

(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2010-509481
(P2010-509481A)

(43) 公表日 平成22年3月25日(2010.3.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 18/38 (2006.01)	CO8G 18/38 Z	4J002
CO8L 75/00 (2006.01)	CO8L 75/00	4J034
DO6M 15/576 (2006.01)	DO6M 15/576	4L033

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 46 頁)

(21) 出願番号 特願2009-537143 (P2009-537143)	(71) 出願人 390023674 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイلم ントン、マーケット・ストリート 100 7
(86) (22) 出願日 平成19年9月21日 (2007. 9. 21)	
(85) 翻訳文提出日 平成21年7月13日 (2009. 7. 13)	
(86) 国際出願番号 PCT/US2007/020529	
(87) 国際公開番号 W02008/063268	
(87) 国際公開日 平成20年5月29日 (2008. 5. 29)	(74) 代理人 100077481 弁理士 谷 義一
(31) 優先権主張番号 11/598, 337	(74) 代理人 100088915 弁理士 阿部 和夫
(32) 優先日 平成18年11月13日 (2006. 11. 13)	
(33) 優先権主張国 米国 (US)	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フルオロポリマー組成物および処理された基材

(57) 【要約】

(i) (a) イソシアネート基を有する、少なくとも 1 つのジイソシアネート、ポリイソシアネート、又はこ
れらの混合物と、 (b) 式 (I) :

$R_f(CH_2CF_2)_p(CH_2CH_2)_q(R^1)_r-XH$

式 (I)

{ 式中、

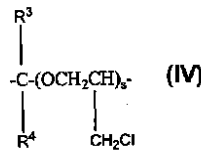
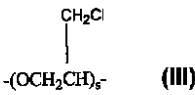
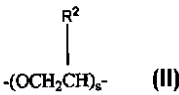
p および q はそれぞれ独立して 1 ~ 3 の整数であり、

r は 0 又は 1 であり、

X は - O - 、 - NH - 又は - S - であり、

R^1 は、 - S (CH₂)_n - 、

【化 1 】

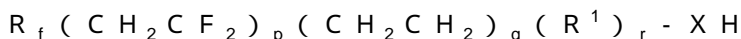


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(i) (a) イソシアネート基を有する、少なくとも 1 つのジイソシアネート、ポリイソシアネート、又はこれらの混合物と、

(b) 式 (I) :



式 (I)

{ 式中、

p および q はそれぞれ独立して 1 ~ 3 の整数であり、

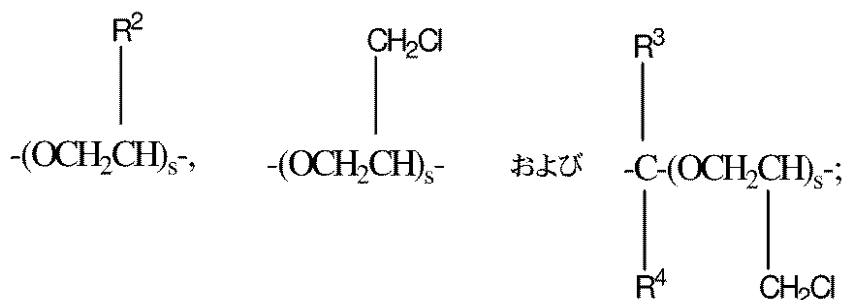
r は 0 又は 1 であり、

X は - O - 、 - NH - 又は - S - であり、

R¹ は、 - S (CH₂)_n - 、

10

【化 1】



20

(n は 2 ~ 4 の整数であり、

s は 1 ~ 50 の整数であり、

R²、R³ および R⁴ は、それぞれ独立して水素、又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基である

)

からなる群から選択される 2 価の基であり、

R_f は、炭素数 1 ~ 6 の直鎖又は分岐鎖パーフルオロアルキル基である }

から選択される少なくとも 1 つのフッ素化合物

30

を反応させる工程、および

(i i) (c) 水、連結剤、又はこれらの混合物と反応させる工程、

によって調製される、少なくとも 1 つの尿素結合を有するポリマー。

【請求項 2】

R_f の炭素数が 4 ~ 6 であり、p および q がそれぞれ 1 であり、r が 0 である、請求項 1 に記載のポリマー。

【請求項 3】

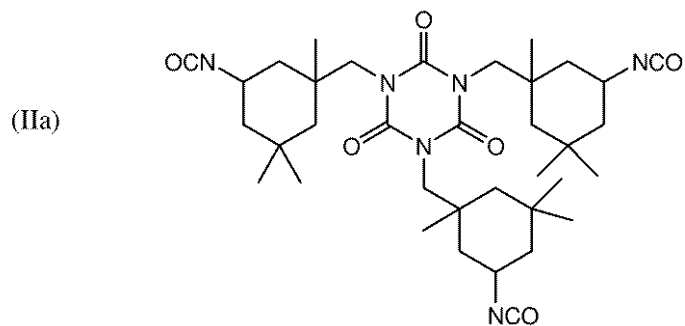
前記フッ素化合物が、前記イソシアネート基の約 5 mol % ~ 約 90 mol % と反応する、請求項 1 に記載のポリマー。

【請求項 4】

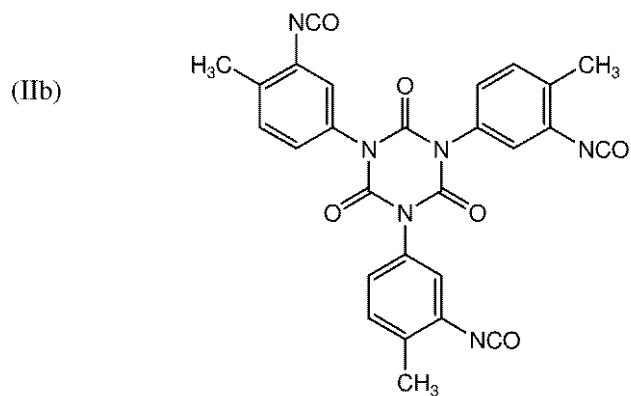
40

前記ジイソシアネート又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単独重合体、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、並びに式 (I I a) 、 (I I b) 、 (I I c) および (I I d) :

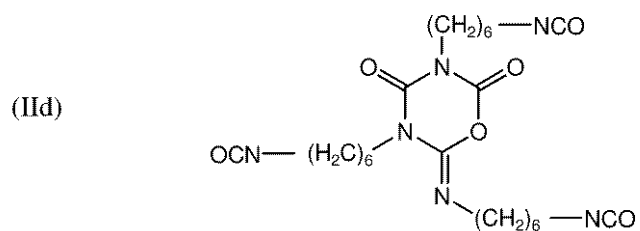
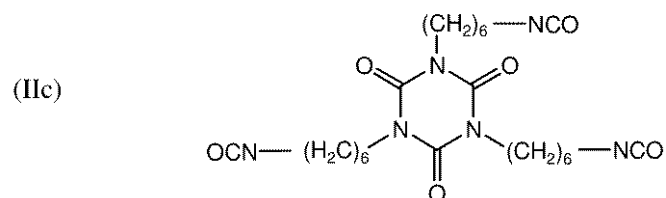
【化 2】



10



20



30

のジイソシアネート 3 量体からなる群から選択される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

工程 (i) の反応が、更に、(d) 式、

$$R^{10} - (R^{11})_k - YH,$$

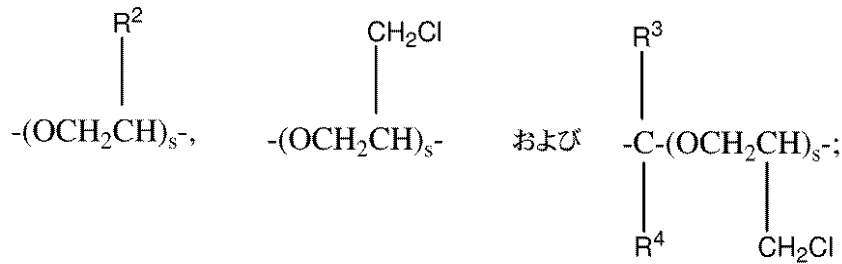
{ 式中、

R¹⁰は、C₁~C₁₈アルキル基、C₁~C₁₈-アルケニル基、又はC₁~C₁₈-アルケノイル基であり

R^{11} は、

40

【化 3】



10

(式中、

R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立して、 H 又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキルであり、
 s は1～50の整数である)

からなる群から選択され、

k は0又は1であり、

Y は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、又は $-\text{NR}^5-$ (式中、 R^5 は H 又は炭素数1～6のアルキルである)である}

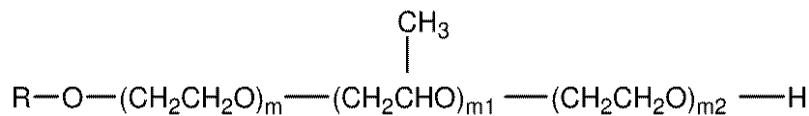
からなる群から選択される非フッ素化有機化合物を含む、請求項1に記載のポリマー。

【請求項6】

前記式 $\text{R}^{10} - (\text{R}^{11})_k - \text{YH}$ の化合物が、式(III)：

20

【化 4】



式(III)

(式中、

R は、約1～約6個の脂肪族又は脂環式炭素原子を含有する1価の炭化水素基であり、
 m は正の整数であり、 m_1 および m_2 は、それぞれ独立して正の整数又は0である)
 の少なくとも1つのヒドロキシ末端ポリエーテルを含む親水性の水和可能な物質を含み、
 前記ポリエーテルの重量平均分子量が約2000以下である、
 請求項4に記載のポリマー。

30

【請求項7】

前記非フッ素化化合物が、前記イソシアネート基の約0.1mol%～約60mol%と反応する、請求項4に記載のポリマー。

【請求項8】

A) ノーアイロン、アイロン掛けし易さ、収縮抑制、しわ防止、パーマネントプレス、水分調節、柔軟性、強度、スリップ防止、帯電防止、スナッグ防止、ピリング防止、染みをはじく性質、染み除去性、汚れをはじく性質、汚れ除去性、撥水性、撥油性、耐汚染性、臭気抑制、抗微生物、および日焼け防止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つ以上の薬剤、又はB) 界面活性剤、pH調整剤、架橋剤、湿潤剤、ブロックイソシアネート、ワックスエクステンダ、若しくは炭化水素エクステンダ、又はC) これらの混合物を更に含む、請求項1に記載のポリマー。

40

【請求項9】

基材を請求項1に記載のポリマーと接触させることを含む、基材に撥水性、撥アルコール性、および撥油性、染み除去性、親水性染み除去性、および清浄性を付与する方法。

【請求項10】

請求項1に記載のポリマーが塗布された基材。

50

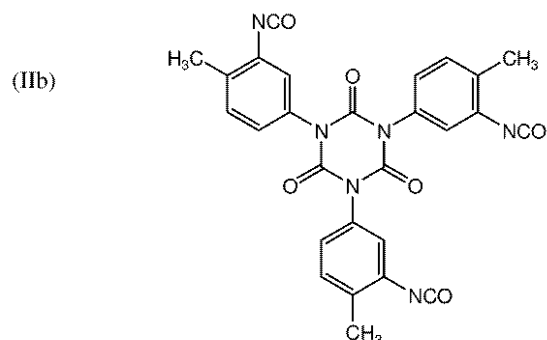
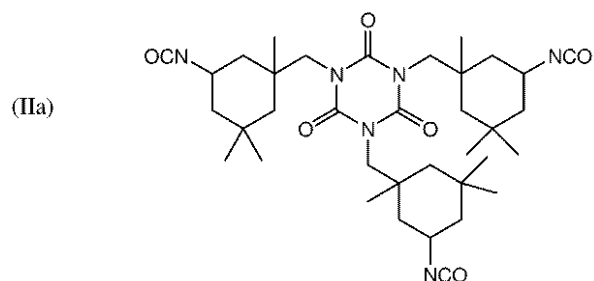
【請求項 11】

請求項 1 に記載のポリマーと基材を接触させることを含む、基材に防汚性を付与する方法であって、

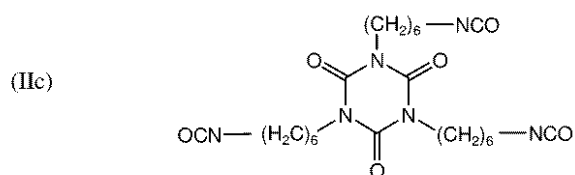
但し、 R_f の炭素数が 1 ～ 4 であり、前記少なくとも 1 つの有機ジイソシアネート、ポリイソシアネート、又はこれらの混合物が、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタン 4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン 2,4'-ジイソシアネート、3-イソシアナトメチル-3,4,4-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、ビス-(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタン、並びに式 (IIa)、(IIb)、(IIc) および (IId) :

【化 5】

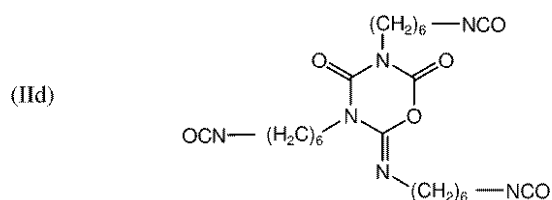
10



20



30



のジイソシアネート 3 量体からなる群から選択される 1 つ以上の環状ジイソシアネートを
含む、方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、基材に撥油性、撥水性、染みをはじく性質 (stain repellency)、防汚性 (soil resistance)、染み除去性、親水性染み除去性、および清浄性を付与する、水で変性されたフルオロポリマーの使用に関する。

【背景技術】

【0002】

様々な組成物が、基材に表面効果を付与する処理剤として有用であることが知られてい

50

る。表面効果としては、水分、汚れ、および染みをはじく性質などが挙げられ、これらは、繊維基材および硬質表面などの他の基材に特に有用である。このような処理剤の多くは、フッ素化ポリマー又はコポリマーである。

【0003】

米国特許第5,411,766号明細書は、処理される基材に撥油性、撥水性、汚れをはじく性質 (soil repellency)、および/又は汚れ除去性を付与するのに有用なポリフルオロ窒素含有有機化合物を開示している。例示されている化合物は、主に炭素数8以上のパーフルオロアルキル基の混合物を含有する。

【0004】

基材にはじく性質 (repellency) を付与する処理剤として有用なほとんどの市販のフッ素化ポリマーは、所望のはじく性質を付与するため、パーフルオロアルキル鎖の炭素数が主に8以上である。Hondaらは、Macromolecules, 2005, 38, 5699-5705で、炭素数が8より大きいパーフルオロアルキル鎖ではR_f基の配向が平行な配置に維持されるが、炭素数6未満のパーフルオロアルキル鎖では再配向が起こり、それによって接触角などの表面特性が低下することを教示している。従って、鎖長のより短いパーフルオロアルキルは、従来、商業的に成功しなかった。

10

【0005】

特定の表面効果を改善し、且つフッ素有効性を増加させること、即ち、同レベルの性能を達成するのに必要な高価なフッ素化ポリマーがより少量で済むように、又は、同レベルのフッ素を使用してより良好な性能を有するように、処理剤の有効性又は性能を向上させることが望まれる。パーフルオロアルキル基の鎖長を減少させ、それによって、存在するフッ素の量を減少させると共に、依然として同じ又はより優れた表面効果を達成することが望ましい。

