

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5547744号  
(P5547744)

(45) 発行日 平成26年7月16日(2014.7.16)

(24) 登録日 平成26年5月23日(2014.5.23)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 L 75/04 (2006.01)

C O 8 L 75/04

C O 8 K 9/00 (2006.01)

C O 8 K 9/00

C O 8 G 18/38 (2006.01)

C O 8 G 18/38

Z

C O 8 G 18/00 (2006.01)

C O 8 G 18/00

C

D O 6 M 15/576 (2006.01)

D O 6 M 15/576

請求項の数 3 (全 43 頁)

(21) 出願番号 特願2011-536430 (P2011-536430)  
 (86) (22) 出願日 平成21年11月11日(2009.11.11)  
 (65) 公表番号 特表2012-508811 (P2012-508811A)  
 (43) 公表日 平成24年4月12日(2012.4.12)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2009/063970  
 (87) 国際公開番号 W02010/056703  
 (87) 国際公開日 平成22年5月20日(2010.5.20)  
 審査請求日 平成24年11月2日(2012.11.2)  
 (31) 優先権主張番号 61/114,589  
 (32) 優先日 平成20年11月14日(2008.11.14)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)  
 (31) 優先権主張番号 12/577,334  
 (32) 優先日 平成21年10月12日(2009.10.12)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 390023674  
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・  
 アンド・カンパニー  
 E. I. DU PONT DE NEMO  
 URS AND COMPANY  
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミ  
 ントン、マーケット・ストリート 100  
 7  
 (74) 代理人 110001243  
 特許業務法人 谷・阿部特許事務所  
 (72) 発明者 ジェラルド オロンデ ブラウン  
 アメリカ合衆国 19809 デラウェア  
 州 ウィルミントン プロスペクト ドラ  
 イブ 1323

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フルオロポリマー組成物および処理基材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(i)

(a) イソシアネート基を有する、少なくとも1種類のジイソシアネート、ポリイソシアネート、またはそれらの混合物と、

(b) 式(I) :  $R_f^1 - L - X$  (I)

式中、 $R_f^1$ は、炭素原子2~100個を有し、任意選択により酸素原子1~50個を間に挟む、一価、部分または完全フッ素化、直鎖状または分岐状、アルキルラジカルであり、

炭素原子と酸素原子の比が少なくとも2:1であり、酸素原子が互いに結合しておらず、

Lは、結合、または炭素原子1~20個を有する、直鎖状または分岐状二価結合性基であり、前記結合性基が任意選択により、-O-、-NR<sup>1</sup>-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、および-N(R<sup>1</sup>)C(O)- (R<sup>1</sup>はHまたはC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキルである)からなる群から選択されるヘテロラジカル1~4個を間に挟み、かつ前記結合性基が任意選択によりCH<sub>2</sub>Clで置換されており、

Xは、OH、N(R<sup>1</sup>)H、およびSHである (R<sup>1</sup>はHまたはC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキルである)、から選択される少なくとも1種類のフッ素化合物との反応；およびその後

(ii)

(c) 水、および

10

20

(d) 組成物の総乾燥重量に対してイソシアネート反応性フッ素化粒状成分 0.05 ~ 2.0 重量%

(ここで、フッ素化粒状成分は平均粒径 10 ~ 500 nm を有し、

1) Si、Ti、Zn、Mn、Al、および Zr である無機酸化物；

2) アルコキシシラン、クロロシラン、金属アルコキシド、または金属ハロゲン化物の加水分解によって製造されるコロイド粒子；または

3) ヒュームドシリカを含む)、

との反応によって調合される、少なくとも 1 つの尿素結合を有する少なくとも 1 種類のポリウレタンの水溶液または分散系を含む、組成物。

#### 【請求項 2】

10

基材に撥水性、撥油性および防汚性を付与する方法であって、前記基材を請求項 1 に記載の組成物と接触させることを含む、方法。

#### 【請求項 3】

綿、セルロース、羊毛、絹、レーヨン、ナイロン、アラミド、アセテート、アクリル、ジュート、サイザル、海草、コイア、ポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアクリロニトリル、ポリプロピレン、ポリアラミド、またはそのブレンドで製造された、繊維、ヤーン、織物、織物ブレンド、編み物、スパンレース不織布、カーペット、紙、または革である、請求項 2 に記載の方法に従って処理された基材。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【技術分野】

20

#### 【0001】

本発明は、基材に撥油性、撥水性、および防汚性を付与するための、粒子修飾されたフルオロポリマーであって、その粒子がフッ素化されているフルオロポリマーの使用に関する。

#### 【背景技術】

#### 【0002】

様々なフッ素化ポリマー組成物が、表面効果を基材に付与するための処理剤として有用であることが知られている。表面効果としては、撥性、防汚性、耐汚性、しみ抵抗性および汚れ落ち性、ならびに繊維状基材および硬質表面などの他の基材に特に有用な他の効果が挙げられる。多くのかかる処理剤は、フッ素化ポリマーまたはコポリマーである。

30

#### 【0003】

基材に撥性を付与するために処理剤として有用な市販の大部分のフッ素化ポリマーは主に、目的の特性を提供するために、パーフルオロアルキル鎖に 8 個を超える炭素を含有する。Honda らは Macromolecules (2005), 38(13), 5699-5705 で、8 個を超える炭素のパーフルオロアルキル鎖に関して、そのパーフルオロアルキル鎖の配向は、平衡な配置で維持されるのに対して、それより少ない炭素を有するかかるフルオロアルキル鎖に関しては、再配向が起こると教示している。したがって、最外表面に高度に配列されたパーフルオロアルキル鎖が存在しないことから、6 個以下の炭素を有する短鎖フルオロアルキル基では従来から、基材に表面効果を付与するのに工業的に成功していない。

40

#### 【0004】

米国特許出願公開第 2005/0095933 号明細書には、撥性成分、しみ抵抗性成分、汚れ落ち成分、および粒子を組み合わせることによって形成される、生地を処理するための組成物が開示されている。様々な市販のフッ素化ポリマーが、撥性成分として用いられ、粒子は、無機酸化物または塩基性金属塩である。フッ素化ポリマーおよび粒子は溶液に別々に添加され、ポリマーと粒子の混合物となり、処理される基材に塗布される。

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0005】

フッ素化ポリマーの費用のために、表面効果を提供するために基材を処理するのに、そ

50

れを低いレベルで使用することが要求される。しかしながら、6個以下の炭素の短鎖パーフルオロアルキル基を含有するポリマーを使用することによるフッ素レベルの低減は、工業的に成功していない。したがって、高価なフッ素化成分を少なく使用すると同時に、撥水性、撥油性、および防汚性などの表面効果を付与し、性能のレベルを維持する、基材を処理するための組成物が必要とされている。本発明は、かかる組成物を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、

(i) (a) イソシアネート基を有する、少なくとも1種類のジイソシアネート、ポリイソシアネート、またはそれらの混合物と、(b) 式(I)：

$R_f^1 - L - X \text{ (I)}$

(式中、 $R_f^1$ は、炭素原子2～約100個を有し、任意選択により酸素原子1～約50個を間に挟む、一価、部分または完全フッ素化、直鎖状または分岐状アルキルラジカルであり；炭素原子と酸素原子との比が少なくとも2：1であり、酸素原子が互いに結合しておらず；

Lは、結合、または炭素原子1～約20個を有する直鎖状または分岐状二価結合性基であり、前記結合性基が任意選択により、 $-O-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、および $-N(R^1)C(O)-$ ( $R^1$ は、Hまたは $C_1 \sim C_6$ アルキルである)からなる群から選択されるヘテロラジカル1～約4個を間に挟み、かつ前記結合性基が任意選択により、 $CH_2Cl$ で置換されており；

Xは、 $-OH$ 、 $-N(R^1)H$ 、および $-SH$ ( $R^1$ は、上記および以降に定義されたとおりである)からなる群から選択されるイソシアネート反応性基である)

から選択される少なくとも1種類のフッ素化合物と、を反応させる工程；およびその後

(ii) (c) 水および(d) 組成物の総乾燥重量に対してイソシアネート反応性フッ素化粒状成分0.05～約2.0重量%を反応させる工程；

によって製造される、少なくとも1つの尿素結合を有する少なくとも1種類のポリウレタンのポリマーの水溶液または分散液を含む、基材に表面特性を付与するための組成物を含む。

【0007】

本発明はさらに、基材に撥水性、撥油性および防汚性を提供する方法であって、前記基材を上述の本発明の組成物と接触させる工程を含む方法を含む。

【0008】

本発明はさらに、上述の本発明の組成物と接触させた基材を含む。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、商標は大文字で示される。

【0010】

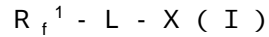
本発明は、基材に表面効果を付与する組成物であって、ポリマーを形成するために用いられる重合反応中に、フッ素化ポリマーにフッ素化粒子が組み込まれる、組成物を提供する。したがって、その粒子はポリマー化学構造の一部である。フッ素化粒子は、その表面に反応性官能基を有し、溶液ベースまたはエマルジョンベースのフッ素化ポリマーの合成において重合中に反応する。得られた組成物は、粒子を含有しない従来の市販の処理剤と比較して、または塗布前に処理浴中で処理剤が粒子と物理的に混合された組成物と比較して、表面効果の向上した性能および耐久性を処理基材に提供する。0.1重量%と少量のフッ素化粒子をポリマー構造に組み込むことは、性能を高めるのに有効であることが分かった。好ましくは約0.1～約5重量%、さらに好ましくは約0.1～約3重量%、さらに好ましくは約0.1～約1重量%の粒子成分が、ポリマーに組み込まれる。本発明は、性能を低下させることなく、より少ない量の従来の処理剤を使用すること、または炭素原子8個未満の短鎖パーフルオロアルキル鎖を含有する(したがって、少ないフッ素を含有する)薬剤(agent)を使用することを可能にする。

## 【 0 0 1 1 】

本発明の組成物は、最初に ( a ) イソシアネート基を有する、少なくとも 1 種類のジイソシアネート、ポリイソシアネート、またはそれらの混合物と、 ( b ) 少なくとも 1 種類のフッ素化合物とを反応させることによって製造される。次いで、これを ( c ) 水および ( d ) イソシアネート反応性フッ素化粒状成分と反応させる。得られるポリマーは、上記で定義される本発明の組成物である。

## 【 0 0 1 2 】

式 ( I ) のフッ素化合物は、本発明の種々の組成物の製造において成分 ( b ) として有用である。



$R_f^1$  は、炭素原子 2 ~ 約 100 個を有し、任意選択により酸素原子 1 ~ 約 50 個を間に挟む、一価、部分または完全フッ素化、直鎖状または分岐状、アルキルラジカルであり；炭素原子と酸素原子との比が少なくとも 2 : 1、好ましくは約 2 : 1 ~ 約 3 : 1 であり、酸素原子は互いに結合していない。 $R_f^1$  内のいずれか 1 個の炭素原子が、酸素への 2 個までの単結合を有し得る。L は、炭素原子 1 ~ 約 20 個を有する、結合または直鎖状または分岐状二価結合性基であり、前記結合性基が任意選択により、- O -、- N R<sup>1</sup> -、- S -、- S O -、- S O<sub>2</sub> -、および - N ( R<sup>1</sup> ) C ( O ) - ( <sup>1</sup> は、H または C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> アルキルである ) からなる群から選択されるヘテロラジカル 1 ~ 約 4 個を間に挟み、かつ前記結合性基が任意選択により、C H<sub>2</sub> C l で置換されており；

好ましくは  $R_f^1$  基が、F ( C F<sub>2</sub> )<sub>n</sub>、F ( C F<sub>2</sub> )<sub>n</sub> ( C H<sub>2</sub> )<sub>x</sub> [ ( C F<sub>2</sub> C F<sub>2</sub> )<sub>p</sub> ( C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> )<sub>q</sub> ]<sub>m</sub>、

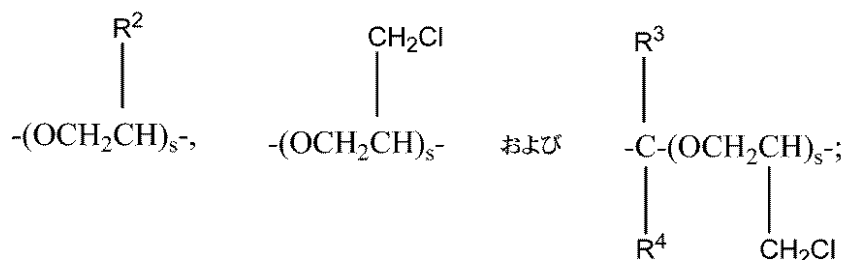
F ( C F<sub>2</sub> )<sub>n</sub> O ( C F<sub>2</sub> )<sub>n</sub>、F ( C F<sub>2</sub> )<sub>n</sub> O C F H C F<sub>2</sub>、または F ( C F<sub>2</sub> )<sub>n</sub> [ O C F<sub>2</sub> C F ( C F<sub>3</sub> ) ]<sub>p</sub> [ O C F<sub>2</sub> C F<sub>2</sub> ]<sub>q</sub> を含み、n は、1 ~ 約 6 であり；x は、1 ~ 約 6 であり；p、q、および m はそれぞれ独立して、1 ~ 約 3 である。

## 【 0 0 1 3 】

好ましくは、L は、結合または結合性基 - ( L<sup>1</sup> )<sub>p</sub> - であり；p は、1 ~ 4 の整数であり、L<sup>1</sup> は、- ( C<sub>t</sub> H<sub>2t</sub> ) - ( t は、1 ~ 10 の整数であり )；フェニレン；C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル置換フェニレン；エチレンオキシド；R<sub>5</sub>；または R<sub>5</sub> - A からなる群から選択され；A は、二価 C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> アルキルであり、R<sup>5</sup> は、- S ( C H<sub>2</sub> )<sub>u</sub> -、

## 【 0 0 1 4 】

## 【 化 1 】



## 【 0 0 1 5 】

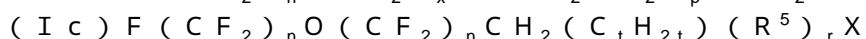
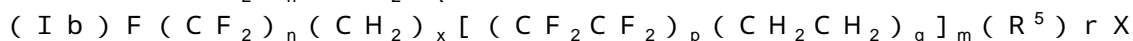
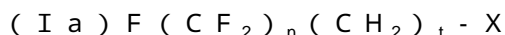
( 式中、u は、約 2 ~ 約 4 の整数であり；

s は、1 ~ 約 50 の整数であり；

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、および R<sup>4</sup> はそれぞれ独立して、水素、または炭素原子 1 ~ 約 6 個を含有するアルキル基である ) からなる群から選択される二価ラジカルである。さらに好ましくは、L は、結合；- ( C<sub>t</sub> H<sub>2t</sub> ) - ( R<sup>5</sup> )<sub>r</sub> - ( t は 1 ~ 10 の整数であり、r は 0 または 1 である )；- ( R<sup>5</sup> )<sub>r</sub> - ( r は 0 または 1 である )；または ( O C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> )<sub>v</sub> ( v は 2 ~ 4 である ) である。

## 【 0 0 1 6 】

本発明の一実施形態は、式 ( I a )、( I b )、( I c )、および ( I d )：



からなる群から選択される、式(I)、 $R_f^1 - L - X$ のフッ素化合物を使用して製造される組成物であり、

式中、 $t$ は、1～10の整数であり；

$n$ は、2～6の整数であり；

$m$ は、1～3の整数であり；

$p$ および $q$ はそれぞれ独立して、1～3の整数であり；

$v$ は、2～4の整数であり；

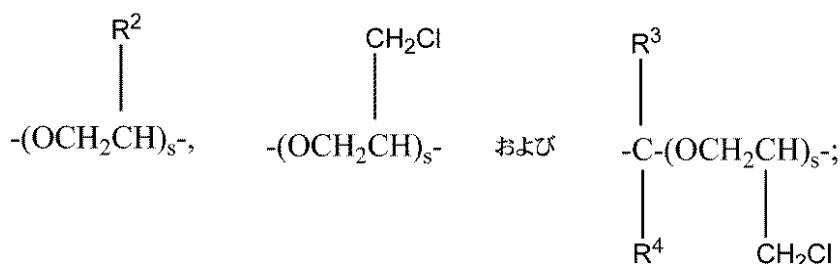
$r$ は、0または1であり；

$X$ は、 $-OH$ 、 $-N(R^1)H$ または $-SH$ であり；

$R^5$ は、 $S(CH_2)_u-$ 、

【0017】

【化2】



【0018】

からなる群から選択される二価ラジカルであり；

$u$ は、約2～約4の整数であり；

$s$ は、1～約50の整数であり；

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、および $R^4$ はそれぞれ独立して、水素、または炭素原子1～6個を含有するアルキル基である。

【0019】

本発明の組成物の製造に有用な式(Ia)のフッ素化合物は、E. I. du Pont de Nemours and Company, (Wilmington, DE 19898 USA)から入手可能である。混合物を使用することができ；例えば、式 $F(CF_2)_nCH_2CH_2OH$  ( $n$ は6～約14の範囲にあり、主に6、8、および10である)のパーフルオロアルキルエチルアルコール混合物；または精製画分、例えば1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロヘキサノールを使用することができる。好ましい一実施形態は、 $R_f^1 - L - X$ が式(1a) ( $X$ がOHであり、 $n$ が整数2～4である)である、本発明の組成物である。

【0020】

本発明の種々の実施形態の製造において有用な式(Ib)のフッ素化合物は、エチレンを用いてパーフルオロアルキルヨードを合成することによって製造される。本発明の式(Ib)の化合物の製造にテロゲン反応物として有用なフルオロアルキルヨードとしては、 $(F(CF_2)_n(CH_2)_2I$ 、 $F(CF_2)_n(CH_2)I$ または $F(CF_2)_nI$  ( $n$ は1～約6の整数である)が挙げられる。好ましくは、 $n$ は約2～約4であり；さらに好ましくは、 $n$ は2である。最も好ましいフルオロアルキルヨード反応物は、パーフルオロエチルエチルヨードである。

