compound through an organic, divalent linking group;
- (b) monomer selected from the group consisting of acrylic acid, methacrylic acid, carboxyalkylacrylate and carboxyalkylmethacrylate compounds; and
- (c) monomer selected from the group consisting of acrylate, methacrylate, acrylamide, methacrylamide, thioacrylate and meththioacrylate compounds and containing an alkoxy- or hydroxysilane moiety linked to the residue of the monomer through a divalent organic group.
- (d) optionally other monomers containing a non-hydrophilic group and that do not otherwise deleteriously affect the water-solubility and/or the water- and/or oil repellent properties of the product.

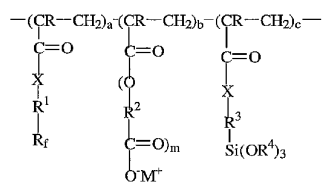
Preferably, a plurality of units derived from each of the aforementioned monomers is present in the polymer and the units can be located randomly or in blocks or segments along the backbone of the polymer

In one embodiment, the polymeric composition comprises a polymer represented by the following general formula:

(I)

WO 03/018508

PCT/US02/15937



wherein:

- 5 R is hydrogen or an aliphatic hydrocarbon group having from 1 to 4 carbon atoms;
- R<sub>f</sub> represents a fluoroaliphatic group having a perfluorinated carbon chain from about 3 to about 6 carbon atoms in length, more preferably having from about 4 to about 6 carbon atoms. R<sub>f</sub> can contain straight chain or branched chain. R<sub>f</sub> is preferably free of polymerizable olefinic unsaturation and can optionally
- 10 contain catenary heteroatoms such as oxygen, divalent or hexavalent sulfur, or nitrogen, e.g. CF<sub>3</sub>-O-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-. A fully fluorinated radical is preferred, but hydrogen or chlorine atoms may be present as substituents provided that not more than one atom of either is present for every two carbon atoms. It is preferred that R<sub>f</sub> contains about 60% to about 80% fluorine by weight. The terminal portion of the R<sub>f</sub> group is fully fluorinated, preferably containing at least 7 fluorine atoms, e.g., CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-, (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF-, -CF<sub>2</sub>SF<sub>5</sub> or the like.
- 15 Perfluorinated aliphatic groups (i.e., those of the formula C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>-) are the most preferred embodiments of R<sub>f</sub>, wherein n is 3 to 6 inclusive.
- R<sup>1</sup> represents an organic divalent connecting group having from 1 to 12 carbon atoms and is preferably -C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-, -CON(R<sup>5</sup>)C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-, -SO<sub>2</sub>N(R<sup>5</sup>)C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-, or -C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>SO<sub>2</sub>N(R<sup>5</sup>)C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>-, where R<sup>5</sup> is hydrogen, methyl, ethyl, propyl, and butyl and y is independently selected from 1 to 6, preferably from 2 to 4;
- 20

WO 03/018508

PCT/US02/15937

X is independently selected as oxygen, nitrogen, or sulfur. Preferably, X is oxygen or nitrogen, i.e. -O- or -NR-, where R is hydrogen or an aliphatic hydrocarbon group having from 1 to 4 carbon atoms;

R<sup>2</sup> is a short chain alkylene group, such as methylene or ethylene;

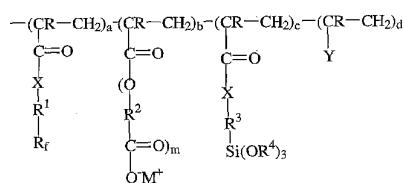
5 m is either 0 or 1.

M<sup>+</sup> is H<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NR<sub>n</sub>H<sub>4-n</sub><sup>+</sup>, where each R is independently an alkyl, hydroxyalkyl, aryl or alkylaryl group and where n may be between 0 and 4 inclusive, or M<sup>+</sup> is an alkali metal cation, or is a multivalent cation that does not adversely affect the water solubility of the polymer, such as Ca and Zn.

10 R<sup>3</sup> represents an organic divalent connecting group having from 1 to 4 carbon atoms and is preferably -CH<sub>2</sub>-, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-, -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>- or -C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-.

R<sup>4</sup> is selected from the group consisting of hydrogen, methyl, ethyl, propyl, and butyl.

15 Where the polymer contains "other monomers" the polymer may be represented by the following Formula (II):



20

II

Wherein R, R<sub>f</sub>, R<sup>1</sup>, X, R<sup>2</sup>, m, M<sup>+</sup>, R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> are as previously defined, and Y is a non-hydrophilic group that does not deleteriously effect the oil- and/or water-repellency properties of the resulting coating.

