

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第5694768号
(P5694768)

(45) 発行日 平成27年4月1日(2015.4.1)

(24) 登録日 平成27年2月13日(2015.2.13)

(51) Int.Cl.

C09K 3/18 (2006.01)

F I

C09K 3/18 I O2

請求項の数 5 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2010-525025 (P2010-525025)	(73) 特許権者	505005049
(86) (22) 出願日	平成20年9月12日 (2008.9.12)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65) 公表番号	特表2011-511847 (P2011-511847A)		ズ カンパニー
(43) 公表日	平成23年4月14日 (2011.4.14)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/076164		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開番号	W02009/036268		フィス ボックス 33427, スリーエ
(87) 国際公開日	平成21年3月19日 (2009.3.19)		ム センター
審査請求日	平成23年9月12日 (2011.9.12)	(74) 代理人	100099759
(31) 優先権主張番号	60/972, 388		弁理士 青木 篤
(32) 優先日	平成19年9月14日 (2007.9.14)	(74) 代理人	100077517
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 石田 敬
前置審査		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100093665
			弁理士 蛭谷 厚志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基材の撥水性を増加させる組成物及び方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(1) 物品の表面の一部に、(A) 1つ以上のフルオロケミカルエステル、及び(B) 1つ以上のポリカルボジイミドのブレンドの水性エマルジョンを含む処理組成物を適用することと、(2) 前記処理組成物を乾燥させることと、を含み、前記(A)フルオロケミカルエステルが、式： $R^f-O-C(O)-R^1$ により表わされ、式中、 R^f は、(1) $F(CF_2)_x(CH_2)_m$ (式中、 x は4~20であり、 m は0~6である)；及び(2) $F(CF_2)_xSO_2N(R^2)R^3$ (式中、 x は4~20の正の整数であり、 R^2 は1~4個の炭素原子を有するアルキル基であり、 R^3 は1~12個の炭素原子を有するアルキレン基である)からなる群から選択され、 R^1 は12~76個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素である、物品の表面に撥水性を付与する方法。

10

【請求項 2】

物品の表面に適用することでその表面に撥水性を付与する組成物であって、(A) 1つ以上のフルオロケミカルエステルと、(B) 1つ以上のポリカルボジイミドとのブレンドの水性エマルジョンを含み、前記(A)フルオロケミカルエステルが、式： $R^f-O-C(O)-R^1$ により表わされ、式中、 R^f は、(1) $F(CF_2)_x(CH_2)_m$ (式中、 x は4~20であり、 m は0~6である)；及び(2) $F(CF_2)_xSO_2N(R^2)R^3$ (式中、 x は4~20の正の整数であり、 R^2 は1~4個の炭素原子を有するアルキル基であり、 R^3 は1~12個の炭素原子を有するアルキレン基である)からなる群から選択され、 R^1 は12~76個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素である

20

、組成物。

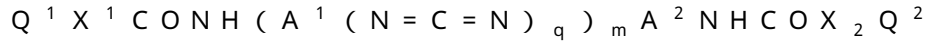
【請求項 3】

前記 (B) ポリカルボジイミドが、

少なくとも 1 つのイソシアネート基を有し、かつ 1 つ以上のエチレン性不飽和モノマーから誘導される少なくとも 2 つの繰り返し単位を含む、少なくとも 1 つのオリゴマーを、カルボジイミド化反応に供することで誘導されるものである、請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

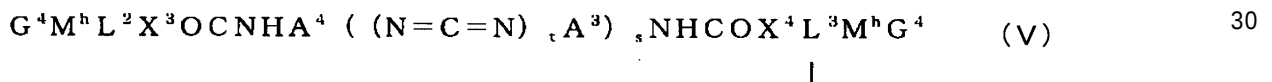
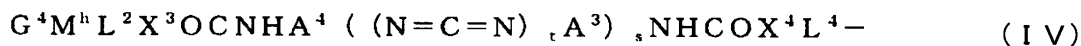
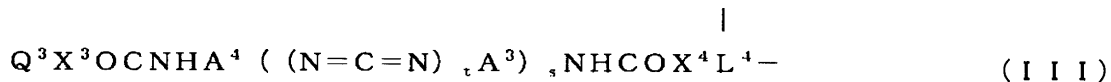
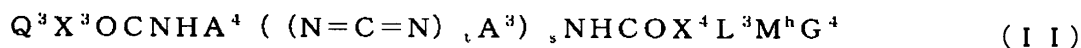
前記 1 つ以上のポリカルボジイミドが、式：



により表すことができ、

式中、 X^1 及び X^2 はそれぞれ独立して O、S、又は NH を表し、 A^1 及び A^2 はそれぞれ独立して、そこからイソシアネート基を除去することによる得られる有機ジ - 又はトリイソシアネート化合物の残基を表し、 q は 1 又は 2 であり、 m は 1 ~ 20 の値を有し、 Q^1 及び Q^2 は、同じであっても異なってもよいが、1 種以上の鎖内又は非鎖内ヘテロ原子を含有してもよい炭化水素基、1 種以上の鎖内又は非鎖内ヘテロ原子を含有してもよい部分的に又は完全にフッ素化された炭化水素基、及び次式のいずれか：

【化 1】



に相当する官能基から選択され、式中、 G^3 及び G^4 はそれぞれ独立して末端基を表し、 M^h は、1 種以上のエチレン性不飽和モノマーから誘導される、2 つ以上の繰り返し単位を表し、 L^2 は、有機二価連結基を表し、 Q^3 は、1 つ以上の鎖内若しくは非鎖内ヘテロ原子を含有してもよい炭化水素基、又は 1 つ以上の鎖内若しくは非鎖内ヘテロ原子を含有してもよい部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素基を表し、 A^3 及び A^4 はそれぞれ独立して、そこからイソシアネート基を除去することにより得られる有機ジ - 又はトリイソシアネート化合物の残基を表し、 X^3 及び X^4 はそれぞれ独立して、O、S、又は NH を表し、 s は 1 ~ 20 の値を有し、 t は 1 又は 2 であり、 L^3 は有機三価連結基を表し、 L^4 は、1 つ以上の鎖内若しくは非鎖内ヘテロ原子を任意に含有してもよい炭化水素基、又は 1 つ以上の鎖内若しくは非鎖内ヘテロ原子を含有してもよい部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素基を表し、ここで、 Q^1 及び Q^2 のうち少なくとも 1 つは、式 (I)、(IV) 又は (V) の基に相当する、請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記組成物 100 重量部あたり、0.5 ~ 2.5 固形分重量部の前記ブレンドを含み、かつ (A) の (B) に対する重量比が、25 : 75 ~ 75 : 25 である、請求項 2 に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】**【0001】**

(関連出願の相互参照)

本出願は、米国特許仮出願第60/972388号(2007年9月14日出願)の利益を主張する。

【0002】

(発明の分野)

