

(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2011-500949

(P2011-500949A)

(43) 公表日 平成23年1月6日(2011.1.6)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
CO8F 212/14	(2006.01)	CO8F 212/14	4 J 1 0 0
CO8F 220/06	(2006.01)	CO8F 220/06	4 L 0 3 3
DO6M 15/277	(2006.01)	DO6M 15/277	
DO6M 15/576	(2006.01)	DO6M 15/576	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 15 頁)

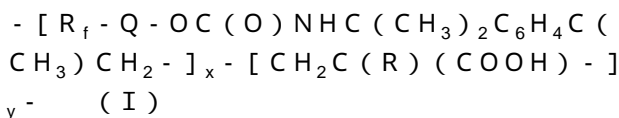
(21) 出願番号	特願2010-531239 (P2010-531239)	(71) 出願人	390023674
(86) (22) 出願日	平成20年10月23日 (2008.10.23)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(85) 翻訳文提出日	平成22年6月28日 (2010.6.28)		アンド・カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/080947		E. I. DU PONT DE NEMO
(87) 国際公開番号	W02009/055561		URS AND COMPANY
(87) 国際公開日	平成21年4月30日 (2009.4.30)		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(31) 優先権主張番号	11/977, 188		ントン、マーケット・ストリート 100
(32) 優先日	平成19年10月24日 (2007.10.24)		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】 親水性フッ素化防汚性共重合体

(57) 【要約】

付与する撥水性を最小限にしつつ基材に防汚性を付与するための、式 I



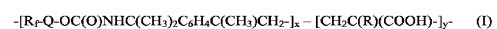
(式中、

R_f は、任意に少なくとも1個の酸素原子で中断されている炭素数約2～約8の直鎖又は分岐鎖パーフルオロアルキル基、又はその混合であり、

Qは、炭素数1～約15のアルキレン、炭素数約2～約15のヒドロキシルアルキレン、 $-O(C_nH_{2n})-$ 、 $-(CH_2CF_2)_m(CH_2)_n-$ 、 $-OCHF_2CF_2(CH_2)_n-$ 、 $-CONR^1(C_nH_{2n})-$ 、 $-(C_nH_{2n})OCONR^1(C_nH_{2n})-$ 、 $(-CONR^1CH_2)_2CH-$ 、 $-SO_2N(R^1)(C_nH_{2n})-$ 、又は $-(C_nH_{2n})SO_2N(R^1)(C_nH_{2n})-$ であり、

各 R^1 は、独立してH又は炭素数1～約4のアルキルであり、

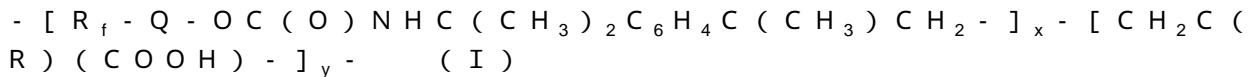
各 n は、独立して1～約15であり、



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I



(式中、

R_f は、任意に少なくとも 1 個の酸素原子で中断されている炭素数約 2 ～ 約 8 の直鎖又は分岐鎖パーフルオロアルキル基、又はその混合であり、

Q は、炭素数 1 ～ 約 15 のアルキレン、炭素数約 2 ～ 約 15 のヒドロキシアルキレン、
 $- O (C_n H_{2n}) -$ 、 $- (C H_2 C F_2)_m (C H_2)_n -$ 、 $- O C H F C F_2 (C H_2)_n -$ 、
 $- C O N R^1 (C_n H_{2n}) -$ 、 $- (C_n H_{2n}) O C O N R^1 (C_n H_{2n}) -$ 、 $(- C O N R^1 C H_2)_2 C H -$ 、
 $- S O_2 N (R^1) (C_n H_{2n}) -$ 、又は $- (C_n H_{2n}) S O_2 N (R^1) (C_n H_{2n}) -$ であり、

各 R^1 は、独立して H 又は炭素数 1 ～ 約 4 のアルキルであり、

各 n は、独立して 1 ～ 約 15 であり、

各 m は、独立して 1 ～ 約 4 であり、

R は、H 又は $C H_3$ であり、

x は、正の整数であり、

y は、正の整数である)

の共重合体。

【請求項 2】

R_f が、 $C_3 F_7$ 、 $C_4 F_9$ 、 $C_6 F_{13}$ 、 $C_8 F_{17}$ 、又は $C_3 F_7 O C F_2 C F_2$ である、請求項 1 に記載の共重合体。

【請求項 3】

R が $C H_3$ である、請求項 1 に記載の共重合体。

【請求項 4】

Q が、 $- C H_2 C H_2 -$ 、 $C H_2 C H (O H) C H_2 -$ 、 $- O (C_n H_{2n}) -$ 、 $- (C H_2 C F_2)_m C H_2 C H_2 -$ 、 $- O C H F C F_2 C H_2 C H_2 -$ 、 $- C O N H C H_2 C H_2 -$ 、 $- C H_2 C H_2 O - C O N H C H_2 C H_2 -$ 、 $(- C O N H C H_2)_2 C H -$ 、 $- S O_2 N (C H_3) C H_2 C H_2 -$ 、
 又は $- S O_2 N (C_2 H_5) C H_2 C H_2 -$ である、請求項 2 に記載の共重合体。

【請求項 5】

x 対 y の比が、約 0.3 ～ 約 1.5 である、請求項 1 に記載の共重合体。

【請求項 6】

基材に請求項 1 に記載の共重合体を接触させることを含む、付与する撥水性を最小限にしつつ繊維基材に防汚性を付与する方法。

【請求項 7】

R_f が、 $C_3 F_7$ 、 $C_4 F_9$ 、 $C_6 F_{13}$ 、 $C_8 F_{17}$ 、又は $C_3 F_7 O C F_2 C F_2$ である、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

