

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-535792

(P2010-535792A)

(43) 公表日 平成22年11月25日(2010.11.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 7 C 43/12 (2006.01)	C 0 7 C 43/12 C S P	4 H 0 0 3
C 1 1 D 1/722 (2006.01)	C 1 1 D 1/722	4 H 0 0 6
C 0 9 D 11/00 (2006.01)	C 0 9 D 11/00	4 J 0 3 8
C 0 9 D 201/00 (2006.01)	C 0 9 D 201/00	4 J 0 3 9
C 0 9 D 7/06 (2006.01)	C 0 9 D 7/06	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 24 頁) 最終頁に続く		

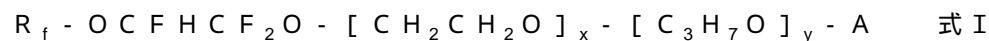
(21) 出願番号	特願2010-520242 (P2010-520242)	(71) 出願人	390023674
(86) (22) 出願日	平成20年8月4日 (2008.8.4)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(85) 翻訳文提出日	平成22年4月6日 (2010.4.6)		アンド・カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/072084		E. I. DU PONT DE NEMO
(87) 国際公開番号	W02009/020907		URS AND COMPANY
(87) 国際公開日	平成21年2月12日 (2009.2.12)		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(31) 優先権主張番号	11/890,375		ントン、マーケット・ストリート 100
(32) 優先日	平成19年8月6日 (2007.8.6)		7
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100077481
			弁理士 谷 義一
		(74) 代理人	100088915
			弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素化非イオン性界面活性剤

(57) 【要約】

式 I、



(式中、

R_f は C_nF_{2n+1} であり、

n は 1 ~ 約 6 であり、

x は、正の整数の混合物で、4 以上であり、

y は 0 ~ 約 4 であり、但し、y 対 x の比は 0 . 2 5 以下であり、

A は、R_f O C H F C F₂ 又は C_mH_{2m+1} であり、

m は 0 ~ 約 2 4 である)

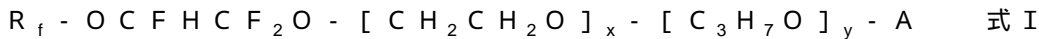
又はこれらの混合物を含む化合物

ならびに表面張力の低下および向上した表面効果の付与におけるその使用が開示される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I、



(式中、

 R_f は C_nF_{2n+1} であり、 n は 1 ~ 約 6 であり、 x は、正の整数の混合で、4 以上であり、 y は 0 ~ 約 4 であり、但し、 x に対する y の比は 0.25 以下であり、 A は、 $R_fOCHFCF_2$ 又は C_mH_{2m+1} であり、 m は 0 ~ 約 24 である)

10

又はこれらの混合物を含む化合物。

【請求項 2】

 x が約 9 ~ 約 25 の正の整数の混合である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3】

R_f が C_3F_7 であり、 x が約 12 ~ 約 18 であり、 y が 0 であり、 A が $R_fOCHFCF_2$ 又は C_mH_{2m+1} (式中、 m は 0 である) である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 4】

水中 0.1 重量% の濃度で約 25 mN / M 未満の表面張力を有する、請求項 1 に記載の化合物、又はこれらの混合物。

20

【請求項 5】

非フッ素化界面活性剤又はフッ素化界面活性剤を更に含む、請求項 1 に記載の化合物、又はこれらの混合物。

【請求項 6】

請求項 1 に記載の化合物又はこれらの混合物を液体に添加する工程を含む、液体の表面挙動を変える方法。

【請求項 7】

表面挙動の前記変更が表面張力を低下させることである、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記表面挙動が、湿潤、浸透、展開性、レベリング、流動、乳化、分散、撥水撥油性、放出、潤滑化、エッチング、結合、および安定化からなる群より選択される、請求項 6 に記載の方法。

30

【請求項 9】

前記液体がコーティング組成物、ラテックス、ポリマー、床仕上げ剤、インク、乳化剤、発泡剤、離型剤、撥水撥油剤、流れ調整剤、皮膜蒸発抑制剤、湿潤剤、浸透剤、クリーナー、研削剤、電気めっき剤、腐食防止剤、エッチング液、半田剤、分散助剤、微生物剤、パルプ剤、すすぎ助剤、艶出剤、パーソナルケア組成物、乾燥剤、帯電防止剤、床仕上げ剤、又は結合剤である、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 10】

前記液体がコーティング組成物であり、前記表面挙動が乾燥後のコーティング組成物における耐ブロッキング性であるか、又は前記表面挙動が表面へのコーティング組成物の塗布中の湿潤およびレベリングである、請求項 6 に記載の方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、表面張力を低下させ、向上した表面効果を付与するために有用なフッ素化非イオン性界面活性剤を含む組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

殆どの市販のフッ素化界面活性剤は、電気化学的フッ素化、テロマー化、およびオリゴ

50

マー化によって製造される。電気化学的フッ素化は、フッ素源として無水フッ化水素酸を使用する。しかし、工業的に製造されるフッ化水素酸は不純物を含有し、これらの不純物を除去するために更なる複雑な方法を必要とする。

【0003】

テロマー化又はオリゴマー化法は、出発原料としてテトラフルオロエチレンを使用する。しかし、利用可能なテトラフルオロエチレンのソースは制限される。テロマー化法から得られる生成物は通常、炭素鎖長の分布を持ったテロマーをもたらし異なる炭素鎖長を有する同族体の混合物を含有する。それ故、「フッ素化界面活性剤、合成 - 特性 - 用途 (Fluorinated Surfactants, Synthesis - Properties - Applications)」Surfactant Science Series、Vol. 50, Marcel Dekker, New York (1994) に Erik Kissa によって記載されているように、一定長さのフッ素化炭素鎖を含有するフルオロ界面活性剤を製造するために、テロマー化生成物の順次分離が必要とされる。

10

【0004】

米国特許出願公開第 2005/0127322 号明細書は、次の構造： $R_f - O - R_h - OR_f'$ (式中、 R_h は、独立して 2 ~ 約 8 個の炭素原子と少なくとも 4 個の水素原子とを有するアルキレン基である) で表されるハイドロフルオロエーテル伝熱流体を記載している。上記特許出願の実施例に記載されている合成は、これらの材料が水に溶けないことを示しており；それ故、それらは界面活性剤として好適ではない。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

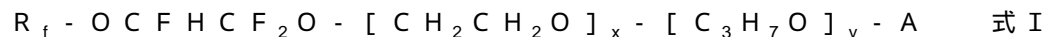
テトラフルオロエチレン以外の出発原料から製造することができるフッ素化界面活性剤を含む組成物があることは望ましい。非常に低い濃度の界面活性剤を使用して表面張力を低下させる方法があること、および表面効果を付与することにもまた望ましい。本発明は、フルオロアルキルビニルエーテルをポリエチレングリコールと反応させることから製造されるフッ素化非イオン性界面活性剤を含むこのような組成物を提供する。本発明はまた、様々な液体に表面効果を付与する方法を提供する。

30

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、式 I、



(式中、

R_f は C_nF_{2n+1} であり、

n は 1 ~ 約 6 であり、

x は、正の整数の混合物で、4 以上であり、

y は 0 ~ 約 4 であり、但し、 x に対する y の比は 0.25 以下であり、

A は、 $R_fOCH_2CF_2$ 又は C_mH_{2m+1} であり、

m は 0 ~ 約 24 である)

40

又はこれらの混合物を含む化合物を含む。

【0007】

本発明は、更に、上記のような式 1 の化合物を液体に添加する工程を含む、液体の表面挙動を変える方法を含む。

【0008】

本発明は、更に、上記のような式 1 の化合物を液体に添加する工程を含む、液体の表面張力を低下させる方法を含む。

【発明を実施するための形態】

【0009】

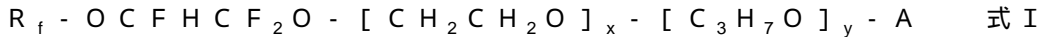
全ての商標は本明細書では大文字で示される。本明細書に引用される全ての特許および

50

特許出願は、参照により本明細書によって援用される。

【0010】

本発明は、式 I、



(式中、

R_f は C_nF_{2n+1} であり、

n は 1 ~ 約 6 であり、

x は、正の整数の混合物で、4 以上であり、

y は 0 ~ 約 4 であり、但し、 x に対する y の比は 0.25 以下であり、

A は、 $R_f - OCFHCF_2$ 又は C_mH_{2m+1} であり、

m は 0 ~ 約 24 である)