【0021】

10

20

30

40

50

本発明の式 (I b) のヨウ化物、 $F(CF_2)_n(CH_2)_x[(CF_2CF_2)_p(CH_2CH_2)_q]_mI$  ( $n$ 、 $x$ 、 $p$ 、 $q$ 、および  $m$  は上記で定義されるとおりである) は好ましくは、エチレン (ET) とテトラフルオロエチレン (TFE) の混合物を用いた ( $F(CF_2)_n(CH_2)_2I$ 、 $F(CF_2)_n(CH_2)I$  または  $F(CF_2)_nI$ ) のオリゴマー化によって製造される。反応は、適切なラジカル開始剤を用いて、室温 ~ 約 150 の任意の温度で行うことができる。好ましくは、反応は、その範囲で約 10 時間の半減期を有する開始剤を用いて、約 40 ~ 約 100 の温度で行われる。気相中の出発原料の供給比、すなわち ( $F(CF_2)_n(CH_2)_2I$ 、 $F(CF_2)_n(CH_2)I$  または  $F(CF_2)_nI$ ) のモル数対エチレンとテトラフルオロエチレンを合わせたモル数の比を用いて、反応の転化を制御することができる。このモル比は、約 1 : 3 ~ 約 20 : 1、好ましくは約 1 : 2 ~ 10 : 1、さらに好ましくは約 1 : 2 ~ 約 5 : 1 である。エチレンとテトラフルオロエチレンのモル比は、約 1 : 10 ~ 約 10 : 1、好ましくは約 3 : 7 ~ 約 7 : 3、さらに好ましくは約 4 : 6 ~ 約 6 : 4 である。

#### 【0022】

本発明の式 (I b) のアルコール、 $F(CF_2)_n(CH_2)_x[(CF_2CF_2)_p(CH_2CH_2)_q]_mOH$  (式中、 $n$ 、 $x$ 、 $p$ 、 $q$ 、および  $m$  は上記に記載のとおりである) は、オレウム処理および加水分解を用いて、オリゴマーヨウ化物  $F(CF_2)_n(CH_2)_2I$ 、 $F(CF_2)_n(CH_2)I$  または  $F(CF_2)_nI$  から製造される。例えば、約 60 で約 1.5 時間オレウム (15%  $SO_3$ ) と反応させ、続いて氷冷希  $K_2SO_3$  溶液を用いて加水分解し、次いで約 30 分間約 100 に加熱することによって、満足な結果が得られることが分かった。しかしながら、他の反応条件も用いることができる。周囲室温に冷却した後、固体が沈殿し、それを単離し、精製する。次いで、例えば、その液体をデカントし、固体をエーテルに溶解し、 $NaCl$  で飽和された水で洗浄し、無水  $Na_2SO_4$  で乾燥させ、濃縮し、真空中で乾燥させる。従来他の精製手順を用いることができる。

#### 【0023】

代替方法としては、本発明の式 (I b) のアルコールは、上記のオリゴマーヨウ化物 ( $F(CF_2)_n(CH_2)_2I$ 、 $F(CF_2)_n(CH_2)I$  または  $F(CF_2)_nI$ ) を  $N$ -メチルホルムアミドと共に約 150 に加熱し、約 19 時間維持することによって製造することができる。その反応混合物を水で洗浄して、残留物が得られる。この残留物とエタノールおよび濃塩酸との混合物を穏やかに、約 2.5 時間還流する (浴温度約 85 にて)。反応混合物を水で洗浄し、ジクロロメタンで希釈し、硫酸ナトリウムで乾燥させる。ジクロロメタン溶液を濃縮し、減圧下で蒸留して、アルコールが得られる。任意選択により、 $N$ -メチルホルムアミドの代わりに、 $N$ ,  $N$ -ジメチルホルムアミドを使用することができる。従来他の精製手段も用いることができる。

#### 【0024】

相当するヨウ化物 ( $F(CF_2)_n(CH_2)_2I$ 、 $F(CF_2)_n(CH_2)I$  または  $F(CF_2)_nI$ ) からアミドを最初に製造することによって、式 (I b) のアミンを製造することができる。式  $F(CF_2)_n(CH_2)_x[(CF_2CF_2)_p(CH_2CH_2)_q]_mN_3$  (式中、 $n$ 、 $x$ 、 $p$ 、 $q$ 、および  $m$  は上記に記載のとおりである) を有するアジドは、文献 (Rondestedt, C. S., Jr.; Thayer, G. L., Jr. J. Org. Chem. 1977, 42, 2680) に開示される改良された手順に従って、アジ化ナトリウムを使用してオリゴマーヨウ化物から製造される。アジドへのヨウ化物の置換は、90 でアジ化ナトリウムを使用して、約 3 : 1 の比でアセトニトリルと水を含む混合溶媒システムにおいて定量的収率で行われる。代替方法としては、ジメチルホルムアミド - 水、アセトン - 水、イソプロピルアルコール - 水を含む溶媒システムまたは他の同様な溶媒システムを同様な条件下にて、この反応に使用することができる。Cambon らにより記述されている相間移動反応をこの転化に用いることができ、これによって、100 にて 36 時間後に中程度の収率 (20 ~ 30%) のアジドが生成される (Trabelsi, H.; Szoenyi, F.; Michelangeli, N.; Cambon, A. J. Fluorine Chem., 1994, 69, 115 - 117)。

10

20

30

40

50

## 【0025】

本発明の式(Ib)のアミン、 $F(CF_2)_n(CH_2)_x[(CF_2CF_2)_p(CH_2CH_2)_q]_mNH_2$  (式中、n、x、p、q、およびmは上記に記載のとおりである)は、改良された文献の手順(Trabelsi, H.; Szoenyi, F.; Michelangelo, N.; Cambon, A. J. Fluorine Chem., 1994, 69, 115-117)に従って、ヒドラジン含水化合物およびNi-ラネーを使用して、上記のオリゴマーアジドから製造される。アミンへのオリゴマーアジドの変換は、水とエタノール(1:1)を含む混合溶媒システム中でヒドラジン含水化合物/Ni-ラネーを60で12時間使用し、かつアジ化ナトリウムを使用して行われる。代替方法としては、Pt/Cを用いた接触水素化または他の還元剤を伴う様々な条件を用いて、この変換を行うこともできる。

10

## 【0026】

本発明の式(Ib)のチオール、 $F(CF_2)_n(CH_2)_x[(CF_2CF_2)_p(CH_2CH_2)_q]_mSH$  (式中、n、x、p、q、およびmは上記に記載のとおりである)は、チオ尿素と反応させ、続いて文献の手順(Rondestedt, C. S., Jr.; Thayer, G. L., Jr. J. Org. Chem. 1977, 42, 2680)に従って、チオウロニウム塩を加水分解することによって、オリゴマーヨウ化物( $F(CF_2)_n(CH_2)_2I$ 、 $F(CF_2)_n(CH_2)I$ または $F(CF_2)_nI$ )から製造される。オリゴマーヨウ化物をエタノール中のチオ尿素と共に36時間還流し、水酸化ナトリウムを使用して加水分解して、相当するオリゴマーチオールが得られた。代替方法としては、エタノール中のNaSHを使用した置換反応を用いて、変換を行うことができる。

20

## 【0027】

本発明の式(Ib)の硫黄含有アルコール、 $F(CF_2)_n(CH_2)_x[(CF_2CF_2)_p(CH_2CH_2)_q]_mS(CH_2)_uOH$  (式中、n、x、p、q、およびmは上記に記載のとおりであり、uは、約2~4の整数である)は、文献の手順(Rondestedt, C. S., Jr.; Thayer, G. L., Jr. J. Org. Chem. 1977, 42, 2680)に従って、2-メルカプトエタノールとの置換反応によって、オリゴマーヨウ化物( $F(CF_2)_n(CH_2)_2I$ 、 $F(CF_2)_n(CH_2)I$ または $F(CF_2)_nI$ )から製造される。t-ブタノール中の2-メルカプトエタノールおよび水酸化ナトリウムと共にオリゴマーヨウ化物を12時間還流して、相当するオリゴマーヒドロキシエチルスルフィドが得られた。

30

## 【0028】

本発明の式(Ib)の硫黄含有アミン、 $F(CF_2)_n(CH_2)_x[(CF_2CF_2)_p(CH_2CH_2)_q]_mS(CH_2)_uNH_2$  (式中、n、x、p、q、およびmは上記に記載のとおりであり、uは、約2~4の整数である)は、文献の手順(Rondestedt, C. S., Jr.; Thayer, G. L., Jr. J. Org. Chem. 1977, 42, 2680)に従って、2-アミノエタンチオールとの置換反応によって、オリゴマーヨウ化物( $F(CF_2)_n(CH_2)_2I$ 、 $F(CF_2)_n(CH_2)I$ または $F(CF_2)_nI$ )から製造される。t-ブタノール中の2-メルカプトエチルアミン塩酸塩および水酸化ナトリウムと共にオリゴマーヨウ化物を12時間還流して、相当するオリゴマーアミノエチルスルフィドが得られた。

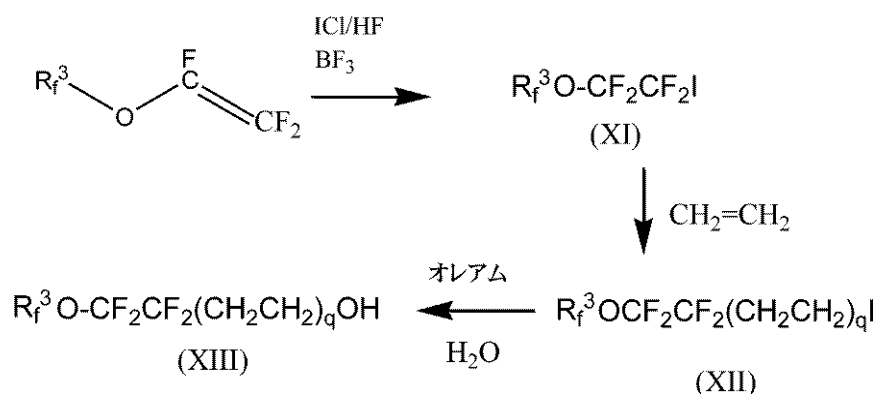
40

## 【0029】

本発明の組成物を製造するために使用される、式(Ic)(XはOHである)のフルオロアルコールは、以下の一連の反応:

## 【0030】

## 【化 3】



10

## 【0031】

(式中、 $\text{R}_f^3$ は $\text{F}(\text{CF}_2)_n$ であり、 $n$ は2～6であり、 $q$ は1～6である)によって入手可能である。

## 【0032】

出発パーフルオロアルキルエーテルヨージドは、本明細書において参照により組み込まれる米国特許第5,481,028号明細書、パーフルオロ- $n$ -プロピルビニルエーテルからの式(XI)の化合物の製造を開示している実施例8に記載の手順によって製造される。

20

## 【0033】

上記の第2の反応において、パーフルオロアルキルエーテルヨージド(XI)を高温および高圧にて過剰量のエチレンと反応させる。エチレンの付加が熱により行われる間、適切な触媒が使用されることが好ましい。好ましくは、触媒は、過酸化ベンゾイル、過酸化イソブチリル、過酸化プロピオニルまたは過酸化アセチルなどの過酸化触媒である。さらに好ましくは、その過酸化触媒は過酸化ベンゾイルである。反応の温度は制限されないが、範囲110～130の温度が好ましい。反応時間は触媒および反応条件に応じて異なるが、通常24時間が適切である。生成物は、最終生成物から未反応出発原料を分離するいずれかの手段によって精製することができるが、蒸留が好ましい。パーフルオロアルキルエーテルヨージド1モルにつきエチレン約2.7モル、温度110および自然圧力、反応時間24時間を用い、かつ蒸留により生成物を精製して、80%までの満足できる理論収率が得られている。

30

## 【0034】

国際公開第95/11877号パンフレットに開示される手順に従って、パーフルオロアルキルエーテルエチレンヨージド(XII)をオレウムで処理し、加水分解して、相当するアルコール(XIII)が得られる。代替方法としては、パーフルオロアルキルエーテルエチルヨージドを $N$ -メチルホルムアミドで処理し、続いてエチルアルコール/酸の加水分解を行う。約130～160の温度が好ましい。テロマーエチレンヨージド(XII)の高級同族体( $q=2, 3$ )は、高圧にて過剰量のエチレンを用いて入手可能である。

40

## 【0035】

J. Fluorine Chemistry, 104, 2173-183 (2000)に記載の手順に従って、テロマーエチレンヨージド(XII)を様々な試薬で処理して、相当するチオールを得ることができる。1つの例は、チオ酢酸ナトリウムとテロマーエチレンヨージド(XII)を反応させ、続いて加水分解を行う例である。

## 【0036】

以下のスキームに従って、テロマーエチレンヨージド(XII)をオメガ-メルカプト-1-アルカノールで処理し、式(XIV)(式中、 $\text{R}_f^3$ は $\text{F}(\text{CF}_2)_n$ であり、 $n$ は2

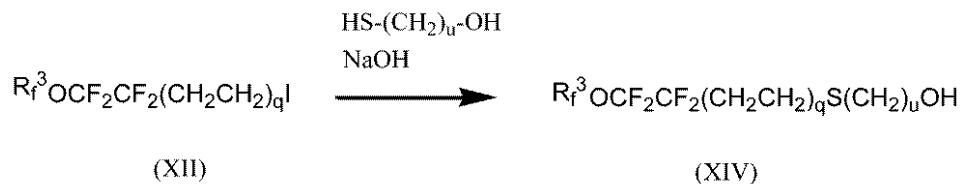
50



～ 6 であり、q は 1 ～ 6 であり、u は 2 ～ 4 である ) の化合物が得られる :

【 0 0 3 7 】

【 化 4 】



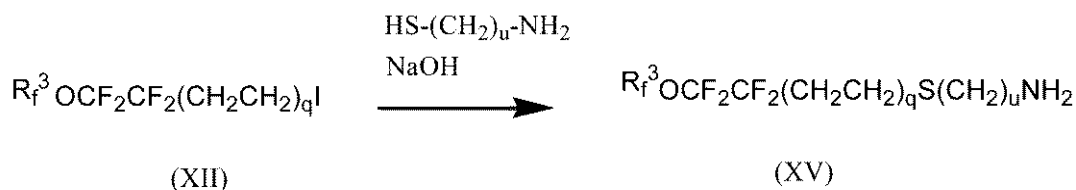
10

【 0 0 3 8 】

以下のスキームに従って、テロマーエチレンヨード ( V I I I ) をオメガ - メルカプト - 1 - アルキルアミンで処理し、式 ( X V ) ( 式中、 $\text{R}_f^3$  は  $\text{F}(\text{CF}_2)_n$  であり、n は 2 ～ 6 であり、q は 1 ～ 6 であり、u は 2 ～ 4 である ) の化合物が得られる :

【 0 0 3 9 】

【 化 5 】



20

【 0 0 4 0 】

本発明を実施するのに好ましい式 ( X I V ) および ( X V ) の化合物は、式中、q は 1 であり、n は 4 ～ 6 であり、u は 2 ～ 4 である、化合物である。

【 0 0 4 1 】

式 ( I d ) の化合物は、アルカリ金属化合物の存在下にて、パーフルオロアルキルビニルエーテルをジオールと反応させることによって製造される。好ましいエーテルとしては、式  $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{-O-CF=CF}_2$  ( 式中、n は 4 ～ 6 の整数である ) のエーテルが挙げられる。好ましいジオールとしてはジエチレングリコールが挙げられる。ジオールは、エーテル 1 モルにつき約 1 ～ 約 1 5、好ましくはエーテル 1 モルにつき約 1 ～ 約 5 モルで使用される。適切なアルカリ金属化合物としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルカリ水酸化物、アルカリ水素化物、またはアルカリアミドが挙げられる。Na、K または Cs などのアルカリ金属、あるいは NaH または KH などのアルカリ水素化物が好ましい。反応は、およそ周囲温度 ～ 約 1 2 0、好ましくは約 4 0 ～ 約 1 2 0 の温度で行われる。この反応は、エーテルまたはニトリルなどの任意の溶媒中で行うことができる。

30

【 0 0 4 2 】

本発明の組成物を製造するために、式 ( I ) のフッ素化を最初に、ポリイソシアネートと反応させる。ポリイソシアネート反応物は、ポリマーの性質に分岐を加える。「ポリイソシアネート」という用語は、ジイソシアネートおよびそれ以上のイソシアネートを意味し、この用語はオリゴマーを包含する。主に 2 個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート、または主に 2 個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートのイソシアネート前駆物質が、本発明において使用するのに適している。例えば、ヘキサメチレンジイソシアネートホモポリマーが、本明細書で使用するのに適しており、市販されている。少量のジイソシアネートが、複数のイソシアネート基を有する生成物中に残り得ることは認識されている。この一例は、残存する少量のヘキサメチレンジイソシアネートを含有するビウレットである。

40

【 0 0 4 3 】

50

炭化水素ジイソシアネートから誘導されるイソシアヌレート三量体もまた、ポリイソシアネート反応物として使用するのに適している。DESMODUR N-3300 (Bayer Corporation, (Pittsburgh, PA)) から市販されているヘキサメチレンジイソシアネートベースのイソシアヌレート) が好ましい。本発明の目的に有用な他のトリイソシアネートは、トルエンジイソシアネート3モルを1, 1, 1-トリス-(ヒドロキシメチル)エタンまたは1, 1, 1-トリス-(ヒドロキシメチル)プロパンと反応させることによって得られるトリイソシアネートである。メタン-トリス-(フェニルイソシアネート)と同様に、トルエンジイソシアネートのイソシアヌレート三量体および3-イソシアナトメチル-3, 4, 4-トリメチルシクロヘキシルイソシアネートのイソシアヌレート三量体は、本発明の目的に有用なトリイソシアネートの他の例である。ジイソシアネートなどのポリイソシアネートの前駆物質もまた、本発明においてポリイソシアネートに対する基材として使用するのに適している。Bayer Corporation, (Pittsburgh, PA)からのDESMODUR N-3600、DESMODUR Z-4470、およびDESMODUR XP 2410、およびビス-(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタンも、本発明に適している。

