

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-502630
(P2010-502630A)

(43) 公表日 平成22年1月28日(2010.1.28)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C07C 69/653 (2006.01)	C07C 69/653	4H006
C09D 5/02 (2006.01)	C09D 5/02	4H020
C09D 4/02 (2006.01)	C09D 4/02	4J038
C09D 7/12 (2006.01)	C09D 7/12	4J100
C09K 3/18 (2006.01)	C09K 3/18 102	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-526805 (P2009-526805)	(71) 出願人	505005049 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー
(86) (22) 出願日	平成19年8月17日 (2007.8.17)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133 -3427, セントポール, ポストオ フィス ボックス 33427, スリーエ ム センター
(85) 翻訳文提出日	平成21年2月25日 (2009.2.25)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(86) 國際出願番号	PCT/US2007/076162	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敏
(87) 國際公開番号	W02008/027736	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(87) 國際公開日	平成20年3月6日 (2008.3.6)	(74) 代理人	100111903 弁理士 永坂 友康
(31) 優先権主張番号	60/824,187		
(32) 優先日	平成18年8月31日 (2006.8.31)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】結晶化性スペーサー基を有する側鎖フルオロケミカル

(57) 【要約】

側鎖を有するモノマーから誘導されたフルオロケミカルであって、該側鎖が、1個～6個の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基及び該ペルフルオロアルキル基に結合した炭化水素スペーサー基を含み、該スペーサー基が15個～50個の炭素原子を有する、フルオロケミカル。ペルフルオロアルキル基は、室温で非結晶化性であり、スペーサー基は室温にて結晶化性である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

側鎖を含むモノマーから誘導されるフルオロケミカルであって、前記側鎖が、室温にて非結晶化性である、1個～6個の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基、及び

15個～50個の炭素原子を有し、室温にて結晶化性である、ペルフルオロアルキル基に結合した直鎖炭化水素スペーサー基を含む、フルオロケミカル。

【請求項 2】

前記ペルフルオロアルキル基が、2個～5個の炭素原子を有し、前記炭化水素スペーサー基が、17個～40個の炭素原子を有する、請求項1に記載のフルオロケミカル。 10

【請求項 3】

前記ペルフルオロアルキル基が、2個～5個の炭素原子を有し、前記炭化水素スペーサー基が、17個～30個の炭素原子を有する、請求項1に記載のフルオロケミカル。

【請求項 4】

前記ペルフルオロアルキル基が、4個の炭素原子を有し、前記炭化水素スペーサー基が、17個～22個の炭素原子を有する、請求項1に記載のフルオロケミカル。

【請求項 5】

前記炭化水素スペーサー基が、メチレン基が直鎖配列したものである、請求項1に記載のフルオロケミカル。 20

【請求項 6】

前記モノマーが、(メタ)アクリレート及びウレタン前駆体からなる群から選択される、請求項1に記載のフルオロケミカル。

【請求項 7】

モノマー主鎖部分に結合したペルフルオロアルキル側鎖を有する、少なくとも1種の反復モノマー単位を含むフルオロケミカルであって、該側鎖が

室温にて非結晶化性である、1個～6個の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基、及び

ほぼ室温にて結晶化性である、15個～50個の炭素原子を有する、長鎖線状メチレンスペーサー基を含み、

前記モノマー主鎖部分が、(メタ)アクリレート及びウレタン前駆体からなる群から選択されるモノマーから誘導される、フルオロケミカル。 30

【請求項 8】

前記ペルフルオロアルキル基が、2個～5個の炭素原子を有し、前記スペーサー基が、17個～30個の炭素原子を有し、前記モノマー主鎖部分が、少なくとも1種のアクリレートモノマーから誘導される、請求項7に記載のフルオロケミカル。

【請求項 9】

前記ペルフルオロアルキル基が、2個～5個の炭素原子を有し、前記スペーサー基が、17個～30個の炭素原子を有し、前記モノマー主鎖部分が、少なくとも1種のアクリレートモノマーから誘導される、請求項7に記載のフルオロケミカル。

【請求項 10】

前記ペルフルオロアルキル基が、4個の炭素原子を有し、前記スペーサー基が、17個～22個の炭素原子を有し、前記モノマー主鎖部分が、少なくとも1種のアクリレートモノマーから誘導される、請求項7に記載のフルオロケミカル。 40

【請求項 11】

式 $R_f - Q -$ の側鎖を有するモノマーから誘導される、少なくとも1種の反復単位を有するフルオロケミカルであって、式中 R_f が、非結晶化性ペルフルオロアルキル基 $C_n F_{2n+1}$ (n は、1個～6個の炭素原子の範囲) であり、 Q が、長鎖炭化水素メチレンスペーサー基 - $(CH_2)_m -$ (m は、15個～50個の炭素原子の範囲) である、フルオロケミカル。

【請求項 12】

10

20

30

40

50

前記ペルフルオロアルキル基が、2個～5個の炭素原子を有し、前記スペーサー基が、17個～40個の炭素原子を有する、請求項11に記載のフルオロケミカル。

【請求項13】

前記ペルフルオロアルキル基が、2個～5個の炭素原子を有し、前記スペーサー基が、17個～30個の炭素原子を有する、請求項11に記載のフルオロケミカル。

【請求項14】

前記ペルフルオロアルキル基が、4個の炭素原子を有し、前記スペーサー基が、17個～22個の炭素原子を有する、請求項11に記載のフルオロケミカル。

【請求項15】

前記モノマーが、アクリレート及びウレタン前駆体からなる群から選択される、請求項11に記載のフルオロケミカル。 10

【請求項16】

式(I)の反復モノマー単位を含むフルオロケミカルであって、



式中、

R_f が、非結晶化性ペルフルオロアルキル基 $C_n F_{2n+1}$ (nは、1個～6個の炭素原子の範囲)であり、

Q が、長鎖炭化水素メチレンスペーサー基- $(CH_2)_m$ - (mは、15個～50個の炭素原子の範囲)であり、

R が、(メタ)アクリレート基 $OC(O)-CR'$ = CH_2 (式中、 $R' = H$ 又は CH_3)、及びヒドロキシルと次式の多官能イソシアネートとの反応から誘導される基から選択された基であり、 20



式中、 x が1、2、3、又は4であり、 R'' が脂肪族又は芳香族の炭化水素残基である、前記フルオロケミカル。

【請求項17】

前記ペルフルオロアルキル基が、2個～5個の炭素原子を有し、前記スペーサー基が、17個～40個の炭素原子を有する、請求項16に記載のフルオロケミカル。

【請求項18】

前記ペルフルオロアルキル基が、2個～5個の炭素原子を有し、前記スペーサー基が、17個～30個の炭素原子を有する、請求項16に記載のフルオロケミカル。 30

【請求項19】

前記ペルフルオロアルキル基が、4個の炭素原子を有し、前記スペーサー基が、17個～22個の炭素原子を有する、請求項16に記載のフルオロケミカル。

【請求項20】

R が、(メタ)アクリレート基である、請求項16に記載のフルオロケミカル。

【請求項21】

R が、(メタ)アクリレート基である、請求項17に記載のフルオロケミカル。

【請求項22】

R が、(メタ)アクリレート基である、請求項18に記載のフルオロケミカル。 40

【請求項23】

R が、(メタ)アクリレート基である、請求項19に記載のフルオロケミカル。

【請求項24】

請求項16のフルオロケミカルを液体キャリア内に含む、コーティング組成物。

【請求項25】

前記コーティング組成物が、前記フルオロケミカルの液体エマルション又は溶液である、請求項24に記載のコーティング組成物。

【請求項26】

前記キャリアが、パラフィン、フッ素化又は非フッ素化有機溶媒、及び重合溶媒からなる群から選択される、請求項24に記載のコーティング組成物。 50

【請求項 27】

前記組成物が、少なくとも約1重量%のフルオロケミカルを含む、請求項24に記載のコーティング組成物。

【請求項 28】

液体キャリア及び式(I)の反復モノマー単位を含むフルオロケミカルを含むコーティング組成物を基材に適用することを含む、基材の処理方法であって、



式中、

R_f が、非結晶化性ペルフルオロアルキル基 $C_n F_{2n+1}$ (n は、1個~6個の炭素原子の範囲) であり、

Q が、長鎖炭化水素メチレンスペーサー基 - $(CH_2)_m$ - (m は、15個~50個の炭素原子の範囲) であり、

R が、(メタ)アクリレート基 $O C(O) - CR' = CH_2$ (式中、 $R' = H$ 又は CH_3)、及びヒドロキシルと次式の多官能イソシアネートとの反応から誘導される基から選択される基であり、