20

【0006】

より低濃度のフッ素を使用しつつ、繊維基材および硬質表面基材用のフッ素化ポリマー処理剤のはじく性質および耐汚染性 (stain resistance) を著しく改善するポリマー組成物が必要とされている。本発明は、このような組成物を提供する。

【発明の概要】

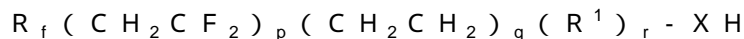
【課題を解決するための手段】

【0007】

30

本発明は、

(i) (a) イソシアネート基を有する、少なくとも1つのジイソシアネート、ポリイソシアネート、又はこれらの混合物と、(b) 式(I) :



式(I)

{ 式中、

p および q はそれぞれ独立して 1 ~ 3 の整数であり、

r は 0 又は 1 であり、

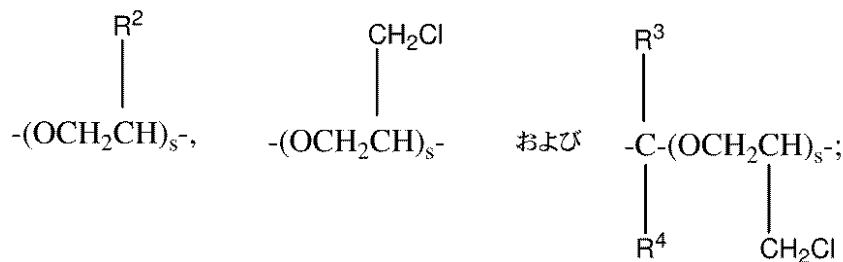
X は - O - 、 - NH - 又は - S - であり、

R¹ は、 - S (CH₂)_n - 、

40

【0008】

【化 1】



10

【0009】

(n は 2 ~ 4 の整数であり、

s は 1 ~ 50 の整数であり、

R²、R³および R⁴は、それぞれ独立して水素、又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基である

)

からなる群から選択される 2 価の基であり、

R_f は、炭素数 1 ~ 6 の直鎖又は分岐鎖パーフルオロアルキル基である }

から選択される少なくとも 1 つのフッ素化合物を反応させること、および

(ii) (c) 水、連結剤 (linking agent)、又はこれらの混合物と反応させること、

20

によって調製される、少なくとも 1 つの尿素結合を有するポリマーを含む。

【0010】

本発明の別の態様は、(i) (a) イソシアネート基を有する、少なくとも 1 つのジイソシアネート、ポリイソシアネート、又はこれらの混合物と、(b) 前述の式 (I) から選択される少なくとも 1 つのフッ素化合物を反応させること；および (ii) (c) 水、連結剤、又はこれらの混合物と反応させることによって調製される少なくとも 1 つの尿素結合を有するポリマーと基材を接触させることを含む、基材に撥水性、撥アルコール性 (alcohol repellency)、撥油性、染み除去性、親水性染み除去性、および清浄性を付与方法を含む。

30

【0011】

本発明の別の態様は、(i) (a) イソシアネート基を有する、少なくとも 1 つのジイソシアネート、ポリイソシアネート、又はこれらの混合物と、(b) 前述の式 (I) から選択される少なくとも 1 つのフッ素化合物を反応させること；および (ii) (c) 水、連結剤、又はこれらの混合物と反応させることによって調製される少なくとも 1 つの尿素結合を有するポリマーが塗布された基材を含む。

【0012】

本発明の別の態様は、

(i) (a) イソシアネート基を有する、少なくとも 1 つのジイソシアネート、ポリイソシアネート、又はこれらの混合物と、(b) 前述の式 (I) から選択される少なくとも 1 つのフッ素化合物を反応させること；および

40

(ii) (c) 水、連結剤、又はこれらの混合物と反応させること、

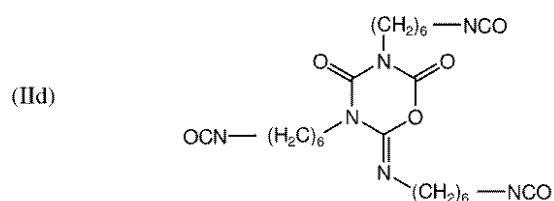
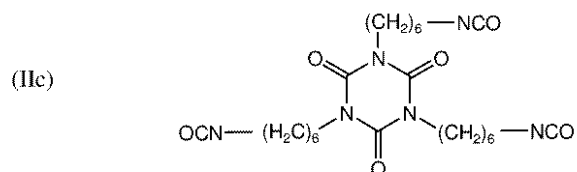
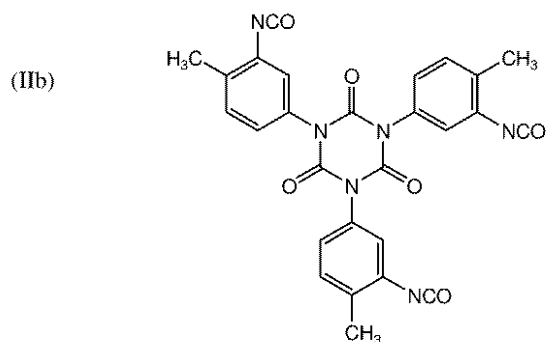
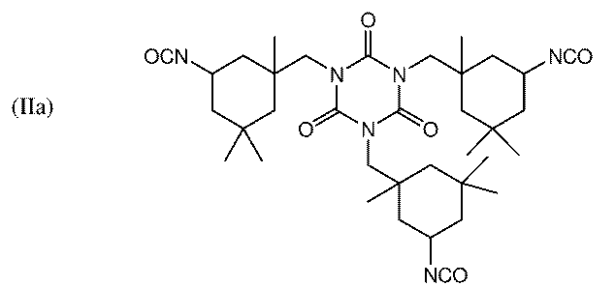
によって調製される少なくとも 1 つの尿素結合を有するポリマーと基材を接触させることを含む、基材に防汚性を付与方法を含み、

但し、R_f の炭素数が 1 ~ 4 のとき、前記少なくとも 1 つの有機ジイソシアネート、ポリイソシアネート、又はこれらの混合物は、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' - ジイソシアネート、ジフェニルメタン 2, 4' - ジイソシアネート、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、並びに、式 (II a)、(II b)、(II c)、および (II d)：

【0013】

50

【化 2】



10

20

30

【 0 0 1 4 】

のジイソシアネート 3 量体からなる群から選択される 1 つ以上の環状ジイソシアネートを
含む。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 5 】

以下、商標は大文字で示される。

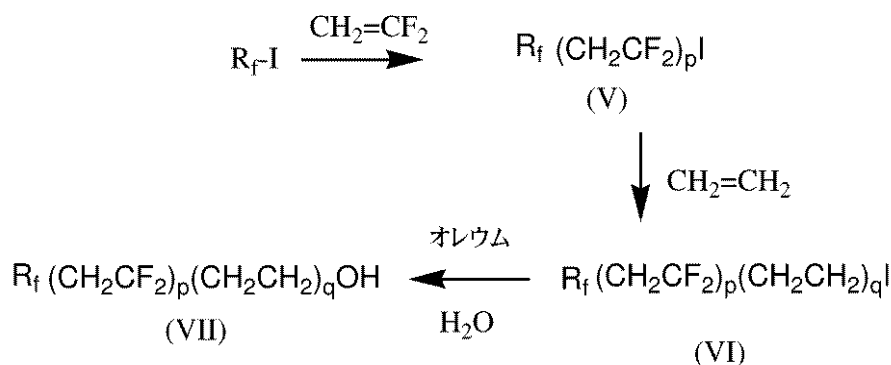
【 0 0 1 6 】

本発明の様々な実施形態に有用なフッ素化合物は、次の図式による合成で入手可能で
ある：

【 0 0 1 7 】

40

【化 3】



10

【0018】

フッ化ビニリデン(VDF)と直鎖又は分岐鎖のパーフルオロアルキルアイオダイドとのテロメリゼーションは周知であり、構造式 $R_f(CH_2CF_2)_pI$ の化合物を製造し、式中、 p は 1 ~ 3 又はそれより大きく、 R_f は C 1 ~ C 6 パーフルオロアルキル基である。例えば、Balagueら、「Synthesis of fluorinated telomers, Part 1, Telomerization of vinylidene fluoride with perfluoroalkyl iodides」, J. Fluor. Chem. (1995), 70 (2), 215 - 23 を参照されたい。特定のテロマーアイオダイド(V)は、分留によって単離される。米国特許第 3, 979, 469 号明細書(Ciba-Geigy, 1976 年)に記載の手順により、テロマーアイオダイド(V)をエチレンで処理し、テロマーエチレンアイオダイド(VI)を得ることができ、式中、 q は 1 ~ 3 又はそれより大きい。国際公開第 95/11877 号パンフレット(Elf Atochem S.A.)に開示されている手順に従って、テロマーエチレンアイオダイド(VI)をオレウムで処理し、加水分解し、対応するテロマーアルコール(VII)を得ることができる。高圧の過剰のエチレンを用いてテロマーエチレンアイオダイド(VI)のより大きい同族体($q = 2, 3$)を得ることができる。

20

【0019】

J. Fluorine Chemistry, 104, 2173 - 183 (2000) に記載の手順に従って、テロマーエチレンアイオダイド(VI)を様々な試薬で処理し、対応するチオールを得ることができる。一例は、テロマーエチレンアイオダイド(VI)をチオ酢酸ナトリウムと反応させた後、加水分解することである。

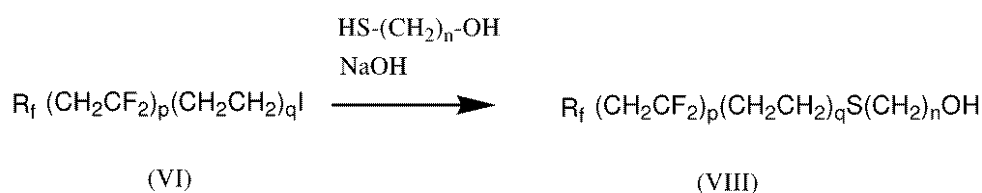
30

【0020】

テロマーエチレンアイオダイド(VI)を、次の図式に従って -メルカプト-1-アルカノールで処理し、式(VIII)の化合物を得ることができる。

【0021】

【化 4】



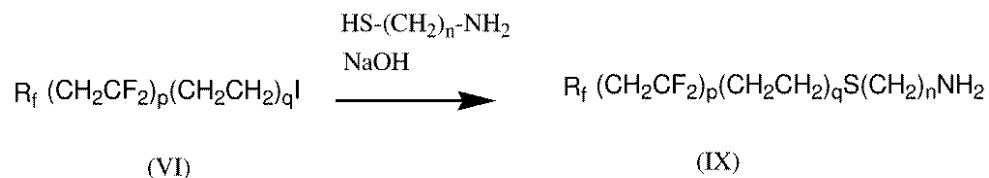
40

【0022】

テロマーエチレンアイオダイド(VI)を次の図式に従って -メルカプト-1-アルキルアミンで処理し、式(IX)の化合物を得ることができる。

【0023】

【化 5】



【0024】

本発明を実施するための式 (VII) および (IX) の好ましい化合物は、 p および $q = 1$ 、および、 $n = 2 \sim 3$ のものである。 10

【0025】

フッ化ビニリデンとエチレンのテロメリゼーションから誘導され、本発明に有用な特定のフッ素化テロマーアルコールを表 1 A に列挙する。表 1 A ~ 1 D の具体的なアルコール、チオール、およびアミンのリスト、および本明細書の実施例に記載の C_3F_7 基、 C_4F_9 基、および C_6F_{13} 基は、他に明記しない限り、直鎖パーフルオロアルキル基を指す。

【0026】

【表 1】

表 1A

20

化合物番号

構造式

1	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
2	$\text{C}_2\text{F}_5(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
3	$\text{C}_2\text{F}_5(\text{CH}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
4	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CF}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{OH}$
5	$\text{C}_2\text{F}_5(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{OH}$
6	$\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
7	$\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
8	$\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
9	$\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CF}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{OH}$
10	$\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{OH}$
11	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
12	$\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
13	$\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
14	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CF}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{OH}$
15	$\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{OH}$

30

40

【0027】

フッ化ビニリデンとエチレンのテロメリゼーションにより誘導された、本発明に有用な具体的なフッ素化テロマーチオールを表 1 B に記載する。 50

【 0 0 2 8 】

【 表 2 】

表 1B

化合物番号	構造式	
16	$C_2F_5CH_2CF_2CH_2CH_2SH$	
17	$C_2F_5(CH_2CF_2)_2CH_2CH_2SH$	10
18	$C_2F_5(CH_2CF_2)_3CH_2CH_2SH$	
19	$C_2F_5CH_2CF_2(CH_2CH_2)_2SH$	
20	$C_2F_5(CH_2CF_2)_2(CH_2CH_2)_2SH$	
21	$C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2SH$	
22	$C_4F_9(CH_2CF_2)_2CH_2CH_2SH$	
23	$C_4F_9(CH_2CF_2)_3CH_2CH_2SH$	
24	$C_4F_9CH_2CF_2(CH_2CH_2)_2SH$	20
25	$C_4F_9(CH_2CF_2)_2(CH_2CH_2)_2SH$	
26	$C_6F_{13}CH_2CF_2CH_2CH_2SH$	
27	$C_6F_{13}(CH_2CF_2)_2CH_2CH_2SH$	
28	$C_6F_{13}(CH_2CF_2)_3CH_2CH_2SH$	
29	$C_6F_{13}CH_2CF_2(CH_2CH_2)_2SH$	
30	$C_6F_{13}(CH_2CF_2)_2(CH_2CH_2)_2SH$	30

【 0 0 2 9 】

本発明に有用な式 (V I I I) の具体的なフッ素化アルコールを表 1 C に記載する。

【 0 0 3 0 】

【表 3】

表 1C

化合物番号	構造式	
31	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	
32	$\text{C}_2\text{F}_5(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	
33	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	10
34	$\text{C}_2\text{F}_5(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	
35	$\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	
36	$\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	
37	$\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	
38	$\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	
39	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	20
40	$\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	
41	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	
42	$\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	

【0031】

本発明に有用な式 (IX) の具体的なフッ素化アミンを表 1D に記載する。

【0032】

【表 4】

表 1D

化合物番号	構造式	
43	$C_2F_5CH_2CF_2CH_2CH_2SCH_2CH_2NH_2$	
44	$C_2F_5(CH_2CF_2)_2CH_2CH_2SCH_2CH_2NH_2$	
45	$C_2F_5CH_2CF_2CH_2CH_2SCH_2CH_2CH_2NH_2$	10
46	$C_2F_5(CH_2CF_2)_2CH_2CH_2SCH_2CH_2CH_2NH_2$	
47	$C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2SCH_2CH_2NH_2$	
48	$C_4F_9(CH_2CF_2)_2CH_2CH_2SCH_2CH_2NH_2$	
49	$C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2SCH_2CH_2CH_2NH_2$	
50	$C_4F_9(CH_2CF_2)_2CH_2CH_2SCH_2CH_2CH_2NH_2$	
51	$C_6F_{13}CH_2CF_2CH_2CH_2SCH_2CH_2NH_2$	20
52	$C_6F_{13}(CH_2CF_2)_2CH_2CH_2SCH_2CH_2NH_2$	
53	$C_6F_{13}CH_2CF_2CH_2CH_2SCH_2CH_2CH_2NH_2$	
54	$C_6F_{13}(CH_2CF_2)_2CH_2CH_2SCH_2CH_2CH_2NH_2$	