10

**【0044】**

好ましいポリイソシアネート反応物は、ビウレット構造を含有する脂肪族および芳香族ポリイソシアネート、またはポリジメチルシロキサン含有イソシアネートである。かかるポリイソシアネートは、脂肪族置換基と芳香族置換基の両方を含有し得る。

**【0045】**

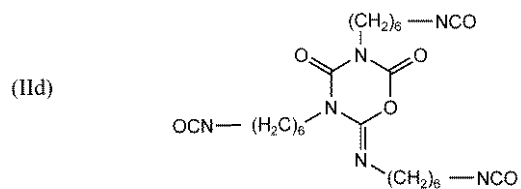
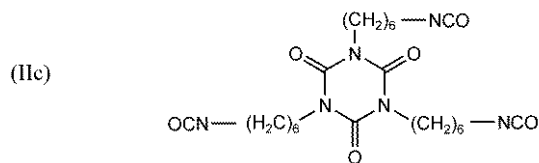
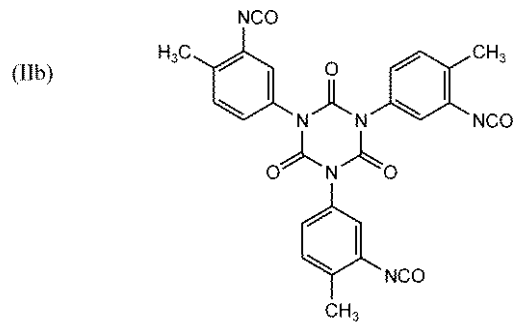
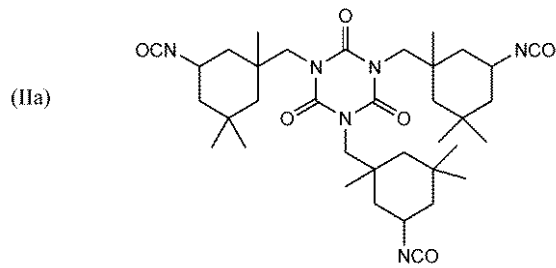
20

本発明のすべての実施形態に関してポリイソシアネート反応物として特に好ましいのは、例えばBayer Corporation, (Pittsburgh, PA)からDESMODUR N-100、DESMODUR N-75およびDESMODUR N-3200として市販されているヘキサメチレンジイソシアネートホモポリマー；例えば、DESMODUR I (Bayer Corporation)として市販されている3-イソシアナトメチル-3, 4, 4-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート；例えば、DESMODUR W (Bayer Corporation)として市販されているビス-(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタンおよび式(IIa)、(IIb)、(IIc)および(IId)：

**【0046】**

30

## 【化 6】



10

20

## 【 0 0 4 7 】

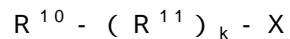
のジイソシアネート三量体である。

## 【 0 0 4 8 】

ジイソシアネート三量体 (IIa - d) は、例えば DESMODUR Z 4 4 7 0、DESMODUR IL、DESMODUR N - 3 3 0 0、および DESMODUR X P 2 4 1 0 としてそれぞれ Bayer Corporation から入手可能である。

## 【 0 0 4 9 】

好ましい実施形態において、成分 (a) イソシアネートと (b) フッ素化合物を反応させる工程 (i) は、次式：



からなる群から選択される、(e) 非フッ素有機化合物をさらに含み、

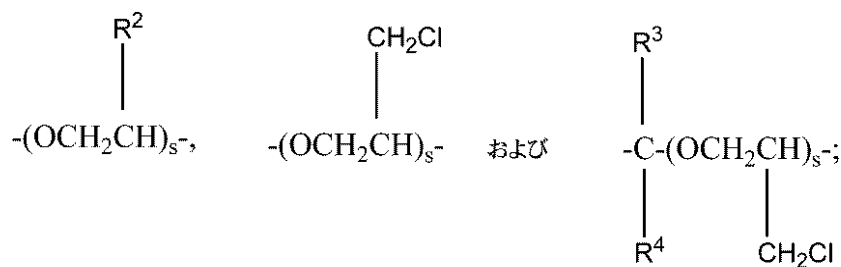
上記式中、 $R^{10}$  は、 $C_1 \sim C_{18}$  アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$  オメガ - アルケニルラジカルまたは  $C_1 \sim C_{18}$  オメガ - アルケノイルであり；

$R^{11}$  は、

## 【 0 0 5 0 】

40

## 【化 7】



10

## 【 0 0 5 1】

からなる群から選択され、

上記式中、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ はそれぞれ独立して、Hまたは $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキルであり；

$s$ は、1～50の整数であり；

$k$ は、0または1であり、

$X$ は、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{N}(\text{R})\text{H}$ 、および $-\text{SH}$ からなる群から選択されるイソシアネート反応性基であり、 $\text{R}$ は、Hまたは $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキルである。好ましくは、式 $\text{R}^{10} - (\text{R}^{11})_k - \text{YH}$  ( $\text{Y}$ はO、Sまたは $\text{N}(\text{R})$ である)の非フッ素化合物は、前記イソシアネート基約0.1～約60モル%と反応する。

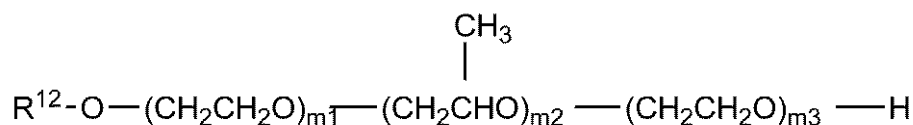
20

## 【 0 0 5 2】

他の好ましい実施形態において、式 $\text{R}^{10} - (\text{R}^{11})_k - \text{YH}$ の化合物は、式(III)：

## 【 0 0 5 3】

## 【化 8】



式(III)

30

## 【 0 0 5 4】

(式中、 $\text{R}^{12}$ は、一価 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキルまたはシクロアルキルラジカルであり； $m_1$ は、正の整数であり、 $m_2$ および $m_3$ はそれぞれ独立して、正の整数またはゼロである)の少なくとも1種類のヒドロキシ末端ポリエーテルを含む親水性水溶媒和性材料を含み、前記ポリエーテルは、約2000までの重量平均分子量を有する。式(III)において、 $m_1$ が常に正の整数であると同時に、 $m_2$ および $m_3$ が正の整数またはゼロであるという条件で、 $m_1$ および $m_3$ は独立して、オキシエチレン反復基の平均数であり、 $m_2$ は、オキシプロピレン反復基の平均数である。 $m_2$ および $m_3$ がゼロである場合、式(III)は、オキシエチレンホモポリマーを意味する。 $m_2$ が正の整数であり、かつ $m_3$ がゼロである場合には、式(III)は、オキシエチレンとオキシプロピレンのブロックまたはランダムコポリマーを意味する。 $m_2$ および3が正の整数である場合、式(III)は、PEG-PPG-PEG(ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール-ポリエチレングリコール)と示されるトリブロックコポリマーを意味する。好ましくは、その親水性、水溶媒和性成分は、約200以上、最も好ましくは350～2000の平均分子量を有する、市販のメトキシポリエチレングリコール(MPEG)、またはそれらの混合物である。等量のオキシエチレン基およびオキシプロピレン基を含有し、かつ約1000を超える平均分子量を有するブトキシポリオキシアルキレン(Union Carbide Corp. 50-HB Series UCON Fluidsおよび Lubrica

40

50

n t s ) も市販されており、本発明の組成物の製造に適している。

#### 【 0 0 5 5 】

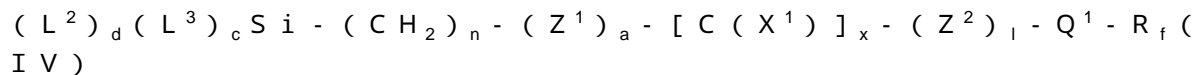
イソシアネートとフッ素化合物を反応させた後、第 2 工程において、それを水およびイソシアネート反応性フッ素化粒状成分と反応させる。通常、本発明のポリマーを製造するために、この反応で使用する前に、非フッ素化粒子をフッ素化する。本発明の組成物で使用するのに適した粒状成分は、ヒドロキシル、アミノ基などのイソシアネート反応性基を有する無機酸化物粒子、またはそれらの混合物である。一実施形態において、イソシアネート反応性粒状成分は、Si、Ti、Zn、Mn、Al、およびZrの無機酸化物を含む。好ましくは、その無機酸化物は、平均粒径約 10 ~ 約 500 nm ; 好ましくは約 50 ~ 約 500 nm ; さらに好ましくは約 80 ~ 約 400 nm、さらに好ましくは約 100 ~ 約 300 nm を有する。他の実施形態において、イソシアネート反応性粒状成分は、ヒュームド粒子 ( fumed particle ) である。更なる実施形態において、このイソシアネート反応性粒状成分は、アルコキシシラン、クロロシラン、金属アルコキシド、または金属ハロゲン化物の加水分解によって製造されるコロイド粒子である。本発明の組成物の形成に有用な市販の表面修飾無機酸化物としては、Evonik Industries, Essen, Germany から商品名 AEROSIL で市販されているヒュームドシリカが挙げられ ; 例えば AEROSIL VT 2640 が有用である。

10

#### 【 0 0 5 6 】

本発明において有用な、疎水性基で少なくとも一部表面修飾された特殊な無機酸化物を合成によって製造することができる。本発明の一実施形態は、その無機酸化物が、Si、Ti、Zn、Zr、Mn、Al、およびその組み合わせからなる群から独立して選択される M 原子の酸化物を含む表面修飾無機酸化物粒子であって ; 少なくとも 1 種類の粒子が、式 ( I V )

20



( 式中、 $L^2$  は、M に共有結合する酸素であり ;  $L^3$  はそれぞれ独立して、H、 $C_1 \sim C_2$  アルキル、および OH からなる群から選択され ; d および c は、d が 1 以上であり、c が 0 以上であり、かつ  $d + c = 3$  であるような整数であり ;

n は独立して、1 ~ 12 の整数であり ;

a、x、および l は、 $-(Z^1)_a - [C(X^1)]_x - (Z^2)_l -$  によって表される式 ( I V ) の部位がさらに、以下の部位 :

30

i ) a が 1 であり、x が 1 であり、かつ l が 1 である、第 1 部位 ;

i i ) a が 1 であり、x が 0 であり、かつ l が 0 である、第 2 部位 ;

i i i ) a が 1 であり、x が 0 であり、かつ l が 1 である、第 3 部位 ;

のうちの少なくとも 1 つを表すように選択される整数であり ;

$R_f$  は、酸素またはメチレンを任意選択により間に挟む  $C_2 \sim C_{12}$  パーフフルオロアルキルから選択され ;

$Q^1$  は、少なくとも 1 つの二価有機基を任意選択により間に挟む  $C_2 \sim C_{12}$  ヒドロカルビレンからなる群から選択され ;

$X^1$  は、O または S から選択され ;

40

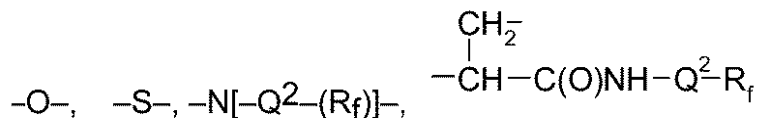
第 1 部位がさらに定義され :

a )  $Z^1$  が  $-NH-$  であり、かつ  $Z^2$  が、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-S(O)_2-$ 、 $-N[C(O)H]-$ 、 $-[HC(COOH)(R^{14})]CH-S-$ 、および  $-(R^{14})CH-[HC(COOH)]-S$  からなる群からであり ;

b ) その代わりとしては、 $Z^2$  が  $-NH-$  であり、かつ  $Z^1$  が、

#### 【 0 0 5 7 】

## 【化 9】



## 【0058】

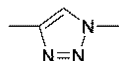
からなる群からであり； $Q^2$ が、少なくとも1つの二価有機基を任意選択により間に挟む  $C_2 \sim C_{12}$ ヒドロカルビレンからなる群から独立して選択され；

c)  $R^{14}$ が、水素、フェニル、または  $-C_6H_5$  を任意選択により末端とする一価  $C_1 \sim C_8$ アルキルから独立して選択され、好ましくは  $R^{14}$ は、Hまたは  $CH_3$ であり； 10

d)  $Z^1$ または  $Z^2$ がOである場合には、 $Q^1$ が、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-NH-S(O)_2-$ 、 $-N(CH)_3S(O)_2-$ 、および；

## 【0059】

## 【化10】



## 【0060】

20

からなる群から選択される少なくとも1つの二価部位を間に挟む；  
ように、 $Z^1$ および  $Z^2$ が選択され；

第2部位がさらに定義され；

a)  $Z^1$ が、 $-N(-Q^3-R_f)-$  から独立して選択され；

b)  $Q^1$ および  $Q^3$ が、 $-C(O)-O-$  または  $-O-C(O)-$  の少なくとも1つに  
を間に挟み、任意選択により少なくとも1つの二価有機基を間に挟む、 $C_2 \sim C_{12}$ ヒドロ  
カルビレンからなる群から独立して選択され；

第3部位がさらに定義され；

$Z^1$ および  $Z^2$ が、互いに相反し、かつ  $-N(Q^4)-$  および  $-S(O)_2-$  からなる群  
から選択され； $Q^4$ が、 $C_2 \sim C_{12}$ アルキル、 $-C_6H_5$ 、および  $-(CH_2)_g-NH-S(O)_2-$   $(CH_2)_g-R_f$  ( $g$ は1または2である) からなる群から選択される一価部位で  
ある) 30

によって表される少なくとも1つの基に共有結合する表面を有する、組成物である。

## 【0061】

一実施形態において、本発明の組成物の製造において有用な表面修飾無機酸化物粒子は、 $Si$ であるM原子を含む。

## 【0062】

他の実施形態において、第1部位の式(IV)

(式中、 $a$ は1であり、 $x$ は1であり、 $l$ は1であり；

$Z^1$ および  $Z^2$ はどちらも、 $-NH-$ であり； 40

$X^1$ はOまたはSである)の表面修飾無機酸化物粒子が、尿素またはチオ尿素を含む疎水性基で一部表面修飾される。

## 【0063】

粒子は、無機酸化物とフッ素化シランの反応によって製造される。この反応は通常、ペンタン、ヘプタン、またはイソ-オクタンなどの炭化水素溶媒中で、窒素などの不活性雰囲気下にて、約50～約100の温度に加熱して行われる。数時間後、遠心分離などの従来の手段によって、生成物が分離され、洗浄される。すべての反応部位に完全に付加するように、得られた生成物でこの手順が繰り返し行われる。代替方法としては、無機酸化物をシランおよびフッ素化合物と別々に反応させて、それぞれを逐次的に酸化物に付加することができる。 50

## 【 0 0 6 4 】

式 ( I V ) の粒子を製造するために、非フッ素化粒子を修飾するために使用される好ましい基としては、 1 ) イソシアネートから誘導されるフルオロシラン、 2 ) ホルミル尿素フルオロシラン、 3 ) チオエーテルスクシンアミド酸フルオロシラン、 4 ) ビス - 尿素フルオロシラン、 および 5 ) 第 3 級アミンフルオロシランが挙げられる。上記の 1 ) ~ 4 ) 基のフルオロシランが、上記で定義される式 ( I V ) の第 1 部位を修飾するために通常使用される。 5 ) 基のフルオロシランは通常、上記で定義される式 ( I V ) の第 2 部位を修飾するために使用される。

## 【 0 0 6 5 】

式 ( I V ) の粒子を製造するために使用される第 1 フルオロシランは、イソシアネートから誘導されるフルオロシランである。これを使用して、式 ( I V )

( 式中、 a は 1 であり、 x は 1 であり、 l は 1 であり；

$Z^1$  は - NH - であり、 $Z^2$  は、 - NH - 、 - O - 、 - S - 、 - NH - S ( O ) <sub>2</sub> - 、および - N [ C ( O ) H ] - からなる群からであり；

その代わりとして、 $Z^2$  は - NH - であり、 $Z^1$  は、 - O - 、および - S - からなる群からである )

の第 1 部位の粒子が製造される。

## 【 0 0 6 6 】

イソシアネートから誘導されるフルオロシランは、式 ( A )

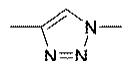
(  $L^4$  ) <sub>3</sub> - Si - ( CH<sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -  $Z^1$  - C ( X<sup>1</sup> ) -  $Z^2$  - Q<sup>1</sup> - R<sub>f</sub> ( A )

( 式中、 $L^4$  はそれぞれ独立して、アルコキシなどの加水分解性または非加水分解性一価基であり、

$Z^1$  または  $Z^2$  が 0 の場合に、Q<sup>1</sup> は、 - S - 、 - S ( O ) - 、 - S ( O ) <sub>2</sub> - 、 - NH - S ( O ) <sub>2</sub> - 、 - N ( CH ) <sub>3</sub> S ( O ) <sub>2</sub> - 、および

## 【 0 0 6 7 】

## 【 化 1 1 】



## 【 0 0 6 8 】

からなる群から選択される少なくとも 1 つの二価部位を間に挟む C<sub>2</sub> ~ C<sub>12</sub> ヒドロカルビレンであることを条件として、 $Z^1$ 、X<sup>1</sup>、 $Z^2$ 、Q<sup>1</sup>、R<sub>f</sub> および n は、式 ( I V ) のとおり定義される )

によって表される。

## 【 0 0 6 9 】

式 ( A ) のフルオロシランの例としては、以下の：

A )  $Z^1$  および  $Z^2$  がどちらも - NH - である、尿素またはチオ尿素フルオロシランであって、次式：

(  $L^4$  ) <sub>3</sub> Si - ( CH<sub>2</sub> ) <sub>n</sub> - NH - C ( X<sup>1</sup> ) - NH - Q<sup>1</sup> - R<sub>f</sub>

( 式中、X<sup>1</sup> は、尿素を形成する O であり、または X<sup>1</sup> は、チオ尿素を形成する S であり；

Q<sup>1</sup> は、 - S - 、 - S ( O ) - 、 - S ( O ) <sub>2</sub> - 、および - O - C ( O ) - NH - からなる群から独立して選択される少なくとも 1 つの二価部位を任意選択により間に挟む C<sub>2</sub> ~ C<sub>12</sub> ヒドロカルビレンからなる群から独立して選択される ) によって表される、尿素またはチオ尿素フルオロシラン；

