

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6735763号  
(P6735763)

(45) 発行日 令和2年8月5日(2020.8.5)

(24) 登録日 令和2年7月16日(2020.7.16)

(51) Int.Cl.	F 1
D06M 15/37 (2006.01)	D06M 15/37
C08G 18/79 (2006.01)	C08G 18/79 O 7 O
C08G 18/67 (2006.01)	C08G 18/67
C08G 18/09 (2006.01)	C08G 18/09 O 5 O
D06M 13/02 (2006.01)	D06M 13/02

請求項の数 10 (全 46 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-542136 (P2017-542136)
(86) (22) 出願日	平成28年2月1日(2016.2.1)
(65) 公表番号	特表2018-506656 (P2018-506656A)
(43) 公表日	平成30年3月8日(2018.3.8)
(86) 國際出願番号	PCT/US2016/015945
(87) 國際公開番号	W02016/130352
(87) 國際公開日	平成28年8月18日(2016.8.18)
審査請求日	平成31年1月31日(2019.1.31)
(31) 優先権主張番号	62/116,118
(32) 優先日	平成27年2月13日(2015.2.13)
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国(US)

(73) 特許権者	505005049 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー
	アメリカ合衆国、ミネソタ州 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
(74) 代理人	100088155 弁理士 長谷川 芳樹
(74) 代理人	100107456 弁理士 池田 成人
(74) 代理人	100128381 弁理士 清水 義憲
(74) 代理人	100162352 弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリカルボジイミド及び任意にパラフィンワックスを含むフッ素不含纖維処理組成物、並びに処理方法

## (57) 【特許請求の範囲】

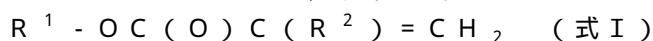
## 【請求項 1】

纖維質基材を処理する方法であって、前記纖維質基材を撥水性にするのに十分な量のフッ素不含処理組成物を適用することを含み、前記処理組成物が、

少なくとも1つのオリゴマーを含むカルボジイミド化反応混合物のカルボジイミド化反応から生じるポリカルボジイミド化合物を少なくとも1つ含み、前記オリゴマーが、少なくとも1つのイソシアネート末端基及び少なくとも2つの繰り返し単位を含み、前記少なくとも2つの繰り返し単位のそれぞれが、少なくとも16個の炭素原子を有する炭化水素基を少なくとも1つ含む方法。

## 【請求項 2】

前記オリゴマーが、少なくとも1つのイソシアネート末端基と、少なくとも2つの、少なくとも1つの(メタ)アクリレートモノマーの繰り返し単位と、を含み、前記(メタ)アクリレートモノマーが、以下の式：



[式中、

R<sup>1</sup>は、少なくとも16個の炭素原子を有する炭化水素基を含み、R<sup>2</sup>は、H又はCH<sub>3</sub>である。]

を有する、請求項1に記載の方法。

## 【請求項 3】

前記ポリカルボジイミドが、以下の式：

10

20



[式中、

$X^3$  及び  $X^4$  は、独立して、S、-NH、-N(R<sup>10</sup>)又はOであり、R<sup>10</sup>は、1～20個の炭素原子を有する炭化水素基であり、

m及びnは、独立して、1～12の整数であり、

oは、0又は1であり、

$Z^1$  は、

1～20個の炭素原子を有する、分枝鎖又は直鎖アルキレン基、

2～100個のジメチルシロキサン繰り返し単位を含む二価ポリジメチルシロキサン基

、

2～100個のアルキレンオキシド繰り返し単位を含む二価アルキレンオキシド基、及び

これらの組み合わせから選択される。]

を有する少なくとも1つのイソシアネート反応性二官能性化合物、を含む反応混合物から更に調製される、請求項1に記載の方法。

#### 【請求項4】

式：



[式中、

$X^5$  及び  $X^6$  は、独立して、S、-NH、-N(R<sup>11</sup>)又はOであり、R<sup>11</sup>は、1～20個の炭素原子を有する炭化水素基であり、

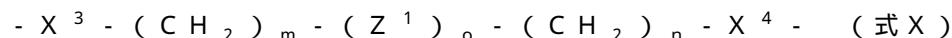
$A^1$  及び  $A^2$  は、独立して、有機ジイソシアネート化合物からイソシアネート基を除去することによって得られる有機ジイソシアネート化合物の残基であり、

q = 0又は1であり、

pは、1～10の整数であり、

rは、1～20の整数であり、

$Z^2$  は、以下の式：



(式中、

$X^3$  及び  $X^4$  は、独立して、S、-NH、-N(R<sup>11</sup>)又はOであり、R<sup>11</sup>は、1～20個の炭素原子を有する炭化水素基であり、

m及びnは、独立して、1～12の整数であり、

oは、0又は1であり、

$Z^1$  は、

1～20個の炭素原子を有する、分枝鎖又は直鎖アルキレン基、

2～100個のジメチルシロキサン繰り返し単位を含む二価ポリジメチルシロキサン基

、

2～100個のアルキレンオキシド繰り返し単位を含む二価アルキレンオキシド基、及び

これらの組み合わせから選択される。)

の二価基であり、

$Q^2$  及び  $Q^3$  は、独立して、

少なくとも2個の炭素原子を有する炭化水素基、及び

以下の式：



(式中、

aは、1～10の整数であり、

Sは、硫黄であり、

Uは、

10

20

30

40

50

(メタ)アクリレートモノマーの2～20個の繰り返し単位を含み、各繰り返し単位が、独立して、少なくとも16個の炭素原子を有するアルキル基を含む、オリゴマー、

ウレタン含有(メタ)アクリレートモノマーの2～20個の繰り返し単位を含み、各繰り返し単位が、独立して、少なくとも16個の炭素原子を有するアルキル基を含む、オリゴマー、

ウレア含有(メタ)アクリレートモノマーの2～20個の繰り返し単位を含み、各繰り返し単位が、独立して、少なくとも16個の炭素原子を有するアルキル基を含む、オリゴマー、及び

これらの組み合わせから選択される。)

を有する基から選択される。

10

ただし、Q<sup>2</sup>及びQ<sup>3</sup>の両方が少なくとも2つの炭素原子を有する炭化水素基であることはない。]

の少なくとも1つのポリカルボジイミド化合物を含むフッ素不含組成物を適用することを含む、請求項1に記載の方法。

#### 【請求項5】

前記処理組成物が、少なくとも1つのパラフィンワックスを更に含む、請求項1に記載の方法。

#### 【請求項6】

纖維質基材を撥水性にするために用いられるフッ素不含組成物であって、

少なくとも1つのパラフィンワックス、及び

20

少なくとも1つのポリカルボジイミド化合物、を含み、

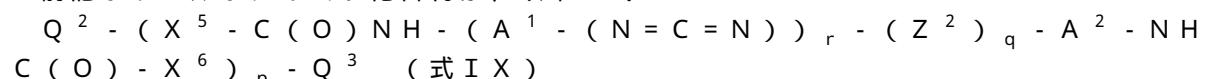
前記少なくとも1つのポリカルボジイミド化合物が、それぞれ少なくとも16個の炭素原子を有する少なくとも2つの炭化水素基を有する、又は

前記少なくとも1つのポリカルボジイミド化合物が、少なくとも1つのオリゴマーを含むカルボジイミド化反応混合物のカルボジイミド化反応から生じ、前記オリゴマーが、少なくとも1つのイソシアネート末端基及び少なくとも2つの繰り返し単位を含み、前記少なくとも2つの繰り返し単位のそれぞれが、少なくとも16個の炭素原子を有する炭化水素基を少なくとも1つ含む、フッ素不含組成物。

#### 【請求項7】

前記ポリカルボジイミド化合物が、以下の式：

30



[式中、

X<sup>5</sup>及びX<sup>6</sup>は、独立して、S、-NH、-N(R<sup>1</sup>)<sub>1</sub>又はOであり、R<sup>1</sup>は、1～20個の炭素原子を有する炭化水素基であり、

A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は、独立して、有機ジイソシアネート化合物からイソシアネート基を除去することによって得られる有機ジイソシアネート化合物の残基であり、

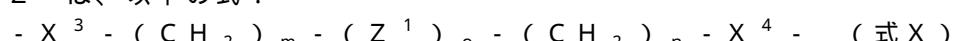
q=0又は1であり、

pは、1～10の整数であり、

rは、1～20の整数であり、

40

Z<sup>2</sup>は、以下の式：



(式中、

X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>は、独立して、S、-NH、-N(R<sup>1</sup>)<sub>1</sub>又はOであり、R<sup>1</sup>は、1～20個の炭素原子を有する炭化水素基であり、

m及びnは、独立して、1～12の整数であり、

oは、0又は1であり、

Z<sup>1</sup>は、

1～20個の炭素原子を有する、分枝鎖又は直鎖アルキレン基、

2～100個のジメチルシロキサン繰り返し単位を含む二価ポリジメチルシロキサン基

50

、  
2～100個のアルキレンオキシド繰り返し単位を含む二価アルキレンオキシド基、及び

これらの組み合わせから選択される。 )  
の二価基であり、

$Q^2$  及び  $Q^3$  は、独立して、

少なくとも 2 個の炭素原子を有する炭化水素基、及び  
以下の式：

- (  $C H_2$  )<sub>a</sub> - S - U ( 式 X I )

( 式中、

10

a は、1～10 の整数であり、

S は、硫黄であり、

U は、

( メタ ) アクリレートモノマーの 2～20 個の繰り返し単位を含み、各繰り返し単位が  
、独立して、少なくとも 16 個の炭素原子を有するアルキル基を含む、オリゴマー、

ウレタン含有 ( メタ ) アクリレートモノマーの 2～20 個の繰り返し単位を含み、各繰  
り返し単位が、独立して、少なくとも 16 個の炭素原子を有するアルキル基を含む、オリ  
ゴマー、

ウレア含有 ( メタ ) アクリレートモノマーの 2～20 個の繰り返し単位を含み、各繰  
り返し単位が、独立して、少なくとも 16 個の炭素原子を有するアルキル基を含む、オリゴ  
マー、及び

これらの組み合わせから選択される。 )  
を有する基から選択される。

20

ただし、 $Q^2$  及び  $Q^3$  の両方が少なくとも 2 つの炭素原子を有する炭化水素基であるこ  
とはない。 ]

を有する、請求項 6 に記載の組成物。

#### 【請求項 8】

前記パラフィンワックスが、40～70 の融点を有する、請求項 6 に記載の組成物  
。

30

#### 【請求項 9】

前記パラフィンワックスが、30 重量 %～70 重量 % の量で前記処理組成物中に存在し  
、前記ポリカルボジイミドが、30 重量 %～70 重量 % の量で存在する、請求項 6 に記載  
の組成物。

#### 【請求項 10】

請求項 1 に記載の方法によって処理された纖維質基材。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

#### ( 背景 )

纖維質基材の撥水性を強化するために当該基材を処理するための組成物は、公知であり  
、文献、例えば、「Fluorinated Surfactants and Repellents」、E. Kissas, Surfactant Science Series, vol. 97, Marcel Dekker, New York, Chapter 12, p. 516～551 又は「Chemistry and Technology of Silicones」、W. Noll, Academic Press, New York, Chapter 10, p. 585～595 に記載されているが、高い撥水性、具体的には、高い初期撥水性、そして、特定の状況では、高い撥水耐久性を提供する組成物、特に、フッ素を含まない組成物が継続的に必要とされている。

40

#### 【0002】

#### ( 開示の概要 )

50

本開示は、フッ素不含纖維処理組成物及び使用方法を提供する。

【0003】

一実施形態では、本開示は、纖維質基材を処理する方法であって、当該纖維質基材を撥水性（特定の実施形態では、耐久的撥水性）にするのに十分な量のフッ素不含処理組成物を適用することを含む方法を提供する。このような方法では、上記の処理組成物は、少なくとも1つのオリゴマーを含むカルボジイミド化反応混合物のカルボジイミド化反応から生じるポリカルボジイミド化合物を少なくとも1つ含み、当該オリゴマーは、少なくとも1つ（典型的には1つ）のイソシアネート末端基及び少なくとも2つの繰り返し単位を含み、当該少なくとも2つの繰り返し単位のそれぞれが、少なくとも16個の炭素原子を有する炭化水素基を少なくとも1つ（典型的には1つ）含む。

10

【0004】

本開示の処理組成物は、1つのポリカルボジイミド又はポリカルボジイミドの混合物を含み得る。

【0005】

本開示は、また、このような方法によって処理された纖維質基材を提供する。特定の実施形態では、上記の纖維質基材は、織物、皮革、カーペット、紙及び不織布の群から選択される。

【0006】

特定の実施形態では、本明細書に記載する組成物は、パラフィンワックスを含む。本開示の処理組成物は、1つのパラフィンワックス又はパラフィンワックスの混合物を含み得る。

20

【0007】

例えば、一実施形態では、本開示は、少なくとも1つのパラフィンワックスと少なくとも1つのポリカルボジイミド化合物とを含むフッ素不含組成物であって、当該少なくとも1つのポリカルボジイミド化合物のそれぞれが、少なくとも16個の炭素原子を有する炭化水素基を少なくとも2つ有するか、又は当該少なくとも1つのポリカルボジイミド化合物が、少なくとも1つのオリゴマーを含むカルボジイミド化反応混合物のカルボジイミド化反応から生じ、当該オリゴマーが、少なくとも1つのイソシアネート末端基及び少なくとも2つの繰り返し単位を含み、当該少なくとも2つの繰り返し単位のそれぞれが、少なくとも16個の炭素原子を有する炭化水素基を少なくとも1つ含む組成物を提供する。

30

【0008】

本明細書では、「フッ素不含」処理組成物は、濃縮処理組成物であろうと使用準備済処理組成物であろうと、固体分に基づいて処理組成物中に1重量%（1wt%）未満のフッ素が含まれる処理組成物を意味する。特定の実施形態では、「フッ素不含」処理組成物は、0.5wt%未満、又は0.1wt%未満又は0.01wt%未満含む処理組成物を意味する。フッ素は、有機又は無機のフッ素含有化合物の形態であってよい。

【0009】

用語「オリゴマー」は、少なくとも2個の繰り返し単位かつ20個以下の繰り返し単位を有する化合物を含む。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。特定の実施形態では、「オリゴマー」は、50,000ダルトン以下の重量平均分子量を有する。

40

【0010】

用語「残基」は、反応後に残存する元の有機分子の一部を意味する。

【0011】

用語「炭化水素」とは、水素及び炭素を含有する任意の実質的にフッ素を含まない有機基を指す。このような炭化水素基は、環式（芳香族を含む）、直鎖又は分枝鎖であってよい。好適な炭化水素基としては、アルキル基、アルキレン基、アリーレン基などが挙げられる。特に指定しない限り、炭化水素基は、典型的には、1～60個の炭素原子を含有する。いくつかの実施形態では、炭化水素基は、1～30個の炭素原子、1～20個の炭素

50

原子、1～10個の炭素原子、1～6個の炭素原子、1～4個の炭素原子又は1～3個の炭素原子を含有する。

#### 【0012】

用語「アルキル」とは、アルカンの残基である一価の基を指し、直鎖、分枝状、環式、及び二環式のアルキル基、並びに非置換及び置換アルキル基の両方を含むこれらの組み合わせを含む。特に指定しない限り、アルキル基は、典型的には、1～60個の炭素原子を含有する。いくつかの実施形態では、アルキル基は、1～30個の炭素原子、1～20個の炭素原子、1～10個の炭素原子、1～6個の炭素原子、1～4個の炭素原子又は1～3個の炭素原子を含有する。「アルキル」基の例としては、メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-ペンチル、イソブチル、t-ブチル、イソプロピル、n-オクチル、n-ヘプチル、エチルヘキシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、オクタデシル、ベニル、アダマンチル、ノルボルニルなどが挙げられるが、これらに限定されない。10

#### 【0013】

用語「アルキレン」とは、アルカンの残基である二価の基を指し、直鎖、分枝状、環式、二環式又はこれらの組み合わせである基を含む。特に指定しない限り、アルキレン基は、典型的には、1～60個の炭素原子を有する。いくつかの実施形態では、アルキレン基は、1～30個の炭素原子、1～20個の炭素原子、1～10個の炭素原子、2～10個の炭素原子、1～6個の炭素原子又は1～4個の炭素原子を有する。「アルキレン」基の例としては、メチレン、エチレン、1,3-プロピレン、1,2-プロピレン、1,4-ブチレン、1,4-シクロヘキシレン、1,6ヘキサメチレン及び1,10デカメチレンが挙げられる。20

#### 【0014】

用語「アリーレン」は、芳香族でありかつ任意に炭素環式である二価の基を指す。アリーレンは、少なくとも1つの芳香環を有する。任意に、芳香環は、芳香環に縮合される1つ以上の追加の炭素環式環を有し得る。任意の追加の環は、不飽和、部分飽和又は飽和であってよい。特に指定しない限り、アリーレン基は、多くの場合、5～20個の炭素原子、5～18個の炭素原子、5～16個の炭素原子、5～12個の炭素原子、6～12個の炭素原子又は6～10個の炭素原子を有する。

#### 【0015】

(メタ)アクリレートという用語は、アクリレート及びメタクリレートを指す。30

#### 【0016】

用語「含む (comprises)」及びその変化形は、それらの用語が明細書及び特許請求の範囲中に存在する場合、限定的な意味を有するものではない。このような用語は、記載する工程若しくは要素、又は工程若しくは要素の群を包含するが、いかなる他の工程若しくは要素、又は他の工程若しくは要素の群も除外しないことを示すと理解されるであろう。「からなる (consisting of)」とは、その語句「からなる」に続くあらゆるもの包含し、それらに限定されることを意味する。したがって、語句「からなる」は、列挙された要素が必要又は必須のものであり、他の要素が存在し得ないことを示す。「から本質的になる (consisting essentially of)」とは、その語句の後に列挙されるあらゆる要素を含み、その列挙された要素に関して本開示で指定する活性若しくは作用に干渉も寄与もしない他の要素に限定されることを意味する。したがって、語句「から本質的になる」とは、列挙された要素が、必要又は必須のものであるが、他の要素は任意選択的であり、列挙された要素の活性又は作用に実質的に影響を及ぼすか否かに応じて、存在してもしなくてよいことを示す。40

#### 【0017】

用語「好ましい」及び「好ましくは」とは、特定の状況下で特定の利益を付与し得る本開示の特許請求の範囲を指す。しかし、同じ又は他の状況下では他の特許請求の範囲が好ましい場合もある。更に、1つ以上の好ましい特許請求の範囲の列挙は、他の特許請求の範囲が有用ではないことを示すものではなく、本開示の範囲から他の特許請求の範囲を除外することを意図するものでもない。50

**【0018】**

本願において、用語「a」、「an」及び「the」などの用語は、1つの実体のみを指すことを意図するものではなく、説明のためにその具体例が用いられ得る広い分類を含む。用語「a」、「an」及び「the」は、「少なくとも1つ」と「1つ以上」という語句と互換的に使用される。リストの後に記載される「のうちの少なくとも1つ」と「のうちの少なくとも1つを含む」という語句は、そのリスト中の項目のうちの任意の1つ及びそのリスト中の2つ以上の項目の任意の組み合わせを指す。

**【0019】**

用語「又は」は、特に内容が明示的に指示しない限り、概ね、「及び／又は」を含むその通常の意味で使用される。

10

**【0020】**

用語「及び／又は」は、列挙される要素のうちの1つ若しくは全て、又は列挙される要素のうちの任意の2つ以上の組み合わせを意味する。

**【0021】**

また、本明細書では、全ての数字が用語「約」によって修飾され、特定の実施形態では、好ましくは、用語「正確に」によって修飾されると仮定する。測定された量に関連して本明細書で使用するとき、用語「約」は、測定を行い、そして、測定の対象物及び使用した測定装置の精度にふさわしい水準の注意を払う当業者によって予測される測定量のばらつきを指す。本明細書では、数字「以下」(例えば、「50以下」)とは、その数(例えば、50)を含む。