又はこれらの混合物を含む化合物を含む。

【0011】

式 1 中、 R_f は、1 ~ 約 6 個の炭素原子を有する、好ましくは 1 ~ 約 4 個の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖パーフルオロアルキル基である。式 1 中、 x は、約 4 以上の、正の整数、またはこれらの混合物である。好ましくは x は約 4 ~ 約 45 の混合物、より好ましくは約 9 ~ 約 25 の混合物である。好ましくは m は 0 ~ 約 12 であり、より好ましくは m は 0 である。

【0012】

式 1 の好ましい実施形態は、

式中、 R_f が C_3F_7 であり、 x が約 12 ~ 約 18 であり、 y が 0 であり、 A が $R_f - OCFHCF_2$ であるものである。式 1 の追加の好ましい実施形態は、式中、 R_f が C_3F_7 であり、 x が約 12 ~ 約 18 であり、 y が 0 であり、 A が C_mH_{2m+1} (ここで、 m は 0 である) であるものである。

【0013】

式 1 の化合物は、約 5 % 未満、好ましくは約 1 % 未満、より好ましくは約 0.1 % 未満の非常に低い濃度の界面活性剤を使用して表面張力を低下させる、フッ素化非イオン性界面活性剤である。式 1 の化合物は、水中約 0.1 重量 % の濃度で、約 25 mN / M 未満、好ましくは約 20 mN / M 未満の表面張力を得るために使用することができる。本界面活性剤は、界面活性剤の両親媒性で決定される、界面への選択的な吸着により低濃度で表面張力を低下させるその効率によって特徴付けられる。「両親媒性」の用語は、2 つの異なる種類の媒体への引力を意味する。本界面活性剤は、水溶性の親水性部と水不溶性の疎水性部とを含む。

【0014】

式 1 の本発明の化合物は、 R_f パーフルオロアルキル基を含有する少なくとも 1 つの疎水性部を含む。式 1 の本発明の化合物は、更に、 R_f パーフルオロアルキル基か C_mH_{2m+1} (式中、 m は 1 ~ 約 24 である) で表される非フッ素化アルキル基かのどちらかである部分 A で表される 1 つの疎水性部分を含む。結果として、本発明の式 1 の化合物は、非常に低い濃度で表面張力を低下させることができる。 R_f パーフルオロアルキル基のような疎水性部の 1 つ又は両方を有するので、本発明の式 1 の化合物は、様々なレベルの疎水性および疎油性特性を示す。それ故、式 1 は、耐ブロッキング性、向上した隠蔽力 (レベリング)、展開性、湿潤性、浸透性、発泡防止および分散性をはじめとする表面効果の改善を付与するために好適である。本発明の化合物による表面効果の改善は、インク、塗料、ワニス等々の水性コーティングをはじめとする多くの工業用途に好適である。

【0015】

式 1 の化合物はまた、少なくとも 10 個の炭素原子を有するポリエチレングリコールを含有する親水性部分を含む。部分 A が C_mH_{2m+1} であり、 m が 0 であるとき、ヒドロキル末端基はまた親水性基としての機能を果たす。親水性部は、水媒体での有効な水溶解性を付与し、それ故、本発明の式 1 で表される化合物は、界面活性剤特性を示す。式 1 の化合物の親水性部は任意にポリプロピレングリコールを含有する。式 1 の化合物は、非イオン

10

20

30

40

50

性フッ素化界面活性剤である。

【0016】

式1の化合物は、フッ素化ビニルエーテルをポリエチレングリコールと反応させることによって調製される。典型的には、ビニルエーテルは、約1:1~約3:1、好ましくは約2:1のモル比でグリコールにゆっくり添加される。反応は、グリコールから平衡量のアルコキシドアニオンを発生させるのに十分に塩基性である触媒であるNaHの存在下に行われる。他の好適な塩基触媒としては、KH、ナトリウムアミド、リチウムアミド、カリウム第三ブトキシド、およびKOHが挙げられる。反応は、窒素ガスなどの不活性な雰囲気下に行われる。好適な溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、およびジオキサンが挙げられる。ジメチルホルムアミドが好ましい。約0~約30の反応温度を維持するために冷却が使用される。反応は通常1~約18時間行われる。溶媒は次に、ロータリーエバポレーターでの減圧下の蒸発、又は生成物が水に溶けず、かつ、溶媒が水に溶ける場合には、混合物を過剰の水に添加した後、層を分離するなどの、従来技法を使用して除去される。

10

20

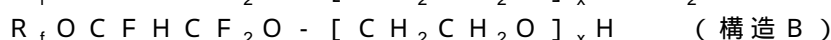
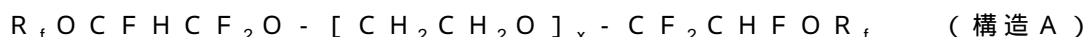
30

40

50

【0017】

パーフルオロプロピルビニルエーテルとポリエチレングリコールとの反応は、常に完了まで進行するわけではない。ポリエチレングリコールヒドロキシル基の平均転化度は、¹H NMR分光分析法によって測定することができる。典型的には、未反応ポリエチレングリコールと、フッ素化ビニルエーテルがポリエチレングリコールの一末端に付加した生成物（例えば、下記の構造B）と、フッ素化ビニルエーテルがポリエチレングリコールの両末端に付加した生成物（例えば、下記の構造A）との混合物を得ることができる。混合物の成分の相対的な量は、反応体の比、反応条件、および生成物が単離される方法によって影響される。ビニルエーテル対グリコールの高い比および長い反応時間は、下に示される構造Aに有利である傾向がある。ビニルエーテル対グリコールの低い比およびより短い反応時間は、増加した量の下記構造B、および未反応ポリエチレングリコールを与える。本明細書の実施例に例示されるように、構造A、B、および出発グリコール間の溶解性の差を利用して混合物の選択的な溶媒抽出を行って構造A又はBに非常に富むサンプルを得ることが時として可能である。幾つかの場合には、混合物は主として構造Aを含有する。他の場合には、混合物は、¹H NMRによって測定される平均転化度に基づき、およびワークアップの方法によって構造Bを主として含有する。



【0018】

本発明に使用するための好適なポリエチレングリコールは、少なくとも約10個の炭素原子を含有し（式1のxが少なくとも約4であり）、約200~約3000の平均分子量を有する、ポリエチレングリコールの個々のオリゴマーか、ポリエチレングリコールの個々のオリゴマーの分布混合物かのどちらかを含有する。好ましくは、ポリエチレングリコールは、約10個の炭素原子~約90個の炭素原子を含有し（式1のxが約5~約45であり）、約200~約2000の平均分子量を有する。より好ましくは、ポリエチレングリコールは、約10個の炭素原子~約60個の炭素原子を含有し（式1のxが約5~約30であり）、約200~約1500の平均分子量を有する。上記のような本発明に使用するのに好適なポリエチレングリコールは、Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI) から市販されている。

【0019】

上記の反応に使用されるフッ素化ビニルエーテルは、様々な方法によって製造される。これらの方法としては、金属炭酸塩の静止層、乾燥金属炭酸塩を充填した、かつ、管を通り抜けるスクリー翼を備えた管型反応器、又は金属炭酸塩の固定床において2-アルコキシプロピオニルフルオリドを反応させることによるフッ素化ビニルエーテルの製造が挙げられる。米国特許出願公開第2007/0004938号明細書は、フッ素化ビニルエーテルを製造するための中間体カルボキシレートの脱炭酸温度より上の温度で、攪拌床

反応器で無水条件下に 2 - アルコキシプロピオニルフルオリドを金属炭酸塩と反応させることによってフッ素化ビニルエーテルを製造する方法を記載している。本発明に使用するのに好適なフッ素化ビニルエーテルの例としては、それぞれが本件特許出願人 (W i l m i n g t o n , D E) から入手可能である、 $CF_3 - O - CF = CF_2$ 、 $CF_3CF_2 - O - CF = CF_2$ 、 $CF_3CF_2CF_2 - O - CF = CF_2$ 、および $CF_3CF_2CF_2CF_2 - O - CF = CF_2$ が挙げられる。