B )  $Z^1$  が - NH - であり、かつ  $Z^2$  が - O - であるか、または  $Z^1$  が - O - であり、かつ  $Z^2$  が - NH - であり；かつ X<sup>1</sup> が O である、カルバメートフルオロシランであって、次式：

(  $L^4$  ) <sub>3</sub> Si - ( CH<sub>2</sub> ) <sub>n</sub> - NH - C ( O ) - O - Q<sup>1</sup> - R<sub>f</sub>、または

10

20

30

40

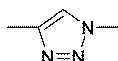
50



(式中、 $Q^1$ は、 $-NH-C(O)-NH-$ 、 $-NH-C(S)-NH-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-(R^1)N-S(O)_2-$ 、

【0070】

【化12】

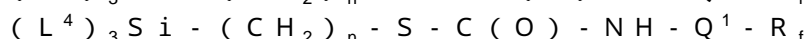
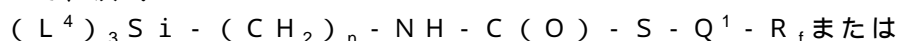


【0071】

10

からなる群から選択される少なくとも1つの二価部位を間に挟む $C_2 \sim C_{12}$ ヒドロカルビレンである)によって表される、カルバメートフルオロシラン；

C)  $Z^1$ が $-NH-$ であり、かつ $Z^2$ が $-S-$ であるか、または $Z^1$ が $-S-$ であり、かつ $Z^2$ が $-NH-$ であり；かつ $X^1$ がOである、チオールカルバメートフルオロシランであって、次式：

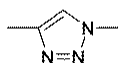


(式中、 $Q^1$ は、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-N(R^1)-C(O)-$ 、 $-C(O)-N(R^1)-$ 、 $-(R^1)N-S(O)_2-$ 、および

【0072】

20

【化13】

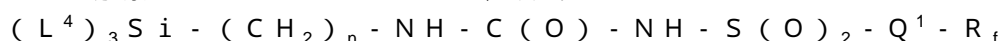


【0073】

からなる群から選択される少なくとも1つの二価部位を任意選択により間に挟む $C_2 \sim C_{12}$ ヒドロカルビレンからなる群から独立して選択される)によって表される、チオールカルバメートフルオロシラン；

D)  $Z^1$ が $-NH-$ であり、 $Z^2$ が $-NH-S(O)_2-$ であり； $X^1$ がOである、N-スルホン尿素フルオロシランであって、次式：

30



(式中、 $Q^1$ が、間に挟んでいない $C_2 \sim C_{12}$ ヒドロカルビレンからなる群から独立して選択される)によって表される、N-スルホン尿素フルオロシラン；  
が挙げられる。

【0074】

式(IV)の粒子を製造するために使用される第2フルオロシランは、ホルミル尿素フルオロシランである。これを使用して、式(IV)

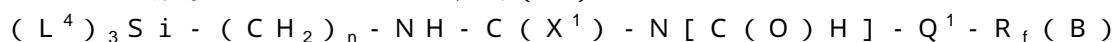
(式中、 $a$ は1であり、 $x$ は1であり、 $l$ は1であり；

$Z^1$ は $-NH-$ であり、 $Z^2$ は $-N[C(O)H]-$ である)の粒子が製造される。

40

【0075】

ホルミル尿素フルオロシランは、式(B)



(式中、 $L^4$ はそれぞれ独立して、アルコキシなどの加水分解性または非加水分解性一価基であり；

$Q^1$ は、 $-S-$ および $-NH-$ からなる群から選択される少なくとも1つの二価部位を間に挟む $C_2 \sim C_{12}$ ヒドロカルビレンからなる群から独立して選択され；

$X^1$ 、 $R_f$ および $n$ は、式(IV)において定義されるとおりである)によって表される。

。

【0076】

50



式(IV)の粒子を製造するために使用される第3フルオロシランは、チオエーテルスクシンアミド酸フルオロシランである。これを使用して、式(IV)

(式中、aは1であり、xは1であり、lは1であり；

$Z^1$ は $-NH-$ であり、 $Z^2$ は $-[HC(COOH)(R^1)]CH-S$ または $-(R^1)CH-[HC(COOH)]-S-$ であり；

XはOであり； $Q^1$ は $-(CH_2)_2-$ である)の粒子が製造される。

【0077】

チオエーテルスクシンアミド酸は、式(C1)または(C2)：

$(L^4)_3Si-(CH_2)_n-NH-C(X^1)-[HC(COOH)(R^1)]CH-S-$   
 $(CH_2)_2-R_f(C1)$ または

$(L^4)_3Si-(CH_2)_n-NH-C(X^1)-(R^1)CH-[HC(COOH)]-S-$   
 $(CH_2)_2-R_f(C2)$

(式中、 $L^4$ はそれぞれ独立して、アルコキシなどの加水分解性または非加水分解性一価基であり；

$X^1$ 、 $R^1$ 、 $R_f$ およびnは、式(IV)において定義されるとおりである)によって表される。

【0078】

式(IV)の粒子を製造するために使用される第4フルオロシランは、ビス-尿素フルオロシランである。これを使用して、式(IV)

(式中、aは1であり、xは1であり、lは1であり；

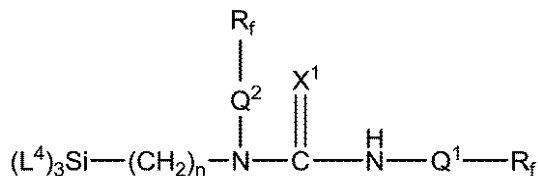
$Z^1$ は $-N[-Q^2-(R_f)]-$ であり； $Z^2$ は $-NH-$ である)の粒子が製造される。

【0079】

ビス-尿素フルオロシランは、次式(D)：

【0080】

【化14】



(D)

【0081】

(式中、 $L^4$ がそれぞれ独立して、アルコキシなどの加水分解性または非加水分解性一価基であり；

$Q^1$ および $Q^2$ がそれぞれ独立して、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ からなる群から選択される少なくとも1つの二価部位を任意選択により間に挟む $C_2 \sim C_{12}$ ヒドロカルビルンからなる群から選択され；ただし、 $Q^2$ は、 $-HN-C(O)-NH-$ によって表される少なくとも1つの尿素を間に挟むことを条件とし；

$X^1$ 、 $R_f$ およびnは、式(IV)で定義されるとおりである)によって表される。

【0082】

式(IV)の粒子を製造するために使用される第5のフルオロシランは、第3級アミンフルオロシランである。このフルオロシランを使用して、式(IV)

(式中、aは1であり、xは0であり、lは0であり；

$Z^1$ は $-N[-Q^3-(R_f)]-$ である)

の粒子が製造される。

【0083】

10

20

30

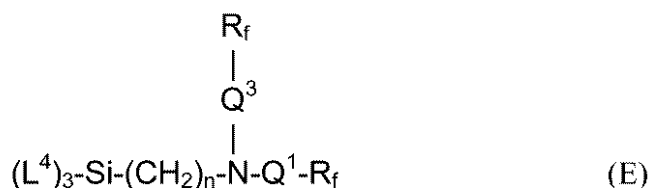
40

50

第3級アミンフルオロシランは、次式(E)

【0084】

【化15】



10

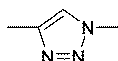
【0085】

(式中、 $L^4$ がそれぞれ独立して、アルコキシなどの加水分解性または非加水分解性一価基であり；

$Q^1$ および $Q^3$ がそれぞれ独立して、少なくとも1つの $-C(O)-O-$ を間に挟み、かつ $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-N(R^1)-C(O)-$ 、 $-C(O)-N(R^1)-$ 、 $-(R^1)N-S(O)_2-$ 、および

【0086】

【化16】



20

【0087】

からなる群から選択される少なくとも1つの二価部位を任意選択によりさらに間に挟む $C_{2-12}$ ヒドロカルピレンからなる群から選択され；

$R_f$ および $n$ が、式(IV)で定義されるとおりである)によって表される。

【0088】

式(A)から(E)のフルオロシランは、以下の反応によって製造される。

30

【0089】

式(A)のイソシアネート誘導フルオロシランは、イソシアネートまたはイソチオシアネートをアミン、アルコールまたはチオールはいずれか1つと反応させることによって製造することができる。例えば、 $(L^4)_3Si-(CH_2)_n-N=C=X^1$ によって表されるイソシアネート末端シランまたはイソチオシアネートを、 $HZ^2-Q^1-R_f$  (式中、 $Z^2$ は、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、または $-NH-S(O)_2-$ である)によって表される、アミン、アルコール、チオール、またはスルホンアミンを末端とするフルオロアルキルと反応させることができる。逆に、 $(L^4)_3Si-(CH_2)_n-Z^1H$  (式中、 $Z^1$ は、 $-NH-$ 、 $O$ 、または $S$ である)によって表される、アミン、アルコール、チオール、またはスルホンアミンを末端とするシランを、 $X^1=C=N-Q^1-R_f$ によって表される、イソシアネートまたはイソチオシアネートを末端とするフルオロアルキルと反応させることができる。

40

【0090】

$(L^4)_3Si-(CH_2)_n-NH-C(O)-NH-Q^1-R_f$ によって表される尿素フルオロシラン(上記の実施例A)( $X^1$ は $O$ であり； $Z^1$ および $Z^2$ はどちらも $-NH-$ である)は、イソシアネートをアミンと反応させることによって製造することができる。例えば、 $(L^4)_3Si-(CH_2)_n-N=C=O$ によって表されるイソシアネート末端シランを、 $H_2N-Q^1-R_f$ によって表されるアミン末端フルオロアルキルと反応させることができる。逆に、 $(L^4)_3Si-(CH_2)_n-NH_2$ によって表されるアミン末端シランを、 $O=C=N-Q^1-R_f$ によって表されるイソシアネート末端フルオロアルキル

50

と反応させることができる。

【0091】

( $L^4$ )<sub>3</sub>Si - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - NH - C(S) - NH - Q<sup>1</sup> - R<sub>f</sub>によって表されるチオ尿素フルオロシラン(上記の実施例A)(X<sup>1</sup>はSであり; Z<sup>1</sup>およびZ<sup>2</sup>はどちらも - NH - である)は、イソチオシアネートをアミンと反応させることによって製造することができる。例えば、( $L^4$ )<sub>3</sub>Si - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - N = C = Sによって表されるイソチオシアネート末端シラン[合成, 米国特許第5616762号明細書参照]を、H<sub>2</sub>N - Q<sup>1</sup> - R<sub>f</sub>によって表されるアミン末端フルオロアルキルと反応させることができる。逆に、( $L^4$ )<sub>3</sub> - Si - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - NH<sub>2</sub>によって表されるアミン末端シランを、S = C = N - Q<sup>1</sup> - R<sub>f</sub>によって表されるイソチオシアネート末端フルオロアルキルと反応させることができる。

10

【0092】

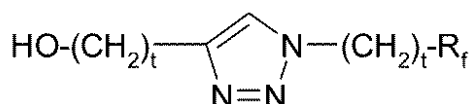
式: ( $L^4$ )<sub>3</sub>Si - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - NH - C(O) - O - Q<sup>1</sup> - R<sub>f</sub>または( $L^4$ )<sub>3</sub>Si - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - O - C(O) - NH - Q<sup>1</sup> - R<sub>f</sub>によって表されるカルバメートフルオロシラン(上記の実施例B)(X<sup>1</sup>はOであり; Z<sup>1</sup>は - NH - であり、かつZ<sup>2</sup>は - O - であり、またはZ<sup>1</sup>は - O - であり、かつZ<sup>2</sup>は - NH - である)は、ジブチルスズジラウレート、塩化鉄(III)、またはテトラエトキシチタンなどの触媒の存在下にて、イソシアネートをアルコールと反応させることによって製造することができる。例えば、( $L^4$ )<sub>3</sub> - Si - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - N = C = Oによって表されるイソシアネート末端シランを、HO - Q<sup>1</sup> - R<sub>f</sub>によって表されるアルコール末端フルオロアルキルと反応させることができる。逆に、( $L^4$ )<sub>3</sub> - Si - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - OHによって表されるアルコール末端シランを、O = C = N - Q<sup>1</sup> - R<sub>f</sub>によって表されるイソシアネート末端フルオロアルキルと反応させることができる。好ましくは、カルバメートフルオロシランは、HO - Q<sup>1</sup> - R<sub>f</sub>によって表されるイソシアネート末端シランをスルホンアミドアルコールおよびアルコール末端トリアゾールの群から選択されるアルコール末端フルオロアルキルと反応させることによって製造される。好ましいスルホンアミドアルコールとしては、HO - (CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub> - HN - S(O)<sub>2</sub> - (CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub> - R<sub>f</sub>、HO - (CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub> - N(CH<sub>3</sub>) - S(O)<sub>2</sub> - (CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub> - R<sub>f</sub>、HO - (CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub> - (CH<sub>3</sub> - CH<sub>2</sub> - )N - S(O)<sub>2</sub> - (CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub> - R<sub>f</sub>、およびHO - (CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub> - (CH<sub>3</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - )N - (CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub> - R<sub>f</sub>(式中、tは独立して、1、2、または3である)によって表されるアルコールが挙げられる。好ましいアルコール末端トリアゾールとしては、

20

30

【0093】

【化17】



【0094】

(式中、tは独立して、1、2、または3である)によって表されるトリアゾールが挙げられる。

40

【0095】

式: ( $L^4$ )<sub>3</sub>Si - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - NH - C(O) - S - Q<sup>1</sup> - R<sub>f</sub>または( $L^4$ )<sub>3</sub>Si - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - S - C(O) - NH - Q<sup>1</sup> - R<sub>f</sub>によって表されるチオールカルバメートフルオロシラン(上記の実施例C)(式中、X<sup>1</sup>はOであり; Z<sup>1</sup>は - NH - であり、かつZ<sup>2</sup>は - S - であるか、またはZ<sup>1</sup>は - S - であり、かつZ<sup>2</sup>は - NH - である)は、ジブチルスズジラウレート、塩化鉄(III)、またはテトラエトキシチタンなどの触媒の存在下で、イソシアネートをチオールと反応させることによって製造することができる。例えば、( $L^4$ )<sub>3</sub> - Si - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - N = C = Oによって表されるイソシアネート末端シランを、HS - Q<sup>1</sup> - R<sub>f</sub>によって表されるチオール末端フルオロアルキルと反応させることが

50

できる。逆に、 $(L^4)_3Si-(CH_2)_n-SH$ によって表されるチオール末端シランを、 $O=C=N-Q^1-R_f$ によって表されるイソシアネート末端フルオロアルキルと反応させることができる。

【0096】

$(L^4)_3Si-(CH_2)_n-NH-C(O)-NH-S(O)_2-Q^1-R_f$  (式中、 $Q^1$ は、間に挟まない $C_2 \sim C_{12}$ ヒドロカルビレンからなる群から独立して選択される)によって表されるN-スルホン尿素フルオロシラン(上記の実施例D)は、 $(L^4)_3Si-(CH_2)_n-N=C=O$ で示されるイソシアネート末端シランを $NH_2-S(O)_2-Q^1-R_f$ で示されるスルホンアミン末端フルオロアルキルと反応させることによって製造することができる。

10

【0097】

式(B)、 $(L^4)_3Si-(CH_2)_n-NH-C(X^1)-N[C(O)H]-Q^1-R_f$  (式中、 $Q^1$ は、 $-S-$ および $-NH-$ からなる群から選択される少なくとも1つの二価部位を間に挟む $C_2 \sim C_{12}$ ヒドロカルビレンである)で示されるホルミル尿素フルオロシランは、ジブチルスズジラウレート、塩化鉄(III)、またはテトラエトキシチタンなどの触媒の存在下で、 $(L^4)_3Si-(CH_2)_n-N=C=O$ で示されるシラン末端イソシアネートを $HN[C(O)H]-Q^1-R_f$ で示されるN-ビニルホルムアミドフルオロアルキルと反応させることによって製造することができる。

【0098】

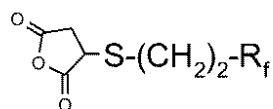
式(C1)または(C2)：

$(L^4)_3Si-(CH_2)_n-NH-C(O)-[HC(COOH)(R^1)]CR^1-(CH_2)_m-S-(CH_2)_2-R_f$ 、または  
 $(L^4)_3Si-(CH_2)_n-NH-C(O)-(R^1)CH-[CR^1(COOH)]-(CH_2)_m-S-(CH_2)_2-R_f$

(式中、 $m$ は1または0であり、 $R^1$ はそれぞれ独立して、メチルまたは水素から選択される)で示されるチオエーテルスクシンアミド酸フルオロシランは、 $(L^4)_3Si-(CH_2)_n-NH_2$ で示されるアミン末端シランを

【0099】

【化18】



【0100】

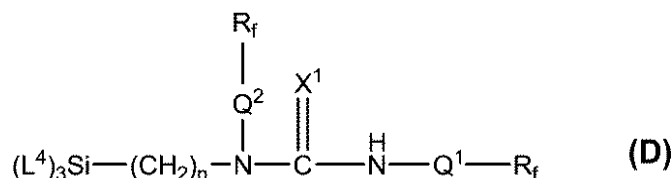
で示される無水コハク酸末端フルオロアルキルと反応させ、それによって、上記の式で示されるチオエーテルスクシンアミド酸フルオロシランの異性体混合物が得られることによって、製造することができる。

【0101】

式(D)

【0102】

【化19】



40

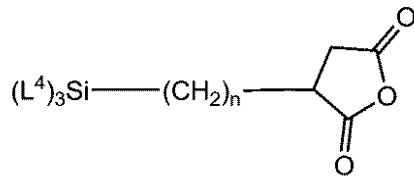
【0103】

50

で示されるビス - 尿素フルオロシランは、

【 0 1 0 4 】

【 化 2 0 】



10

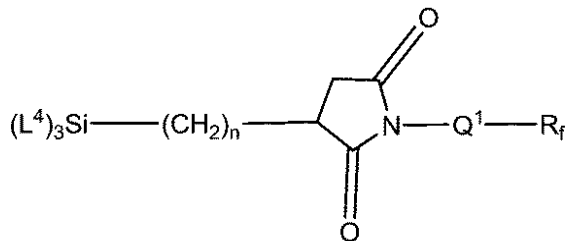
【 0 1 0 5 】

で示される無水コハク酸末端フルオロシランを、 $H_2N - Q^1 - R_f$ （これは $H_2N - Q^2 - R_f$ であるはずである）で示されるアミド末端フルオロアルキルと反応させ、それによっ