Q が、 $- C H_2 C H_2 -$ 、 $C H_2 C H (O H) C H_2 -$ 、 $- O (C_n H_{2n}) -$ 、 $- (C H_2 C F_2)_m C H_2 C H_2 -$ 、 $- O C H F C F_2 C H_2 C H_2 -$ 、 $- C O N H C H_2 C H_2 -$ 、 $- C H_2 C H_2 O - C O N H C H_2 C H_2 -$ 、 $(- C O N H C H_2)_2 C H -$ 、 $- S O_2 N (C H_3) C H_2 C H_2 -$ 、
 又は $- S O_2 N (C_2 H_5) C H_2 C H_2 -$ である、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 9】

前記共重合体が、A) ノーアイロン、アイロン掛けし易さ、収縮抑制、しわ防止、パーマメントプレス、水分調節、柔軟性、強度、スリップ防止、帯電防止、スナッグ防止、ピリング防止、染みをはじく性質、染み除去性、汚れをはじく性質、汚れ除去性、撥水性、撥油性、臭気抑制、抗微生物、耐光性、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される表面効果を付与する少なくとも 1 つの薬剤、又は B) 界面活性剤、酸化防止剤、耐光

10

20

30

40

50

剤 (light fastness agent)、耐変色剤 (color fastness agent)、水、pH調整剤、架橋剤、湿潤剤、エクステンダー、発泡剤、加工助剤、潤滑剤、ブロックイソシアネート、非フッ素化エクステンダー、又はこれらの組み合わせの少なくとも1つ、の存在下で塗布される、請求項6に記載の方法。

【請求項10】

請求項1に記載の共重合体を接触させた繊維基材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、基材に付与する撥水性を最小限にしつつ防汚性を付与するための共重合体、および、このような共重合体で繊維基材を処理する方法に関する。共重合体は、メタクリル酸とある一定のフッ素化アルキル化ベンジルイソシアネートとの重合によって調製される。

10

【背景技術】

【0002】

様々なフッ素化重合体組成物で繊維基材に撥水性、防汚性および他の効果などの表面効果を付与することができる。典型的には、基材を清浄に保つことを助けるために、様々な水、汚れ、および染みをはじく性質が望ましい。しかし、ある一定の用途では、撥水性がなく良好な防汚性を有することが望ましい。例えば、入口若しくはバスルームで又はその近傍で使用されるカーペットでは、カーペットは依然として汚れをはじく性質が優れているが、水分を吸収することが望ましい。防汚性を付与するフッ素化重合体又は共重合体は、典型的には撥水性も付与する。

20

【0003】

特開平08-176090号公報は、式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{NHCOCH}_2\text{CH}_2 - (\text{CF}_2)_6 - \text{F}$ のフッ素化化合物を開示している。このモノマーは、硬化時に、バックシートへの密着性を改善するためにビデオプロジェクターに使用されるレンズ又は透過型スクリーンに有用な樹脂組成物を調製するのに使用される。このモノマー化合物を使用して防汚性を付与するための繊維基材用の処理剤を調製することは、開示又は提案されていない。

【0004】

30

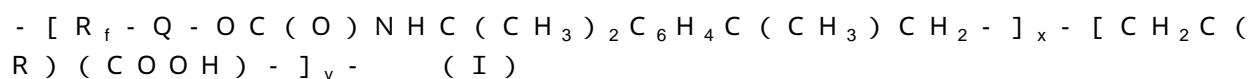
基材による吸水性の維持を可能にしつつ優れた防汚性を付与する繊維基材用の処理剤を提供することが望ましい。従って、撥水性を付与せず又は付与する撥水性を最小限にしつつ防汚性を付与することが望ましい。本発明は、このような処理剤を提供する。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、式 I



(式中、

40

R_f は、任意に少なくとも1個の酸素原子で中断されている炭素数約2～約8の直鎖又は分岐鎖パーフルオロアルキル基、又はその混合であり、

Q は、炭素数1～約15のアルキレン、炭素数約2～約15のヒドロキシアルキレン、
 $-\text{O}(\text{C}_n\text{H}_{2n})-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CF}_2)_m(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CF}_2(\text{CH}_2)_n-$ 、
 $-\text{CONR}^1(\text{C}_n\text{H}_{2n})-$ 、 $-(\text{C}_n\text{H}_{2n})\text{OCONR}^1(\text{C}_n\text{H}_{2n})-$ 、 $(-\text{CONR}^1\text{CH}_2)_2\text{CH}-$ 、
 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^1)(\text{C}_n\text{H}_{2n})-$ 、又は $-(\text{C}_n\text{H}_{2n})\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^1)(\text{C}_n\text{H}_{2n})-$ であり、