20

**【0022】**

また、本明細書では、端点による数値範囲の列挙は、その範囲内に含まれる全ての数、並びにその端点を含む(例えば、1～5は、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5などを含む)。

**【0023】**

用語「室温」とは、20～25又は22～25の温度を指す。

**【0024】**

本明細書では、本明細書に記載する式中にある基が1回を超えて存在するとき、各基は、具体的に記載されていようと「独立して」選択される。例えば、式中に1つを超えるQ基が存在するとき、各Q基は、独立して選択される。更に、これら基に含まれる下位基も独立に選択される。

30

**【0025】**

本開示の上記発明の概要は、開示する各実施形態又は本開示の全ての実施を説明することを意図するものではない。以下の明細書は、例示的な実施形態をより具体的に示すものである。本願全体を通して複数箇所で、例を列挙することにより指針が提供されるが、これら例は様々な組み合わせで使用できる。いずれの場合にも、列挙されたリストは、代表的な群としてのみ機能するものであり、排他的なリストであると解釈すべきではない。

**【0026】**

## (実施形態の詳細な説明)

40

本開示は、纖維質基材用のフッ素不含処理組成物及び使用方法を提供する。本開示の処理組成物は、少なくとも1つのポリカルボジイミド化合物(すなわち、式( $N = C = N$ )の1つ以上の基を含む化合物)と、任意に、少なくとも1つのパラフィンワックスとを含む。

**【0027】**

本開示の処理組成物は、基材の撥水性を強化するために纖維質基材を処理するのに有用である。本明細書で使用するとき、基材は、実施例の項に記載する噴霧評点試験によって求めたときに少なくとも80の最小初期噴霧評点を示す場合、撥水性である。特定の実施形態では、初期噴霧評点は、実施例の項に記載する噴霧評点試験によって求めたときに少なくとも90又は少なくとも100である。

50

**【0028】**

特定の実施形態では、繊維質基材は、耐久的に撥水性になるように処理される。本明細書で使用するとき、基材は、実施例の項に記載する洗濯（及び任意の洗濯）を伴う噴霧評点試験によって求めたとき、10回の洗濯後に少なくとも50の噴霧評点を示す場合、耐久的に撥水性である。特定の実施形態では、噴霧評点は、実施例の項に記載する洗濯（及び任意の洗濯）を伴う噴霧評点試験によって求めたとき、10回の洗濯後に少なくとも80又は20回の洗濯後に少なくとも80である。

**【0029】**

典型的には、ある量の処理組成物を用いて、所望の初期噴霧評点レベル及び／又は複数回の洗濯後の所望の噴霧評点レベルを得る。特定の実施形態では、処理組成物の量は、少なくとも0.1重量%（wt%）、又は少なくとも0.2wt%又は少なくとも0.3wt%SOF（布地上固形分）である。特定の実施形態では、処理組成物の量は、2wt%以下、又は1.5wt%以下又は1wt%以下のSOF（布地上固形分）である。10

**【0030】**

例示的な繊維質基材としては、織物、皮革、カーペット、紙及び不織布が挙げられる。

**【0031】**

本開示の処理組成物は、濃縮物の形態であってよく、これは、濃縮処理組成物の総重量に基づいて80重量%（wt%）以下の水を含み得る。あるいは、本開示の処理組成物は、使用準備済製剤の形態であってよく、これは、使用準備済処理組成物の総重量に基づいて、80wt%超の水、又は少なくとも85wt%の水、又は少なくとも90wt%の水又は少なくとも95wt%の水を含み得る。特定の実施形態では、本開示の使用準備済処理組成物は、使用準備済処理組成物の総重量に基づいて、98～99wt%の水を含む。20

**【0032】****パラフィンワックス**

本開示の処理組成物は、少なくとも1つのパラフィンワックスを含み得る。特定の実施形態では、パラフィンワックスは、40～75の融点を有する。特定の実施形態では、パラフィンワックスは、60～75の融点を有する。

**【0033】**

本開示の処理組成物中に存在するとき、1つ以上のパラフィンワックスの総量は、30wt%～70wt%の量であり、1つ以上のポリカルボジイミド化合物の総量は、30wt%～70wt%の量である。特定の実施形態では、1つ以上のパラフィンワックスの総量は、50wt%～70wt%の量であり、1つ以上のポリカルボジイミド化合物の総量は、30wt%～50wt%の量である。これらの量は、（使用準備済又は濃縮形態の）処理組成物中の固形分の総重量に基づいている。30

**【0034】****ポリカルボジイミド及びその調製**

特定の実施形態では、有用なポリカルボジイミド化合物それぞれが、少なくとも16個の炭素原子を有する炭化水素基を少なくとも2つ含む。

**【0035】**

特定の実施形態では、有用なポリカルボジイミド化合物は、少なくとも1つのオリゴマーを含むカルボジイミド化反応混合物のカルボジイミド化反応（すなわち、（N=C=N）基を形成する反応）から生じ、このようなオリゴマーは、少なくとも1つ（典型的には1つ）のイソシアネート末端基及び少なくとも2つの繰り返し単位を含み、当該少なくとも2つの繰り返し単位のそれぞれが、少なくとも16個の炭素原子（特定の実施形態では、60個以下の炭素原子又は30個以下の炭素原子）を有する炭化水素基を少なくとも1つ（典型的には1つ）含む。この方法で作製されるポリカルボジイミド化合物は、両方が少なくとも16個の炭素原子の炭化水素基である訳ではない末端基を有する化合物を含み得る。40

**【0036】**

典型的には、本開示のポリカルボジイミド化合物又はその混合物は、3段階反応で調製

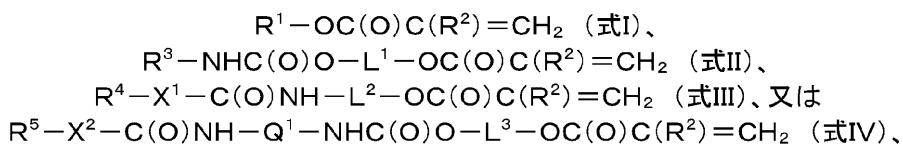
50

し得るが、概ね、個々の工程後に反応生成物を分離する工程を必要としない。すなわち、1つの反応器内にて3段階で反応を実施し得る。第1の工程では、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を調製する。第2の工程では、この官能化オリゴマーをイソシアネートと反応させて、イソシアネート含有オリゴマー（すなわち、少なくとも1つのイソシアネート末端基及び少なくとも2つの繰り返し単位を有するオリゴマー）を形成する。したがって、用語「官能化オリゴマー」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オリゴマーを意味する。第3の工程では、イソシアネート含有オリゴマー（すなわち、イソシアネート末端基を有するオリゴマー）をカルボジイミド化反応で更に反応させて、ポリカルボジイミドを形成する。したがって、第2の工程の反応生成物、すなわち、少なくとも1つのイソシアネート末端基及び少なくとも2つの繰り返し単位を含むオリゴマーが、単離することなく反応混合物中で形成され得る（すなわち、その場で形成される。）。

## 【0037】

特定の実施形態では、本発明のポリカルボジイミドは、以下の例示的な反応スキームによって作製され得る：

## 【化1】



## 【0038】

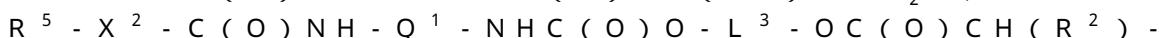
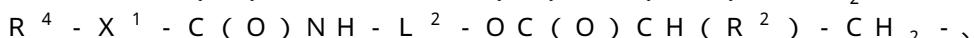
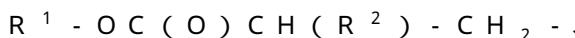
単なる例示であり、本明細書における全ての実施形態を代表することを意図するものではないこのスキームでは、式XII及びXIII中：

$W$ は、独立して、 $NH$ 、 $-N(R^6)$ 又は $O$ であり、 $R^6$ は、1~20個の炭素原子を有する炭化水素基であり、

$Q^{10}$ は、イソシアネート残基であり、

S は、硫黄であり、

V は、



$C H_2 -$  、及び

これらの組み合わせから選択され、

a は、1 ~ 10 の整数であり、

b は、1 ~ 5 の整数であり、

c は、2 ~ 20 の整数であり、

d は 1 ~ 5 の整数である。

#### 【0039】

不飽和モノマーのフリーラジカルオリゴマー化

第1の工程では、1つ以上のエチレン性不飽和モノマー、典型的には、非フッ素化工エチレン性不飽和モノマーと官能化連鎖移動剤とのフリーラジカルオリゴマー化によって、少なくとも2つの繰り返し単位を有する官能化（すなわち、イソシアネート反応性）オリゴマーを調製することができる。典型的には、このようなモノマーは、（メタ）アクリレートモノマーである。すなわち、カルボジイミド化反応においてポリカルボジイミドを作製するために用いられるイソシアネート含有オリゴマーは、少なくとも1つの（メタ）アクリレートモノマーの少なくとも2つの繰り返し単位を含み得る。

#### 【0040】

特定の実施形態では、得られたオリゴマー及びポリカルボジイミドは、オリゴマー及びポリカルボジイミドの総重量に基づいて、少なくとも16個の炭素原子（特定の実施形態では、60個以下の炭素原子又は30個以下の炭素原子）を有する炭化水素基を少なくとも1つ有する繰り返し単位の少なくとも70wt%、又は少なくとも80wt%、又は少なくとも85wt%、又は少なくとも90wt%又は全てを含む。

#### 【0041】

特定の実施形態では、官能化オリゴマーは、（i）イソシアネート由来基及び少なくとも16個の炭素原子を有する炭化水素鎖を有する1つ以上のエチレン性不飽和モノマー（例えば、（メタ）アクリレートモノマー）、及び（ii）イソシアネート由来基及び16個未満の炭素原子を有する炭化水素鎖を有する1つ以上のエチレン性不飽和モノマー、（iii）イソシアネート由来基は有しないが、少なくとも16個の炭素原子の炭化水素鎖を有する1つ以上のエチレン性不飽和モノマー、及び（iv）イソシアネート由来基は有さず、1~15個の炭素原子の炭化水素鎖を有する1つ以上のエチレン性不飽和モノマーと、官能化又は非官能化メルカプタンとのフリーラジカルオリゴマー化によって調製することができるが、ただし、少なくとも16個の炭素原子を有するモノマーの量は、モノマーの総量の少なくとも70%、又は少なくとも80%、又は少なくとも85%、又は少なくとも90%又は100%である。

#### 【0042】

特定の実施形態では、オリゴマー及びポリカルボジイミドを作製するために用いられるモノマーのうち、総モノマーの少なくとも70重量%、又は少なくとも80重量%、又は少なくとも85重量%又は少なくとも90重量%、又は全てが、（メタ）アクリレートモノマーである。

#### 【0043】

例えば、特定の実施形態では、イソシアネート由来のオリゴマーは、（総モノマーの重量により）少なくとも70%の、イソシアネート由来基及び少なくとも16個の炭素原子を有する炭化水素基を有する（メタ）アクリレートモノマーから作製される。特定の実施形態では、全ての（メタ）アクリレートモノマーは、イソシアネート由来基及び少なくとも16個の炭素原子を有する炭化水素基を含む。

10

20

30

40

50

## 【0044】

(メタ)アクリレートモノマーと共に重合させることができる他のモノマーとしては、他のエチレン性不飽和モノマー、例えば、オレフィン性炭化水素(イソブレン、ブタジエン又はクロロブレンを含む)、ビニル-、アリル-又はビニリデン-ハロゲン化物(塩化ビニリデン又は塩化ビニルを含む)、スチレン及びその誘導体、ビニルエステル(酢酸ビニルを含む)、アリルエステル(酢酸アリルを含む)、アルキルビニル、又はアルキルアリルエ-テル(オクタデシルビニルエーテルを含む)、ニトリル(アクリロニトリルを含む)、マレイン酸又はイタコン酸エステル(ジ-オクタデシルイタコネートを含む)、並びに(メタ)アクリルアミド(オクタデシルアクリルアミドを含む)が挙げられる。16個未満の炭素原子を有する炭化水素基を有するモノマーとしては、メチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、エチルヘキシリ(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、並びに当業者に公知の多くの他のモノマーが挙げられる。10

## 【0045】

特定の実施形態では、好みしい(メタ)アクリレートモノマー(官能化オリゴマーを作製するため、これは、次いで、イソシアネート含有オリゴマーを作製するために用いられる。)は、以下の式：



[式中、 $R^1$ は、少なくとも16個の炭素原子(特定の実施形態では、60個以下の炭素原子又は30個以下の炭素原子)を有する炭化水素基を含み、 $R^2$ は、H又は $C H_3$ である。]を有する。炭化水素基を含む $R^1$ 基の例は、以下の式I I、I I I及びI Vの化合物を参照することによってより具体的に説明することができる。また、 $R^1$ は、オクタデシル(C18)基、ベヘニル(C22)基、又は2-テトラデシルオクタデシル(C32)基などの炭化水素基であってよい。20

## 【0046】

特定の実施形態では、式Iの(メタ)アクリレートモノマーは、以下の式：



$R^4 - X^1 - C(O) N H - L^2 - O C(O) C(R^2) = C H_2 \quad (\text{式 I I I})$ 、又は

$R^5 - X^2 - C(O) N H - Q^1 - N H C(O) O - L^3 - O C(O) C(R^2) = C H_2 \quad (\text{式 I V})$ 、の1つ以上の(メタ)アクリレートモノマーから選択される。30

## 【0047】

式I I、I I I及びI V中、各 $R^2$ は、独立して、H又は $C H_3$ である。

## 【0048】

式I I、I I I及びI V中、 $R^3$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ は、独立して、少なくとも16個の炭素原子(特定の実施形態では、60個以下の炭素原子又は30個以下の炭素原子)を有する炭化水素基である。このような炭化水素基の例としては、ヘキサデシル(C16)基、オクタデシル(C18)基、アラキジル(C20)基、ベヘニル(C22)基、リグノセリル(C24)基、セリル(C26)基、モンタニル(C28)基、ミリシル(C30)基、2-ドデシルヘキサデシル(C28分枝状)基、2-テトラデシルオクタデシル(C32分枝状)基、及び30~60個の炭素原子の長鎖直鎖アルキル基が挙げられる(UNI-LINブランドとして入手可能)。特定の実施形態では、 $R^4$ 及び $R^5$ は、分枝状であり得る。40

## 【0049】

式I I、I I I及びI V中、 $L^1$ 、 $L^2$ 及び $L^3$ は、独立して、2~10個の炭素原子を有する分枝鎖又は直鎖アルキレン基、アリーレン基(特定の実施形態では、5~12個の炭素原子を有するアリーレン基)、又はこれらの組み合わせである。このようなアルキレン基の例としては、 $-C H_2 C H_2 -$ 、 $-C H_2 C H_2 C H_2 -$ 、 $-C H_2 C H_2 C H_2 C H_2 -$ などが挙げられる。このようなアリーレン基の例としては、フェニル、ナフチルなどが挙げられる。アルキレン基とアリーレン基との組み合わせの例としては、ベンジル、エチルフェニルなどが挙げられる。特定の実施形態では、 $L^1$ 、 $L^2$ 及び $L^3$ は、独50

立して、2～10個の炭素原子を有する分枝鎖又は直鎖アルキレン基である。

【0050】

式II、III及びIV中、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は、独立して、S、-NH、-N(R<sup>6</sup>)又はOであり、R<sup>6</sup>は、1～20個の炭素原子を有する炭化水素基(特定の実施形態では、アルキル基)である。R<sup>6</sup>炭化水素基の例としては、アルキル基、例えば、メチル、エチル、デシル、オクタデシルなどが挙げられる。

【0051】

式IV中、Q<sup>1</sup>は、二価イソシアネート残基(すなわち、2つのイソシアネート官能基を有しない芳香族又は脂肪族のジイソシアネート)である。二価イソシアネート残基の例としては、2,4-トルエン二酸及び4,4'-メチレンビス(フェニル)が挙げられる。

10

【0052】

式II、III及びIVの(メタ)アクリレートモノマーは、式Iの(メタ)アクリレートモノマーのより具体的な実施形態であることに留意する。すなわち、式IIの(メタ)アクリレートモノマーは、式IのR<sup>1</sup>がR<sup>3</sup>-NHCO(O)O-L<sup>1</sup>-である、式Iの範囲内である。式IIIの(メタ)アクリレートモノマーは、式IのR<sup>1</sup>がR<sup>4</sup>-X<sup>1</sup>-C(O)NH-L<sup>2</sup>-である、式Iの範囲内である。式IVの(メタ)アクリレートモノマーは、式IのR<sup>1</sup>がR<sup>5</sup>-X<sup>2</sup>-C(O)NH-Q<sup>1</sup>-NHCO(O)O-L<sup>3</sup>-である、式Iの範囲内である。

【0053】

好適な式Iの(メタ)アクリレートモノマーの例としては、式II、III及びIVのものに加えて、オクタデシルアクリレート、オクタデシルメタクリレート、ベヘニルアクリレート、ベヘニルメタクリレート、2-テトラデシルオクタデシルアクリレート、2-テトラデシルオクタデシルメタクリレートなどが挙げられる。

20

【0054】

式IIの好適な(メタ)アクリレートモノマーの例としては、ステアリルイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート(例えば、C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>-NHCO(O)O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OC(O)CH=CH<sub>2</sub>)との反応生成物、ステアリルイソシアネートと3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートとの反応生成物、及びステアリルイソシアネートと4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートとの反応生成物が挙げられる。

【0055】

30

式IIIの好適な(メタ)アクリレートモノマーの例としては、イソシアナトエチル(メタ)アクリレートとステアリルアルコールとの反応生成物、イソシアナトエチル(メタ)アクリレートとベヘニルアルコールとの反応生成物、及びイソシアナトエチル(メタ)アクリレートと2-テトラデシルオクタデカノールとの反応生成物が挙げられる。

【0056】

式IVの好適な(メタ)アクリレートモノマーの例としては、2,4'-トルエンジイソシアネート(TDI)とステアリルアルコール及び2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの反応生成物、TDIとステアリルアルコール及び3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートとの反応生成物、TDIとステアリルアルコール及び4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートとの反応生成物、TDIとベヘニルアルコール及び2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの反応生成物などが挙げられる。

40

【0057】

本明細書に記載する(メタ)アクリレートモノマーを作製するための技術及び条件は、当業者に周知である。例えば、好適な(メタ)アクリレートモノマー反応物質(例えば、ヒドロキシエチルアクリレート)及びイソシアネート反応物質(例えば、ステアリルイソシアネート)を、適切な触媒を用いて又は用いずに混合してもよい。

【0058】

適切な量(例えば、500ppm)の触媒を使用してよいが、必須ではない(特に、より高温を用いる場合)。例示的な触媒としては、ジブチルスズジラウレート(DBTDL)及びビスマスネオデカノエート(例えば、Shepherd Bicat 8108M)

50

、 A B C R ビスマス ( I I I ) ネオデカノエート、超電導体等級、ネオデカン酸中約 60 % ( 15 ~ 20 % Bi ) 、又は S t r e m C h e m i c a l s ビスマス ( I I I ) ネオデカノエート、超電導体等級、ネオデカン酸中約 60 % ( 15 ~ 20 % Bi ) ) が挙げられる。

#### 【 0 0 5 9 】

イソシアネート由来基を有する (メタ) アクリレートを形成するための反応は、典型的には、40 ~ 100 、又は 70 ~ 100 、又は 75 ~ 95 の温度範囲、好ましくは乾燥条件下 (例えば、乾燥空気) で実施してよい。触媒を使用しない場合、70 ~ 100 の反応温度が好ましい。典型的には、反応は、1 ~ 24 時間又は 4 ~ 15 時間実施される。