【 0 0 2 0 】

本発明は、更に、上記のような式 1 の化合物を液体に添加する工程を含む、液体の表面張力を低下させる方法を含む。本発明の式 1 の界面活性剤は、様々な媒体の表面張力を低下させるのに有効である。好適な媒体の例としては、例えば、コーティング組成物、ラテックス、ポリマー、床仕上げ剤、インク、乳化剤、発泡剤、離型剤 (r e l e a s e a g e n t)、撥水撥油剤、流れ調整剤、皮膜蒸発抑制剤 (f i l m e v a p o r a t i o n i n h i b i t o r)、湿潤剤、浸透剤、クリーナー、研削剤 (g r i n d i n g a g e n t)、電気めっき剤、腐食防止剤、エッチング液、半田剤 (s o l d e r i n g a g e n t)、分散助剤、微生物剤、パルプ剤、すすぎ助剤 (r i n s i n g a i d)、艶出剤、パーソナルケア組成物、乾燥剤、帯電防止剤、床磨き剤、又は結合剤が挙げられる。本発明の組成物を媒体に添加すると、本発明の組成物の界面活性特性のため、媒体の表面張力が低下する。本発明の組成物は、通常、単に媒体とブレンドされるか又は媒体に添加される。これらの界面活性剤は、特に、水、水溶液、および水性乳濁液の表面張力を低下させるために好適である。液体中約 0 . 1 重量 % 未満、好ましくは約 0 . 0 1 重量 % 未満の低濃度の式 1 の化合物が有効である。

【 0 0 2 1 】

本発明は、更に、上に定義されたような式 1 の化合物を液体に添加する工程を含む、液体の表面挙動を変える方法を含む。様々な表面挙動が含まれる。例は、湿潤、浸透、展開性、レベリング、流動乳化、安定化および湿潤液体での分散である。他の例としては、処理された基材上での乾燥コーティング組成物におけるブロッキング防止、撥水性および放出が挙げられる。その結果として、式 1 の界面活性剤は、様々な最終使用用途に有用である。

【 0 0 2 2 】

本発明の式 1 の化合物は、コーティング、塗料、顔料、ワニス、仕上げ剤、床ワックス、インクおよび染料に使用するのに好適である。付与される表面効果としては、向上した隠蔽力、ブロッキング防止およびクレーター形成防止、汚染制御、撥水性および撥油性、湿潤、分散、耐ブロッキング性、カラー現像、および顔料浮遊問題を抑制することが挙げられる。

【 0 0 2 3 】

本発明の界面活性剤との使用に好適な、本明細書で「コーティングベース」の用語で称される特定のコーティング組成物としては、アルキドコーティング、タイプ I ウレタンコーティング、不飽和ポリエステルコーティング、又は水分散コーティングの組成物、典型的には液体配合物が挙げられ、これらは、基材表面に耐久性皮膜を作り出すために基材に塗布される。これらは、従来の塗料、ステインおよび類似のコーティング組成物である。

【 0 0 2 4 】

「アルキドコーティング」の用語は、本明細書で使用される時、アルキド樹脂をベースにする従来の液体コーティング、典型的には塗料、透明塗料、又はステインを意味する。アルキド樹脂は、不飽和脂肪酸残基を含有する複雑な分岐および架橋ポリエステルである。従来のアルキドコーティングは、バインダ又は皮膜形成成分として、硬化性又は乾性アルキド樹脂を使用する。アルキド樹脂コーティングは、乾性油から誘導された不飽和脂肪酸残基を含有する。これらの樹脂は、酸素又は空気存在下で自発的に重合し、固い保護膜を形成する。重合は、「乾燥」又は「硬化」と称され、大気中の酸素による油の脂肪酸成分中の不飽和炭素 - 炭素結合の自動酸化の結果として起こる。配合アルキドコーティングの薄い液層として表面に塗布されるとき、形成する硬化皮膜は比較的硬質で、非溶解性

であり、非酸化アルキド樹脂又は乾性油用の溶媒又は希釈剤の役割をする多くの有機溶媒に実質的に不溶性である。このような乾性油は、油をベースにするコーティングの原料として使用されてきたし、文献に記載されている。

【0025】

「ウレタンコーティング」の用語は、以下で使用される時、タイプIウレタン樹脂をベースにする従来の液体コーティング、典型的には塗料、透明塗料、又はステインを意味する。ウレタンコーティングは、典型的にはポリイソシアネート（通常はトルエンジイソシアネート）と乾性油酸の多価アルコールエステルとの反応生成物を含有する。ウレタンコーティングは、ASTM D-1により5つのカテゴリーに分類される。タイプIウレタンコーティングは、前述のSurface Coatings Vol. Iに記載の予備反応した自動酸化性バインダを含有する。これらはウラルキド、ウレタン変性アルキド、油変性ウレタン、ウレタン油、又はウレタンアルキドとしても知られ、ポリウレタンコーティングの最大のカテゴリーであり、これらには塗料、透明塗料、又はステインが含まれる。バインダ中の不飽和乾性油残基の空気酸化および重合によって、硬化したコーティングが形成される。

10

【0026】

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

20

30

【0027】

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

40

50

tion, New York, NY, 1965)に記載されている。

【0028】

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

【0029】

ブロッキングは、コーティングされた2つの表面が、押し合わせられたときの、又は長時間互いに接触して配置されたときの望ましくない付着である。ブロッキングが起こったとき、表面を分離させると、その結果、一方の又は両方の表面のコーティングが破壊する可能性がある。従って、耐ブロッキング性の改善は、例えば、窓枠におけるように、コーティングされた2つの表面が接触している必要がある多くの場合に有利である。

【0030】

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

【0031】

床ワックス、磨き剤、又は仕上げ剤(本明細書では以下「床仕上げ剤」)は、一般に水をベースにする又は溶剤をベースにするポリマー乳濁液である。本発明の式Iの界面活性剤は、このような床仕上げ剤に使用するのに好適である。市販されている床仕上げ剤組成物は典型的には、1つ以上の有機溶媒、可塑剤、コーティング助剤、消泡剤、界面活性剤、ポリマー乳濁液、金属錯化剤、およびワックスを含む水性乳濁液をベースにするポリマー組成物である。ポリマーの粒度範囲および固形分は通常、生成物粘度、皮膜硬度および耐劣化性を制御するために通常コントロールされる。極性基を含有するポリマーは溶解性を高めるように機能し、かつまた、湿潤剤又はレベリング剤としての機能を果たし、高い光沢および反射画像の明確さなどの良好な光学特性を付与する。

【0032】

床仕上げ剤に使用するための好ましいポリマーとしては、アクリルポリマー、環式エーテルから誘導されるポリマー、およびビニル置換芳香族化合物から誘導されるポリマーが挙げられる。アクリルポリマーとしては、様々なポリ(アルキルアクリレート)、ポリ(アルキルメタクリレート)、ヒドロキシル置換ポリ(アルキルアクリレート)およびポリ(アルキルメタクリレート)が挙げられる。床仕上げ剤に使用される、市販されているアクリルコポリマーとしては、例えば、メタクリル酸メチル/アクリル酸ブチル/メタクリル酸(MMA/BA/MMA)コポリマー;メタクリル酸メチル/アクリル酸ブチル/アクリル酸(MMA/BA/AA)コポリマーなどが挙げられる。市販されているスチレン-アクリルコポリマーとしては、スチレン/メタクリル酸メチル/アクリル酸ブチル/メタクリル酸(S/MMA/BA/MMA)コポリマー;スチレン/メタクリル酸メチル/アクリル酸ブチル/アクリル酸(S/MMA/BA/AA)コポリマーなどが挙げられる。環式エーテルから誘導されるポリマーは通常、任意のアルキル基が環上に置換された環中に2~5個の炭素原子を含有する。例としては、様々なオキシラン、オキセタン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン、トリオキサン、およびカプロラクトンが挙げられる。ビニル置換芳香族化合物から誘導されるポリマーとしては、例えば、スチレン、ピリジン、共役ジエンから製造されるもの、およびこれらのコポリマーが挙げら

れる。ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタンおよびポリシロキサンもまた床仕上げ剤に使用される。

