

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5165109号
(P5165109)

(45) 発行日 平成25年3月21日 (2013. 3. 21)

(24) 登録日 平成24年12月28日 (2012. 12. 28)

(51) Int. Cl.

F I

B 3 2 B 27/30 (2006. 01)**C 0 9 D 5/16 (2006. 01)****C 0 9 D 201/04 (2006. 01)****C 0 9 D 7/12 (2006. 01)****B 0 5 D 5/00 (2006. 01)**

B 3 2 B 27/30

C 0 9 D 5/16

C 0 9 D 201/04

C 0 9 D 7/12

B 0 5 D 5/00

D

Z

請求項の数 31 (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-517810 (P2011-517810)
 (86) (22) 出願日 平成21年7月15日 (2009. 7. 15)
 (65) 公表番号 特表2011-527954 (P2011-527954A)
 (43) 公表日 平成23年11月10日 (2011. 11. 10)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2009/005147
 (87) 国際公開番号 W02010/006782
 (87) 国際公開日 平成22年1月21日 (2010. 1. 21)
 審査請求日 平成23年2月16日 (2011. 2. 16)
 (31) 優先権主張番号 08012950.5
 (32) 優先日 平成20年7月17日 (2008. 7. 17)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 511012905
 ダブリュ エル ゴア アンド アソシエ
 イツ ゲーエムベーハー
 W. L. GORE & ASSOCIA
 TES GMBH
 ドイツ国 8 5 6 4 0 プッツブルン ヘル
 マン-オーベルト-シュトラッセ 2 2
 Hermann-Oberth Str.
 22, 8 5 6 4 0 Putzbrunn
 , Germany
 (74) 代理人 100090398
 弁理士 大淵 美千栄
 (74) 代理人 100090387
 弁理士 布施 行夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イオン性フッ素ポリマーと抗菌性対イオンとの錯体を含む抗菌性コーティング、その形成方法、それを含む製品、およびその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材と、前記基材上に形成され、イオン性フッ素ポリマーと抗菌活性を有するイオンを含む対イオン剤との錯体、又は前記イオン性フッ素ポリマーと前記対イオン剤の前駆体との錯体を含むコーティングと、を含み、

前記抗菌活性を有するイオンが、Ag、Zn、Cu、Au、Pt、Pd、Ir、Sn及びBiイオン、及びこれらのイオンの組み合わせから選択され、

前記前駆体は、第四級アンモニウム化合物及び/又はカチオン性高分子電解質を含む物品。

【請求項 2】

請求項 1 において、前記基材がフッ素ポリマーである物品。

【請求項 3】

請求項 2 において、前記基材がポリテトラフルオロエチレン (PTFE) である物品。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項において、前記基材が多孔性である物品。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項において、前記錯体中の前記イオン性フッ素ポリマーのイオン電荷の 5 ~ 100 % が前記対イオン剤のイオン電荷によって平衡を保たれている物品。

【請求項 6】

10

20

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項において、前記イオン性フッ素ポリマーの当量が $400 \sim 15,000 \text{ g/mol}$ である物品。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項において、前記イオン性フッ素ポリマーのイオン性基がアニオン性基である物品。

【請求項 8】

請求項 7 において、前記イオン性フッ素ポリマーのイオン性基が、カルボキシル基、リン酸基、スルホン基及びそれらの組み合わせから選択される物品。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項において、前記イオン性フッ素ポリマーの F / H 比が 1 以上である物品。 10

【請求項 10】

請求項 9 において、前記イオン性フッ素ポリマーが過フッ素化されている物品。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項において、前記コーティングが液体として前記基材に塗布される物品。

【請求項 12】

請求項 11 において、前記基材をコーティングするために使用される液体が 35 mN/m 未満の表面張力を有する物品。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項において、前記コーティングが、モノリシック層として前記基材の外表面に存在する物品。 20

【請求項 14】

請求項 13 において、前記基材の外表面に存在する前記コーティングの厚みが $0.05 \sim 25 \mu\text{m}$ である物品。

【請求項 15】

請求項 5 ~ 14 のいずれか 1 項において、前記コーティングが、細孔の内表面及び外表面に存在する物品。

【請求項 16】

請求項 15 において、前記細孔の内表面に存在する前記コーティングの厚みが 50 nm よりも大きい物品。 30

【請求項 17】

請求項 15 又は 16 において、前記基材の細孔が前記コーティングによって完全には満たされていない物品。

【請求項 18】

請求項 1 ~ 17 のいずれか 1 項において、前記対イオン剤が表面荷電ナノ粒子をさらに含む物品。

【請求項 19】

基材と、前記基材上に形成され、イオン性フッ素ポリマーと抗菌活性を有するイオンを含む対イオン剤との錯体を含むコーティングと、を含み、 $15,000 \text{ g/m}^2 / 24 \text{ h}$ を超える MVT R 値を有する物品。 40

【請求項 20】

基材と、前記基材上に形成され、イオン性フッ素ポリマーと抗菌性イオンを含む対イオン剤との錯体を含むコーティングと、を含み、20%の相対湿度において DIN EN 1149 - 3 に準拠して測定した電荷減衰時間が 5 秒未満である物品。

【請求項 21】

基材と、前記基材上に形成され、イオン性フッ素ポリマーと抗菌活性を有するイオンを含む対イオン剤との錯体を含むコーティングと、を含み、AATCC 試験法 119 - 2000 に準拠して測定した油等級が 2 以上である物品。

【請求項 22】

基材と、前記基材上に形成され、イオン性フッ素ポリマーと抗菌活性を有するイオンを含む対イオン剤との錯体を含むコーティングと、を含み、60の洗剤による5回の家庭洗浄サイクル後に24時間の阻害帯試験に合格する物品。

【請求項23】

基材と、前記基材上に形成され、イオン性フッ素ポリマーと抗菌活性を有するイオンを含む対イオン剤との錯体を含むコーティングと、を含み、前記イオン性フッ素ポリマーは800以下の当量を有する物品。

【請求項24】

基材と、前記基材上に形成され、イオン性フッ素ポリマーと抗菌活性を有するイオンを含む対イオン剤との錯体を含むコーティングと、を含み、90°以上の水接触角を有する物品。