【0033】

本発明のフルオロポリマーを製造するために、式(VII)のパーフルオロアルキルテロマーアルコール、又は対応するチオール(VIII)若しくはアミン(IX)をポリイソシアネートと反応させる。ポリイソシアネート反応物はポリマーの分岐性を増加させる。「ポリイソシアネート」の用語はジイソシアネート又はそれより多量体(higher)のイソシアネートを意味し、この用語はオリゴマーを含む。主に2つ以上のイソシアネート基を有する任意のポリイソシアネート、又は、主に2つ以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートの任意のイソシアネート前駆体は本発明に使用するのに好適である。例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート単独重合体は、本明細書で使用するのに好適であり、市販されている。複数のイソシアネート基を有する生成物中に、少量のジイソシアネートが残存し得ることが分かっている。この例は、少量の残留ヘキサメチレンジイソシアネートを含有するビウレットである。

30

【0034】

また、炭化水素ジイソシアネートから誘導されたイソシアヌレート3量体もポリイソシアネート反応物として使用するのに好適である。好ましいのは、DESMODUR N-3300(Bayer Corporation, Pittsburgh, PAから入手可能なヘキサメチレンジイソシアネートをベースにするイソシアヌレート)である。本発明の目的に有用な他のトリイソシアネートは、3モルのトルエンジイソシアネートを1, 1, 1-トリス-(ヒドロキシメチル)エタン又は1, 1, 1-トリス-(ヒドロキシメチル)プロパンと反応させることによって得られるものである。トルエンジイソシアネートのイソシアヌレート3量体、および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3量体は、メタン-トリス-(フェニルイソシアネート)のように、本発明の目的に有用な他のトリイソシアネートの例である。ジイソシアネートなどのポリイソシアネートの前駆体もポリイソシアネートの基質(substrate)として本発明に使用するのに好適である。Bayer Corpo

40

50

ration, Pittsburgh, PA製のDESMODUR N-3600、DESMODUR Z-4470、およびDESMODUR XP-2410、並びに、ビス-(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタンも本発明に好適である。

【0035】

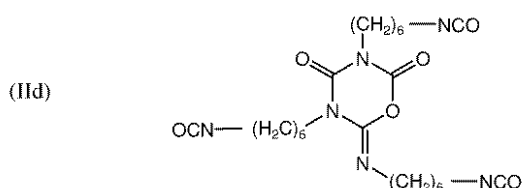
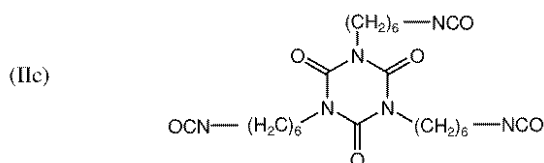
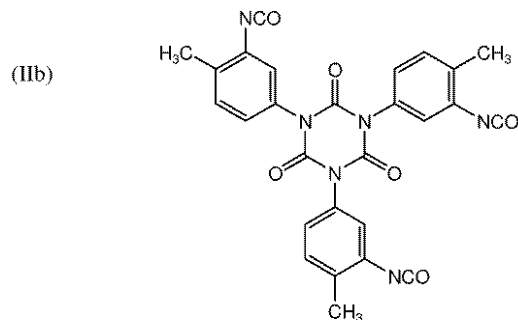
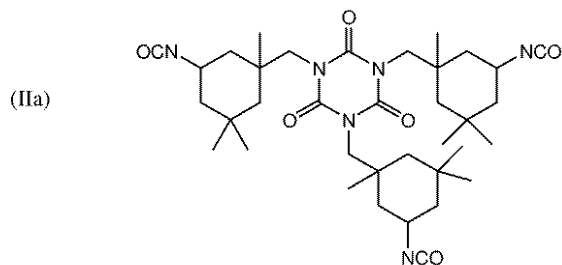
好ましいポリイソシアネート反応物は、ピウレット構造を含有する脂肪族および芳香族ポリイソシアネート、又は、イソシアネートを含有するポリジメチルシロキサンである。このようなポリイソシアネートは、脂肪族置換基と芳香族置換基の両方を含有してもよい。

【0036】

本発明の全ての実施形態にポリイソシアネート反応物として特に好ましいのは、例えば、DESMODUR N-100、DESMODUR N-75、およびDESMODUR N-3200としてBayer Corporation, Pittsburgh, PAから市販されているヘキサメチレンジイソシアネート単独重合体；例えば、DESMODUR I (Bayer Corporation)として入手可能な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；例えば、DESMODUR W (Bayer Corporation)として入手可能なビス-(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタン、並びに、式(IIa)、(IIb)、(IIc)および(II d)：

【0037】

【化6】



【0038】

のジイソシアネート3量体である。

【 0 0 3 9 】

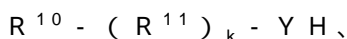
ジイソシアネート 3 量体 (I I a ~ d) は、例えば、DES MODUR Z 4 4 7 0、DES MODUR I L、DES MODUR N - 3 3 0 0、およびDES MODUR X P 2 4 1 0としてそれぞれBayer Corporationから入手可能である。

【 0 0 4 0 】

本発明のフルオロポリマーを製造するために、式 (V I I) のパーフルオロアルキルテロマーアルコール、対応する式 (V I I I) のチオール、又は式 (I X) のアミンをポリイソシアネートと反応させてフルオロポリマーを生成する。フルオロポリマーは、典型的には、反応容器にポリイソシアネートと、前述のフルオロアルコール、フルオロチオール又はフルオロアミン又はこれらの混合物と、任意に非フッ素化有機化合物とを仕込むことによって調製される。試薬添加の順序は重要ではない。仕込まれるポリイソシアネートおよび他の反応物の具体的な重量は、それらの当量および反応容器の処理能力に基き、アルコール、チオール又はアミンが第 1 の工程で消費されるように調整される。仕込んだ材料を攪拌し、温度を約 4 0 ~ 7 0 に調整する。次いで、典型的には、有機溶媒中のチタンキレートなどの触媒を添加し、温度を約 8 0 ~ 1 0 0 に上昇させる。数時間維持した後、追加の溶媒および水、連結剤、又はこれらの組み合わせを添加し、混合物を更に数時間又はイソシアネートが全て反応するまで反応させる。次いで、必要に応じて界面活性剤と共に更に水を添加し、完全に混合するまで攪拌してもよい。均質化した後、有機溶媒を減圧下で蒸発させることにより除去してもよく、残りのフルオロポリマー水溶液をそのまま使用しても又は更に処理してもよい。

【 0 0 4 1 】

好ましい実施形態では、工程 (i) の反応は、更に、(d) 式：



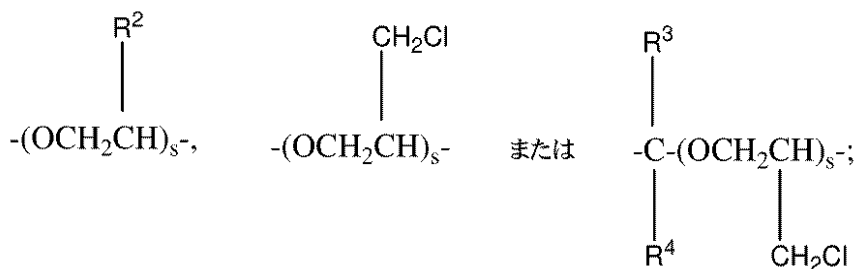
{ 式中、

R^{10} は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルケニル基、又は $C_1 \sim C_{18}$ - アルケノイル基であり

R^{11} は、

【 0 0 4 2 】

【 化 7 】



【 0 0 4 3 】

(式中、

R^2 、 R^3 および R^4 は、独立して、H 又は $C_1 \sim C_6$ アルキルであり、

s は 1 ~ 5 0 である)

であり、

k は 0 又は 1 であり、

Y は、- O -、- S -、又は - N (R^5) - (式中、 R^5 は H 又は炭素数 1 ~ 6 のアルキルである) である }

からなる群から選択される非フッ素化有機化合物を含む。

【 0 0 4 4 】

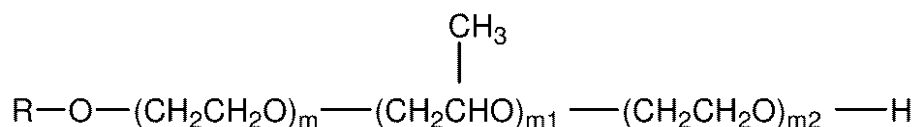
好ましくは、式 $R^{10} - (R^{11})_k - YH$ の非フッ素化化合物は、前記イソシアネート基の約 0 . 1 m o l % ~ 約 6 0 m o l % と反応する。

【 0 0 4 5 】

別の好ましい実施形態では、式 $R^{10} - (R^{11})_k - YH$ の化合物は、式 (I I I) :

【 0 0 4 6 】

【 化 8 】



式 (III)

10

【 0 0 4 7 】

式 (I I I)

(式 中、

R は、6 以下の脂肪族又は脂環式炭素原子を含有する 1 価の炭化水素基であり、

それぞれ、m および m 2 は、独立して、繰り返しオキシエチレン基の平均数であり、m 1 は繰り返しオキシプロピレン基の平均数であるが、但し、m は常に正の整数であり、m 1 および m 2 は正の整数又は 0 である)

の少なくとも 1 つのヒドロキシル末端ポリエーテルを含む親水性の水和可能な物質を含む。m 1 および m 2 が 0 のとき、式 (I I I) はオキシエチレン単独重合体を表す。m 1 が正の整数で、m 2 が 0 のとき、式 (I I I) はオキシエチレンとオキシプロピレンのブロック又はランダム共重合体を表す。m 1 と m 2 が正の整数のとき、式 (I I I) は、PEG - PPG - PEG (ポリエチレングリコール - ポリプロピレングリコール - ポリエチレングリコール) と称されるトリブロック共重合体を表す。より好ましくは、親水性の水和可能な成分 (3) は、平均分子量約 200 以上の、最も好ましくは 350 ~ 2000 の市販のメトキシポリエチレングリコール (MPEG ' s) 又はこれらの混合物である。また、市販されており、本発明のポリフルオロ有機化合物の調製に好適なものは、等重量のオキシエチレン基とオキシプロピレン基を含有し (Union Carbide Corp . 50 - HB Series UCON Fluids and Lubricants)、平均分子量が約 1000 より大きいブトキシポリオキシアルキレンである。

20

30

【 0 0 4 8 】

式 $R^{10} - (R^{11})_k - YH$ の非フッ素化合物を、水、連結剤、又はこれらの混合物と反応させる前に、工程 (i) でポリイソシアネートおよび前述の式 (I) のフッ素化合物と反応させる。この初期反応は、100 % 未満のポリイソシアネート基が反応するように実施される。初期反応の後、水、連結剤、又はこれらの混合物を添加する。水又は連結剤と残留 NCO 基の反応によって全てのイソシアネート基が完全に反応し、他の反応物が 100 % のイソシアネート基と反応するのに十分な比で使用される場合に必要、更なる精製工程が不要となる。更に、ポリマー調製の第 1 の工程で 2 つ以上の反応物を使用すると、この添加によってポリマーの分子量が大きく増加し、適切な混合が確実になる、即ち、水和可能な成分を添加すると、各ポリマー中に少なくとも 1 つの単位が存在するようになる可能性がある。

40

【 0 0 4 9 】

本発明の有機化合物のポリマーを生成するのに有用な連結剤は、2 つ以上のツェレビチノフ (zerevitinoff) 水素原子 (Zerevitinov , Th . , Quantitative Determination of the Active Hydrogen in Organic Compounds , Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft , 1908 , 41 , 2233 - 43) を有する。実施例は、イソシアネート基と反応できる少なくとも 2 つの官能基を有する化合物を含む。このような官能基としては、ヒドロキシル基、アミノ基、およびチオール基が挙げられる。連結剤として有用な多官能性アルコ

50

ールの例としては、オキシアルキレン基の炭素数が2、3又は4であり、2つ以上のヒドロキシル基を有するポリオキシアルキレン、例えば、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール共重合体、およびポリテトラメチレングリコールなどのポリエーテルジオール；例えば、アジピン酸又は他の脂肪族二酸と、炭素数2～30の有機脂肪族ジオールとの重合により誘導されるポリエステルジオールなどのポリエステルジオール；アルキレングリコールを含む非ポリマーポリオール、および1,2-エタンジオール、1,2-プロパンジオール、3-クロロ-1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,2-、1,5-および1,6-ヘキサジオール、2-エチル-1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタジオール、1,10-デカンジオール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、およびペンタエリトリールを含むポリヒドロキシャルカンが挙げられる。

【0050】

連結剤として有用な好ましい多官能性アミンとしては、例えば、JEFFAMINE D400、JEFFAMINE ED、およびJEFFAMINE EDR-148（全て、Huntsman Chemical Company, Salt Lake City, Utah製）などのアミン末端ポリエーテル；アミノエチルピペラジン、2-メチルピペラジン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、1,5-ジアミノ-3-メチルペンタン、イソホロンジアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、トリエチレンペンタミン、エタノールアミン、立体異性体の形態のいずれかのリシンおよびその塩、ヘキサレンジアミン、およびヒドラジンピペラジンを含む脂肪族および脂環式アミン；並びにキシレンジアミンおよびa, a, a', a'-テトラメチルキシレンジアミンなどの芳香脂肪族（aryl aliphatic）アミンが挙げられる。

【0051】

連結剤として使用できるモノアルカノールアミンおよびジアルカノールアミンとしては、モノエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジエタノールアミン、およびジプロパノールアミン等が挙げられる。

【0052】

本発明のフルオロポリマーは、イソシアネート基と反応する基を含まない好適な無水有機溶媒中で調製される。ケトンが好ましい溶媒であり、便利さと入手し易さのためメチルイソブチルケトン（MIBK）が特に好ましい。アルコールとポリイソシアネートの反応は、任意に、典型的には約0.01～約1.0重量%の量のジブチル錫ジラウレート又はテトライソプロピルチタネートなどの触媒の存在下で実施される。好ましい触媒はテトライソプロピルチタネートである。

【0053】

次いで、得られる組成物を水で希釈するか、又は、更に、基材に最終的に塗布するための溶媒（以下、「塗布溶媒」）として好適な単純なアルコールおよびケトンを含む群から選択される溶媒中に分散若しくは溶解させる。

【0054】

或いは、界面活性剤を用いて従来の方法で製造された水性分散体は、蒸発による溶媒の除去および当業者に既知の乳化又は均質化手順の使用により調製される。界面活性剤は、アニオン性、カチオン性、非イオン性、またはブレンドを含んでもよい。溶媒を含まないこのような乳濁液は、可燃性および揮発性有機化合物（VOC）の問題を最小限にするのに好ましい。