式中、 x が1、2、3、又は4であり、 R'' が脂肪族又は芳香族の炭化水素残基である、前記フルオロケミカル。

【請求項 29】

前記ペルフルオロアルキル基が、2個~5個の炭素原子を有し、前記スペーサー基が、17個~30個の炭素原子を有する、請求項28に記載の方法。

【請求項 30】

前記ペルフルオロアルキル基が、4個の炭素原子を有し、前記スペーサー基が、17個~22個の炭素原子を有する、請求項28に記載の方法。

【請求項 31】

R が、(メタ)アクリレート基である、請求項28に記載の方法。

【請求項 32】

適用した前記コーティング組成物を乾燥させることを更に含む、請求項28に記載の方法。

【請求項 33】

適用した前記コーティング組成物を室温以上にて乾燥させる、請求項32に記載の方法。

【請求項 34】

請求項16のフルオロケミカルを含む保護コーティングを上に有する、基材。

【請求項 35】

繊維、布帛、濾材、フィルム及びメンブレンからなる群から選択される、請求項34に記載の基材。

【請求項 36】

(a) 式 $CH_2 = CH(CH_2)_p OH$ (式中、 p は13~48の範囲) を有するアルコールを合成すること、

(b) ペルフルオロアルキルヨウ化物をアルコールと反応させて、ペルフルオロアルキルヨウ化物で置換されたアルコールを形成すること、

(c) 前記ヨウ化物を還元して、ペルフルオロアルキルで置換されたアルコールを形成すること、及び

(d) 前記のペルフルオロアルキルで置換されたアルコールを反応させて、ペルフルオロアルキル(メタ)アクリレートを形成すること、を含む、フッ素化モノマーの製造方法。

【請求項 37】

前記反応(b)を、開始剤の存在下にて実施する、請求項36に記載の方法。

【請求項 38】

10

20

30

40

50

前記反応 (c) を、Pd / C触媒の存在下にて実施する、請求項36に記載の方法。

【請求項39】

前記反応 (d) を、塩化アクリロイル及びトリエチルアミンをジエチルエーテル内にて実施する、請求項36に記載の方法。

【請求項40】

モノマーを重合して、ポリマー形成することを更に含む、請求項36に記載の方法。

【請求項41】

前記重合が、エチルアセテート溶液中にて、1重量%のAINを、開始剤として使用して実施する、請求項40に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本出願は、米国特許出願番号第60/824,187号(2006年8月31日出願)の利益を主張し、その開示内容全体が参照により本明細書に組み込まれる。

【0002】

(発明の分野)

本開示は、ペルフルオロアルキル側鎖を有するモノマー単位を1つ以上含むフルオロケミカル(例えば、フッ素化ポリマー及びフッ素化ウレタン)、フルオロケミカルを含むコーティング組成物、及びそれによってコーティングされた基材(並びにコーティング方法)に関する。別の態様では、本開示は、ペルフルオロアルキル側鎖含有モノマーの製造方法に関する。

20

【背景技術】

【0003】

フッ素化ポリマーは、典型的には、反復モノマー単位(各モノマー単位は、ペルフルオロアルキル側鎖に結合したモノマー主鎖部分を含む)で構成されている。側鎖は、典型的には、側鎖を主鎖部分に連結する炭化水素スペーサー基の他に、該スペーサー基に結合した末端疎水性ペルフルオロアルキル尾部も含む。安定かつ不活性の末端ペルフルオロアルキル尾部は非極性であり、同時に疎水性かつ疎油性である。このため、フッ素化ポリマーは、不活性キャリアと混合して又は溶媒中に溶解させて、紙、布、金属、ガラス又はセラミックなどの親水性材料に適用し、撥水性及び撥油性を材料へ付与してよい。

30

【0004】

例えば、噴霧、含浸、及びその他コーティングの技術分野において既知の方法によって、フッ素化ポリマーを基材表面に適用することができる。フッ素化ポリマーを基材に適用した場合、固体/空気界面に対して垂直に突出するCF₃尾部は、それらを適切な方法で並べることができれば、基材上に低表面エネルギーを生じさせることができる。

【0005】

従来のペルフルオロアルキル側鎖は一般に、式C_nF_{2n+1}-(CH₂)_m-(式中、nは、典型的に6~12の範囲であり、mは、典型的に1~10の範囲である)を有する。C_nF_{2n+1}ペルフルオロアルキル尾部中の炭素原子数と同様に、スペーサー基中の-CH₂-基の数を調整することによって、ポリマー内の側鎖を整列することができ、つまりは、ポリマーを基材に適用した際に、結晶様の領域を形成すると想定されている。しかし、従来のフッ素化ポリマーの合成において、ペルフルオロアルキル鎖長は、側鎖の整列によって稠密充填を生じると考えられている、結晶性領域の形成を促進するために選択される、側鎖の唯一の部分である。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

適用温度、典型的にはほぼ室温にて、側鎖のペルフルオロアルキル尾部が自然に結晶化するように、好ましい市販品は通常、少なくとも約6個~12個のフッ素化炭素(n=6

50

)を含む。n = 6 である末端ペルフルオロアルキル側鎖は、フッ素化ポリマー化合物のペルフルオロアルキル尾部に、疎水性及び疎油性の両方を与えるために必要であると考えられてきた。

【課題を解決するための手段】

【0007】

このため、我々は、このような低表面エネルギーを多岐にわたる基材上で得られる、代わりとなる側鎖材料が必要とされていると考え、我々は、一般式 $C_n F_{2n+1} - (CH_2)_m -$ (式中、n = 6 ~ 12 であり、m < 10 である) を有するペルフルオロアルキル側鎖を有する 1 つ以上の繰り返しモノマー単位 (本明細書では、以後、「フッ素化モノマー単位」とも称される) を備えた、フッ素化ポリマー及びフッ素化ウレタンが、有用な撥液性を提供することを見出した。6 個未満の炭素原子を有するペルフルオロアルキル尾部を、10 個未満の炭素原子を有するメチレンスペーサー基と組み合わせた場合、これまでには通常、劣る撥水性及び / 又は撥油性を示してきた。

10

【0008】

要約すると、一態様では、本開示は、多様な基材上にて低表面エネルギーを有する撥水性バリアを形成するフルオロケミカル (例えば、フッ素化ポリマー及びフッ素化ウレタン) を対象とする。フルオロケミカルは、ペルフルオロアルキル側鎖を有するモノマーから誘導される。側鎖は、1 個 ~ 6 個の炭素原子を有し、かつ室温で非結晶化性のペルフルオロアルキル基、及び 15 個 ~ 50 個の炭素原子を有し、かつ室温で結晶化性の、ペルフルオロアルキル基に結合した直鎖炭化水素スペーサー基を含む。

20

【0009】

一実施形態では、本開示は、ペルフルオロアルキル側鎖を有する、少なくとも 1 種の反復モノマー単位を含むフルオロケミカルを対象とする。側鎖は、ほぼ室温にて非結晶化性の、1 個 ~ 6 個の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基、及びほぼ室温にて結晶化性の、15 個 ~ 50 個の炭素原子を有する、長鎖線状メチレンスペーサー基を含む。好適なモノマー単位は様々なものあり得、フッ素化 (メタ) アクリレート (即ち、フッ素化アクリレート及び / 又はフッ素化メタクリレート) から誘導される構造体並びにフッ素含有アルコールとイソシアネートとの反応から誘導される構造体 (例えば、ウレタン) を含む。

30

【0010】

別の実施形態では、本開示は、式 $R_f - Q -$ のペンドント側鎖を有する有機モノマーから誘導される 1 種以上の反復単位を有するフルオロケミカルを対象とし、式中、R_f は、非結晶化性ペルフルオロアルキル基 $C_n F_{2n+1}$ (n は、1 個 ~ 6 個の炭素原子の範囲) であり、Q は、長鎖炭化水素メチレンスペーサー基 - $(CH_2)_m -$ (m は、15 個 ~ 50 個の炭素原子の範囲) である。

【0011】

更に別の実施形態では、本開示は、化学式 I を有する、反復フッ素化構造単位を含むフルオロケミカルを対象とし、

(I) $R_f - Q - R$

40

式中、

R_f は、非結晶化性ペルフルオロアルキル基 $C_n F_{2n+1}$ (n は、1 個 ~ 6 個、好ましくは 2 個 ~ 5 個、より好ましくは 4 個の炭素原子の範囲) であり、

Q は、長鎖炭化水素メチレンスペーサー基 - $(CH_2)_m -$ (m は、15 個 ~ 50 個、好ましくは 17 個 ~ 40 個、より好ましくは 17 個 ~ 30 個、最も好ましくは 17 個 ~ 22 個の炭素原子の範囲) であり、

R は、

$OC(O) - CR' = CH_2$ から選択される基であり、

式中、R' は H 又は CH_3 であり、

ヒドロキシルと一般式 $R'' - (NCO)_x$ の多官能イソシアネートとの反応から誘導される基 (例えば、ウレタン部分) (式中、x は、1、2、3 又は 4 である) であり、R''

50

は、好適な脂肪族又は芳香族炭化水素残基である。

【0012】

別の態様では、本開示は、フルオロケミカルを液体キャリア中に含むコーティング組成物を対象とする。コーティング組成物は、典型的には水溶液であり、それは、水系エマルションであるか、又は溶媒を含むことができる。