各 R^1 は、独立してH又は炭素数1～約4のアルキルであり、

各 n は、独立して1～約15であり、

各 m は、独立して1～約4であり、

50

R は、H 又は CH_3 であり、
 x は、正の整数であり、
 y は、正の整数である)
 の共重合体を含む。

【 0 0 0 6 】

本発明は、更に、繊維基材に前述の式 I の共重合体を接触させることを含む、付与する撥水性を最小限にしつつ繊維基材に防汚性を付与する方法を含む。

【 0 0 0 7 】

本発明は、更に、前述の式 I の共重合体を接触させた基材を含む。

【 発明を実施するための形態 】

10

【 0 0 0 8 】

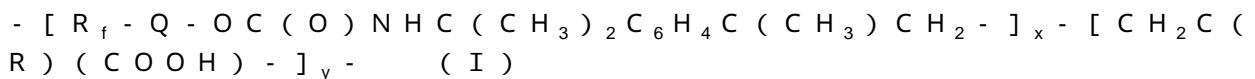
本明細書では、商標は全て大文字で示す。

【 0 0 0 9 】

本明細書で使用される「最小限の撥水性」の用語は、本明細書に記載の試験方法 1、撥水性試験による評価番号が 2 以下の撥水性を意味する。

【 0 0 1 0 】

本発明は、式 I



(式中、

20

R_f は、任意に少なくとも 1 個の酸素原子で中断されている炭素数約 2 ~ 約 8 の直鎖又は分岐鎖パーフルオロアルキル基、又はその混合であり、

Q は、炭素数 1 ~ 約 15 のアルキレン、炭素数約 2 ~ 約 15 のヒドロキシアルキレン、
 $- O (C_n H_{2n}) -$ 、 $- (C H_2 C F_2)_m (C H_2)_n -$ 、 $- O C H F C F_2 (C H_2)_n -$ 、
 $- C O N R^1 (C_n H_{2n}) -$ 、 $- (C_n H_{2n}) O C O N R^1 (C_n H_{2n}) -$ 、 $(- C O N R^1 C H_2)_2 C H -$ 、
 $- S O_2 N (R^1) (C_n H_{2n}) -$ 、又は $- (C_n H_{2n}) S O_2 N (R^1) (C_n H_{2n}) -$ であり、

各 R^1 は、独立して H 又は炭素数 1 ~ 約 4 のアルキルであり、

各 n は、独立して 1 ~ 約 15 であり、

各 m は、独立して 1 ~ 約 4 であり、

30

R は、H 又は CH_3 であり、

x は、正の整数であり、

y は、正の整数である)

の繰り返し単位を任意の順番で有する共重合体を含む。

【 0 0 1 1 】

式 I では、 R_f は、任意に少なくとも 1 個の酸素原子で中断された炭素数約 2 ~ 約 8 の直鎖又は分岐鎖パーフルオロアルキル基、又はその混合、より好ましくは、任意に少なくとも 1 個の酸素原子で中断された炭素数約 2 ~ 約 6 の、より好ましくは、炭素数約 4 ~ 約 6 の直鎖又は分岐鎖パーフルオロアルキル基、又はその混合である。最も好ましくは、パーフルオロアルキル基は、炭素数 6 である。典型的には R_f は、1 ~ 5 個の酸素原子、好ましくは 1 ~ 3 個の酸素原子で中断されている。R は、好ましくはメチルである。

40

【 0 0 1 2 】

式 I では、x は、好ましくは 1 ~ 約 10、000、より好ましくは約 1 ~ 約 5000、より好ましくは約 5 ~ 約 2000、又はこれらの混合であり；y は、好ましくは 0 ~ 約 10、000、より好ましくは約 1 ~ 約 5000、より好ましくは約 5 ~ 約 2000、又はこれらの混合である。x 対 y の比は、約 0.3 ~ 約 1.5、好ましくは約 0.4 ~ 約 1.3、より好ましくは約 0.5 ~ 約 1.0 である。

【 0 0 1 3 】

好ましい Q の例としては、 $- C H_2 C H_2 -$ 、 $- C H_2 C H (O H) C H_2 -$ 、 $- O (C_n H_{2n}) -$ 、 $- (C H_2 C F_2)_m C H_2 C H_2 -$ 、 $- O C H F C F_2 C H_2 C H_2 -$ 、 $- C O N H C$

50

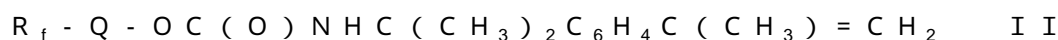
H_2CH_2- 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CONHCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $(-\text{CONHCH}_2)_2\text{CH}-$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、又は $-\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ が挙げられる。

【0014】

好ましい R^1 は、 H 又は CH_3 である。好ましい n は、 $1 \sim$ 約 10 、より好ましくは $2 \sim$ 約 8 である。好ましい m は、 $1 \sim$ 約 3 、より好ましいのは $1 \sim 2$ である。

【0015】

式 I の繰り返し単位を有する共重合体は、メタクリル酸又はアクリル酸を式 I I :

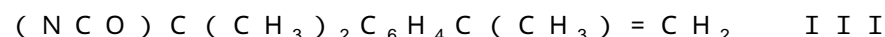


(式中、 R_f および n は、式 I におけるように定義される)

の化合物と重合させることによって調製される。式 I のフッ素化共重合体は、フリーラジカル開始重合によって、有機溶媒中で調製されるか、又は水中で乳化される。本発明のフッ素化共重合体は、攪拌装置並びに外部加熱および冷却装置を備えた好適な反応容器内で不活性雰囲気下で有機溶媒又は水中で式 I I の化合物とメタクリル酸又はアクリル酸を攪拌することによって製造される。フリーラジカル開始剤および連鎖移動剤を添加し、混合物に不活性ガスを約 30 分間通気(sparge)させる。温度を約 20 から約 80 に上昇させ、数時間維持する。重合開始剤の例としては、 $2, 2'$ -アゾビス(2 -アミノプロパン)二塩酸塩、又は $2, 2'$ -アゾビス(イソブチルアミジン)二塩酸塩が挙げられる。このタイプの開始剤は、E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, Delaware) によって「VAZO」の名称で市販されている。好適な重合調整剤又は連鎖移動剤の例としては、ドデシルメルカプタンがある。本発明の式 I の共重合体の調製に有用な好適な有機溶媒としては、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルイソブチルケトン、イソプロパノール、酢酸エチル、およびこれらの混合物が挙げられる。イソプロパノールが好ましい。反応は、窒素などの不活性ガス下で酸素を排除して行われる。反応後、ガスクロマトグラフィー又は他の手段で完了を監視することができる。重合体は、任意に沈殿によって単離され、任意に従来の手段、例えば、再結晶で精製される。溶媒は蒸発によって除去されるか、又は、溶液はそのまま保存(retain)され、希釈して基材に塗布される。反応生成物は、式 I のフッ素化共重合体である。