10

#### 【 0 0 6 0 】

合成中の不必要的ラジカル重合を防ぐために、適切な量 (例えば、50 ~ 500 百万分率 (ppm)) の安定剤、例えば、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-トルエン (BHT) 、4-メトキシフェノール (MOP) 、又はヒドロキノン (HQ) を用いてよいが、必須ではない。

#### 【 0 0 6 1 】

このような (メタ) アクリレートモノマーを第 1 の工程で用いて、フリーラジカルオリゴマー化によって官能化オリゴマー (すなわち、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オリゴマー) を作製することができる。

#### 【 0 0 6 2 】

フリーラジカルオリゴマー化のそれぞれは、典型的には、一又は二官能化オリゴマーを調製するために、一又は二官能性ヒドロキシル又はアミノ官能化連鎖移動剤の存在下で実施される。一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-エチルアミンが挙げられる。特に好適な一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つのヒドロキシル基若しくはアミノ基、又は 1 つのヒドロキシル基及び 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好適な例は、3-メルカプト-1,2-プロパンジオール (チオグリセロール) である。

20

#### 【 0 0 6 3 】

特定の実施形態では、連鎖移動剤は、少なくとも 1 つのイソシアネート反応性基で官能化されたメルカプタンである。特定の実施形態では、連鎖移動剤は、少なくとも 1 つのアルコール又はアミン基で官能化されたメルカプタンである。特定の実施形態では、連鎖移動剤は、官能化されていないメルカプタンである。

30

#### 【 0 0 6 4 】

特定の実施形態では、非官能性メルカプタン、すなわち、追加のイソシアネート反応性基 (例えば、ヒドロキシル基) を含有しないメルカプタンが用いられる。このようなメルカプタンを用いて官能化オリゴマーを作製するために、非官能性メルカプタンを、イソシアネート基と反応することができる官能基を少なくとも 1 つの (メタ) アクリレートが有する (メタ) アクリレートの混合物と反応させる。非官能化メルカプタンの例としては、オクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、オクタデシルメルカプトプロピオネット及びオクタデシルメルカプタンが挙げられる。イソシアネート基との反応を受けることができる官能化 (メタ) アクリレートの例は、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、3-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート及び 4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレートである。

40

#### 【 0 0 6 5 】

官能化オリゴマーを調製するために、フリーラジカル開始剤を使用して、オリゴマー化を開始させてもよい。フリーラジカル開始剤としては、当該技術分野において公知のものが挙げられ、例えば、特に、アゾ化合物 (例えば、2,2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル) 、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 及び 2,2'-アゾ

50

ビス(2-シアノペンタン)など)、ヒドロペルオキシド(例えば、クメン、t-ブチル-及びt-アミル-ヒドロペルオキシドなど)、ペルオキシエステル(例えば、t-ブチルペルベンゾエート、ジ-t-ブチルペルオキシフタレートなど)、及びジアシルペルオキシド(例えば、ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドなど)が挙げられる。

#### 【0066】

官能化オリゴマーを形成するためのオリゴマー化反応は、有機フリーラジカル反応に好適な多種多様な溶媒中で実施してよい。特に好適な溶媒は、ポリカルボジイミドを形成するための後続工程において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、例えば、反応混合物の総重量に基づいて約5重量%～約90重量%で溶媒中に存在し得る。好適な溶媒の例としては、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、酢酸エチル、酢酸ブチル)、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)、及びこれらの混合物が挙げられる。

#### 【0067】

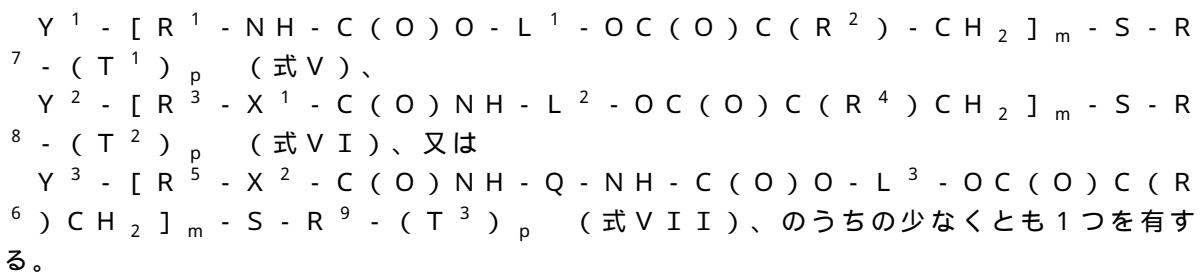
官能化オリゴマーを形成するためのオリゴマー化反応は、フリーラジカルオリゴマー化反応を実施するのに好適な温度で実施してよい。使用する具体的な温度及び溶媒は、試薬の溶解性、特定の開始剤を使用するために必要な温度、所望の分子量などの検討事項に基づいて当業者が容易に選択することができる。全ての開始剤及び全ての溶媒に好適な特定の温度を示すことが実用的ではない場合、概ね好適な温度は30及び150である。特定の実施形態では、上記の温度は、55及び90、又は75及び80である。反応時間は、典型的には、1～24時間以内であり、多くの場合、4～15時間以内である。

#### 【0068】

特定の実施形態では、オリゴマーは、イソシアネート由来基(例えば、ウレタン基又はウレア基)及び少なくとも16個(いくつかの実施形態では、60個以下の炭素原子)の炭素原子を有する炭化水素基を含む(メタ)アクリレートモノマーとメルカブタンとのオリゴマー化によって作製され、当該メルカブタンと当該(メタ)アクリレートとのモル比は、1：4～1：20である、又は当該メルカブタンと当該(メタ)アクリレートとのモル比は、1：8～1：16である。

#### 【0069】

特定の実施形態では、上記のオリゴマーは、以下の式：



#### 【0070】

式V、VI及びVII中、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>及びY<sup>3</sup>は、それぞれ独立して、H又は開始剤残基である。開始剤残基は、フリーラジカル開始剤、例えば、アゾ化合物(例えば、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、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)など)、ヒドロペルオキシド(例えば、クメン、t-ブチル-及びt-アミル-ヒドロペルオキシド)、ペルオキシエステル(例えば、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)、ジアシルペルオキシド(例えば、ベンゾイルペルオキシド及びラウロイルペルオキシド)の残基であり得る。例えば、オリゴマーの作製において使用されるフリーラジカル開始剤が、以下の構造  $H_3CH_2C - C(CH_3)(CN) - N = N - C(CH_3)(C$

10

20

30

40

50

N) - C H<sub>2</sub> C H<sub>3</sub> を有する 2 , 2' - アズビス ( 2 - メチルブチロニトリル ) ( V - 5  
9 開始剤 ) である場合、残基は、 - C ( C H<sub>3</sub> ) ( C N ) - C H<sub>2</sub> C H<sub>3</sub> であると考えら  
れるが、当該残基を形成する開始剤の他の断片が存在していてもよい。

## 【 0 0 7 1 】

式 V 、 VI 及び VII 中、 R<sup>1</sup> 、 R<sup>3</sup> 及び R<sup>5</sup> は、それぞれ独立して、式 I 、 II 、 III 及  
び IV に上記したとおり、少なくとも 16 個の炭素原子 ( いくつかの実施形態では  
60 個以下の炭素原子、いくつかの実施形態では 30 個以下の炭素原子 ) を有する炭化水  
素基である。

## 【 0 0 7 2 】

式 V 、 VI 及び VII 中、 R<sup>2</sup> 、 R<sup>4</sup> 及び R<sup>6</sup> は、それぞれ独立して、 H 又は C H<sub>3</sub> で  
ある。 10

## 【 0 0 7 3 】

式 V 、 VI 及び VII 中、 L<sup>1</sup> 、 L<sup>2</sup> 及び L<sup>3</sup> は、それぞれ独立して、式 I 、 II 、 III 及  
び IV に上記したとおり、 2 ~ 10 個の炭素原子を有する分枝鎖又は直鎖アルキレン  
基、アリーレン基 ( 特定の実施形態では、 5 ~ 12 個の炭素原子を有するアリーレン基 ) 、又はこれらの組み合わせである。

## 【 0 0 7 4 】

式 VI 及び VII 中、 X<sup>1</sup> 及び X<sup>2</sup> は、独立して、式 III 及び IV に上記したとおり  
、 O 、 S 、 - NH 又は - N ( R<sup>1</sup> ) であり、 R<sup>1</sup> は、 1 ~ 20 個の炭素原子を有する  
炭化水素基 ( 特定の実施形態では、アルキル基 ) である。 20

## 【 0 0 7 5 】

式 VII 中、 Q は、式 IV に上記したとおり、二価イソシアネート残基である。

## 【 0 0 7 6 】

式 V 、 VI 及び VII 中、各 m は、独立して、 2 ~ 20 の整数である。特定の実施形態  
では、 m は、 4 ~ 20 の整数である。

## 【 0 0 7 7 】

式 V 、 VI 及び VII 中、 R<sup>7</sup> 、 R<sup>8</sup> 及び R<sup>9</sup> は、独立して、 1 ~ 10 個の炭素原子を  
有する二価又は三価の連結基である。

## 【 0 0 7 8 】

式 V 、 VI 及び VII 中、 T<sup>1</sup> 、 T<sup>2</sup> 及び T<sup>3</sup> は、独立して、 - OH 、 - NH<sub>2</sub> 又は  
- N ( R<sup>1</sup> ) であり、 R<sup>1</sup> は、 1 ~ 10 個の炭素原子を有する炭化水素基 ( 特定の実  
施形態では、アルキル基 ) である。 30

## 【 0 0 7 9 】

式 V 、 VI 及び VII 中、各 p は、独立して、 1 又は 2 である。

## 【 0 0 8 0 】

式 V 、 VI 及び VII 中、 S は、硫黄である。

## 【 0 0 8 1 】

特定の実施形態では、上記のオリゴマーは、以下の式 :

Y<sup>1</sup> - [ C<sub>18</sub>H<sub>37</sub> - NH - C ( O ) O - C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> - O C ( O ) C H - C H<sub>2</sub> ]<sub>m</sub> - S - C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> - O H ( 式 V a ) , 40

Y<sup>2</sup> - [ C<sub>18</sub>H<sub>37</sub> - O C ( O ) N H - C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> - O C ( O ) C H C H<sub>2</sub> ]<sub>m</sub> - S - C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> - O H ( 式 VI a ) 、又は

Y<sup>3</sup> - [ C<sub>18</sub>H<sub>37</sub> - O C ( O ) N H - C<sub>7</sub>H<sub>6</sub> - N H - C ( O ) O - C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub>  
- O C ( O ) C H C H<sub>2</sub> ]<sub>m</sub> - S - C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> - O H ( 式 VII a ) 、のうちの少な  
くとも 1 つを有する。

## 【 0 0 8 2 】

式 V a 、 VI a 及び VII a 中、 Y<sup>1</sup> 、 Y<sup>2</sup> 及び Y<sup>3</sup> は、独立して、上記のとおりの開  
始剤残基である。

## 【 0 0 8 3 】

式 V a 、 VI a 及び VII a 中、各 m は、独立して、 4 ~ 20 の整数であり、 50

式Ⅴa、ⅥIa及びⅦIa中、Sは、硫黄である。

#### 【0084】

式Ⅴaの化合物は、式Ⅴの化合物の範囲内である。式ⅥIaの化合物は、式ⅥIの化合物の範囲内である。式ⅦIaの化合物は、式ⅦIの化合物の範囲内である。

#### 【0085】

イソシアネート含有オリゴマーを形成するための官能化オリゴマーの縮合反応

第2の工程では、イソシアネート含有オリゴマー（すなわち、少なくとも1つのイソシアネート末端基を有するイソシアネートオリゴマー）は、好ましくは、官能化（すなわち、イソシアネート反応性）オリゴマーと過剰のポリイソシアネートとの縮合反応によって調製される。ポリイソシアネートは、二、三、又はそれ以上の官能性イソシアネートであり得る。また、ポリイソシアネートは、4つ以上のイソシアネートを有するポリマー化合物及び4つ以上のイソシアネートを有する非ポリマー化合物を含み得る。このような縮合反応の反応生成物は、典型的には、イソシアネート含有オリゴマーの混合物である。10

#### 【0086】

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、脂環式ジイソシアネート、例えば、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、脂肪族ジイソシアネート、例えば、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、環式ジイソシアネート、例えば、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'-ジイソシアネートが挙げられる。トリイソシアネートの例としては、脂肪族トリイソシアネート、例えば、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネート、及び芳香族トリイソシアネート、例えば、トリ-(4-イソシアナトフェニル)-メタンが挙げられる。ポリマーイソシアネートの例としては、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート(PAPI)が挙げられる。20

#### 【0087】

特に好適なイソシアネートは、MDI及びPAPIを含む芳香族イソシアネートである。特に好適なジイソシアネートは、MDIを含む芳香族イソシアネートである。

#### 【0088】

特定の実施形態では、官能化(イソシアネート反応性)オリゴマーに加えて、少なくとも1つの追加のイソシアネート反応性化合物をイソシアネート含有オリゴマーの作製において用いてよい。特定の実施形態では、反応物質の固形分の重量に基づいて、このようなイソシアネート反応性化合物の50重量% (wt%)以下、又は30wt%以下又は20wt%以下を、イソシアネート含有オリゴマーの作製及び得られるポリカルボジイミドにおいて用いてよい。40

#### 【0089】

このような追加のイソシアネート反応性化合物は、2~60個の炭素原子を有する炭化水素基、少なくとも200の重量平均分子量を有するポリジメチルシロキサンセグメント、2~100個のアルキレンオキシド繰り返し単位を含む二価ポリオキシアルキレン基であって、アルキレンオキシド単位が2~10個の炭素原子を有する基、又はこれらの組み合わせを含み得る。50

## 【0090】

このような追加の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り、一、及び二、三、及び多官能性のアルコール、チオール及びアミンを含む。追加のイソシアネート反応性化合物は、フッ素化されていない。単一の化合物又は異なる化合物の混合物を使用してよい。

## 【0091】

例としては、アルカノール、例えば、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、分岐長鎖アルカノール、例えば、Guerbetアルコール(C-14~C-32アルキル鎖を有する2-アルキルアルカノール、Sasol(Germany)から入手可能)、ポリ(オキシアルキレン)基を含むアルコール、例えば、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のランダム又はブロックコポリマーのヒドロキシル末端メチル又はエチルエーテル、並びにポリシロキサン(例えば、ポリジメチルシロキサン)基含有アルコールが挙げられる。更なる例としては、ジオール、例えば、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、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)、グリセロール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ポリエステルジオール、例えば、ポリカプロラクトンジオール、脂肪酸二量体ジオール及び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ポリ(オキシ)アルキレンジオール、例えば、

-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-、-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-OCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-及び-OCH(CH<sub>3</sub>)CH(CH<sub>3</sub>)- (上記のポリ(オキシアルキレン)におけるオキシアルキレン単位は、ポリプロピレングリコール中と同じであってもよく、混合物として存在してもよい)、並びにエステルジオール、例えば、グリセロールモノステアレート及びポリシロキサン含有(例えば、ポリジメチルシロキサン含有)ジオールが挙げられる。

## 【0092】

更なる好適なイソシアネート反応性化合物としては、アミノ含有化合物、例えば、オクタデシルアミン、ジ(オクタデシル)アミン、1,6-ヘキサメチレンジアミン、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、例えば、ポリジメチルシロキサンが挙げられる。

## 【0093】

更なる好適なイソシアネート反応性化合物としては、チオール含有化合物、例えば、オクタデシルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、オクタデシルメルカプトプロピオネット、1,4-ブタンジチオール及び1,6-ヘキサンジチオールが挙げられる。

## 【0094】

特定の実施形態では、追加のイソシアネート反応性二官能性化合物は、以下の式：  
H-X<sup>3</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-(Z<sup>1</sup>).-(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>-X<sup>4</sup>-H (式VII)を有する。

## 【0095】

式VII中、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>は、独立して、S、-NH、-N(R<sup>10</sup>)又はOであり、R<sup>10</sup>は、1~20個の炭素原子を有する炭化水素基(特定の実施形態では、アルキル基)である。R<sup>10</sup>炭化水素基の例としては、アルキル基、例えば、メチル、エチル、デシル、オクタデシルなどが挙げられる。

## 【0096】

式VII中、r及びsは、独立して、1~12(特定の実施形態では、1~10)の整数である。

10

20

30

40

50

## 【0097】

式VII中、○は、0又は1である。

## 【0098】

式VII中、Z<sup>1</sup>は、1~20個の炭素原子を有する分枝鎖又は直鎖アルキレン基、2~100個のジメチルシロキサン繰り返し単位を含む二価ポリジメチルシロキサン基、2~100個のアルキレンオキシド繰り返し単位を含む二価アルキレンオキシド基、及びこれらの組み合わせから選択される。分枝鎖又は直鎖アルキレン基の例としては、-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-、-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-、-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-などが挙げられる。二価ポリジメチルシロキサン基の例としては、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>q</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- (式中、qは、2~100の整数である。)が挙げられる。二価アルキレンオキシド基の例としては、-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>q</sub>- (式中、qは2~100の整数である。)が挙げられる。  
10

## 【0099】

式VIIの化合物の例としては、エチレングリコール、1,10-デカンジオール、1,6-ヘキサメチレンジアミン、MW 200~1000のポリエチレングリコールなどが挙げられる。

## 【0100】

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よい。

## 【0101】

あるいは、イソシアネート反応性化合物、例えば、式VIIの二官能性化合物は、カルボジイミド化反応混合物において消費され得る(工程3、下記)。  
20

## 【0102】

縮合反応によってイソシアネート含有オリゴマーを形成するこの第2の工程は、当業者に周知の従来の条件下で実施してよい。特定の実施形態では、縮合反応は、極性溶媒、例えば、酢酸エチル、アセトン、メチルイソブチルケトンなど中において、乾燥条件下で実施される。好適な反応温度は、使用する具体的な試薬、溶媒及び触媒に基づいて、当業者によって容易に決定される。全ての状況に好適な具体的な温度を示すことが実用的ではない場合、概ね好適な温度は室温から120である。

## 【0103】

特定の実施形態では、縮合反応は、触媒の存在無しで実施される。特定の実施形態では、縮合反応は、触媒の存在下で実施され、これら触媒は、当業者に周知であり、例えば、ジブチルスズラウレート又はスズオクトエートなどのスズ触媒が挙げられる。  
30

## 【0104】

特定の実施形態では、官能化オリゴマー(及び得られるイソシアネート含有オリゴマー)の重量平均分子量は、少なくとも600、又は少なくとも1500又は少なくとも2000ダルトンであり得る。

## 【0105】

特定の実施形態では、官能化オリゴマー(及び得られるイソシアネート含有オリゴマー)の重量平均分子量は、50,000以下、又は30,000以下又は10,000ダルトン以下であり得る。  
40

## 【0106】

イソシアネート含有オリゴマーのカルボジイミド化反応

本開示のポリカルボジイミド化合物は、好適な触媒の存在下、少なくとも1つのイソシアネート末端基及び少なくとも2つの繰り返し単位を有するオリゴマーの縮合反応によって形成され得る。

## 【0107】

好適な触媒の代表例は、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、3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド(MPPO)、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-  
50

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 - ホスホリジン - 1 - オキシド、及び二環式テルペンアルキル、又はヒドロカルビルアリールホスフィンオキシド又はカンフェンフェニルホスフィンオキシドが挙げられる。

#### 【0108】

使用される触媒の具体的な量は、触媒自体及びイソシアネートの反応性に大きく依存する。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100部当たり0.05~5部の触媒の濃度範囲が概ね好適である。

#### 【0109】

特定の実施形態では、イソシアネート含有オリゴマー（少なくとも1つのイソシアネート末端基及び少なくとも2つの繰り返し単位を含むものであって、当該繰り返し単位のそれぞれが、少なくとも16個の炭素原子を有する炭化水素基を少なくとも1つ含む）に加えて、カルボジイミド化反応混合物は、当該イソシアネート含有オリゴマー以外の追加のイソシアネート化合物を更に含み得る。このような追加のイソシアネート化合物としては、モノイソシアネート、並びにジ-、トリ-、又はポリイソシアネート、例えば、MDI及びPAPIを含む上記のものが挙げられる。10