【0013】

更に別の態様では、本開示は、フルオロケミカルを基材に適用して、改良された撥水性及び撥油性をもたらす方法を対象とする。

【0014】

別の態様では、本開示は、フルオロケミカルを含む保護層を上に有する基材を対象とする。

10

【0015】

更なる態様では、本開示は、(a)式 $C H_2 = C H (C H_2)_p O H$ (式中、pは13~48の範囲)を有するアルコールを合成すること、(b)4個~6個の炭素原子を有するペルフルオロアルキルヨウ化物をアルコールと反応させて、ペルフルオロアルキルヨウ化物で置換されたアルコールを形成すること、(c)還元によって、ヨウ素原子を水素で置換すること、及び(d)得られた、ペルフルオロアルキルで置換されたアルコールを反応させて、フッ素化(メタ)アクリレートを形成すること、を含む、フッ素化モノマーの製造方法を対象とする。次に、フッ素化モノマーを重合して、フッ素化ポリマーを形成することができる。

20

【0016】

本明細書に記載されるフルオロケミカルは、低生物蓄積をもたらすと考えられている、比較的小さなペルフルオロアルキル側鎖を有する。本発明のフルオロケミカルの利点の1つは、環境に優しい一方で、更に、撥水性及び撥油性を付与するのに有用かつ効果的であることである。その他の利点としては、製造効率及び加工効率が挙げられる。小さなペルフルオロアルキル基は、重量割合でより少ないフルオロカーボン出発物質しか必要ではないため、処理及び取扱いが比較的容易である。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】 $C_n F_{2n+1} - (CH_2)_m$ - アクリレートの融解開始温度(T_m)対全炭素数のプロット。

30

【図2】 $C_n F_{2n+1} - C_{11}H_{22}$ アクリレートの、融解熱(H)対ペルフルオロアルキルセグメント内の炭素数(n)のプロット。

【図3】 $C_4 F_9 - (CH_2)_m$ アクリレートの、融解熱(H)対炭化水素スペーサーセグメント内の炭素数(m)のプロット。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本開示は一般に、有機基材又は無機基材に適用された際に、例えば、汚れ遊離、並びに撥水性及び撥油性を含む有用な性質を基材に付与するフルオロケミカル(ポリマー又はモノマー若しくはオリゴマーと呼ぶことが可能な比較的小さい分子)に関する。フルオロケミカルは、ペルフルオロアルキル側鎖を有するモノマーから誘導される。側鎖は、室温にて非結晶化性である、1個~6個の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基、及び15個~50個の炭素原子を有し、かつ室温で結晶化性の、ペルフルオロアルキル基に結合した直鎖炭化水素スペーサー基を含む。本願において、用語「室温」とは、典型的な適用温度の範囲を指し、好ましくは、約10~約40±1、より好ましくは、約20~約30±1である。

40

【0019】

本願において、用語「結晶化」とは、側鎖構造体の全て又は一部が秩序化されて、これらの鎖が整列することを指す。ポリマー鎖の整列とは、分子秩序の向上である。この秩序は、完全に結晶性又は部分的に結晶性ができる、液晶秩序及びその他の部分的秩

50

序状態を包含する。

【0020】

用語「フッ素化モノマー単位」又は「フッ素化モノマー」とは、ペルフルオロアルキル側鎖を有する、モノマー単位又はモノマーを意味する。

【0021】

フッ素化モノマー単位において、炭化水素スペーサー基のサイズ及び構造は、フルオロケミカルを基材に適用した際に、結晶性領域の形成を促進しかつ制御するように選択される。フルオロケミカルを基材に適用した際に、これらのスペーサー基は、ペルフルオロアルキル尾部が6個未満の炭素原子を有する場合であっても、ペルフルオロアルキル尾部上の末端 CF_3 基の配向を保持することが見出された。理論に束縛されるものではないが、現在利用可能な情報に基づけば、スペーサー基の長鎖セグメントの整列が得られた場合、側鎖の動きが通常制限されて、コーティングされた基材上での撥油性及び撥水性が向上し得る。

10

【0022】

フッ素化モノマー単位側鎖中のペルフルオロアルキル基は、好ましくは1個～6個の炭素原子、より好ましくは2個～5個の炭素原子、最も好ましくは4個の炭素原子を有する。炭化水素スペーサー基は、15個～50個の炭素原子、好ましくは17個～40個の炭素原子、より好ましくは17個～30個の炭素原子、最も好ましくは17個～22個の炭素原子を有する。スペーサー基は典型的には、直鎖アルキル基であり、好ましくは、メチレン(- CH_2 -)基が直鎖配列したものを含む。

20

【0023】

好ましくは、側鎖は、一般式 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}-\text{(CH}_2\text{)}_m-$ を有し、式中、nは1～6、好ましくは2～5、より好ましくは4であり、式中、mは15～50、好ましくは17～40、より好ましくは17～30、最も好ましくは17～22である。側鎖内のメチレン基 $-\text{(CH}_2\text{)}_m-$ の室温結晶化は通常、mが11よりずっと大きい場合に生じる。具体的には、ペンダント側鎖中のフッ素化炭素数が約4である場合、mは好ましくは17以上である。mが少なくとも15であり、かつ側鎖中のフッ素化炭素数nが6以下である場合、側鎖の結晶化性メチレン基 $-\text{(CH}_2\text{)}_m-$ となる可能性がある。メチレンスペーサー基内の炭素原子数mを50以下に調整して、所望のポリマー特性を得ることができる。

30

【0024】

一般に、側鎖の融点は、分子量の増加と共に上昇する。メチレン基 $-\text{(CH}_2\text{)}_m-$ が長すぎる場合、融点が上昇し、フルオロケミカルの取扱いが困難となり、これによって、フルオロケミカルの適用及び基材のコーティングが困難となり得る。mが17～50である場合、ペンダント側鎖の表面整列及び結晶形成が良好なものとなるが、フルオロケミカルの取扱いは比較的容易なままである。

【0025】

一般に、本発明のフルオロケミカルでコーティングされた基材に付与される撥水性及び撥油性は、ある程度は、ペルフルオロアルキル成分によるものである。従来のフルオロポリマーでは、mが比較的小さい(約15未満)ものであれば、より短い $-\text{(CF}_2\text{)}_n-\text{F}$ 鎖(nは8未満)が、側鎖分布から排除された場合に、残りの $-\text{(CF}_2\text{)}_n-\text{F}$ 基は、より良好な整列及び結晶化をもたらす。短い $-\text{(CF}_2\text{)}_n-\text{F}$ 鎖は多くの場合、弱い撥水性及び防汚性、並びに弱い耐久性をもたらす。本開示は、6個以下のフッ素化炭素からなる短い非結晶化性フルオロアルキル基を有する側鎖を対象とし、それは、前記長鎖及び結晶化性メチレンセグメントと一体となって、良好な耐久性並びに撥水性及び撥油性を提供する。長鎖アルキレンセグメントは、整列を促進するが、同時に、ペルフルオロアルキル尾部を基材表面に対して垂直に保持すると考えられている。本発明のフルオロケミカルで処理された基材は、防汚性と同様に、良好な撥水性及び撥油性を示す(例えば、露出した CF_3 末端基が、水及び油に対して効果的なバリアを維持するため)。

40

【0026】

50

本発明のフルオロケミカルを形成するために使用されるモノマーは、重合する際、又はある種の反応性官能基（ヒドロキシルなど）と反応する際に、そのポリマー主鎖の各繰り返し単位（各モノマー主鎖部分）に、又は非ポリマー（例えば、モノマー又はオリゴマー）構造体に結合した上記のペルフルオロアルキル側鎖を有するフルオロケミカルをもたらす、任意の有機モノマーから選択されてよい。好適なモノマーとしては、フッ素化（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、ビニルエーテル、ビニルエステル、スチレン誘導体、及びウレタン前駆体（例えば、本明細書で記載されるフルオロケミカルアルコール及びモノ、ジ、トリ又は（ポリ）イソシアネート）が挙げられる。

【0027】

上記のうち、（メタ）アクリレート及びウレタン前駆体（例えば、アルコール及びイソシアネート）から誘導される、ポリマー主鎖及び非高分子構造体が好ましく、アクリレートからの誘導がより好ましい。

【0028】

上記モノマーは、その他のオレフィンモノマーと重合又は共重合して、撥水性及び防汚性に悪影響を与えることなく、最終重合生成物の性質を向上させ得る。更なる重合又は共重合によって、より良い架橋形成、特定基材に対する感応性又は反応性、フィルム形成、安定化、又は水性溶媒若しくはエマルション中で向上した分散性が生じ得る。