本発明は、基材の撥水性を増加させるために基材に適用するのに好適な組成物及び方法に関する。それは、特に布地基材及び衣類に好適である。

【背景技術】

10

【0003】

衣類、書物かばん等のような多くの物品は、完成物品を製作する前に布地に適用される撥水性コーティングで処理される。このようなコーティングは、典型的には、高温及び他の工業技術を包含するプロセスを用いて適用される。洗浄及び/又は使用後、元々の撥水特性は、典型的には低下する。

【0004】

撥水特性を改善するか又は回復させるために、消費者が適用することを意図する、すなわち、単純に製品を衣類に噴霧した後、家庭用衣類乾燥機で乾燥させること等を用いる、いくつかの既知の市販製品が存在する。市販製品の例としては、上着用のレビベックス(REVIVEX)(登録商標)撥水剤及びグランジャー・G-ライン(GRANGER G-LINE)(登録商標)防水剤が挙げられる。

20

【0005】

しかしながら、消費者が物品により容易に適用できて、所望の撥水性能を付与できる改善された処理組成物、及びこのような組成物を適用して有効な撥水性を達成するためのより容易な方法に対する継続した要求が存在する。

【発明の概要】**【課題を解決するための手段】****【0006】**

本発明は、基材の撥水性能を増加させるための、布地又は衣類のような基材を処理する組成物及び方法を提供する。本発明はまた、このような組成物及び方法で処理した布地又は衣類のような物品を提供する。

30

【0007】

要約すると、本発明の処理組成物は、(A)1つ以上のフルオロケミカルエステルと、(B)1つ以上のポリジカルボジイミドとのブレンドのエマルジョンである。

【0008】

要約すると、本発明の方法は、(1)処理されるべき物品の表面の一部に、以下に記載するような処理組成物を適用することと、(2)処理組成物を乾燥させることと、を含む。

【0009】

本発明の組成物を用いて、例えば個人用物品(personal article)、衣類等に用いられるような布地、合成布地、天然布地、及びブレンドを含む種々の物品の、撥水性を増加させることができる。本発明の組成物は、フルオロケミカル物質で処理されている布地基材にも、処理されていない布地基材にも適用することができる。本発明の組成物は、適用が容易であり、消費者が使用するのに非常に適している。それを用いて、既に撥水剤で処理され、洗浄、経年変化、及び使用により性能が劣化している衣類のような物品の撥水性能を復活させることができ、また予め撥水性物質で処理されていない未処理物品にも適用することができる。

40

【発明を実施するための形態】**【0010】**

本発明は、処理組成物、このような組成物の適用方法、及びこのような方法により製造

50

される物品を提供する。

【 0 0 1 1 】

上記要約のように、本発明の処理組成物は、(A) 1つ以上のフルオロケミカルエステルと、(B) 1つ以上のポリジカルボジイミドのブレンドの水性エマルジョンである。

【 0 0 1 2 】

(A) 及び (B) 成分は、典型的には、約 27 : 75 ~ 約 75 : 25 の重量比で用いられ、約 60 重量部の (A) : 約 40 重量部の (B) の重量比が典型的には好ましい。

【 0 0 1 3 】

処理組成物は水性であり、好ましくは、総処理組成物 100 重量部あたり約 0.5 ~ 約 2.5 重量部の固形分（すなわち、(A) 及び (B) 中の活性物質）を含む。

10

【 0 0 1 4 】

成分 (A) - フルオロケミカルエステル

本発明の処理組成物は、1つ以上のフルオロケミカルエステルを含む。典型的な実施形態では、フルオロケミカルエステルは、式：

$R^f - O - C(O) - R^1$ 又は $R^f - C(O) - R^1$ であり、

式中、 R^f は、(1) $F(CF_2)_x(CH_2)_m$ (式中、 x は約 4 ~ 約 20 であり、 m は約 0 ~ 約 6 である)；及び (2) $F(CF_2)_xSO_2N(R^2)R^3$ (式中、 x は約 4 ~ 約 20 の正の整数であり、 R^2 は約 1 ~ 約 4 個の炭素原子を有するアルキルラジカルであり、 R^3 は約 1 ~ 約 12 個の炭素原子を有するアルキレンラジカルである) から成る群から選択され、 R^1 は約 12 ~ 約 76 個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素である。なお、本明細書において使用したとき、「ラジカル」は遊離基ともいい、「基」と表記することもできる。

20

【 0 0 1 5 】

別の R^f 構造のフルオロアルキル部分はフッ素化され、好ましくは、鎖内で少なくとも 3 つの全フッ素化連結炭素原子の、飽和、一価、非芳香族、脂肪族ラジカルである。ラジカルの鎖は、直鎖、分枝鎖、又は十分に大きな場合環状であり、所望により、炭素原子にのみ結合した二価酸素原子、六価硫黄原子、又は三価窒素原子によって中断される。全フッ素化脂肪族ラジカルが好ましいが、但し 2 つの炭素原子毎に 1 つ以下の原子のいずれかがラジカルで存在するならば、水素又は塩素原子は、所望により、ラジカルで置換基として存在する。必要に応じて、本発明の処理組成物は、実質的にペルフルオロオクタン酸及びペルフルオロオクタンスルホン酸のような化合物を含まなくてもよい。

30

【 0 0 1 6 】

R^1 は、約 12 ~ 約 76 個の炭素、好ましくは約 24 ~ 約 50 個の炭素を含む炭素鎖長を有する脂肪族炭化水素である。 R^1OH に対応するアルコールは、ベーカー・ペトロライト社 (Baker Petrolite Corporation) から、商品名ユニリン (UNILIN) として市販されている。ユニリン (UNILIN) (商標) アルコールは、完全飽和長鎖直鎖アルコールである。ユニリン (UNILIN) (商標) 350、425、550、及び 700 の平均鎖長は、それぞれ約 24、32、40、及び 48 である。 R^1COOH に対応する酸は、ベーカー・ペトロライト社 (Baker Petrolite Corporation) から、商品名ユニシド (UNICID) として市販されている。ユニシド (UNICID) (商標) 350、425、550、及び 700 の平均鎖長の範囲は、それぞれ 24 ~ 29、29 ~ 37、37 ~ 45、及び 40 ~ 48 である。1 つの好ましい実施形態では、フルオロケミカルエステルは、式：

40

$R^f - O - C(O) - R^1$ であり、

式中、 R^f は、 $C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2O-$ を含み、 R^2 は 24 ~ 28 個の炭素原子を含有するアルキルである。

【 0 0 1 7 】

上記化合物を調製することができる種々の方法が存在し、本発明のプロセスは特定の調製方法に限定されない。例えば、上記化合物は、適切な脂肪族アルコールを適切なフッ化炭素酸と反応させて酸エステルを形成することにより、又は適切な脂肪酸を適切なフッ化炭素アルコールと反応させることにより、便利に製造できる。これらの群の他の化合物は

50

、同様のプロセスに従って当業者が容易に製造することができる。

【 0 0 1 8 】

このようなフルオロケミカルエステルは、米国特許第 6 , 0 6 3 , 4 7 4 号 (レイフォード (Raiford) ら) に開示されており、そこではフルオロケミカルエステルがポリマーメルト添加物として用いられていた、すなわち、撥水性を付与するためにポリマー材料に組み込まれていた。本発明では、エステルは、局所的に適用される処理組成物の 1 つの成分である。