#### 【0110】

特定の実施形態では、反応物質の固形分の重量に基づいて、このような追加のイソシアネート化合物の90重量%（wt%）以下、又は70wt%以下、又は50wt%以下、又は30wt%以下又は20wt%以下を、ポリカルボジイミドの作製において用いてよい。20

#### 【0111】

カルボジイミド化の第3の工程は、当業者に周知の従来の条件下で実施してよい。特定の実施形態では、カルボジイミド化反応は、極性溶媒、例えば、酢酸エチル、アセトン及びメチルイソブチルケトンなど中において、乾燥条件下で実施される。好適な反応温度は、使用する具体的な試薬、溶媒及び触媒に基づいて、当業者によって容易に決定される。全ての状況に好適な具体的な温度を示すことが実用的ではない場合、概ね好適な温度は、70~100である。特定の実施形態では、反応は、75~95の温度で実施される。

#### 【0112】

3段階プロセスの一実施形態では、工程2及び3が同時に実施される。すなわち、縮合反応（工程2）及びカルボジイミド化反応（工程3）が同時に行われる。30

#### 【0113】

特定の実施形態では、ポリカルボジイミド化合物は、以下の式：

$$Q^2 - (X^5 - C(O)NH - (A^1 - (N = C = N))_r - (Z^2)_q - A^2 - NH C(O) - X^6)_p - Q^3 \quad (\text{式IX})$$
、を有する。

#### 【0114】

式IX中、 $X^5$ 及び $X^6$ は、独立して、S、-NH、-N(R<sup>1,1</sup>)又はOであり、R<sup>1,1</sup>は、1~20個の炭素原子を有する炭化水素基（例えば、アルキル基）である。式IXの特定の実施形態では、 $X^5$ 及び $X^6$ は、独立して、-NH、-N(R<sup>1,1</sup>)又はOであり、R<sup>1,1</sup>は、1~20個の炭素原子を有する炭化水素基（例えば、アルキル基）である。R<sup>1,1</sup>アルキル基の例としては、メチル、エチル、オクチル及びオクタデシルが挙げられる。式IXの特定の実施形態では、 $X^5$ 及び $X^6$ は、両方ともO（酸素）である。40

#### 【0115】

式IX中、 $A^1$ 及び $A^2$ は、独立して、有機ジイソシアネート化合物からイソシアネート基を除去することによって得られる有機ジイソシアネート化合物の残基である。このようなジイソシアネートの例としては、4,4'-メチレンビス（フェニルイソシアネート）、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート又は2,4-トルエンジイソシアネートが挙げられる。式IXの特定の実施形態では、 $A^1$ 及び $A^2$ は、独立して、4,4'-メチレンビス（フェニルイソシアネート）、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート及びこ50

これらの混合物から選択される有機ジイソシアネート化合物の残基である。この状況では、「残基」は、有機ジイソシアネート化合物からイソシアネート基を除去することによって得られる。式IXの特定の実施形態では、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は、独立して、4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)からイソシアネート基を除去することによって得られる4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)の残基である。

## 【0116】

式IX中、q=0又は1である。特定の実施形態では、qは0である。

## 【0117】

式IX中、pは、1~10の整数である。特定の実施形態では、pは1である。

## 【0118】

式IX中、rは、1~20の整数である。式IXの特定の実施形態では、rは、2~10の整数である。特定の実施形態では、rは、4~10の整数である。

10

## 【0119】

式IX中、Z<sup>2</sup>は、以下の式:

-X<sup>3</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-(Z<sup>1</sup>)<sub>o</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-X<sup>4</sup>- (式X)の二価基である

。

## 【0120】

式X(これは、式IXの二価Z<sup>2</sup>基である。)中、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>は、独立して、S、-NH、-N(R<sup>1</sup>)又はOであり、R<sup>1</sup>は、1~20個の炭素原子を有する炭化水素基(例えば、アルキル基)である。R<sup>1</sup>アルキル基の例としては、メチル、エチル、オクチル及びオクタデシルが挙げられる。

20

## 【0121】

式X(これは、式IXの二価Z<sup>2</sup>基である。)中、m及びnは、独立して、1~12(特定の実施形態では、1~10)の整数である。

## 【0122】

式X(これは、式IXの二価Z<sup>2</sup>基である。)中、oは、0又は1である。

## 【0123】

式X(これは、式IXの二価Z<sup>2</sup>基である。)中、Z<sup>1</sup>は、1~20個の炭素原子を有する分枝鎖又は直鎖アルキレン基、2~100個のジメチルシロキサン繰り返し単位を含む二価ポリジメチルシロキサン基、2~100個のアルキレンオキシド繰り返し単位を含む二価アルキレンオキシド基、及びこれらの組み合わせから選択される。

30

## 【0124】

式IX中、Q<sup>2</sup>及びQ<sup>3</sup>は、独立して、少なくとも2個の炭素原子(特定の実施形態では、60個以下の炭素原子又は30個以下の炭素原子)を有する炭化水素基、及び以下の式:

- (CH<sup>2</sup>)<sub>a</sub> - S - U (式XI)

を有する基から選択される。ただし、Q<sup>2</sup>及びQ<sup>3</sup>の両方が少なくとも2つの炭素原子を有する炭化水素基であることはない。

## 【0125】

式IXの化合物の特定の実施形態では、Q<sup>2</sup>及びQ<sup>3</sup>は、独立して、少なくとも2個の炭素原子(特定の実施形態では、60個以下の炭素原子又は30個以下の炭素原子)を有する炭化水素基である。このような炭化水素基の例としては、オクタデシル(C<sub>18</sub>)基、アラキジル(C<sub>20</sub>)基、ベヘニル(C<sub>22</sub>)基、リグノセリル(C<sub>24</sub>)基、セリル(C<sub>26</sub>)基、モンタニル(C<sub>28</sub>)基、又はミリシル(C<sub>30</sub>)基、2-ドデシルヘキサデシル(C<sub>28</sub>分枝状)基、2-テトラデシルオクタデシル(C<sub>32</sub>分枝状)基、30~60個の炭素原子の長鎖直鎖アルキル基が挙げられる(UNILINブランドとして入手可能)。特定の実施形態では、このような炭化水素基は、オクタデシル基、ベヘニル基及び2-テトラデシルオクタデシル基から選択される。

40

## 【0126】

式IXの化合物の特定の実施形態では、Q<sup>2</sup>及びQ<sup>3</sup>は、独立して、式 - (CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>

50

- S - U (式 X I) を有する基である。

**【0127】**

式 X I (これは、式 IX の  $Q^2$  及び / 又は  $Q^3$  基のうちの 1 つである。) 中、「a」は、1 ~ 10 の整数である。特定の実施形態では、「a」の値は 2 である。

**【0128】**

式 X I (これは、式 IX の  $Q^2$  及び / 又は  $Q^3$  基のうちの 1 つである。) 中、S は硫黄である。

**【0129】**

式 X I (これは、式 IX の  $Q^2$  及び / 又は  $Q^3$  基のうちの 1 つである。) 中、U は、(メタ) アクリレートモノマーの 2 ~ 20 個の繰り返し単位を含み、各繰り返し単位が、独立して、少なくとも 16 個の炭素原子 (特定の実施形態では、60 個以下の炭素原子又は 30 個以下の炭素原子) を有するアルキル基を含む、オリゴマー、ウレタン含有 (メタ) アクリレートモノマーの 2 ~ 20 個の繰り返し単位を含み、各繰り返し単位が、独立して、少なくとも 16 個の炭素原子 (特定の実施形態では、60 個以下の炭素原子又は 30 個以下の炭素原子) を有するアルキル基を含む、オリゴマー、ウレア含有 (メタ) アクリレートモノマーの 2 ~ 20 個の繰り返し単位を含み、各繰り返し単位が、独立して、少なくとも 16 個の炭素原子 (特定の実施形態では、60 個以下の炭素原子又は 30 個以下の炭素原子) を有するアルキル基を含む、オリゴマー、及びこれらの組み合わせから選択される。

10

**【0130】**

式 X I (これは、式 IX の  $Q^2$  及び / 又は  $Q^3$  基のうちの 1 つである。) 中、U は、以下から選択されるモノマーの 2 ~ 20 個の繰り返し単位を含むオリゴマー：オクタデシル (メタ) アクリレート、ベヘニル (メタ) アクリレート、炭化水素鎖に 30 個以下の炭素原子を有する (メタ) アクリレート、オクタデシルイソシアネートと 4 - ヒドロキシブチル (メタ) アクリレートとの反応生成物、オクタデシルイソシアネートと 2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートとの反応生成物、オクタデシルイソシアネートと 3 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレートとの反応生成物、オクタデカノールと 2 - イソシアナトエチル (メタ) アクリレートとの反応生成物、ベヘニルアルコールと 2 - イソシアナトエチル (メタ) アクリレートとの反応生成物、2, 4 - トルエンジイソシアネートとオクタデカノール及び 2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートとの反応生成物、2, 4 - トルエンジイソシアネートとベヘニルアルコール及び 2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートとの反応生成物、2, 4 - トルエンジイソシアネートとオクタデカノール及び 4 - ヒドロキシブチル (メタ) アクリレートとの反応生成物、2, 4 - トルエンジイソシアネートとベヘニルアルコール及び 4 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートとの反応生成物、2, 4 - トルエンジイソシアネートとオクタデカノール及び 3 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレートとの反応生成物、2, 4 - トルエンジイソシアネートとベヘニルアルコール及び 3 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレートとの反応生成物、及びこれらの組み合わせである。

20

**【0131】**

式 X I (これは、式 IX の  $Q^2$  及び / 又は  $Q^3$  基のうちの 1 つである。) 中、U は、オクタデシル (メタ) アクリレート、ベヘニル (メタ) アクリレート、2 - テトラデシルオクタデシル (メタ) アクリレート及びこれらの組み合わせから選択されるモノマーの 2 ~ 20 個の繰り返し単位を含むオリゴマーである。

30

**【0132】**

特定の実施形態では、U は、オクタデシルアクリレートの 4 ~ 20 個の繰り返し単位のオリゴマーである。

**【0133】**

特定の実施形態では、U は、オクタデカノールと 2 - イソシアナトエチル (メタ) アクリレートとの反応生成物の 4 ~ 20 個の繰り返し単位のオリゴマーである。

**【0134】**

40

50

特定の実施形態では、式 I X のポリカルボジイミド化合物は、処理組成物又は方法において用いることができ、式中、 $X^5$  及び  $X^6$  は、それぞれ〇であり、 $A^1$  及び  $A^2$  のそれぞれは、4, 4' - メチレンビス(フェニルイソシアネート)からイソシアネート基を除去することによって得られる4, 4' - メチレンビス(フェニルイソシアネート)の残基であり、 $q = 0$  であり、 $p$  は、1 であり、 $r$  は、4 ~ 10 の整数であり、 $Q^2$  及び  $Q^3$  は、独立して、式  $(CH_2)_a - S - U$  (式 X I) [式中、 $a$  は2 であり、 $S$  は硫黄であり、 $U$  は、オクタデシルアクリレートの4 ~ 20 個の繰り返し単位のオリゴマーである。] を有する。

## 【0135】

特定の実施形態では、式 I X のポリカルボジイミド化合物は、処理組成物又は方法において用いることができ、式中、 $X^5$  及び  $X^6$  は、それぞれ〇であり、 $A^1$  及び  $A^2$  のそれぞれは、4, 4' - メチレンビス(フェニルイソシアネート)からイソシアネート基を除去することによって得られる4, 4' - メチレンビス(フェニルイソシアネート)の残基であり、 $q = 0$  であり、 $p$  は、1 であり、 $r$  は、4 ~ 10 の整数であり、 $Q^2$  及び  $Q^3$  は、独立して、

式  $(CH_2)_a - S - U$  (式 X I)

[式中、 $a$  は2 であり、 $S$  は硫黄であり、 $U$  は、オクタデカノールと2 - イソシアナトエチル(メタ)アクリレートとの反応生成物の4 ~ 20 個の繰り返し単位のオリゴマーである。] を有する。

## 【0136】

式 I X のポリカルボジイミド化合物の具体例は、少なくとも1つのイソシアネート末端基及び少なくとも2つの繰り返し単位を含むオリゴマーであって、当該繰り返し単位のそれぞれが、少なくとも16個の炭素原子を有する炭化水素基を少なくとも1つ含むオリゴマーのカルボジイミド化反応から生じ得る。イソシアネート末端基を有するこのようなオリゴマーは、後でカルボジイミド化を引き起こす触媒の存在下でジイソシアネート及びアクリレートオリゴマーから作製し得る。このような例では、少なくとも1つのイソシアネート末端基及び少なくとも2つの繰り返し単位を含むオリゴマーは、単離することなく反応混合物中で形成される(すなわち、その場で形成される。)。

## 【0137】

例えば、ポリカルボジイミド化合物は、4, 4' - メチレンビス(フェニルイソシアネート)(MDI) 及び官能化アクリレートオリゴマーを含むカルボジイミド化反応混合物のカルボジイミド化反応から生じ得る。このようなイソシアネート及び官能化アクリレートオリゴマーは、2 : 1 ~ 10 : 1 のモル比で反応混合物中に存在し得る。この例は、実施例の項の実施例1、2 及び6 に記載されている。

## 【0138】

イソシアネート含有オリゴマーを作製するために用いられる官能化アクリレートオリゴマーの例としては、例えば、以下を含むオリゴマー化反応混合物の反応によって作製されるものが挙げられる：(1) 1 : 4 ~ 1 : 20 のモル比でメルカプトエタノール及びオクタデシルアクリレート(この反応は、実施例の項の実施例1 によって例示される。)、(2) メルカプトエタノールと、オクタデシルイソシアネート(すなわち、ステアリルイソシアネート)と2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの反応生成物(当該メルカプトエタノールと当該反応生成物(例えば、 $C_{18}H_{37}-NHCO(O)O-CH_2CH_2-O-COO$ )とは1 : 4 ~ 1 : 20 のモル比で反応する。)(この反応は、実施例の項の実施例2 によって例示される。)、並びに(3) メルカプトエタノールと、オクタデカノール(すなわち、ステアリルアルコール)と2 - イソシアナトエチル(メタ)アクリレートとの反応生成物(当該メルカプトエタノールと当該反応生成物(式 I II のモノマーである $R^4-X^1-C(O)NH-L^2-O-C(O)C(R^2)=CH_2$  [式中、 $R^4$  は、ステアリルであり、 $X^1=O$  であり、 $L^2$  = エチルであり、 $R^2=H$  である。])とは、1 : 4 ~ 1 : 20 のモル比で反応する。)(この反応は、実施例の項の実施例6 によって例示される。)。

10

20

30

40

50

## 【0139】

## 処理組成物

1つ以上のポリカルボジイミド化合物と、任意に1つ以上のパラフィンワックスとを含む処理組成物は、好ましくは、水性組成物、特に、水中水性分散液として用いられる。

## 【0140】

カルボジイミド化反応の完了後、最終反応混合物は、界面活性剤又は界面活性剤の混合物を、分散体を安定させるのに十分な量で使用して、水中に分散させてよい。ポリカルボジイミド又はその混合物は、通常、溶媒の溶液で作製される。次いで、得られるポリカルボジイミド又はその混合物を、界面活性剤又は乳化剤を用いて激しく混合及びホモジナイズすることを通して水に分散させ、続いて、例えば、Manton Gaulin ホモジナイザ又は超音波ホモジナイザによってホモジナイズする。続いて溶媒を蒸留することによって、有機溶媒を含まない分散体を得ることができる。10

## 【0141】

典型的な分散体は、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100重量部に基づいて、70~20,000重量部の量の水を含有する。界面活性剤又は界面活性剤の混合物は、好ましくは、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100重量部に基づいて、1~25重量部又は5~15重量部の量で存在する。

## 【0142】

本開示の処理組成物は、従来のカチオン性、非イオン性、アニオン性、及び/又は双性イオン性(すなわち、両性)界面活性剤(すなわち、乳化剤)を含み得る。例えば、非イオン性及びイオン性界面活性剤を含有する界面活性剤の混合物を用いてよい。好適な非イオン性界面活性剤は、TERGITOL、TWEENなどの高い又は低いHLB値を有し得る。好適なカチオン性界面活性剤としては、モノ-又はビ-テイルアンモニウム塩が挙げられる。好適なアニオン性界面活性剤としては、スルホン酸及びカルボン酸脂肪族化合物、並びにこれらの塩、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(Rhodia, Franceから入手可能)などが挙げられる。好適な両性界面活性剤としては、ココベタイン、スルホベタイン及びアミンオキシドなどが挙げられる。20

## 【0143】

特定の実施形態では、本開示の処理組成物において使用するのに好適な界面活性剤は、国際公開第2013/162704号に記載されている。30

## 【0144】

本開示の1つ以上のパラフィンワックス及び1つ以上のポリカルボジイミド(PCD)を含む処理組成物を作製するために様々な方法を用いることができる。

## 【0145】

一方では、パラフィンワックスを溶媒又は溶媒の混合物に溶解させて、第1の溶液(A)を形成する。1つ以上の界面活性剤を水に溶解させて、第2の溶液(B)を形成する。次いで、溶液A及びBを混合し、乳化して、ワックスエマルションを形成する。次いで、ワックスエマルションを、上記のとおり形成したPCDエマルションと混合して、1つ以上のパラフィンワックス及び1つ以上のPCDを含む最終処理組成物を形成する。第2の方法では、パラフィンワックスを溶媒又は溶媒の混合物に溶解させて、第1の溶液(A)を形成する。調製された溶媒中の1つ以上のPCD(溶液C)を溶液Aと混合して、溶媒に基づく混合物(D)を形成する。1つ以上の界面活性剤を水に溶解させて、溶液(B)を形成する。次いで、溶液D及びBを混合し、乳化して、ワックス/PCDコエマルションを形成する。次いで、ワックスエマルションを、上記のとおり形成したPCDエマルションと混合して、1つ以上のパラフィンワックス及び1つ以上のPCDを含む最終処理組成物を形成する。40

## 【0146】

また、本開示の処理組成物は、凝集溶媒、凍結防止溶媒、乳化剤、又は1つ以上の微生物に対する安定剤のうちの1つ以上を更に含み得る。

## 【0147】

### 例示的な実施形態

実施形態1は、繊維質基材を処理する方法であって、当該繊維質基材を撥水性（特定の実施形態では、耐久的撥水性）にするのに十分な量のフッ素不含処理組成物を適用することを含み、当該処理組成物が、

少なくとも1つのオリゴマーを含むカルボジイミド化反応混合物のカルボジイミド化反応から生じるポリカルボジイミド化合物を少なくとも1つ含み、当該オリゴマーが、少なくとも1つのイソシアネート末端基及び少なくとも2つの繰り返し単位を含み、当該少なくとも2つの繰り返し単位のそれぞれが、少なくとも16個の炭素原子（特定の実施形態では、60個以下の炭素原子又は30個以下の炭素原子）を有する炭化水素基を少なくとも1つ含む（特定の実施形態では、当該オリゴマーが、少なくとも70重量%の、少なくとも16個の炭素原子を有する炭化水素基を有する（メタ）アクリレートモノマーから作製され、一方、特定の実施形態では、当該オリゴマーが、少なくとも16個の炭素原子を有する炭化水素基を有する（メタ）アクリレートモノマーのみから作製される。）方法である。10

#### 【0148】

実施形態2は、当該オリゴマーが、少なくとも1つのイソシアネート末端基と、少なくとも2つの、少なくとも1つの（メタ）アクリレートモノマーの繰り返し単位と、を含み、当該（メタ）アクリレートモノマーが、以下の式：