て、

【 0 1 0 6 】

【 化 2 1 】



20

【 0 1 0 7 】

で示される中間体生成物が得られることによって、製造することができる。

【 0 1 0 8 】

次いで、 $H_2N - Q^1 - R_f$ で示されるアミド末端フルオロアルキルとこの中間体を反応させ、それによって、ビス - 尿素フルオロシランが得られる。

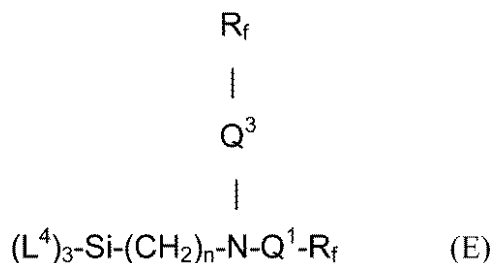
30

【 0 1 0 9 】

式 ( E )

【 0 1 1 0 】

【 化 2 2 】



40

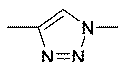
【 0 1 1 1 】

で示される第 3 級アミンフルオロシランは、 $(L^4)_3Si - (CH_2)_n - NH_2$ で示されるアミノシラン 1 モル当量を、 $Q^6 - R_f$ または $Q^7 - R_f$ （ $Q^6$ および $Q^7$ は、少なくとも 1 つの  $-C(O)-O-$  を間に挟み、任意選択により  $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-N(R^1)-C(O)-$ 、 $-C(O)-N(R^1)-$ 、 $-(R^1)N-S(O)_2-$ 、および

【 0 1 1 2 】

50

## 【化 2 3】



## 【0113】

からなる群から選択される少なくとも1つの二価部位をさらに間に挟む、ビニル末端  $C_2 \sim C_{12}$  ヒドロカルビレンから独立して選択され；  $R^1$  は、水素、フェニル、または  $-C_6H_5$  を任意選択により末端とする一価  $C_1 \sim C_8$  アルキル、好ましくは  $H$  または  $CH_3$  である）またはその混合から選択されるビニル末端フルオロアルキル 2 モル当量とマイケル反応させることによって製造することができる。  $Q^6 - R_f$  または  $Q^7 - R_f$  の一例は、  $CH_2 = CH_2 - C(O) - O - (CH_2)_2 - R_f$  である。マイケル反応の条件は、当技術分野でよく知られており、本発明に従って、エタノールなどの溶媒および高温（例えば、約  $60^\circ C$ ）での長時間（例えば、約 5 時間）の攪拌を含む。

10

## 【0114】

他の実施形態において、(c) 水および (d) イソシアネート反応性フッ素化粒状成分  $0.05 \sim$  約  $2.0$  重量% を反応させる工程 (ii) はさらに、(f) 結合剤 (linking agent) を含む。本発明の組成物の形成に有用な結合剤は、2 個以上のツエレピチノフ水素原子を有する有機化合物である (Zerevitinov, Th., Quantitative Determination of the Active Hydrogen in Organic Compounds, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1908, 41, 2233-43)。例としては、イソシアネート基と反応することができる少なくとも2つの官能基を有する化合物が挙げられる。かかる官能基としては、ヒドロキシル、アミノおよびチオール基が挙げられる。結合剤として有用な多官能性アルコールの例としては：オキシアルキレン基中に炭素原子 2、3 または 4 個を有し、かつ 2 個以上のヒドロキシル基を有するポリオキシアルキレン、例えば、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール - ポリプロピレングリコールコポリマー、およびポリテトラメチレングリコールなどのポリエーテルジオール；ポリエステルジオール、例えばアジピン酸または他の脂肪族二酸の重合から誘導されるポリエステルジオール、および炭素原子  $2 \sim 30$  個を有する有機脂肪族ジオール；アルキレングリコールなどの非ポリマーのポリオールおよびポリヒドロキシルアルカン、例えば 1, 2 - エタンジオール、1, 2 - プロパンジオール、3 - クロロ - 1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - プロパンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジオール、1, 2 - 、1, 5 - 、および 1, 6 - ヘキサジオール、2 - エチル - 1, 6 - ヘキサジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 10 - デカンジオール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、2 - エチル - 2 - (ヒドロキシメチル) - 1, 3 - プロパンジオール、1, 2, 6 - ヘキサントリオール、およびペンタエリトリールが挙げられる。

20

30

## 【0115】

好ましい結合剤は、ジアミンおよびポリアミンである。結合剤として有用な好ましい多官能性アミンとしては、アミン末端ポリエーテル、例えば、すべて Huntsman Chemical Company, Salt Lake City, Utah 製の JEFFAMINE D400、JEFFAMINE ED、および JEFFAMINE EDR - 148；アミノエチルピペラジン、2 - メチルピペラジン、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジメチルジシクロヘキシルメタン、1, 4 - ジアミノシクロヘキサン、1, 5 - ジアミノ - 3 - メチルペンタン、イソホロンジアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラアミン、トリエチレンペンタアミン、エタノールアミン、その立体異性体形のいずれかのリジンおよびその塩、ヘキサレンジアミン、およびヒドラジンピペラジンなどの脂肪族および脂環式アミン；およびキシレンジアミンおよび a、a、

40

50

a', a' - テトラメチルキシリレンジアミンなどのアリール脂肪族アミン；が挙げられる。

【0116】

結合剤として使用することができる、モノおよびジ - アルカノールアミンとしては、モノエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン等が挙げられる。

【0117】

本発明の組成物は、ポリマーの合成に粒状成分を組み込むことによって製造される。イソシアネート基を有する、少なくとも1種類のジイソシアネート、ポリイソシアネート、またはそれらの混合物、および式(I)から選択される少なくとも1種類のフッ素化合物を反応させる。この反応は通常、ポリイソシアネート；フルオロアルキルアルコール、チオール、アミン、またはそれらの混合物、任意選択により、式 $R^{10}(R^{11})_kYH$ の非フッ素化有機化合物を反応容器に装入することによって行われる。試薬を添加する順序は重要ではない。ポリイソシアネートおよび装入される反応物の具体的な重量は、その当量および反応容器の作業能力に基づき、アルコール、チオールまたはアミンが最初の工程で消費されるように調節される。イソシアネート基と反応する基を含有しない適切な無水有機溶媒が通常、溶媒として使用される。ケトンが好ましい溶媒であり、便利であり、かつ入手し易いことから、メチルイソブチルケトン(MIBK)が特に好ましい。装入材料を攪拌し、温度を約40~70に調節する。次いで、通常、組成物の乾燥重量に対して一般に約0.01~約1.0重量%の量で有機溶媒中のチタンキレートなどの触媒を添加し、温度を約80~100に上げる。この初期反応は、ポリイソシアネート基の100%未満が反応するように行われる。数時間維持した後、更なる溶媒、水、イソシアネート反応性粒状成分、任意選択により結合剤を添加し、数時間、またはイソシアネートすべてが反応するまで、混合物を反応させる。所望の場合には、界面活性剤と共にさらに水を添加し、完全に混合されるまで攪拌する。均質化した後、減圧にて蒸発させることによって、有機溶媒を除去し、生成物ポリマーの残りの水溶液または分散液をそのまま使用するか、または更なる処理にかける。

【0118】

得られた組成物を水で希釈するか、または基材に最終的に塗布する溶媒、以下「塗布溶媒」として適している、単一アルコールおよびケトンを含む群から選択される溶媒中にさらに分散および溶解する。

【0119】

代替方法としては、界面活性剤を用いた従来の方法によって製造される水性分散液は、蒸発によって溶媒を除去することによって、および当業者に公知の乳化または均質化手順によって製造される。界面活性剤としては、アニオン、カチオン、非イオン界面活性剤またはそのブレンドが挙げられる。かかる無溶媒エマルジョンは、引火性および揮発性有機化合物(VOC)の懸念を最小限に抑えるのに好ましい。

【0120】

基材に塗布するための最終生成物は、生成物ポリマーの分散液(水がベースの場合)または溶液(水以外の溶媒が使用される場合)である。

【0121】

本発明の好ましいポリマーは、式中、 $R_f$ が、炭素原子4~6個を有し、pおよびqが1であり、rが0である、ポリマーである。他の好ましい実施形態は、前記フッ素化合物が、前記イソシアネート基約5モル~約90モル%、さらに好ましくは約10~約70モル%と反応するポリマーである。他の好ましい実施形態は、結合性基がジアミンまたはポリアミンである、ポリマーである。

【0122】

上記の手順のいずれかまたはすべてに多くの変更を加えて、最大限の収率、生産性または製品品質を得るために反応条件を最適化することもできることは、当業者に理解されよう。

## 【0123】

本発明はさらに、撥水性、撥油性および防汚性を基材に付与する方法であって、溶液または分散液としての本発明のポリマーを基材と接触させることを含む。適切な基材としては、以下に定義される繊維状または硬質表面基材が挙げられる。

## 【0124】

上述の溶液または分散液は、適切な方法によって基材と接触される。かかる方法としては、限定されないが、排気 ( e x h a u s t i o n )、泡、フレックス・ニップ、ニップ、パッド、キスロール、ベック ( b e c k )、かせ、ウィンチ、液体注入、オーバーフロー・フラッド、ロール、ブラシ、ローラー、スプレー、浸し塗り、浸漬等による塗布が挙げられる。ベック染色手順、連続染色手順またはスレッドライン ( t h r e a d - l i n e ) 塗布を用いることによっても、組成物は接触される。

10

## 【0125】

溶液または分散系は、基材自体に、または他の任意の繊維用仕上剤または表面処理剤と組み合わせて、塗布される。かかる任意の更なる成分としては、更なる表面効果を達成するための処理剤または仕上剤、あるいはかかる薬剤または仕上剤と共に一般に使用される添加剤が挙げられる。かかる更なる成分は、アイロンがけ不要、アイロンがけが容易、収縮の制御、皺なし、パーマネントプレス、水分制御、柔軟性、強さ、滑り防止、静電防止、毛玉がでにくい、しみ撥性、しみ落ち性、汚れ撥性、汚れ落ち性、撥油性、臭気制御、抗菌、紫外線防御、洗濯し易さなどの表面効果を付与する化合物または組成物を含む。かかる処理剤または仕上剤のうちの1つまたは複数は、本発明の前に、後に、または本発明の組成物と同時に塗布される。例えば、繊維状基材については、合成生地または綿生地が処理される場合、E . I . d u P o n t d e N e m o u r s a n d C o m p a n y , ( W i l m i n g t o n , D E ) から入手可能なALKANOL 6112などの湿潤剤を使用することが望ましい。綿生地または綿がブレンドされた生地が処理される場合、Omnova Solutions, ( Chester , SC ) から入手可能なPERMA FRESH EFCなどの防皺性樹脂が使用される。

20

## 【0126】

かかる処理剤または仕上剤と共に一般に使用される、界面活性剤、pH調整剤、架橋剤、湿潤剤、ワックス増量剤、および当業者に公知の他の添加剤など、他の添加剤も任意選択により存在する。適切な界面活性剤としては、アニオン、カチオン、非イオン、N - 酸化物および両性界面活性剤が挙げられる。Witco Corporation, ( Greenwich , CT ) からDUPONOL WAQEまたはSUPRALATE WAQEとして入手可能なラウリル硫酸ナトリウム、またはWitco, ( Houston TX ) から入手可能なSUPRALATE WAQEなどのアニオン界面活性剤が好ましい。かかる添加剤の例としては、加工助剤、発泡剤、潤滑剤、防汚剤等が挙げられる。組成物は、製造工場、小売業者のもとで、または取り付けおよび使用前に、または消費者のもとで塗布される。

30

## 【0127】

任意選択により、耐久性をさらに高めるブロックイソシアネートが、本発明の組成物と共に添加される (すなわち、ブレンドされた組成物として)。本発明で使用するのに適したブロックイソシアネートの例は、Ciba Specialty Chemicals, ( High Point , NJ ) から入手可能なHYDROPHOBOL XANである。他の市販のブロックイソシアネートも、本明細書で使用するのに適している。ブロックイソシアネートを添加する望ましさは、コポリマーの特定の用途に依存する。本発明で想定される用途の大部分については、鎖間の十分な架橋または基材への結合を達成するために存在する必要はない。ブレンドされたイソシアネートとして添加される場合、約20重量%までの量が添加される。

40

## 【0128】

任意選択により、非フッ素化増量剤組成物もまた、フッ素効率を潜在的にさらに高めるために、塗布組成物中に含有される。かかる任意の更なる増量剤ポリマー組成物の例とし

50



ては、アクリレート、メタクリレートの炭化水素コポリマー、またはそれらの混合物が挙げられる。かかるコポリマーには、塩化ビニリデン、塩化ビニル、酢酸ビニル、またはそれらの混合物も含まれる。

#### 【0129】

所定の基材の最適な処理は、(1)本発明のフッ素化ポリマーの特性、(2)基材の表面の特性、(3)表面に塗布されるフッ素化ポリマーの量、(4)表面上へのフッ素化ポリマーの塗布方法、および他の多くの因子に依存する。一部のフッ素化ポリマーの撥剤は、多くの異なる基材上でうまく働き、油、水、および広範囲の他の液体に対して撥性である。他のフッ素化ポリマー撥剤は、一部の基材上で優れた撥性を示すか、またはより高い配合レベルが必要である。

10

#### 【0130】

本発明はさらに、上述の本発明の組成物の溶液または分散液で処理された基材を含む。適切な基材としては、繊維状基材が挙げられる。繊維状基材としては、繊維、ヤーン、織物、生地ブレンド、編み物、不織布、紙、革、およびカーペットが挙げられる。これらは、綿、セルロース、羊毛、絹、レーヨン、ナイロン、アラミド、アセテート、アクリル、ジュート、サイザル、海草、コイア、ポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアクリロニトリル、ポリプロピレン、ポリアラミド、またはそのブレンドなどの天然または合成繊維から製造される。「織物ブレンド」とは、2種類以上の繊維で作られた織物を意味する。一般に、これらのブレンドは、少なくとも1種類の天然繊維と少なくとも1種類の合成繊維との組み合わせであるが、2種類以上の天然繊維のブレンド、または2種類以上の合成繊維のブレンドも含まれる。カーペット基材は、染色、着色、印刷することができ、あるいは未染色であることができる。カーペット基材は、スカーリングすることができ、またはスカーリングしないこともできる。防汚性および汚れ落ち性を付与するために、本発明の方法で処理されることが特に有利である基材としては、ポリアミド繊維(ナイロンなど)、綿、ポリエステルと綿のブレンドから製造された基材が挙げられ、特にかかる基材は、テーブルクロス、衣料品、洗濯可能な制服等で使用される。不織基材としては、例えば、E. I. du Pont de Nemours and Company, (Wilmington, DE) から入手可能な SONTARA などのスパンレース不織布、およびスパンボンド・メルトブロー・スパンボンド不織布が挙げられる。本発明の処理基材は、優れた撥水性、撥油性、防汚性、汚れ落ち性、しみ抵抗性およびしみ落ち性を提供するのにも有用である。

20

30

#### 【0131】

本発明の組成物および方法は、処理基材に優れた撥水性、撥油性、および防汚性を付与するのに有用である。表面特性は、粒状成分と、炭素約2～約8個、好ましくは炭素約2～約6個のパーフルオロアルキル基とを含有するポリマーを使用して得られる。ポリマー構造中に非常に少量で粒状成分が存在することによって、パーフルオロアルキル鎖長が短いにもかかわらず、基材に優れた表面効果特性を付与する能力が得られることが分かっている。本発明の処理基材は、様々な用途および製品、例えば衣類、防護服、椅子張り生地、室内装備品、および他の用途で有用である。上述の優れた表面特性は、表面の清潔を維持するのを助け、したがってより長く使用することが可能となる。

40

#### 【0132】

材料および試験方法

試験方法

試験方法1 - 撥水性

AATCC 標準試験法 No. 193 - 2004 および TEFLOX Global Specifications and Quality Control Tests 資料ファイルに記載の DuPont Technical Laboratory Method に従って、処理基材の撥水性を測定した。試験によって、水性液による湿潤に対する処理基材の抵抗性が決定される。様々な表面張力の水 - アルコール混合物の液滴を基材上に置き、表面湿潤の程度を目視で決定する。撥水性の等級が高いほど、水性物質による

50

着色に対する抵抗性が優れている。撥水性試験液の組成を表 1 に示す。

【 0 1 3 3 】

【表 1】

表 1  
撥水性 試験液

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

【 0 1 3 4 】

試験手順：3 滴の試験液 1 を処理基材上に置く。10 秒後、真空吸引を用いて、液滴を除去する。液体の浸透または部分的な吸収（基材上のより濃い湿潤パッチの外観）が認められない場合には、試験液 2 で試験を繰り返し行う。試験液 3 および徐々に試験液番号を上げて、液体の浸透（基材上により濃い湿潤パッチが出現するまで）試験を繰り返し行う。試験結果は、基材に浸透していない最も大きい試験液番号である。等級が高いほど、撥性が高いことを意味する。

【 0 1 3 5 】

試験方法 2 - 撥油性

AATCC 標準試験法 No. 118 の修正版によって、処理試料の撥油性を試験し、以下のとおり行う。上述のポリマーの水性分散液で処理された基材を 23℃、相対湿度 20%、および 65℃、相対湿度 10% にて最低で 2 時間コンディショニングする。次いで、表 2 において以下で特定される一連の有機液体を試料に一滴ずつ適用する。最も小さい番号の試験液（撥性等級 No. 1）で始めて、少なくとも 5 mm 離れた 3 つの位置それぞれに、一滴（直径約 5 mm または体積 0.05 mL）を置く。液滴を 30 秒観察する。この時間の最後に、3 つの液滴のうち 2 つが、液滴周囲の吸上げがなく、まだ球形である場合には、次の最も大きい番号の液体 3 滴を隣接部位に置き、同様に 30 秒間観察する。試験液の 1 種類に関して、3 滴のうち 2 滴が球形ないし半球形を維持できなくなる、あるいは湿潤もしくはウィッキングが起こるまで、この手順を続ける。