【0016】

式 I I の化合物は、式 I I I :



の化合物を、式 I V



(式中、 R_f および Q は、上記式 I で定義した通りである)

の化合物と反応させることによって調製される。アルコールおよびイソシアネートは、ヘキサンなどの有機溶媒と、攪拌装置並びに外部加熱および冷却装置を備えた好適な反応容器内で不活性雰囲気下で混合される。約 -5 に冷却した後、温度を約 0 未満に維持しながらジラウリン酸ジブチルスズなどの触媒を数分間にわたって添加する。冷却装置を取り外し、反応混合物を数時間攪拌する。反応は、窒素などの不活性ガス下で酸素を排除して行われる。反応後、ガスクロマトグラフィー又は他の手段で完了を監視することができる。式 I I の化合物は、任意に溶媒除去、沈殿又は他の従来手段によって単離され、任意に、例えば、再結晶又はクロマトグラフィーで精製される。溶媒は、典型的には、蒸発によって除去される。

【0017】

式 I I I の化合物は、Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI) 又は Cytec Industries (West Patterson, NJ) から市販されている。式 I V の化合物は、E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE); 3M (St. Paul, MN); ダイキン工業株式会社(日本、大阪); 旭硝子株式会社(日本、東京); Omnova Solutions Inc. (Fairlawn OH); および Claria

10

20

30

40

50

nt GmbH (Frankfurt, Germany) を含む幾つかの供給元から市販されている。

【0018】

繊維基材に塗布するために、式 I の共重合体は基材に直接塗布されるか、水で希釈されるか、又は溶媒に分散若しくは溶解される。好適な溶媒としては、単純なアルコール又はケトンが挙げられる。あるいは、溶媒を除去し、既知の乳化又は均質化法を使用することにより、式 I の水分散体を調製する。溶媒を含まないエマルションが、本発明で使用するのに好ましい。

【0019】

本発明は、更に、繊維基材に前述の式 I の共重合体を接触させることを含む、繊維基材に付与する撥水性を最小限にしつつ（撥水性をほとんど又は全く付与せずに）防汚性を付与する方法を含む。好適な基材としては、繊維、ヤーン、布帛、混紡布、テキスタイル、不織布、皮革、紙、およびカーペットが挙げられる。好ましいのは、カーペットである。

10

【0020】

本発明の式 I の溶液又は分散体は、任意の好適な方法で基材に塗布される。このような方法としては、吸尽、泡、フレックスニップ (flex-nip)、ニップ、パッド、キスロール、ベック (beck)、かせ、ウインス、液体注入、オーバーフローフラッド (overflow flood)、ロール、刷毛、ローラー、スプレー、ディッピング、および浸漬等による塗布が挙げられるが、これらに限定されない。それはまたベック染色 (beck dyeing) 法、連続的染色法、又は紡糸ライン塗布 (thread line application) を使用することによって塗付されてもよい。

20

【0021】

フッ素化 (メタ) アクリレート共重合体溶液又は分散体は、基材に、それ自体で、又は他の任意のテキスタイル仕上剤若しくは表面処理剤と組み合わせて塗布される。このような任意の追加の成分としては、追加の表面効果を達成する処理剤若しくは仕上剤、又はこのような処理剤若しくは仕上剤と一緒に通常使用される添加剤が挙げられる。このような追加の成分は、ノーアイロン、アイロン掛けし易さ、収縮抑制、しわ防止、パーマネントプレス、水分調節、柔軟性、強度、スリップ防止、帯電防止、スナッグ防止 (anti-snag)、ピリング防止、染みをはじく性質、染み除去性 (stain release)、汚れをはじく性質、汚れ除去性、撥水性、撥油性、臭気抑制、抗微生物、耐光性 (sun protection)、洗浄性 (cleanability)、および類似の効果などの表面効果を付与する化合物又は組成物を含む。このような処理剤又は仕上剤の 1 つ以上が、式 1 の共重合体の前、後、又は式 1 の共重合体と同時に基材に塗布される。例えば、繊維基材では、合成布帛又は木綿布帛を処理するとき、E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE) から入手可能な ALKANOL 6112 などの湿潤剤の使用が望ましい可能性がある。木綿又は綿混の布帛を処理するとき、Omnova Solutions (Chester, SC) から入手可能な PERMAFRESH EFC などの防皺性樹脂を使用することができる。

30

【0022】

また、任意に、界面活性剤、pH 調整剤、架橋剤、湿潤剤、ワックスエクステンダ、および当業者に既知の他の添加剤などの、一般にこのような処理剤又は仕上剤と一緒に使用される他の添加剤が存在する。好適な界面活性剤としては、アニオン性、カチオン性、非イオン性、N - オキサイド、および両性界面活性剤が挙げられる。好ましいのは、DUPONOL WAQE 若しくは SUPRALATE WAQE として Witco Corporation (Greenwich, CT) から、又は、SUPRALATE WAQE として Witco (Houston, TX) から入手可能なラウリル硫酸ナトリウムなどのアニオン性界面活性剤である。このような添加剤の例としては、加工助剤、発泡剤、潤滑剤、および耐汚染剤 (anti-stains) 等が挙げられる。組成物は、製造設備で、小売業者の場所で、又は敷設および使用の前に、又は消費者の場所で塗布され