【0029】

使用可能な共重合性オレフィンモノマーの例（例えば、フルオロケミカルを製造するために使用される全モノマーの総重量に対して、約95重量%以下、より好ましくは約5重量%～約70重量%の濃度で）としては、アリルアセテート及びアリルヘプタノエートなどのアリルエステル；アセチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、エチルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテル又はアルキルアリルエーテル；不飽和酸、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、-クロロアクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸及びこれらの無水物並びにこれらのエステル、例えば、ビニル、アリル、メチル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、ヘプチル、2-エチル-ヘキシル、シクロヘキシル、ラウリル、ステアリル、イソボルニル又はアルコキシエチルアクリレート及びメタクリレート；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、2-クロロアクリロニトリル、2-シアノエチルアクリレート、アルキルシアノアクリレートなどの-不飽和ニトリル；-不飽和カルボン酸誘導体、例えばアリルアルコール、アリルグリコレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、n-ジイソプロピルアクリルアミド（n-diisopropyl acrylanide）、ジアセトンアクリルアミド、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N-t-ブチルアミノエチルメタクリレート；スチレン及びその誘導体、例えばビニルトルエン、-メチルスチレン（alpha-methylstyrene）、-シアノメチルスチレン；ハロゲンを含有することができる低級オレフィン炭化水素、例えばエチレン、プロピレン、イソブテン、3-クロロ-1-イソブテン、ブタジエン、イソブレン、クロロ及びジクロロブタジエン並びに2,5-ジメチル-1,5-ヘキサジエン、並びにアリル又はビニルハロゲン化物、例えばビニル及びビニリデンクロライドが挙げられる。

【0030】

本発明のフッ素含有アルコールとの反応に適したイソシアネートの例としては、例えば、芳香族ジイソシアネート、例えば4,4'-メチレン-ジフェニレンジイソシアネート（MDI）及び2,4-トルエンジイソシアネート（2,4-TDI）；脂環式ジイソシアネート、例えば3-イソシアネートメチル-3,5,5-トリメチル-シクロヘキシルイソシアネート（IPDI）、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート及び4,4'-シクロヘキシルメタンジイソシアネート；脂肪族ジイソシアネート、例えばメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、及び1,2-エチレンジイソシアネート；脂肪族トリイソシアネート、例えば1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネート；芳香族トリイソシアネート、例えば4,4',4"-トリフェニルメタントリイソシアネート；

10

20

30

40

50

ポリイソシアネート、例えばポリメチレン - ポリフェニル - イソシアネート (PAPI) ; イソシアヌレート、例えばヘキサメチレンジイソシアネートの3量体及びIPDIの3量体、並びにこれらの混合物が挙げられる。

【0031】

好ましくは、存在するコモノマー量は、側鎖によって付与された撥水性又は耐久性を大幅に低下させず、従って、フルオロケミカルは好ましくは、本質的に上述したペルフルオロアルキル側鎖含有モノマーからなる。

【0032】

本発明のフルオロケミカルは、材料自体の内部での多次元硬化を提供しあつゝ又は基材物質への結合を強化するための、各種架橋モノマーを含有してよい。このようなモノマーの例としては、N-メチロールアクリルアミド、N(イソブトキシメチル)アクリルアミド、アクリルアミド、グリシジル(メタ)アクリレート、アジリジニル(メタ)アクリレート、ジアセトンアクリルアミド、メチロール化ジアセトンアクリルアミド、エチレンジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

10

【0033】

フルオロケミカルの性質は、処理工程での取扱い及びデリバリーシステムに影響を与える、コモノマー、可塑剤、及び所望により、その他の添加剤、例えばカーボンブラック又は酸化亜鉛などの超微粒子状固体の使用と共に変化し得る。例えば、ポリマー塊の硬度は、重合時に多官能性架橋剤を調整することによって変更できる。それらの望ましい取扱い特性故に、アクリレートポリマー及びウレタン構造体が特に好ましい。

20

【0034】

好ましい実施形態では、フルオロケミカルは、有機モノマー又は化学式 $R_f - Q -$ のペンダント側鎖を有する構造体から誘導される、1種以上の反復単位を含み、式中、 R_f は、非結晶化性ペルフルオロアルキル基 $C_n F_{2n+1}$ (nは、1個～6個の炭素原子の範囲、好ましくは2個～5個の炭素原子、より好ましくは4個の炭素原子)であり、Qは、長鎖炭化水素メチレンスペーサー基 - $(CH_2)_m$ - (mは、15～50、好ましくは17～40、より好ましくは17～30、最も好ましくは17～22)である。好ましい実施形態では、フルオロケミカルは、式Iを有する反復フッ素化構造単位を含み、



式中、

30

R_f は、非結晶化性ペルフルオロアルキル基 $C_n F_{2n+1}$ (nは、1個～6個の炭素原子の範囲、好ましくは2個～5個の炭素原子、より好ましくは4個の炭素原子)であり、

Qは、長鎖炭化水素メチレンスペーサー基 - $(CH_2)_m$ - (mは、15～50、好ましくは17～40、より好ましくは17～30、最も好ましくは17～22)であり、

Rは、



(式中、 R' はH又は CH_3)、

及びヒドロキシルと

一般式 $R'' - (NCO)_x$ (xは、1、2、3又は4であり、 R'' は、好適な脂肪族又は芳香族の炭化水素残基である)のイソシアネートとの反応から誘導することができる基(例えば、ウレタン部分)から選択される基である。

40

【0035】

別の好ましい実施形態では、反復フッ素化モノマー単位は、(メタ)アクリレートモノマーから誘導される。フッ素化(メタ)アクリレートモノマーは、ペルフルオロアルキルヨウ化物($R_f I$)を不飽和一級アルキルアルコールの二重結合と反応させることにより調製することができる。この後、ヨウ化物の還元、及び例えば、(メタ)アクリル酸とのエステル化を行う。ペルフルオロアルキル側鎖を有する、得られた(メタ)アクリレートモノマーは、適切な有機溶媒、例えばヘキサフルオロキシレン、ジメチルホルムアミド、酢酸エチル、その他のエステル、ケトン、アルコール、テトラヒドロフラン、又はフリー

50

ラジカル重合に好適な任意のその他の溶媒中にて重合させることができ、あるいは、水中でのエマルジョン重合によって重合させることができる。次に、即時使用のために又は更なる処理のために、フッ素化ポリマーを単離することができる。

【0036】

フルオロケミカルは、フルオロケミカルを液体キャリア中に含むコーティング組成物で基材を噴霧、ブラシ掛け、又は含浸することによって、基材上に適用することができる。キャリアは、フルオロケミカルの水溶液又はエマルジョンの形態であつてよい。溶液又はエマルジョンは更に、マトリックス中に組み込んで、表面へと移動させることもできる。基材に適用した後、コーティング組成物を、好ましくは側鎖の溶解温度を超える温度まで加熱することにより乾燥させて、基材表面上に接着性コーティングを形成する。

10

【0037】

コーティング組成物は、典型的には、0.05重量%～10重量%、好ましくは0.01重量%～5重量%、より好ましくは約1重量%のフルオロケミカルを含む。コーティング組成物内での使用のために選択された溶媒は、様々なものであり得、通常は、コーティング組成物を乾燥した際に、スペーサー基の結晶化を可能にする、水及び/又は任意の有機溶媒を含む。代表的キャリアの幾つかとして、パラフィン、 CH_3CFCl_2 、 $\text{CF}_3\text{CFHCFHC}_2\text{F}_5$ (4310-mee)などのフッ素化又は非フッ素化有機溶媒、並びにHFE-7100又はHFE-7200などのヒドロフルオロエーテル (3M社から入手可能)、ヘキサフルオロキシレン、ジメチルホルムアミド、エタノール、イソプロパノール、メトキシプロパノール及び t -ブタノールなどのアルコール、イソブチルメチルケトン及びメチルエチルケトンなどのケトン、イソプロピルエーテル、メチル t -ブチルエーテル又はテトラヒドロフランなどのエーテル、エチルアセテート、ブチルアセテート又はメトキシプロピルアセテートなどのエステルが挙げられる。コーティング組成物は、典型的には、界面活性剤、湿潤剤、共溶媒、消泡剤、染料、しわ防止剤、及び当業者に既知のその他の添加剤を含む。

20

【0038】

例えば、エチルアセテート中の約1重量%のフルオロケミカル材料からなるコーティングを布帛基材に適用し、適切な表面処理のために、150℃に設定した実験室用オーブン内で約5分間乾燥させてよい。あるいは、基材をその他の濃度にて、フルオロケミカルで処理し、異なる温度と時間にさらして、乾燥プロセスを促進することができる。

30

【0039】

基材はまた、フルオロケミカルの水溶液又はエマルジョン中に沈めて、より均一なコーティングを得ることができる。エマルジョンプロセスでは、基材をエマルジョンで処理した後、処理済基材を好ましくは、フルオロケミカルの融点にて又はそれ以上にて熱処理して、フルオロケミカルが融解して再凝固し、適切な整列が基材表面上に形成されるようとする。

【0040】

コーティング組成物が一旦基材に適用されると、フルオロケミカルを含む保護コーティングが残存する。理想的には、フルオロケミカルの単一層コーティングで十分であるが、記載された又は他の方法を使用して、フルオロケミカルの多層コーティングを適用して、所望のコーティング特性を得ることもできる。