【0033】

床仕上げ剤に使用されるワックス又はワックスの混合物としては、植物、動物、合成、および/又は鉱物起源のワックスが挙げられる。代表的なワックスとしては、例えば、カルナバ、キャンデリラ、ラノリン、ステアリン、蜜蝋、酸化ポリエチレンワックス、ポリエチレン乳濁液、ポリプロピレン、エチレンとアクリルエステルとのコポリマー、水素ココナツオイル又は大豆油、およびパラフィン若しくはセレシンなどの鉱物ワックスが挙げられる。ワックスは典型的には、仕上げ剤組成物の重量を基準にして0～約15重量パーセント、好ましくは約2～約10重量パーセントの範囲である。

10

【0034】

床仕上げ剤への添加剤として使用されるとき、上に定義されたような式(I)の本発明の組成物は、室温又は周囲温度でそれを十分に攪拌することによって組成物に効果的に導入される。振盪機を使用するか又は熱若しくは他の方法を提供するなどの、より念入りな混合を用いることができる。床仕上げ剤への添加剤として使用されるとき、本発明の組成物は一般に、湿潤組成物中の本発明の組成物の乾燥重量で約0.001重量%～約5重量%添加される。好ましくは約0.01重量%～約1重量%、より好ましくは約0.1重量%～約0.5重量%が使用される。

【0035】

床ワックス又は磨き剤は水をベースにする、溶剤をベースにするおよびポリマーワックスである。本発明の界面活性剤は、これらのいずれとの使用にも好適である。水をベースにするおよびポリマーワックスは、パフ研磨なしに高い光沢に乾燥し；溶剤をベースにするワックスは、激しいパフ研磨を必要とする。水をベースにするワックスは、アスファルト、ビニル、ビニルアスベストおよびゴム-タイル張り床向けに推奨され；溶剤をベースにするワックスは、硬い輝く仕上げを生成し、木材、コルクおよびテラゾ床向けに最良である。ポリマー又は樹脂などの、自己研磨ワックスは、黄変又は変色し、大型車両分野ではすり減り；それらは、3又は4層コーティング後に剥ぎ取られ、再塗布されるべきである。

20

【0036】

式1の化合物は、多くの追加の用途に有用である。幾つかの用途の例としては、下記が挙げられる。

30

【0037】

本発明の式Iで表される化合物は、消火組成物に使用するのに、例えば湿潤剤、乳化剤および/又は分散液として好適である。それらはまた、水性皮膜形成消火剤中の成分として、およびエアゾール型消火器でのドライケミカル消火剤への添加剤として、およびスプリンクラー水用の湿潤剤としても有用である。

【0038】

本発明の式Iの化合物は、農業組成物に使用するのに好適である。例としては、除草剤、殺真菌剤、殺雑草剤、寄生虫駆除剤、殺虫剤、殺菌剤(germicide)、殺細菌剤(bactericide)、殺線虫剤、殺菌剤(microbiocide)、枯れ葉剤、肥料およびホルモン成長調整剤用の湿潤剤、乳化剤および/又は分散剤としてが挙げられる。式Iの化合物はまた、群葉用、家畜浸漬用および家畜皮を湿らすための湿潤剤として；殺菌、変色およびクリーニング組成物における成分として；ならびに防虫組成物に好適である。式1の化合物はまた、紙および合板ベニヤの製造のための湿潤剤、乳化剤および/又は分散剤としても有用である。式Iの化合物はまた、紙、木材、皮革、皮、金属、織物、石、およびタイル用の撥グリース剤/撥油剤として、ならびに防腐剤含浸用の浸透剤としても好適である。

40

【0039】

本発明の式Iで表される化合物はまた、重合反応、特にフルオロモノマーの重合用の湿潤剤、乳化剤および/又は分散剤として使用するのに好適である。これらの化合物はまた

50

、ラテックス安定剤として；拡がり、クローリングおよび縁部積み上げを制御するための発泡体用途向け添加剤として；発泡剤として；金型離型剤として又は離型剤として；ポリオレフィン用の内部帯電防止剤およびブロッキング防止剤として；ホットメルトの押出、拡がり、一様性、クレーター形成防止のための流動性改良剤として；ならびにプラスチックおよびゴム工業における可塑剤の移行又は蒸発の抑制剤としても好適である。

【0040】

本発明の式 I の化合物は、更に、石油産業において油井処理、掘削泥水用の湿潤剤として；ガソリン、ジェット燃料、溶媒、および炭化水素用の皮膜蒸発抑制剤 (film evaporation inhibitor) として；浸透時間を改良するための潤滑油または切削油改良剤として；石油流出収集剤として；および三次油井回収率を向上させるための添加剤として使用するのに好適である。

10

【0041】

本発明の式 I の化合物は、更に、繊維工業および皮革工業において湿潤剤、消泡剤、浸透剤若しくは乳化剤として；又は織物、不織布および皮革処理用の滑剤として；拡がり、および一様性のための繊維仕上げ剤向けに；乾燥用の湿潤剤として；不織布におけるバイングとして；および漂白剤用の浸透剤として使用するのに好適である。

【0042】

本発明の式 I の化合物は、更に、改善された表面効果を付与するために、鉱業および金属加工業に、製薬工業、自動車、建物保守およびクリーニングに、家庭、化粧品およびパーソナル製品に、ならびに写真およびグラフィックアートに使用するのに好適である。

20

【0043】

試験方法

本明細書の実施例では、次の試験方法を使用する。

【0044】

試験方法 1 - 表面張力

各サンプルの表面張力は、次の手順に従って測定した。試験されるサンプルを含有する各水溶液のアリコート (30 mL) を別個のガラス皿に注ぎ込み、測定に取りかかる前に 20 ~ 30 秒間平衡させた。測定は、ガラス皿中に含有される液体表面に垂直に粗化表面の小さい白金プレートを吊す「Wilhelmy プレート法 (Wilhelmy Plate Method)」を使用して (Krueess GmbH (Hamburg, Germany) から入手可能な) Krueess K11 張力計を使用して行った。力を測定する天秤にプレートを取り付けた。液体の表面が吊されたプレートから 2、3 ミリメートルの距離になるまでガラス皿を手動で上昇させた。皿を次に電子的に上昇させ、プレートの湿潤は液体の表面張力に比例した力を提供した。平均表面張力値は、10 の連続した読み取りから得られ、ミル - ニュートン / メートル (mN / M) の単位で記録された。より低い値は、秀でた性能を示唆する。

30

【0045】

試験方法 2 - 床仕上げ剤 (ワックス) におけるレベリング効果

湿潤およびレベリング能力におけるサンプルの性能を試験するため、Rohm and Haas Company (Philadelphia, PA) から入手可能である、床磨き剤 RHOPLEX 3829、配合物 N - 29 - 1 にサンプルを添加し、被覆を剥がした 12 インチ x 12 インチ (30.36 cm x 30.36 cm) のビニルタイルの半分に塗布した。脱イオン水で希釈することによって、試験される界面活性剤の 1 % (活性成分基準) 溶液を調製した。樹脂製造業者のプロトコルに従って、RHOPLEX 3829 配合物 100 g 分を調製した後、1 % (活性成分基準) の界面活性剤溶液 0.75 g を添加して、試験床磨き剤を得た。

40

【0046】

タイルの中心に試験磨き剤 3 mL 分を付け、チーズクロスアプリータを使用して上から下まで広げ、最後に、該アプリータを使用してタイル全体に大きい「X」を描くことによって、試験床磨き剤をタイルに塗布した。タイルを 30 分間乾燥させ、合計 5 層のコ

50

ーティングを塗布した。各コーティングの後、タイル表面における磨き剤の湿潤およびレベリングを促進する界面活性剤の能力について、タイルを1～5のスケール（1は最低であり、5は最高である）で評価した。より高い評価が秀でた性能を示唆する状態で、フルオロ界面活性剤を全く含有しない床磨き剤で処理されたタイルの比較に基づいて評価を決定した。

【0047】

主観的タイル評価スケール

- 1 皮膜の不均一な表面被覆、顕著な縞模様および表面欠陥
- 2 目に見える縞模様および表面欠陥、タイルの縁部からの皮膜の後退（withdrawal）
- 3 多数の表面欠陥および縞模様が明らかであるが、概ね、皮膜はタイル表面全体を被覆している
- 4 小さい表面欠陥又は縞模様
- 5 目に見える表面欠陥又は縞模様がない