[式中、

$R^1$ は、少なくとも16個の炭素原子（特定の実施形態では、60個以下の炭素原子又は30個以下の炭素原子）を有する炭化水素基を含み、

$R^2$ は、H又は $C H_3$ である。]を有する、実施形態1に記載の方法である。20

#### 【0149】

実施形態3は、式Iの（メタ）アクリレートモノマーが、以下の式：



$R^4 - X^1 - C(O) N H - L^2 - O C(O) C(R^2) = C H_2 \quad (\text{式III})$ 、又は

$R^5 - X^2 - C(O) N H - Q^1 - N H C(O) O - L^3 - O C(O) C(R^2) = C H_2 \quad (\text{式IV})$ 30

[式中、

各 $R^2$ は、独立して、H又は $C H_3$ であり、

$R^3$ 、 $R^4$ 、及び $R^5$ は、独立して、16～60個の炭素原子を有する炭化水素基であり（特定の実施形態では、 $R^4$ 及び $R^5$ は、分枝状であり）、

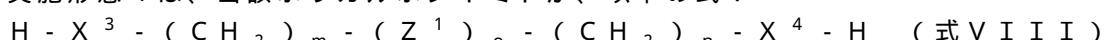
$L^1$ 、 $L^2$ 、及び $L^3$ は、独立して、2～10個の炭素原子を有する分枝鎖又は直鎖アルキレン基、アリーレン基（特定の実施形態では、5～12個の炭素原子を有するアリーレン基）、又はこれらの組み合わせであり、

$X^1$ 及び $X^2$ は、独立して、S、-NH、-N( $R^6$ )又はOであり、 $R^6$ は、1～20個の炭素原子を有する炭化水素基（特定の実施形態では、アルキル基）であり、

$Q^1$ は、二価イソシアネート残基である。]の1つ以上の（メタ）アクリレートモノマーから選択される、実施形態2に記載の方法である。40

#### 【0150】

実施形態4は、当該ポリカルボジイミドが、以下の式：



[式中、

$X^3$ 及び $X^4$ は、独立して、S、-NH、-N( $R^{10}$ )又はOであり、 $R^{10}$ は、1～20個の炭素原子を有する、炭化水素基（特定の実施形態では、アルキル基）であり、 $m$ 及び $n$ は、独立して、1～12（特定の実施形態では、1～10）の整数であり、 $o$ は、0又は1であり、

$Z^1$ は、

1 ~ 20 個の炭素原子を有する分枝鎖又は直鎖アルキレン基、  
 2 ~ 100 個のジメチルシロキサン繰り返し単位を含む二価ポリジメチルシロキサン基  
 、  
 2 ~ 100 個のアルキレンオキシド繰り返し単位を含む二価アルキレンオキシド基、及び

これらの組み合わせから選択される。] を有する少なくとも 1 つのイソシアネート反応性二官能性化合物、を含む反応混合物（カルボジイミド化反応混合物（工程 3）又は縮合反応混合物（工程 2）のいずれか）から更に調製される、実施形態 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の方法である。

## 【0151】

10

実施形態 5 は、式：



[式中、

$X^5$  及び  $X^6$  は、独立して、S、-NH、-N( $R^{1,1}$ ) 又はOであり、 $R^{1,1}$  は、1 ~ 20 個の炭素原子を有する炭化水素基（特定の実施形態では、アルキル基）であり、

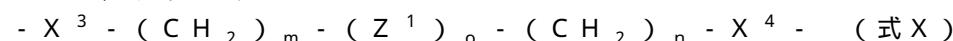
$A^1$  及び  $A^2$  は、独立して、有機ジイソシアネート化合物からイソシアネート基を除去することによって得られる有機ジイソシアネート化合物の残基であり、

$q = 0$  又は 1 であり、

$p$  は、1 ~ 10 の整数であり、

$r$  は、1 ~ 20 の整数であり、

$Z^2$  は、以下の式：



(式中、

$X^3$  及び  $X^4$  は、独立して、S、-NH、-N( $R^{1,1}$ ) 又はOであり、 $R^{1,1}$  は、1 ~ 20 個の炭素原子を有する炭化水素基（特定の実施形態では、アルキル基）であり、

$m$  及び  $n$  は、独立して、1 ~ 12（特定の実施形態では、1 ~ 10）の整数であり、  
 $o$  は、0 又は 1 であり、

$Z^1$  は、

1 ~ 20 個の炭素原子を有する、分枝鎖又は直鎖アルキレン基、

30

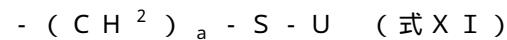
2 ~ 100 個のジメチルシロキサン繰り返し単位を含む二価ポリジメチルシロキサン基  
 、  
 2 ~ 100 個のアルキレンオキシド繰り返し単位を含む二価アルキレンオキシド基、及び

これらの組み合わせから選択される。) の二価基であり、

$Q^2$  及び  $Q^3$  は、独立して、

少なくとも 2 個の炭素原子（特定の実施形態では、60 個以下の炭素原子又は 30 個以下の炭素原子）を有する炭化水素基、及び

以下の式：



40

(式中、

$a$  は、1 ~ 10 の整数であり、

$S$  は、硫黄であり、

$U$  は、

（メタ）アクリレートモノマーの 2 ~ 20 個の繰り返し単位を含み、各繰り返し単位が、独立して、少なくとも 16 個の炭素原子（特定の実施形態では、60 個以下の炭素原子又は 30 個以下の炭素原子）を有するアルキル基を含む、オリゴマー、

ウレタン含有（メタ）アクリレートモノマーの 2 ~ 20 個の繰り返し単位を含み、各繰り返し単位が、独立して、少なくとも 16 個の炭素原子（特定の実施形態では、60 個以下の炭素原子又は 30 個以下の炭素原子）を有するアルキル基を含む、オリゴマー、

50

ウレア含有(メタ)アクリレートモノマーの2～20個の繰り返し単位を含み、各繰り返し単位が、独立して、少なくとも16個の炭素原子(特定の実施形態では、60個以下の炭素原子又は30個以下の炭素原子)を有するアルキル基を含む、オリゴマー、及びこれらの組み合わせから選択される。)を有する基から選択される。、

ただし、Q<sup>2</sup>及びQ<sup>3</sup>の両方が少なくとも2つの炭素原子を有する炭化水素基ではあることはない。]の少なくとも1つのポリカルボジイミド化合物を含むフッ素不含組成物を適用することを含む、実施形態1に記載の方法である。

#### 【0152】

実施形態6は、X<sup>5</sup>及びX<sup>6</sup>が、独立して、-NH、-N(R<sup>11</sup>)又はOであり、R<sup>11</sup>が、1～20個の炭素原子を有するアルキル基である、実施形態5に記載の方法である。  
10

#### 【0153】

実施形態7は、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>が、独立して、4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、及びこれらの混合物から選択される有機ジイソシアネート化合物の残基である、実施形態5又は6に記載の方法である。

#### 【0154】

実施形態8は、rが2～10の整数である、実施形態5～7のいずれか1つに記載の方法である。

#### 【0155】

実施形態9は、Q<sup>2</sup>及びQ<sup>3</sup>が、独立して、少なくとも2個の炭素原子(特定の実施形態では、60個以下の炭素原子又は30個以下の炭素原子)を有する炭化水素基である、実施形態5～8のいずれか1つに記載の方法である。  
20

#### 【0156】

実施形態10は、Q<sup>2</sup>及びQ<sup>3</sup>が、独立して、オクタデシル基、ベヘニル基、及び2-テトラデシルオクタデシル基から選択される炭化水素基である、実施形態9に記載の方法である。

#### 【0157】

実施形態11は、Q<sup>2</sup>及びQ<sup>3</sup>が、独立して、式-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-S-U(式XⅠ)を有する基である、実施形態5～8のいずれか1つに記載の方法である。

#### 【0158】

実施形態12は、Uが、以下から選択されるモノマーの2～20個の繰り返し単位を含むオリゴマー：オクタデシル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレート、炭化水素鎖に30個以下の炭素原子を有する(メタ)アクリレート、オクタデシルイソシアネートと4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートとの反応生成物、オクタデシルイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの反応生成物、オクタデシルイソシアネートと3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートとの反応生成物、オクタデカノールと2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレートとの反応生成物、ベヘニルアルコールと2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレートとの反応生成物、2,4-トルエンジイソシアネートとオクタデカノール及び2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの反応生成物、2,4-トルエンジイソシアネートとベヘニルアルコール及び2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの反応生成物、2,4-トルエンジイソシアネートとオクタデカノール及び4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートとの反応生成物、2,4-トルエンジイソシアネートとベヘニルアルコール及び4-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの反応生成物、2,4-トルエンジイソシアネートとベヘニルアルコール及び4-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートとの反応生成物、2,4-トルエンジイソシアネートとベヘニルアルコール及び3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートとの反応生成物、2,4-トルエンジイソシアネートとベヘニルアルコール及び3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートとの反応生成物、及びこれらの組み合わせである、実施形態11に記載の方法である。  
40

#### 【0159】

実施形態13は、Uが、オクタデシル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレート、2-テトラデシルオクタデシル(メタ)アクリレート、及びこれらの組み合わせ

10

20

30

40

50

から選択されるモノマーの2～20個の繰り返し単位を含むオリゴマーである、実施形態12に記載の方法である。

### 【0160】

実施形態14は、式：



[式中、

$X^5$ 及び $X^6$ は、それぞれOであり、

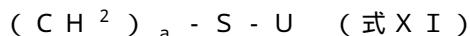
$A^1$ 及び $A^2$ は、それぞれ、4,4' - メチレンビス(フェニルイソシアネート)からイソシアネート基を除去することによって得られる4,4' - メチレンビス(フェニルイソシアネート)の残基であり、

$q = 0$ であり、

$p$ は、1であり、

$r$ は、4～10の整数であり、

$Q^2$ 及び $Q^3$ は、独立して、以下の式：



(式中、

$a$ は、2であり、

$S$ は、硫黄であり、

$U$ は、オクタデシルアクリレートの4～20個の繰り返し単位のオリゴマーである。)を有する。]の少なくとも1つのポリカルボジイミド化合物を含むフッ素不含組成物を適用することを含む、実施形態5に記載の方法である。

10

### 【0161】

実施形態15は、の式：



[式中、

$X^5$ 及び $X^6$ は、それぞれOであり、

$A^1$ 及び $A^2$ は、それぞれ、4,4' - メチレンビス(フェニルイソシアネート)からイソシアネート基を除去することによって得られる4,4' - メチレンビス(フェニルイソシアネート)の残基であり、

20

$q = 0$ であり、

$p$ は、1であり、

$r$ は、4～10の整数であり、

$Q^2$ 及び $Q^3$ は、独立して、以下の式：



(式中、

$a$ は、2であり、

$S$ は、硫黄であり、

$U$ は、オクタデカノールと2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレートとの反応生成物の4～20個の繰り返し単位のオリゴマーである。)を有する。]の少なくとも1つのポリカルボジイミド化合物を含むフッ素不含組成物を適用することを含む、実施形態5に記載の方法である。

30

### 【0162】

実施形態16は、上記の処理組成物が、

2:1～10:1のモル比で4,4' - メチレンビス(フェニルイソシアネート)及びアクリレートオリゴマーを含むカルボジイミド化反応混合物のカルボジイミド化反応から生じる、少なくとも1つのポリカルボジイミド化合物を含み、当該アクリレートオリゴマーが、1:4～1:20のモル比でメルカプトエタノール及びオクタデシルアクリレートを含むオリゴマー化反応混合物の反応によって作製される、実施形態1に記載の方法であ

40

50

10

[ 0 1 6 3 ]

実施形態 17 は、上記の処理組成物が、

2 : 1 ~ 10 : 1 のモル比で 4 , 4 ' - メチレンビス(フェニルイソシアネート)及びアクリレートオリゴマーを含むカルボジイミド化反応混合物のカルボジイミド化反応から生じる少なくとも 1 つのポリカルボジイミド化合物を含み、当該アクリレートオリゴマーが、メルカプトエタノールと、オクタデシルイソシアネートと 2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの反応生成物と、を含むオリゴマー化反応混合物の反応によって作製され、当該メルカプトエタノール及び当該反応生成物が、1 : 4 ~ 1 : 2 0 のモル比で反応する、実施形態 1 に記載の方法である。

10

[ 0 1 6 4 ]

実施形態 1 8 は、上記の処理組成物が、

2 : 1 ~ 10 : 1 のモル比で 4 , 4 ' - メチレンビス(フェニルイソシアネート)及びアクリレートオリゴマーを含むカルボジイミド化反応混合物のカルボジイミド化反応から生じる少なくとも 1 つのポリカルボジイミド化合物を含み、当該アクリレートオリゴマーが、メルカプトエタノールと、オクタデカノールと 2 - イソシアナトエチル(メタ)アクリレートとの反応生成物と、を含むオリゴマー化反応混合物の反応によって作製され、当該メルカプトエタノール及び当該反応生成物が、1 : 4 ~ 1 : 20 のモル比で反応する、実施形態 1 に記載の方法である。

20

【 0 1 6 5 】

実施形態19は、上記の処理組成物が、少なくとも1つのパラフィンワックスを更に含む、実施形態1～18のいずれか1つに記載の方法である。

[ 0 1 6 6 ]

実施形態20は、上記のパラフィンワックスが、40～70の融点を有する、実施形態19に記載の方法である。

【 0 1 6 7 】

実施形態21は、上記のパラフィンワックスが、60～70の融点を有する、実施形態20に記載の方法である。

[ 0 1 6 8 ]

実施形態 22 は、上記のパラフィンワックスが、30 wt % ~ 70 wt % の量で上記の処理組成物中に存在し、上記のポリカルボジイミドが、30 wt % ~ 70 wt % の量で存在する、実施形態 19 ~ 21 のいずれか 1 つに記載の方法である。

30

【 0 1 6 9 】

実施形態23は、上記のパラフィンワックスが、50wt%～70wt%の量で上記の処理組成物中に存在し、上記のポリカルボジイミドが、30wt%～50wt%の量で存在する、実施形態22に記載の方法である。

[ 0 1 7 0 ]

実施形態24は、上記の纖維質基材が、織物、皮革、カーペット、紙及び不織布の群から選択される、実施形態1～23のいずれか1つに記載の方法である。

[ 0 1 7 1 ]

実施形態25は、上記の処理組成物が、任意に、界面活性剤、凝集溶媒、凍結防止溶媒、乳化剤、又は1つ以上の微生物に対する安定剤のうちの1つ以上を更に含む水性分散液である、実施形態1～24のいずれか1つに記載の方法である。

40

[ 0 1 7 2 ]

実施形態 26 は、少なくとも 1 つのパラフィンワックス、及び少なくとも 1 つのポリカルボジイミド化合物、を含み、当該少なくとも 1 つのポリカルボジイミド化合物が、それぞれ少なくとも 16 個の炭素原子を有する少なくとも 2 つの炭化水素基を有する、又は当該少なくとも 1 つのポリカルボジイミド化合物が、少なくとも 1 つのオリゴマーを含むカルボジイミド化反応混合物のカルボジイミド化反応から生じ、当該オリゴマーが、少なくとも 1 つのイソシアネート末端基及び少なくとも 2 つの繰り返し単位を含み、当該少なく

50

とも 2 つの繰り返し単位のそれぞれが、少なくとも 16 個の炭素原子を有する炭化水素基を少なくとも 1 つ含む、フッ素不含組成物である。

#### 【0173】

実施形態 27 は、上記のオリゴマーが、少なくとも 1 つのイソシアネート末端基と、少なくとも 2 つの、少なくとも 1 つの(メタ)アクリレートモノマーの繰り返し単位とを含み、当該(メタ)アクリレートモノマーが、以下の式：



[式中、

$R^1$  は、少なくとも 16 個の炭素原子(特定の実施形態では、60 個以下の炭素原子又は 30 個以下の炭素原子)を有する炭化水素基を含み、そして、

$R^2$  は、H 又は  $C H_3$  である。] を有する、実施形態 26 に記載の組成物である。

#### 【0174】

実施形態 28 は、式 I の(メタ)アクリレートモノマーが、式：



$R^4 - X^1 - C(O) N H - L^2 - O C(O) C(R^2) = C H_2 \quad (\text{式 III})$ 、又は

$R^5 - X^2 - C(O) N H - Q^1 - N H C(O) O - L^3 - O C(O) C(R^2) = C H_2 \quad (\text{式 IV})$ 、

[式中、

各  $R^2$  は、独立して、H 又は  $C H_3$  であり、

$R^3$ 、 $R^4$ 、及び  $R^5$  は、独立して、少なくとも 16 個の炭素原子(特定の実施形態では、60 個以下の炭素原子)を有する炭化水素基であり(特定の実施形態では、 $R^4$  及び  $R^5$  は、分枝状であり)、

$L^1$ 、 $L^2$ 、及び  $L^3$  は、独立して、2 ~ 10 個の炭素原子を有する分枝鎖又は直鎖アルキレン基、アリーレン基(特定の実施形態では、5 ~ 12 個の炭素原子を有するアリーレン基)、又はこれらの組み合わせであり、

$X^1$  及び  $X^2$  は、独立して、S、-NH、-N( $R^6$ ) 又は O であり、 $R^6$  は、1 ~ 20 個の炭素原子を有する炭化水素基(特定の実施形態では、アルキル基)であり、

$Q^1$  は、二価イソシアネート残基である。] の 1 つ以上の(メタ)アクリレートモノマーから選択される、実施形態 27 に記載の組成物である。

#### 【0175】

実施形態 29 は、実施形態 26 ~ 28 のいずれか 1 つに記載の組成物であって、上記のカルボジイミド化反応混合物が、以下の式：



[式中、

$X^3$  及び  $X^4$  は、独立して、S、-NH、-N( $R^{10}$ ) 又は O であり、 $R^{10}$  は、1 ~ 20 個の炭素原子を有する炭化水素基(特定の実施形態では、アルキル基)であり、 $m$  及び  $n$  は、独立して、1 ~ 12(特定の実施形態では、1 ~ 10) の整数であり、 $o$  は、0 又は 1 であり、

$Z^1$  は、

1 ~ 20 個の炭素原子を有する分枝鎖又は直鎖アルキレン基、

2 ~ 100 個のジメチルシロキサン繰り返し単位を含む二価ポリジメチルシロキサン基、

2 ~ 100 個のアルキレンオキシド繰り返し単位を含む二価アルキレンオキシド基、及び

これらの組み合わせから選択される。] を有する、少なくとも 1 つのイソシアネート反応性二官能性化合物を更に含む組成物である。

#### 【0176】

実施形態 30 は、上記のポリカルボジイミド化合物が、式：



10

20

30

40

50

$C(O) - X^6)_p - Q^3$  (式IX)

[式中、

$X^5$  及び  $X^6$  は、独立して、 $S$ 、 $-NH$ 、 $-N(R^{11})$  又は  $O$  であり、 $R^{11}$  は、1 ~ 20 個の炭素原子を有する炭化水素基（特定の実施形態では、アルキル基）であり、 $A^1$  及び  $A^2$  は、独立して、有機ジイソシアネート化合物からイソシアネート基を除去することによって得られる有機ジイソシアネート化合物の残基であり、

$q = 0$  又は 1 であり、

$p$  は、1 ~ 10 の整数であり、

$r$  は、1 ~ 20 の整数であり、

$Z^2$  は、以下の式：

$-X^3 - (CH_2)_m - (Z^1)_o - (CH_2)_n - X^4$  - (式X)

(式中、

$X^3$  及び  $X^4$  は、独立して、 $S$ 、 $-NH$ 、 $-N(R^{11})$  又は  $O$  であり、 $R^{11}$  は、1 ~ 20 個の炭素原子を有する炭化水素基（特定の実施形態では、アルキル基）であり、 $m$  及び  $n$  は、独立して、1 ~ 12（特定の実施形態では、1 ~ 10）の整数であり、 $o$  は、0 又は 1 であり、