【0055】

基材に塗布される最終製品は、フルオロポリマーの、分散体（水をベースにする場合）又は溶液（水以外の溶媒が使用される場合）である。

【0056】

10

20

30

40

50

本発明の好ましいポリマーは、 R_f の炭素数が4～6であり、 p および $q = 1$ 、並びに $r = 0$ のものである。他の好ましい実施形態は、前記フッ素化合物が前記イソシアネート基の約5 mol %～約90 mol %、より好ましくは約10 mol %～約70 mol %と反応するポリマーである。他の好ましい実施形態は、連結基がジアミン又はポリアミンのポリマーである。

【0057】

最大の収量、生産性又は製品品質を得るために、前述の手順のいずれか又は全てに多くの変更を使用して、反応条件を最適化してもよいことが当業者には明らかである。

【0058】

本発明は、更に、本発明のポリマーを溶液又は分散体として基材と接触させることを含む、基材に撥水性、撥アルコール性、撥油性、染み除去性、親水性染み除去性、および清浄性を付与する方法を含む。好適な基材としては、後述の繊維基材又は硬質表面基材が挙げられる。

10

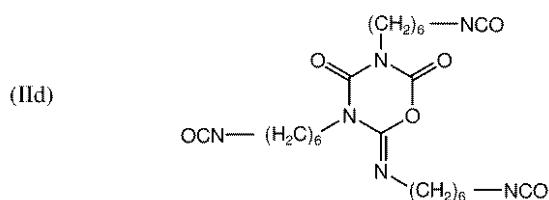
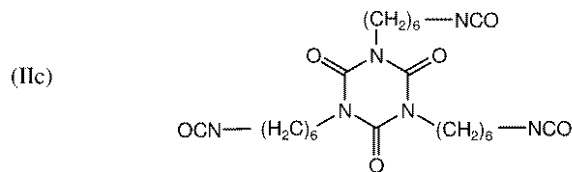
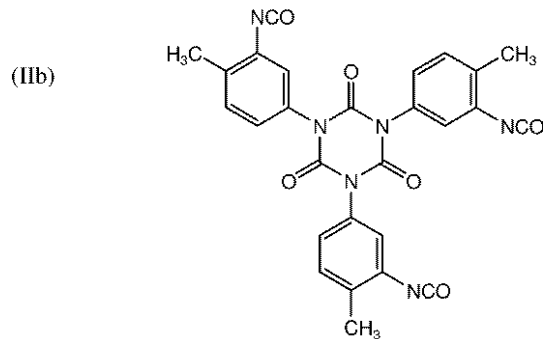
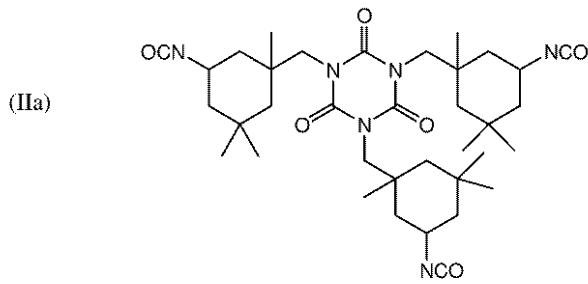
【0059】

本発明の別の実施形態は、本発明のポリマーを溶液又は分散体として基材と接触させることを含む、防汚性を付与する方法であり、但し、 R_f の炭素数が1～4のとき、前記少なくとも1つの有機ジイソシアネート、ポリイソシアネート、又はこれらの混合物は、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' - ジイソシアネート、ジフェニルメタン2, 4' - ジイソシアネート、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、並びに式(II a)、(II b)、(II c)および(II d)：

20

【0060】

【化 9】



10

20

30

【 0 0 6 1】

のジイソシアネート 3 量体からなる群から選択される 1 つ以上の環状ジイソシアネートを
含む。

【 0 0 6 2】

この実施形態では、好ましい方法は、本発明のポリマーで、前記式 (I) のフッ素化化
合物が、 p および $q = 1$ 、 $r = 0$ 、 $X = -O-$ で、 R_f の炭素数が 6 である方法である。
 R_f の炭素数が 1 ~ 4 である別の好ましい実施形態では、環状ジイソシアネートを約 25
重量% ~ 約 100 重量%、より好ましくは約 50 重量% ~ 約 100 重量%、より好ましく
は約 70 重量% ~ 約 100 重量% 使用する。

【 0 0 6 3】

本発明のポリマーは溶液又は分散体として、基材表面に任意の好適な方法で塗布される
。このような方法は当業者に周知であり、例えば、吸尽 (exhaustion)、泡塗
布、フレックスニップ (flex-nip)、ニップ、パッド、キスロール、ベック (b
eck)、かせ、ウインス、液体注入、オーバーフローフラッド (overflow f
lood)、ロール、刷毛、ローラー、スプレー、ディッピング、および浸漬等による塗
布が挙げられる。それはまた従来のベック染色 (beck dyeing) 手順、連続的
染色手順、又は紡糸ライン塗布 (thread-line application) を
使用することによって塗付してもよい。

【 0 0 6 4】

分散体又は溶液中の全フッ素量が、分散体又は溶液の重量を基準にして、約 0.01 重

40

50

量%～約20重量%、好ましくは約0.01重量%～約15重量%、最も好ましくは約0.01重量%～約10重量%になるまで分散体又は溶液を希釈して塗布する。本発明の溶液又は分散体の塗布量は、基材の気孔率に応じて約0.5～約1000g/m²の範囲である。

【0065】

本発明の組成物は、基材にそれ自体で、又は他の仕上剤又は表面処理剤と組み合わせて塗布される。本発明の組成物は、任意に、追加の表面処理効果を達成する処理剤若しくは仕上剤、又は、一般にこのような処理剤若しくは仕上剤と一緒に使用される添加剤などの追加の成分を含む。このような追加の成分は、ノーアイロン、アイロン掛けし易さ、収縮抑制、しわ防止、パーマントプレス、水分調節、柔軟性、強度、スリップ防止、帯電防止、スナッグ防止(anti-snag)、ピリング防止、染みをはじく性質、染み除去性(stain release)、汚れをはじく性質、汚れ除去性、撥水性、撥油性、臭気抑制、抗微生物、耐汚染性、日焼け防止(sun protection)、および類似の効果などの表面効果を付与する化合物又は組成物を含む。1つ以上のこのような処理剤又は仕上剤を、ブレンドされる組成物と組み合わせて繊維基材に塗布してもよい。

10

【0066】

特に繊維基材では、合成布帛又は木綿布帛などのテキスタイルを処理するとき、本件特許出願人、Wilmington, DEから入手可能なALKANOL 6112などの湿潤剤を使用することができる。木綿又は木綿をブレンドした布帛を処理するとき、Omnova Solutions, Chester, SCから入手可能なPERMA FRESH EPCなどの防皺性樹脂を使用することができる。

20

【0067】

界面活性剤、pH調整剤、架橋剤、湿潤剤、ワックスエクステンダ、および当業者に既知の他の添加剤などの、一般にこのような処理剤又は仕上剤と一緒に使用される他の添加剤が存在してもよい。好適な界面活性剤としては、アニオン性、カチオン性、非イオン性、およびこれらの組み合わせが挙げられる。例えば、好適なアニオン性界面活性剤は、SUPRALATE WAQEとしてWitco Corporation, Greenwich CTから入手可能なアルキル硫酸ナトリウムである。このような仕上剤又は処理剤の例としては、加工助剤、発泡剤、潤滑剤、および防汚剤(anti-stains)等が挙げられる。組成物は、製造設備で、小売業者の場所で、又は取り付けおよび使用の前に、又は消費者の場所で塗布される。

30

【0068】

任意に、耐久性を更に促進するブロックイソシアネートを本発明のフルオロポリマーに添加してもよい(即ち、ブレンドされるイソシアネートとして)。好適なブロックイソシアネートの例は、Ciba Specialty Chemicals, High Point NJから入手可能なHYDROPHOBAL HYDORPHOBOL XANである。他の市販のブロックイソシアネートも本明細書で使用するのに好適である。ブロックイソシアネートの添加の必要性は、処理剤の特定の用途に依存する。現在考えられている用途のほとんどでは、それは、鎖間の十分な架橋、又は基材に対する結合を達成するために存在する必要はない。ブレンドされるイソシアネートとして添加されるとき、約20重量%までの量を添加してもよい。

40

【0069】

任意に、何らかの利点の組み合わせを得るために、塗布組成物中に非フッ素化エクステンダ組成物を含むこともできる。このような任意の追加のエクステンダポリマー組成物の例は、2004年9月7日出願された同時係属中の米国仮特許出願第60/607,612号明細書(CH-2996)、および2005年7月6日出願された米国特許出願第11/175680号明細書(CH-3048)に開示されているものである。

【0070】

本発明のポリマーは、通常の様々な手順で好適な基材に塗布される。洗濯可能な衣料用布帛への塗布では、ポリマーは、例えば、水性分散体又は有機溶媒溶液から、はけ塗り、

50

ディッピング、スプレー、パディング、ロールコーティング、又は泡塗布などで塗布される。それらを染色されたテキスタイル基材および染色されていないテキスタイル基材に塗布してもよい。テキスタイルでは、本発明の組成物は、好ましくは約 5 g / L ~ 約 100 g / L、より好ましくは約 10 g / L ~ 約 50 g / L の量で塗布される。

【0071】

カーペット基材の場合、「ウェットピックアップ」は、カーペット表面繊維の乾燥重量を基準にした、カーペットに塗布されるポリマーの分散体又は溶液の重量である。低ウェットピックアップ浴系の代わりに低ウェットピックアップスプレー系又は泡塗布系を使用してもよく、高ウェットピックアップ浴系の代わりに他の高ウェットピックアップ系、例えば、フレックスニップ系、泡塗布、パッド、又はフラッドを使用してもよい。使用する方法によって、適切なウェットピックアップと、塗布をカーペットの一面から行う（スプレーおよび泡塗布）か又は両面から行う（フレックスニップおよびパッド）かが決まる。次の表 2 に、カーペット基材に塗布するための典型的な工程仕様を記載する。

10

【0072】

【表 5】

表 2

様々な用途の典型的なウェットピックアップ範囲

塗布	ウェットピックアップ範囲 %
フレックスニップ	150 - 350
フラッド	100 - 500
泡塗布	5 - 300
パッド	100 - 500
スプレー	5 - 300

20

【0073】

本発明の組成物の分散体又は溶液は、希釈して塗布される。カーペットでは、分散体又は溶液中の全フッ素量は、好ましくは約 0.01 重量% ~ 約 20 重量%、より好ましくは約 0.01 重量% ~ 約 5 重量%、より好ましくは約 0.01 重量% ~ 約 2 重量%である。

30

【0074】

スプレー塗布、泡塗布、フレックスニップ塗布、フラッド塗布およびパッド塗布の条件の多数の変形が当業者に既知であり、前記条件は例として記載されており、それだけに限られるものではない。本発明の分散体又は溶液は、典型的には、約 5% ~ 約 500% のウェットピックアップでカーペットに塗布され、好ましくは約 220 °F (104) ~ 約 260 °F (127) で硬化する。或いは、処理されたカーペットを空気乾燥させてもよい。任意に、本発明の分散体又は溶液を塗布する前にカーペットを予め濡らしてもよい。カーペットを予め濡らすために、カーペットを水に浸漬し、余分な水を吸引して除去する。「ウェットピックアップ」は、カーペット表面繊維の乾燥重量を基準にした、カーペットに塗布される本発明の分散体又は溶液の重量である。

40

【0075】

繊維基材では、塗布されるポリマーの量は、乾燥基材の重量を基準にしたフッ素の重量で 1 グラム当たり少なくとも 100 マイクログラム ~ 1 グラム当たり約 5000 マイクログラム提供するのに十分な量である。乾燥後のカーペットでは、処理されたカーペットは、好ましくは、乾燥したカーペットの重量を基準にしてフッ素を 1 グラム当たり約 100 マイクログラム ~ 1 グラム当たり約 1000 マイクログラム含有する。

【0076】

50

皮革基材では、本発明の組成物は、乾燥した又は幾分湿った (s e m i - w e t) 皮にスプレーすることによって塗布されるか、加工中に塗布されるか、又は通常のなめし、再なめし、又は乾燥プロセスの完了後に塗布される。ポリマーの塗布を皮革製造の最終工程の製造プロセスと組み合わせることが好ましい。皮革に塗布されるポリマーの量は、フッ素約 0.2 ~ 約 20 g / m²、好ましくはフッ素約 0.2 ~ 約 2.3 g / m²を含有する乾燥皮革を提供するのに十分な量である。

【 0 0 7 7 】

本発明は、また、本発明の組成物で処理された基材も含む。好適な基材としては繊維基材が挙げられる。繊維基材としては、織られた繊維および織られていない繊維、ヤーン、布帛、布帛ブレンド、紙、皮革、ラグおよびカーペットが挙げられる。これらは、木綿、セルロース、ウール、シルク、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、レーヨン、ナイロン、アラミド、およびアセテートを含む天然繊維又は合成繊維から製造される。「布帛ブレンド」とは、2種類以上の繊維からなる布帛を意味する。典型的には、これらのブレンドは少なくとも1つの天然繊維と少なくとも1つの合成繊維の組み合わせであるが、2種類以上の天然繊維のブレンド又は2種類以上の合成繊維のブレンドを含んでもよい。カーペット基材は染色されていても、顔料で着色されていても、捺染されていても、又は染色されていなくてもよい。カーペット基材の繊維およびヤーンは染色されていても、顔料で着色されていても、捺染されていても、又は染色されていなくてもよい。カーペット基材は精練されていても、精練されていなくてもよい。防汚性を付与するため本発明の化合物を塗布することが特に有利な基材としては、ポリアミド繊維 (ナイロンなど)、木綿、ポリエステルと木綿のブレンドから製造されるもの、特にテーブルクロス、および洗濯可能なユニフォーム等に使用される基材が挙げられる。

10

20

【 0 0 7 8 】

本発明の別の実施形態は、本発明のポリマーをコーティングの添加剤として基材に塗布する方法である。「コーティングベース」と称される好適なコーティング組成物としては、アルキドコーティング、タイプIウレタンコーティング、不飽和ポリエステルコーティング、又は水分散コーティングの組成物、典型的には液体配合物が挙げられ、基材表面に耐久皮膜を形成する目的で基材に塗付される。これらは、従来の塗料、ステイン、および類似のコーティング組成物である。本発明のポリマーは、乾燥したコーティングの清浄性を改善する。