【0048】

試験方法3 - 半光沢ラテックス塗料における耐ブロッキング性

塗料の耐ブロッキング性は、ASTM方法（D4946 - 89）の僅かな修正版に従って測定した。この試験方法は、市販の建築塗料および本発明の式1の化合物を含有する塗料の向かい合わせでの耐ブロッキング性を評価するための促進手順を記載する。ブロッキングは、この試験の目的では、塗装された2つの表面が押し合わせられたときの又は長時間互いに接触して配置されたときの望ましくない付着と定義される。試験される塗料を、アプリケーションブレードを使用してポリエステル試験パネル上に流延した。コーティングされたパネルを、18～29 および40～60%相対湿度に維持される室内で24時間調整した。パネルを24時間調整した後、塗装された試験パネルから6つの正方形（3.8 cm 正方形）を切り取った。試験される各塗料について、切り取った部分（3対）を、塗装面が向かい合うようにして配置し、約1.8 psi（127 g/cm²）の圧力をかけた。塗料皮膜を50 で30分間オープン中に入れて試験の苛酷性を増大させた。冷却後に、パネルを剥離した。ブロッキングの程度は、0～10のASTM数値に相当する一連の記述用語を使用して、タック又は封着についての主観的スケールに基づいて測定した。評価システムを表1に記載する。封着の程度は、試験片の外観から評価し；接着した、又は塗料が試験パネル支持体から剥離した塗料表面の分率は、封着の指標であった。

【0049】

10

20

30

【表 1】

表 1

耐ブロッキング性の 数値評価	分離の説明	性能の説明
10	タックなし	完全
9	極く僅かなタック	優れている
8	非常に僅かなタック	非常に良好
7	僅かなタック	良好/非常に良好
6	中程度～僅かなタック	良好
5	中程度のタック	可
4	非常に粘着性がある-封着なし	不良～可
3	5～25%の封着	不良
2	25～50%の封着	不良
1	50～75%の封着	非常に不良
0	75～100%の封着	非常に不良

10

20

【0050】

試験方法 4 - 半光沢ラテックス塗料における隠蔽力（レベリング）

塗料の隠蔽力（レベリング）は、標準方法、ASTM D2805 - 96a の僅かな修正版に従って測定した。この試験方法は、コントラスト比（Contrast Ratio）、皮膜不透明度、又は隠蔽の測光尺度の使用による建築塗料皮膜の隠蔽力（Hiding Power）を評価するための手順を記載する。隠蔽力は、標準黒色および白色基材上を完全隠蔽するために必要とされる塗り面積（Spreading Rate）と定義された。標準黒色および白色基材は、それぞれ、0.01（1%）最大および0.80（80%）のCIE-Y反射率を有すると定義された。この方法は、サンプル対サンプル比較のために規定の皮膜厚さを使用してコントラスト比を測定した。反射率測定は、Minolta Chroma Meter CR-200を使用して行った。CIE色空間（Y、y、x）、特にY-三刺激値を使用した。こすり磨いたポリエステル試験パネル（Leneta「Opacity」若しくは「Penopac」チャート又は同等のBYK-Gardnerチャート）を使用した。

30

40

【0051】

試験される塗料を、アプリケーションブレードを使用してOpacity試験チャート上に一様に流延した。2又は3ミルのアプリケーションブレードを使用することができるが、皮膜厚さは、試験される全サンプルについて等しくなければならない。対照サンプルについての測光コントラスト比は0.98未満であり、それは視覚的にコントラストの全消失に少し足りなかった。コーティングされたチャートを室温で所望の時間（40時間以上）調整した。塗装されたチャートは全て、油脂、油、指紋、塵埃などの表面汚染から保護された。塗装されたチャートを平らな作業台又は基盤上に置いた。反射率計を使用して、CIE三刺激値測定モードを選んだ。チャートの塗装された「黒色」部分の異なる区域を横切ってY-三刺激値を3通り測定し、記録した。これらの値を平均して R_0 （ここで、 R_0 = 黒色基材上の反射率）を得た。チャートの塗装された「白色」部分上で測定および記録を繰り返した。これらの値を平均して $R_{0.80}$ （ここで、 $R_{0.80}$ = 白色基材上の反射率）を得た。 $R_{0.80}$ はまた、文献では R_w と称されている。コントラスト比（C）は、式 $C = R_0 / R_{0.80}$ を使用して決定した。コントラスト比は、同じ湿潤皮膜厚さのサンプルについて互いにグラフで比較した。より高いコントラスト比は、秀でた性能を示唆する。

【0052】

50

材 料

本明細書の実施例では、次の材料を使用した：

実施例に使用される様々なポリエチレングリコールは、表 2 A に記載されるような数平均分子量 (M_n) でおおよびエチレンオキシド (EO) 繰り返し単位の平均数で特徴付けられる。実施例に使用される様々なポリエチレングリコールモノ-メチルエーテルは、表 2 B に記載されるような数平均分子量 (M_n) でおおよびエチレンオキシド (EO) 繰り返し単位の平均数で特徴付けられる。これらのポリエチレングリコールおよびエーテルは、Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI) から入手可能である。

【 0 0 5 3 】

【 表 2 】

10

表 2A

実施例 1～10 用のポリエチレングリコール

実施例	ポリエチレングリコール M_n (EO)*
1	400 (8.7 EO)
2	300 (6.4 EO)
3	200 (4.1 EO)
4	600 (13.2 EO)
5	1000 (22 EO)
6	1500 (34 EO)
7	2000 (45 EO)
8	400 (8.7 EO)
9	600 (13.2 EO)
10	1000 (22 EO)

* EO=式 1 における下付き文字 x

20

30

【 0 0 5 4 】

【 表 3 】

表 2B

実施例 11～14 用のポリエチレングリコールモノ-メチルエーテル

実施例	ポリエチレングリコールモノ-メチルエーテル M_n (EO)*
11	200 (4 EO)
12	550 (12 EO)
13	750 (17 EO)
14	2000 (45 EO)

* EO=式 1 における下付き文字 x

40

【 0 0 5 5 】

本件特許出願人 (Wilmington, DE) から入手可能なパーフルオロプロピルビニルエーテルを、実施例の調製に使用した。

【 0 0 5 6 】

SOLKANE 365 mfc (1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロブタン) は、

50

Solvay Chemicals から入手可能である。

【実施例】

【0057】

実施例において、「重量%」の用語は重量パーセントを意味し、省略形 P P V E はパーフルオロプロピルビニルエーテルを意味する。

【0058】

実施例 1

ドライボックス中で、磁気攪拌棒付き 250 mL の 4 つ口フラスコに、ポリエチレングリコール (40.0 g、0.10 モル、 $M_n = 400$) および 80 mL の無水 DMF (Aldrich Sure/Seal™) を仕込んだ。水素発生が完了するまで攪拌しながら NaH (0.48 g、0.02 モル) をゆっくり添加した。フラスコをドライボックスから取り出し、正の N_2 圧力下に置き、パーフルオロプロピルビニルエーテル (P P V E、63.8 g、0.24 モル) を含有する滴下漏斗を取り付けた。P P V E を滴々添加し、氷/水浴を使用して発熱反応からの熱を除去し、温度を 0 ~ 30 の範囲に維持した。添加を終わって混合物を室温でもう 2 時間攪拌した。全反応混合物を 400 mL の水に添加し、この混合物を分液漏斗において 2 つのエーテル 300 mL 分で抽出した。合わせたエーテル抽出物を 300 mL の水で洗浄し、 $MgSO_4$ で乾燥させ、ロータリーエバポレーターで減圧下に濃縮して淡黄色オイル (59.0 g) を得た。 1H NMR (, d_6 -ベンゼン): 3.25, 3.33, 3.38, 3.44 (m, m, m, m, CH_2)、3.56 (m, OCH_2CH_2OH)、3.70 (t, $OCH_2CH_2OCF_2CFHOC_3F_7$)、5.51 (t, $^3J_{H-F} = 50 Hz$, $OCH_2CH_2OCF_2CFHOC_3F_7$)。P P V E 末端基による特有のピーク: 3.70 (2 H) および 5.51 (1 H) の積分対全 CH_2 ピーク (34.8 H) の積分に基づき、ヒドロキシル基の転化率は 88 % であると計算される。上に調製した実施例 1 を 0.1 % の重量パーセントで水に溶解させ、試験方法 1 に従って表面張力を試験した。結果を表 3 に記載する。