10

【請求項25】

請求項24において、前記イオン性フッ素ポリマーは2000以上の当量を有する物品。

【請求項26】

基材上にコーティングを形成する方法であって、
 a) イオン性フッ素ポリマー又はその前駆体と、抗菌活性を有するイオンを含む対イオン剤又はその前駆体と、の混合物を用意する工程と、
 b) 前記工程a)で調製した前記混合物を前記基材に塗布する工程と、
を含み、
前記抗菌活性を有するイオンは、Ag、Zn、Cu、Au、Pt、Pd、Ir、Sn及びBiイオン、及びこれらのイオンの組み合わせから選択され、
前記対イオン剤の前記前駆体は、第四級アンモニウム化合物及び/又はカチオン性高分子電解質を含む、方法。

20

【請求項27】

使用時に微生物による汚染に曝される製品であって、請求項1～25のいずれか1項に記載の物品を含む製品。

【請求項28】

請求項27において、衣類、織物構造、積層体、フィルターエレメント、通気エレメント、センサー、診断装置、保護筐体、分離エレメント、コンシューマヘルスケア物品又は医療用品である製品。

30

【請求項29】

請求項1～25のいずれか1項に記載の物品の、使用時に微生物による汚染に曝される製品の製造のための使用。

【請求項30】

請求項29において、前記製品が、衣類、織物構造、積層体、フィルターエレメント、通気エレメント、センサー、診断装置、保護筐体、分離エレメント、コンシューマヘルスケア物品又は医療用品である使用。

【請求項31】

イオン性フッ素ポリマーと抗菌活性を有するイオンを含む対イオン剤との錯体を含む組成物の、基材の抗菌性コーティングとしての使用。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、基材と、前記基材上に形成され、イオン性フッ素ポリマーと対イオン剤との錯体を含むコーティングと、を含み、抗菌性及び/又は抗真菌性を有する物品に関する。また、本発明は、上記物品の製造方法並びに上記物品の様々な用途における使用に関する。

【背景技術】

【0002】

50

衣類、フィルター、膜等の広範な用途に使用される物品の表面は、様々な温度、湿度、pH、摩耗条件及び微生物による汚染などの自然環境に曝される。微生物や菌類等の微生物種は、物品の表面で容易に蓄積して増殖し、物品の機能性に悪影響を与える。

【0003】

Ag、Au、Pt、Pd、Ir、Cu、Sn、Bi及びZn等のカチオン金属イオンは抗菌作用を有することが知られている(Morton, H. E., *Pseudomonas in Disinfection, Sterilization and Preservation*, ed. S. S. Block, Lea and Febinger, 1977)。米国特許第5,985,308号は、水又はアルコール系電解質中において、蒸着金属層から抗菌性銀錯体を製造する方法を開示している。

10

【0004】

有機カチオン性抗菌活性種(例えば、N-アルキル化4-ビニルピリジン、四級化エチレンイミン、四級化アクリル酸誘導体及びそれらのコポリマー)は、A. D. Fuchs及びJ. C. Tiller, *Angew. Chem.* 2006, 118, 6911-6914に開示されている。

【0005】

また、抗菌性を基材に付与するために、コーティングを使用して基材を機能化することが知られている。しかしながら、そのようなコーティングは、基材を恒久的に機能化するために基材に対する良好な密着性を有する(容易に洗い流されない)ことが求められる。

【0006】

20

また、コーティングは、基材の所望の特性に全く又はほとんど悪影響を与えてはならない。例えば、濾過又は通気に使用される微孔性ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)膜の場合には、コーティングは容易に洗い流されてはならないと共に細孔内の流体の流れを損なってはならない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、持続的な抗菌性を基材に付与すると共に抗菌性の調節を可能とする基材のためのコーティングを提供することにある。コーティングは、基材に対する良好かつ恒久的な密着性を有し、容易に調製・塗布することができ、基材上に均等かつ均一に設けることができ、コーティングされた基材が曝される様々な環境条件に耐えることができなければならない。

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

予期せぬことに、本願発明者らは、上記目的は、イオン性フッ素ポリマー(イオン性基を含むフッ素ポリマー)と、フッ素ポリマーのイオン性基と反対のイオン電荷を有すると共に抗菌性を有する対イオン剤(counter ionic agent)と、を錯体として含むコーティングを基材上に形成することによって達成できることを見出した。

【0009】

本発明は、基材と、前記基材上に形成され、イオン性フッ素ポリマーと抗菌活性を有するイオンを含む対イオン剤との錯体を含むコーティングと、を含む物品を提供する。

40

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1a】ポリマー多孔性基材(20)と、ポリマー多孔性基材(20)上に形成されたモノリシックコーティング(30)と、を有する物品(10)の概略断面図である。

【図1b】ポリマー多孔性基材(20)と、ポリマー多孔性基材(20)上に形成され、細孔の内表面に存在するコーティング(30)と、を有する物品(10)の概略断面図である。

【図2】実施例1のコーティング前のePTFE膜のSEM画像である(倍率:3500)。

50

【図3】実施例1のコーティングされたePTFE膜のSEM画像である（倍率：3500）。

【図4】緑膿菌（*Pseudomonas Aeruginosa*）に24時間接触させた後の、実施例1のコーティングされたePTFE膜のSEM画像である（倍率：5000）。

【図5】黄色ブドウ球菌（*Staphylococcus Aureus*）に24時間接触させた後の、実施例1のコーティングされたePTFE膜のSEM画像である（倍率：5000）。

【図6】実施例10のサンプルの閉じられたモノリシック表面のSEM画像である。

【発明を実施するための形態】

10

【0011】

以下、図面を参照して、本発明の実施形態について説明する。

【0012】

本願明細書において使用する「抗菌活性」という用語は、バクテリア、真菌類、ウイルス等の微生物を殺す活性を意味する。

【0013】

イオン性フッ素ポリマーと、抗菌活性を有するイオンを含む対イオン剤と、いう2種類の成分を含む本発明のコーティングは、優れた成膜性と、主としてコーティング内の錯体化イオン性フッ素ポリマーの特性に基づく、ポリマー基材に対するコーティングの密着性を付与する。また、基材に抗菌性を付与すると共に基材のその他の様々な特性を向上・調節することができる。

20

【0014】

そのため、水に対する高い安定性を有する抗菌性コーティングを有する物品を得ることができる。

【0015】

そのようなコーティングを使用することにより、抗菌性と共に耐汚染性（撥油性）を付与することができる。これらのコーティングは、バイオフィルムの蓄積の防止及び／又はバイオフィルムの除去を可能とする。バイオフィルムは、保護・接着性マトリックスの排泄を特徴とする微生物の複雑な凝集物である。