【 0 0 1 9 】

成分 (B) - ポリカルボジイミド

本発明の処理組成物は、1 つ以上のポリカルボジイミドを含む。典型的な実施形態では、ポリジカルボジイミドは、少なくとも 1 つのイソシアネート基を有し、1 種以上のエチレン性不飽和モノマーから誘導される少なくとも 2 つの繰り返し単位を含む、少なくとも 1 種のオリゴマーのカルボジイミド化反応から誘導される。

【 0 0 2 0 】

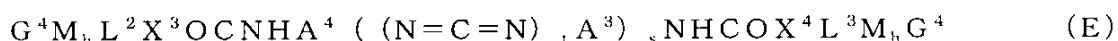
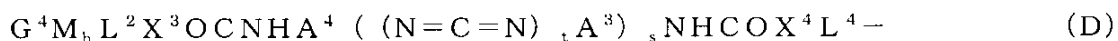
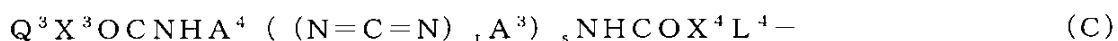
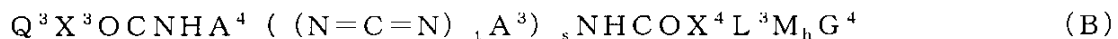
典型的な実施形態では、ポリジカルボジイミドは、式：

$Q^1 X^1 CONH(A^1(N=C=N)_q)_m A^2 NHCOX^2 Q^2$ により表され、

式中、 X^1 及び X^2 はそれぞれ独立して O、S、又は NH を表し、 A^1 及び A^2 はそれぞれ独立して、そこからイソシアネート基を除去することによる得られる有機ジ - 又はトリイソシアネート化合物の残基を表し、 q は 1 又は 2 であり、 m は 1 ~ 20 の値を有し、 Q^1 及び Q^2 は、独立して 1 種以上のカテナリー若しくは非カテナリーヘテロ原子を含有することができる炭化水素基、1 種以上のカテナリー若しくは非カテナリーヘテロ原子を含有することができる部分的に又は完全にフッ素化された炭化水素基、及び任意の次式：

【 0 0 2 1 】

【 化 1 】



【 0 0 2 2 】

に相当する官能基から選択され、式中、 G^3 及び G^4 はそれぞれ独立して、末端基を表し、 M_h は、1 種以上のエチレン系不飽和モノマーから誘導される、2 つ以上の繰り返し単位を表し、 L^2 は、有機二価連結基を表し、 Q^3 は、1 つ以上のカテナリー若しくは非カテナリーヘテロ原子を含有することができる炭化水素基、又は 1 つ以上のカテナリー若しくは非カテナリーヘテロ原子を含有することができる部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素基を表し、 A^3 及び A^4 はそれぞれ独立して、そこからイソシアネート基を除去することにより得られる有機ジ - 又はトリイソシアネート化合物の残基を表し、 X^3 及び X^4 はそれぞれ独立して、O、S、又は NH を表し、 s は 1 ~ 20 の値を有し、 t は 1 又は 2 であり、 L^3 は有機三価連結基を表し、 L^4 は、1 つ以上のカテナリー若しく

は非カテナリーヘテロ原子を任意に含有することができる炭化水素基、又は1つ以上のカテナリー若しくは非カテナリーヘテロ原子を含有することができる部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素基を表し、ここで、 Q^1 及び Q^2 のうち少なくとも1つは、式(A)、(B)、(D)又は(E)の基に相当する。

【0023】

特定の実施形態によれば、本発明のカルボジイミド化合物又はカルボジイミド化合物の混合物は、3段階反応にて調製可能であるが、そこにおいては一般に、個々の段階後に反応生成物を分離する必要がない、すなわち、3段階の反応を単一反応容器内で実施してもよい。第1段階では、少なくとも2つの繰り返し単位を有する官能化オリゴマーが調製され、第2段階で、それらを反応させて少なくとも1つのイソシアネート基を有するオリゴマーを形成する。第3段階では、前記オリゴマーを更に反応させて、カルボジイミドを形成する。用語「官能化オリゴマー」とは、イソシアネートと反応することができる官能基を含有する、調製されたオリゴマーを意味する。

【0024】

第1段階では、少なくとも2つの繰り返し単位を有する官能化オリゴマーは、1種以上のエチレン性不飽和モノマー、典型的には非フッ素化エチレン性不飽和モノマーのフリーラジカルオリゴマー化により調製することができる。エチレン性不飽和モノマーの例としては、一般式：

$R^h C(R) = CR^2$ により表されるものが挙げられ、

式中、 R^h はH、Cl、又は1つ以上のカテナリー（すなわち、鎖内で、炭素にのみ結合している）又は非カテナリーヘテロ原子を含有することができる炭化水素基を表し、各Rは同じであっても異なってもよく、H、1～4個の炭素原子を有する低級アルキル、Cl、又はBrを表す。用語「炭化水素基」は、本明細書で使用する時、水素及び炭素、並びに任意に1つ以上の置換基を含有する、任意の実質的にフッ素を含まない、どの有機部分をも意味する。また、用語「カテナリー」は、上記したように原子が連鎖内に存在することを意味し、「鎖内」と表示することもある。

【0025】

好適なエチレン性不飽和モノマーが知られており、一般に市販されている。このような化合物の例としては、例えば、アリルアセレート及びアリルヘプタノエートのようなアリルエステル；セチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、エチルビニルエーテルのようなアルキルビニルエーテル又はアルキルアリルエーテル；不飽和酸、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、 α -クロロアクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸及びこれらの無水物、並びにビニル、アリル、メチル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、ヘプチル、2-エチル-ヘキシル、シクロヘキシル、ラウリル、ステアリル、イソボルニル、オクタデシル、ヘキサデシル、又はアルコキシエチルアクリレート及びメタクリレートのようなエステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、2-クロロアクリロニトリル、2-シアノエチルアクリレート、アルキルシアノアクリレートのような α - β 不飽和二トリル；アリルアルコール、アリルグルコレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、 n -ジイソプロピルアクリルアミド、ジアセトアクリルアミド、 N,N -ジエチルアミノエチルメタクリレート、 N - t -ブチルアミノエチルメタクリレートのような α , β 不飽和カルボン酸誘導体；スチレン、及びビニルトルエン、 α -メチルスチレン、 α -シアノメチルスチレンのようなその誘導体；エチレン、プロピレン、イソブテン、3-クロロ-1-イソブテン、イソブレン、並びにビニル及び塩化ビニリデンのようなアリル又はビニルハロゲン化物のようなハロゲンを含む低級オレフィン炭化水素のような、フリーラジカル重合できるエチレン性化合物の一般分類が挙げられる。その他の有用なモノマーとしては、2-ヒドロキシ-エチル（メタ）アクリレートとオクタデシルイソシアネートのような単官能性イソシアネートとの反応生成物のような、ウレタン基を含有するモノマーが挙げられる。特に好適なモノマーとしては、オクタデシル（メタ）アクリレート、ヘキサデシル（メタ）アクリレート、メチルメタクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート及びイ