【 0 1 3 6 】

撥油性等級は、その 3 滴のうちの 2 滴が 30 秒間ウィッキングすることなく球形ないし半球形を維持する、最も大きい番号の試験液である。一般に、等級 5 以上の処理試料は、良好ないし優秀であるとみなし、1 以上の等級を有する試料は、特定の用途において使用することができる。

【 0 1 3 7 】

【 表 2 】

表 2  
撥油性 試験液

撥油性 等級数	試験溶液
1	NUJOL 精製鉱油
2	21°Cでの NUJOL/n-ヘキサデカン(65/35) (v/v)
3.	n-ヘキサデカン
4	n-テトラデカン
5	n-ドデカン
6	n-デカン
7	n-オクタン
8	n-ヘプタン

10

20

【 0 1 3 8 】

注：NUJOLは、セーボルト粘度360/390(38)および比重0.880/0.900(15)を有する鉱油に対するPlough, Inc.の商標である。

【 0 1 3 9 】

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

ドラムミル(ローラー上の)を使用し、カーペット試料上で合成の汚れを混転した。合成汚れは、AATCC試験法123-2000, セクション8に記載のように製造した。汚れでコーティングされたビーズは以下のように製造した。合成汚れ3gと清浄なナイロン樹脂ビーズ(SURLYNイオノマー樹脂ビーズ, 直径1/8~3/16インチ(0.32~0.48cm))1リットルを清浄な空のキャニスターに入れた。SURLYNは、E.I. du Pont de Nemours and Co., (Wilming-  
gton, DE)から入手可能なエチレン/メタクリル酸コポリマーである。キャニスターの蓋を閉め、ダクトテープで密封し、キャニスターをローラー上で5分間回転させた。汚れでコーティングされたビーズをキャニスターから取り出した。

30

【 0 1 4 0 】

ドラムに装入されるカーペット試料は、以下のように製造した。これらの試験に関して、全カーペット試料のサイズは8×25インチ(20.3×63.5cm)であった。すべての試料のカーペットパイルを同一方向に置いた。各カーペット試料の短辺を機械方向に(タフト列に対して)切断した。強力な接着テープをカーペット片の裏面に置き、それらを互いに結合させた。タフトがドラムの中心に向くようにして、カーペット試料を清浄な空のドラムミルに入れた。カーペットを剛性ワイヤーでドラムミル内の適所に保持した。汚れでコーティングされた樹脂ビーズ250ccとボールベアリング(直径5/16インチ、0.79cm)250ccをドラムミルに入れた。ドラムミルの蓋を閉め、ダクトテープで密封した。ドラムをローラー上で2.5分間、105rpm(毎分回転数)で回転させた。ローラーを停止し、ドラムミルの方向を逆にした。ドラムをローラー上で105rpmにてさらに2.5分間、回転させた。カーペットサンプルを取り出し、余分な汚れを除去するため均一に真空吸引した。汚れでコーティングされた樹脂ビーズを廃棄した。

40

【 0 1 4 1 】

50

元の汚れていないカーペットに対して、汚れたカーペットの E 色差を試験品および対照品について測定した。各カーペットの色測定を、汚れ促進試験後のカーペットで行った。各対照試料および試験試料に関して、カーペットの色を測定し、試料を汚し、汚されたカーペットの色を測定した。E は、汚れた試料と汚れていない試料の色の差であり、正の数として表される。Minolta Chroma Meter CR-410 を使用して、各品で色差を測定した。カーペット試料上の 5 つの異なる領域で色の測定値を取り、平均 E を記録した。各試験品の対照カーペットは、試験品と同じ色および構造であった。E が低いほど、汚れが少なく、防汚性が優れていることを示す。E は、一方の試料ともう一方の試料の防汚性の差を表す。E の正の数は、一方の試料の、もう一方の試料よりも優れた防汚性およびその逆を示す。

10

#### 【0142】

材料

Balague, et al, "Synthesis of Fluorinated Telomers, Part 1, Telomerization of Vinylidene Fluoride with Perfluoroalkyl Iodides", J. Fluorine Chem. (1995), 70(2), 215-23 によって記載されるように、パーフルオロヘキシルヨード (E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington DE から入手可能) とフッ化ビニリデン (E. I. du Pont de Nemours and Company, (Wilmington DE) から入手可能) を反応させることによって、 $C_6F_{13}(CH_2CF_2)_2I$  を製造した。特定のテロマーヨウ化物を分留によって単離する。

20

#### 【0143】

別段の指定がない限り、使用される他のすべての化学製品は、Thermo Fisher Scientific, (Pittsburgh, PA) から市販されている。

#### 【0144】

本発明において有用な粒子は、使用前に、以下に記載の手順によってフッ素化反応性粒子へと修飾した。以下の実施例は特定の修飾粒子を示しているが、多くの組み合わせが存在し、かつ本明細書に記載の説明的な実施例によって、本発明が制限されるものではないことを理解されたい。

30

#### 【0145】

窒素下に、ジメトキシエタン (DME, 9 部) と水 (1 部) との脱気混合物に、チオ尿素 (1.1 当量) および 1-ヨード-2-パーフルオロヘキシルエタン (1 当量) を添加した。反応混合物を還流温度で 8 時間維持した。DME の大部分を蒸留除去し、蒸留残留物を周囲温度に冷却した。攪拌しながら、メタノール中のナトリウムメトキシドの溶液 (1 モル, 1.1 当量) を懸濁液に添加した。脱気水を混合物に添加した。目的の生成物、1-(1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロオクチル)チオール ( $C_6F_{13}C_2H_4SCH$ ) をフッ素を含む (fluorous) 最下層として定量的に収集した。

#### 【0146】

抑制剤不含テトラヒドロフラン (THF) 中の、1-(1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロオクチル)チオール 1 当量、N-ビニルホルムアミド 1 当量、E. I. du Pont de Nemours and Company, (Wilmington, DE) から入手可能な VAZO 64 0.04 部の溶液をゆっくりと 65 に温めた。45 で発熱が起こり、簡潔には反応温度が 70 に上昇した。チオールが完全に消費されたことが示されるまで (GC/MS モニタリング, 5 時間)、反応を 65 で攪拌した。減圧下にすべての揮発性物質を除去し、目的のアミド、 $C_6F_{13}C_2H_4SCH_2CH_2NHC(O)H$  をオフホワイトの固形物として得た。

40

#### 【0147】

0 (32 °F) のエタノール中の  $C_6F_{13}C_2H_4SCH_2CH_2NHC(O)H$  1 当量の溶液に、濃塩化水素溶液 (水中で 37.5 重量%, 10 倍過剰) を添加した。反応混合

50

物を攪拌しながら、周囲温度に温めた。最初の泡の形成が終わった後に、反応混合物をゆっくりと加熱し、還流温度で5時間維持した。反応の進行をガスクロマトグラフィーによってモニターした。完全に転化すると、水酸化ナトリウム水溶液を注意深く添加することによって、溶液のpHを8～10にした。粗生成物が最下層として分離し、わずかに粘性の暗褐色の液体として、分液漏斗によってそれを単離した。それを水で洗浄し、分子ふるい(4オングストローム)を使用して乾燥させ、目的の生成物 $C_6F_{13}C_2H_4SCH_2CH_2NH_2$ を得た。

#### 【0148】

$C_6F_{13}C_2H_4SCH_2CH_2NH_2$ を蒸留によって精製し、無色の液体として得た；残留物を水で洗浄し、真空内で乾燥させた。定量的に無色の固形物として、 $C_6F_{13}C_2H_4SCH_2CH_2NH_2$ を得た。

10

#### 【0149】

無水トルエン(350 mL)を含む500 mL三口フラスコ(機械攪拌機、温度プローブ、滴下漏斗 -  $N_2$ を備えた)に、 $C_6F_{13}C_2H_4SCH_2CH_2NH_2$ (0.1 mol)およびトリメチルアミン(0.1 mol)をそれぞれ1当量添加した。混合物を0℃に冷却した。クロロギ酸エチル(0.11 mol)を一滴ずつ、20分以内に添加した。攪拌を続けながら、混合物を室温に温めた。トリエチルアミン2当量を添加し、続いて、30～40℃にてメチルトリクロロシランを一滴ずつ添加した(添加時間約20～30分)。滴下漏斗を還流冷却器に取り替えた。混合物を1時間、100℃に加熱した(トルエンの還流温度未満)。混合物を周囲温度に冷却した後、ガラスフリットを使用して、沈殿したアンモニウム塩をフラスコ内に濾過した。窒素定常流下にて、トルエンと精製されたエトキシメチルジクロロシランの両方を200 mmHg( $266.6 \times 10^2$  Pa)で蒸留除去した。希重炭酸塩水溶液で収集された有機副生成物を処理して、シランをクエンチした。ドライアイス冷却トラップを用いて、残留物を2 mmHg( $2.67 \times 10^2$  Pa)で乾燥させ、収率95%で薄い赤茶色の液体として $C_6F_{13}C_2H_4SCH_2CH_2NCO$ を得た。

20

#### 【0150】

0℃でトルエンに溶解されたアミノプロピルトリエトキシシラン(Gel est Inc, (Morrisville, PA)から市販されている)1当量の溶液に、トルエンに溶解された1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロオクチルイソシアナトエチルチオエーテル( $C_6F_{13}C_2H_4SCH_2CH_2NCO$ )1当量を一滴ずつ添加した。混合物を周囲温度で1時間攪拌した。溶媒を真空下で除去し、琥珀色のオイルとして $C_6F_{13}CH_2CH_2SCH_2CH_2NHC(O)NHCH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$ を得た。

30

#### 【0151】

J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 5052-5060からの適応された合成手順は以下のとおりである。機械攪拌機およびディーンスターク還流冷却器を備えた3 L三口フラスコに、反応性粒子(150 g, Evonik Degussa, (Essen, Germany)から商品名AEROSIL VT 2640で市販されている)とトルエン(1 L)を入れた。混合物を50℃で2時間攪拌し、均一な分散液が得られ、その後、p-トルエンスルホン酸(PTSA, 1.00 g)および $C_6F_{13}CH_2CH_2SCH_2CH_2NHC(O)NHCH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$ (30.0 g)を添加した。混合物を還流温度(トルエンに関しては110℃)まで加熱し、この温度で2時間攪拌を続け、その後、更なる修飾が起こらず、その結果、目的のフッ素化反応性粒子が得られたことを確認した。

40

#### 【0152】

冷却後、フッ素化反応性粒子を遠心分離によって反応媒体から単離し、エタノールで繰り返し洗浄し(3回)、さらに遠心分離することによって精製した。最後に、フッ素化反応性粒子を100℃で12時間乾燥させた。

#### 【実施例】

#### 【0153】

50

## 実施例 1

Bayer Corporation, (Pittsburgh, PA) から入手可能な DESMODUR N3300A HDI ベースのイソシアネート (20.6 g)、メチルイソブチルケトン (MIBK, 12.1 g)、および MIBK 中の 0.005 M ジブチルスズジラウレート溶液 (1.5 g) を反応フラスコに装入した。混合物を 60 に加熱し、続いて 1 H, 1 H, 2 H, 2 H - パーフルオロオクタノール (30 g) を一定して一滴ずつ添加した。添加が完了した後、反応温度を 85 に上げ、3 時間維持した。上述のように製造され、MIBK 38.3 g および水 0.8 g 中で音波処理された、フッ素化反応性粒子 (0.05 g) を含有する溶液を添加し、得られた混合物をさらに 12 時間、85 で加熱し、攪拌した。次いで、混合物を 70 に冷却し、Witco Corporation, (Greenwich, CT) から入手可能な WITCO C-6094 (8.3 g) と脱イオン水 (87.6 g) との、70 に加熱された混合物を添加した。混合物を音波処理し、続いて減圧下にて MIBK を蒸留し、ミルクフィルターを通して重力濾過することによって、目的のエマルジョンポリマーを得た。

10

## 【0154】

28 オンス / 平方ヤード (0.95 kg / 平方メートル) を有する、黄色のナイロン 6, 6 の工業レベルのループカーペットであるカーペットに、実施例 1 の生成物を塗布した。組成物を水で希釈し、カーペットの繊維重量に対してフッ素 800 ppm (マイクログラム / グラム) の目標で含浸率 25 % にて、吹付け塗布でカーペットに塗布した。これに続いて、オープン硬化し、表面繊維温度 250 ° F (121 ° C) を少なくとも 1 分間達成した。試験法 1、2 および 3 に従って、カーペットの撥水性、撥油性、および防汚性を試験した。結果を表 3 に示す。

20

## 【0155】

## 比較例 A

この実施例では、実施例 1 と同様に製造されているが、その反応に粒状成分が添加されていない組成物を実証した。Bayer Corporation, (Pittsburgh, PA) から入手可能な N3300A HDI ベースのイソシアネート (34.4 g)、メチルイソブチルケトン (MIBK, 20.2 g) および MIBK 中の 0.005 M ジブチルスズジラウレート溶液をフラスコに装入した。混合物を 60 に加熱し、続いて 1 H, 1 H, 2 H, 2 H - パーフルオロオクタノール (50 g) を一定して一滴ずつ添加した。添加が完了した後、反応温度を 85 に上げ、3 時間維持した。3 時間後、MIBK (63.9 g) および水 (1.1 g) を添加し、得られた混合物をさらに 12 時間、85 で加熱し、攪拌した。次いで、混合物を 70 に冷却し、Witco Corporation, (Greenwich, CT) から入手可能な WITCO C-6094 (13.8 g) と脱イオン水 (145.8 g) との、70 に加熱された混合物を添加した。混合物を音波処理し、続いて減圧下にて MIBK を蒸留し、ミルクフィルターを通して重力濾過することによって、目的のエマルジョンポリマーを得た。

30

## 【0156】

28 オンス / 平方ヤード (0.95 kg / 平方メートル) を有する、黄色ナイロン 6, 6 の工業レベルのループカーペットであるカーペットに、比較例 A の生成物を塗布した。組成物を水で希釈し、カーペットの繊維重量に対してフッ素 800 ppm (マイクログラム / グラム) の目標で含浸率 25 % にて、吹付け塗布でカーペットに塗布した。これに続いて、オープン硬化し、表面繊維温度 250 ° F (121 ° C) を少なくとも 1 分間達成した。試験法 1、2 および 3 に従って、カーペットの撥水性、撥油性、および防汚性を試験した。結果を表 3 に示す。

40

## 【0157】

## 比較例 B

この実施例では、実施例 1 と同様に製造された組成物であって、粒状成分がポリマーと反応していないが、その形成後にポリマーと単に物理的に混合された、組成物を実証した。Bayer Corporation, (Pittsburgh, PA) から入手可能

50

なN3300A HDIベースのイソシアネート(20.6g)、メチルイソブチルケトン(MIBK, 12.1g)およびMIBK中の0.005Mジブチルスズジラウレート溶液(1.5g)をフラスコに装入した。混合物を60 に加熱し、続いて1H, 1H, 2H, 2H - パーフオロオクタノール(30g)を一定して一滴ずつ添加した。添加が完了した後、反応温度を85 に上げ、3時間維持した。3時間後、MIBK(35.0g)および水(0.8g)を添加し、得られた混合物をさらに12時間、85 で加熱し、攪拌した。次いで、混合物を70 に冷却し、Witco Corporation, (Greenwich, CT)から入手可能なWITCO C-6094 8.3gと脱イオン水87.6gとの加熱混合物(70 )を添加した。混合物を音波処理し、続いて減圧下にてMIBKを蒸留し、ミルクフィルターを通して重力濾過することによって、目的のエマルジョンポリマーを得た。上述のように製造されたフッ素化反応性粒子(0.05g)を最終的なエマルジョンに添加し、続いて音波処理した。

【0158】

28オンス/平方ヤード(0.95kg/平方メートル)を有する、黄色ナイロン6, 6の工業レベルのループカーペットであるカーペットに、比較例Bの生成物を塗布した。組成物を水で希釈し、カーペットの繊維重量に対してフッ素800ppm(マイクログラム/グラム)の目標で含浸率25%にて、吹付け塗布でカーペットに塗布した。これに続いて、オープン硬化し、表面繊維温度250°F(121 )を少なくとも1分間達成した。試験法1、2および3に従って、カーペットの撥水性、撥油性、および防汚性を試験した。結果を表3に示す。

【0159】

【表3】

表 3

実施例	マイクログラム/g F	撥水性	撥油性	防汚性 ΔE	ΔΔE
実施例 1	800	6	4	16.73	
比較例 A	800	5	5	18.54	+1.81
比較例 B	800	5	5	17.41	+0.068
未処理 カーペット試料	0	0	0	26.19	+9.46
実施例 1	400	5	5	17.54	
比較例 A	400	5	5	18.95	+1.41

【0160】

表3は、実施例1(反応したフッ素化反応性粒子を有する)、比較例A(フッ素化反応性粒子を含まない)および比較例B(フッ素化反応性粒子とブレンドされた比較例A)、および未処理カーペット試料についての撥水性、撥油性および防汚性の結果を示す。フッ素配合800マイクログラム/gにて、実施例1は、未処理カーペット試料および比較例AおよびBと比較して、向上した撥水性および向上した防汚性を有した。400マイクログラム/gの配合にて、実施例1は、同様な撥水性および撥油性ならびに同じフッ素配合の比較例Aよりも高い防汚性を示した。