30

【 0 0 7 9 】

「アルキドコーティング」の用語は、本明細書で使用される時、アルキド樹脂をベースにする従来の液体コーティング、典型的には塗料、透明塗料、又はステインを意味する。アルキド樹脂は、不飽和脂肪酸残基を含有する複雑な分岐および架橋ポリエステルである。従来のアルキドコーティングは、バインダ又は皮膜形成成分として硬化性又は乾性アルキド樹脂を使用する。アルキド樹脂コーティングは、乾性油から誘導された不飽和脂肪酸残基を含有する。これらの樹脂は、酸素又は空気の下で自発的に重合し、固い保護膜を形成する。重合は、「乾燥」又は「硬化」と称され、大気中の酸素による油の脂肪酸成分中の不飽和炭素 - 炭素結合の自動酸化の結果として起こる。配合アルキドコーティングの薄い液層として表面に塗付されるとき、形成する硬化皮膜は比較的硬質で、非溶解性であり、非酸化アルキド樹脂又は乾性油の溶媒又は希釈剤の役割をする多くの有機溶媒に実質的に不溶性である。このような乾性油は、油をベースにするコーティングの原料として使用され、文献に記載されている。

40

【 0 0 8 0 】

「ウレタンコーティング」の用語は、以下で使用される時、タイプIウレタン樹脂をベースにする従来の液体コーティング、典型的には塗料、透明塗料、又はステインを意味する。ウレタンコーティングは、典型的にはポリイソシアネート (通常はトルエンジイソシアネート) と乾性油の酸の多価アルコールエステルとの反応生成物を含有する。ウレタンコーティングは、ASTM D - 1 により5つのカテゴリーに分類される。タイプIウレ

50

タンコーティングは、前述の Surface Coatings Vol. I に記載の予備反応した自動酸化性バインダを含有する。これらはウラルキド、ウレタン変性アルキド、油変性ウレタン、ウレタン油、又はウレタンアルキドとしても知られ、ポリウレタンコーティングの最大のカテゴリーであり、これらには塗料、透明塗料、又はステインが含まれる。バインダ中の不飽和乾性油残基の空気酸化および重合によって、硬化したコーティングが形成される。

【0081】

「不飽和ポリエステルコーティング」の用語は、以下で使用される時、モノマー中に溶解し、必要に応じて開始剤と触媒を含有する不飽和ポリエステル樹脂をベースにする従来の液体コーティング、典型的には塗料、透明塗料又はゲルコート配合物を意味する。不飽和ポリエステル樹脂は、不飽和プレポリマーとして、1, 2 - プロピレングリコール又は1, 3 - ブチレングリコールなどのグリコールと、酸無水物の形態のマレイン酸（又は、マレイン酸と、飽和酸、例えば、フタル酸）などの不飽和酸との重縮合から得られる生成物を含有する。不飽和プレポリマーは、鎖中に不飽和を含有する直鎖ポリマーである。これは、例えば、スチレンなどの好適なモノマー中に溶解し、最終樹脂を生成する。フリーラジカル機構による直鎖ポリマーとモノマーとの共重合により皮膜が形成される。熱により、又は、より一般的には、別々に包装され使用前に添加されるベンゾイルパーオキサイドなどの過酸化物の添加によりフリーラジカルを発生させることができる。このようなコーティング組成物は、「ゲルコート」仕上剤と称されることが多い。硬化が室温で起こり得るように、過酸化物のフリーラジカルへの分解はある一定の金属イオン、通常はコバルトによって触媒される。塗布する前に、過酸化物とコバルト化合物の溶液を混合物に別々に添加し、十分攪拌する。フリーラジカル機構によって硬化する不飽和ポリエステル樹脂も、例えば、紫外線を使用する照射硬化に適している。熱が発生しないこの硬化形態は、木材又は板の皮膜に特に適している。例えば、電子線硬化などの他の放射線源も使用される。

【0082】

「水分散コーティング」の用語は、本明細書で使用される時、水相中に分散した皮膜形成材料の乳濁液、ラテックス、又は懸濁液などの、水を必須分散成分として構成される基材の装飾又は保護を目的としたコーティングを意味する。「水分散コーティング」は、多数の配合物を表す一般的な分類であり、前述の分類の要素並びに他の分類の要素を含む。水分散コーティングは、一般に、他の一般的なコーティング成分を含有する。水分散コーティングの例としては、ラテックス塗料などの顔料コーティング、ウッドシーラー、ステイン、および仕上剤などの非顔料コーティング、メーソンリーおよびセメント用のコーティング、並びに水をベースにするアスファルト乳剤が挙げられるが、これらに限定されない。水分散コーティングは、任意に、界面活性剤、保護コロイドおよび増粘剤、顔料および体質顔料、防腐剤、殺真菌剤、凍解安定剤、消泡剤、pH調整剤、融合助剤 (coalescing aids)、および他の成分を含有する。ラテックス塗料では、皮膜形成材は、アクリレート、アクリル、ビニル - アクリル、ビニル、又はこれらの混合物のラテックスポリマーである。このような水分散コーティング組成物は、C. R. Martens によって「Emulsion and Water - Soluble Paints and Coatings」(Reinhold Publishing Corporation, New York, NY, 1965) に記載されている。

【0083】

「乾燥コーティング」の用語は、本明細書で使用される時、コーティング組成物が乾燥、固化又は硬化した後に得られる最終的な装飾および / 又は保護皮膜を意味する。このような最終皮膜は、例えば、硬化、融合 (coalescing)、重合、相互侵入、放射線硬化、紫外線硬化、又は蒸発によって得ることができるが、これらに限定されない。最終皮膜は、また、ドライコーティングにおけるように乾燥した最終的な状態で塗布することもできる。

【0084】

10

20

30

40

50

本発明の組成物は、添加剤として使用されるとき、室温又は周囲温度で入れて完全に攪拌することにより、コーティングベース又は他の組成物に有効に導入される。振盪機を使用すること又は熱若しくは他の方法の提供することなどの、より入念な混合を使用することができる。このような方法は必要ではなく、最終組成物を実質的に改善しない。本発明の組成物は、コーティングの添加剤として使用されるとき、一般に湿潤コーティングまたは塗料中に本発明の組成物の乾燥重量で約 0.001 重量% ~ 約 5 重量% 添加される。好ましくは約 0.01 重量% ~ 約 1 重量%、より好ましくは 0.1 重量% ~ 約 0.5 重量% が使用される。

【0085】

本発明の組成物は、処理される基材に優れた撥水性、撥油性、汚れをはじく性質、耐汚染性、および清浄性の 1 つ以上を付与するのに有用である。これらの特性は、従来のパーフルオロカーボン表面処理剤と比較して低いフッ素濃度を使用して得られ、処理された表面の保護において改善された「フッ素効果」を付与する。また、本発明の組成物は、炭素原子の数が 6 以下である、より短いフルオロアルキル基の使用が可能であるが、従来の市販の表面処理製品は、フルオロアルキル基の炭素数が 8 未満である場合、典型的には撥油性と撥水性性能が不良である。

10

【0086】

次の実施例は、本発明を例証することだけを意図しており、添付の請求項による以外、決して本発明を制限するように解釈すべきではない。

【0087】

20

材料および試験方法

本明細書の実施例では次の材料および試験方法を使用した。化合物の番号は表 1 A のアルコールのリストを指す。

【0088】

化合物 6

$C_4F_9CH_2CF_2I$ (217 g) および d - (+) - リモネン (1 g) が投入されたオートクレープにエチレン (25 g) を導入し、反応器を 240 で 12 時間加熱した。真空蒸留で生成物を単離し、 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2I$ を得た。

【0089】

$C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2I$ 50 g に発煙硫酸 (70 mL) をゆっくりと添加し、混合物を 60 で 1.5 時間攪拌した。1.5 重量%の氷冷 Na_2SO_3 水溶液で反応を急冷し、95 で 0.5 時間加熱した。下層を分離し、10 重量%の酢酸ナトリウム水溶液で洗浄し、蒸留して、化合物 6 (2 mmHg (267 パスカル) で沸点 54 ~ 57) を得た。

30

【0090】

化合物 7

$C_4F_9(CH_2CF_2)_2I$ (181 g) および d - (+) - リモネン (1 g) が投入されたオートクレープにエチレン (18 g) を導入し、反応器を 240 で 12 時間加熱した。生成物を真空蒸留により単離し、 $C_4F_9(CH_2CF_2)_2CH_2CH_2I$ を得た。

【0091】

40

$C_4F_9(CH_2CF_2)_2CH_2CH_2I$ と N - メチルホルムアミド (8.9 mL) を 150 に 26 時間加熱した。反応を 100 に冷却した後、水を添加して、粗エステルを分離した。粗エステルにエチルアルコール (3 mL) と p - トルエンスルホン酸 (0.09 g) を添加し、反応を 70 で 15 分間攪拌した。ギ酸エチルおよびエチルアルコールを蒸留により除去して粗生成物を得た。粗生成物をエーテルに溶解し、亜硫酸ナトリウム水溶液、水、および食塩水で連続して洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させた。次いで生成物を蒸留し、化合物 7 (2 mmHg (267 パスカル) で沸点 90 ~ 94) を得た。

【0092】

化合物 11

$C_6F_{13}CH_2CF_2I$ (170 g) および d - (+) - リモネン (1 g) が投入された

50

オートクレーブにエチレン (1 5 g) を導入した後、反応器を 2 4 0 で 1 2 時間加熱した。生成物を真空蒸留により単離し、 $C_6F_{13}CH_2CF_2CH_2CH_2I$ を得た。

【 0 0 9 3 】

$C_6F_{13}CH_2CF_2CH_2CH_2I$ (1 1 2 g) に発煙硫酸 (1 2 9 m L) をゆっくりと添加した。混合物を 6 0 で 1 . 5 時間攪拌した。1 . 5 重量 % の氷冷 Na_2SO_3 水溶液で反応を急冷し、9 5 で 0 . 5 時間加熱した。下層を分離し、1 0 重量 % の酢酸ナトリウム水溶液で洗浄し、蒸留して、化合物 1 1 (融点 3 8) を得た。

【 0 0 9 4 】

化合物 1 2

$C_6F_{13}(CH_2CF_2)_2I$ (7 1 4 g) および d - (+) - リモネン (3 . 2 g) が投入されたオートクレーブにエチレン (5 6 g) を導入し、反応器を 2 4 0 で 1 2 時間加熱した。生成物を真空蒸留により単離し、 $C_6F_{13}(CH_2CF_2)_2CH_2CH_2I$ を得た。

10

【 0 0 9 5 】

$C_6F_{13}(CH_2CF_2)_2CH_2CH_2I$ (1 1 1 g) と N - メチルホルムアミド (8 1 m L) を 1 5 0 に 2 6 時間加熱した。反応を 1 0 0 に冷却した後、水を添加して、粗エステルを分離した。粗エステルにエチルアルコール (2 1 m L) と p - トルエンスルホン酸 (0 . 7 g) を添加し、反応を 7 0 で 1 5 分間攪拌した。ギ酸エチルおよびエチルアルコールを蒸留により除去して、結果として得られた粗アルコールをエーテルに溶解し、亜硫酸ナトリウム水溶液、水、および食塩水で順番に洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させた。生成物を真空下で蒸留し、化合物 1 2 (融点 4 2) を得た。

20

【 0 0 9 6 】

試験方法 1 - 撥水性

処理された基材の撥水性を A A T C C 標準試験方法第 1 9 3 - 2 0 0 4 および T E F L O N Global Specifications and Quality Control Tests information packet に概要が記載されている DuPont Technical Laboratory Method に従って測定した。試験は、水性液体による濡れに対する処理された基材の耐性を決定する。様々な表面張力の水 - アルコール混合物の液滴を基材につけて、表面の濡れの程度を視覚的に決定する。撥水性評価が高いほど、水をベースにする物質による染みに対する完成した基材の耐性は良好である。撥水性試験液の組成を表 3 に示す。

30

【 0 0 9 7 】

【表 6】

表 3
撥水性試験液

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

10

20

【0098】

試験手順：試験液 1 を 3 滴、処理された基材につける。10 秒後、真空吸引を使用して液滴を除去する。液体の浸透又は部分的吸収が観察されない（基材に濡れて色の濃くなった斑点が現れない）場合、試験液 2 で試験を繰り返す。液体の浸透が観察される（基材に濡れて色の濃くなった斑点が現れる）まで、試験液 3 および順次それより大きい試験液番号で試験を繰り返す。試験結果は、基材に浸透しない最も大きい試験液番号である。スコアが高いほど撥水性が大きいことを示す。

30

【0099】

試験方法 2 - 撥油性

次のように実施した AATCC 標準試験方法第 118 の変更により、処理されたサンプルの撥油性を試験した。前述のポリマーの水性分散体で処理された基材を 23、相対湿度 20% と、65、相対湿度 10% で最低 2 時間調整する。次いで、下記の表 4 に示す一連の有機液体をサンプルに 1 滴ずつつける。最も小さい番号の試験液（撥油性評価番号 1）で始めて、3 つの場所にそれぞれ 1 滴（直径約 5 mm 又は体積 0.05 mL）、少なくとも 5 mm 離してつける。液滴を 30 秒間観察する。この時間の終わりに、3 滴のうち 2 滴がまだ球状の形状であり、液滴の周囲にウィッキングが起こっていない場合、次の最も大きい番号の液体を 3 滴、隣接する部位につけ、同様に 30 秒間観察する。試験液の 1 つで 3 滴のうち 2 滴が球状～半球状を維持できないという結果になるまで、又は濡れ若しくはウィッキングが起こるまで、この手順を繰り返す。

40

【0100】

撥油性評価は、3 滴のうち 2 滴が球状～半球状を維持し、30 秒間ウィッキングが起こらない最も大きい番号の試験液である。一般に、5 以上の評価を有する処理されたサンプルは、良～優と考えられ、1 以上の評価を有するサンプルは、ある一定の用途に使用できる。

【0101】

【表 7】

表 4
撥油性試験液

撥油性 評価番号	試験溶液
1	NUJOL 精製鉱油
2	65/35 NUJOL/n-ヘキサデカン(v/v)、21℃
3	n-ヘキサデカン
4	n-テトラデカン
5	n-ドデカン
6	n-デカン
7	n-オクタン
8	n-ヘプタン

注記:NUJOL は、38℃で 360/390 の Saybolt 粘度と、15℃で 0.880/0.900 の比重を有する鉱油に対する、Plough, Inc.の商標である

10

20

【0102】

試験方法 3 A - 汚れ促進ドラム試験 (Accelerated Soiling Drum Test)

ドラムミル(ローラー上の)を使用し、カーペットサンプルに合成汚れを回転付着させた。合成汚れは、AATCC Test Method 123-2000, Section 8に記載のように調製した。汚れでコーティングされたビーズは次のように調製した。合成汚れ 3 g と清浄なナイロン樹脂ビーズ [SURLYN アイオノマー樹脂ビーズ、直径 1/8 ~ 3/16 インチ (0.32 ~ 0.48 cm)] 1 リットルを清浄な空のキャニスタに入れた。SURLYN は、本件特許出願人, Wilmington, DE から入手可能なエチレン/メタクリル酸共重合体である。キャニスタの蓋を閉じ、ダクトテープで密封し、キャニスタをローラー上で 5 分間回転させた。汚れでコーティングされたビーズをキャニスタから取り出した。