$Z^1$  は、

1 ~ 20 個の炭素原子を有する分枝鎖又は直鎖アルキレン基、

2 ~ 100 個のジメチルシロキサン繰り返し単位を含む二価ポリジメチルシロキサン基

、  
2 ~ 100 個のアルキレンオキシド繰り返し単位を含む二価アルキレンオキシド基、及び

これらの組み合わせから選択される。) の二価基であり、

$Q^2$  及び  $Q^3$  は、独立して、

少なくとも 2 個の炭素原子（特定の実施形態では、60 個以下の炭素原子又は 30 個以下の炭素原子）を有する炭化水素基、及び

以下の式：

$-(CH^2)_a - S - U$  (式XI)

(式中、

$a$  は、1 ~ 10 の整数であり、

$S$  は、硫黄であり、

$U$  は、

(メタ)アクリレートモノマーの 2 ~ 20 個の繰り返し単位を含み、各繰り返し単位が、独立して、少なくとも 16 個の炭素原子（特定の実施形態では、60 個以下の炭素原子又は 30 個以下の炭素原子）を有するアルキル基を含む、オリゴマー、

ウレタン含有(メタ)アクリレートモノマーの 2 ~ 20 個の繰り返し単位を含み、各繰り返し単位が、独立して、少なくとも 16 個の炭素原子（特定の実施形態では、60 個以下の炭素原子又は 30 個以下の炭素原子）を有するアルキル基を含む、オリゴマー、及び

これらの組み合わせから選択される。) を有する基から選択される。

ただし、 $Q^2$  及び  $Q^3$  の両方が少なくとも 2 つの炭素原子を有する炭化水素基ではあることはない。] の化合物である、実施形態 26 に記載の組成物である。

#### 【0177】

実施形態 31 は、 $X^5$  及び  $X^6$  が、独立して、 $-NH$ 、 $-N(R^{11})$  又は  $O$  であり、 $R^{11}$  が、1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル基である、実施形態 30 に記載の組成物である。

#### 【0178】

実施形態 32 は、 $A^1$  及び  $A^2$  が、独立して、4,4' - メチレンビス(フェニルイソ

10

20

30

40

50

シアネート)、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、及びこれらの混合物から選択される有機ジイソシアネート化合物の残基である、実施形態30又は31に記載の組成物である。

**【0179】**

実施形態33は、 $r$ が2～10の整数である、実施形態30～32のいずれか1つに記載の組成物である。

**【0180】**

実施形態34は、 $Q^2$ 及び $Q^3$ が、独立して、少なくとも2個の炭素原子(特定の実施形態では、60個以下の炭素原子又は30個以下の炭素原子)を有する炭化水素基である、実施形態30～33のいずれか1つに記載の組成物である。

10

**【0181】**

実施形態35は、 $Q^2$ 及び $Q^3$ が、独立して、オクタデシル基、ベヘニル基、及び2-テトラデシルオクタデシル基から選択される炭化水素基である、実施形態34に記載の組成物である。

**【0182】**

実施形態36は、 $Q^2$ 及び $Q^3$ が、独立して、式- $(CH_2)_a-S-U$ (式IX)を有する基である、実施形態30～33のいずれか1つに記載の組成物である。

**【0183】**

実施形態37は、Uが、以下から選択されるモノマーの2～20個の繰り返し単位を含むオリゴマー：オクタデシル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレート、炭化水素鎖に30個以下の炭素原子を有する(メタ)アクリレート、オクタデシルイソシアネートと4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートとの反応生成物、オクタデシルイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの反応生成物、オクタデシルイソシアネートと3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートとの反応生成物、オクタデカノールと2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレートとの反応生成物、ベヘニルアルコールと2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレートとの反応生成物、2,4-トルエンジイソシアネートとオクタデカノール及び2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの反応生成物、2,4-トルエンジイソシアネートとベヘニルアルコール及び2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの反応生成物、2,4-トルエンジイソシアネートとオクタデカノール及び3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートとの反応生成物、2,4-トルエンジイソシアネートとベヘニルアルコール及び3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートとの反応生成物、及びこれらの組み合わせである、実施形態36に記載の組成物である。

20

**【0184】**

実施形態38は、Uが、オクタデシル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレート、2-テトラデシルオクタデシル(メタ)アクリレート、及びこれらの組み合わせから選択されるモノマーの2～20個の繰り返し単位を含むオリゴマーである、実施形態37に記載の組成物である。

40

**【0185】**

実施形態39は、上記のポリカルボジイミド化合物が、以下の式：



[式中、

$X^5$ 及び $X^6$ は、それぞれOであり、

$A^1$ 及び $A^2$ は、それぞれ、4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)からイソシアネート基を除去することによって得られる4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)の残基であり、

50

$q = 0$  であり、

$p$  は、1 であり、

$r$  は、4 ~ 10 の整数であり、

$Q^2$  及び  $Q^3$  は、独立して、以下の式：

$(CH^2)_a - S - U$  (式 X I)

(式中、

$a$  は、2 であり、

$S$  は、硫黄であり、

$U$  は、オクタデシルアクリレートの4 ~ 20 個の繰り返し単位のオリゴマーである。) を有する。] の化合物である、実施形態 30 に記載の組成物である。

10

#### 【0186】

実施形態 40 は、上記のポリカルボジイミド化合物が、以下の式：

$Q^2 - (X^5 - C(O)NH - (A^1 - (N = C = N))_r - (Z^2)_q - A^2 - NH$   
 $C(O) - X^6)_p - Q^3$  (式 IX)

[式中、

$X^5$  及び  $X^6$  は、それぞれO であり、

$A^1$  及び  $A^2$  は、それぞれ、4, 4' - メチレンビス(フェニルイソシアネート)からイソシアネート基を除去することによって得られる4, 4' - メチレンビス(フェニルイソシアネート)の残基であり、

$q = 0$  であり、

20

$p$  は、1 であり、

$r$  は、4 ~ 10 の整数であり、

$Q^2$  及び  $Q^3$  は、独立して、以下の式：

$(CH^2)_a - S - U$  (式 X I)

(式中、

$a$  は、2 であり、

$S$  は、硫黄であり、

$U$  は、オクタデカノールと2 - イソシアナトエチル(メタ)アクリレートとの反応生成物の4 ~ 20 個の繰り返し単位のオリゴマーである。) を有する。] の化合物である、実施形態 30 に記載の組成物である。

30

#### 【0187】

実施形態 41 は、上記のポリカルボジイミド化合物が、2 : 1 ~ 10 : 1 のモル比で4, 4' - メチレンビス(フェニルイソシアネート)及びアクリレートオリゴマーを含むカルボジイミド化反応混合物のカルボジイミド化反応から生じ、当該アクリレートオリゴマーが、1 : 4 ~ 1 : 20 のモル比でメルカプトエタノール及びオクタデシルアクリレートを含むオリゴマー化反応混合物の反応によって作製される、実施形態 26 に記載の組成物である。

#### 【0188】

実施形態 42 は、上記のポリカルボジイミド化合物が、2 : 1 ~ 10 : 1 のモル比で4, 4' - メチレンビス(フェニルイソシアネート)及びアクリレートオリゴマーを含むカルボジイミド化反応混合物のカルボジイミド化反応から生じ、当該アクリレートオリゴマーが、メルカプトエタノールと、オクタデシルイソシアネートと2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの反応生成物と、を含むオリゴマー化反応混合物の反応によって作製され、当該メルカプトエタノール及び当該反応生成物が、1 : 4 ~ 1 : 20 のモル比で反応する、実施形態 26 に記載の組成物である。

40

#### 【0189】

実施形態 43 は、上記のポリカルボジイミド化合物が、2 : 1 ~ 10 : 1 のモル比で4, 4' - メチレンビス(フェニルイソシアネート)及びアクリレートオリゴマーを含むカルボジイミド化反応混合物のカルボジイミド化反応から生じ、当該アクリレートオリゴマーが、メルカプトエタノールと、オクタデカノールと2 - イソシアナトエチル(メタ)ア

50

クリレートとの反応生成物と、を含むオリゴマー化反応混合物の反応によって作製され、当該メルカプトエタノール及び当該反応生成物が、1：4～1：20のモル比で反応する、実施形態26に記載の組成物である。

【0190】

実施形態44は、上記のパラフィンワックスが、40～70の融点を有する、実施形態26～43のいずれか1つに記載の組成物である。

【0191】

実施形態45は、上記のパラフィンワックスが、60～70の融点を有する、実施形態44に記載の組成物である。

【0192】

実施形態46は、上記のパラフィンワックスが、30wt%～70wt%の量で上記の処理組成物中に存在し、上記のポリカルボジイミドが、30wt%～70wt%の量で存在する、実施形態26～45のいずれか1つに記載の組成物である。

【0193】

実施形態47は、上記のパラフィンワックスが、50wt%～70wt%の量で上記の処理組成物中に存在し、上記のポリカルボジイミドが、30wt%～50wt%の量で存在する、実施形態46に記載の組成物である。

【0194】

実施形態48は、上記の処理組成物が、任意に、界面活性剤、凝集溶媒、凍結防止溶媒、乳化剤、又は1つ以上の微生物に対する安定剤のうちの1つ以上を更に含む水性分散液である、実施形態26～47のいずれか1つに記載の組成物である。

【0195】

実施形態49は、実施形態1～25のいずれか1つに記載の方法によって処理された纖維質基材である。

【0196】

実施形態50は、織物、皮革、カーペット、紙及び不織布の群から選択される、実施形態49に記載の纖維質基材である。

【実施例】

【0197】

本発明の目的及び利点は、以下の実施例によって更に説明されるが、これら実施例に記載される具体的な材料及びその量、並びに他の条件及び詳細は、本発明を過度に限定すると解釈すべきではない。これら実施例は、単なる例示目的のためのものであり、添付の特許請求の範囲の範囲を限定することを意味するものではない。

10

20

30

【表1】

## 材料リスト

材料	説明	供給元
アクリル酸	アクリル酸、モノマー	Sigma-Aldrich(Belgium)
ODA	オクタデシルアクリレート、モノマー	Sigma-Aldrich(Belgium)
iBMA	イソブチルメタクリレート、モノマー	Sigma-Aldrich(Belgium)
2-メルカブトエタノール	2-メルカブトエタノール、連鎖移動剤	Sigma-Aldrich(Belgium)
V-59	2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、開始剤	Wako Pure Chemical Industries, Ltd. (Germany)から商標名「VAZO V-59」として市販
VAZO-67	アゾニトリルフリーラジカル開始剤	DuPont(Wilmington, DE)から商標名「VAZO-67」として市販
酢酸エチル	酢酸エチル、溶媒	Sigma-Aldrich(Belgium)
トルエン	トルエン、溶媒	Sigma-Aldrich(Belgium)
MIBK	メチルイソブチルケトン、溶媒	Honeywell(Morristown, NJ)
SA	ステアリルアルコール (すなわち、オクタデカノール)、反応物質	Sigma-Aldrich(Belgium)
イソステアリルアルコール	イソステアリルアルコール、反応物質	Sigma-Aldrich(Belgium)
PAPI	低粘度ポリメチレンポリフェニルイソシアネート	Dow Chemical(Netherlands)から商標名「Voronate M 220」として市販
メタンスルホン酸	メタンスルホン酸	Sigma-Aldrich(Belgium)
MEHQ	ヒドロキノンのモノメチルエーテル	Sigma-Aldrich(Belgium)
DBTDL	ジブチルスズラウレート、触媒	Sigma-Aldrich(Belgium)
AOI	イソシアナトエチルアクリレート	昭和電工株式会社(日本)
Brij S2	ジエチレングリコールオクタデシルエーテル、非イオン性乳化剤	Croda(East Yorkshire, UK)から商標名「BRIJ S2」として市販
Brij S20	ポリオキシエチレン(20)ステアリルエーテル、非イオン性乳化剤	Croda(East Yorkshire, UK)から商標名「BRIJ S20」として市販
Armocare VGH-70	エステル系第四級化合物、乳化剤	Akzo Nobel(Stenungsund, Sweden)から商標名「Armocare VGH-70」として市販
Ethoquad C-12	四級化コカアミンエトキシレート、乳化剤	Akzo Nobel(Stenungsund, Sweden)から商標名「Ethoquad C-12」として市販
Tergitol TMN-6	非イオン性乳化剤	Dow Chemical(Midland, MI)
Tergitol 15-S-30	非イオン性乳化剤	Dow Chemical(Midland, MI)
ステアリルイソシアネート	オクタデシルイソシアネート	Sigma-Aldrich(Belgium)
2-ヒドロキシエチルアクリレート	2-ヒドロキシエチルアクリレート、モノマー	Sigma-Aldrich(Belgium)
Unilin 350	ヒドロキシル数129の完全飽和、長鎖、直鎖一級アルコール、反応物質	Baker Hughes(France)から商標名「UNILIN 350」として市販
MPPO	3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン1-オキシド、85%工業銘柄、カルボジイミド化触媒	Sigma-Aldrich(Belgium)
MDI	4, 4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)	Sigma-Aldrich(Belgium)
蜜蠟	固体蜜蠟	Hase Petroleum Wax Co.(Arlington Hts, IL)から商標名「HP763」として市販
モンタンワックス	固体モンタンワックス	Clariant(Charlotte, NC)から商標名「LICOWAX E P」として市販
PEワックス	ポリエチレンワックスエマルション (固形分62.7%)	Munzing(Bloomfield, NJ)から商標名「LUBA-print 185/F」として市販
カルナウバ	カルナウバワックスエマルション (固形分40.5%)	Munzing(Bloomfield, NJ)から商標名「LUBA-print 434」として市販
パラフィン1	固体パラフィンワックス	Michelman Inc.(Cincinnati, Ohio)から商標名「EXC0084」として市販
パラフィン2	カチオン性パラフィンワックスエマルション (固形分50%)	Michelman Inc.(Cincinnati, Ohio)から商標名「ME73950」として市販
PESマイクロファイバー	ポリエステル生地	Chyang Sheng Dyeing and Finishing Company Ltd.(Taiwan)
NTD	Taslan Dobby Nylon 115g/m <sup>2</sup> 。 70D * 160D / 166T * 83Tとして 製造業者によって特徴付けられる布地。 仕上げのために染色及び調製	中国
PPP	ポリボンジーポリエスチル。84g/m <sup>2</sup> 。 75D * 75D / 145T * 90Tとして 製造業者によって特徴付けられる布地 仕上げのために染色及び調製	中国
PAマイクロファイバー	ポリアミド布地、スタイル6145	Sofinal NV(Belgium)

【0198】

## 試験方法

## 噴霧評点(SR)

処理済基材の噴霧評点は、処理済基材に衝突する水に対する処理済基材の動的な撥性を

10

20

30

40

50

示す値である。American Association of Textile Chemists and Colorists (AATCC) の 2001 年技術マニュアルに公開されている試験方法 22-1996 によって撥性を測定し、試験した基材の「噴霧評点」の観点で表す。250ミリリットル (mL) の水を高さ 15 センチメートル (cm) から基材に噴霧することによって、噴霧評点を得た。湿润パターンを 0 ~ 100 の尺度を使用して視覚的に採点したが、ここで 0 は完全な湿润を意味し、100 は湿润が全く存在しないことを意味する。最初に、及び布地を 5、10 又は 20 回 (それぞれ、5L、10L 又は 20L と表記) 洗濯した後に噴霧評点を測定した。

#### 【0199】

洗濯手順は、バラストサンプル (1.9 キログラム (kg) の 8 オンス布地) と共に洗濯機 (Miele Novotronic T 490) に処理済基材の 400 ~ 900 cm<sup>2</sup> のシートを入れることからなっていた。市販の洗剤 (Henkel (Germany)) から入手可能な「Sapton」、46 グラム (g) を添加した。基材及びバラスト荷重を、40 の短い洗浄サイクルを用いて洗浄し、続いて、すぎサイクル及び遠心分離を行った。反復サイクル間にサンプルを乾燥させなかった。必要な数のサイクル後、織物サンプルを「extra dry」に設定した Miele T - 356 回転式乾燥機で乾燥させ、乾燥させる前に室温で一晩コンディショニングした。

10

#### 【0200】

ワックスを添加して行った実施例及び比較例については、洗濯手順を以下のとおりわずかに改変した: Kenmore Elite 洗濯機を用い、38 g の「TIDE」(Proctor & Gamble) 洗濯洗剤を用い、回転式乾燥機を「high」に設定し、上記のとおり乾燥させる前にサンプルを一晩コンディショニングしなかった。

20

#### 【0201】

特定の試験方法では、洗濯間に乾燥を行ってもよく、行わなくてもよい。

#### 【0202】

##### 「パディング」プロセスを介した処理手順

処理分散体に基材を浸漬し、基材が飽和するまで攪拌することによって、織物基材上に処理を適用した。次いで、飽和した基材をパッダ / ローラに通して過剰の分散体を除去し、特定の含浸量 (WP) % を得た (100% WP は、このプロセス後に、基材が、乾燥前の処理分散体の自重の 100% を吸収したことを意味する。)。実施例において指定のとおり乾燥を行った。

30

#### 【0203】

##### 実施例

##### アクリレートオリゴマー (ODA)<sub>12</sub> 及び (ODA)<sub>15</sub> の調製

1 リットルの丸底 3 つ口反応フラスコにおいて、324 g (1 モル) のオクタデシルアクリレートモノマー (ODA) を、6.5 g (1 / 12 モル) の 2 - メルカプトエタノール、110 g の酢酸エチル、及び 0.8 g の V - 59 開始剤と混合した。混合物を還流温度に加熱したところ、明確に視認できる発熱が観察され、還流温度で反応を 2 時間 (hr) 続けた。次いで、再度 0.8 g の V - 59 を添加し、還流温度で一晩反応を続けた。室温に冷却した後、3966 の理論 MW を有する酢酸エチル中 75% 固形分の固体の白色ワックス状物質が得られた。(ODA)<sub>12</sub> は、オクタデシルアクリレートの繰り返し単位を平均 12 個含有するヒドロキシ末端保護オリゴマー (Y<sup>1</sup> - (ODA)<sub>12</sub> - S - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - OH (式中、Y<sup>1</sup> は、V - 59 開始剤の残基である。)) である。

40

#### 【0204】

また、6.5 g (1 / 12 モル) の 2 - メルカプトエタノールの代わりに 5.2 g (1 / 15 モル) の 2 - メルカプトエタノールを用いたことを除いて同じ基本手順を用いて、オリゴマー (ODA)<sub>15</sub> を調製した。(ODA)<sub>15</sub> は、オクタデシルアクリレートの繰り返し単位を平均 15 個含有するヒドロキシ末端保護オリゴマー (Y<sup>1</sup> - (ODA)<sub>15</sub> - S - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - OH (式中、Y<sup>1</sup> は、V - 59 開始剤の残基である。)) である。

50

## 【0205】

アクリレートモノマー (S I - H O E A ) 及びオリゴマー (S I - H O E A )<sub>1~2</sub> の調製

1リットルの丸底3つ口反応フラスコにおいて、295.5gのステアリルイソシアネート(1モル)を116gの2-ヒドロキシエチルアクリレート(1モル)と混合した。室温で、透明な溶液が得られた。5滴のD B T D Lを添加した後、反応が速やかに開始され、反応混合物の温度が自然に上昇し、白色の不溶性物質が混合物中に形成され始めた。80℃に昇温し、80℃で3時間反応を続けた。この期間後、F T I Rスペクトルは、全てのN C Oが消失したことを示した。最終物質(硬質固体ワックス状物質)の構造は、N M Rによって、C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>NHC(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OOC(O)CH=CH<sub>2</sub>(S I - H O E A )であると確認された。(O D A)<sub>1~2</sub>と同様の手順において、S I - H O E A モノマーを(S I - H O E A )<sub>1~2</sub>にオリゴマー化した。