25 The coefficients a, b, c, and d (if present) of Formulas I and II represent the number of interpolymerized monomer units for each monomer present in the polymer. The ratio of

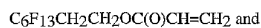
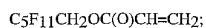
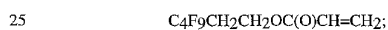
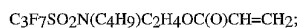
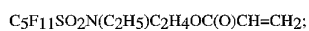
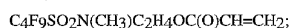
WO 03/018508

PCT/US02/15937

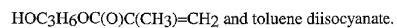
the constituent monomers in the polymer, reflected by the coefficients a, b, c and d should be chosen to meet the following polymer requirements:

- (1) a polymer number average molecular weight ( $M_n$ ) of from about 3500 to about 100,000, preferably from about 10,000 to about 75,000;
- 5 (2) a molecular weight distribution,  $M_w/M_n$ , of greater than 1.5 preferably greater than 2;
- (3) from about 40% to about 80% by weight, preferably from about 50% to about 75% by weight, of interpolymerized monomer units with pendent fluoroaliphatic groups;
- 10 (4) from about 5% to about 50% by weight, preferably from about 5% to about 25% by weight, of interpolymerized monomer units with pendent carboxyl functional groups;
- (5) From about 1 % to about 20% by weight, preferably from about 2% to about 15% by weight, of interpolymerized monomer units with pendent silyl-
- 15 containing functional groups, and
- (6) from about 0 % to about 20% by weight, preferably from about 0 % to about 5% by weight of "other monomers" having a non-hydrophilic group.

20 Representative fluoroaliphatic group-containing monomers useful for making the polymers depicted by Formula I include the following:



the reaction product of one mole each of  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ ,



WO 03/018508

PCT/US02/15937

Representative carboxyl group-containing monomers useful for making the polymer depicted by Formula I include acrylic acid, methacrylic acid and carboxyethylacrylate.

5 Representative silyl group-containing monomers useful for making the polymer depicted in Formula I include 3-acryloxypropyl trimethoxysilane, 3-methacryloxypropyl trimethoxysilane, and vinyltriethoxysilane.

Representative "other monomers" (d) include (meth)acrylate esters and amides, such as (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) alkyl (meth)acrylate esters and amides; vinyl ethers, such as (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) alkyl vinyl ethers; vinyl esters, such as (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) alkyl vinyl esters and styrenes. 10 Such other others may be used in amounts of 0 to 20 wt.%, preferably 0 to 5 wt.%.

The polymerization reaction to create the polymeric treatments of this invention may be carried out in a solvent (e.g., acetone, ethyl acetate, isopropyl alcohol, tetrahydrofuran or methylene chloride) or in a solvent blend in the presence of little or no water using from 0.5 to 2.0 weight percent of a standard free radical polymerization 15 initiator such as t-butylperoctanoate (t-BPO) or 2,2'-azobisisobutyronitrile based on the weight of the monomers employed. Optionally, 0.5 to 5 weight percent, preferably 0.75 to 1.5 weight percent, based on the weight of the monomers of a standard chain transfer agent such as 3-mercaptopropionic acid, n-octanethiol, 1,2-dihydroxy-3-mercapto propane, isooctylthioglycolate (IOTG) or preferably a silane- or silanol-containing chain transfer 20 agent such as 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTS) may also be used. The use of a chain transfer agent is not necessary in a solvent such as THF which itself provides chain transfer properties, but is necessary in a low free radical-containing solvent such as ethyl acetate to prevent the molecular weight from becoming excessively high and resulting polymers too viscous.

25 After the polymerization is complete, the acidic copolymer solution or dispersion is neutralized with water containing a base, preferably diethanol methyl amine, to form an emulsion or solution. The acidic copolymer is treated with sufficient base to neutralize from about 50 to 100%, preferably from about 60 to 80% of the carboxyl groups. The solvent or solvents used in the reaction may then be stripped under vacuum to form a clear 30 aqueous solution or dispersion of the polymer without the need for external emulsifiers. During neutralization, any pendent silane groups may hydrolyze to form free silanol

WO 03/018508

PCT/US02/15937

groups. These groups will not self-crosslink to destabilize the aqueous polymer solution but may instead increase the polymer's water solubility. Surprisingly, aqueous solutions of the resulting copolymers are shelf stable at room temperature, despite the absence of highly water-solubilizing or hydrophilic groups such as poly(ethylene oxide) groups. The presence of the silanol groups within the polymeric treatment additionally allows the polymer to covalently react with a siliceous masonry surface, thereby improving durability of the treatment.