【0016】

本発明のコーティングが多孔性基材上に形成されている（細孔の内表面及び外表面に存在する）場合には、物品の外表面及び内表面を細菌及び／又はバイオフィルムから保護することができるため、特に好適である。そのため、多孔性基材の通気性等のその他の性能も長期間にわたって維持することができる。

30

【0017】

例えば、織物積層体の場合には、微細孔膜上の抗菌性コーティングにより、長期間にわたって抗菌作用を得ることができる。

【0018】

また、そのような抗菌された微孔性積層体は、体臭等の臭気を低減することができる可能性がある。

40

【0019】

コーティングの抗菌作用は、抗菌活性を有するイオンによるものである。カチオン交換反応状況下では、これらのイオンは移動度を有し、活性となる。このような状況は、洗浄条件、相対湿度並びに汗や水分が発生する際の衣類内の条件に応じて異なる。

【0020】

本発明に係る物品は、スポーツ用品及び衣類並びに手袋等の衣類（保護、着心地及び機能性を付与）、狩猟用衣服、軍事用織物、ゴミ収集人用作業衣、靴又は靴インサート等の織物構造、病院及び客室の織物カバー、積層体を使用することができる。本発明に係る物品は、フィルターエレメント（液体及び／又は気体の濾過又は精密濾過等）、通気エレメント（容器の通気等）、センサー、診断装置、保護筐体、分離エレメント、無菌包装、衣

50

服、履き物等のコンシューマヘルスケア、個人用衛生用品、カテーテル、インプラント、チューブ、創縫合部材（縫合糸等）、包帯等の医療用品にも使用することができる。

【0021】

本発明により、24時間、好ましくは48時間以上の阻害帯試験（Zone of Inhibition test）に合格するコーティングされた物品を製造することができる。

【0022】

イオン性フッ素ポリマーと抗菌活性を有するイオン（対イオン剤）を使用することにより、帯電防止性、撥油性、疎水性及び／又は親水性、通気性及び長期抗菌活性をバランスさせることができる。

10

【0023】

コーティングの形態（モノリシック層又は内部コーティング）に応じて、通気特性も容易に調節することができる。細孔の内表面に設けられた内部コーティングの場合には、表面上及び細孔内における細菌の増殖を抑制することが特に有利である。

【0024】

また、本発明の物品には、高い水蒸気透過率（MVTR）、水不透過性、優れた耐薬品性、優れたUV劣化耐性及び機械的安定性を付与することができる。また、物品は、透過性及びMVTR値の改良されたバランスを有することができる。

【0025】

基材は、合成及び／又は天然ポリマー、及び合成及び／又は天然ポリマーの複合体等の有機又は無機材料を含むことができる。

20

【0026】

一実施形態では、基材は、コーティングを形成することができる任意の非電導性基材であることができる。非電導性とは、基材が、23の温度及び50%の相対湿度において $10^{10} \Omega/\square$ を超える比表面積抵抗値（specific surface resistance）を有することを意味する。

【0027】

基材は、フィルム、膜、織物又は積層体であってもよい。基材は織物であってもよく、織布、不織布、フェルト又は編物であってもよい。また、基材は、マイクロデニール繊維及び紡績糸を含む、単繊維、多繊維又は紡績糸等の繊維であってもよい。

30

【0028】

基材は、誘電体基材であってもよい。

【0029】

一実施形態では、基材はポリマー基材である。この実施形態では、ポリマー基材は、合成ポリマー、天然ポリマー及び／又は合成及び／又は天然ポリマーの複合体等の任意のポリマーであることができる。

【0030】

ポリマー基材は、例えば金属又は金属酸化物と比較して低い表面エネルギーを有することが知られている。一実施形態では、本発明の物品のポリマー基材は、 100 mN/m 以下の表面エネルギーを有し、別の実施形態では、 40 mN/m 以下の表面エネルギーを有する。

40

【0031】

一実施形態では、コーティングが形成された基材は、 $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ の厚みを有し、別の実施形態では、 $3 \sim 500 \mu\text{m}$ の厚みを有し、さらに別の実施形態では、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ の厚みを有する。同一又は異なる材料からなる層を、コーティングされた基材と組み合わせることができる。

【0032】

一実施形態では、基材はフッ素ポリマー（フッ素原子を含むポリマー）であり、別の実施形態では、基材はフルオロポリオレフィンである。

【0033】

50

基材は充填剤を含むことができる。

【0034】

フッ素ポリマーは、部分フッ素化又は完全フッ素化（過フッ素化（perfluorinated））されていてもよい。

【0035】

一実施形態では、基材は、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、変性PTFE、熱可塑性フルオロポリマー（fluorothermoplastic）又はフルオロエラストマー又はこれらの材料の組み合わせを含む。本願明細書において使用する「変性PTFE」という用語は、過フッ素化、フッ素化又は非フッ素化モノマー単位が存在するテトラフルオロエチレンコポリマーを意味する。

10

【0036】

また、基材は、多孔性PTFE等の多孔性基材であってもよい。

【0037】

本願明細書において使用する「多孔性」という用語は、1つの表面から他方の表面に相互接続された連続的な空気の流路（経路）を形成する空隙部を内部構造中に有する材料を意味する。

【0038】

基材は、微孔性基材であってもよい。微孔性基材とは、基材の空隙部が非常に小さく、通常は「微視的」と呼ばれる空隙部である基材を意味する。

【0039】

平均細孔径測定によって測定した微孔性基材の空隙部の好適な細孔径は0.01～15μmの範囲である。

20

【0040】

一実施形態では、基材は、延伸PTFE（ePTFE又はEPTEF）を含むか、延伸PTFEからなる。

【0041】

PTFEは、1以上の方向に延伸させてフッ素ポリマーを多孔性にすることができる。多孔性フッ素ポリマーは、テープ、チューブ、繊維、シート又は膜状であることができる。多孔性フッ素ポリマーの微細構造は、ノード（node）及びフィブリル（fibril）、フィブリルのみ、フィブリルのストランド（strand）又は束のみ、又はフィブリルによって相互接続された延伸ノードを含むことができる。