## 【0206】

長鎖炭化水素基を有するポリカルボジイミド(P C D)の調製

実施例1.O D A<sub>1~2</sub>-(M D I - P C D)<sub>5</sub>-O D A<sub>1~2</sub>の調製

500mLの丸底3つ口反応フラスコにおいて、71.9gの上記のとおり調製した(O D A)<sub>1~2</sub>オリゴマー溶液、8.5gのM D I(M W 250)、69.6gの酢酸エチル、及び0.05gのM P P O(P C D触媒)を混合し、還流温度で一晩反応させた。F T I Rスペクトルは、全てのN C Oが消失し、ウレタン及びポリカルボジイミド(P C D)に反応したことを示した。これによって、40%固形分のポリカルボジイミド溶液が得られた。

## 【0207】

次いで、150グラムの上記のとおり調製したポリカルボジイミド溶液を、154gの脱イオン(D I)水、1.6gのEthoquad C-12、3.6gのTergitol 01 TMN-6、及び1.8gのTergitol 15-S-30からなる水相と60℃で混合することによって水に分散させた。次いで、このプレミックスを「Branson Sonifier」を用いて最高設定で6分間超音波処理した。次いで、真空蒸留によって酢酸エチルを除去して、安定な無溶媒分散体を得、これをD I水で30%固形分に希釈した。この物質をO D A<sub>1~2</sub>-(M D I - P C D)<sub>5</sub>-O D A<sub>1~2</sub>と称するが、これは、以下の構造：



[式中、

X<sup>5</sup>及びX<sup>6</sup>は、それぞれOであり、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は、それぞれ、有機ジイソシアネート化合物(M D I)の残基を表し、qは0であり、

pは1であり、rは5であり、Q<sup>2</sup>及びQ<sup>3</sup>は、それぞれ、-(C H<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-S-U(式X I)(式中、a=2であり、Uは、18個の炭素原子のアルキル基を有する12個のアクリレートモノマーのオリゴマーである。)を表す。]を有するポリカルボジイミドである。

## 【0208】

実施例2.(S I - H O E A )<sub>1~2</sub>-(M D I - P C D)<sub>5</sub>-(S I - H O E A )<sub>1~2</sub>の調製

500mLの丸底3つ口反応フラスコにおいて、71.1gの上記のとおり調製した(S I - H O E A )<sub>1~2</sub>オリゴマー溶液、6.7gのM D I(M W 250)、72.2gの酢酸エチル、及び0.05gのM P P O(P C D触媒)を混合し、還流温度で一晩反応させた。F T I Rスペクトルは、全てのN C Oが消失し、ウレタン及びポリカルボジイミド(P C D)に反応したことを示した。これによって、40%固形分のポリカルボジイミド溶液が得られた。

## 【0209】

次いで、150グラムの上記のとおり調製したポリカルボジイミド溶液を、正確に実施

10

20

30

40

50

例1と同様に乳化して、D I水中30%固形分を得た。この物質を(S I - H O E A)<sub>1</sub><sub>2</sub> - (M D I - P C D)<sub>5</sub> - (S I - H O E A)<sub>1</sub><sub>2</sub>と称するが、これは、以下の構造：  

$$Q^2 - (X^5 - C(O)NH - (A^1 - (N = C = N))_r - (Z^2)_q - A^2 - NH$$
  

$$C(O) - X^6)_p - Q^3 \quad (\text{式IX})$$

[式中、

X<sup>5</sup>及びX<sup>6</sup>は、それぞれOであり、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は、それぞれ、有機ジイソシアネート化合物(M D I)の残基を表し、qは0であり、

pは1であり、rは5であり、

Q<sup>2</sup>及びQ<sup>3</sup>は、それぞれ、-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-S-U(式XI)(式中、a=2であり、Uは、12個のアクリレートモノマーのオリゴマーである。)を表す。]を有するポリカルボジイミドである。上記のアクリレートモノマーは、R<sup>3</sup>-NH C(O)O-L<sup>1</sup>-OC(O)C(R<sup>2</sup>)=CH<sub>2</sub>(式II)(式中、R<sup>3</sup>は、18個の炭素原子を有する炭化水素基であり、L<sup>1</sup>は、2個の炭素原子を有するアルキレン基であり、R<sup>2</sup>はHである。)によって表される。

#### 【0210】

実施例3.(S I - H O E A)<sub>1</sub><sub>2</sub> - (M D I - P C D)<sub>1</sub><sub>0</sub> - (S I - H O E A)<sub>1</sub><sub>2</sub>の調製

500mLの丸底3つ口反応フラスコにおいて、64gの上記のとおり調製した(S I - H O E A)<sub>1</sub><sub>2</sub>オリゴマー溶液、12gのM D I(MW250)、74gの酢酸エチル、及び0.05gのM P P O(P C D触媒)を混合し、還流温度で一晩反応させた。F T I Rスペクトルは、全てのN C Oが消失し、ウレタン及びポリカルボジイミド(P C D)に反応したことを示した。これによって、40%固形分のポリカルボジイミド溶液が得られた。

#### 【0211】

次いで、150グラムの上記のとおり調製したポリカルボジイミド溶液を、正確に実施例1と同様に乳化して、D I水中30%固形分を得た。この物質を(S I - H O E A)<sub>1</sub><sub>2</sub> - (M D I - P C D)<sub>1</sub><sub>0</sub> - (S I - H O E A)<sub>1</sub><sub>2</sub>と称するが、これは、以下の構造：

$$Q^2 - (X^5 - C(O)NH - (A^1 - (N = C = N))_r - (Z^2)_q - A^2 - NH$$
  

$$C(O) - X^6)_p - Q^3 \quad (\text{式IX})$$

[式中、

X<sup>5</sup>及びX<sup>6</sup>は、それぞれOであり、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は、それぞれ、有機ジイソシアネート化合物(M D I)の残基を表し、qは0であり、

pは1であり、rは10であり、Q<sup>2</sup>及びQ<sup>3</sup>は、それぞれ、-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-S-U(式XI)(式中、a=2であり、Uは、12個のアクリレートモノマーのオリゴマーである。)を表す。]を有するポリカルボジイミドである。上記のアクリレートモノマーは、R<sup>3</sup>-NH C(O)O-L<sup>1</sup>-OC(O)C(R<sup>2</sup>)=CH<sub>2</sub>(式II)(式中、R<sup>3</sup>は、18個の炭素原子を有する炭化水素基であり、L<sup>1</sup>は、2個の炭素原子を有するアルキレン基であり、R<sup>2</sup>はHである。)によって表される。

#### 【0212】

実施例4. O D A<sub>1</sub><sub>5</sub>/S A/P A P I/P C D(0.1/0.2/1/0.7)の調製

500mLの丸底3つ口反応フラスコにおいて、60.4gの上記のとおり調製した(O D A)<sub>1</sub><sub>5</sub>オリゴマー溶液、4.8gのS A、11.9gのP A P I、72.9gの酢酸エチル、及び0.05gのM P P O(P C D触媒)を混合し、還流温度で一晩反応させた。F T I Rスペクトルは、全てのN C Oが消失し、ウレタン及びポリカルボジイミド(P C D)に反応したことを示した。これによって、40%固形分のポリカルボジイミド溶液が得られた。

#### 【0213】

次いで、150グラムの上記のとおり調製したポリカルボジイミド溶液を、正確に実施

10

20

30

40

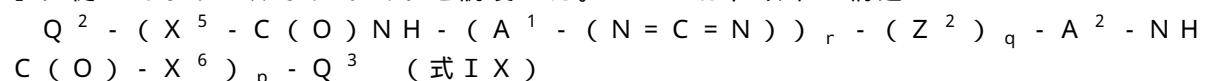
50

例1と同様に乳化して、D I水中30%固形分を得た。この物質をODA<sub>1.5</sub>/SA/PAPI/PCD(0.1/0.2/1/0.7)と称する。このポリカルボジイミド化合物は、少なくとも1つのイソシアネート基を含むオリゴマー、PAPI及びSAを含む反応混合物のカルボジイミド化反応から生じる。イソシアネート含有オリゴマーは、PAPIとオリゴマーアルコール((ODA)<sub>1.5</sub>)との反応生成物であり、そのうち後者は、メルカプトエタノールと、以下の式： $R_1 - OC(O)C(R_2) = CH_2$  (式I) (式中、R<sup>1</sup>は18個の炭素の炭化水素基であり、R<sup>2</sup>はHである。)を有する(メタ)アクリレートモノマーの平均15個の繰り返し単位との反応によって調製される。

## 【0214】

## 実施例5.

(ODA)<sub>4</sub>オリゴマー及びイソステアリルアルコールを反応させ、続いて、カルボジイミド化及び乳化を行うことによって、米国特許第8,440,779号の「PCD-5」に従ってポリカルボジイミドを調製した。PCDは、以下の構造：



[式中、

X<sup>5</sup>及びX<sup>6</sup>は、それぞれOであり、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は、それぞれ、有機ジイソシアネート化合物(MDI)の残基を表し、qは0であり、

pは1であり、rは3であり、Q<sup>2</sup>は、-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-S-U (式XI) (式中、a=2であり、Uは、18個の炭素原子のアルキル基を有する4個のアクリレートモノマーのオリゴマーである。)によって表され、

Q<sup>3</sup>は、18個の炭素原子を有する炭化水素基、より具体的には、イソステアリルアルコール残基である。]を有する。

## 【0215】

実施例6.MDI/(AOI-SA)<sub>1.2</sub>(4:1)の調製

攪拌器、加熱マントル、冷却器及び温度計を備える250mLの3つ口フラスコに、54g(0.2モル)のSA、28.2gのAOI(0.2モル)、35gの酢酸エチル及び1滴のDBTDLを入れた。反応混合物を窒素雰囲気下85度で5時間反応させた。IRチェックは、全てのイソシアネートが反応したことを示した。

## 【0216】

このモノマーは、式III、 $R^4 - X^1 - C(O)NH - L^2 - OC(O)C(R^2) = CH_2$  (式中、R<sup>4</sup>は、ステアリルであり、X<sup>1</sup>=Oであり、L<sup>2</sup>=エチルであり、R<sup>2</sup>=Hである。)の一例である。

## 【0217】

混合物を60度に冷却し、1.3gの2-メルカプトエタノール(0.017モル)及び0.2gのVAZO-67を添加した。混合物を、アスピレータ真空及び窒素を用いて3回脱気し、次いで、約70度まで加熱した。激しい発熱が始まり、88度になった。窒素下85度で3時間反応を続けた。次いで、0.05gのVAZO-67を添加し、16時間反応を続けた。ヒドロキシル官能化オリゴマーの透明な溶液が得られた。20gの酢酸エチルを用いることによって反応混合物を希釈し、窒素下で30度に冷却した。次いで、17gのMDI(0.068モル)及び0.1gのMPPO触媒を添加した。混合物を16時間かけて90度まで加熱したところ、わずかにくもった溶液が得られた。IR分析は、全てのイソシアネート基が反応し、カルボジイミド基が形成されたことを示した。PCDは、以下の構造：



[式中、

X<sup>5</sup>及びX<sup>6</sup>は、それぞれOであり、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は、それぞれ、有機ジイソシアネート化合物(MDI)の残基を表し、qは0であり、pは、1であり、

rは7であり、

10

20

30

40

50

$Q^2$  及び  $Q^3$  は、それぞれ、 $- (CH_2)_a - S - U$  (式 XI) (式中、 $a = 2$  であり、 $U$  は、12個のアクリレートモノマーのオリゴマーである。) を表す。] を有する。アクリレートモノマーは、 $R^4 - X^1 - C(O)NH - L^2 - OC(O)C(R^2) = CH_2$  (式 XI) (式中、 $R^4$  は、18個の炭素原子を有する炭化水素基であり、 $L^2$  は、2個の炭素原子を有するアルキレン基であり、 $R^2$  は H である。) によって表される。

### 【0218】

次いで、上記反応混合物を以下とおり乳化した：酢酸エチル中 50% 固形分反応混合物 200 g を、攪拌器、加熱マントル、温度計及び冷却器を備える 1000 mL の3つ口フラスコに添加した。混合物を 70 ℃まで加熱し、透明な溶液が得られるまで混合した。10 1000 mL のビーカーに、3 g の Tergitol 15-S-30、6 g の Tergitol TMN-6 及び 3.7 g の Armocare VGH-70、並びに 400 g の DI 水を入れた。また、この混合物を約 70 ℃まで加温し、次いで、激しく攪拌しながら、1000 mL の3つ口フラスコ内の上記有機溶液に添加した。70 ℃でプレエマルジョンが得られた。このプレエマルジョンを、300 bar の圧力で、予熱した 2段階 Mantion-Gaulin ホモジナイザに3回通した。溶媒を約 45 ~ 50 ℃の温度及び約 20 ~ 30 mmHg の真空中で揮散させた。水中約 20% 固形分の安定な分散体が得られた。粒径は、120 ~ 180 nm であった。

### 【0219】

実施例 7. MDI / (Unilin 350 アクリレート)<sub>10</sub> (4 : 1) の調製

20

Unilin 350 アクリレートの合成：攪拌器、加熱マントル、ディーンスタークトラップ、冷却器及び温度計を備える 1000 mL の3つ口フラスコに、434 g (1 モル) の Unilin 350 アルコール、72 g (1 モル) のアクリル酸、200 g のトルエン、0.02 g の MEHQ 及び 2.5 g のメタンスルホン酸を入れた。反応混合物を加熱還流させ、上記のトラップで水を連続的に捕捉した。8 時間の反応後、17.5 g の水が回収された。混合物を 90 g に冷却し、10 g の水中 1.6 g の Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の溶液を 15 分間にわたって滴下した。激しい中和反応が生じた。反応混合物を 80 ℃の水 200 g で 3 回洗浄した。有機層を回収し、40 mmHg の減圧下でトルエンを揮散させた。このモノマーは、式 I、 $R^1 - OC(O)C(R^2) = CH_2$  (式中、 $R^1$  は、Unilin (C24 ~ C28) 残基である。) の化合物である。

30

### 【0220】

(Unilin 350 アクリレート)<sub>10</sub> オリゴマーアルコールの合成：攪拌器、冷却器、温度計及び加熱マントルを備える 250 mL の3つ口フラスコに、97.6 g (0.2 モル) の上記のとおり調製した「Unilin 350 アクリレート」、1.6 g (0.02 モル) の 2-メルカプトエタノール、50 g のトルエン及び 0.15 g の VAZO-67 開始剤を入れた。混合物を、真空及び窒素圧を用いて 3 回脱気し、次いで、窒素下で 75 ℃に加熱した。混合物は約 102 ℃に発熱し、85 ℃で約 3 時間反応を続けた。次いで、0.05 g の VAZO-67 を添加し、85 ℃で 16 時間反応を続けた。トルエン中官能化オリゴマーの透明な溶液が得られた。

### 【0221】

MDI / (Unilin 350 アクリレート)<sub>10</sub> (4 : 1) の合成：攪拌器、冷却器、温度計及び加熱マントルを備える 500 mL の3つ口フラスコに、上記のとおり調製した「(Unilin 350 アクリレート)<sub>10</sub> オリゴマーアルコール」のトルエン溶液を入れた。80 ℃でアスピレータ真空を用いて全てのトルエンを揮散させた。次いで、80 g の MIBK、20 g (0.08 モル) の MDI、及び 0.1 g の MPPD 触媒を添加した。混合物を窒素下で 16 時間かけて 90 ℃まで加熱したところ、わずかにくもった溶液が得られた。IR 分析は、全てのイソシアネート基が反応し、カルボジイミド基が形成されたことを示した。

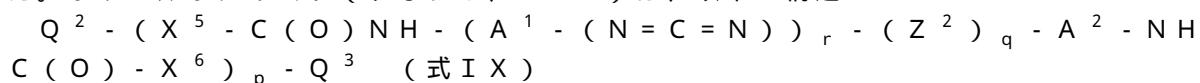
40

### 【0222】

上記のとおり調製した 50% 固形分溶液の 200 グラムのサンプルを、攪拌器、加熱マ

50

ントル、温度計及び冷却器を備える 1000 mL の 3 つ口フラスコに入れた。混合物を 80 に加熱し、透明な溶液が得られるまで混合した。1000 mL のビーカーに、3 g の Tergitol 15-S-30、6 g の Tergitol TMN-6、3.7 g の Armocare VGH-70、及び 400 g の MDI 水を入れた。また、この混合物を約 80 まで加熱し、次いで、激しく攪拌しながら、1000 mL の 3 つ口フラスコ内の上記有機溶液に添加した。約 80 でプレエマルションが得られた。このプレエマルションを、300 bar の圧力及び 80 で、予熱した 2 段階 Manton-Gaulin ホモジナイザに 3 回通した。溶媒を 50 の温度及び 20 ~ 30 mmHg の真空で揮散させた。水中約 20 % 固形分の安定な分散体が得られた。粒径は、120 ~ 180 nm であった。ポリカルボジイミド（すなわち、PCD）は、以下の構造：



[式中、

$X^5$  及び  $X^6$  は、それぞれ O であり、 $A^1$  及び  $A^2$  は、それぞれ、有機ジイソシアネット化合物 (MDI) の残基を表し、 $q$  は 0 であり、

$p$  は 1 であり、 $r$  は 7 であり、 $Q^2$  及び  $Q^3$  は、それぞれ、 $- (CH_2)_a - S - U$  (式 XI) (式中、 $a = 2$  であり、U は、約 30 個の炭素原子のアルキル基を有する 10 個のアクリレートモノマーのオリゴマーである。) を表す。] を有する。

#### 【0223】

実施例 8 . MDI / (AOI - Unilin 350)<sub>10</sub> (4 : 1) の調製  
(AOI - Unilin 350 アクリレートの合成：攪拌器、冷却器、温度計及び加熱マントルを備える 250 mL の 3 つ口フラスコに、86.8 g (0.2 モル) の Unilin 350 アクリレート、28.2 g (0.2 モル) の AOI、40 g の酢酸エチル、及び 1 滴の DBTDL 触媒を入れた。反応物を窒素雰囲気下で 5 時間かけて 80 まで加熱した。IR 分析は、全てのイソシアネット基が反応したことを示した。80 の透明な溶液が得られた。

#### 【0224】

このモノマーは、式 IIII、 $R^4 - X^1 - C(O)NH - L^2 - OC(O)C(R^2) = CH_2$  (式中、 $R^4$  は、Unilin (C24 ~ C28) 残基であり、 $X^1 = O$  であり、 $L^2 =$  エチルであり、 $R^2 = H$  である。) の一例である。

#### 【0225】

(AOI - Unilin 350)<sub>10</sub> オリゴマーアルコールの合成：攪拌器、冷却器、温度計及び加熱マントルを備える 500 mL の 3 つ口フラスコに、115 g (0.2 モル) の上記のとおり調製した「AOI - Unilin 350 アクリレート」、1.6 g (0.02 モル) の 2 - メルカプトエタノール、50 g の酢酸エチル及び 0.2 g の VAZO-67 開始剤を入れた。混合物を、真空及び窒素圧を用いて 3 回脱気し、次いで、窒素下で 75 に加熱した。混合物は約 96 まで発熱し、85 で約 3 時間反応を続けた。次いで、0.05 g の VAZO-67 を添加し、85 で 16 時間反応を続けた。酢酸エチル中の官能化オリゴマーの透明な溶液が得られた。

#### 【0226】

MDI / (AOI - Unilin 350)<sub>10</sub> (4 : 1) の合成：攪拌器、冷却器、温度計及び加熱マントルを備える 500 mL の 3 つ口フラスコに、上記のとおり調製した「AOI - Unilin 350 - 10 オリゴマーアルコール」の酢酸エチル溶液を入れた。80 でアスピレータ真空を用いて全ての酢酸エチルを揮散させた。次いで、80 g の MIBK、20 g (0.08 モル) の MDI、及び 0.1 g の MPPO 触媒を添加した。混合物を窒素下で 16 時間かけて 90 まで加熱したところ、わずかにくもった溶液が得られた。IR 分析は、全てのイソシアネット基が反応し、カルボジイミド基が形成されたことを示した。