Aqueous solutions or dispersions of the copolymers of the present invention may be applied onto any porous substrate into which a liquid may imbibe, including masonry, concrete, asphalt, textiles, carpets, plastics, painted surfaces, and leathers, to render that substrate resistant to soiling and repellent to water- and oil-based stains. Any method of application which produces a thin coating of the polymer on the substrate surface may be used, such as by spraying, padding, or painting. Once applied from solution, the polymer treatments may be dried or otherwise cured onto the substrate either under ambient conditions (i.e. cured at ambient temperatures) or at elevated temperatures to produce a long-lasting repellent surface that does not change the appearance of the substrate.

Application of a small amount of a multivalent hydroxide, e.g. calcium hydroxide, may also be added to a dilute aqueous solutions of the polymer prior to application of the treatment to a polished surface to facilitate the removal of excess coating from the surface. As a result of the penetration of the polymer treatments into the porous substrate surface, these treatments generally additionally prevent adsorption of staining fluids into the substrate (i.e., fluids will not soak in), even after extensive outdoor exposure, since the coating below the surface is not degraded.

The compositions of the present invention may also be used to improve the productivity of gas and oil wells by altering the wettability, or reducing the surface energy, of the porous well substrate. In gas wells, for example, the gas condensate reservoir often shows a sharp drop in productivity when the reservoir pressure drops below the dewpoint, or when liquid dropout accumulates around the wellbore. Efforts have been made to enhance the productivity by injection of CO<sub>2</sub> or propane to remove the liquid around the wellbore, but the effect is temporary. However, with the composition of the present invention, the wettability of the wellbore region may be altered, and/or the surface energy

WO 03/018508

PCT/US02/15937

of the wellbore substrate reduced, to enhance the gas and/or oil flow. Advantageously the compositions of the present invention are hydrolytically and thermally stable under wellbore conditions (from about 80-140°C) and provide surface energy reduction even at high temperatures and pressures.

5 Therefore, the present invention provides a method for stimulating wells by contacting the porous well substrate with the composition of the present invention. The composition may be injected into the wellbore for a time and at a pressure sufficient to allow the composition to flow or otherwise diffuse into the porous substrate and reduce the surface energy of the porous substrate. The composition may then be recovered from the well by pumping or under pressure from the well. If desired, the composition may be used as a component of a fracturing fluid, which is injected into the wellbore under pressure sufficient to fracture the well substrate. The composition is generally used as an 10 0.01 to 10 wt.% aqueous composition. The aqueous composition may be a brine.

15 The following examples are offered to aid in a better understanding of the present invention and are not to be unnecessarily construed as limiting the scope thereof. All percentages cited are by weight unless otherwise specified.

### Examples

Table 1

Material	Structure	Availability / Preparation
Acetone	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI
Acrylic acid (AA)	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$	Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI
Methacrylic acid (MA)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$	Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI
Butyl Acrylate (BA)		Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI
Lauryl acrylate (LA)		Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI
n-octyl thiol	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{SH}$	Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI
3-mercaptopropionic acid (MPA)	$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI
DEMA	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)$	Sigma-Aldrich,



WO 03/018508

PCT/US02/15937

		Milwaukee, WI
FC-759		As described in U.S. 6,037,429 and C-6
MeFBSE	$C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$	As described in Ex. 1, US Pat No. 2,803,656
MeFBSEA	$C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OCOCH=CH_2$	
A-174	$CH_2=C(CH_3)C(O)OCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$	Union Carbide
TBPO	$(CH_3)_3COOC(O)(CH_2)_6CH_3$	Atofina Chemicals, Philadelphia, PA
HPA	$CH_2=CHC(O)OCH_2CH_2CH_2OH$	Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI

### Test Methods

#### Test Method I - Stain Test

- 5 Zanger Blue limestone tiles (available from Color Tile, Maplewood, MN; 30.5 cm by 30.5 cm by 1.0 cm thick) were divided into 6 sections (10.2 cm by 15.2 cm) and washed with water thoroughly and allowed to dry at room temperature overnight. A 3% aqueous solution of the chemical composition to be evaluated was coated onto the surface by wiping twice with a paper towel or brush saturated with the chemical composition.
- 10 Each of the resulting treated tile sections was then allowed to dry at ambient laboratory temperature for at least 12 hours before testing. Slate and marble tile, concrete brick, and clear pine wood were similarly treated and tested.