10

20

【0059】

実施例 2

実施例 3 と同じ手順およびワークアップを使用して、ポリエチレングリコール (30.0 g、0.10 モル、 $M_n = 300$)、NaH (0.48 g、0.02 モル)、およびパーフルオロプロピルビニルエーテル (P P V E、63.8 g、0.24 モル) を反応させて 57.0 g の生成物を得た。 1H NMR スペクトルの積分に基づき、ヒドロキシル基の転化率は 84 % であると計算される。上に調製した実施例 2 を 0.1 % の重量パーセントで水に溶解させ、試験方法 1 に従って表面張力を試験した。結果を表 3 に記載する。

30

【0060】

実施例 3

実施例 3 と同じ手順およびワークアップを使用して、ポリエチレングリコール (20.0 g、0.10 モル、 $M_n = 200$)、NaH (0.48 g、0.02 モル)、およびパーフルオロプロピルビニルエーテル (P P V E、63.8 g、0.24 モル) を反応させて 57.0 g の生成物を得た。 1H NMR スペクトルの積分に基づき、ヒドロキシル基の転化率は 72 % であると計算される。上に調製した実施例 3 を 0.1 % の重量パーセントで水に溶解させ、試験方法 1 に従って表面張力を試験した。結果を表 3 に記載する。

40

【0061】

実施例 4

ドライボックス中で、500 mL のパイレックス (Pyrex) 瓶に、ポリエチレングリコール (60.0 g、0.10 モル、 $M_n = 600$) および 80 mL の無水 DMF (Aldrich Sure/Seal™) を仕込んだ。水素発生が完了するまで磁気攪拌しながら NaH (0.48 g、0.02 モル) をゆっくり添加した。蓋をした瓶をドライボックスから取り出し、窒素が充満したグローブバッグ中で 400 mL の金属振盪機チューブに溶液を移した。振盪機チューブを -18 の内温に冷却し、浸透を開始し、パーフルオロプロピルビニルエーテル (P P V E、63.8 g、0.24 モル) を金属シリンダー

50

から添加した。混合物を室温に暖め、20時間振盪した。全反応混合物を400mLの水に添加し、この混合物を分液漏斗において2つのエーテル300mL分で抽出した。合わせたエーテル抽出物を300mLの水で洗浄し、 $MgSO_4$ で乾燥させ、ロータリーエバポレーターで減圧下に濃縮して淡黄色オイル(91.0g)を得た。 1H NMR (, d_6 -ベンゼン) : 3.25、3.35、3.40、3.46 (m, m, m, m, CH_2)、3.70 (t, $OCH_2CH_2OCF_2CFHOC_3F_7$)、5.52 (t, $^3J_{H-F}=53$ Hz, $OCH_2CH_2OCF_2CFHOC_3F_7$)。PPVE末端基による特有のピーク : 3.70 (2H) および 5.52 (1H) の積分対全 CH_2 ピーク (52.8H) の積分に基づき、ヒドロキシル基の転化率は96%であると計算される。これは、 $-OCH_2CH_2OH$ による3.63のピークが殆ど検出できないことと一致する。 ^{19}F NMR (, d_6 -アセトン) - 82.8 ($CH_2OCF_2CHFOCF_2CF_2CF_3$, 3F)、- 86.6 (AB q, $CH_2OCF_2CHFOCF_2CF_2CF_3$, 2F)、- 90.8 ($CH_2OCF_2CHFOCF_2CF_2CF_3$, 2F)、- 131.0 ($CH_2OCF_2CHFOCF_2CF_2CF_3$, 2F)、- 146.31 ($CH_2OCF_2CHFOCF_2CF_2CF_3$, 1F)。上に調製した実施例4を0.1%の重量パーセントで水に溶解させ、試験方法1に従って表面張力を試験した。結果を表3に記載する。

【0062】

実施例5

ドライボックス中で、磁気攪拌棒付き250mLの4つ口フラスコに、ポリエチレングリコール(30.0g、0.03モル、 $M_n=1000$)および100mLの無水DMF (Aldrich Sure/SealTM)を仕込んだ。水素発生が完了するまで攪拌しながらNaH(0.08g、0.003モル)をゆっくり添加した。フラスコをドライボックスから取り出し、正の N_2 圧力下に置き、パーフルオロプロピルビニルエーテル(PPVE、17.6g、0.066モル)を含有する滴下漏斗を取り付けた。PPVEを滴々添加し、氷/水浴を使用して発熱反応からの熱を除去し、温度を0~35の範囲に維持した。添加を終わって混合物を室温で18時間攪拌した。溶媒およびいかなる揮発性生成物をも、140~150で高真空下のKugelrohr蒸留によって除去した。非揮発性生成物の収量は35.0gであった。 1H NMRスペクトルの積分に基づき、ヒドロキシル基の転化率は41%であると計算される。上に調製した実施例5を0.1%の重量パーセントで水に溶解させ、試験方法1に従って表面張力を試験した。結果を表3に記載する。

【0063】

実施例6

実施例5と同じ手順およびワークアップを使用して、ポリエチレングリコール(37.5g、0.025モル、 $M_n=1500$)、NaH(0.07g、0.003モル)、およびパーフルオロプロピルビニルエーテル(PPVE、8.0g、0.03モル)を反応させて54.5gの生成物を得た。 1H NMRスペクトルの積分に基づき、ヒドロキシル基の転化率は37%であると計算される。上に調製した実施例6を0.1%の重量パーセントで水に溶解させ、試験方法1に従って表面張力を試験した。結果を表3に記載する。

【0064】

実施例7

実施例5と同じ手順およびワークアップを使用して、ポリエチレングリコール(50.0g、0.025モル、 $M_n=2000$)、NaH(0.07g、0.003モル)、およびパーフルオロプロピルビニルエーテル(PPVE、8.0g、0.03モル)を反応させて40.6gの生成物を得た。 1H NMRスペクトルの積分に基づき、ヒドロキシル基の転化率は35%であると計算される。上に調製した実施例7を0.1%の重量パーセントで水に溶解させ、試験方法1に従って表面張力を試験した。結果を表3に記載する。

【0065】

【表 4】

表 3

実施例	表面張力 nN/M
1	22.9
2	22.9
3	24.2
4	20.9
5	21.5
6	27.4
7	34.4

10

【0066】

表 3 のデータは、本発明の実施例が、0.1 重量%という実施例の低い濃度で、20 で 72.8 mN / M の通常のそのレベルから水の表面張力を低下させるのに有効であったことを示す。

【0067】

20

実施例の試験

水中 0.1 % の合わせた重量パーセントで、表 4 に示されるように、実施例 1 と実施例 5 との、および実施例 2 と実施例 5 との混合物の水溶液を調製した。これらを、試験方法 1 に従って表面張力について試験した。結果を表 4 に記載する。

【0068】

【表 5】

表 4

実施例	表面張力 nN/M
0.05 重量% 実施例 1 + 0.05 重量% 実施例 5	19.8
0.05 重量% 実施例 2 + 0.05 重量% 実施例 5	19.9

30

【0069】

表 4 のデータは、混合物が表 3 に記載されるような個々の実施例より低い表面張力を有したことを示す。

40

【0070】

実施例 4 を非フッ素化界面活性剤、Sigma - Aldrich (Milwaukee, WI) から入手可能である、構造： $C_{18}H_{35}OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$ のポリオキシエチレン(2)オレイルエーテル(Brij 92)と混合した。実施例 4 とポリオキシエチレン(2)オレイルエーテル(Brij 92)との混合物の水溶液は、0.1 % の合わせた重量パーセントを含有し、ポリオキシエチレン(2)オレイルエーテル(Brij 92)の水溶液は 0.1 重量パーセントを含有した。それぞれを試験方法 1 に従って表面張力について試験した。結果を表 5 に記載する。

【0071】

【表 6】

表 5

界面活性剤混合物	表面張力 nN/M
0.05 重量% 実施例 4 + 0.05 重量% Brij 92	21.3
0.1 重量% Brij 92	28.6

10

【0072】

表 5 のデータは、実施例 4 を含有する混合物が非フッ素化界面活性剤より低い表面張力を有したことを示す。

【0073】

Rohm and Haas Company (Philadelphia, PA) から入手可能な、床磨き剤 RHOPLEX 3829、配合物 N-29-1 に、実施例 4 を 0.75 重量% のレベルで添加した。実施例 4 ありおよびなしの、床仕上げ剤の湿潤およびレベリング能力を、試験方法 2 に従って試験した。結果を表 6 に記載する。