30

【0042】

好適なフッ素ポリマー膜としては、一軸又は二軸延伸ポリテトラフルオロエチレン膜が挙げられる。

【0043】

好適な延伸ポリテトラフルオロエチレン（ePTFE）材料は、例えば、Bowman（米国特許第4,598,011号）、Branca（国際公開第96/07529号）、Bacino（米国特許第5,476,589号）、Gore（米国特許第4,194,041号）、Gore（米国特許第3,953,566号）に開示されている不織ePTFEフィルムである。これらの文献の開示内容は、この参照によって本願に援用する。これらの文献に開示されているePTFEフィルムは、薄く、強く、化学的に不活性であり、空気又は液体の高い通過流量を有することができる。

40

【0044】

ePTFEフィルムを製造するために好適なフッ素ポリマーとしては、PTFE並びにテトラフルオロエチレンとFEP、PFA、THV等のコポリマーが挙げられる。

【0045】

膜内の流量は、平均細孔径と厚みの組み合わせによって決まる。精密濾過用途では、良好な粒子保持性能を有するかなりの流量が必要である。ePTFE細孔径が小さい（狭い）場合には、高い水注入圧力が必要となる。ePTFE細孔径が大きくなると、ePTFE膜の水に対する抵抗性が減少する。これらの実際的な理由から、ePTFEの平均細孔

50

径は $0.3 \mu\text{m}$ 未満がよいと考えられる。

【0046】

「イオン性フッ素ポリマー」という用語は、イオン性基（電荷を有する基）を有する有機ポリマーを意味し、イオン性基は、アニオン性基又はカチオン性基（例えば、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{PO}_4^{2-}$ 又は $-\text{NH}_3^+$ ）であってもよい。イオン性フッ素ポリマーでは、フッ素原子はポリマー主鎖又は側鎖（分岐）中で炭素原子に共有結合している。

【0047】

イオン性フッ素ポリマーの前駆体は、簡単な化学反応によってイオン性フッ素ポリマーに転化させることができる化合物である。例えば、イオン性基として $-\text{SO}_3^-$ 基を含むイオン性フッ素ポリマーの前駆体は、非イオン性の $-\text{SO}_3\text{H}$ 基を有する化合物であってもよく、対イオン剤又はその前駆体との反応によって対応するアニオン性 $-\text{SO}_3^-$ 基に転化させることができる。

10

【0048】

「有機ポリマー」という用語は、ホモポリマー、コポリマー（例えば、ブロックコポリマー、グラフトコポリマー、ランダムコポリマー及び交互コポリマー）、ターポリマー、それらの誘導体並びにそれらの組み合わせ及び混ぜ合わせたもの（blend）を含む。また、特記しない限り、「ポリマー」という用語は、直鎖状構造、ブロック構造、グラフト構造、ランダム構造、交互構造及び分岐状構造並びにそれらの組み合わせを含む分子のあらゆる幾何学的形態を含む。

【0049】

一実施形態では、基材、特に PTFE 等のフッ素化基材との適合性を向上させるために、イオン性フッ素ポリマーは、非炭素原子に対して高いフッ素含有量（例えば、 $> 50 \text{ atom}\%$ ）を有する。

20

【0050】

一実施形態では、基材、特にフッ素化ポリマーとの適合性をさらに向上させ、水溶性を低レベルに保つために、イオン性フッ素ポリマーのフッ素/水素比（F/H比）は1を超え、別の実施形態では2を超え、さらに別の実施形態では3を超える。この場合、コーティングの耐久性も向上する。

【0051】

F/H比は、適度又は高い相対湿度における膨潤度を決定する。F/H比が高くなると、湿潤条件下における膨潤度が低くなる。

30

【0052】

一実施形態では、特に PTFE 又は ePTFE 基材等のフッ素化基材と共に使用する場合には、イオン性フッ素ポリマーは過フッ素化されている。

【0053】

イオン性フッ素ポリマーの当量は、イオン性フッ素ポリマーの分子量を、イオン性フッ素ポリマー中に存在するイオン性基の数で割った値と定義される。

【0054】

一実施形態では、イオン性フッ素ポリマーの当量は $400 \sim 15,000 \text{ g/mol}$ であり、別の実施形態では、 $500 \sim 10,000 \text{ g/mol}$ であり、さらに別の実施形態では、 $700 \sim 8,000 \text{ g/mol}$ である。

40

【0055】

イオン性フッ素ポリマーの当量が低過ぎると、水溶性が高くなり過ぎる場合がある。イオン性フッ素ポリマーの当量が高過ぎると、抗菌性が悪化する場合がある。

【0056】

一実施形態では、イオン性フッ素ポリマーは非水溶性である。

【0057】

イオン性フッ素ポリマーのイオン性基は、アニオン性基又はカチオン性基であってもよい。

【0058】

50

一実施形態では、イオン性基はアニオン性基であり、別の実施形態では、イオン性基は、カルボキシル基、リン酸基、スルホン基及びそれらの組み合わせから選択される。

【0059】

本発明の一実施形態では、イオン性フッ素ポリマーは、フルオロアイオノマー又はイオン性フルオロポリエーテルである。

【0060】

「フルオロアイオノマー」という用語は、部分フッ素化又は過フッ素化 α -オレフィン（例えば、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHF}$ （フッ化ビニル）、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CF}_2$ （フッ化ビニリデン（VDF））、 $\text{HFC}=\text{CHF}$ 、 $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$ （テトラフルオロエチレン）、 $\text{F}_2\text{C}=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{ClFC}=\text{CF}_2$ （塩化三フッ化エチレン）と部分フッ素化又は過フッ素化ビニルエーテルのコポリマーを意味する。コポリマーはイオン性基も含む。また、フルオロアイオノマーは、アセチレン等の非フッ素化モノマーを含むことができる。

【0061】

フルオロアイオノマーは、エーテル基によってポリマーに結合していてもよい側鎖を含むことができる。側鎖長は、3炭素原子からエーテル結合を含む8炭素原子であることができる。イオン性基は側鎖に結合していてもよい。

【0062】

市販のアイオノマーは、DuPont社（DuPont（商標）Nafion（登録商標））、旭硝子株式会社（Flemion（登録商標））、3M-Dyneon（米国特許出願公開第2004/0121210 A1号）、旭化成株式会社（Aciplex（登録商標））、Dow Chemical社（Dow 808 EW ionomer）、Solvay Solexis社（Hyflon（登録商標）lon）、Shanghai GORE 3F社（米国特許第7,094,851号）から入手することができる。