ソボルニル(メタ)アクリレート、エチルヘキシルメタクリレート、上述のようなウレタン含有(メタ)アクリレート、並びにこれらの混合物から成る群から選択されるものが挙げられる。

【0026】

フリーラジカルオリゴマー化は、それぞれ単官能化又は二官能化オリゴマーを調製するために、典型的には、単官能性又は二官能性の、ヒドロキシ-又はアミノ官能化連鎖移動剤の存在下にて実施される。単官能性連鎖移動剤の例としては、2-メルカプトエタノール、3-メルカプト-2-ブタノール、3-メルカプト-2-プロパノール、3-メルカプト-1-プロパノール及び2-メルカプト-エチルアミンから選択されるようなものが挙げられる。特に好適な単官能性連鎖移動剤は、2-メルカプトエタノールである。二官能性連鎖移動剤の例としては、2つのヒドロキシ基若しくは2つのアミノ基又は1つのヒドロキシ基及び1つのアミノ基を有するものが挙げられる。二官能性連鎖移動剤の特に好適な例は、3-メルカプト-1,2-プロパンジオールである。

10

【0027】

官能化オリゴマーは一般的に、当該部分をオリゴマー性にするために、十分な数の繰り返し単位を含まなければならない。オリゴマーは、1種以上のエチレン性不飽和モノマーから誘導される、2~40個、特に2~20個の繰り返し単位を含むことが好ましい。特定の実施形態によれば、オリゴマーは、3~15個の繰り返し単位を有する。別の実施形態によれば、オリゴマーは、4~15個の繰り返し単位を有する。

【0028】

官能化オリゴマーを調製するために、フリーラジカル反応開始剤を使用して、オリゴマー化を開始させてもよい。フリーラジカル反応開始剤としては、当該技術分野において既知であるものが挙げられ、特に2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)及び2,2'-アゾビス(2-シアノペンタン)等のようなアゾ化合物、クメン、t-ブチル、及びt-アミルヒドロペルオキシドのようなヒドロペルオキシド、t-ブチルペルベンゾエート及びジ-t-ブチルペルオキシフタレートのようなペルオキシエステル、ベンゾイルペルオキシド及びラウロイルペルオキシドのようなジアシルペルオキシドが挙げられる。

20

【0029】

オリゴマー化反応は、有機フリーラジカル反応に適した任意の溶媒中で行うことができる。特に好適な溶媒は、第2及び第3段階にて、カルボジイミドを形成するためのイソシアネート反応に干渉しない溶媒である。反応物質は、任意の好適な濃度で溶媒中に存在することができ、例えば反応混合物の全重量に基づいて約5パーセントから約90重量パーセントである。好適な溶剤の例としては、脂肪族及び脂環式炭化水素(例えば、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン)、エーテル(例えば、ジエチルエーテル、グリム、ジグリム、ジイソプロピルエーテル)、エステル(例えば、エチルアセテート、ブチルアセテート)、ケトン(例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン)並びにこれらの混合物が挙げられる。

30

【0030】

オリゴマー化反応は、フリーラジカルオリゴマー化反応を行うのに好適な任意の温度で実施することができる。使用する特定の温度及び溶媒は、試薬の溶解性、特定の開始剤を使用するために必要な温度、所望の分子量等を考慮して、当業者が容易に選択することができる。全ての反応開始剤及び全ての溶媒に好適な特定の温度を列挙することは現実的ではないが、一般に好適な温度は約30~約150である。

40

【0031】

第2段階において、少なくとも1つのイソシアネート基を有するオリゴマーが、官能化オリゴマーと過剰なポリイソシアネート(即ち、ジ-又はトリイソシアネート)との縮合反応によって調製される。一般に、第2反応段階はまた、1種以上の更なるイソシアネート反応性化合物の存在下にて行なわれる。このような更なるイソシアネート反応性化合物は、典型的には、1つ又は2つのイソシアネート反応性基を含有する化合物であって、単

50

官能性又は二官能性アルコール、チオール及びアミンが挙げられる。更なるイソシアネート反応性化合物は、一般にフッ素化されないが、部分的に又は完全にフッ素化されていてもよい。単一化合物又は異なった化合物の混合物を使用してもよい。例としては、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、*n*-アミルアルコール、*t*-アミルアルコール、2-エチルヘキサノール、グリシドール、(イソ)ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、ゲルベ(Guerbet)アルコール($C_{14} \sim C_{24}$ アルキル鎖を有する2-アルキルアルカノール、ヘンケル(Henkel)から入手可能)のような分枝鎖長鎖アルカノール、ポリエチレングリコールのメチル又はエチルエーテル、エチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドとポリシロキサン基を含有するアルコールとのランダム又はブロックコポリマーのヒドロキシ基末端メチル又はエチルエーテルのような、ポリ(オキシアルキレン)基を含むアルコールのようなアルカノールが挙げられる。更なる例としては、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,10-デカンジオール、4,4'-イソプロピリデンジフェノール(ビスフェノールA)のようなジオール; ポリカプロラクトンジオール、脂肪酸2量体ジオール及びポリ(オキシ)アルキレンジオール(2~4個の炭素原子を有するオキシアルキレン基を有する)のようなポリエステルジオール、例えば、 $-OCH_2CH_2-$ 、 $-O(CH_2)_4-$ 、 $-OCH_2CH_2CH_2-$ 、 $-OCH(CH_3)CH_2-$ 、及び $-OCH(CH_3)CH(CH_3)-$ (好ましくは、前記ポリ(オキシアルキレン)中のオキシアルキレン単位は、ポリプロピレングリコール中のものと同じである、又は混合物として存在する)、グリセロールモノステアレート及びポリシロキサン基を含有するジオールのようなエステルジオールが挙げられる。更なる好適なイソシアネート反応性化合物としては、アミノ末端ポリエチレンオキシド、若しくはプロピレンオキシド、又はこれらのコポリマー、ポリエチレンオキシド若しくはポリプロピレンオキシドのアミノ末端メチル若しくはエチルエーテル、又はこれらのコポリマー、及びアミノ基末端ポリシロキサンのような、アミノ基含有化合物が挙げられる。使用してもよいフッ素化イソシアネート反応性化合物としては、例えば、1つ又は2つのイソシアネート反応性基(例えば、ヒドロキシ基、アミノ基及びチオール基)を有する、部分的フッ素化又はペルフルオロ化ポリエーテルが挙げられる。また更に、使用可能なフッ素化イソシアネート反応性化合物は、1つ又は2つのイソシアネート反応性基(例えば、ヒドロキシ基、アミノ基及びチオール基)を有する、部分的に又は完全にフッ素化された脂肪族化合物である。後者の例としては、3個、4個又は14個以下の炭素原子を有する、ペルフルオロ化脂肪族モノ-アルコールが挙げられる。更に一層好適なイソシアネート反応性化合物としては、チオール基含有化合物、例えば、1,4-ブタンジチオール、1,6-ヘキサジチオールが挙げられる。