【0074】

【表 7】

20

表 6 - 床仕上げ剤におけるレベリング効果

コーティング	0.75 重量% 実施例 4 + 床磨き剤	対照床磨き剤
第 1	3	2
第 2	5	2
第 3	5	1
第 4	4.5	1
第 5	4	1

30

【0075】

表 6 のデータは、床仕上げ剤への実施例 4 の添加がレベリング効果を増大させたことを示す。

【0076】

2 重量% のプロピレングリコールを添加された、Vista Paint Corporation (Fullerton, CA) 製の半光沢アクリルラテックス塗料に、表 7 に示される量の、実施例 4 を添加した。実施例 4 ありおよびなしの、塗料の耐ブロッキング性を、試験方法 3 に従ってポリエステルパネルで試験した。結果を表 7 に記載する。

40

【0077】

【表 8】

表 7 - 半光沢ラテックス塗料における耐ブロッキング性

評価	評価
0.1 重量% 実施例 4 + ラテックス塗料	6.0
対照ラテックス塗料	4.8

50

【0078】

表7のデータは、塗料への実施例4の添加が耐ブロッキング性を増大させたことを示す。

【0079】

2重量%のプロピレングリコールを添加された、Vista Paint Corporation (Fullerton, CA) 製の半光沢アクリルラテックス塗料に、表8に示される量の、実施例4を添加した。実施例4ありおよびなしの、塗料の隠蔽力を、試験方法4に従って試験した。結果を表8に記載する。

【0080】

【表9】

10

表8 - 半光沢ラテックス塗料における隠蔽力

評価	コントラスト比
0.1 重量% 実施例4 + ラテックス塗料	98%
対照ラテックス塗料	93%

【0081】

表8のデータは、実施例4の添加が塗料の隠蔽力を増大させたことを示す。

20

【0082】

実施例8

実施例4に従って、ポリエチレングリコール (40.0 g、0.10 モル、 $M_n = 400$)、パーフルオロプロピルビニルエーテル (PPVE、26.6 g、0.10 モル)、および NaH (0.48 g、0.02 モル) を、80 mL の無水 DMF (Aldrich Sure/Seal™) 中で反応させた。60 のロータリーエバポレーターで DMF を粗反応混合物から除去した。反応混合物を 200 mL の水に添加し、この混合物を分液漏斗において3つのエーテル 100 mL 分で抽出した。合わせたエーテル抽出物を $MgSO_4$ で乾燥させ、ロータリーエバポレーターで減圧下に濃縮してオイル (41.8 g) を得た。 1H NMR (, d_6 -ベンゼン) 積分 (実施例4を参照されたい) は、この材料が $CF_3CF_2CF_2OCFHC F_2O[CH_2CH_2O]_xCF_2CHF OCF_2CF_2CF_3$ (68 モル%) と $CF_3CF_2CF_2OCFHC F_2O[CH_2CH_2O]_xH$ (32 モル%) との混合物であることと一致するヒドロキシル基の転化率を示した。水層を 150 mL の SOLKANE 365 mfc で抽出した。SOLKANE 層を分離し、ロータリーエバポレーターで減圧下に濃縮してオイル (6.5 g) を得た。 1H NMR (, d_6 -ベンゼン) 積分 (実施例4を参照されたい) は、この材料が $CF_3CF_2CF_2OCFHC F_2O[CH_2CH_2O]_xH$ (74 モル%) と未反応ポリエチレングリコール (26 モル%) との混合物であることと一致するヒドロキシル基の転化率を示した。上に調製した実施例8 (SOLKANE 抽出物) を 0.1%、0.01%、0.001% の重量パーセントで水に溶解させ、試験方法1に従って表面張力を試験した。溶液を調製するための重量は、この材料が 82 重量% の活性成分 ($CF_3CF_2CF_2OCFHC F_2O[CH_2CH_2O]_xH$ 分画) であるという推定に基づいた。ポリエチレングリコール分画は表面張力の低下に寄与すると期待されない。結果を表9に記載する。

30

40

【0083】

実施例9

実施例4に従って、ポリエチレングリコール (60.0 g、0.10 モル、 $M_n = 600$)、パーフルオロプロピルビニルエーテル (PPVE、39.9 g、0.15 モル)、および NaH (0.48 g、0.02 モル) を、80 mL の無水 DMF (Aldrich Sure/Seal™) 中で反応させた。60 のロータリーエバポレーターで DMF を粗反応混合物から除去した。反応混合物を 150 mL の水に添加し、この混合物を分液

50

漏斗において2つのエーテル150 mL分で抽出した。合わせたエーテル抽出物をMgSO₄で乾燥させ、ロータリーエバポレーターで減圧下に濃縮してオイル(61.8 g)を得た。¹H NMRは、本質的に純粋なCF₃CF₂CF₂OCFHCFCF₂O[CH₂CH₂O]_xCF₂CHFOCF₂CF₂CF₃を示した。水層を75 mLの(発泡を制御するための)メタノールと組み合わせ、ロータリーエバポレーターで減圧下に濃縮してオイル(15.5 g)を得た。¹H NMR(, d₆-ベンゼン)積分(実施例4を参照されたい)は、この材料がCF₃CF₂CF₂OCFHCFCF₂O[CH₂CH₂O]_xH(37モル%)と未反応ポリエチレングリコール(63モル%)との混合物であることと一致するヒドロキシル基の転化率を示した。7 gのこの材料を20 mLの飽和NaCl水溶液と混合し、10 mLのSOLKANE 365 mfcで3回抽出した。曇ったSOLKANE層を分離し、組み合わせ、ロータリーエバポレーターで減圧下に濃縮してオイルを得て、それを最小限のアセトンに溶解させ、ろ過して残存NaClを除去した。アセトンを減圧下に除去してオイルを得た。末端基に特有のピーク: 3.63 (m, OCH₂CH₂OH, 相対面積 = 1.05)、3.71 (t, OCH₂CH₂OCF₂CFHCFCF₂O, 相対面積 = 1.06)、5.55 (d, ²J_{H-F} = 49 Hz, OCH₂CH₂OCF₂CFHCFCF₂O, 相対面積 = 0.50)の¹H NMR(, d₆-ベンゼン)積分は、この材料が本質的に純粋なCF₃CF₂CF₂OCFHCFCF₂O[CH₂CH₂O]_xHであることと一致する。上に調製した実施例9(SOLKANE抽出物)を0.1%、0.01%、0.001%の重量パーセントで水に溶解させ、試験方法1に従って表面張力を試験した。結果を表9に記載する。

10

20

【0084】

実施例10

実施例4に従って、ポリエチレングリコール(100.0 g、0.10モル、M_n = 1000)、パーフルオロプロピルビニルエーテル(PPVE、63.8 g、0.24モル)、およびNaH(0.48 g、0.02モル)を、80 mLの無水DMF(Alrich Sure/Seal™)中で反応させた。60 のロータリーエバポレーターでDMFを粗反応混合物から除去した。反応混合物を200 mLの水に添加し、この混合物を分液漏斗において3つのエーテル100 mL分で抽出した。合わせたエーテル抽出物をMgSO₄で乾燥させ、ロータリーエバポレーターで減圧下に濃縮してオイル(14.7 g)を得た。¹H NMR(, d₆-ベンゼン)は、約5.5 ppmのOCH₂CH₂OCF₂CFHCFCF₂O領域に期待されないセットの追加ピークを示した。3回の追加エーテル抽出(3 × 100 mL)を水層について行った。合わせた第2および第3抽出は20 gのオイルを、第4抽出は7.9 gのオイルをもたらした。第2、第3および第4抽出の¹H NMR(, d₆-ベンゼン)は、OCH₂CH₂OCF₂CFHCFCF₂Oの単一セットのピークおよびOCH₂CH₂OH末端基の3.60の殆ど検出できないピークありで本質的に純粋なCF₃CF₂CF₂OCFHCFCF₂O[CH₂CH₂O]_xCF₂CHFOCF₂CF₂CF₃を示した。上に調製した実施例10(第4エーテル抽出物)を0.1%、0.01%、0.001%の重量パーセントで水に溶解させ、試験方法1に従って表面張力を試験した。結果を表9に記載する。