## 【0161】

## 実施例2

パーフルオロプロピルビニルエーテル (PPVE,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCHFCF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) アルコールを以下のように実施例2で使用するために製造した。ドライボックス内で、ジエチレングリコール (175 mL, 99%, Aldrich Chemical Company, (Milwaukee, WI) から市販されている) および無水テトラヒドロフラン 80 mL を 500 mL パイレックスボトルに装入した。水素の発生が終わるまで、電磁攪拌しながら、水素化ナトリウム (3.90 g) をゆっくりと添加した。蓋を閉めたボトルをドライボックスから取り出し、窒素配合グローブバッグ内の 400 mL 金属振盪機チューブに移した。振盪機チューブを内部温度 -18 に冷却し、振盪を開始し、金属シリンダーからパーフルオロプロピルビニルエーテル (41 g) を添加した。混合物を室温に温め、20 時間振盪した。別々の 400 mL 振盪機チューブで行われた2つの反応と反応混合物とを合わせた。合わせた反応混合物を水 600 mL に添加し、この混合物を分液漏斗中でジエチルエーテル  $3 \times 200$  mL で抽出した。エーテル抽出物を  $\text{MgSO}_4$  で乾燥させ、濾過し、回転蒸発器で真空内にて濃縮し、液体 (119.0 g) を得た。 $\text{CD}_3\text{OD}$  における  $^1\text{H}$  NMR およびガスクロマトグラフィーによる分析によって、少量のジエチレングリコールが示された。この物質をジエチルエーテル 150 mL に溶解し、分液漏斗中で水 ( $3 \times 150$  mL) で抽出した。エーテル層を  $\text{MgSO}_4$  で乾燥させ、濾過し、回転蒸発器で真空内にて濃縮し、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CHFCF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (99.1 g) を得た。 $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS の ppm ダウンフィールド) は、目的のモノ-PPVE 付加物 97 モル% : 1.77 (広い s, OH), 3.08 - 3.12 (m,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.42 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.61 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 5.496 (dt,  $^2\text{J}_{\text{H-F}} = 53 \text{ Hz}$ ,  $^3\text{J}_{\text{H-F}} = 3 \text{ Hz}$ ,  $\text{OCF}_2\text{CHFCF}_2\text{OCF}_2\text{C}_3\text{F}_7$ )、およびビスPPVE 付加物 3 モル% : 5.470 (dt,  $^2\text{J}_{\text{H-F}} = 53 \text{ Hz}$ ,  $^3\text{J}_{\text{H-F}} = 3 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCHFCF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHFCF}_2\text{OCF}_2\text{C}_3\text{F}_7$ ) を示す。ビスPPVE 付加物の他のピークは、モノPPVE 付加物と重なり合う。

## 【0162】

Bayer Corporation, (Pittsburgh, PA) から入手可能な DESMODUR N3300A HDI ベースのイソシアネート (20.6 g)、メチルイソブチルケトン (MIBK, 12.1 g) および MIBK 中の 0.005 M ジブチルスズジラウレート溶液 (1.5 g) を反応フラスコに装入した。フラスコを 60 に加熱し、続いて  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCHFCF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (32.1 g) を一定して一滴ずつ添加した。添加が完了した後、反応温度を 85 に上げ、3 時間維持した。上述のように製造され、MIBK 38.3 g と水 0.8 g 中で音波処理された、フッ素化反応性粒子 (0.05 g) を含有する溶液を添加し、得られた混合物をさらに 12 時間、85 で加熱し、攪拌した。次いで、混合物を 70 に冷却し、Witco Corporation, (Greenwich, CT) から入手可能な WITCO C-6094 (8.3 g) と脱イオン水 (87.6 g) との、70 に加熱された混合物を添加した。混合物を音波処理し、続いて減圧下にて MIBK を蒸留し、ミルクフィルターを通して重力濾過することによって、目的のエマルジョンポリマーを得た。

## 【0163】

28 オンス / 平方ヤード (0.95 kg / 平方メートル) を有する、黄色ナイロン 6, 6 の工業レベルのループカーペットであるカーペットに、実施例2の生成物を塗布した。組成物を水で希釈し、カーペットの繊維重量に対してフッ素 800 ppm (マイクログラム / グラム) の目標で含浸率 25 % にて、吹付け塗布でカーペットに塗布した。これに続いて、オープン硬化し、表面繊維温度 250 °F (121 ) を少なくとも 1 分間達成した。試験法 1、2 および 3 に従って、カーペットの撥水性、撥油性、および防汚性を試験した。結果を表 4 に示す。

## 【0164】

10

20

30

40

50



## 比較例 C

この実施例では、実施例 3 と同様に製造されているが、その反応に粒状成分が添加されていない組成物を実証した。Bayer Corporation, (Pittsburgh, PA) から入手可能な N3300A HDI ベースのイソシアネート (20.6 g)、メチルイソブチルケトン (MIBK, 12.1 g) および MIBK 中の 0.005 M ジブチルスズジラウレート溶液 (2.5 g) をフラスコに装入した。混合物を 60 に加熱し、続いて  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CHF CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (32.1 g) を一定して一滴ずつ添加した。添加が完了した後、反応温度を 85 に上げ、3 時間維持した。3 時間後、MIBK (38.3 g) および水 (0.79 g) を添加し、得られた混合物をさらに 12 時間、85 で加熱し、攪拌した。次いで、混合物を 70 に冷却し、Witco Corporation, (Greenwich, CT) から入手可能な WITCO C-6094 (8.3 g) と脱イオン水 (87.6) との、70 に加熱された混合物を添加した。混合物を音波処理し、続いて減圧下にて MIBK を蒸留し、ミルクフィルターを通して重力濾過することによって、目的のエマルジョンポリマーを得た。

## 【0165】

28 オンス / 平方ヤード (0.95 kg / 平方メートル) を有する、黄色ナイロン 6, 6 の工業レベルのループカーペットであるカーペットに、比較例 C の生成物を塗布した。組成物を水で希釈し、カーペットの繊維重量に対してフッ素 800 ppm (マイクログラム / グラム) の目標で含浸率 25 % にて、吹付け塗布でカーペットに塗布した。これに続いて、オープン硬化し、表面繊維温度 250 °F (121) を少なくとも 1 分間達成した。試験法 1、2 および 3 に従って、カーペットの撥水性、撥油性、および防汚性を試験した。結果を表 4 に示す。

## 【0166】

## 比較例 D

この実施例では、実施例 3 と同様に製造された組成物であって、粒状成分がポリマーと反応していないが、その形成後にポリマーと単に物理的に混合された、組成物を実証した。Bayer Corporation, (Pittsburgh, PA) から入手可能な N3300A HDI ベースのイソシアネート (20.6 g)、メチルイソブチルケトン (MIBK, 12.1 g) および MIBK 中の 0.005 M ジブチルスズジラウレート溶液 (1.5 g) をフラスコに装入した。混合物を 60 に加熱し、続いて  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCHF CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (27.0 g) を一定して一滴ずつ添加した。添加が完了した後、反応温度を 85 に上げ、3 時間維持した。3 時間後、MIBK (35.0 g) および水 (0.8 g) を添加し、得られた混合物をさらに 12 時間、85 で加熱し、攪拌した。次いで、混合物を 70 に冷却し、Witco Corporation, (Greenwich, CT) から入手可能な WITCO C-6094 8.3 g と脱イオン水 87.6 g との加熱混合物 (70) を添加した。混合物を音波処理し、続いて減圧下にて MIBK を蒸留し、ミルクフィルターを通して重力濾過することによって、目的のエマルジョンポリマーを得た。上述のように製造されたフッ素化反応性粒子 (0.05 g) を最終的なエマルジョンに添加し、続いて音波処理した。

## 【0167】

28 オンス / 平方ヤード (0.95 kg / 平方メートル) を有する、黄色ナイロン 6, 6 の工業レベルのループカーペットであるカーペットに、比較例 D の生成物を塗布した。組成物を水で希釈し、カーペットの繊維重量に対してフッ素 800 ppm (マイクログラム / グラム) の目標で含浸率 25 % にて、吹付け塗布でカーペットに塗布した。これに続いて、オープン硬化し、表面繊維温度 250 °F (121) を少なくとも 1 分間達成した。試験法 1、2 および 3 に従って、カーペットの撥水性、撥油性、および防汚性を試験した。結果を表 4 に示す。

## 【0168】

【表 4】

表 4

実施例	マイクログラム/g F	撥水性	撥油性	防汚性 $\Delta E$	$\Delta \Delta E$
実施例 2	800	4	4	25.83	
比較例 C	800	5	4	33.82	+7.99
比較例 D	800	5	4	30.91	+5.08
未処理 カーペット試料	0	0	0	23.29	-2.54
実施例 2	400	5	4	22.32	
比較例 C	400	4	4	31.79	+9.47

## 【0169】

表 4 は、実施例 2（反応したフッ素化反応性粒子を有する）、比較例 C（粒子を含まない）および比較例 D（フッ素化反応性粒子とブレンドされた比較例 C）、および未処理カーペット試料についての撥水性、撥油性および防汚性の結果を示す。フッ素配合 800 マイクログラム/グラムにて、実施例 2 は、未処理カーペット試料と比較して、向上した撥水性および撥油性ならびに向上した防汚性を有した。実施例 2 は、比較例 C および D と比較して向上した防汚性を有し、同等な撥油性および撥水性のわずかな低下を有した。400 マイクログラム/グラムの配合では、実施例 2 は、わずかに向上した撥水性および同等な撥油性を示した。実施例 2 は、同じフッ素配合にて、比較例 C と比較して向上した防汚性を示した。

## 【0170】

## 実施例 3

1 ガロン反応器にパーフルオロエチルエチルヨージド（PFEEI，850 g，E. I. du Pont de Nemours and Company，（Wilmington，DE）から入手可能）を装入した。冷却真空排気後、圧力が 60 psig（413.7 × 10<sup>3</sup> Pa）に達するまで、エチレンとテトラフルオロエチレン（27：73 の比）を添加した。次いで、反応を 70 に加熱した。圧力が 160 psig（1103 × 10<sup>3</sup> Pa）に達するまで、さらにエチレンとテトラフルオロエチレン（27：73 の比）を添加した。過酸化ラウロイル溶液（パーフルオロエチルエチルヨージド 150 g 中に過酸化ラウロイル 4 g）を速度 1 mL / 分で 1 時間添加した。ガス供給量を調節してエチレンとテトラフルオロエチレンの比を 1：1 とし、圧力を 160 psig（1103 × 10<sup>3</sup> Pa）で維持した。エチレン約 67 g を添加した後、エチレンとテトラフルオロエチレンの供給を止めた。反応を 70 でさらに 8 時間加熱した。室温での真空蒸留によって、揮発性物質を除去した。主要成分として 1，1，2，2，5，5，6，6 - オクタヒドロパーフルオロ - 1 - ヨードオクタンおよび 1，1，2，2，5，5，6，6，9，9，10，10 - ドデカヒドロパーフルオロ - 1 - ヨードドデカン（約 2：1 の比で含有する、ヨウ化物（773 g）の混合物）が得られた。

## 【0171】

1, 1, 2, 2, 5, 5, 6, 6 - オクタヒドロパーフルオロ - 1 - ヨードオクタンおよび 1, 1, 2, 2, 5, 5, 6, 6, 9, 9, 10, 10 - ドデカヒドロパーフルオロ - 1 - ヨードドデカンを含むヨウ化物 (46.5 g) と、N - メチルホルムアミド (NMF) (273 mL) との混合物を 150 に 19 時間加熱した。反応混合物を水 (4 × 500 mL) で洗浄し、残留物が得られた。この残留物と、エタノール (200 mL) と、濃塩酸 (1 mL) との混合物をおだやかに 24 時間還流した (浴温度 85)。反応混合物を水 (300 mL) に注いだ。固形物を水 (2 × 75 mL) で洗浄し、真空下 (2 トル) で乾燥させ、主要成分として 1, 2, 2, 5, 5, 6, 6 - オクタヒドロパーフルオロ - 1 - オクタノールおよび 1, 1, 2, 2, 5, 5, 6, 6, 9, 9, 10, 10 - ドデカヒドロパーフルオロ - 1 - ドデカノールを含むアルコールの混合物を得た。

10

## 【0172】

Bayer Corporation, (Pittsburgh, PA) から入手可能な DESMODUR N3300A HDI ベースのイソシアネート (20.6 g)、メチルイソブチルケトン (MIBK, 12.1 g)、および MIBK 中の 0.005 M ジブチルスズジラウレート溶液 (1.5 g) を反応フラスコに装入した。混合物を 60 に加熱し、続いて 1, 2, 2, 5, 5, 6, 6 - オクタヒドロパーフルオロ - 1 - オクタノールと 1, 1, 2, 2, 5, 5, 6, 6, 9, 9, 10, 10 - ドデカヒドロパーフルオロ - 1 - ドデカノールの混合物 (33.3 g) を一定して一滴ずつ添加した。添加が完了した後、反応温度を 85 に上げ、3 時間維持した。上述のように製造され、MIBK 38.3 g および水 0.8 g 中で音波処理された、フッ素化反応性粒子 (0.05 g) を含有する溶液を添加し、得られた混合物をさらに 12 時間、85 で加熱し、攪拌した。次いで、混合物を 70 に冷却し、Witco Corporation, (Greenwich, CT) から入手可能な WITCO C-6094 (8.3 g) と脱イオン水 (87.6 g) との、70 に加熱された混合物を添加した。混合物を音波処理し、続いて減圧下にて MIBK を蒸留し、ミルクフィルターを通して重力濾過することによって、目的のエマルジョンポリマーを得た。

20

## 【0173】

28 オンス / 平方ヤード (0.95 kg / 平方メートル) を有する、黄色のナイロン 6, 6 の工業レベルのループカーペットであるカーペットに、実施例 3 の生成物を塗布した。組成物を水で希釈し、カーペットの繊維重量に対してフッ素 800 ppm (マイクログラム / グラム) の目標で含浸率 25 % にて、吹付け塗布でカーペットに塗布した。これに続いて、オープン硬化し、表面繊維温度 250 °F (121) を少なくとも 1 分間達成した。試験法 1、2 および 3 に従って、カーペットの撥水性、撥油性、および防汚性を試験した。結果を表 5 に示す。

30

## 【0174】

## 比較例 E

この実施例では、実施例 3 と同様に製造されているが、その反応に粒状成分が添加されていない組成物を実証した。Bayer Corporation, (Pittsburgh, PA) から入手可能な N3300A HDI ベースのイソシアネート (20.6 g)、メチルイソブチルケトン (MIBK, 12.1 g) および MIBK 中の 0.005 M ジブチルスズジラウレート溶液 (2.5 g) をフラスコに装入した。混合物を 60 に加熱し、続いて 1, 2, 2, 5, 5, 6, 6 - オクタヒドロパーフルオロ - 1 - オクタノールと 1, 1, 2, 2, 5, 5, 6, 6, 9, 9, 10, 10 - ドデカヒドロパーフルオロ - 1 - ドデカノールの混合物 (33.3 g) を一定して一滴ずつ添加した。添加が完了した後、反応温度を 85 に上げ、3 時間維持した。3 時間後、MIBK (38.3 g) および水 (0.79 g) を添加し、得られた混合物をさらに 12 時間、85 で加熱し、攪拌した。次いで、混合物を 70 に冷却し、Witco Corporation, (Greenwich, CT) から入手可能な WITCO C-6094 (8.3 g) と脱イオン水 (87.6 g) との、70 に加熱された混合物を添加した。混合物を音波処理し、続いて減圧下にて MIBK を蒸留し、ミルクフィルターを通して重力濾過することによ

40

50

って、目的のエマルジョンポリマーを得た。

【0175】

28オンス/平方ヤード(0.95kg/平方メートル)を有する、黄色のナイロン6,6の工業レベルのループカーペットであるカーペットに、比較例Eの生成物を塗布した。組成物を水で希釈し、カーペットの繊維重量に対してフッ素800ppm(マイクログラム/グラム)の目標で含浸率25%にて、吹付け塗布でカーペットに塗布した。これに続いて、オープン硬化し、表面繊維温度250°F(121°C)を少なくとも1分間達成した。試験法1、2および3に従って、カーペットの撥水性、撥油性、および防汚性を試験した。結果を表5に示す。

【0176】

10

比較例F

この実施例では、実施例3と同様に製造された組成物であって、その粒状成分がポリマーと反応していないが、その形成後にポリマーと単に物理的に混合された、組成物を実施する。Bayer Corporation, (Pittsburgh, PA)から入手可能なN3300A HDIベースのイソシアネート(20.6g)、メチルイソブチルケトン(MIBK, 12.1g)およびMIBK中の0.005Mジブチルスズジラウレート溶液(1.5g)をフラスコに装入した。混合物を60°Cに加熱し、続いて、1,2,2,5,5,6,6-オクタヒドロパーフルオロ-1-オクタノールと1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10-ドデカヒドロパーフルオロ-1-ドデカノールの混合物(33.3g)を一定して一滴ずつ添加した。添加が完了した後、反応温度を85°Cに上げ、3時間維持した。3時間後、MIBK(35.0g)および水(0.8g)を添加し、得られた混合物をさらに12時間、85°Cで加熱し、攪拌した。次いで、混合物を70°Cに冷却し、Witco Corporation, (Greenwich, CT)から入手可能なWITCO C-6094 8.3gと脱イオン水87.6gとの加熱混合物(70°C)を添加した。混合物を音波処理し、続いて減圧下にてMIBKを蒸留し、ミルクフィルターを通して重力濾過することによって、目的のエマルジョンポリマーを得た。上述のように製造されたフッ素化反応性粒子(0.05g)を最終的なエマルジョンに添加し、続いて音波処理した。

20

【0177】

28オンス/平方ヤード(0.95kg/平方メートル)を有する、黄色のナイロン6,6の工業レベルのループカーペットであるカーペットに、比較例Fの生成物を塗布した。組成物を水で希釈し、カーペットの繊維重量に対してフッ素800ppm(マイクログラム/グラム)の目標で含浸率25%にて、吹付け塗布でカーペットに塗布した。これに続いて、オープン硬化し、表面繊維温度250°F(121°C)を少なくとも1分間達成した。試験法1、2および3に従って、カーペットの撥水性、撥油性、および防汚性を試験した。結果を表5に示す。

30

【0178】

【表 5】

表 5

実施例	マイクログラム/g F	撥水性	撥油性	防汚性 $\Delta E$	$\Delta \Delta E$
実施例 3	800	2	4	17.03	
比較例 E	800	2	5	18.23	+1.20
比較例 F	800	1	4	22.36	+5.33
未処理 カーペット試料	0	0	0	24.50	+7.47
実施例 3	400	1	4	16.9	
比較例 E	400	2	2	17.98	+1.08