- A spot test was used to visually rate the ability of the treated tile sections to prevent a test fluid drop from staining the tile after a given exposure period. The following test fluids were used:
- 15

- (1) Veryfine™ Grape juice fluid (GF)
- (2) Pennzoi™ ATF Automatic transmission fluid (TF)
- (3) Used 10W30 motor oil (MO)
- 20 (4) Paul Masson™ Burgundy wine (WIN)
- (5) Water saturated with Taster's Choice™ coffee (COF)
- (6) STP™ heavy duty brake fluid (BF)
- (7) Mazola™ corn oil (CO)

WO 03/018508

PCT/US02/15937

- (8) Soy Sauce (SS)
- (9) Texaco™ Anti-freeze (AFC)
- (10) Red dye in corn oil (dye)

5 A drop of each of the test fluids was placed on each of the treated tile sections. After 7 hours, the drops were removed by wiping with a clean, dry, paper towel, and the tile was washed and scrubbed with Dawn™ liquid dishwashing soap (available from Procter & Gamble, Cincinnati, OH) mixed at 6 weight percent with tap water and rinsed with tap water. The visual appearance of the spot where each drop of test fluid had been placed was

10 rated on a scale of 0 – 5 as shown below. A rating of 0 represented the best stain-release performance of a chemical composition treatment of the tile surface.

- 0 = no visible stain
- 1 = trace of stain visible
- 15 2 = outline of drop barely visible
- 3 = outline of drop visible
- 4 = dark outline of drop
- 5 = dark stain which has spread

20 **Test Method II - Scrubbing Test to Measure Durability**

To determine the chemical composition treatment's durability, the following scrubbing test was used. A detergent solution was prepared consisting of 6% (w/w) Dawn™ liquid dishwashing soap in water. Each chemical composition treated limestone tile was contacted with the detergent solution. The resulting wet surface was scrubbed

25 back and forth 10,000 times with a 12 cm by 3 cm stiff nylon bristle brush held lengthwise, using a Washability & Wear Tester from Paul N. Gardner Company, Inc., Pompano Beach, FL. After rinsing with water, the tile was allowed to dry under ambient conditions for 24 hours before spot testing using Test Method I.

WO 03/018508

PCT/US02/15937

**Example 1. Preparation of MeFBSEA/AA/A-174 at the ratio of 75/22/3**

A 30 mL narrow-mouth glass bottle was charged with MeFBSEA (7.5 g), acrylic acid (2.2 g), A-174 (0.3 g), TBPO (0.1 g), 3-mercaptopropionic acid (0.1g) and acetone (20.0 g). The bottle was purged with nitrogen for approximately 2 minutes, sealed and then heated with agitation in a water bath at 65°C for 5 hours. After that time, the resulting polymer solution was mixed with a solution of DEMA (2.91 g) in deionized water (39.0 g). The resulting neutralized polymer solution was distilled at a pressure of approximately 300 mm Hg (40 kPa) at 40 - 55°C to remove acetone. A relatively clear aqueous concentrate of between 20 - 25 % solids by weight. This concentrate was further diluted to 3% (wt) solids with deionized water, forming a clear, aqueous solution that was applied to tiles in Test Method I.

**Example 2 – Example 8**

Example 2 – Example 8 were prepared following the procedure of Example 1 with the exception that the ratios and weights of MeFBSEA/AA/A-174 were adjusted as shown in Table 2. For Example 2 – example 8, the polymers were neutralized at 80%, which means that DEMA was charged at 80% of the molar ratio of acrylic acid (AA).

Table 2

Example	Monomers	Monomer ratio	Monomer wts (g)
2	MeFBSEA/AA/A-174	65/32/3	6.5/3.2/0.3
3	MeFBSEA/AA/A-174	70/27/3	7.0/2.7/0.3
4	MeFBSEA/AA/A-174	60/37/3	6.0/3.7/0.3
5	MeFBSEA/AA/A-174	80/17/3	8.0/1.7/0.3
6	MeFBSEA/MA/A-174	65/32/3	6.5/3.2/0/3
7	MeFBSEA/MA/A-174	70/27/3	7.0/2.7/0.3
8	MeFBSEA/MA/A-174	75/22/3	7.5/2.2/0.3

20 Example 9 – 19

Example 9 – Example 19 were prepared following the procedure of Example 1 with the exception that the ratios of MeFBSEA/AA/A-174 and the DEMA deprotonation degree and weight were adjusted as shown in Table 3