#### 【0227】

上記のとおり調製した 50 % 固形分溶液の 200 グラムのサンプルを、攪拌器、加熱マ

10

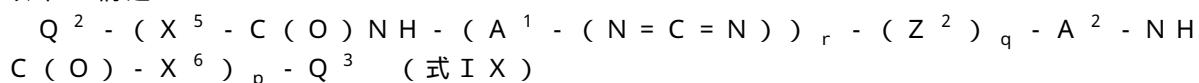
20

30

40

50

ントル、温度計及び冷却器を備える 1000 mL の 3 口フラスコに入れた。混合物を 80 に加熱し、透明な溶液が得られるまで混合した。1000 mL のビーカーに、3 g の Tergitol 15-S-30、6 g の Tergitol TMN-6、3.7 g の Armocare VGH-70、及び 400 g の DI 水を入れた。また、この混合物を約 80 まで加熱し、次いで、激しく攪拌しながら、1000 mL の 3 口フラスコ内の上記有機溶液に添加した。約 80 でプレエマルションが得られた。このプレエマルションを、300 bar の圧力及び 80 で、予熱した 2 段階 Manton-Gaulin ホモジナイザに 3 回通した。50 の温度及び 20 ~ 30 mmHg の真空で溶媒を揮散させた。水中約 20 % 固形分の安定な分散体が得られた。ポリカルボジイミド (PCD) は、以下の構造：



[式中、

$X^5$  及び  $X^6$  は、それぞれ O であり、 $A^1$  及び  $A^2$  は、それぞれ、有機ジイソシアネート化合物 (MDI) の残基を表し、 $q$  は 0 であり、

$p$  は 1 であり、 $r$  は 7 であり、

$Q^2$  及び  $Q^3$  は、それぞれ、 $- (CH_2)_a - S - U$  (式 XI) (式中、 $a = 2$  あり、 $U$  は、10 個のアクリレートモノマーのオリゴマーである。) を表す。] を有する。上記のアクリレートモノマーは、 $R^4 - X^1 - C(O)NH - L^2 - OC(O)C(R^2) = CH_2$  (式 III) (式中、 $R^4$  は、約 30 個の炭素原子を有する炭化水素基であり、 $L^2$  は、2 個の炭素原子を有するアルキレン基であり、 $R^2$  は H である。) によって表される。

#### 【0228】

##### 比較例 A

(iBMA)<sub>8</sub> オリゴマー及びイソステアリルアルコールを反応させ、続いて、カルボジイミド化及び乳化を行うことによって、米国特許第 8,440,779 号の「PCD-2」に従ってポリカルボジイミドを調製した。iBMA は、短鎖炭化水素アクリレートであるイソブチルメタクリレートである。

#### 【0229】

##### 比較例 B (CE-B)

これは、国際公開第 2013/162704 号の実施例 1 に従って調製した撥フルオロケミカル剤 (fluorochemical repellent) である。

#### 【0230】

##### 比較例 C ~ E

比較例 C 及び D (CE-C 及び CE-D) は、Huntsman Textile Effects (Singapore) からそれぞれ商標名「PHOBOL RSH」と「PHOBOTEX RHW」として入手可能な高耐久性撥水仕上げ用の市販のフッ素不含製品である。「PHOBOL RSH」を  $^{1H}$ -NMR 及び  $^{13}C$ -NMR によって分析したところ、カルボジイミド官能基は含有していないが、大部分がワックスであるタイプの物質 (約 75%)  $CH_3 - (CH_2)_n - CH_3$  (式中、平均  $n =$  約 25 である。)、並びに少量のシリコーン、ポリスチレン及びカルボジイミド官能基を含有していることが見出された。

#### 【0231】

比較例 E (CE-E) は、Emerald Performance Materials (Cuyahoga Falls, Ohio) から商標名「FREEPEL 1225」として入手可能な高耐久性撥水仕上げ用の市販のフッ素不含製品である。

#### 【0232】

##### ポリカルボジイミド実施例 1 ~ 8 及び比較例 A ~ E の噴霧評点試験

「パディング」プロセスを介した処理手順に従って表 1 中の布地に分散体を適用した。布地に適用する前に、ポリマー分散体を DI 水で 0.6% 固形分に希釈した。WPU

10

20

30

40

50

については、表1を参照。適用後、布地を乾燥させ、150で2分間硬化させ、室温で一晩コンディショニングした後、試験した。「噴霧評点(SR)」試験法に従って噴霧値の評点を求めた。

### 【表2】

表1：ポリカルボジイミドの噴霧評点

実施例	PESマイクロファイバー (100%WPU)初期	PAマイクロファイバー (93%WPU)初期	PES 10LD	PA 10LD	PES 20LD	PA 20LD
1	95	100	90	100	90	100
2	100	100	100	100	100	100
3	100	100	90	100	90	100
4	100	100	95	100	90	100
5	80	90	NT	NT	NT	NT
6	100	100	80	90	80	80
7	80	90	80	90	80	90
8	100	100	90	80	90	80
CE A	50	70	NT	NT	NT	NT
CE B	100	100	80	50	80	50
CE C	100	100	70	0	0	0
CE D	100	100	0	0	0	0
CE E	100	100	50	0	0	0

NT=未試験;「XLD」は、X回の洗濯及び乾燥サイクルを意味する

### 【0233】

#### ポリカルボジイミドとワックスとのブレンド

規定の量のワックス/ポリカルボジイミドブレンドを含有する処理浴を調製した。パディング(「パディング」プロセスを介した処理手順)によって試験基材に処理を適用して、実施例で指定したとおりの濃度を得た(布地の重量に基づき、SOF(布地上固体分)として示す)。サンプルを乾燥させ、硬化させた(150~170で1~5分間)。乾燥及び熱硬化後、「噴霧評点(SR)」に従って基材をその撥性について試験した。

### 【0234】

#### 比較例

比較例F(CEF)は、表2に示す噴霧評点結果を有するパラフィン1ワックスのみ(1及び0.5%SOF)であった。CECは、Huntsman Textile Effects(Singapore)から商標名「PHOBOL RSH」として入手可能な高耐久性撥水仕上げ用の市販のフッ素不含製品であった。

### 【0235】

#### 実施例9及び9A.PCDとパラフィン1ワックスとのブレンド

パラフィン1ワックス(268.8g)を、2Lの3つ口丸底フラスコ内の65の酢酸エチル403.2gに溶解させた(溶液A)。10.75gのArmorcare VGH-70、13.44gのBrigel S2、及び13.44gのBrigel S20のサンプルを、65の1Lのガラスビーカー内の731.2gのDI水に溶解させた(溶液B)。溶液A及びBを混合し、65で15分間(min)攪拌した。次いで、65のホモジナイザ(Microfluidics Corp., HC8000)に2回通すことによって、溶液A及びBの混合物をホモジナイズした。40で真空蒸留によって酢酸エチルを除去した。次いで、プロピレン glycole(74.25g)を凍結保護剤として添加した。得られたワックスエマルションの固体分含量は、25%であった。

### 【0236】

パラフィンのPCDに対するSOF比を7:3にするために、実施例5のPCDエマルション82.4gを、室温の上記パラフィン1ワックスエマルション200gに添加して、固体分含量が25.2%のブレンドエマルションを生成した。表3に示す%SOFを得るために、次いで、この混合物の一部を150mLのDI水に添加し、「パディング」プロセスを介した処理手順に従って布地を浸漬し、処理するために用いた。表2にEX

10

20

30

40

50

9として示すとおり、ワックスとPCDとの質量比を変化させることによって、他の比を試験した。

### 【0237】

別の非プレミックスプロセスも用いた( EX9A )。7:3のSOF比のパラフィンとPCDについては、パラフィン1ワックスエマルション5.98g及び実施例5のPCD(EX5 PCD)エマルション2.49gを最初にプレミックスせずに、それぞれ別々に150gの水に添加し、次いで、十分に混合した後、「パディング」プロセスを介した処理手順に従って布地を浸漬し、処理した。表2に示すとおり、ワックスとPCDとの質量比を変化させることによって、他の比を試験した。表2から分かるとおり、この別の混合プロセスによって、わずかに異なる結果が得られた( EX9 対 EX9A )。

10

### 【表3】

表2：ポリカルボジイミドのパラフィン1ワックスとのブレンドの噴霧評点

実施例	%SOF	PPP (73% WPU) 初期	NTD (66% WPU) 初期	PPP 5LD	NTD 5LD	PPP 20LD	NTD 20LD
CE F パラフィン1のみ	1(0.5)	0(0)	50(50)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)
実施例5 PCDのみ	1	85	100	85	90	80	75
CE C	1(0.5)	100(90)	100(100)	80(50)	70(60)	60(50)	60(50)
EX9 3:7 パラフィン1: PCD	1(0.5)	80(80)	90(80)	80(80)	85(80)	80(75)	75(50)
EX9 4:6 パラフィン1: PCD	1(0.5)	100(80)	100(80)	90(80)	85(70)	80(75)	70(50)
EX9 5:5 パラフィン1: PCD	1(0.5)	100(80)	100(80)	100(80)	90(75)	80(75)	75(50)
EX9 7:3 パラフィン1: PCD	1(0.5)	85(80)	90(80)	85(70)	80(50)	80(70)	50(50)
EX9A 7:3 パラフィン1: PCD	1	100	100	100	90	80	50
EX9A 6:4 パラフィン1: PCD	1	85	85	80	70	80	50
EX9A 5:5 パラフィン1: PCD	1	85	90	80	80	80	60
EX9A 4:6 パラフィン1: PCD	1	85	90	85	85	80	70

20

### 【0238】

実施例10及び10A . PCDとパラフィン2ワックスとのブレンド

実施例5のPCDエマルション(34.88g)を室温のパラフィン2エマルション4.2gに添加して、39%の固形分含量を有するブレンドエマルションを生成した。パラフィンのPCDに対する質量比は、7:3であった。表3に示す1%SOFを得るために、次いで、この混合物の一部を150mLのDI水に添加し、「パディング」プロセスを介した処理手順に従って布地を浸漬し、処理するために用いた( EX10 )。

30

### 【0239】

別の非プレミックスプロセスも用いた( EX10A )。7:3のSOF比のパラフィンとPCDについては、パラフィン2ワックスエマルション2.88g及び実施例5のPCDエマルション2.47gを最初にプレミックスせずに、それぞれ別々に150gの水に添加し、次いで、十分に混合した後、「パディング」プロセスを介した処理手順に従って布地を浸漬し、処理した。表3に示すとおり、ワックスとPCDとの質量比を変化させることによって、6:4の比についても試験した。表3から分かるとおり、この別の混合プロセスによって、わずかに異なる結果が得られた( EX10 対 EX10A )。

40

### 【表4】

表3：ポリカルボジイミドのパラフィン2ワックスとのブレンドの噴霧評点

実施例	%SOF	PPP (73% WPU) 初期	NTD (66% WPU) 初期	PPP 5LD	NTD 5LD	PPP 20LD	NTD 20LD
CE G パラフィン2のみ	1	90	80	50	50	50	0
実施例5 PCDのみ	1	85	100	85	90	80	75
EX10 7:3 パラフィン2: PCD	1	80	90	80	75	75	50
EX10A 7:3 パラフィン2: PCD	1	100	100	90	80	80	60
EX10A 6:4 パラフィン2: PCD	1	90	100	85	85	75	60

### 【0240】

実施例11 . PCD及びパラフィンワックスのブレンド(溶媒コエマルション)

50

パラフィン1ワックス(40g)を70%の60gMIBKに溶解させた。42.86gのPCD(MIBK(40%固形分)に乳化させなかつことを除いて米国特許第8,440,779号の「PCD5」に記載のとおり作製)のサンプルを添加し、70%で混合した。Brrij S2(2.86g)、2.86gのBrrij S20、2.29gのArmorcare VGH-70及び171.42gの水を添加し、70%で十分に混合した。混合物を70%で2回ホモジナイズし、溶媒を40%、真空下で蒸発させた。ポリエステルグリコール(17.2g)を、凍結保護剤として、得られたエマルションに添加した。最終エマルションは、23%の固形分含量を有していた。布地への適用は、実施例9と同様であった。

## 【表5】

10

表4：PCDのパラフィンワックスとのブレンドの噴霧評点(溶媒コエマルション)

実施例	%SOF	PPP (70% WPU) 初期	NTD (66% WPU) 初期	PPP 5LD	NTD 5LD	PPP 20LD	NTD 20LD
CE L パラフィン1ワックスのみ	1	50	50	0	0	0	0
実施例5 PCDのみ	1	85	100	85	90	80	75
EX11 7:3 パラフィン1:PCD	1	100	90	90	70	70	50

## 【0241】

実施例12. 非オリゴマー(「ジアルコール」)PCDのパラフィンワックスとのブレンド

20

この実施例は、「Prisorene 3515」(Unichema Chemie(Gouda, The Netherlands)から市販されているメチル分枝状イソステアリルアルコール)及びMDIから作製した、米国特許第5,817,249号において「HCD-1」と記載されているパラフィン1ワックスとPCDとのブレンドである。唯一の変更は、乳化剤パッケージが本願の実施例1のものであったことであった。

## 【表6】

表5：非オリゴマーPCDのパラフィンワックスとのブレンドの噴霧評点

実施例	%SOF	PPP (70% WPU) 初期140°C	NTD (66% WPU) 初期140°C	PPP 5LD 140°C	NTD 5LD 140°C	PPP 20LD 140°C	NTD 20LD 140°C
CE F パラフィン1のみ	1	0	50	0	0	0	0
PCDのみ HCD-1	1	70	75	60	50	50	50
EX12 7:3 パラフィン1: HCD-1	1	90	90	70	50	50	0
EX12 5:5 パラフィン1: HCD-1	1	90	90	70	50	50	50

## 【0242】

30

## 比較例. 非パラフィンワックスとブレンドしたPCD

モンタンワックス(30g)を、2Lの3つ口丸底フラスコ内の75%の酢酸エチル45gに溶解させた(溶液A)。Tergitol TMN-6(1.8g)及び1.5gのTergitol 15-S-30を、65%の1Lのガラスピーカー内のDI水120gに溶解させた(溶液B)。溶液A及びBを混合し、65%で15分間(min)攪拌した。次いで、溶液A及びBの混合物を、90%負荷サイクルで4分間「Branson Sonifier 450」を用いて超音波処理した。40%で真空蒸留することによって酢酸エチルを除去した。得られたエマルションの固形分含量は22%であった。

40

## 【0243】

EX5 PCDエマルション(11.21g)を室温で、30.91gの上記のとおり作製したモンタンワックスエマルションに添加して、23%の固形分含量を有するブレンドエマルションを生成した。表3に示す1%SOFを得るために、次いで、この混合物の一部を150mLのDI水に添加し、「パディング」プロセスを介した処理手順」に従って布地を浸漬し、処理するために用いた(CEI)。

50

## 【0244】

P E ワックスエマルション ( 2 . 3 9 g ) 及び EX 5 P C D エマルション 2 . 4 9 g を最初にプレミックスせずに、それぞれ別々に 1 5 0 g の水に添加し、次いで、十分に混合した後、「「パディング」プロセスを介した処理手順」に従って布地を浸漬し、処理した ( C E K ) 。

## 【0245】

カルナウバワックスエマルション ( 3 . 7 0 g ) 及び EX 5 P C D エマルション 2 . 4 9 g を最初にプレミックスせずに、それぞれ別々に 1 5 0 g の水に添加し、次いで、十分に混合した後、「「パディング」プロセスを介した処理手順」に従って布地を浸漬し、処理した ( C E M ) 。

10

## 【0246】

蜜蠟 ( 2 6 . 8 8 g ) を、 1 L の 3 つ口丸底フラスコ内の 6 5 の酢酸エチル 4 0 . 3 2 g に溶解させた ( 溶液 A ) 。 Ethoquad C - 1 2 ( 0 . 7 2 g ) 、 1 . 6 1 グラムの T ergitol TMN - 6 及び 0 . 8 1 g の T ergitol 15 - S - 3 0 を、 6 5 の 1 L のガラスビーカー内の D I 水 7 3 . 1 2 g に溶解させた ( 溶液 B ) 。溶液 A 及び B を混合し、 6 5 で 1 5 分間攪拌した。次いで、 6 5 のホモジナイザ ( Microfluidics Corp . , HC 8 0 0 0 ) に 2 回通すことによって、溶液 A 及び B の混合物をホモジナイズした。 4 0 で真空蒸留によって酢酸エチルを除去した。次いで、プロピレングリコール ( 7 . 5 3 g ) を凍結保護剤として添加した。得られたエマルションの固形分含量は、 2 6 . 4 % であった。 EX 5 P C D エマルション ( 4 . 3 9 g ) を室温の上記のとおり作製した蜜蠟エマルション 1 0 g に添加して、 2 6 . 2 % の固形分含量を有するブレンドエマルションを生成した。蜜蠟及び EX 5 P C D の固形分の質量比は、 7 : 3 であった。表 6 に示す 1 % SOF を得るために、次いで、この混合物の一部を 1 5 0 m L の D I 水に添加し、「「パディング」プロセスを介した処理手順」に従って布地を浸漬し、処理するために用いた ( C E O ) 。

20

## 【0247】

全ての非パラフィンワックスの噴霧結果を表 6 に示す。全ての P C D とのブレンドは、実施例 5 の P C D を用いた。

## 【表 7】

表 6 : 非パラフィンワックスとブレンドした P C D の噴霧評点

30

実施例	%SOF	PPP (73% WPU) 初期	NTD (66% WPU) 初期	PPP 5LD	NTD 5LD	PPP 20LD	NTD 20LD
実施例 5 PCDのみ	1	85	100	85	90	80	75
CE H モンタンワックスのみ	1	0	0	0	0	0	0
CE I 7:3 モンタン:PCD	1	70	70	50	50	0	0
CE J PEワックスのみ	1	0	0	0	0	0	0
CE K 7:3 PEワックス:PCD	1	70	75	60	60	50	50
CE L カルナウバワックスのみ	1	0	0	0	0	0	0
CE M 7:3 カルナウバワックス:PCD	1	80	85	80	85	70	50
CE N 蜜蠟のみ	1	0	50	0	0	0	0
CE O 5:5 蜜蠟:PCD	1	80	75	75	60	70	50

40

## 【0248】

本明細書に引用する特許、特許文献、及び刊行物の完全な開示は、あたかもそれぞれが個々に組み込まれたかのように、全体が参照により組み込まれる。当業者には、本開示の範囲及び趣旨を逸脱することのない、本開示に対する様々な修正及び変更が明らかであろう。本開示は、本明細書に記載した具体例及び実施例によって不当に限定されるものではなく、このような実施例及び実施形態は、以下のような本明細書に記載の特許請求の範囲によってのみ限定されることを意図する本開示の範囲内の単なる例示として示されることを理解されたい。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
D 0 6 M 13/322 (2006.01) D 0 6 M 13/322

(74)代理人 100211018  
弁理士 財部 俊正  
(72)発明者 コッペンズ, ダーク エム.  
ベルギー, ピー-1831 ディーゲム, ヘルメスラーン 7  
(72)発明者 ダムス, ルドルフ ジェイ.  
ベルギー, ピー-1831 ディーゲム, ヘルメスラーン 7  
(72)発明者 ジャリワラ, チェタン ピー.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州, 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<sup>1</sup>  
(72)発明者 チエン, リン  
アメリカ合衆国, ミネソタ州, 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<sup>1</sup>

審査官 川口 裕美子

(56)参考文献 特開平11-060667 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D 0 6 M 15 / 37  
C 0 8 G 18 / 09  
C 0 8 G 18 / 67  
C 0 8 G 18 / 79  
D 0 6 M 13 / 02  
D 0 6 M 13 / 322