【0063】

「イオン性フルオロポリエーテル」という用語は、酸素原子によって結合した部分フッ素化又は過フッ素化オレフィンモノマー単位及びイオン性基（電荷を有する基）を有する単位からなるポリマーを意味する。イオン性フルオロポリエーテル分子には、同一又は異なる性質の1以上のイオン性基が存在していてもよい。

【0064】

イオン性フルオロポリエーテルは、通常は熱的に安定であり、水及び最も一般的な溶媒に実質的に不溶であり、コーティング後に溶け出ることがない。

【0065】

例えば、フルオロポリエーテルオレフィンモノマー単位は、 $-\text{O}-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)-$ 及び/又は $-\text{O}-(\text{CFH}-\text{CF}_2)-$ 及び/又は $-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)-$ 及び/又は $-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CHF})-$ 及び/又は $-\text{O}-(\text{CF}(\text{CH}_3)-\text{CF}_2)-$ 及び/又は $-\text{O}-(\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CF}_2)-$ 及び/又は $-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3))-$ 及び/又は $-\text{O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2)-$ 及び/又は $-\text{O}-(\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{CF}_2)-$ 及び/又は $-\text{O}-(\text{CF}_2-\text{CH}(\text{CF}_3))-$ を含むことができる。

【0066】

イオン性基は、アニオン性基（ $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{OPO}_3^{2-}$ 等）及び/又はアニオン性基とカチオン性基の組み合わせ（例えば、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{COO}^-$ 又は $-\text{OPO}_3^{2-}$ と $-\text{NH}_3^+$ 、 $-\text{NR}_1\text{H}_2^+$ 又は $-\text{NR}_2\text{H}^+$ ）であってもよい。

【0067】

一実施形態では、イオン性基はアニオン性基であり、別の実施形態では、イオン性基は、カルボキシル基、リン酸基、スルホン基及びそれらの組み合わせから選択される。

【0068】

イオン性フルオロポリエーテルの前駆体は、簡単な化学反応によってイオン基を有するフルオロポリエーテルに転化させることができる化合物である。例えば、イオン性基として $-\text{COO}^-$ 基を含むイオン性フルオロポリエーテルの前駆体は、非イオン性の $-\text{COO}$

10

20

30

40

50

H基を有する化合物であってもよく、対イオン剤又はその前駆体との反応（例えば、酢酸銅等の酢酸塩と反応させ、加熱して酢酸を蒸発させる）によって対応するアニオン性 - C O O⁻ 基に転化させることができる。

【 0 0 6 9 】

イオン性フルオロポリエーテルでは、フッ素原子はポリマー主鎖又は側鎖（分岐）中で炭素原子に共有結合している。「ポリマー」という用語は、コポリマー（例えば、ブロックコポリマー、グラフトコポリマー、ランダムコポリマー及び交互コポリマー）、ターポリマー、それらの誘導体並びにそれらの組み合わせ及び混ぜ合わせたものを含む。また、特記しない限り、「ポリマー」という用語は、直鎖状構造、ブロック構造、グラフト構造、ランダム構造、交互構造及び分岐状構造並びにそれらの組み合わせを含む分子のあらゆる幾何学的形態を含む。

10

【 0 0 7 0 】

通常、イオン性過フッ素化ポリエーテルは、- C F₂ - O -、- (C F₂ C F₂) - O -、- (C F (C F₃)) - O -、- (C F₂ C F₂ C F₂) - O -、- (C F₂ C F (C F₃)) - O -、- (C F (C F₃) C F₂) - O - 及びそれらの組み合わせから選択されるオレフィンモノマー単位を含む。新しいタイプの過フッ素化ポリエーテルは、他の繰り返し単位（例えば、(C (C F₃)₂) - O -) 又は3つ以上の炭素原子を含む単位（例えば、- (C₄ F₈) - O 又は - (C₆ F₁₂) - O -) も含む場合がある。

【 0 0 7 1 】

一実施形態では、イオン性フルオロポリエーテルは、イオン性パーフルオロポリアルキルエーテル（1以上のイオン性基を分子内に有するパーフルオロポリアルキルエーテル（perfluoropolyalkylether））からなる群から選択される。通常、パーフルオロポリアルキルエーテルは「PFPE」と省略されている。よく使用される他の同義語として、「PFPE油」、「PFPE流体」及び「PFPAE」がある。

20

【 0 0 7 2 】

PFPEは、中性の非イオン性基（特に非イオン性末端基）のみを有することが知られている。

【 0 0 7 3 】

過フッ素化ポリエーテルの概説は、「Modern Fluoropolymers」, edited by John Scheirs, Wiley Series in Polymer Science, John Wiley & Sons (Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto), 1997, Chapter 24: Perfluoropolyethers (Synthesis, Characterization and Applications) に記載されている。上記文献の開示内容は、この参照によって本願に援用する。

30

【 0 0 7 4 】

しかしながら、本発明に使用するイオン性PFPE等のイオン性フルオロポリエーテルは、イオン性基を含む点においてそのような中性PFPEとは異なる。

【 0 0 7 5 】

通常、イオン性フルオロポリエーテル分子は、イオン性フルオロポリエーテル構造の骨格の両端に2つの末端基を含む。

40

【 0 0 7 6 】

通常、イオン性フルオロポリエーテル分子に存在するイオン性基は、これらの末端基を構成するか、これらの末端基に結合している。

【 0 0 7 7 】

イオン性フルオロポリエーテルは、末端基反応によって非イオン性フルオロポリエーテルを変性することによって得ることができる。そのような化合物は、例えば、Fluorolink（登録商標）（Solvay Solexis社）として市販されている。

【 0 0 7 8 】

50

イオン性フルオロポリエーテル又はその前駆体の実施形態を以下に記載する。

(a) 以下の基から選択される末端基を含むパーフルオロポリエーテル (PFPE) :



式中、

$R_1 = H, F, Cl, Br$ 又は I ;

$R_2 = H, F, Cl, Br$ 又は I ;

$X = COOH, SO_2OH$ 又は $OPO(OH)_2$;

$n = 0$ 又は 1 ;

$m = 0 \sim 10$ 。

【0079】

10

ただし、末端基に隣接して以下の基が存在していてもよい。

-CFH-

$-(CH_2)_n - (n = 1 \sim 10)$

$-(OCH_2)_n - (n = 1 \sim 10)$

$-(OCH_2CH_2)_n - (n = 1 \sim 10)$

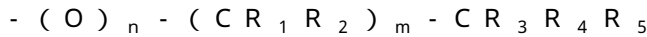
【0080】

イオン性フルオロポリエーテルが非イオン性末端基を含む場合、非イオン性末端基は通常は $-OCF_3$ 、 $-OC_2F_5$ 、 $-OC_3F_7$ 等の基である。