25

Table 3

Example	MeFBSEA/AA/A-174 ratio	MeFBSEA/AA/A-174 wts (g)	DEMA as % of AA (wts, g)
---------	------------------------	--------------------------	--------------------------

WO 03/018508

PCT/US02/15937

9	75/22/3	37.5/11/1.5	60% (10.90)
10	70/27/3	35/13.5/1.5	60% (13.4)
11	65/32/3	32.5/16/1.5	60% (15.9)
12	70/27/3	35/13.5/1.5	70% (15.6)
13	70/27/3	35/13.5/1.5	50% (11.2)
14	70/27/3	35/13.5/1.5	45% (10.1)
15	70/27/3	35/13.5/1.5	90% (20.1)
16	70/27/3	35/13.5/1.5	100% (22.4)
17	75/22/3	37.5/11/1.5	70% (12.7)
18	75/22/3	37.5/11/1.5	90% (16.4)
19	75/22/3	37.5/11/1.5	100% (18.2)

The low neutralization with DEMA (< 60%) yielded a cloudy product in water, which later formed a precipitate.

#### 5 Examples 20 – 26

Example 20 – Example 26 were prepared following the procedure of Example 1 with the exception that the ratios of MeFBSEA/AA/A-174 and the ratio and the type of chain transfer agent were adjusted as shown in Table 4. The DEMA neutralization was 70% in

#### 10 Example 20 – Example 26.

Table 4

Example	MeFBSEA/AA/A-174 ratio	MeFBSEA/AA/A-174 wts (g)	Chain transfer agent (wt % to monomers)
20	70/27/3	35.0/13.5/1.5	HS(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H (0.5)
21	70/27/3	35.0/13.5/1.5	HS(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H (0.75)
22	70/27/3	35.0/13.5/1.5	HS(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H (1.5)
23	80/17/3	16/3.4/0.6	HS(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H (0.75)

WO 03/018508

PCT/US02/15937

24	75/22/3	15/4.4/0.6	HS(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H (0.5)
26	70/27/3	35/13.5/1.5	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> SH (1.0)

Example 27. Preparation of MeFBSE/AA/BA/A-174 at the ration of 65/17/15/3

A 500 mL narrow-mouth glass bottle was charged with MeFBSE (32.5 g), acrylic acid (8.5 g), butyl acrylate (7.5 g), A-174 (1.5 g), 3-mercaptopropionic acid (0.5 g) TBPO (0.5 g) and acetone (75 g). The bottle was purged with nitrogen for approximately 3 minutes, sealed and then heated with agitation in a water bath at 65 °C for 5 hours. After that time, the resulting polymer solution was mixed with a solution of DEMA (9.85 g) in deionized water (200 g). The resulting neutralized polymer solution was distilled at a pressure of approximately 300 mm Hg (40 kPa) at 40 – 55 °C to remove acetone. A relatively clear aqueous concentrate of between 20- 25 % solids by weight. This concentrate was further diluted to 3% (wt) solids with deionized water, forming a clear, aqueous solution which was applied to tiles as in Test Method I.

Example 28 – Example 32

Example 28 – Example 32 were prepared following the procedure of Example 27 with the exception that different alkyl acrylates were used and the ratios and weights of MeFBSE/AA/alkyl acrylate/A-174 were adjusted as shown in Table 5.

Table 5

Example	Monomers	Monomer ratio	Monomer wts (g)
28	MeFBSE/MA/BA/A-174	65/17/15/3	32.1/8.5/7.5/1.5
29	MeFBSE/AA/BA/A-174	60/22/15/3	30/11/7.5/1.5
30	MeFBSE/MA/BA/A-174	60/22/15/3	30/11/7.5/1.5
31	MeFBSE/AA/LA/A-174	70/20/7/3	35.0/10.0/3.5/1/5
32	MeFBSE/AA/LA/A-174	65/15/15/3	32.5/7.5/7.5/1.5

#### Comparative Examples

Examples C1 – C3

WO 03/018508

PCT/US02/15937

Example C1 used untreated tile. Example C2 used tile treated with TileLab™ Grout and Tile Sealer (available from Custom Building Products, Seal Beach, CA) and Example C3 used tile treated with 511 Porous Plus (available from Miracle Sealant Company of Irwindale, CA).