【0032】

特に好適な更なるイソシアネート反応性化合物としては、単官能性アルコール、例えば、(イソ)ステアリルアルコール及び C_{18} の2-アルキルアルカノール、エステルジオール、例えば、モノステアリン酸グリセロール、アミノ-又はヒドロキシ基含有ポリシロキサン並びにこれらの混合物が挙げられる。

【0033】

イソシアネート反応性化合物は、単独で又は組み合わせて使用してもよい。イソシアネート反応性化合物は、イソシアネート官能基の全量を基準にして、約50モル%以下で存在することができる。

【0034】

本発明に従って使用するポリイソシアネートとしては、脂肪族及び芳香族のジ-並びにトリイソシアネートが挙げられる。ジイソシアネートの例としては、

4,4'-メチレンジフェニレンジイソシアネート(MDI)、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、*o*、*m*、及び*p*-キシリレンジイソシアネート、4,4'-ジイソシアナトジフェニルエーテル、

3, 3' - ジクロロ - 4, 4' - ジイソシアナトジフェニルメタン、4, 4' - ジフェニルジイソシアネート、

4, 4' - ジイソシアナトジベンジル、3, 3' - ジメトキシ - 4, 4' - ジイソシアナトジフェニル、

3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジイソシアナトジフェニル、2, 2' - ジクロロ - 5, 5' - ジメトキシ - 4, 4' - ジイソシアナトジフェニル、1, 3 - ジイソシアナトベンゼン、1, 2 - ナフチレンジイソシアネート、4 - クロロ - 1, 2 - ナフチレンジイソシアネート、1, 3 - ナフチレンジイソシアネート、及び 1, 8 - ジニトロ - 2, 7 - ナフチレンジイソシアネート、3 - イソシアナトメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、

3 - イソシアナトメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキシルイソシアネートのような脂環式ジイソシアネート；1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、及び 1, 2 - エチレンジイソシアネートのような脂肪族ジイソシアネート、並びにイソホロンジイソシアネート（IPDI）及びジシクロヘキシルメタン - 4, 4' - ジイソシアネートのような環状ジイソシアネートが挙げられる。トリイソシアネートの例としては、1, 3, 6 - ヘキサメチレントリイソシアネートのような脂肪族トリイソシアネート、及びポリメチレンポリフェニルイソシアネート（PAPI、ボラネート（VORANATE）（商標））、デスモデュール（DESMODUR）（商標）R（トリ - （4 - イソシアナトフェニル） - メタン、バイエル（Bayer）から入手可能）及びデスモデュール（商標）L（バイエルから入手可能）のような芳香族トリイソシアネートが挙げられる。バイエル（Bayer）からデスモデュール（DESMODUR）（商標）N - 100として入手可能なもののようなビウレット含有トリイソシアネート並びにハルズ（Huls）AG（ドイツ）からIPDI - 1890として入手可能なもの、及びバイエル（Bayer）からデスモデュール（DESMODUR）N - 3300として入手可能なもののようなイソシアヌレート含有トリイソシアネートのような内部イソシアネート誘導部分を含むイソシアネートもまた有用である。特に好適なポリイソシアネートとしては、MDI及び2, 4 - トルエンジイソシアネートのような芳香族ポリイソシアネート、並びにヘキサメチレンジイソシアネート、デスモデュール（DESMODUR）（商標）N、デスモデュール（商標）W及びデスモデュール（商標）N - 3300のような脂肪族ポリイソシアネートが挙げられる。

【0035】

少なくとも1つのイソシアネート基を有するオリゴマーは、当業者に周知従来の条件下にて実施される縮合反応により調製することができる。縮合反応は、好ましくは、酢酸エチル、アセトン、メチルイソブチルケトン等々のような極性溶剤中で、乾燥条件下にて実施される。好適な反応温度は、使用する特定の試薬、溶媒及び触媒に基づいて、当業者が容易に決定する。全ての状況に好適な特定の温度を列挙することは現実的ではないが、一般に、好適な温度は、ほぼ室温から約120の間である。

【0036】

本発明の特定の実施形態では、1つのイソシアネート基を有するオリゴマーは、式：

$G^1 M^h G^2$ により表すことができ、

式中、 M^h は、1種以上のエチレン性不飽和モノマーから誘導される、2つ以上の繰返し単位を表し、 G^1 及び G^2 はそれぞれ独立して末端基を表し、末端基の少なくとも1つはイソシアネート基を含む。本発明の一実施形態では、末端基の1つは、イソシアネート基を有せず、他の基は1つ又は2つのイソシアネート基を含む。特定の実施形態では、末端基の1つは、イソシアネート基を含まず、他の基は、式：

- $L^1 CONHZNCO$ の基を含み、

L^1 は、O又はNHを表し、Zは、脂肪族又は芳香族基を表す。

【0037】

第3段階では、カルボジイミド化合物、又はカルボジイミド化合物の混合物は、好適な触媒の存在下で少なくとも1つのイソシアネート基を有するオリゴマーの縮合反応により

形成することができ、これは例えば、Kワグナー (Wagner) ら、*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*、20巻、819～830ページ (1981年) (S. R. サンドラー (Sandler) ら)、*Org. Functional Group Prep.*、2巻、205～222ページ (1971年) 及びAウィリアムズ (Williams) ら、*Chem. Rev.*、81巻、589～636ページ (1981年) に記載されている。ウレタン含有又はウレタン末端ポリカルボジイミドの調製は、例えば、米国特許第2,941,983号、及びT. W. キャンベル (Campbell) ら、*J. Org. Chem.*、28巻、2069ページ (1963年) に記載されている。好適な触媒の代表的な例は、例えば、米国特許第2,941,988号、同第3,862,989号、及び同第3,896,251号に記載されている。例としては、1 - エチル - 3 - ホスホリン、1 - エチル - 3 - メチル - 3 - ホスホリン - 1 - オキシド、1 - エチル - 3 - メチル - 3 - ホスホリン - 1 - スルフィド、1 - エチル - 3 - メチル - ホスホリジン、1 - エチル - 3 - メチル - ホスホリジン - 1 - オキシド、3 - メチル - 1 - フェニル - 3 - ホスホリン - 1 - オキシド、二環式テルペンアルキル、又はヒドロカルビルアリアルホスフィンオキシド、又はカンフェニルホスフィンオキシドが挙げられる。

【0038】

使用する触媒の具体的な量は、触媒それ自体の反応性及び使用される有機ポリイソシアネートに大きく依存する。一般的に、少なくとも1つのイソシアネート基を有するオリゴマーの100部当たり約0.05～約5部の範囲の濃度の触媒が好適である。カルボジイミド化反応は、更に、イソシアネート含有オリゴマー以外のイソシアネート化合物を伴ってよい。このような更なるイソシアネート化合物としては、前述したもののようなポリイソシアネートに加えてモノ - イソシアネートが挙げられる。