30

【0103】

ドラムに挿入するカーペットサンプルは、次のように調製した。これらの試験では、全カーペットサンプルサイズは 8 x 25 インチ (20.3 x 63.5 cm) であった。全てのサンプルのカーペットのパイルを同じ方向になるように置いた。各カーペットサンプルの短辺を機械方向に(タフト列に関して)切断した。強力接着テープをカーペット片の裏側につけ、それらを一緒に保持した。カーペットサンプルを、タフトがドラムの中心を向くようにして清浄な空のドラムミルに入れた。カーペットを剛性のワイヤでドラムミル内の所定の位置に保持した。汚れでコーティングされた樹脂ビーズ 250 cc とボールベアリング(直径 5/6 インチ、0.79 cm) 250 cc をドラムミルに入れた。ドラムミルの蓋を閉じ、ダクトテープで密封した。ドラムをローラー上で 2 - 1/2 分間、毎分 105 回転 (rpm) で回転させた。ローラーを停止させ、ドラムミルの方向を逆にした。ドラムをローラー上で更に 2 - 1/2 分間、105 rpm で回転させた。カーペットサンプルを取り出し、余分な汚れを除去するため均一に真空吸引した。汚れでコーティングされた樹脂ビーズを廃棄した。

40

【0104】

元の汚れていないカーペットと比較して、汚れたカーペットの E 色差を試験品および

50

対照品について測定した。各カーペットの色測定を、汚れ促進試験の後のカーペットで行った。各対照サンプルおよび試験サンプルについて、カーペットの色を測定し、サンプルを汚し、汚れたカーペットの色を測定した。Eは、汚れたサンプルと汚れていないサンプルの色の差であり、正の数として表される。Minolta Chroma Meter CR-410を使用して、各品で色差を測定した。カーペットサンプルの5つの異なる領域で色を読み取り、平均Eを記録した。各試験品の対照カーペットは、試験品と同じ色および構造であった。Eが小さいほど汚れが少なく、汚れをはじく性質が優れていることを示す。

【0105】

試験方法3B - 床通行汚れ試験方法 (Floor Traffic Soiling Test Method) 10

カーペットを学校又はオフィスの通行量の多い廊下に設置し、管理された試験領域で歩行者がそのカーペットの上を歩いた。廊下は出口から隔てられ、汚れ試験領域の前に、かなりのウォークオフマット (walk-off mats) とカーペットの敷かれた領域があった。「歩行通行」の単位は、どちらかの方向での人の通過であり、自動通行量計数装置で記録された。試験方法3AにおけるようにEの測定を行った。

【0106】

試験方法4 - ウィッキング試験

ウィッキング試験では、DI水5滴を木綿サンプルの異なる生地領域につけた。木綿に完全に吸収されるのにかかった時間 (単位、秒) を記録した。180秒の時点で、水滴が吸収されていなかった場合、試験を不合格と評価した。ウィッキングは親水性を示すものであり、本明細書では試験結果をウィッキング又は親水性染み除去性として記載する。

【0107】

試験方法5 - 染み除去性評価

染み除去性試験は、AATCC Test Method 130 - 1995に準拠して行った。鉱油又はコーン油を5滴、1枚の吸収紙上の処理された木綿サンプルの中心につけた。1枚のグラシン紙 (秤量紙) を汚れに被せ、5ポンドの重りを紙の上に載せた。60秒後、重りとグラシン紙を取り除いた。油污れの周囲に4つの赤い点がついた。木綿生地を、次の設定、即ち、高水位 (Large load)、温水 (Warm) (100 °F) / 冷水 (Cold)、すすぎ1回 (One rinse)、念入り (Ultra Clean) (設定12)、および通常 (速 / 遅) (Normal (fast / slow)) で、Kenmore洗濯機に入れた。次いで、AATCC WOB洗剤100gおよびパラスト布を含む生地4ポンドを洗濯機に加えた。洗濯後、サンプルを高設定のKenmore乾燥機に45分間入れた。染み除去性の複製 (Stain Release Replica) に基いてサンプルを評価した。

【0108】

【表8】

表5

染み除去性の程度

程度5	標準染み5と同等の染み
程度4	標準染み4と同等の染み
程度3	標準染み3と同等の染み
程度2	標準染み2と同等の染み
程度1	標準染み1と同等の染み

【0109】

程度 5 は染み除去が最も優れていることを示し、程度 1 は染み除去が最も劣っていることを示す。

【0110】

試験方法 6 - 洗濯耐久性

テキスタイル試験の国際規格の洗濯手順に従って、布帛サンプルを洗濯した。布帛サンプルを水平ドラム、フロントロードタイプ（タイプ A、W A S C A T O R F o m 7 1 M P - L a b）の自動洗濯機にバラスト布と一緒に投入し、全乾燥投入量を 4 ポンドとした。市販の洗剤を加え（A A T C C 1 9 9 3 標準基準洗剤 W O B）、温水（105 ° F、41）を高水量で、15 分の通常の洗濯サイクルを行った後、13 分のすすぎを 2 回行い、その後、2 分脱水するように洗濯機をプログラムした。サンプルとバラスト布を指定された回数、洗濯した（5 H W は 5 回洗濯、20 H W は 20 回洗濯など）。洗濯後、サンプルを高設定の K e n m o r e 乾燥機に 45 分間入れた。次いで、試験方法 4 および 5 を使用して、サンプルの染み除去性を再度試験した。親水性染み除去性（ウィッキング）の試験は、100 % A v o n d a l e C o t t o n で、同じ添加量（浴濃度 30 g / L）に基いて行った。

10

【0111】

試験方法 7 - L e n e t a 油清浄性試験

本明細書に記載する試験方法は、参照により明確に本明細書に組み込まれる A S T M 3 4 5 0 - 0 0 - - S t a n d a r t d T e s t M e t h o d f o r W a s h a b i l i t y P r o p e r t i e s o f I n t e r i o r A r c h i t e c t u r a l C o a t i n g s の変更である。B Y K - G a r d n e r 自動ドロダウン装置（B Y K - G a r d n e r , S i l v e r S p r i n g M D）および 5 ミル（0.127 mm）の B i r d アプリケートドロダウンブレード（B Y K - G a r d n e r , S i l v e r S p r i n g M D）を使用して L e n e t a B l a c k M Y L A R カード（T h e L e n e t a C o m p a n y , M a h w a h N J）にコーティング組成物の被膜を塗布することによって、ドロダウンを準備した。得られるコーティングにピンホール又は塗りが残りが生じることを防止するのに十分緩速になるようにドロダウン速度を設定した。各塗料と添加剤の組み合わせに対して幾つかのドロダウンを準備した。清浄性を試験するため、コーティングされたカードを 7 日間乾燥させた。

20

【0112】

V A S E L I N E N U R S E R Y J E L L Y (M a r i e t t a C o r p o r a t i o n , C o r t l a n d N Y) および L e n e t a C a r b o n B l a c k D i s p e r s i o n i n M i n e r a l O i l (S T - 1) (T h e L e n e t a C o m p a n y , M a h w a h N J) を使用して、汚染媒体を調製した。石油ゼリーを清浄なガラス容器に入れて 30 分間、70 に設定されたオープン内で融解させた。次いで、石油ゼリーをその重量の 5 % の L e n e t a C a r b o n B l a c k と混合した。例えば、石油ゼリー 95 g を L e n e t a C a r b o n B l a c k 5 g と混合して汚染媒体 100 g を製造した。混合物された汚染媒体を 4 の冷蔵庫で数時間冷却した。

30

【0113】

J O Y U L T R A C O N C E N T R A T E D C O U N T R Y L E M O N 食器洗い用液体洗剤（T h e P r o c t e r & G a m b l e C o m p a n y , C i n c i n n a t i O H）を使用して清浄媒体を調製した。食器洗い用液体洗剤を脱イオン水と、水各 99 g に対して食器洗い用液体洗剤 1 g の割合で混合した。

40

【0114】

各ドロダウンを同じ方法で汚染した。M Y L A R L e n e t a カードの内側から 3 インチ × 1 インチ（7.6 cm × 2.5 cm）のストリップを切り取ることによって、M Y L A R L e n e t a カードから汚染用テンプレートを準備した。汚染されるコーティングされたドロダウンカードの上にテンプレートを配置した。ドロダウンカードが全く見えないように、スパチュラを使用して汚染媒体をドロダウンカードとテンプレート

50

の上に広げた。余分な汚染物質をスパチュラで取り除いた。汚染されたカードを60分間硬化させ、乾燥させた。

【0115】

清浄の準備の際、MYLARの切れ端を使用して、カードの汚染部分、洗浄された部分と洗浄されていない部分の両方から余分な乾燥した汚染物質を軽く擦り落とした。同様に、c折りされた清浄なペーパータオルを使用して、カード全体、洗浄された部分と洗浄されていない部分の両方から未硬化の汚染物質を取り除いた。次いで、カードをBYK-Gardner Abrasion試験機(BYK-Gardner, Silver Spring, MD)又は他の方法に確実に取り付けた。1枚のチーズクロス(VWR International, San Diego, CA)を磨耗試験機のクリーニングブロックに取り付けた。接触面が8層の厚さになるようにチーズクロスを折り畳んで取り付けた。前述のように調製された清浄溶液10mLをチーズクロスの接触面に塗布した。ドロダウンドカードの汚染セクション上で磨耗試験機を5サイクル(10回清拭)運転した、従って、それは汚染され、清浄化されたと称される。余分な清浄溶液を脱イオン水で数秒間すすぎ落とした後、2時間、又は目視検査で完全に乾燥するまで乾燥させた。汚染された各ドロダウンドカードの1セクションをこのようにして清浄にした。

10

【0116】

ドロダウンドカードの汚染されて洗浄された塗装部分を、カードの汚染されていない塗装部分とカードの汚染され洗浄されていない塗装部分の両方と比較して評価することによって清浄性を決定する。Hunter Lab ULTRASCAN Pro colorimeter(Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston, VA)を使用してドロダウンドカードの指定された各塗装部分：汚染され洗浄された塗装部分、汚染されなかった塗装部分、および汚染され洗浄されなかった塗装部分について3つの異なる測定を行った。測定値を平均して、後述するようにそのカードの清浄性評価の判定に使用されるセクションの平均値を得た。 L^* 関数を読み取るように彩色計を設定し、孔は3/4インチ(1.9cm)以下であった。

20

【0117】

清浄性スコアを0~10の範囲で計算したが、0は清浄不可能、10は完全に清浄可能である。1~9の値を番号順に0、10から、および互いに等距離で直線傾斜上にあるように定めた。上記説明は次の式に適合する： $[(\text{汚染されて洗浄された塗装部分の平均 } L^* \text{ 値}) - (\text{汚染され洗浄されていない塗装部分の平均 } L^* \text{ 値})] / [(\text{汚染されていない塗装部分の平均 } L^* \text{ 値}) - (\text{汚染され洗浄されていない塗装部分の平均 } L^* \text{ 値})] \times 10 = \text{清浄性評価}$ 。

30

【実施例】

【0118】

実施例 1

N_2 ブランケット下で、フラスコにDESMODUR N100(22.5g、0.075mol NCO、メチルイソブチルケトン、MIBK中63%)、メトキシポリオキシエチレングリコール(11.21g、0.015mol、MPEG 750、 M_w 750)および化合物6(10g、0.0305mol)を仕込んだ。混合物を65に加熱した後、MIBK中5%のTYZORチタンイソプロポキシド(1.22g、E. I. du Pont de Nemours, Wilmington DE)を添加した。95で3時間後、MIBK(13.86mL)および水(4.44mL)を85で添加した。温度を75に低下させ、一晚攪拌した。反応に更に水(81.80mL)を添加し、0.5時間攪拌した。MIBKを減圧下で除去し、フルオロポリマー(固形分31.38%)を得た。生成物のウィッキングおよび親水性染み除去性を後述のように試験し、結果を表6に記載した。

40

【0119】

実施例 2

DESMODUR N100(MIBK中63%、16.91g、0.056mol

50

NCO)、MPEG 750 (8.59 g、0.011 mol) および化合物 11 (10 g、0.023 mol) の混合物を実施例 1 に記載のように処理し、フルオロポリマー (固形分 34.5%) を得た。生成物のウィッキングおよび親水性染み除去性を後述のように試験し、結果を表 6 に記載した。

【0120】

実施例 3

DESMODUR N100 (MIBK 中 63%、18.74 g、0.062 mol NCO)、MPEG 750 (9.375 g、0.0125 mol) および化合物 7 (10 g、0.0255 mol) の混合物を実施例 1 に記載のように処理し、フルオロポリマー (固形分 27.22%) を得た。生成物のウィッキングおよび親水性染み除去性を後述のように試験し、結果を表 6 に記載した。

10

【0121】

実施例 4

DESMODUR N100 (MIBK 中 63%、14.92 g、0.05 mol NCO)、MPEG 750 (7.47 g、0.01 mol) および化合物 12 (10 g、0.0203 mol) の混合物を実施例 1 に記載のように処理し、フルオロポリマー (固形分 31.53%) を得た。生成物のウィッキングおよび親水性染み除去性を後述のように試験し、結果を表 6 に記載した。

【0122】

比較例 A

20

式 $F(CF_2)_bCH_2CH_2OH$ (式中、 b は 6 ~ 14 の範囲であり、主に 6、8 および 10 である) のパーフルオロアルキルエチルアルコール混合物を使用したこと以外、実施例 1 の手順を使用した。典型的な混合物は、以下： $b = 6$ 、27% ~ 37%； $b = 8$ 、28% ~ 32%； $b = 10$ 、14% ~ 20%； $b = 12$ 、8% ~ 13%； $b = 14$ 、3% ~ 6% を含み、市販の染み除去剤 (固形分 33%) に匹敵する。生成物のウィッキングおよび親水性染み除去性を後述のように試験し、結果を表 6 に記載した。また、生成物の撥水性、撥油性および防汚性を後述のように試験し、結果を表 9 に記載した。

【0123】

実施例の試験 - 親水性染み除去性

実施例 1 ~ 4 および比較例 A のフルオロポリマーの親水性染み除去性 (HSR) を、浴濃度 30 g ポリマー分散体 / L の同じフルオロポリマー添加量に基いて、100% Avondale Cotton (Avondale Mills, Warrenville, SC 製の白色綿織布) で試験した。

30

【0124】

【表 9】

表 6
木綿の親水性染み除去性

試験条件	実施例番号				
	1	2	3	4	比較例 A
浴中の F%	0.23	0.31	0.22	0.3	0.3
ウィッキング、(秒)					
初期	17	>180	8	>180	>180
5HW	2	5	1	>180	23
染み除去性-初期					
鉱油	3+	5	4	5	4
コーン油	3	5	5	5	4
染み除去性-5HW					
鉱油	3	4	4	4	4
コーン油	3	4	5	5	4

10

20

【0125】

これらのフルオロポリマーは、全般的に、より長い過フッ素化アルキル基を有するフルオロポリマーを含む比較例 A に匹敵する優れた染み除去性を有する。また、実施例 1 および 3 は、同族体混合物を使用しウィッキング時間が 180 秒より長い比較サンプル A と比較して、良好な親水性も付与した。