40

【0041】

コーティング組成物が適用される基材は、不織布又は織物、ニット又はスクリムなどの天然又は合成布帛であることができるが、紡績糸、布、紙、セルロース性フィルム、革、ガラス及びセラミック物品、並びに金属などの、他のタイプの基材もまた効果的に処理することができる。基材は、典型的には、流体が流れることができる、隙間又は通路又は孔を含み、例えば、衣類、家具若しくは床の覆い、又は濾材のために使用することができる。

【0042】

基材は、特に、材料が隙間又は通路を形成する孔を含む場合に、天然繊維、合成繊維又

50

はガラス纖維、高分子フィルム又はメンブレンであってもよい。

【0043】

例えば、フルオロケミカル分子の配向ゆえに、フッ素化炭素尾部は、疎水性であると同時に疎油性である不活性表面を提供する。このため、表面上に付着した水滴又は油滴は、広がったり、表面を濡らしたりするのではなく、むしろビーズの液滴を形成するか、又は流れ去る。このため、コーティング組成物は、防汚剤及び/又は水、油、若しくは化学忌避剤として有用である。

【0044】

本発明は、以下の方法及び実施例によって具体化される、特定の代表的実施形態を用いて説明する。本開示における特定の順番及び化学反応（例えば、実施される工程の順番、使用される特定の還元試薬及び触媒等）を特定することによって、特定した項目、その他の既知の又は代替的実施工程と、所望の反応スキームに到達するための他の材料の使用との間の中間体を排除するものではないことが理解されよう。

10

【実施例】

【0045】

特に指定しない限り、次の実施例にて使用される全ての化学物質は、シグマ・アルドリッヂ社 (Sigma-Aldrich) (ミズーリ州セントルイス) から得られたか、又は得ることができる。

【0046】

20

(実施例1)

$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_m\text{OH}$ ($m = 15$ 及び 20) の合成

$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ 及び $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_{19}\text{COOH}$ を、基本的には、多段階合成 (multi-step syntheses) (S. マーヴィス (S. Mirviss) 著、有機化学雑誌 (J. Org. Chem.)、第54巻、1948ページ、1989年) にて記載の通りに調製した。

【0047】

窒素雰囲気下において、21.9グラム、0.082モルの $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ と 250mL の無水ジエチルエーテルとの混合物を、乾燥させた 500mL の丸底フラスコ内に収容された、攪拌された 100mL の 1M リチウムアルミニウム水素化物溶液 (ジエチルエーテル中) に滴下しながら添加した。30分間、前記混合物をフラスコへ添加した後、発熱反応によって、反応混合物の温度を還流温度まで上昇させた。反応物を 4 時間還流させ続け、次いで、外部冰浴を使用して 7°まで冷却した。

30

【0048】

次に、冷却させた反応混合物を、500mL の丸底フラスコのセプタムポートを通しての送達のために、注射器を使用して、4mL の水、4mL の 15% 水酸化ナトリウム、及び 12mL の水でゆっくりと加水分解させた。

【0049】

次に、反応混合物を濾過して、水素化物の中和中に形成される白色固体物を除去した。溶媒を回転蒸発により除去して、約 20 グラムの $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_{15}\text{OH}$ を得た。生成物が純度 96% であることは、ガスクロマトグラフィー/質量分析計 (GC/MS) 分析 (フィニガン (Finnigan) TSQ 7000 質量分析計、サーモ・エレクトロン社 (Thermo Electron Corporation) (マサチューセッツ州ウォルサム) から入手可能) 及びプロトン核磁気共鳴 (H-NMR) スペクトロメータ (バリアンユニティプラス (Varian UNITYplus) 400 フーリエ変換 NMR スペクトロメータ、バリアン NMR インスツルメンツ社 (Varian NMR Instruments) (カリフォルニア州パロアルト) から入手可能) によって確認した。

40

【0050】

類似の方法で、記載されているように、無水テトラヒドロフラン中に溶解させた $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_{19}\text{COOH}$ (30.4グラム、0.09モル) を、リチウムアルミニウム水素化物 (100mL の 1M ジエチルエーテル溶液) で処理した。基本的に上記と同

50

じ手順を使用して、約 23.2 グラムの白色固体物（純度 80%、GC/MS 及び H-NMR にて同定）を得た。

【0051】

$C_4F_9CH_2CHI(CH_2)_mOH$ ($m = 15$ 及び 20) の合成
 $C_4F_9CH_2 = CH(CH_2)_{15}OH$ (20 グラム、0.079 モル)、 C_4F_9I (54.5 グラム、0.16 モル) 及び AIBN (アゾビスイソブチロニトリル、0.5 グラム) を混ぜ合わせ、70 まで加熱したが、短時間の発熱反応を伴って 76 に到達させた。次に、反応混合物を 70 にて 16 時間維持し、その後、AIBN (0.5 グラム) の 2 度目の充填を行い、更に 4 時間加熱した。過剰な C_4F_9I を回転蒸発にて除去した後、約 44.5 グラムの生成物ヨードヒドリン（純度 85% 超）を得た。粗ヨードヒドリン生成物は、更に精製することなく次工程にて使用した。

10

【0052】

類似の方法で、 $C_4F_9CH_2 = CH(CH_2)_{20}OH$ (23.2 グラム、0.072 モル)、 C_4F_9I (50 グラム、0.14 モル) 及び AIBN (アゾビスイソブチロニトリル、0.5 グラム) を反応させて、対応するヨードヒドリンを得、更に精製することなく、次工程にて使用した。

【0053】

$C_4F_9(CH_2)_{17}OH$ の合成

窒素雰囲気下において、亜鉛金属の混合物 (9.7 グラム、0.15 モル) 及び $C_4F_9CH_2CHI(CH_2)_{15}OH$ (44.5 グラム) を 250 mL の氷酢酸中に溶解させ、脱気させた。周囲温度にて 16 時間後、反応混合物を珪藻土（セライト (CELITE)、セライト社 (カリフォルニア州サンタバーバラ) から入手可能) で処理し、続いて濾過した。次に、残留酢酸溶媒を回転蒸発によって除去した。溶媒が蒸発した後で、残留固体をジエチルエーテルに溶解させ、約 10% の重炭酸ナトリウム水溶液で洗浄した。混ぜ合わせられた有機層を、相分離させ、濾過し、硫酸マグネシウム上で乾燥させた。残留溶媒を回転蒸発によって更に除去し、34 グラムの生成物にした。

20

【0054】

生成物 $C_4F_9(CH_2)_{17}OH$ に加えて、相当量の二量化生成物及びいくらかのオレフィンと同様に、生成物の酢酸エステル (アルコール / アセテート比が約 8 : 1) を含む多数のその他の反応生成物が存在していた。反応混合物全体をメタノール中に溶解させ、水酸化カリウム (2.0 グラム、0.03 モル) の 10 mL 水溶液で処理し、溶液を 16 時間還流させた。反応混合物を水中に注ぎ、黄褐色固体物を分離した。固体物をジエチルエーテル中に更に溶解させて、残留する水を完全に分離させた。

30

【0055】

エーテル溶液をブラインで洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させた。残留溶媒を回転蒸発によって更に除去した。次に、残留固体物 (31 グラム) を収集し、パール水素化ボトル (パール・インスツルメント社 (イリノイ州モリーン) から入手) 内のエタノール中に溶解させた。炭素触媒 (0.4 グラム) 上 10% のパラジウムをボトルに加え、溶液を水素ガスで加圧した。パール水素化装置を振盪させて、初期反応で形成されたオレフィン生成物を飽和させた。水素の吸収が終了した後、セライトパッドを通して反応混合物を濾過し、続いて溶媒を回転蒸発させた。プロセス後に得られた、飽和生成物対オレフィンの最終比率は、約 95 : 5 であった。次に、生成物をヘキサンから再結晶させて、16.8 グラムの白色固体物 $C_4F_9(CH_2)_{17}OH$ を得た。

40

【0056】

$C_4F_9(CH_2)_{17}OAc$ の合成

500 mL のジエチルエーテルを含有する 1 L 丸底フラスコへ、 $C_4F_9(CH_2)_{17}OH$ (16.8 グラム、0.035 モル) とトリエチルアミン (7.1 グラム、0.071 モル) との混合物を添加した。次に、50 mL のジエチルエーテル中に溶解させた塩化アクリロイル (6.4 グラム、0.071 モル) を 500 mL の混合液へ滴下しながら添加した。3 時間後、混合物を 300 mL の 1 N 水酸化ナトリウムで処理し、相分離させ

50

、1N HClで更に洗浄し、再度塩化ナトリウム飽和水溶液で洗浄した。次に、最終アクリレート生成物 $C_4F_9(CH_2)_{17}OAc$ を収集した。アクリレート生成物は、純度約91%であり、約1.3%のオレフィン及び9%以下のおそらくは二量化した種並びに極少量の残留アルコールを含有していた (GC/MS、H-1、F-19及びC-13 NMR (バリアンNMRインスツルメンツ社 (Varian NMR Instruments) (カリフォルニア州パロアルト) から入手可能なバリアンユニティプラス (Varian UNITYplus) 400フーリエ変換NMRスペクトロメータ) によって確認した)。

【0057】

(実施例2)