40

50

る。

【0023】

任意に、耐久性を更に促進するブロックイソシアネートを式Iの共重合体と一緒に添加する(即ち、ブレンドされた組成物として)。本発明に使用するのに好適なブロックイソシアネートの例は、Ciba Specialty Chemicals (High Point NJ) から入手可能な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好適である。ブロックイソシアネートの添加の必要性は、共重合体の特定の用途に依存する。現在考えられている用途のほとんどでは、それは、鎖間の十分な架橋、又は基材に対する結合を達成するために存在する必要はない。ブレンドされたイソシアネートとして添加されるとき、約20重量%以下の量を添加する。

10

【0024】

任意に、フッ素効率を更に増加させる可能性がある非フッ素化エクステンダー組成物も塗布組成物中に含まれる。このような任意の追加のエクステンダー重合体組成物の例としては、アクリレート、メタクリレート、又はこれらの混合物の炭化水素共重合体が挙げられる。このような共重合体は、また、塩化ビニリデン、塩化ビニル、又は酢酸ビニル、又はこれらの混合物も含み得る。

【0025】

所与の基材の最適な処理は、(1)フッ素化共重合体の特性、(2)基材の表面の特性、(3)表面に塗布されるフッ素化共重合体の量、(4)表面へのフッ素化共重合体の塗布方法、および他の多くの要因に依存する。幾つかのフッ素化共重合体撥水撥油剤(repellents)は多くの異なる基材上で良好に機能し、油、水、および他の様々な液体をはじく性質がある。他のフッ素化共重合体撥水撥油剤は、幾つかの基材上でより優れた撥水撥油性を示すか、又はより高い添加レベルを必要とする。

20

【0026】

典型的には、繊維基材を塗布装置に通して、本発明の組成物を含有する浴などの単一の塗布媒体から基材上に式Iの共重合体を吸尽又は堆積させる。本発明は、浴又は他の処理媒体中に、式Iの共重合体と任意に他の添加剤との混合物を使用することを含む。組成物は、吸尽などのプロセス、例えば、ベック若しくはウインス法で、又は当該技術分野で既知の他の従来の塗布方法を使用して、繊維基材に塗布される。これらには、フレックスニップ、パッド、スプレー、又は泡塗布などの連続的方法が挙げられるが、これらに限定されない。連続的塗布方法は、本発明の組成物の塗布後に蒸気処理することを含むことができる。任意に、前述のように、pHを調節する化学物質(例えば、硫酸尿素(urea sulfate)又は他の酸)、金属イオン封鎖剤(エチレンジアミン四酢酸など)、他の界面活性剤、およびレベリング剤等の他の従来の添加剤を組成物又は処理媒体に添加してもよい。

30

【0027】

接触媒体に従来の浴条件を使用することができる。例えば、吸尽塗布では、約5分~約30分、好ましくは約20分の塗布時間が使用される。浴対繊維の重量比は、約40:1~約2:1である。浴pHは、約1~約9、好ましくは約1.5~約5.0、より好ましくは約1.8~約3.0である。浴の温度は、約60°F~約200°F(約16~約93℃)、より好ましくは約80°F~約200°F(約27~約93℃)、より好ましくは約190°F(約88℃)である。より低いpHおよびより高い温度では吸尽効率が向上するが、より極端な条件は装置に悪影響を及ぼす可能性がある。これらの条件は、運転および維持費用とのバランスが取られる。本発明の組成物を基材に塗布した後、従来どおり繊維基材をすすぎ、乾燥させる。

40

【0028】

吸尽塗布の他に、スプレー又は泡塗布法および装置で、繊維基材の製造中、又は繊維基材の敷設後に式Iの共重合体を繊維基材上に直接堆積させることができる。任意に、前述した他の従来の添加剤を組成物又は処理媒体に添加することができる。従来のスプレー又

50

は泡塗布では、浴対繊維の重量比は、約 1 : 30 ~ 約 1 : 4 である。

【0029】

基材に接触する本発明の組成物の量は、繊維の重量に対して固形分約 0.01% ~ 約 3%、好ましくは繊維の重量に対して固形分約 0.1% ~ 約 3%、より好ましくは繊維の重量に対して固形分約 0.5% ~ 約 3%、より好ましくは繊維の重量に対して固形分約 0.5% ~ 約 2% である。

【0030】

本発明は、更に、上記で開示した本発明の組成物で処理された基材を含む。ほとんどの繊維基材も、本発明の組成物および方法による処理に適している。このような基材としては、繊維、ヤーン、布帛、混紡布、テキスタイル、カーペット、ラグ、不織布、皮革および紙が挙げられる。「繊維」の用語は、様々な組成と形状を有する紡糸の前後の繊維およびヤーンを含み、また、着色された繊維および着色されたヤーンを含む。「布帛」とは、木綿、レーヨン、シルク、ウール、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリオレフィン、ナイロン、および、アラミド（「NOMEX」および「KEVLAR」など）などの繊維からなる天然又は合成の布帛、又はこれらの混紡を意味する。「混紡布」とは、2 種類以上の異なる繊維からなる布帛を意味する。典型的には、これらの混紡布は少なくとも 1 種類の天然繊維と少なくとも 1 種類の合成繊維の組み合わせであるが、2 種類以上の天然繊維の混紡および / 又は 2 種類以上の合成繊維の混紡であってもよい。好ましい基材はカーペットである。カーペットは、例えば、木綿、ウール、シルク、ナイロン、アクリル系樹脂、芳香族ポリアミド、ポリエステル、ジュート、サイザル麻、および他のセルロース系材料で製造されていてもよい。本発明の処理された基材は、優れた防汚性を有するが、水分を吸収する能力を維持し、従って撥水性は最小限である。