【0126】

実施例 5 A および 5 B

窒素入口を有する還流冷却器、マグネチックスターラー、および温度プローブを備えた 3 つ口丸底フラスコに、化合物 6 (19.00 g、57.91 mmol、硫酸ナトリウムで予め乾燥させた) および DESMODUR N100 (MIBK 中 63%、22.07 g、73.55 mmol NCO) を添加した。混合物を 65 に加熱した後、ジブチル錫ジラウレート (MIBK 中 0.4 重量%の溶液 2.0 g) を 1 滴ずつ添加すると、発熱した。反応を 84 で 2 時間維持した後、MIBK (27 g) と水 (0.21 g) を 1 滴ずつ添加し、イソシアネート試験ストリップ (Aliphatic Isocyanate Surface SWYPE, Colormetric Technologies, Inc., Des Plaines IL) を使用してイソシアネートが検出されなくなるまで 84 で加熱し続けた。高温の生成物 (20.0 g) を高温の界面活性剤溶液 (70、脱イオン水 19.5 g と Witco C6094 界面活性剤 1.63 g) に添加した。5 分間デジタル超音波ホモジナイザーを使用して溶液を均質化し、真空蒸留で MIBK を除去してフルオロポリマーの水性分散体 (5 A) (固形分 15.5%、5.9% F) を得た。後述のように生成物の撥水性、撥油性、および防汚性を試験し、結果を表 7 および 13 に記載した。

30

40

【0127】

高温の生成物 (20.0 g) を高温の界面活性剤溶液 (70、脱イオン水 17 g、MERPOL SE 界面活性剤 (E. I. du Pont de Nemours, Wilmington, DE 製) 0.32 g、および ARQUAD 16-50 界面活性剤 (Akzo Nobel, Chicago, IL) 1.46 g) に添加したこと以外、実施例 5 A で記載した方法を使用して別のサンプルを調製した。5 分間デジタル超音波ホモジナイザーを使用して溶液を均質化し、真空蒸留で MIBK を除去してフルオロポリマーの水性分散体 (5 B) (固形分 15.5%、5.7% F) を得た。後述のように生成物

50

の撥水性、撥油性、および防汚性を試験し、結果を表 8 に記載した。

【0128】

実施例 6 A および 6 B

窒素入口を有する還流冷却器、マグネチックスターラー、および温度プローブを備えた 3 つ口丸底フラスコに、化合物 7 (18 . 25 g、46 . 54 mmol、硫酸ナトリウムで予め乾燥させた) および DESMODUR N100 (MIBK 中 63 %、17 . 73 g、59 . 11 mmol NCO) を添加した。混合物を 65 に加熱した。ジブチル錫ジラウレート (MIBK 中 0 . 4 重量 % の溶液 2 . 0 g) を 1 滴ずつ添加すると、発熱した。反応を 84 で 2 時間維持した後、MIBK (22 g) と水 (0 . 17 g) を 1 滴ずつ添加し、その後、イソシアネート試験ストリップを使用してイソシアネートが検出されなくなるまで 84 で加熱した。高温の生成物 (20 . 0 g) を高温の界面活性剤溶液 (70 、脱イオン水 19 . 5 g および Witco C6094 を 1 . 63 g) に添加した。5 分間デジタル超音波ホモジナイザーを使用して溶液を均質化し、真空蒸留で MIBK を除去してフルオロポリマーの水性分散体 (6 A) (固形分 15 . 5 %、6 . 4 % F) を得た。後述のように生成物の撥水性、撥油性、および防汚性を試験し、結果を表 7 および 13 に記載した。

10

【0129】

高温の生成物 (20 . 0 g) を高温の界面活性剤溶液 (70 、脱イオン水 17 g、MERPOL SE0 . 32 g および ARQUAD 16 - 50 を 1 . 46 g) に添加したこと以外、実施例 6 A で記載した方法を使用して別のサンプルを調製した。5 分間デジタル超音波ホモジナイザーを使用して溶液を均質化し、真空蒸留で MIBK を除去してフルオロポリマーの水性分散体 (6 B) (固形分 15 . 5 %、6 . 2 % F) を得た。後述のように生成物の撥水性、撥油性、および防汚性を試験し、結果を表 8 に記載した。

20

【0130】

実施例 7 A および 7 B

窒素入口を有する還流冷却器、マグネチックスターラー、および温度プローブを備えた 3 つ口丸底フラスコに、化合物 11 (18 . 52 g、43 . 26 mmol、硫酸ナトリウムで予め乾燥させた)、MIBK (5 g)、および DESMODUR N100 (MIBK 中 63 %、16 . 48 g、54 . 94 mmol NCO) を添加した。混合物を 45 に加熱した。この溶液に、ジブチル錫ジラウレート (MIBK 中 0 . 4 重量 % の溶液 1 . 6 g) を 1 滴ずつ添加した。反応を 84 で 1 時間維持した。MIBK (29 g) と水 (0 . 21 g) を 1 滴ずつ反応に添加した後、イソシアネート試験ストリップを使用してイソシアネートが検出されなくなるまで 84 で加熱した。高温の生成物 (20 . 0 g) を高温の界面活性剤溶液 (70 、脱イオン水 19 . 5 g および Witco C6094 を 1 . 58 g) に添加した。5 分間デジタル超音波ホモジナイザーを使用して溶液を均質化し、真空蒸留で MIBK を除去してフルオロポリマーの水性分散体 (7 A) (固形分 15 . 5 %、8 . 4 % F) を得た。後述のように生成物の撥水性、撥油性、および防汚性を試験し、結果を表 7 および 13 に記載した。

30

【0131】

高温の生成物 (20 . 0 g) を高温の界面活性剤溶液 (70 、脱イオン水 17 g、MERPOL SE0 . 32 g、および ARQUAD 16 - 50 を 1 . 49 g) に添加したこと以外、実施例 7 A で記載した方法を使用して別のサンプルを調製した。5 分間デジタル超音波ホモジナイザーを使用して溶液を均質化し、真空蒸留で MIBK を除去してフルオロポリマーの水性分散体 (7 B) (固形分 13 . 2 %、7 . 5 % F) を得た。後述のように生成物の撥水性、撥油性、および防汚性を試験し、結果を表 8 に記載した。

40

【0132】

実施例 8 A および 8 B

窒素入口を有する還流冷却器、マグネチックスターラー、および温度プローブを備えた 3 つ口丸底フラスコに、化合物 12 (20 . 93 g、42 . 53 mmol、硫酸ナトリウムで予め乾燥させた)、MIBK (5 g) および DESMODUR N100 (MIBK

50

中 63%、16.20 g、54.01 mmol NCO) を添加した。混合物を 45 に加熱した。この溶液に、ジブチル錫ジラウレート (MIBK 中 0.4 重量%の溶液 1.6 g) を 1 滴ずつ添加した。反応を 84 で 2 時間維持した。MIBK (29 g) と水 (0.21 g) を 1 滴ずつ反応に添加した後、イソシアネート試験ストリップを使用してイソシアネートが検出されなくなるまで 84 で加熱した。高温の生成物 (20.0 g) を高温の界面活性剤溶液 (70、脱イオン水 19.5 g および W i t c o C 6094 を 1.58 g) に添加した。5 分間デジタル超音波ホモジナイザーを使用して溶液を均質化し、真空蒸留で MIBK を除去してフルオロポリマーの水性分散体 (8A) (固形分 15.5%、7.6% F) を得た。後述のように生成物の撥水性、撥油性、および防汚性を試験し、結果を表 7 および 13 に記載した。

10

【0133】

高温の生成物 (24.4 g) を高温の界面活性剤溶液 (70、脱イオン水 17 g、MERPOL SE0.32 g、および ARQUAD 16-50 を 1.44 g) に添加したこと以外、実施例 8A で記載した方法を使用して別のサンプルを調製した。5 分間デジタル超音波ホモジナイザーを使用して溶液を均質化し、真空蒸留で MIBK を除去してフルオロポリマーの水性分散体 (8B) (固形分 15.5%、6.7% F) を得た。後述のように生成物の撥水性、撥油性、および防汚性を試験し、結果を表 8 に記載した。

【0134】

実施例 9A および 9B

窒素入口を有する還流冷却器、マグネチックスターラー、および温度プローブを備えた 3 つ口丸底フラスコに、化合物 6 (10.15 g、31 mmol、硫酸ナトリウムで予め乾燥させた)、および DESMODUR W (MIBK 中 63%、8.89 g、42.4 mmol NCO) を添加した。混合物を 55 に加熱した後、ジブチル錫ジラウレート (MIBK 中 0.4 重量%の溶液 1.08 g) を 1 滴ずつ添加すると、発熱した。反応を 84 で 2 時間維持した後、MIBK (15.6 g) と水 (0.10 g) を 1 滴ずつ添加し、84 で一晩加熱し続けた。更に水 (0.10 g) を添加し、イソシアネート試験ストリップ (Aliphatic Isocyanate Surface SWYPE, Colormetric Technologies, Inc, Des Plaines, IL) を使用してイソシアネートが検出されなくなるまで反応を攪拌した。高温の生成物 (5 g) を高温の界面活性剤溶液 (70、脱イオン水 5 g、W i t c o C 6094 界面活性剤 0.41 g) に添加した。5 分間デジタル超音波ホモジナイザーを使用して溶液を均質化し、真空蒸留で MIBK を除去してフルオロポリマーの水性分散体 9A (固形分 12%、4.93% F) を得た。後述のように生成物の撥水性、撥油性、および防汚性を試験し、結果を表 9 に記載した。

20

30

【0135】

高温の生成物 (5 g) を高温の界面活性剤溶液 (70、脱イオン水 5 g、MERPOL SE 界面活性剤 (E. I. DuPont de Nemours, Wilmington, DE 製) 0.08 g、および ARQUAD 16-50 界面活性剤 (Akzo Nobel, Chicago) 0.37 g) に添加したこと以外、実施例 9A で記載した方法を使用して別のサンプルを調製した。5 分間デジタル超音波ホモジナイザーを使用して溶液を均質化し、真空蒸留で MIBK を除去してフルオロポリマーの水性分散体 9B (固形分 12%、4.5% F) を得た。後述のように生成物の撥水性、撥油性、および防汚性を試験し、結果を表 10 に記載した。

40

【0136】

実施例 10A および 10B

窒素入口を有する還流冷却器、マグネチックスターラー、および温度プローブを備えた 3 つ口丸底フラスコに、化合物 6 (10.22 g、31.2 mmol、硫酸ナトリウムで予め乾燥させた)、および DESMODUR XP-2410 (MIBK 中 63%、11.87 g、42.7 mmol NCO) を添加した。混合物を 55 に加熱した後、ジブチル錫ジラウレート (MIBK 中 0.4 重量%の溶液 1.08 g) を 1 滴ずつ添加すると

50

、発熱した。反応を 84 で 2 時間維持した後、MIBK (15.7 g) と水 (0.10 g) を 1 滴ずつ添加し、84 で一晩加熱し続けた。更に水 (0.10 g) を添加し、イソシアネート試験ストリップを使用してイソシアネートが検出されなくなるまで反応を攪拌した。高温の生成物 (5 g) を高温の界面活性剤溶液 (70 、脱イオン水 5 g、Witco C6094 界面活性剤 0.41 g) に添加した。5 分間デジタル超音波ホモジナイザーを使用して溶液を均質化し、真空蒸留で MIBK を除去してフルオロポリマーの水性分散体 11A (固形分 12%、4.36% F) を得た。後述のように生成物の撥水性、撥油性、および防汚性を試験し、結果を表 9 に記載した。

【0137】

高温の生成物 (5 g) を高温の界面活性剤溶液 (70 、脱イオン水 5 g、MERPOL SE 界面活性剤 0.08 g、および ARQUAD 16-50 界面活性剤 0.37 g) に添加したこと以外、実施例 10A で記載した方法を使用して別のサンプルを調製した。5 分間デジタル超音波ホモジナイザーを使用して溶液を均質化し、真空蒸留で MIBK を除去してフルオロポリマーの水性分散体 10B (固形分 12%、4.28% F) を得た。後述のように生成物の撥水性、撥油性、および防汚性を試験し、結果を表 10 に記載した。

10

【0138】

実施例 11A および 11B

窒素入口を有する還流冷却器、オーバーヘッドスターラー、および温度プローブを備えた 4 つ口丸底フラスコに、共に硫酸ナトリウムで予め乾燥させた化合物 11 (170.19 g、0.3975 mol) および化合物 12 (27.70 g、0.05628 mol) ; MIBK (150 g) および DESMODUR N100 (MIBK 中 63%、175.40 g、0.5763 mol NCO) を添加した。混合物を 60 に加熱した。この溶液に、ジブチル錫ジラウレート (MIBK 中 0.4 重量%の溶液 17 g) を 1 滴ずつ添加すると、発熱した。反応を 84 で 2 時間維持した。MIBK (100 g) と水 (2.24 g) を 1 滴ずつ反応に添加した後、イソシアネート試験ストリップを使用してイソシアネートが検出されなくなるまで 84 で加熱した。高温の生成物 (290.0 g) を高温の界面活性剤溶液 (70 、脱イオン水 290 g および Witco C6094 を 22.87 g) に添加した。5 分間デジタル超音波ホモジナイザーを使用して溶液を均質化し、真空蒸留で MIBK を除去してフルオロポリマーの水性分散体 11A (固形分 24.0%、10.1% F) を得た。後述のようにカーペットで生成物の床通行汚れを試験し、結果を表 11 および 12 に記載した。

20

30

【0139】

高温の生成物 (265.0 g) を高温の界面活性剤溶液 (70 、脱イオン水 230 g、MERPOL SE 4.24 g、および ARQUAD 16-50 を 19.08 g) に添加したこと以外、実施例 11A で記載した方法を使用して別のサンプルを調製した。5 分間デジタル超音波ホモジナイザーを使用して溶液を均質化し、真空蒸留で MIBK を除去してフルオロポリマーの水性分散体 11B (固形分 12.7%、5.1% F) を得た。後述のようにカーペットで生成物の床通行汚れを試験し、結果を表 11 および 12 に記載した。

40

【0140】

比較例 B

式 $F(CF_2)_bCH_2CH_2OH$ (式中、b は 6 ~ 14 の範囲であり、主に 6、8 および 10 である) のパーフルオロアルキルエチルアルコール混合物を使用したこと以外、実施例 5A の手順を使用した。典型的な混合物は、以下: b = 6、27% ~ 37%; b = 8、28% ~ 32%; b = 10、14% ~ 20%; b = 12、8% ~ 13%; b = 14、3% ~ 6% を含み、市販のカーペット用製品に匹敵する。後述のように生成物の撥水性、撥油性、防汚性、および床通行汚れを試験し、結果を表 7、10、11 および 12 に記載した。

【0141】

50

比較例 C

フルオロケミカルとして、式 $F(CF_2)_bCH_2CH_2OH$ (式中、 b は 6 ~ 14 の範囲であり、主に 6、8 および 10 であった) のパーフルオロアルキルエチルアルコール混合物を使用したこと以外、実施例 5 B の手順を使用した。典型的な混合物は、以下： $b = 6$ 、27% ~ 37%； $b = 8$ 、28% ~ 32%； $b = 10$ 、14% ~ 20%； $b = 12$ 、8% ~ 13%； $b = 14$ 、3% ~ 6% を含み、市販のカーペット用製品に匹敵する。後述のように生成物の撥水性、撥油性、防汚性、および床通行汚れを試験し、結果を表 8、11 および 12 に記載した。