【0039】

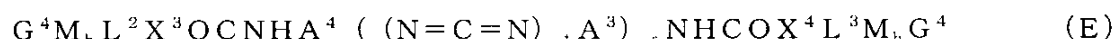
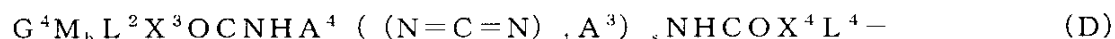
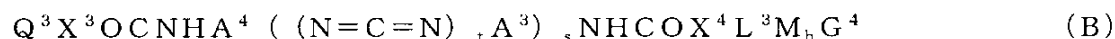
本発明による特定の実施形態では、カルボジイミド化合物は、式：

$Q^1 X^1 CONH(A^1(N=C=N)_q)_m A^2 NHCOX^2 Q^2$ により表すことができ、

式中、 X^1 及び X^2 はそれぞれ独立してO、S、又はNHを表し、 A^1 及び A^2 はそれぞれ独立して、そこからイソシアネート基を除去することにより得られる有機ジ - 又はトリイソシアネート化合物の残基を表し、 q は1又は2であり、 m は1～20の値を有し、 Q^1 及び Q^2 は、独立して1つ以上のカテナリー若しくは非カテナリーヘテロ原子を含有することができる炭化水素基、1つ以上のカテナリー若しくは非カテナリーヘテロ原子を含有することができる部分的に又は完全にフッ素化された炭化水素基、及び任意の次式：

【0040】

【化2】



【0041】

に相当する官能基から選択され、式中、 G^3 及び G^4 はそれぞれ独立して、末端基を表し、 M_n は、1 種以上のエチレン性不飽和モノマーから誘導される、2 つ以上の繰り返し単位を表し、 L^2 は、有機二価連結基を表し、 Q^3 は、1 つ以上のカテナリー若しくは非カテナリーヘテロ原子を含有することができる炭化水素基、又は 1 つ以上のカテナリー若しくは非カテナリーヘテロ原子を含有することができる部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素基を表し、 A^3 及び A^4 はそれぞれ独立して、そこからイソシアネート基を除去することにより得られる有機ジ - 又はトリイソシアネート化合物の残基を表し、 X^3 及び X^4 はそれぞれ独立して、O、S、又は NH を表し、 s は 1 ~ 20 の値を有し、 t は 1 又は 2 であり、 L^3 は有機三価連結基を表し、 L^4 は、所望により 1 つ以上のカテナリー若しくは非カテナリーヘテロ原子を含有することができる炭化水素基、又は 1 つ以上のカテナリー若しくは非カテナリーヘテロ原子を含有することができる部分的に若しくは完全にフッ素化された炭化水素基を表し、ここで、 Q^1 及び Q^2 のうち少なくとも 1 つは、式 (A)、(B)、(D) 又は (E) の基に相当する。

10

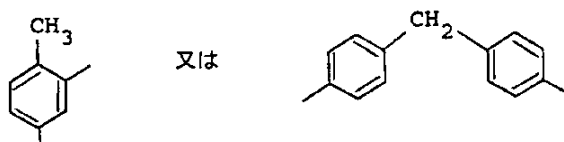
【0042】

基 A^1 、 A^2 、 A^3 、及び A^4 (以後、集合的に「A 基」と称する) は、それぞれ独立して、それからイソシアネート基を除去することにより得られる有機ジ - 又はトリイソシアネート化合物の残基を表す。A 基は、同一でも異なっても良い。A が三価であって、トリイソシアネートから誘導されるとき、分枝鎖又は架橋型ポリカルボジイミドが生じ得る。性質を変更するために、異なった A 基を共に使用して、わずかに分岐を生じさせてもよい。置換基は、それらがイソシアネート反応性水素原子を含まない限り、A 内に存在してもよい。特に好適な A 基は、例えば、

20

【0043】

【化 3】



30

【0044】

のような非置換有機連結基である。

【0045】

末端基 G^3 及び G^4 は典型的には、水素、又は官能化オリゴマーを調製するために使用される反応開始剤の残基を表す。

【0046】

連結基 L^2 及び L^3 はそれぞれ、有機二価又は三価連結基を表す。その例としては、直鎖、分枝鎖、若しくは環状脂肪族基又は芳香族基を含む二価又は三価の脂肪族が挙げられる。連結基 L^2 、及び L^3 は、一般に、1 ~ 30 個の炭素原子、例えば 1 ~ 12 個の炭素原子を含む。

40

【0047】

末端基 Q^3 は、所望により部分的に又は完全にフッ素化され、1 つ以上のカテナリー又は非カテナリーヘテロ原子を含むことができる炭化水素基を表す。 Q^3 は、一般に、1 ~ 50 個の炭素原子を有する。末端基 Q^3 は例えば、単官能性イソシアネート反応性化合物の残基、例えば、イソシアネート反応性基の除去によって得られる、上記イソシアネート反応性化合物の残基を表し得る。 Q^3 の例としては、直鎖、分枝鎖、若しくは環状脂肪族基又は芳香族基、部分的に若しくは完全にフッ素化された脂肪族基又は部分的に若しくは完全にフッ素化されたポリエーテル基を含む一価の脂肪族が挙げられる。末端基 Q^3 の特に有用な例としては、少なくとも 8 個の炭素原子を有する直鎖又は分枝鎖の脂肪族末端部

50

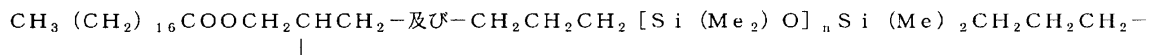
分が挙げられる。

【 0 0 4 8 】

連結基 L^4 は、1つ以上のカテナリー又は非カテナリーヘテロ原子を所望により含んでもよい、芳香族又は脂肪族炭化水素基を表す。連結基 L^4 は、例えば、それからイソシアネート反応基を除去した後、得られる、例えば上記のような、二官能性イソシアネート反応性化合物の残基を表すことができる。その例としては、直鎖分枝鎖若しくは環状脂肪族基又は芳香族基、並びに部分的に又は完全にフッ素化された脂肪族基を含む二価脂肪族基が挙げられる。脂肪族基は、酸素及び窒素のような1つ以上のカテナリー又は非カテナリーヘテロ原子を含有してもよい。特に好適な L^4 の例としては、

【 0 0 4 9 】

【 化 4 】



【 0 0 5 0 】

が挙げられる。

【 0 0 5 1 】

更に、カルボジイミドの調製により、化合物の混合物が得られることは当業者に認識され、従って、一般式 (I I I) は化合物の混合物を表し、それにより式 (I I I) 中の指数 q 、 m 、 t 及び s がこのような混合物中の対応する単位のもル量を表すと理解されるべきである。