【0081】

ただし、非イオン性末端基は、以下の基から選択されてもよい。

20



式中、

$R_1 = H, F, Cl, Br$ 又は I ;

$R_2 = H, F, Cl, Br$ 又は I ;

$R_3 = H, F, Cl, Br$ 又は I ;

$R_4 = H, F, Cl, Br$ 又は I ;

$R_5 = H, F, Cl, Br, I$ 、アルキル又はアリール ;

$n = 0$ 又は 1 ;

$m = 0 \sim 10$ 。

【0082】

30

また、 H, Cl, Br 又は I ラジカルを含む基等の非過フッ素化末端基が存在していてもよい。

【0083】

非過フッ素化末端基の例としては、以下の構造が挙げられる。

-CF₂R₆ (R₆ = H, Cl, Br 又は I)

-CFR₇-CF₃ (R₇ = H, Cl, Br 又は I)

【0084】

$-(O)_n - (CR_1R_2)_m - CR_3R_4R_5$ で表される末端基は、以下の基の組み合わせから選択されてもよい。

-OCF₃; -OC₂F₅; -OC₃F₇; -OC₄F₉; -OC₅F₁₁; -OC₆F₁₃; -OC₇F₁₅; -OC₈F₁₇; -OC₉F₁₉; -OC₁₀F₂₁;

-OCF₂H; -OC₂F₄H; -OC₃F₆H; -OC₄F₈H; -OC₅F₁₀H;

-OC₆F₁₂H; -OC₇F₁₄H; -OC₈F₁₆H; -OC₉F₁₈H; -OC₁₀F₂₀H;

-OCF₂Cl; -OC₂F₄Cl; -OC₃F₆Cl; -OC₄F₈Cl; -OC₅F₁₀Cl; -OC₆F₁₂Cl; -OC₇F₁₄Cl; -OC₈F₁₆Cl; -OC₉F₁₈Cl; -OC₁₀F₂₀Cl;

-OCF₂Br; -OC₂F₄Br; -OC₃F₆Br; -OC₄F₈Br; -OC₅F₁₀Br; -OC₆F₁₂Br; -OC₇F₁₄Br; -OC₈F₁₆Br; -OC₉F₁₈Br; -OC₁₀F₂₀Br;

-OCF₂I; -OC₂F₄I; -OC₃F₆I; -OC₄F₈I; -OC₅F₁₀I; -OC₆F₁₂I; -OC₇F₁₄I; -OC₈F₁₆I; -OC₉F₁₈I; -OC₁₀F₂₀I;

-OCF₂OH; -OC₂F₄OH; -OC₃F₆OH; -OC₄F₈OH; -OC₅F₁₀OH; -OC₆F₁₂OH; -OC₇F₁₄OH; -OC₈F₁₆OH; -OC₉F₁₈OH; -OC₁₀F₂₀OH;

-OCF₂SH; -OC₂F₄SH; -OC₃F₆SH; -OC₄F₈SH; -OC₅F₁₀SH; -OC₆F₁₂SH; -OC₇F₁₄SH; -OC₈F₁₆SH; -OC₉F₁₈SH; -OC₁₀F₂₀SH;

-OCF₂SO₂H; -OC₂F₄SO₂H; -OC₃F₆SO₂H; -OC₄F₈SO₂H; -OC₅F₁₀SO₂H; -OC₆F₁₂SO₂H; -OC₇F₁₄SO₂H; -OC₈F₁₆SO₂H; -OC₉F₁₈SO₂H; -OC₁₀F₂₀SO₂H;

-OCF₂PO₃H₂; -OC₂F₄PO₃H₂; -OC₃F₆PO₃H₂; -OC₄F₈PO₃H₂; -OC₅F₁₀PO₃H₂; -OC₆F₁₂PO₃H₂; -OC₇F₁₄PO₃H₂; -OC₈F₁₆PO₃H₂; -OC₉F₁₈PO₃H₂; -OC₁₀F₂₀PO₃H₂;

-OCF₂SO₃H; -OC₂F₄SO₃H; -OC₃F₆SO₃H; -OC₄F₈SO₃H; -OC₅F₁₀SO₃H; -OC₆F₁₂SO₃H; -OC₇F₁₄SO₃H; -OC₈F₁₆SO₃H; -OC₉F₁₈SO₃H; -OC₁₀F₂₀SO₃H;