【0142】

実施例の試験 - 撥水撥油性および防汚性 (Soiling resistance)

実施例 5 ~ 10 A および 10 B の試験に使用したカーペットは、ベージュ色に染色され、1.2% SR-500 (固形分 100% ベース) の耐汚染処理剤で処理されたナイロン 6,6 表面繊維を有する住宅用ループカーペット構造 (30 オンス / 平方ヤード) からなつた。カーペットは Invista, Inc., Wilmington, DE から入手した。SR-500 は、本件特許出願人, Wilmington, DE から入手可能である。

【0143】

実施例 9 および 10 A および 10 B の試験に使用した商業用カーペットは、黄色に染色されたナイロン 6,6 表面繊維を有する商業用ループカーペット構造 (28 オンス / 平方ヤード) からなつた。カーペットは Invista, Inc., Wilmington, DE から入手した。

【0144】

カーペットに、25% のウェットピックアップで水を予めスプレー塗布した。次いで、分散されたフルオロポリマーを 25% のウェットピックアップでスプレー塗布してカーペットを処理した。25% のウェットピックアップを使用してカーペットに供給される所望のフッ素含有量を得るのに必要な程度まで分散体を水で処理した。ウェットピックアップは、カーペット表面繊維の乾燥重量を基準にした、カーペットに塗布される本発明のポリマーの分散体又は溶液の重量である。次いで、カーペット繊維表面温度が 250 °F (121 °C) になるまで、処置されたカーペットを乾燥させた。組成物の塗布濃度を表 7 ~ 10 に記載する。カーペットの撥水性を試験方法 1 で、撥油性を試験方法 2 で試験した。カーペットの汚れ性能を試験方法 3 汚れ促進試験で評価し、汚れ性能の色測定で評価した。結果を表 7 ~ 10 に記載する。E 値が低いほど汚れが少ないことを示す。「E」単位の差 1 は、視覚評価と比較したとき顕著である。ppm として記載したフッ素含有量は、1 グラム当たりのマイクログラムと等しい。

【0145】

10

20

30

【表 10】

表 7

カーペットでの撥水撥油性および防汚性

実施例	F 含有量 ppm	撥水性	撥油性	ΔE
比較例 B	600	6	5	35.14
5A	600	4	4	36.02
6A	600	4	5	34.96
7A	600	5	5	31.56
8A	600	6	5	33.04

10

【0146】

【表 11】

表 8

カーペットでの撥水撥油性および防汚性

実施例	F 含有量 ppm	撥水性	撥油性	ΔE
比較例 C	200	6	5	23.74
5B	200	4	5	23.32
6B	200	5	5	22.78
7B	200	6	6	20.88
8B	200	6	6	20.18

20

30

【0147】

本発明の実施例 5 ~ 8 A は、類似のフッ素添加濃度の比較例 B および C と比較して、防汚性、撥油性、および撥水性が同等であるか、又は優れている。

【0148】

【表 1 2】

表 9

商業用カーペットでの撥水撥油性および防汚性

実施例	F 含有量 ppm	撥水性	撥油性	Δ E
未処理	0	0	0	34.80
比較例 A	400	5	5	27.26
9A	400	4	2	30.12
10A	400	4	3	29.94

10

【 0 1 4 9 】

【表 1 3】

表 10

住宅用カーペットでの撥水撥油性および防汚性

実施例	最終 ppm F	撥水性	撥油性	Δ E
未処理	0	0	0	22.16
比較例 B	600	6	6	19.00
9B	600	6	5	17.78
10B	600	4	4	21.36

20

【 0 1 5 0 】

30

表 9 に記載されている実施例 9 A および 1 0 A は、未処理の対照より防汚性が優れており、類似のフッ素添加濃度の、より長い過フッ素化アルキル基を有する比較例 A に匹敵した。どちらの場合も、未処理の対照より撥水撥油性が優れていた。

【 0 1 5 1 】

表 1 0 に記載されている実施例 9 B のフルオロポリマーは、未処理の対照、および類似のフッ素添加濃度の、より長い過フッ素化アルキル基を有する比較例 B より優れた防汚性を示した。表 1 0 に記載の実施例 1 0 B のフルオロポリマーは、未処理の対照より優れた防汚性を示したが、比較例 B より劣っていた。実施例 9 B と 1 0 B は共に、未処理の対照より優れた撥水撥油性を示し；9 B は、類似のフッ素添加濃度で、比較例 B に匹敵する撥水撥油性を示した。

40

【 0 1 5 2 】

実施例の試験 - 床通行汚れ

実施例 1 1 A および 1 1 B の試験に使用される住宅用カーペットは、淡黄色に染色され、1 . 2 % S R - 5 0 0 (固形分 1 0 0 % ベース) の耐汚染処理剤で処理されたナイロン 6 , 6 表面繊維を有する住宅用ループカーペット構造 (3 0 オンス / 平方ヤード) からなった。次いで、実施例 1 1 A および 1 1 B 並びに比較例 B および C の分散されたフルオロポリマーを 2 5 % のウェットピックアップでスプレー塗布してカーペットを処理した。2 5 % のウェットピックアップを使用してカーペットに供給される所望のフッ素含有量を得るのに必要な程度まで分散体を水で希釈した。次いで、カーペット繊維表面温度が 2 5 0 ° F (1 2 1) になるまで、処置されたカーペットを乾燥させた。組成物の塗布濃度を

50

表 11 に記載する。

【 0 1 5 3 】

実施例 11 A および 11 B の試験に使用した商業用カーペットは、黄色に染色されたナイロン 6, 6 表面繊維を有する商業用ループカーペット構造 (28 オンス / 平方ヤード) からなつた。カーペットは Invista, Inc., Wilmington, DE から入手した。次いで、実施例 11 A および 11 B 並びに比較例 B および C の分散されたフルオロポリマーを 25 % のウェットピックアップでスプレー塗布してカーペットを処理した。25 % のウェットピックアップを使用してカーペットに供給される所望のフッ素含有量を得るのに必要な程度まで分散体を水で希釈した。次いで、カーペット繊維表面温度が 250 ° F (121 ° C) になるまで、処置されたカーペットを乾燥させた。組成物の塗布濃度を表 12 に記載する。

10

【 0 1 5 4 】

処理されたカーペットを学校又はオフィスの通行量の多い廊下に設置し、試験方法 3 B に従ってこれらを測定した。淡黄色で SR500 処理された住居レベルのループカーペットを使用した結果を表 11 に記載し、商業用ループカーペットを使用した結果を表 12 に記載する。

【 0 1 5 5 】

【表 14】

表 11

床通行汚れ^a-住宅用カーペット

20

実施例	フッ素含有量、ppm	ΔE
比較例 B	700	19.96
11A	700	18.65
比較例 C	700	18.22
11B	700	17.24

^a 通行量 134,00

30

【 0 1 5 6 】

【表 15】

表 12

床通行汚れ^a-商業用カーペット

実施例	フッ素含有量、ppm	ΔE
比較例 B	700	19.43
11A	700	19.72
比較例 C	700	18.76
11B	700	17.98

^a 通行量 134,00

40

【 0 1 5 7 】

E 値が低いほど汚れが少ないことを示す。「ΔE」単位の差 1 は、視覚評価と比較したとき顕著である。表 11 および 12 の結果から、本発明の実施例 11 A および 11 B の

50

フルオロポリマーは、類似のフッ素添加濃度の、より長い過フッ素化アルキル基を有する比較例 B および C と比較したとき、床通行試験における防汚性が等しいか又は優れていた。

【 0 1 5 8 】

実施例の試験 - 皮革基材での撥水撥油性

なめされた湿っている皮革 (Cow Full Grain) 約 30 g を切断し、ねじ付きの上蓋を有する金属キャニスタに入れた。各キャニスタに水 100 ~ 150 g を加えた。各キャニスタにフルオロポリマー (7 % F 溶液、1.2 g) を添加した。各キャニスタにスチールボール (20) を加えて蓋を閉じ、そのキャニスタを、水が充填され 45 に予備加熱された laundry - O - meter に入れた。laundry - O - meter を 30 分運転した。次いで、各キャニスタに 10 重量 % の蟻酸溶液 3 g を添加し、その後、laundry - O - meter で更に 20 分のサイクルを経た。皮革を取り出し、脱イオンした温水ですすぎ、12 時間空気乾燥させた。この後、窒素パージしたオープン内で 60 で更に乾燥させた。次いで、前述の方法を使用して、皮革を撥水撥油性のための処理をした。

【 0 1 5 9 】

【 表 1 6 】

表 13
皮革試験結果

実施例番号	撥油性	撥水性
未処理	0	3 -
5A	0	4
6A	4	7
7A	4	8
8A	3	7

【 0 1 6 0 】

実施例 1 2

N₂ ブランケット下で、フラスコに DESMODUR N - 100 (MIBK 中 63 %、8.79 g、0.03 mol NCO)、メトキシポリオキシエチレングリコール (MP EG 350、4.4 g、0.0125 mol) および化合物 6 (4.1 g、0.0125 mol) を仕込んだ。反応混合物を 55 に加熱した後、MIBK 中 0.4 重量 % のジブチル錫ジラウレート溶液 (0.35 g) を添加した。90 で 16 時間後、水 (0.225 g) を 60 で添加し、反応を 3 時間攪拌した。MIBK (4 mL) および水 (31.5 mL) 添加し、反応を 1 時間攪拌した。MIBK を減圧下で蒸発させた後、ラテックス塗料にフルオロポリマーを添加し、後述のように清浄性を試験し、結果を表 14 に記載した。

【 0 1 6 1 】

実施例 1 3

化合物 11 (5.35 g、0.0125 mol) を実施例 12 に記載されているのと類似の条件で処理し、フルオロポリマーを得た。生成物をラテックス塗料に添加し、後述のように清浄性を試験し、結果を表 14 に記載した。

【 0 1 6 2 】

実施例 1 4

化合物 12 (6.15 g、0.0125 mol) を実施例 12 に記載されているのと類

似の条件で処理し、フルオロポリマーを得た。生成物をラテックス塗料に添加し、後述のように清浄性を試験し、結果を表 14 に記載した。

【 0 1 6 3 】

実施例の試験 - L e n e t a 油清浄性

実施例 12 ~ 14 のフルオロポリマーを、85 度で 3 % の光沢度を有するつやなしアクリルラテックス塗料に添加剤として混合し、前述のように試験方法 7 - L e n e t a 油清浄性試験を使用して試験した。実施例 12 ~ 14 のそれぞれに、湿潤塗料の重量を基準にして 675 p p m (マイクログラム / グラム) F の同等のフッ素含有量を達成する量で添加した。試験結果を表 12 に記載する。

【 0 1 6 4 】

10

【表 17】

表 14

実施例	清浄性評価
対照 ^a	3.8
12	6.2
13	5.3
14	4.8

20

^a ラテックス塗料にフルオロポリマーが添加されていない

【 0 1 6 5 】

表 14 のデータから、本発明の実施例 12 ~ 14 は、添加剤としてフルオロポリマーを有していない対照と比較して清浄性が改善されていたことが分かる。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2007/020529
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G18/28 C08G18/12 D06M15/576		
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) C08G D06M		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 95/11877 A (ATOCHEM ELF SA [FR]; DURUAL PIERRE [FR]; LAMBERT PATRICK [FR]; LANTZ A) 4 May 1995 (1995-05-04) page 1, line 1 - line 6; claim 1	1-11
Y	US 5 411 766 A (KIRCHNER JACK R [US]) 2 May 1995 (1995-05-02) cited in the application column 3, line 40 - line 60; claims 1,7,9; example 1	1-11
Y	WO 97/14842 A (MINNESOTA MINING & MFG [US]) 24 April 1997 (1997-04-24) page 6, line 3 - line 29; claims 1,2	1-11
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 7 March 2008		Date of mailing of the international search report 17/03/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 81 851 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Scheuer, Sylvie

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2007/020529

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DATABASE WPI Week 198714 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1987-097897 XP002471910 & JP 62 045786 A (NIPPON FUKER KK) 27 February 1987 (1987-02-27) abstract	1-11
A	DATABASE WPI Week 197845 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1978-80807A XP002471911 & JP 53 112855 A (ASAHI GLASS CO LTD) 2 October 1978 (1978-10-02) abstract	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2007/020529

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9511877	A	04-05-1995	NONE	
US 5411766	A	02-05-1995	NONE	
WO 9714842	A	24-04-1997	AU 704260 B2	15-04-1999
			AU 6962896 A	07-05-1997
			EP 0862668 A1	09-09-1998
			JP 11511814 T	12-10-1999
			US 5672651 A	30-09-1997
JP 62045786	A	27-02-1987	NONE	
JP 53112855	A	02-10-1978	JP 1246940 C	16-01-1985
			JP 59023302 B	01-06-1984

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ペン シェン

アメリカ合衆国 1 9 8 0 2 デラウェア州 ウィルミントン パーク コート 8 5 0 4

(72)発明者 スティーブン ジェームズ ゲッティ

アメリカ合衆国 1 9 8 0 2 デラウェア州 ウィルミントン リトル ロック ドライブ 4 6 0 6

(72)発明者 ティモシー エドワード ホブキンス

アメリカ合衆国 1 9 8 0 3 デラウェア州 ウィルミントン ウェスト ペンブレイ ドライブ 2 1 5

(72)発明者 イン ワン

アメリカ合衆国 1 9 3 8 2 ペンシルベニア州 ウェスト チェスター ウッドデッド ノル 1 3 4 7

F ターム(参考) 4J002 CK011 CK031 CK041 FD146 FD206 FD316 GH02 GK02 HA06

4J034 AA04 BA06 BA07 BA08 CA02 CA04 CA13 CA15 CA16 CA32

CB01 CB03 CB04 CB07 CB08 CC03 CD12 CE01 DA01 DA03

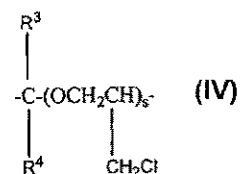
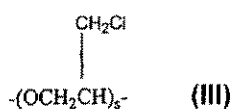
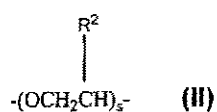
DA07 DB01 DB04 DB07 DC50 DD07 DF01 DG03 HA01 HA07

HA08 HA11 HA13 HC03 HC12 HC17 HC22 HC46 HC52 HC61

HC71 QA03 QC05 RA07

4L033 AB01 AC03 AC04 CA53

【要約の続き】



(n は 2 ~ 4 の整数であり、

s は 1 ~ 5 0 の整数であり、

R²、R³およびR⁴は、それぞれ独立して水素、又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基である)

からなる群から選択される 2 価の基であり、

R_fは炭素数 1 ~ 6 の直鎖又は分岐鎖パーフルオロアルキル基である }

から選択される少なくとも１つのフッ素化合物を反応させること、および

(i) (c) 水、連結剤、又はこれらの混合物と反応させること、

によって調製される少なくとも１つの尿素結合を有するポリマー、並びに、表面効果が得られるように基材を処理する方法を開示する。