5

Example C4

Preparations of MeFBSEA/AA/A-174/HPA at a ratio of 70/15/3/12

10 A 4-ounce narrow-mouth bottle was charged with 7.0 g of MeFBSEA, 1.5 g of AA, 0.3 g of A-174, 1.2 g of HPA, 0.1 g of TBPO initiator, 0.1 g of 3-mercaptopropionic acid and 20 g of acetone. The bottle was purged with nitrogen for approximately 2 minutes, was sealed and then was heated with agitation in a water bath at 65°C for 5 hours. After that time, the resulting polymer solution was mixed with 2.91 g DEMA in 39 g deionized  
15 water. The neutralized polymer solution was distilled at a pressure of approximately 300 mm Hg (40 kPa) at 40 - 55°C to remove acetone. A relatively clear aqueous concentrate of between 20 - 25 % solids by weight. This concentrate was diluted to 3% (wt) solids with deionized water to form a clear, aqueous solution that was applied to tiles as in Test Method I.

20

Example C5 & Example C6:

Example C5 & Example C6 were prepared following the procedures of Example C4 with the exception that the MeFBSEA/AA/A-174/HPA ratios were adjusted as shown in Table 6.

25

Table 6

Example	Monomers	Wt % of monomers	Grams
C4	MeFBSEA/AA/A-174/HPA	70/15/3/12	7.0/1.5/0.3/1.2
C5	MeFBSEA/AA/A-174/HPA	70/10/3/17	7.0/1.0/0.3/1.7
C6	MeFBSEA/AA/A-174/HPA	67/10/3/20	7.0/2.2/0.3/0.5

WO 03/018508

PCT/US02/15937

Table 7

Example	GJ	TF	MO	Wine	SS	COF	BF	CO	AFC	Dye	Total
C1	5	5	5	5	4	5	5	4	5	5	48
C2	2	1	1	2	0	1	1	1	2	1	12
C3	2	3	2	3	0	3	2	1	0	2	18
1	1	0	1	1	0	0	0	0	0	1	4
2	0	1	1	3	0	1	2	0	0	1	9
3	0	1	1	2	0	1	1	0	1	1	8
4*											
5	0	0	0	2	0	0	0	0	0	1	3
C4	1	1	1	3	0	2	2	0	3	2	15
C5	1	1	1	3	0	3	2	1	2	2	16
C6	3	0	1	3	1	2	4	1	3	2	20

\*polymer sample gelled and could not be applied

5 The stain test data is summarized in Table 7. The performance data shows that the water based polyacrylates gave good stain resistance. Most of the water based acrylates of the invention are better than the comparative examples. Several formulations, such as Ex. 1 and Ex. 5 gave excellent protection to the surface from water and oil stains. The results also show that the inclusion of HPA (Examples C4, C5 & C6; US Pat No. 6,037,429) yields poorer stain performance when compared to compositions of the invention.

10

Table 8 Stain results on limestone

Example	GJ	TF	MO	Win	SS	COF	BF	CO	AFC	Dye	Total
9	2	0	0	2	0	1	0	0	2	0	7
10	1	0	0	1	0	1	0	0	1	0	4
11	1	0	1	1	0	1	0	0	1	0	5
12	1	0	1	1	0	1	0	0	1	0	5
13	2	0	0	2	0	1	0	0	2	0	7
14	3	0	1	3	0	1	1	0	2	1	12
15	1	0	1	1	0	0	0	0	1	0	4
16	1	0	1	1	0	0	1	0	1	0	5
17	1	0	1	1	0	0	0	0	1	0	4
18	1	0	1	1	0	0	0	0	1	0	4
19	1	0	1	1	0	0	0	0	1	0	4
20*											
21*											
22	2	0	0	2	0	0	1	0	2	0	7
23	2	0	0	2	0	0	0	0	1	0	5
24	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0	3
25	3	0	1	3	0	1	1	0	2	0	11

WO 03/018508

PCT/US02/15937

\*polymer samples gelled and could not be applied

Table 9 Stain Results on limestone

Example	GJ	TF	MO	Wine	SS	COF	BF	CO	AFC	Dye	Total
27	2	0	0	3	0	3	1	0	2	0	11
28*											
29	1	0	1	2	0	3	0	0	2	0	9
30*											
31	1	1	1	2	0	0	3	0	2	0	10
32	1	0	1	2	0	1	1	0	2	0	7

\* very low solubility in water and could not be applied.

5

Examples 33-36 and Comparative Examples C7-C8

Limestone tile was coated with 3 wt.% of the indicated polymer at room temperature.