【 0 0 5 2 】

このようなポリカルボジイミドは、米国特許公開第 2 0 0 6 / 0 0 9 4 8 5 1 号 (オーデナールト (Audenaert) ら) に開示されているような基材に撥水性を付与するための組成物で用いられることが既知である。

【 0 0 5 3 】

添加物

上述の (A) 及び (B) に加えて、本発明の組成物は、必要に応じて他の好適な成分を含んでもよい。例えば、いくつかの実施形態では、それらは更に、例えば組成物の凍結 / 解凍特性を改善し、組成物の保管、輸送、及び取扱を容易にする、他の成分との適合性を改善する等のために、共溶媒、例えばアルコール成分を含む。代表的な例としては、イソプロパノール、ブトキシエタノール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールメチルエーテル等、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【 0 0 5 4 】

他の添加物は、必要に応じて本発明に従って組み込むことができる。例えば、有効量の湿潤剤、例えば約 0 . 0 0 1 ~ 約 1 重量 % を必要に応じて配合に組み込んで、布地に適用したときの処理組成物の湿潤特性を改善することができる。好適な湿潤剤の代表的な例としては、フルオロケミカル界面活性剤、及び非イオン性界面活性剤、例えば、フィブロシル (FIBROSIL) (商標) S T S、ジョージア州ダルトン (Dalton) のフィブロ・ケム社 (Fibro Chem Inc.) から入手可能なシリコーン系ポリエーテルが挙げられる。

【 0 0 5 5 】

いくつかの実施形態では、処理組成物は芳香剤を含まない。他の場合、必要に応じて芳香剤を添加してもよい。

【 0 0 5 6 】

方法

上記に要約したように、本発明の方法は、(1) 物品の表面の一部に、上記処理組成物を適用することと、(2) 物品の表面上の処理組成物を乾燥させることと、を含む。

【 0 0 5 7 】

10

20

30

40

50

処理組成物は、任意の好適な手段を介して適用できる。代表的な例としては、手持ち式ポンプ又はエアゾール装置等を用いて噴霧することが挙げられる。適用前、処理組成物を、好ましくは振盪する、又はよく攪拌する。処理される基材、例えば使用済衣類のような布地物品は、好ましくは清潔であり、必要に応じて濡れていても、湿っていても、又は乾燥していてもよい。処理組成物は、典型的には好ましくは実質的に均一に、適用された表面が濡れている又は湿っているように見えるのに十分な量、処理される基材の一部に適用される。衣類の場合、典型的には、肩及び袖口領域により大量に処理組成物を適用する。本発明の利点は、処理組成物をより容易に適用でき、大部分の材料に対して耐変色性であることである。

【 0 0 5 8 】

10

典型的には、処理は、処理されている布地基材又は物品の手触りにはほとんど又は全く効果を有しないが、場合によっては布地物品が処理後、より柔らかくなることが観察されている。

【 0 0 5 9 】

本発明のコーティング組成物は、繊維性基材、皮革基材、及び硬質基材が挙げられるが、これらに限定されない多種多様な基材に適用することができる。それは、繊維質基材に使用するのに特に適している。繊維性基材の代表的な例としては、織布、ニット、及び不織布地（例えば、綿、亜麻布、ウール、絹、ポリエステル、ナイロン、及びこのような繊維のブレンドが挙げられる天然、合成、及び天然／合成のブレンド）、積層体（例えば、ゴア（GORE）（商標）膜に使用されるような延伸ポリテトラフルオロエチレン（「PTFE」）に結合するナイロン又はポリエステル布地）、布、カーペット、及び紙が挙げられる。

20

【 0 0 6 0 】

乾燥工程は、従来の手段を介して実行される。1つの代表的な実施形態では、処理組成物の適用後、適用された物品を従来の家庭用洗濯乾燥機に入れ、低～中加熱設定、例えば約50～85で、約45～60分間タブル乾燥させる。別の代表的な実施形態では、処理組成物の適用後、適用された物品を、手持ちアイロンで、スチームの有り無しで、約140～150の温度設定にてアイロンをかける。

【実施例】

【 0 0 6 1 】

30

以下の代表的な実施例を用いて、本発明を更に説明する。

【 0 0 6 2 】

試験方法

噴霧評点（「SR」）：処理された基材の噴霧評点は、処理された基材上に衝突する水に対する、処理された基材の動的撥水性を示す値である。撥水性は、繊維化学染色協会（AATCC）の2001年技術マニュアル（2001 Technical Manual of the American Association of Textile Chemists and Colorists（AATCC））に公開されている試験方法22-1996により測定し、試験された基材の「噴霧評点」で表現した。噴霧評点は、15cmの高さから基材上に250mLの水を噴霧することにより得た。湿潤パターンを0～100の尺度を使用して視覚的に等級付けしたが、ここで0は完全な湿潤を意味し、100は全く湿潤していないことを意味する。

40

【 0 0 6 3 】

ブンデスマン試験：処理された基材に対する雨の浸透作用を、ブンデスマン試験法（DIN 53888）を使用して測定した。この試験では、処理された基材を模擬降雨に供し、一方その間基材の裏側を擦っていた。上方露出面の外観を1分、5分及び10分後に目視検査し、1（表面が完全に濡れている）～5（表面上に水が残っていない）の間の評点を与えた。湿潤パターンの観察に加えて、水吸水率（%abs）も測定した。よく処理したサンプルでは、低吸水率の結果が得られた。

【 0 0 6 4 】

撥水性試験（「WR」）：一連の水-イソプロピルアルコール試験液を用いて基材の撥

50

水性を測定し、処理された基材の「WR」評点の観点で表された。WR評点は、15秒間の曝露後に、基材表面に浸透せず濡らしもしなかった最も浸透性の試験液に対応した。最も浸透しない試験液である、100%の水(0%イソプロピルアルコール)が浸透した、又は100%の水(0%イソプロピルアルコール)に対してのみ耐性であった基材に0の評点を与え、一方最も浸透する試験液である100%イソプロピルアルコール(0%水)に対して耐性であった基材に10の評点を与えた。他の中間の評点は、試験液中のイソプロピルアルコールの百分率を、10で除することにより算出し、例えば70%/30%イソプロピルアルコール/水ブレンドに対して耐性であるが、80%/20%ブレンドには耐性ではない処理された基材には、評点7が与えられる。

【0065】

試験処理組成物

組成物は、以下のようにして調製した。

【0066】

成分Aの調製

実施例1~4では、フルオロケミカルエステル(本明細書では「成分A」と称する)を、米国特許第6,063,474号(レイフォード(Raiford)ら)に記載のように、指定の炭化水素酸と指定のアルコールとを反応させることにより調製した。その参照文献は、その全文が参考として本明細書に組み込まれる。実施例1~3では、すなわち成分A1~A3は、MeFBSE($C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$)を用いた。それは、全文を参考として本明細書に組み込む、米国特許第6,664,354号(サブ(Savu)ら)に開示のように作製できる。実施例4では、すなわち成分A4は、クラリアント社(Clariant Corporation)製のフルオウエット(FLUOWET)(商標)EA 800ペルフルオロアルキルアルコールを用いた。