$C_4F_9(CH_2)_{22}OH$ の合成

上記の $C_4F_9(CH_2)_{17}OH$ の合成と類似の方法で、 $C_4F_9CH_2CHI(CH_2)_{20}OH$ を冰酢酸中にて亜鉛で処理して、還元生成物であるアルコールとアセテートとの混合物、並びにそれらの対応するオレフィンを得た。混合物を基本的には上記の通り、水酸化カリウムで処理して、酢酸エステルを加水分解し、最終的に水素で処理して、オレフィン系不純物を除去し、ヘキサンから再結晶させた。約16.8グラムの白色固体物 $C_4F_9(CH_2)_{22}OH$ を本プロセスから、98%の純度にて得た (GC/MSにより確認した)。

10

【0058】

$C_4F_9(CH_2)_{22}OAc$ の合成

次に、上記 $C_4F_9(CH_2)_{17}OAc$ の合成において記載されていると類似の方法で、 $C_4F_9(CH_2)_{22}OH$ をアクリレートに変換した。最終アクリレート生成物は、純度約97%であった (GC/MSにより測定)。高速原子衝撃 (FAB) 質量分析法による本サンプルの更なる分析は、サンプルがおよそ25%の二量化生成物及び75%の一級アクリレートを含有することを示した。

20

【0059】

(実施例3)

フルオロケミカルアクリレートの重合

本発明のアクリレートの重合のための典型的手順は、 $C_4F_9(CH_2)_{17}OAc$ を離形として以下に示す通りである。

30

【0060】

$C_4F_9(CH_2)_{17}OAc$ (4.0g) を、溶媒としてのエチルアセテート中に溶解させた。本溶液に、AIBN (0.04グラム) を添加し、ファイヤーストーンバルブ (シグマ-アルドリッヂ社 (Sigma-Aldrich) (ミズーリ州セントルイス) から入手可能) を使用して、溶液を数回、窒素雰囲気下にて脱気させた。次に、溶液を70まで、約18時間加熱した。次に、均質の溶液を水性メタノールに注ぎ込み、得られた高分子固体物は沈殿し、濾過され、水とメタノールとで洗浄されて、乾燥させた。

【0061】

(実施例4)

比較例

$C_{10}F_{21}(CH_2)_{10}OAc$ は、基本的に、米国特許第5,641,844号に記載の通り、調製した。

40

【0062】

$C_4F_9(CH_2)_{11}OAc$ は、基本的には上記の通り、AIBNを触媒として、 C_4F_9I を $CH_2=CH(CH_2)_9OH$ に添加することによって開始して調製した。得られたヨードヒドリンを、エチルアルコール中で亜鉛で還元して、以下の様に、所望の $C_4F_9(CH_2)_{11}OH$ 及びオレフィン系生成物を約80:20の比で得た。

【0063】

575mLのエタノールと亜鉛金属 (19.2グラム、0.29モル) を入れた1Lの丸底フラスコを72まで加熱し、ヨードヒドリン $C_4F_9CH_2CHI(CH_2)_9OH$ (143.7グラム、0.28モル) を添加した。約6時間かけて、反応を全体の20

50

%まで進行させた後、20グラムの追加の亜鉛金属を混合物に添加した。次に、混合物を72時間還流させて、ほぼ完全な97%まで到達させた。72時間後、次いで反応混合物を室温まで冷却し、濾過した。残留溶媒を更に「乾燥」させ、回転蒸発によって除去した。残留物を減圧下(165 / 4 mmHg)にて蒸留し、それによって、55.5グラムの白色固形物を得た。GC/MS、H-1、F-19及びC-13NMR分析によって、収集された一部が約80:20の比率でのC4F₉(CH₂)₁₁OHと一連のオレフィン系化合物との混合物であることが明らかとなった。

【0064】

その他の非アルコール官能性材料が、生成物混合物中に存在したが、アクリレート化化学反応を阻害することはなかった。水素化によるオレフィンの還元は、オレフィンの還元のみならず、フッ素原子の1つの部分置換をももたらし、選択法ではないと見なされた。従って、得られた上記混合物は、オレフィンの還元をそれ以上行うことなく、後続反応にて使用した。

10

【0065】

アクリレートモノマーをエチルアセテート溶媒中で前述の通りAIBN開始剤を使用して重合させ、メタノールを用いて沈殿させて精製し、試験のためにエチルアセテート中に溶解させた。ポリマーのエチルアセテート溶液の気液クロマトグラフィー(GLC、ヒューレット・パッカード社(Hewlett Packard)6890シリーズガスクロマトグラフ、アジレント・テクノロジーズ社(Agilent Technologies)(カリフォルニア州パロアルト)から入手可能)は、残留モノマーが残っていない(上記の非官能化物質も存在しない)ことを示した。

20

【0066】

C₆F₁₃(CH₂)₉OHは、基本的には上記の通り、AIBNを触媒として、C₆F₁₃IをCH₂=CH(CH₂)₉OHに添加することによって開始し(触媒を2回添加することも必要であった)、出発物質であるウンデセニルアルコールが消費されるまで反応をGLCにてモニタリングすることによって、調製した。更に精製することなく、得られたヨードヒドリン(いくらかのオレフィンを含有する)を、次に、メタノール溶媒中で触媒水素化を施し、これを2回繰り返した。最初の触媒水素化は、水酸化カリウム(2.75グラム、150mLのメタノール中)を添加することによって行い、二番目は、水酸化カリウムを添加することなく行った。両方の場合において、水素化反応に使用された触媒は、炭素上の5%パラジウムであった。得られたアルコールC₆F₁₃(CH₂)₉OHは、減圧下(112~114 / 20 Pa(0.15 mmHg))で蒸留したが、95%の生成物純度が得られたことをGC/MSにより測定した。次に、前述の通り、塩化アクリロイル及びトリエチルアミンを使用して、アルコールをアクリレートへと変換した。次に、アクリレートをエチルアセテート中でAIBNを開始剤として使用して重合し、メタノール中の沈殿によって精製した。

30

【0067】

C₈F₁₇(CH₂)₉OHは、基本的には上記の通り、AIBNを触媒として、C₈F₁₇IをCH₂=CH(CH₂)₉OHに添加することによって開始し(触媒を3回添加することが必要であった)、出発物質であるウンデセニルアルコールが消費されるまで、反応をGLCにてモニタリングすることによって、調製した。ヨードアルコール混合物C₈F₁₇CH₂CHI(CH₂)₉OHは、250mLのメタノール及び10グラムの水酸化カリウム中に溶解させた。得られた溶液を3時間還流させ、次に、水中に注いだ。粗生成物をジイソプロピルエーテルで抽出し、水で1回洗浄した。次に、溶媒を回転蒸発によって除去して、84.9グラムの生成物を得、後続の触媒水素化にてそのまま使用した。

40

【0068】

生成物混合物は、約9.4%の出発物質であるC₈F₁₇I材料を含有したが、これは70%の所望のアルコール及び20%の各種オレフィン系生成物と同様に、水素化反応を完全に阻害した。反応混合物を引き続き蒸留して、生成物を123~128 / 13 Pa

50

(0.1 mmHg)にて蒸留しつつ、低沸点留分(a lower boiling cut)として出発物質のヨウ化物を完全に除去した。次に、アルコール溶媒(95%エタノール/5%メタノール/5%イソプロパノール)及び0.5グラムの炭素上10%パラジウム触媒を使用して、混合物に別の触媒水素化を施した。触媒濾過及び回転蒸発による溶媒除去後、所望のアルコール $C_8F_{17}(CH_2)_9OH$ を得た。アルコール生成物の純度が95%であることは、GC/MS並びにH-1及びF-19NMRにて確認した。

【0069】

次に、反応混合物を水中に注ぎ洗浄段階前に塩化メチレン中へと抽出した点を除けば、
基本的には上記の通り、塩基としてのトリエチルアミンを有するテトラヒドロフラン中の
塩化アクリロイルを使用して、アルコールを対応するアクリレートに変換した。次に、ア
クリレートをエチルアセテート中で、AINを開始剤として使用して重合させ、重合完了後、冷却されるとポリマーが沈殿した。ベンゾトリフルオリド中でポリマーは完全に可
溶性であり、接触角測定のために、本溶媒中に溶解させた。

10

【0070】

(実施例5)

フッ素化ポリマーの合成

上記のように、基本的に同一の実験手順を使用して、2セットのフルオロアクリレート
ポリマーを合成した。最初のセットは、フルオロケミカル鎖中に4個、6個、及び8個の
炭素並びにアクリレート主鎖に連結したウンデセニルメチレンスペーサーを備えた一連の
アクリレートであった。2番目のセットは、側鎖の一端で C_4F_9 末端セグメント及び他
端でアクリレート主鎖に結合した、一連の17及び22メチレンスペーサー基であった。