30

40

【0085】

【表 10】

表 9

実施例	表面張力 nN/M 0.1 重量%	表面張力 nN/M 0.01 重量%	表面張力 nN/M 0.001 重量%
8	21.7	23.9	41.3
9	20.6	21.8	25.4
10	23.0	23.3	26.8

10

【0086】

表 9 のデータは、実施例 8 ~ 10 が、0.1 重量% ~ 0.001 重量% の低濃度で、20 で通常 72.8 mN / M である水の表面張力を低下させるのにそれぞれ有効であったことを示す。

【0087】

実施例 11

実施例 1 に従って、テトラエチレングリコールモノ - メチルエーテル (14.56 g、0.070 モル)、パーフルオロプロピルビニルエーテル (PPVE、21.3 g、0.08 モル)、および NaH (0.17 g、0.007 モル) を、100 mL の無水 DMF (Aldrich Sure / Seal™) 中で反応させた。粗反応混合物を 400 mL の水に注ぎ込み、2 つのジエチルエーテル 300 mL 分で抽出した。合わせたエーテル抽出物を MgSO₄ で乾燥させ、ロータリーエバポレーターで減圧下に濃縮してオイル (28 g) を得た。¹H NMR (, d₆ - アセトン) : 3.03 (s, OCH₃, 3.03 H)、3.5、3.6 3.75 (t, m, t, CH₂)、4.18 (t, CH₂CH₂OCH₃, 1.98 H)、6.61 (d, ²J_{H-F} = 56 Hz, OCH₂CH₂OCF₂CFHO C₃F₇)。CH₃ および PPVE 末端基による特有のピークの積分に基づき、ヒドロキシル基の転化は定量的である。上記の通り調製した実施例 11 を 0.1 % の重量パーセントで水に溶解させ、試験方法 1 に従って表面張力を試験した。結果を表 10 に記載する。

20

30

【0088】

実施例 12

実施例 1 に従って、ポリ (エチレングリコール) モノ - メチルエーテル (27.5 g、0.05 モル、M_n = 550)、パーフルオロプロピルビニルエーテル (PPVE、15.96 g、0.06 モル)、および NaH (0.12 g、0.005 モル) を、80 mL の無水 DMF (Aldrich Sure / Seal™) 中で反応させた。粗反応混合物を 500 mL の水に注ぎ込み、2 つのジエチルエーテル 300 mL 分で抽出した。食塩水を添加して層の分離を向上させた。合わせたエーテル抽出物を MgSO₄ で乾燥させ、Kugelrohr で減圧下に濃縮してオイル (30.7 g)、次の構造 CF₃CF₂CF₂-OCFHC F₂O - [CH₂CH₂O]_x - CH₃ を有するポリエチレングリコールモノ - メチルエーテル・モノ - フッ素化アルキルエーテルを得た。¹H NMR (, d₆ - ベンゼン) : 3.11 (s, OCH₃, 3.1 H)、3.27 - 3.44 (m, CH₂)、3.71 (t, CH₂CH₂OCH₃, 1.9 H)、5.53 (d, ³J_{H-F} = 47 Hz, OCH₂CH₂OCF₂CFHO C₃F₇, 0.94 H)。CH₃ および PPVE 末端基による特有のピークの積分に基づき、ヒドロキシル基の転化は定量的であった。上記の通り調製した実施例 12 を 0.1 % の重量パーセントで水に溶解させ、試験方法 1 に従って表面張力を試験した。結果を表 10 に記載する。

40

【0089】

実施例 13

実施例 1 に従って、ポリ (エチレングリコール) モノ - メチルエーテル (37.5 g、

50

0.05モル、 $M_n = 750$ ）、パーフルオロプロピルビニルエーテル（PPVE、15.96g、0.06モル）、およびNaH（0.12g、0.005モル）を、80mLの無水DMF（Aldrich Sure/Seal™）中で反応させた。150℃での高真空Kugelrohr蒸留によって溶媒を粗反応混合物から除去して固体（44.7g）、次の構造 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-OCFHC}_2\text{F}_5\text{-[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_x\text{-CH}_3$ を有するポリエチレングリコールモノ・メチルエーテル・モノ・フッ素化アルキルエーテルを得た。 ^1H NMR（ CDCl_3 、ベンゼン）：2.86（bs, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ）、3.12（s, OCH_3 , 3H）、3.28-3.46（m, CH_2 ）、3.62（t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ）、3.72（t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, 0.834H）、5.57（d, $^2J_{\text{H-F}} = 54\text{ Hz}$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7$, 0.366H）。 CH_3 およびPPVE末端基による特有のピークの積分に基づき、ヒドロキシル基の転化率は40%であった。上記の通り調製した実施例13を0.1%の重量パーセントで水に溶解させ、試験方法1に従って表面張力を試験した。結果を表10に記載する。

【0090】

実施例14

実施例1に従って、ポリ（エチレングリコール）モノ・メチルエーテル（50g、0.025モル、 $M_n = 2000$ ）、パーフルオロプロピルビニルエーテル（PPVE、8.0g、0.03モル）、およびNaH（0.06g、0.0025モル）を、80mLの無水DMF（Aldrich Sure/Seal™）中で反応させた。粗反応混合物を500mLの水に注ぎ込み、混合物を2つの CHCl_3 300mL分で抽出した。140℃での高真空Kugelrohr蒸留によって溶媒を抽出物から除去して白色固体（54.3g）、次の構造 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-OCFHC}_2\text{F}_5\text{-[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_x\text{-CH}_3$ を有するポリエチレングリコールモノ・メチルエーテル・モノ・フッ素化アルキルエーテルを得た。 ^1H NMR（ CDCl_3 、アセトン）： CH_3 およびPPVE末端基による特有のピークの積分に基づき（実施例11）、ヒドロキシル基の転化率は72%であった。上記の通り調製した実施例14を0.1%の重量パーセントで水に溶解させ、試験方法1に従って表面張力を試験した。結果を表10に記載する。

【0091】

【表11】

表10

実施例	表面張力 nN/M
11	22.3
12	22.2
13	21.7
14	34.7

【0092】

表10のデータは、実施例11～14が、20℃で通常72.8mN/Mである水の表面張力を低下させるのにそれぞれ有効であったことを示す。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2008/072084

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C11D1/00 C07C43/12 C07C43/13 C08G65/337		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C C11D C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 1 377 766 A (ICI LTD) 18 December 1974 (1974-12-18) page 1, line 9 - line 11 page 2, line 5 - line 11 page 1, line 68 - line 69 page 5; table 1	1,6
A	US 2005/107645 A1 (FURUKAWA YUTAKA [JP]) 19 May 2005 (2005-05-19) paragraphs [0047], [0051], [0055], [0059] paragraph [0108] paragraph [0125] example 1	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *I* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *S* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
3 November 2008		07/11/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Kardinal, Siegmard

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2008/072084

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1377766	A	18-12-1974	NONE	
US 2005107645	A1	19-05-2005	NONE	

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 0 9 D	7/12	(2006.01)	C 0 9 D	7/12
C 0 9 G	1/04	(2006.01)	C 0 9 G	1/04
C 0 9 K	3/00	(2006.01)	C 0 9 K	3/00

R

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

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. パイレックス

2. P Y R E X

(72) 発明者 ピーター マイケル マーフィ
アメリカ合衆国 1 9 3 1 7 ペンシルベニア州 チャッツ フォード モンバール ドライブ 1 6

(72) 発明者 アンドリュー エドワード フェイリング
アメリカ合衆国 1 9 8 0 7 デラウェア州 ウィルミントン バックリッジ ドライブ 7

(72) 発明者 スティーブン ジェームズ マクレイン
アメリカ合衆国 1 9 8 0 2 デラウェア州 ウィルミントン エマーソン ロード 4 4 0 5

(72) 発明者 ジェシカ シンクス
アメリカ合衆国 1 9 7 0 2 デラウェア州 ニューアーク アッシュカーク ドライブ 2 6 0 9

F ターム(参考) 4H003 AA02 AC23 DC02 FA23 FA37
4H006 AA01 AA03 AB68 GN21 GP01
4J038 CG141 DF012 GA12 KA09 MA06 MA09 NA10 NA24
4J039 AE07 AF02 BC05 BC12 BE22 BE28 CA01