10

20

【0031】

本発明の共重合体および方法は、高レベルの撥水性を付与することなく防汚性を付与するように、繊維基材を処理するのに有用である。従って、本発明の処置された基材は、高レベルの防汚性を有しながら吸収性を維持する。このような特性は、防汚性と吸水性を兼ね備えることが望ましい衣類、又は、入口およびバスルーム若しくはその近傍で使用される敷物材料等の、吸水性が望ましい用途にとりわけ有用である。このような表面特性は、表面の清浄さを維持するのに役立つと同時に使用中の水分吸収を可能にする。

【0032】

30

試験方法

本明細書の実施例では、以下の試験方法を使用した。

【0033】

試験方法 1 - 撥水性試験

処理された基材の撥水性を AATCC 標準試験方法第 193 - 2004 および TEF L O N G l o b a l S p e c i f i c a t i o n s a n d Q u a l i t y C o n t r o l T e s t s i n f o r m a t i o n p a c k e t に概要が記載されている D u P o n t T e c h n i c a l L a b o r a t o r y M e t h o d に従って測定した。試験は、水性液体による濡れに対する処理された基材の耐性を決定する。様々な表面張力の水 - アルコール混合物の液滴を基材につけて、表面の濡れの程度を視覚的に決定する。

40

【0034】

撥水性試験液の組成を表 1 に示す。

【0035】

【表 1】

表 1

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

10

20

【0036】

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

30

【0037】

試験方法 2 - 促進汚れ試験 (Accelerated Soiling Test)

ドラムミル（ローラー上の）を使用し、カーペットサンプルに合成汚れを回転付着させた。合成汚れは、AATCC Test Method 123 - 2000, Section 8 に記載のように調製した。汚れでコーティングされたビーズは次のように調製した。合成汚れ 3 g と清浄なナイロン樹脂ビーズ [SURLYN アイオノマー樹脂ビーズ、直径 1/8 ~ 3/16 インチ (0.32 ~ 0.48 cm)] 1 リットルを清浄な空のキャニスタに入れた。SURLYN は、E. I. du Pont de Nemours and Co. (Wilmington, DE) から入手可能なエチレン/メタクリル酸共重合体である。キャニスタの蓋を閉じ、ダクトテープで密封し、キャニスタをローラー上で 5 分間回転させた。汚れでコーティングされたビーズをキャニスタから取り出した。カーペットサンプルは、次のように調製した。使用したカーペット材料は、市販のレベルループ (LL) 1245 デニール、1/10 ゲージ (0.1 インチ又は 2.5 mm のタフト間隔)、26 oz/yd² (0.88 kg/m²) で、淡黄色に染色されたものであり、Invista Inc. (Wilmington DE) から入手可能であった。これらの試験では、全カーペットサンプルサイズは 8 × 25 インチ (20.3 × 63.5 cm) であった。1 つの試験サンプルと 1 つの対照サンプルを同時に試験した。全てのサンプルのカーペットのパイルを同じ方向になるように置いた。各カーペットサンプルの短辺を機械方向に（タフト列に関して）切断した。強力接着テープをカーペット片の裏側に付け、それらを一緒に保持した。カーペットサンプルを、タフトがドラムの中心を向くよう

40

50

にして清浄な空のドラムミルに入れた。カーペットを剛性のワイヤでドラムミル内の所定の位置に保持した。汚れでコーティングされた樹脂ビーズ 250 cc とボールベアリング（直径 5 / 16 インチ、0.79 cm）250 cc をドラムミルに入れた。ドラムミルの蓋を閉じ、ダクトテープで密封した。ドラムをローラー上で 2 分半、105 rpm で回転させた。ローラーを停止させ、ドラムミルの方向を逆にした。ドラムをローラー上で更に 2 分半、105 rpm で回転させた。カーペットサンプルを取り出し、余分な汚れを除去するため均一に真空吸引した。汚れでコーティングされた樹脂ビーズを廃棄した。

【0038】

元の汚れていないカーペットと比較した、汚れたカーペットの ΔE 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、促進汚れ試験の後のカーペットで行った。各対照サンプルおよび試験サンプルについて、カーペットの色を測定し、サンプルを汚し、汚れたカーペットの色を測定した。 ΔE は、汚れたサンプルと汚れていないサンプルの色の差であり、正の数として表される。Minolta Chroma Meter CR-310 を使用して、各品で色差を測定した。カーペットサンプルの 5 つの異なる領域で色を読み取り、平均 ΔE 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が、本発明の組成物で処理されなかった。対照カーペットは、全くフルオロケミカルで処理されていなかった。

10

【0039】

防汚性および / 又は汚れ除去性を含みカーペットに対する表面効果を、防止された汚れのパーセンテージで測定する。ドラム汚れ後の防止された汚れのパーセンテージを「未処理より清浄である %」として、次の計算で計算した：

20

【0040】

【数 1】

未処理より清浄である % =

$$\frac{[(\text{汚れた未処理のカーペットの } \Delta E) - (\text{汚れた処理済カーペットの } \Delta E)] \times 100\%}{(\text{汚れた未処理のカーペットの } \Delta E)}$$

【0041】

この値を使用することによって、異なるカーペットの色および構造に対して補正がなされ、データセット間の有意な比較が可能である。パーセンテージが高いほど、防汚性が高いことを示す。