50

- O C F₂ I ; - O C₂ F₄ I ; - O C₃ F₆ I ; - O C₄ F₈ I ; - O C₅ F₁₀ I ;
 - O C₆ F₁₂ I ; - O C₇ F₁₄ I ; - O C₈ F₁₆ I ; - O C₉ F₁₈ I ; - O C₁₀ F₂₀ I ;
 - O C F₁ H₂ ; - O C₂ F₃ H₂ ; - O C₃ F₅ H₂ ; - O C₄ F₇ H₂ ; - O C₅ F₉ H₂ ; - O C₆ F₁₁ H₂ ; - O C₇ F₁₃ H₂ ; - O C₈ F₁₅ H₂ ; - O C₉ F₁₇ H₂ ; - O C₁₀ F₁₉ H₂ ;
 - O C F C l₂ ; - O C₂ F₃ C l₂ ; - O C₃ F₅ C l₂ ; - O C₄ F₇ C l₂ ; - O C₅ F₉ C l₂ ; - O C₆ F₁₁ C l₂ ; - O C₇ F₁₃ C l₂ ; - O C₈ F₁₅ C l₂ ; - O C₉ F₁₇ C l₂ ; - O C₁₀ F₁₉ C l₂ ;
 - O C F₁ B r₂ ; - O C₂ F₃ B r₂ ; - O C₃ F₅ B r₂ ; - O C₄ F₇ B r₂ ; - O C₅ F₉ B r₂ ; - O C₆ F₁₁ B r₂ ; - O C₇ F₁₃ B r₂ ; - O C₈ F₁₅ B r₂ ; - O C₉ F₁₇ B r₂ ; - O C₁₀ F₁₉ B r₂ ;
 - O C F₁ I₂ ; - O C₂ F₃ I₂ ; - O C₃ F₅ I₂ ; - O C₄ F₇ I₂ ; - O C₅ F₉ I₂ ; - O C₆ F₁₁ I₂ ; - O C₇ F₁₃ I₂ ; - O C₈ F₁₅ I₂ ; - O C₉ F₁₇ I₂ ; - O C₁₀ F₁₉ I₂ ;
 - C F₃ ; - C₂ F₅ ; - C₃ F₇ ; - C₄ F₉ ; - C₅ F₁₁ ; - C₆ F₁₃ ; - C₇ F₁₅ ; - C₈ F₁₇ ; - C₉ F₁₉ ; - C₁₀ F₂₁ ;
 - C F₂ H ; - C₂ F₄ H ; - C₃ F₆ H ; - C₄ F₈ H ; - C₅ F₁₀ H ; - C₆ F₁₂ H ; - C₇ F₁₄ H ; - C₈ F₁₆ H ; - C₉ F₁₈ H ; - C₁₀ F₂₀ H ;
 - C F₂ C l ; - C₂ F₄ C l ; - C₃ F₆ C l ; - C₄ F₈ C l ; - C₅ F₁₀ C l ; - C₆ F₁₂ C l ; - C₇ F₁₄ C l ; - C₈ F₁₆ C l ; - C₉ F₁₈ C l ; - C₁₀ F₂₀ C l ;
 - C F₂ B r ; - C₂ F₄ B r ; - C₃ F₆ B r ; - C₄ F₈ B r ; - C₅ F₁₀ B r ; - C₆ F₁₂ B r ; - C₇ F₁₄ B r ; - C₈ F₁₆ B r ; - C₉ F₁₈ B r ; - C₁₀ F₂₀ B r ;
 - C F₂ I ; - C₂ F₄ I ; - C₃ F₆ I ; - C₄ F₈ I ; - C₅ F₁₀ I ; - C₆ F₁₂ I ; - C₇ F₁₄ I ; - C₈ F₁₆ I ; - C₉ F₁₈ I ; - C₁₀ F₂₀ I ;
 - C F₁ H₂ ; - C₂ F₃ H₂ ; - C₃ F₅ H₂ ; - C₄ F₇ H₂ ; - C₅ F₉ H₂ ; - C₆ F₁₁ H₂ ; - C₇ F₁₃ H₂ ; - C₈ F₁₅ H₂ ; - C₉ F₁₇ H₂ ; - C₁₀ F₁₉ H₂ ;
 - C F C l₂ ; - C₂ F₃ C l₂ ; - C₃ F₅ C l₂ ; - C₄ F₇ C l₂ ; - C₅ F₉ C l₂ ; - C₆ F₁₁ C l₂ ; - C₇ F₁₃ C l₂ ; - C₈ F₁₅ C l₂ ; - C₉ F₁₇ C l₂ ; - C₁₀ F₁₉ C l₂ ;
 - C F₁ B r₂ ; - C₂ F₃ B r₂ ; - C₃ F₅ B r₂ ; - C₄ F₇ B r₂ ; - C₅ F₉ B r₂ ; - C₆ F₁₁ B r₂ ; - C₇ F₁₃ B r₂ ; - C₈ F₁₅ B r₂ ; - C₉ F₁₇ B r₂ ; - C₁₀ F₁₉ B r₂ ;
 - C F₁ I₂ ; - C₂ F₃ I₂ ; - C₃ F₅ I₂ ; - C₄ F₇ I₂ ; - C₅ F₉ I₂ ; - C₆ F₁₁ I₂ ; - C₇ F₁₃ I₂ ; - C₈ F₁₅ I₂ ; - C₉ F₁₇ I₂ ; - C₁₀ F₁₉ I₂ ;

【0085】

本発明に好適なイオン性フルオロポリエーテルの市販品としては、例えば、Fomblin（登録商標）（Solvay Solexis社）、Fluorolink（登録商標）（Solvay Solexis社）、Krytox（登録商標）（DuPont社）、Demnum（登録商標）（ダイキン工業株式会社）が挙げられる。これらの化合物は、実質的に純粋な形態で入手することができ、水の中でマイクロエマルジョンとして供給されている場合もある（例えば、Fomblin（登録商標）FE 20C又はFomblin（登録商標）FE 20EG）。

【0086】

市販されている好適なイオン性フルオロポリエーテル構造を以下に記載する。
 Fluorolink（登録商標）C及びFluorolink（登録商標）C 10：

$\text{HOOC} - \text{CF}_2 - (\text{OCF}_2\text{CF}_2)_n - (\text{OCF}_2)_m - \text{O} - \text{CF}_2 - \text{COOH}$ (式中、 $m + n = 8 \sim 45$ 、 $m/n = 20 \sim 1000$)

Fluorolink (登録商標) F 10 :

$\text{PO}(\text{OH})_3 - \text{y}(\text{EtO})_x]_y - \text{CH}_2 - \text{CF}_2 - (\text{OCF}_2\text{CF}_2)_n - (\text{OCF}_2)_m - \text{O} - \text{CF}_2 - \text{CH}_2(\text{EtO})_x]_y \text{PO}(\text{OH})_3 - \text{y}$ (式中、 $m + n = 8 \sim 45$ 、 $m/n = 20 \sim 1000$)

Krytox (登録商標) 157 FSL :

$\text{F} - [\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n - \text{CF}(\text{CF}_3) - \text{COOH}$ (式中、 $n = \sim 14$ ($M_n = 2500$))

Krytox (登録商標) 157 FSM ($M_n = 3500 \sim 4000$) 及び Krytox (登録商標) 157 FSH ($M_n = 7000 \sim 7500$) を含む。

Demnum (登録商標) SH :

$\text{CF}_3 - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{O} - (\text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{CF}_2\text{O})_m - \text{CF}_2 - \text{CF}_2\text{COOH}$ (分子量 : 3500)

【0087】

イオン性フルオロポリエーテル又はその前駆体を含む成分は、60 において約 5 mPas ~ 約 1,000,000 mPas、約 10 mPas ~ 約 500,000 mPas 又は好ましくは約 30 mPas ~ 約 50,000 mPas の粘度を有する粘性の液体であってもよい。