20

【0071】

$C_4F_9-C_{11}H_{22}$ -材料は、両シリーズで共通していた。比較のために、より長いR_f基を有する材料、即ち、 $C_8F_{17}-C_{11}H_{22}$ -及び $C_{10}F_{21}-C_{11}H_{22}$ -も示されている。融解転移温度(melting transition temperatures)及び動的接
触角測定値を含む、熱転移データが作成された。結果を表1~4及び図1~3にて示す。

20

【0072】

示差走査熱量計(DSC)(エルマー社、7シリーズ熱分析システム)を使用して、高
分子試料のガラス融点(glass melting point)及び融解熱(ΔH)を観測した。約10
mgのポリマーを、アルミニウムパンの中に入れ、-50から250まで、10/分にて走査した。本加熱中の熱出力は、表1にて記録及び報告された。融点は、融解転移
の開始温度及びピーク温度の両方によって特徴付けられた。融解熱は、融解ピーク下の領域
であると判断された。

30

【0073】

【表1】

ポリマー番号	$C_n F_{2n+1}-$		全炭素数		FC中の炭素数	HC中の炭素数	T_m 開始 (°C)	T_m ピーク (J/グラム)	ΔH (kJ/モル)	MW (グラム/モル)	ΔH (kJ/モル)	ΔS (J/キロモル)
	$(CH_2)_m-$	$OCOCH=CH_2$	n	m								
1	4	11	15	4	11	11	-25.5	-14.4	8.2	444	3.6	14.7
2	6	11	17	6	11	26	32.2	22.4	544	12.2	40.8	
3	8	11	19	8	11	57.6	80.6	27.5	644	17.7	53.6	
4	10	11	20	10	10	82	24.3	73.0	17.7	50		
5	4	17	21	4	17	38.6	44.5	44.4	515	22.8	73.3	
6	4	22	26	4	22	51.3	57.8	49.9	599	29.9	92.1	

10

20

30

40

【0074】

ペルフルオロアルキル側鎖の、フルオロカーボン基又は炭化水素スペーサーセグメントのいずれか一方が、融解転移を決定している可能性があった。各セグメントからの寄与を

50

決定するために、各ポリマーの溶融開始を、側鎖中の総炭素数 ($n + m$) の関数としてプロットした。結果を図 1 ~ 3 に示す。

【0075】

図 1 は、メチレン基が $m = 11$ にて一定に保たれた場合、フッ素化炭素が 1 つ増えることで約 20 ℃ 増加することを示している。また逆に、フッ素化炭素数が、 $n = 4$ にて一定に保たれ、メチレン基中の炭素数を 11 ~ 22 個まで変化させた場合、融点プロファイルのスロープがより小さくなるように見える。平均して、メチレン基中の炭素原子が 1 つ増えるごとに、わずかに約 7 ℃ 上昇した。 m が 11 から 17 へと増えた場合、融点は急激に上昇し、室温を超えたが、 m が 17 以上では、横ばいとなった。

【0076】

図 2 を参照すると、エンタルピーの熱変化 (H (kJ / モル)) が、フッ素化炭素数 (n) の関数として表されており、メチレン基中の炭素数は、 $m = 11$ にて一定に保たれ、フッ素化炭素数の減少に伴って、それらのエンタルピー熱が低下した。グラフは、フッ素化炭素 n が約 3 のときに、 H がゼロとなることを示している。これは、 m が 11 のときに、メチレン基 - $(CH_2)_m$ - が結晶化しなかったことを示す。メチレン基が統合される場合、フッ素化炭素数がゼロまで外挿された場合の H の値が、ゼロではないことが想定される。

【0077】

同様に、 $C_4F_9 - (CH_2)_m -$ アクリレートシリーズのエンタルピー熱特性の変化は、図 3 に示すように、メチレン基中の炭素数の減少に伴って、低下する傾向を示した。メチレン基中の炭素数が $m = 10$ まで外挿されると、 H はやはりゼロとなった。この結果は、 $n = 4$ のとき、フルオロカーボン基 C_nF_{2n+1} が結晶化しなかったことを示している。

【0078】

一般に、これは、ペルフルオロアルキル基及びメチレン基中の炭素数が、それぞれ 4 以下、 11 以下のときに、メチレン基もフルオロアルキル基も結晶化しなかったことを示している。

【0079】

(実施例 6) - 接触角

接触角は、カーン (Cahn) 微量天秤及びウィルヘルミー (Wilhelmy) プレート法を使用して測定した。試験液、エマルション、又は懸濁液 (典型的には、エチルアセテート中で約 3 % 固形分) を、ポリエステルフィルム (デュポンより入手可能) に、該フィルムのストリップのディップコーティングによって適用した。コーティング前に、該フィルムをメチルアルコールで洗浄した。小型バインダークリップを使用してナイロンフィルムの一端を保持して、ストリップを試験液に浸漬し、次に溶液からゆっくりかつスムーズに引き上げた。コーティング済ストリップは、保護された場所にて最低 30 分間空気乾燥させ、次に 10 分間 150 ℃ にて熱処理した。

【0080】

次に、コーティングされたフィルム上の前進接触角及び後退接触角を、カーン動的接触角分析器 (型式 DCA322) (制御及びデータ処理用コンピュータを備えたウィルヘルミー (Wilhelmy) 天秤装置 (ATI (ウィスコンシン州マディソン) より市販)) を使用して測定した。水及びヘキサデカン (HD) を、プローブ液体として使用した。水及びヘキサデカン両方の値を表 2 にて報告する。

【0081】

10

20

30

40

【表2】

ポリマー番号	ポリマー	全炭素数	FC中の炭素数	HC中の炭素数	前進水(度)	後退水(度)	前進HD(度)	後退HD(度)
1	$C_4F_9-C_1H_{22}-OCOCH=CH_2$	15	4	11	123	53	81	24
2	$C_6F_{13}-C_1H_{22}-OCOCH=CH_2$	17	6	11	120	92	76	37
3	$C_8F_{17}-C_1H_{22}-OCOCH=CH_2$	19	8	11	125	108	83	65
4	$C_{10}F_{11}-C_1H_{22}-OCOCH=CH_2$	20	10	10				
5	$C_4F_9-C_1H_{34}-OCOCH=CH_2$	21	4	17	124	110	80	61
6	$C_4F_9-C_2H_{44}-OCOCH=CH_2$	26	4	22	126	112	77	66
7	$C_8F_{17}-SO_2(CH_3)N-CH_2CH_2-$ $OCOCH=CH_2$				124	111	80	69
8	$C_8F_{17}-CH_2CH_2-OCOCH=CH_2$				125	108	78	73

10

20

30

40

【0082】

表2のデータは、5番及び6番のポリマーが、既知の対照ポリマーである7番及び8番に相当する低表面エネルギーを有するコーティングを形成したこと示している。表2のデータは、水の後退接触角 (receding water angle) が、大幅に増大し、側鎖中の総炭素

50

数が 17 を上回った時点で横ばいとなつたことを示す。比較のために、対照ポリマー 7 番及び 8 番 ($C_8F_{17}-SO_2CH_3N-C_2H_4-OAc$ 及び $C_8F_{17}-C_2H_4-OAc$) は、水の前進接触角 (advancing water angles) が 124 度及び 125 度であったが、本発明の実施例 $C_4F_9-C_{17}H_{34}-OAc$ 及び $C_4F_9-C_{22}H_{44}-OAc$ は、概ね同一値の水の前進接触角 (それぞれ、124 度及び 126 度) を有した。同様に、水の後退接触角 (receding water angle) 測定値もまた、対照と実施例とで本質的に同一であった。

【0083】

(実施例 7) - 撥水性及び撥油性

一連の水 - イソプロピルアルコール試験液を用いて基材の撥水性を測定し、処理済基材の撥水性評点の観点で表された。撥水性評点は、10 秒間の曝露後に、基材表面を浸透せず湿らせもしなかつた最も浸透性の試験液に対応した。100% 水 (0% イソプロピルアルコール) (最も浸透性が小さい試験液) により浸透された基材には、0 の評点が与えられ、100% イソプロピルアルコール (0% 水) (最も浸透性のある試験液) に耐性の基材には、10 の評点が与えられた。その他の中間評点は、試験液中の% イソプロピルアルコールを 10 で除すことにより計算した。例えば、70% / 30% のイソプロピルアルコール / 水のブレンドに抵抗するが、80% / 20% のブレンドに抵抗しない処理済基材に評点 7 を与えた。

10

【0084】

基材の撥油性は、纖維化学染色協会 (American Association of Textile Chemists and Colorists) (AATCC) 標準試験法 No. 118 ~ 1983 によって測定した。その試験は、異なる表面張力の油による浸透への処理済基材の抵抗に基づいていた。ヌジョール (NUJOL) 鉛油 (最も浸透性のない試験油) にのみ抵抗する処理済基材に評点 1 を与えたのに対して、ヘプタン (最も浸透性の試験液) に抵抗する処理済基材には評点 8 を与えた。他の中間値は、標準試験液についての次表に示すように、他の純粋油又は油の混合物を使用することによって決定した。

20

【0085】

【表 3】

30

標準試験液

AATCC 撥油性 評点番号	組成物
1	ヌジョール (NUJOL)
2	ヌジョール (NUJOL) / n-ヘキサデカン 65 / 35
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