30

【実施例】

【0042】

実施例 1

冷却器、窒素入口 - 出口、磁気攪拌子および攪拌機、並びに温度プローブを備えた多口フラスコ内で 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロパーフルオロオクタン - 1 - オール (6.4 グラム、1.8 ミリモル)、3 - イソプロペニル - , - ジメチルベンジルイソシアネート (TMI、3.6 グラム、1.8 ミリモル)、および無水ヘキサン 50 mL を混合した。5 に冷却した後、温度を 0 未満に維持しながら、ジラウリン酸ジブチルスズ (0.09 g) を 15 分間にわたって添加した。冷却浴を取り外し、反応混合物を室温 (約 15) で 1 日攪拌した。20 に冷却すると、無色の固体 7.5 グラム (理論収量の 75 %) が得られ、これは ^1H および ^{13}C NMR により、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8 - トリデカフルオロオクチル - 2 - (3 - (プロブ - 1 - エン - 2 - イル) フェニル) プロパン - イルカルバメートであることが確認された。

40

【0043】

冷却器、窒素入口 - 出口、機械的攪拌機、および温度プローブを備えた多口フラスコ内で 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8 - トリデカフルオロオクチル - 2 - (3 - (プロブ - 1 - エン - 2 - イル) フェニル) プロパン - イルカルバメート (5

50

． 0 グラム、 9 . 6 ミリモル)、メタクリル酸(0 . 7 0 グラム、 8 . 1 ミリモル)、ドデシルメルカプタン 0 . 3 0 グラム、V A Z O 6 7、 0 . 7 5 グラム、および 2 - プロパノール 1 0 0 m L を混合した。 3 0 分間室温で攪拌し、窒素バージ/通気した後、成分は全て溶解した。窒素ブランケット下で温度を 7 0 に上昇させ、 7 0 + / - 5 で 1 6 時間維持した。反応混合物のガスクロマトグラフィー分析から、 5 % 未満のモノマーが残留することが分かった。反応混合物を室温に 2 時間にわたって冷却し、脱イオン水 2 0 0 m L を添加した。水酸化ナトリウム水溶液で pH を約 8 . 5 に調整した。減圧蒸留で 2 - プロパノール溶媒を留去した。更に水を添加して、合計約 2 0 0 m L のアニオン性フッ素化重合体水溶液とした。この実施例 1 の生成物を、中くらいの黄色に染色され、I n v i s t a (K e n n e s a w , G A) から入手可能なスチレン - ブタジエンゴムラテックスで裏打ちされた 1 平方ヤード当たり 2 8 オンス (0 . 9 5 k g / m ²) のレベルループの A N T R O N L E G A C Y 業務用カーペットに塗布した。 8 インチ (2 0 . 3 c m) 四方のカーペットを、乾燥したカーペット繊維の重量の 2 5 % に等しい量の水で、即ち、乾燥カーペット繊維に対する水のウェットピックアップが 2 5 % となる量の水で、スプレー塗布を使用して均一に濡らした。実施例 1 の生成物 4 4 . 4 グラムおよび水 5 5 . 6 グラムの塗布浴を調製し、約 2 5 % のウェットピックアップが達成されるまで、この浴 1 0 . 2 グラムを 8 インチ (2 0 . 3 c m) 四方のカーペットに均一にスプレー塗布した。処理された 8 インチ四方のカーペットを 2 5 0 ° F (1 2 1) の強制通風炉内で 3 0 分間乾燥させた。試験方法 1 および 2 を使用して、処理されたカーペットの撥水性および防汚性を試験した。得られたデータを表 2 に記載する。

10

20

【 0 0 4 4 】

実施例 2

冷却器、窒素入口 - 出口、機械的攪拌機、および温度プローブを備えた多口フラスコ内で、実施例 1 におけるように調製された 3 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 , 6 , 6 , 7 , 7 , 8 , 8 , 8 - トリデカフルオロオクチル - 2 - (3 - (プロブ - 1 - エン - 2 - イル) フェニル) プロパン - イルカルバメート (5 . 0 グラム、 9 . 6 ミリモル)、メタクリル酸 (1 . 6 グラム、 1 9 ミリモル)、ドデシルメルカプタン 0 . 3 0 グラム、V a z o 6 7、 0 . 7 5 グラム、および 2 - プロパノール 1 0 0 m L を混合した。 3 0 分間室温で攪拌し、窒素バージ/通気した後、成分は全て溶解した。窒素ブランケット下で温度を 7 0 に上昇させ、 7 0 + / - 5 で 1 6 時間維持した。反応混合物のガスクロマトグラフィー分析から、 5 % 未満のモノマーが残留することが分かった。反応混合物を室温に 2 時間にわたって冷却し、脱イオン水 2 0 0 m L を添加した。水酸化ナトリウム水溶液で pH を約 8 . 5 に調整した。減圧蒸留で 2 - プロパノール溶媒を留去した。更に水を添加して、合計約 2 0 0 m L のアニオン性フッ素化重合体水溶液とした。実施例 1 に記載のように実施例 2 の共重合体でカーペットを処理したが、実施例 2 の共重合体 2 6 . 7 グラムと水 7 3 . 3 グラムからなる塗布浴 1 0 . 4 グラムを塗布した。試験方法 1 および 2 を使用して、実施例 2 の共重合体で処理されたカーペットの撥水性および防汚性を試験した。得られたデータを表 2 に記載する。