## 【0179】

表 5 は、実施例 3（反応したフッ素化反応性粒子を有する）、比較例 E（粒子を含まない）および比較例 F（フッ素化反応性粒子とブレンドされた比較例 E）、および未処理カーペット試料についての撥水性、撥油性および防汚性の結果を示す。フッ素配合 800 マイクログラム/グラムにて、実施例 3 は、比較例 E および F と同等な撥水性および撥油性を有した。実施例 3 は、比較例 E および F と比較して向上した防汚性を有した。400 マイクログラム/グラムの配合では、実施例 3 は、同じフッ素配合にて、比較例 E と比較して向上した撥油性および防汚性を示した。

本発明は以下の実施の態様を含むものである。

## 1. (i)

(a) イソシアネート基を有する、少なくとも 1 種類のジイソシアネート、ポリイソシアネート、またはそれらの混合物と、

(b) 式 (I) :  $R_f^1 - L - X$  (I)

式中、 $R_f^1$  は、炭素原子 2 ~ 100 個を有し、任意選択により酸素原子 1 ~ 50 個を間に挟む、一価、部分または完全フッ素化、直鎖状または分岐状、アルキルラジカルであり；炭素原子と酸素原子の比が少なくとも 2 : 1 であり、酸素原子が互いに結合しておらず；L は、結合、または炭素原子 1 ~ 約 20 個を有する、直鎖状または分岐状二価結合性基であり、前記結合性基が任意選択により、-O-、-NR<sup>1</sup>-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、および -N(R<sup>1</sup>)C(O)- (R<sup>1</sup> は H または C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> アルキルである) からなる群から選択されるヘテロラジカル 1 ~ 約 4 個を間に挟み、かつ前記結合性基が任意選択により C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl で置換されており；

X は、OH、N(R<sup>1</sup>)H、および SH である (R<sup>1</sup> は H または C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> アルキルである)

から選択される少なくとも 1 種類のフッ素化化合物との反応；およびその後

(ii)

(c) 水、および

(d) 組成物の総乾燥重量に対してイソシアネート反応性フッ素化粒状成分 0.05 ~ 約 2.0 重量%

(ここで、フッ素化粒状成分は平均粒径約 10 ~ 約 500 nm を有し、

1) Si、Ti、Zn、Mn、Al、および Zr である無機酸化物；

2) アルコキシシラン、クロロシラン、金属アルコキシド、または金属ハロゲン化物の加水分解によって製造されるコロイド粒子；または

3) ヒュームドシリカを含む)、

との反応によって調合される、少なくとも 1 つの尿素結合を有する少なくとも 1 種類のポリウレタンの水溶液または分散系を含む、組成物。

2.  $R_f^1$  が、 $F(CF_2)_n$ 、 $F(CF_2)_n(CH_2)_x[(CF_2CF_2)_p(CH_2CH_2)_q]_m$ 、

$F(CF_2)_nOF(CF_2)_n$ 、

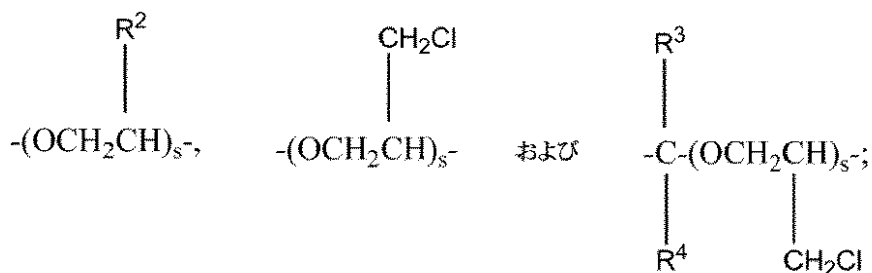
$F(CF_2)_nOCFHCFCF_2$ 、または

$F(CF_2)_n[OCF_2CF(CF_3)]_p[OCF_2CF_2]_q$ 、式中、n は 1 ~ 約 6 であり；x は 1 ~ 約 6 であり；p、q、および m はそれぞれ独立して、1 ~ 約 3 である、前記 1 . に記載の組成物。

3. 式中、L が、結合、 $R^5$ 、 $R^5-A$ 、またはエチレンオキシドであり、

ただし、A が、二価  $C_1 \sim C_6$  アルキルであり、 $R^5$  が、 $-S(CH_2)_u-$ 、

[化 1]



式中、u は、約 2 ~ 約 4 の整数であり；

s は、1 ~ 約 50 の整数であり；

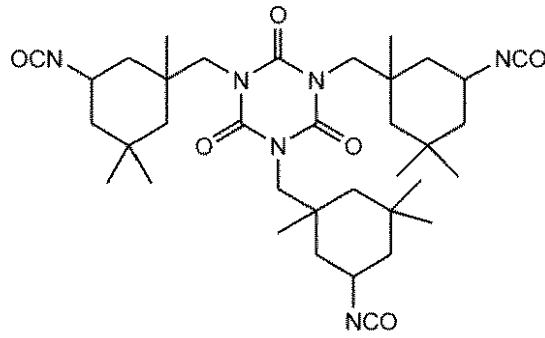
$R^2$ 、 $R^3$ 、および  $R^4$  はそれぞれ独立して、水素または炭素原子 1 ~ 約 6 個を含有するアルキル基である、

からなる群から選択される二価ラジカルである、前記 1 . に記載の組成物。

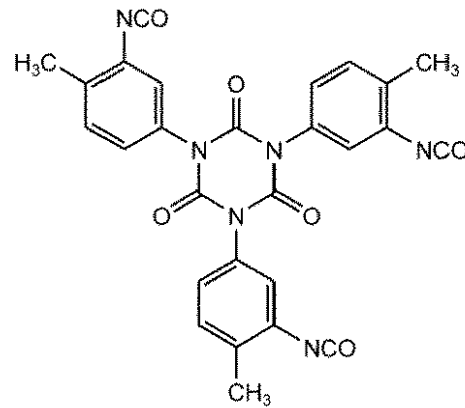
4. 前記ジイソシアネートまたはポリイソシアネートが、ヘキサメチレンジイソシアネートホモポリマー、3-イソシアナトメチル-3,4,4-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、ビス-(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタンおよび式 (II a)、(II b)、(II c) および (II d)：

[化 2]

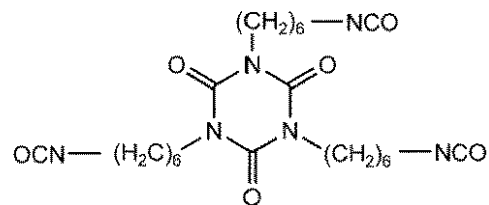
(IIa)



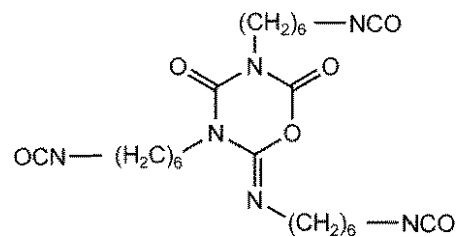
(IIb)



(IIc)

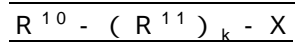


(IIId)



のジイソシアネート三量体からなる群から選択される、前記 1 . に記載の組成物。

5 . 工程 ( i ) がさらに、次式



からなる群から選択される ( e ) 非フッ素化有機化合物との反応を含み、

上記式中、 $R^{10}$  は、 $C_1 \sim C_{18}$  アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$  オメガ - アルケニルラジカルまたは  $C_1 \sim C_{18}$  オメガ - アルケノイルであり；

$R^{11}$  は、

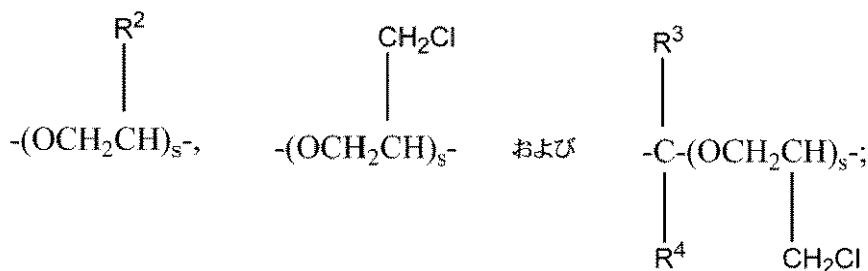
[化 3]

10

20

30

40



10

からなる群から選択され、

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

$k$ は、0または1であり、

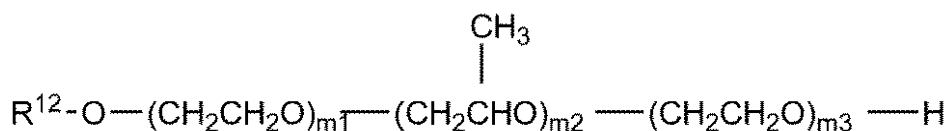
$\text{X}$ は、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{N}(\text{R})\text{H}$ 、および $-\text{SH}$ からなる群から選択されるイソシアネート反応性基であり、 $\text{R}$ は、Hまたは $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキルである、前記1．に記載の組成物。

6．前記5．に記載の組成物であって、

式 $\text{R}^{10} - (\text{R}^{11})_k - \text{X}$ の前記化合物が、式(III)：

[化4]

20



式(III)

(式中、 $\text{R}^{12}$ は、一価 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキルまたはシクロアルキルラジカルであり；

30

$m1$ は、正の整数であり、 $m2$ および $m3$ はそれぞれ独立して、正の整数またはゼロである)の少なくとも1種類のヒドロキシ末端ポリエーテルを含む親水性水溶媒和性材料を含み、前記ポリエーテルが約2000以下の重量平均分子量を有する、前記5．に記載の組成物。

7．1．に記載の組成物であって、

前記無機酸化物が、疎水性基で少なくとも部分的に表面修飾されており、前記疎水性基が、無機酸化物と、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ アルキルトリクロロシラン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ ジアルキルジクロロシラン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ トリアルキルクロロシランなどのアルキルハロシラン；

$\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ アルキルトリメトキシシラン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ ジアルキルジメトキシシラン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ トリアルキルメトキシシラン、および $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ アルキルトリエトキシシランなどのアルキルアルコキシシラン；

40

$\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ パーフルオロアルキルエチルトリクロロシランなどのパーフルオロアルキルクロロシラン、

$\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ パーフルオロアルキルエチルトリメトキシシラン、および

$\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ パーフルオロアルキルエチルトリメトキシシランなどのパーフルオロアルキルアルコキシシラン；

ヘキサメチルジシラザンなどのアルキルジシラザン；

ポリジメチルシロキサンなどのポリジアルキルシロキサン；

3-アミノプロピルトリメトキシシランおよび3-アミノプロピルトリエトキシシランなどのアミノアルキルアルコキシシラン；およびそれらの混合物からなる群から選択される

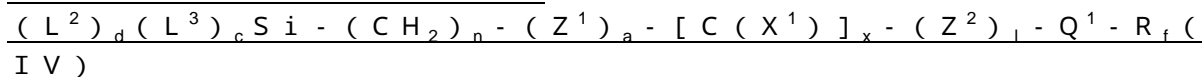
50



疎水性表面処理剤との反応から誘導される、前記 1 . に記載の組成物。

8 . 前記 1 . に記載の組成物であって、

前記無機酸化物が、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Al}$ 、およびそれらの組み合わせからなる群から独立して選択される M 原子の酸化物を含む表面修飾無機酸化物粒子であり；少なくとも 1 種類の粒子が、式 ( I V )



(式中、 $\text{L}^2$ は、M に共有結合する酸素であり；

$\text{L}^3$ はそれぞれ独立して、 $\text{H}$ 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$ アルキル、および  $\text{OH}$  からなる群から選択され； $d$  および  $c$  はそれぞれ、 $d$  が 1 以上であり、 $c$  が 0 以上であり、かつ  $d + c$  が 3 であるような整数であり；

$n$  は独立して、1 ~ 12 の整数であり；

$a$ 、 $x$ 、および  $l$  はそれぞれ、 $-(\text{Z}^1)_a - [\text{C}(\text{X}^1)]_x - (\text{Z}^2)_l -$  で表される式 ( I V ) の部位が、以下の部位：

i )  $a = 1$ 、 $x = 1$ 、かつ  $l = 1$  である、第 1 部位；

ii )  $a = 1$ 、 $x = 0$ 、かつ  $l = 0$  である、第 2 部位；

iii )  $a = 1$ 、 $x = 0$ 、かつ  $l = 1$  である、第 3 部位；

のうちの少なくとも 1 つであるような整数であり；

$\text{R}_f$  は、酸素またはメチレンを任意選択により間に挟む  $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$  パーフフルオロアルキルであり；

$\text{Q}^1$  は、少なくとも 1 つの二価有機基を任意選択により間に挟む  $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$  ヒドロカルビレンからなる群から選択され；

$\text{X}^1$  は、 $\text{O}$  または  $\text{S}$  であり；

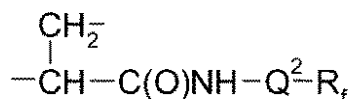
前記第 1 部位において、

a )  $\text{Z}^1$  が  $-\text{NH}-$  であり、かつ  $\text{Z}^2$  が、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-\text{S}(\text{O})_2-$ 、 $-\text{N}[\text{C}(\text{O})\text{H}]-$ 、 $-\text{[HC(COOH)(R}^{14})]\text{CH}-\text{S}-$ 、および  $-(\text{R}^{14})\text{CH[HC(COOH)]}-\text{S}-$  からなる群から選択され；

ただし、 $\text{R}^{14}$  がそれぞれ独立して、水素、フェニル、または  $-\text{C}_6\text{H}_5$  を任意選択により末端とする一価  $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$  アルキルであり、または

b )  $\text{Z}^2$  が  $-\text{NH}-$  であり、かつ  $\text{Z}^1$  が、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{N}[-\text{Q}^2-(\text{R}_f)]-$ 、または

[化 5]



からなる群から選択され；ただし、 $\text{Q}^2$  は独立して、少なくとも 1 つの二価有機基を任意選択により間に挟む  $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$  ヒドロカルビレンからなる群から選択され；

c )  $\text{Z}^1$  または  $\text{Z}^2$  が  $\text{O}$  である場合には、 $\text{Q}^1$  が、 $-\text{S}-$ 、d )  $-\text{S}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2-$ 、 $-\text{NH}-\text{S}(\text{O})_2-$ 、 $-\text{N}(\text{CH})_3\text{S}(\text{O})_2-$ 、および；

[化 6]



10

20

30

40

50

からなる群から選択される少なくとも1つの二価部位を間に挟むことを条件する；  
 ように、 $Z^1$ および $Z^2$ が選択され；かつ

前記第2部位において、

a)  $Z^1$ が、 $-N(-Q^3-R_f)-$ であり；

b)  $Q^1$ および $Q^3$ が、 $-C(O)-O-$ または $-O-C(O)-$ の少なくとも1つを間に挟み、任意選択により少なくとも1つの二価有機基をさらに間に挟む、 $C_2-C_{12}$ ヒドロカルビレンからなる群から独立して選択され；

前記第3部位において、

a)  $Z^1$ および $Z^2$ が、相互排他的であり、かつ $-N(Q^4)-$ および $-S(O)_2-$ からなる群から選択され；

b)  $Q^4$ が、 $C_2 \sim C_{12}$ アルキル、 $-C_6H_5-$ 、および $-(CH_2)_g-NH-S(O)_2-(CH_2)_g-R_f$  ( $g$ は1または2であり、 $R_f$ は上記で定義されるとおりである) からなる群から選択される一価部位である)

によって表される少なくとも1つの基に共有結合する表面を有する、前記1.に記載の組成物。

9. (c) 水と(d) イソシアネート反応性粒状成分0.05～約2.0重量%を反応させる工程(ii)がさらに、(f) ジアミンまたはポリアミンである結合剤を含む、前記1.に記載の組成物。

10. 前記1.に記載の組成物であって、さらに

1) アイロンがけ不要、アイロンがけが容易、収縮の制御、皺なし、パーマネントプレス、水分制御、柔軟性、強さ、滑り防止、静電防止、絡まり防止、毛玉ができにくい、しみ撥性、しみ落ち性、汚れ撥性、汚れ落ち性、撥水性、撥油性、耐汚れ性、臭気制御、抗菌、紫外線防御からなる群から選択される少なくとも1つの表面効果を付与する1種または複数種の薬剤、および

2) 界面活性剤、pH調整剤、架橋剤、湿潤剤、ブロックイソシアネート、ワックス増量剤、または炭化水素増量剤を含む、前記1.に記載の組成物。

11. 基材に撥水性、撥油性および防汚性を付与する方法であって、前記基材を前記1.に記載の組成物と接触させることを含む、方法。

12. 綿、セルロース、羊毛、絹、レーヨン、ナイロン、アラミド、アセテート、アクリル、ジュート、サイザル、海草、コイア、ポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアクリロニトリル、ポリプロピレン、ポリアラミド、またはそのブレンドで製造された、繊維、ヤーン、織物、織物ブレンド、織物、спанレース不織布、カーペット、紙、または革である、前記11.に記載の方法に従って処理される基材。

10

20

30

## フロントページの続き

(72)発明者 マイケル ヘンリー オーベル

アメリカ合衆国 19711 デラウェア州 ニューアーク ディー ラン 14

審査官 松本 淳

- (56)参考文献 特表2005-505701(JP,A)  
特表2011-506639(JP,A)  
特表2011-506240(JP,A)  
特表2007-526366(JP,A)  
特開平04-211489(JP,A)  
特表2010-509481(JP,A)  
特表平11-509585(JP,A)  
特開平11-333987(JP,A)  
特開平08-157643(JP,A)  
特開2006-117445(JP,A)  
特開平05-140509(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G	18/00 - 18/87
C08G	71/00 - 71/04
C08L	1/00 - 101/14
C09D	1/00 - 10/00
C09D	101/00 - 201/00
C01B	33/00 - 33/193
C01G	1/00 - 23/08
D06M	10/00 - 11/84
D06M	13/00 - 15/72
D06M	16/00
D06M	19/00 - 23/18