40

【0086】

処理済布帛基材の撥水性能は、纖維化学染色協会 (American Association of Textile Chemists and Colorists) (AATCC) スプレー試験を使用して測定した。2 つのタイプの布帛を、 $C_4F_9C_{17}H_{34}$ 及び $C_4F_9C_{22}H_{44}$ 材料の 1% エチルアセテート溶液でコーティングし、120 にて 5 分間硬化させた。試験では、ウォーターノ

50

ズルに対して45度の角度で設置した布帛基材上15cmのところにある、規定の少量の水(250mL)を使用した。次に、水を標準化拡散ノズルを通して重力送りさせた。次に、いかに良好に水が球状に弾くかに関して、100点満点に基づいて基材が視覚的に評価された。評点100は濡れないときで最良であるとされ、評点0は完全に濡れたときで最悪であるとされた。

【0087】

【表4】

表3 性能データ

ポリマー番号	ポリマー	ナイロン			ポリエステル		
		撥油性	撥液性	噴霧評点	撥油性	撥液性	噴霧評点
5	$C_4F_9-C_{17}H_{34}-OCOCH=CH_2$	3	8	100	4	8	100
6	$C_4F_9-C_{22}H_{44}-OCOCH=CH_2$	3	7	100	3	7	100

10

20

【0088】

表3は、代表的な5番及び6番のポリマーの性能結果のデータを示す。一般に、スプレー試験は、優れた結果を示した。 $C_4F_9-C_{17}H_{34}-OCOCH=CH_2$ 及び $C_4F_9-C_{22}H_{44}-OCOCH=CH_2$ ポリマーで処理された基材は、最高の噴霧評点である100を獲得したが、これは、このタイプの側鎖ポリマーの撥水性用途、例えば繊維/レインウェアなどの実現可能性を実証した。

【0089】

(実施例8) - ブンデスマント評点

処理済基材上での雨の含浸効果が、ブンデスマント試験法(DIM53888 - ドイツ標準試験法にて記載の通り)を使用して決定された。本試験において、処理済基材は模擬降雨にさらされるが、基材裏側は拭き取られた状態である。上部露出表面の外観を、1分後、5分後、及び10分後に目視検査し、評点1~5を与えた。評点1は、表面が完全に濡れることを示し、評点5は表面に水が残らないことを示した。

30

【0090】

【表5】

30

表4 時間に対するブンデスマント評点

ポリマー番号	ポリマー	ナイロン			ポリエステル		
		1分	5分	10分	1分	5分	10分
5	$C_4F_9-C_{17}H_{34}-\text{アクリレート}$	5	5	5	3	2	2
6	$C_4F_9-C_{22}H_{44}-\text{アクリレート}$	5	5	5	4	3	4
7	$C_8F_{17}-SO_2(CH_3)N-$ $CH_2CH_2-\text{アクリレート}$				5	5	5
8	$C_8F_{17}-CH_2CH_2-\text{アクリレート}$				5	5	4

40

【0091】

表4は、 $C_4F_9-C_{17}H_{34}-\text{アクリレート}$ 及び $C_4F_9-C_{22}H_{44}-\text{アクリレート}$ ポリマーで処理されたナイロン基材に対する優れた動的撥水性、並びにこれらの化合物がポリエステル基材上で使用された場合の良好な動的撥水性を示す。

50

【 0 0 9 2 】

本発明の各種実施形態について説明した。これらの及びその他の実施形態は、以下の特許請求の範囲内である。

【 図 1 】

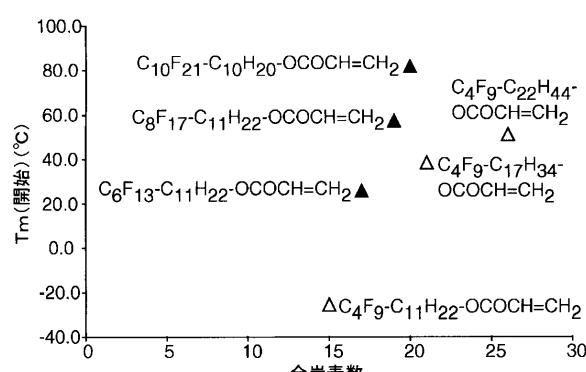


Fig. 1

【 図 2 】

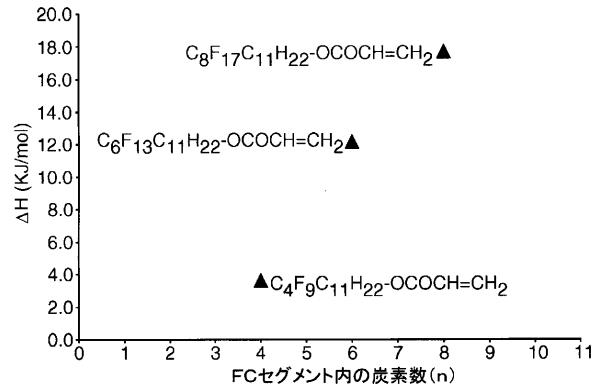


Fig. 2

【図 3】

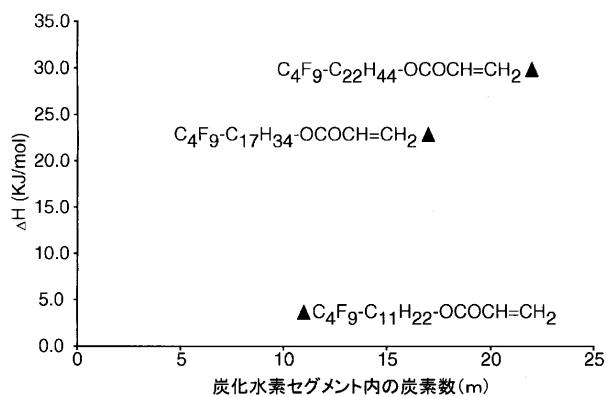


Fig. 3

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2007/076162

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07C69/653 C08F20/24 C08F120/24		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C C08F		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2005/119430 A1 (JONG SHEAN-JENG [TW] ET AL) 2 June 2005 (2005-06-02) claim 1 paragraph [0027] - paragraph [0028] ----- -/-	1-31,34, 35 32,33, 38-41
<input checked="" 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		
Date of the actual completion of the international search 6 December 2007		Date of mailing of the international search report 21/12/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.O. 5018 Patentbaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2340, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer GRENOUILLET, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2007/076162

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 102 903 A (DAIKIN IND LTD) 14 February 1968 (1968-02-14)	1-3,5-9, 11-13, 15-18, 20-22, 24-29, 31-37,40 38,39,41
Y	claims 1,24,25,28,31 page 18, line 97 - line 102 page 19, line 4 - line 31 page 15, line 9 - line 30 page 12, line 18 - line 35	
X	US 4 564 561 A (LORE ALBERT L [US] ET AL) 14 January 1986 (1986-01-14)	1,5-7, 11,15, 16,20, 24-26, 28,31, 34,35 27,32, 33,40,41
Y	claims 1,9,17 column 4, line 44 - line 50	
X	US 4 716 208 A (KORZENIOWSKI STEPHEN H [US]) 29 December 1987 (1987-12-29)	1,5-7, 11,15, 16,20, 24-26, 28,31-35 27,40,41
Y	claims 1,5,6,10,11,14 column 2, line 15 - line 39	
X	US 4 147 851 A (RAYNOLDS STUART) 3 April 1979 (1979-04-03) claim 1 column 4, lines 24-45	1,6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2007/076162

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 2005119430	A1	02-06-2005	NONE		
GB 1102903	A	14-02-1968	CH	253565 D	31-05-1967
			CH	443875 A	15-09-1967
			DE	1494430 A1	09-10-1969
US 4564561	A	14-01-1986	NONE		
US 4716208	A	29-12-1987	NONE		
US 4147851	A	03-04-1979	NONE		

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 F 20/24 (2006.01)	C 0 8 F 20/24	
C 0 7 C 67/08 (2006.01)	C 0 7 C 67/08	

(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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, 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, 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, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74) 代理人 100102990

弁理士 小林 良博

(74) 代理人 100128495

弁理士 出野 知

(72) 発明者 フライン, リチャード エム.

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

(72) 発明者 ヤンドラシツ, マイケル エー.

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

F ターム(参考) 4H006 AA01 AA02 AA03 AB99 AC48 BA25

4H020 BA13 BA22

4J038 FA111 GA12 JA02 JA07 KA06 MA10 NA05 NA07 PA19 PB07
PC02 PC03 PC10

4J100 AA02Q AA03Q AA06Q AB02Q AB03Q AB04Q AC03Q AC04Q AD03Q AE04Q
AE05Q AE18Q AG10Q AJ01Q AJ02Q AJ03Q AJ08Q AJ09Q AL03Q AL04Q
AL05Q AL08P AM15Q AM21Q AS02Q AS03Q BA04Q BA14Q BB01Q BB18P
BC04Q BC07Q CA01 CA04 DA01 DA24 JA01