A second coat was applied after the first coat had dried at least 12 hours, before stain testing. Four oil-based stains were placed on the coated tiles at room temperature, and heated for 5 hours at 100°C. On cooling, the excess stain material was removed and the tile cleaned as previously described. The results are shown in Table 10.

10

Table 10

Ex	MeFBSA/AA/A- 174/HPA/BA	TF	MO	BF	CO	Total score
33	80/17/3/0/0	0	0	1	0	1
34	70/27/3/0/0	1	0	2	0	3
35	75/22/3/0/0	1	0	2	0	3
36	65/32/3/0/0	2	1	2	0	5
C7	70/15/3/12/0	3	2	4	2	11
C8	FC-759	0	0	0	0	0

15

Various modifications and alterations of this invention will become apparent to those skilled in the art without departing from the scope and spirit of the present invention, and it should be understood that this invention is not to be unduly limited to the illustrative embodiments set forth hereinabove.

20

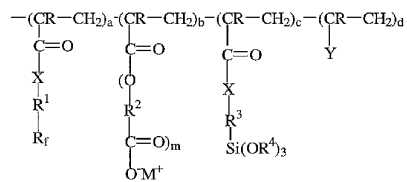


WO 03/018508

PCT/US02/15937

**We claim:**

1. An aqueous fluorochemical polymeric composition comprising polymers having  
 5 interpolymerized units derived from one or more of each of the following monomers:
- (a) monomer selected from the group consisting of acrylate, methacrylate, acrylamide, methacrylamide, thioacrylate or meththioacrylate compounds containing a fluoroaliphatic moiety that is linked to the residue of the compound through a divalent, organic linking group;
- 10 (b) monomer selected from the group consisting of acrylic acid, methacrylic acid, carboxyalkylacrylate and carboxyalkylmethacrylate compounds; and
- (c) monomer selected from the group consisting of acrylate, methacrylate, acrylamide, methacrylamide, thioacrylate and meththioacrylate compounds containing an alkoxysilane moiety linked to the residue of the compound through a  
 15 divalent organic group
- (d) optionally other monomers containing a non-hydrophilic group.
2. The composition of claim 1 wherein the polymer has a number average molecular weight between about 3500 and about 100,000 and a molecular weight distribution of  
 20 greater than 1.5.
3. The polymer of claims 1 or 2 having the formula:



25

wherein:

R is hydrogen or an aliphatic group having from 1 to 4 carbon atoms;

WO 03/018508

PCT/US02/15937

$R_f$  is a fluoroaliphatic group having a carbon chain from 3 to 6 carbon atoms in length;

$R^1$  is an organic divalent connecting group;

5 X is independently selected from the group consisting of oxygen, nitrogen, or sulfur;

$R^2$  is a short chain alkylene group;

m is 0 or 1;

$M^+$  is hydrogen atom or a mono- or multivalent cation;

$R^3$  is an organic divalent connecting group;

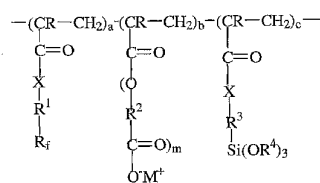
10  $R^4$  is hydrogen, or a methyl, ethyl, or butyl group;

Y is a non-hydrophilic group and

a, b, c are  $\geq 1$  and d  $\geq 0$ .

4. The polymer of claims 1 or 2 having the formula:

15



wherein:

R is hydrogen or an aliphatic group having from 1 to 4 carbon atoms;

20  $R_f$  is a fluoroaliphatic group having a carbon chain from 3 to 6 carbon atoms in length;

$R^1$  is an organic divalent connecting group;

X is independently selected from the group consisting of oxygen, nitrogen, or sulfur;

25  $R^2$  is a short chain alkylene group;