【0067】

比較例C1では、成分A5は、ユニシド(UNICID)(商標)550及びアルドリッチ・ケミカル社(Aldrich Chemical Co.)(ウィスコンシン州ミルウォーキー(Milwaukee))製のステアリルアルコールを用いて同じプロセスに従って調製した。

【0068】

成分A1、ユニシド(UNICID)(商標)350-MeFBSEのエマルションを作製するために、以下の手順に従った。

【0069】

丸底フラスコに、100gのユニシド(UNICID)(商標)350-MeFBSE、130gのメチルイソブチルケトン、20gのヘプタン、1gのユニトックス(商標)480界面活性剤、及び2.5gのサーフィノール(商標)502湿潤剤(80%固形分)を入れた。この混合物を80(175°F)に加熱した。全ての成分を溶解させるために、混合物を80で1時間維持した。

【0070】

別の容器で、450gの脱イオン水及び14gのアーquad(ARQUAD)(商標)12~50界面活性剤を80に加熱し、15分間攪拌して、水相を調製した。有機相をかき混ぜている間、水相を80で丸底フラスコにゆっくりと添加した。このプレミックスを80で1時間攪拌した。このプレミックスを、微小流体化装置に通した。微小流体化装置から最初に排出されたものを、パッチの残りが微小流体化装置を通過するまで65に維持した。このエマルションを再び、2回目は65で微小流体化装置を通した。このエマルションを丸底フラスコに戻し、約30~約40の温度で真空下にて溶媒(すなわち、MIBK及びヘプタン)を揮散させた。約115nmの粒径及び約30%固形分を有するエマルションが得られた。

【0071】

成分A2~A5を以下のように調製した。

【0072】

丸底フラスコに10gの指定のエステル及び20gのメチルイソブチルケトンを入れた

10

20

30

40

50

。この混合物を 80 (175 °F) に加熱した。全ての成分を完全に溶解させるために、混合物を 80 で 1 時間維持した。

【0073】

別の容器で、50 g の脱イオン水及び 0.5 g のアークアッド (ARQUAD) (商標) 12 ~ 50 界面活性剤を 80 に加熱し、15 分間攪拌して、水相を調製した。有機相をかき混ぜている間、水相を 80 で丸底フラスコにゆっくりと添加した。このプレミックスを 80 で 1 時間攪拌した。このプレミックスを、微小流体化装置に通した。微小流体化装置から最初に排出されたものを、バッチの残りが微小流体化装置を通過するまで 65 に維持した。このエマルジョンを再び、2 回目は 65 で微小流体化装置を通した。このエマルジョンを丸底フラスコに戻し、約 30 ~ 約 40 の温度で真空下にて溶媒 (すなわち、MIBK 及びヘプタン) を揮散させた。固形分約 30 % のエマルジョンが得られた。

【0074】

実施例で例示した処理組成物で用いられたエステル成分は以下の通りであった：

【0075】

【表 1】

実施例	成分 A	エステル
1	A 1	ユニシド (UNICID) (商標) 350-MeFBSE
2	A 2	ユニシド (UNICID) (商標) 425-MeFBSE
3	A 3	ユニシド (UNICID) (商標) 550-MeFBSE
4	A 4	ユニシド (UNICID) (商標) 350-C ₈ F ₁₇
C 1	A 5	ユニシド (UNICID) (商標) 350-ステアレート

【0076】

成分 B の調製

実施例 1 ~ 4 及び比較例 C 1 のそれぞれでは、成分 B は、米国特許出願公開第 2006 / 0094851 (A 1) 号の 11 ページの実施例 PCD - 2 に記載のように調製したポリカルボジイミドエマジョン (30 % 固形分) であった。この参考文献は、参考としてその全文が本明細書に組み込まれる。

【0077】

処理組成物の調製及び適用

実施例 1 ~ 4、及び C 1 のそれぞれでは、処理組成物は、絶えず攪拌しながら、ピーカー内で以下の成分を混合することにより作製した：

【0078】

【表 2】

95.15 g	脱イオン水、
0.75 g	プロピレングリコール、
2.5 g	指定の成分 A、
1.6 g	成分 B。

【0079】

それぞれの処理組成物を、噴霧、及び中程度の加熱設定の家庭用乾燥機で 45 ~ 60 分間、それぞれ別々にタンブル乾燥することによる熱活性化を介して、指定の各 4 種の布地見本に適用した。それぞれの処理組成物は、以下の撥水結果を提供することが見出された。試験方法及び評点は、米国特許出願公開第 2006 / 0094851 号に記載されてい

る。

【 0 0 8 0 】

【 表 3 】

実施例 番号	布地	W R	S R	ブンデスマン		
				1 分	5 分	1 0 分
1	ポリエステル [®] の超極細繊維	6	1 0 0	5	5	5
	黄色のポリエステル	6	1 0 0	5	5	5
	白色のポリエステル	6	1 0 0	5	5	5
	緑色のナイロン	6	1 0 0	5	5	5
2	ポリエステル [®] の超極細繊維	7	1 0 0	5	5	5
	黄色のポリエステル	7 . 5	1 0 0	5	5	5
	白色のポリエステル	6	1 0 0	3 . 5	3	3
	緑色のナイロン	7 . 5	1 0 0	4	3 . 5	3
3	ポリエステル [®] の超極細繊維	5	1 0 0	1	1	1
	黄色のポリエステル	6	1 0 0	1	1	1
	白色のポリエステル	5	1 0 0	2	1 . 5	1
	緑色のナイロン	6	1 0 0	3	2	1 . 5
4	ポリエステル [®] の超極細繊維	8	1 0 0	1 . 5	1	1
	黄色のポリエステル	8	1 0 0	4	4	4
	白色のポリエステル	8	1 0 0	2 . 5	2	1 . 5
	緑色のナイロン	7	1 0 0	3 . 5	3 . 5	3 . 5
C 1	ポリエステル [®] の超極細繊維	3	7 5	—	—	—
	黄色のポリエステル	3	8 0	—	—	—
	白色のポリエステル	2 . 5	9 0	—	—	—
	緑色のナイロン	3	9 0	—	—	—

【 0 0 8 1 】

本発明の 4 種全ての処理組成物は、許容可能な性能を提供した。処理組成物 C 1 の S R 性能が乏しかったため、これらのサンプルについてはブンデスマン試験を実施しなかった。

【 0 0 8 2 】

当業者に理解されるように、本発明の範囲を逸脱する又は超えることなく、前述の変形及び改変を用いることができる。

フロントページの続き

(74)代理人 100173107

弁理士 胡田 尚則

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(72)発明者 ジャリワラ, チェタン ピー .

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

審査官 福山 則明

(56)参考文献 国際公開第2006/052325(WO, A1)

特表2000-502382(JP, A)

特開平03-041160(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 3/18

D06M 13/00 - 15/72

C09D 1/00 - 10/00

C09D 101/00 - 201/10

C08K 3/00 - 13/08

C08L 1/00 - 101/14