30

【 0 0 4 5 】

実施例 3

冷却器、窒素入口 - 出口、磁気攪拌子および攪拌機、および温度プローブを備えた、多口フラスコ内で 1 , 1 , 2 , 2 - テトラヒドロパーフルオロヘキサン - 1 - オール (1 7 . 0 グラム、 6 4 ミリモル)、 3 - イソプロペニル - , - ジメチルベンジルイソシアネート (T M I、 1 3 . 0 グラム、 6 4 ミリモル)、および無水ヘキサン 5 0 m L を混合した。 - 5 に冷却した後、温度を 0 未満に維持しながら、ジラウリン酸ジブチルスズ (0 . 3 3 g) を 1 5 分間にわたって添加した。冷却浴を取り外し、反応混合物を室温 (約 1 5) で 3 日間攪拌した。ヘキサン中 1 5 重量 % の酢酸エチルを使用し、シリカを用いたフラッシュクロマトグラフィーによって、無色の油状物 2 5 . 2 グラム (理論収量の 8 4 %) が得られ、これは ¹H および ¹³C NMR により、 3 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 , 6 , 6 , 6 - ノナフルオロヘキシル - 2 - (3 - (プロブ - 1 - エン - 2 - イル) フェニ

40

50

ル) プロパン - イルカルバメートであることが確認された。

【 0 0 4 6 】

冷却器、窒素入口 - 出口、機械的攪拌機、および温度プローブを備えた多口フラスコ内で、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6 - ノナフルオロヘキシル - 2 - (3 - (プロブ - 1 - エン - 2 - イル) フェニル) プロパン - イルカルバメート (6 . 7 グラム、16 ミリモル)、メタクリル酸 (1 . 2 グラム、14 ミリモル)、ドデシルメルカプタン 0 . 30 グラム、VAZO 67、0 . 75 グラム、および 2 - プロパノール 100 mL を混合した。30 分間室温で攪拌し、窒素パージ / 通気した後、成分は全て溶解した。窒素ブランケット下で温度を 70 に上昇させ、70 + / - 5 で 16 時間維持した。反応混合物のガスクロマトグラフィー分析から、5 % 未満のモノマーが残留することが分かった。反応混合物を室温に 2 時間にわたって冷却し、脱イオン水 200 mL を添加した。水酸化ナトリウム水溶液で pH を約 8 . 5 に調整した。減圧蒸留で 2 - プロパノール溶媒を留去した。更に水を添加して、合計約 200 mL のアニオン性フッ素化重合体水溶液とした。実施例 1 におけるようにこの実施例 3 の共重合体でカーペットを処理したが、実施例 3 の共重合体 38 . 8 グラムと水 61 . 2 グラムからなる塗布浴 10 . 8 グラムを塗布した。試験方法 1 および 2 を使用して、処理されたカーペットの撥水性および防汚性を試験した。得られたデータを表 2 に記載する。

10

【 0 0 4 7 】

【表 2】

20

表 2

実施例	撥水性	測定値	1 回目のドラム 汚れの後	
	水	F (ppm)	ΔE	未処理より 清浄である%
実施例 1	2	602	35.33	17%
実施例 2	2	325	36.85	14%
未処理	0	14	42.77	0
実施例 3	0	目標-500	15.52	16%
未処理	0		18.50	0%

30

【 0 0 4 8 】

表 2 のデータから、未処理のカーペットと比較して本発明の実施例は防汚性のレベルが高く、撥水性のレベルが最小限であることが分かった。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2008/080947

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08F214/18 C08F220/06 D06M15/256 D06M15/263		
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) C08F D06M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, 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.
X	JP 08 176090 A (NIPPON KAYAKU KK) 9 July 1996 (1996-07-09) cited in the application abstract	1-10
A	WO 90/12917 A (PEACH STATE LABS INC [US]) 1 November 1990 (1990-11-01) the whole document	1-10
A	US 5 624 974 A (ONISHI NORIAKI [JP] ET AL) 29 April 1997 (1997-04-29) columns 13,14	1-10
A	US 5 210 274 A (HUTH HANS-ULLRICH [DE]) 11 May 1993 (1993-05-11) claims	1-10
<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 *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
20 January 2009		30/01/2009
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Baekelmans, Didier

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2008/080947

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 8176090	A	09-07-1996	NONE
WO 9012917	A	01-11-1990	AT 109490 T 15-08-1994 AU 632561 B2 07-01-1993 AU 5414790 A 16-11-1990 CA 2029894 A1 21-10-1990 DE 69011281 D1 08-09-1994 DE 69011281 T2 19-01-1995 DK 0428639 T3 12-09-1994 EP 0428639 A1 29-05-1991 GR 90100293 A 27-09-1991 JP 3506049 T 26-12-1991 KR 930008700 B1 13-09-1993 NO 905486 A 19-12-1990 NZ 233154 A 25-06-1992 US 5061763 A 29-10-1991 US 5310828 A 10-05-1994
US 5624974	A	29-04-1997	CN 1131177 A 18-09-1996 JP 8231647 A 10-09-1996 TW 466261 B 01-12-2001
US 5210274	A	11-05-1993	AT 127781 T 15-09-1995 AU 635392 B2 18-03-1993 AU 7137991 A 29-08-1991 CA 2036806 A1 28-08-1991 DE 4006097 A1 29-08-1991 EP 0444508 A2 04-09-1991 ES 2077089 T3 16-11-1995 GR 3017421 T3 31-12-1995 IE 910649 A1 28-08-1991 JP 5025114 A 02-02-1993

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, 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

(72)発明者 ピーター マイケル マーフィー

アメリカ合衆国 19317 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
16

(72)発明者 ステファン ライナルツ

アメリカ合衆国 19810 デラウェア州 ウィルミントン ウェザートン ドライブ 210
3

Fターム(参考) 4J100 AB07P AJ02Q BA03P BA38P BB18P CA04 DA28 DA36 EA01 JA11
4L033 AB01 AB04 AB09 AC03 AC10 AC15 CA22 CA53

【要約の続き】

各mは、独立して1～約4であり、

Rは、H又はCH₃であり、

xは、正の整数であり、

yは、正の整数である)

の共重合体、およびその使用方法を開示する。