WO 03/018508

PCT/US02/15937

- m is 0 or 1;  
M<sup>+</sup> is hydrogen atom or a mono- or multivalent cation;  
R<sup>3</sup> is an organic divalent connecting group;  
R<sup>4</sup> is hydrogen, or a methyl, ethyl, or butyl group; and  
5 a, b, and c are ≥ 1.
5. The composition of claim 4 wherein:  
R<sup>1</sup> is selected from the group consisting of —C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>—,  
—CON(R<sup>5</sup>)C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>—, —SO<sub>2</sub>N(R<sup>5</sup>)C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>—, and —C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>SO<sub>2</sub>N(R<sup>5</sup>)C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>—,  
10 where R<sup>5</sup> is hydrogen, or a methyl, ethyl, propyl, or butyl group and y is  
independently selected as between 1 and 6 inclusive; and  
R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> are each independently is a methylene, ethylene, propylene, or butylene  
group.
- 15 6. The composition of claim 5 wherein the polymer has a number average molecular  
weight between about 3500 and about 100,000 and a molecular weight distribution of  
greater than 1.5.
7. The polymer of claim 1, containing only carbon atoms in the backbone, consisting  
20 essentially of interpolymerized units of (a) 40 to 80 weight percent of monomers  
containing fluoroaliphatic groups, (b) 5 to 50 weight percent of monomers containing  
carboxyl groups, (c) 1 to 20 weight percent of monomers containing silyl groups and (d) 0  
to 20 weight percent of other monomers having a non-hydrophilic group.
- 25 8. The polymer of claim 1 wherein said monomers containing fluoroaliphatic groups  
comprise 50 to 80 percent by weight, the monomers containing carboxyl groups comprise  
5 to 25 percent by weight, the monomers containing silyl groups comprise 2 to 15 percent  
by weight, of said polymer and 0 to 5 percent by weight of monomers containing a non-  
hydrophilic group.  
30

WO 03/018508

PCT/US02/15937

9. A shelf-stable aqueous solution comprising the composition of any of claims 1 to 8.
10. The polymer of claims 3 or 4, wherein said R<sub>f</sub> group is perfluorinated.
- 5 11. The polymer of claim 1 wherein said monomers (d) are selected from (meth)acrylate esters and amides, vinyl ethers, vinyl esters, and styrenes.
- 10 12. A method for rendering a porous substrate repellent to water and/or oil-based stains comprising applying to the substrate the composition of any of claims 1 to 11, allowing the composition to penetrate the surface of the article, and allowing the composition to cure on the substrate surface.
- 15 13. The method of claim 12 wherein the substrate is cured at ambient temperatures.
14. The method of claim 12 wherein the substrate is selected from the group consisting of masonry, concrete, asphalt, wellbores, textiles, carpets, plastics, painted surfaces, and leathers.
- 20 15. A method for treating a wellbore comprising the steps of:  
injecting the composition of any of claims 1 to 11 into the wellbore for a time and at a pressure sufficient to allow the composition to flow into the porous wellbore substrate and reduce the surface energy of the porous wellbore substrate.
- 25 16. A porous substrate treated with the composition of claim 1.

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. ru/US 02/15937
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C04B41/48 C08F220/24 E21B43/25		
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 C04B C08F E21B		
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, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 6 037 429 A (SAVU PATRICIA M ET AL) 14 March 2000 (2000-03-14) cited in the application  abstract claims column 8, line 57 - column 9, line 10 column 9, line 52 - line 60 column 13, line 20 - line 61 table 1 ---	1-14, 16  15
X A	EP 0 561 708 A (MINNESOTA MINING & MFG) 22 September 1993 (1993-09-22)  example 3  --- -/-	1-14, 16  15
<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 1 August 2002		Date of mailing of the international search report 08/08/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Rosenberger, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 02/15937
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 639 353 A (ATOCHEM ;PIERI (FR)) 25 May 1990 (1990-05-25) claims example 1 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				International Application No. ru/US 02/15937	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
US 6037429	A	14-03-2000	CA	2222139 A1	03-01-1997
			EP	0832051 A1	01-04-1998
			JP	11507687 T	06-07-1999
			WO	9700230 A1	03-01-1997
			US	6303190 B1	16-10-2001
EP 0561708	A	22-09-1993	CA	2090302 A1	21-09-1993
			DE	69321636 D1	26-11-1998
			DE	69321636 T2	17-06-1999
			EP	0561708 A2	22-09-1993
			JP	6041154 A	15-02-1994
US	5527931 A	18-06-1996			
FR 2639353	A	25-05-1990	FR	2639353 A1	25-05-1990

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup> F I テーマコード(参考)  
C 0 8 F 230/08 C 0 8 F 230/08

(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,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,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,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,P L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 ファン, ウェイン ダブリュ.

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 マーティン, スティーブン 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) 4D075 DB12 DB16 DB20 DB31 EB16 EB22 EB39 EB42 EB52 EB56  
4G028 CA01 CB08 CC01  
4J002 AA031 AA041 AA051 AA061 GT00 HA04  
4J100 AJ02Q AL08P AL08R AM21P BA53P BA75R BB17P CA05 CA06 DA01  
DA04 DA38 FA00 FA19 GC00 GD00 GD02 JA00