【0088】

イオン性フッ素ポリマーは、非水溶性であってもよい。

【0089】

通常、イオン性フッ素ポリマーは、非水溶性であってもよいオリゴマー及び/又はコロイドである。レーザー散乱法(米国特許第7,094,851号)によって測定した、水中に分散したオリゴマー及び/又はコロイドの粒径は、通常は1~200 nmである。

【0090】

「対イオン剤」という用語は、イオン性フッ素ポリマーのイオン性基の電荷とは反対のイオン電荷を有する化合物を意味する。本発明において、対イオン剤は、抗菌活性を有するイオンを含む。

【0091】

対イオン剤とイオン性フッ素ポリマーを混合すると、以下に詳述するように、フッ素ポリマーのイオン性基の電荷が対イオン剤の電荷が少なくとも部分的に平衡を保たれた錯体が形成される。そのような錯体(イオン性フッ素ポリマーの電荷が対イオン剤によって平衡を保たれた錯体)は、通常は、コーティング全体に及ぶイオン性フッ素ポリマー分子と対イオン剤種のネットワークであり、コーティングは架橋されているとみなすことができる。

【0092】

本願明細書において使用する「抗菌活性」という用語は、バクテリア、真菌類、ウイルス等の微生物を殺す活性を意味する。

【0093】

抗菌活性を有するイオンの例としては、Ag、Au、Pt、Pd、Ir、Cu、Sn、Bi、Znイオンや、荷電有機種、双性イオン性化合物、もしくは有機カチオン種等のポリカチオン(例えば、カチオン性高分子電解質、N-アルキル化四級アンモニウムカチオン及びその誘導体、N-アルキル化4-ビニルピリジン、四級化エチレンイミン、四級化アクリル酸誘導体のポリマー及びそれらのコポリマー等)が挙げられる。

【0094】

荷電有機種、双性イオン性化合物又はポリカチオンに好適なモノマーとしては、置換アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリレート、メタクリレート、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-ビニルピペリジン、4-ビニルピペリジン、ビニルアミン、ジアリルアミンの第四級アンモニウム塩等のカチオン性モノマーが挙げられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 5 】

好ましいポリカチオンは、アルキル化ポリ(4-ビニルピリジン)等のポリ(4-ビニルピリジン)、ポリエチレンミン(PEI)、アルキル置換PEI、ポリ(ジアリルジメチルアンモニウム)塩(PDADMA)、ポリ(アリルアミン塩酸塩)、ポリビニルアミン並びにそれらのコポリマー及び混合物である。

【 0 0 9 6 】

別の態様において、ポリカチオンは、少なくとも1つの第4級アミンイオンを含むことができる。

【 0 0 9 7 】

対イオン剤としてのポリカチオンの使用は、膜、紙又は織物上のコーティングの抗菌性の向上、透過性を調整する分野並びに表面変性による活性種の結合に適している。

10

【 0 0 9 8 】

一実施形態では、抗菌活性を有するイオンは、Ag、Au、Pt、Pd、Ir、Cu、Sn、Bi及び/又はZnイオンを含み、別の実施形態では、Ag、Cu及び/又はZnイオンを含み、さらに別の実施形態では、Agイオンを含む。

【 0 0 9 9 】

抗菌活性を有するイオンがAgイオン(Ag^+)を含む実施形態では、コーティングは、酢酸銀、炭酸銀、硝酸銀、乳酸銀、クエン酸銀、それらの酸化物、混合物あるいは誘導体をコーティングを形成するための混合物における Ag^+ の前駆体として使用して形成することができる。

20

【 0 1 0 0 】

特定の用途においては、上述した抗菌活性を有するイオンの組み合わせ、例えば、銀と銅、銀と亜鉛、銀とカチオン性高分子電解質の組み合わせを使用することが有利な場合がある。

【 0 1 0 1 】

抗菌活性を有するイオンがAg、Au、Pt、Pd、Ir、Cu、Sn、Bi及び/又はZnイオンを含む実施形態では、抗菌活性を有するイオンは、カチオン性高分子電解質、N-アルキル化四級アンモニウムカチオン及びその誘導体、N-アルキル化4-ビニルピリジン、四級化エチレンイミン、四級化アクリル酸誘導体のポリマー及びそれらのコポリマー等の荷電有機種、双性イオン性化合物、有機カチオン種等のポリカチオンをさらに含むことができる。

30

【 0 1 0 2 】

別の実施形態では、対イオン剤は、導電性ポリマー(intrinsically conductive polymer(ICP))のナノ粒子等の表面荷電ナノ粒子をさらに含む。

【 0 1 0 3 】

表面荷電ナノ粒子の多重荷電により、イオン性フッ素ポリマーとの複数の相互作用点を有する錯体が形成され、安定したコーティングが得られる。

【 0 1 0 4 】

そのようなナノ粒子の例としては、コロイド有機塩、有機コロイドポリマー、ポリスチレンスルホン酸塩、染料、インク及び導電性ポリマー(IPC)のナノ粒子が挙げられる。

40

【 0 1 0 5 】

荷電されていないナノ粒子には、カチオン性高分子電解質(例えば、ポリエチレンイミン(PEI))等の高分子電解質をコーティングすることによって表面電荷を付与することができる。

【 0 1 0 6 】

カルボン酸、硫酸塩、リン酸塩、シラン、ジオール、ポリオール等の有機化合物による処理によってナノ粒子が表面官能基を含む場合には、例えば、カチオン性高分子電解質を使用してナノ粒子をアニオン性荷電フッ素ポリマーに結合させることができる。

50

【0107】

通常、表面荷電ナノ粒子は、単一分子、コロイド、オリゴマー及び／又はポリマーの非水溶性有機分子である。

【0108】

一実施形態では、液体中に分散した表面荷電ナノ粒子の大きさは5～500nmであり、別の実施形態では、10～200nmであり、さらに別の実施形態では、20～100nmである。

【0109】

水等の液体中に分散した表面荷電ナノ粒子の粒径は、レーザードップラー法によって測定することができる。例えば、Ormecon（商標）（ポリアニリン分散液）は、レーザードップラー法によって測定した10～50nmの粒径を有する粒子として入手することができる。

10

【0110】

一実施形態では、表面荷電ナノ粒子は導電性ポリマーを含む。

【0111】

「導電性ポリマー（ICP）」という用語は、二重結合又は三重結合等の多重共役結合系及び電子供与体又は電子受容体ドーパントでドーブされた芳香環を含み、4インラインプローブ法（four-inline probe method）による少なくとも約 10^{-6} S/cmの導電率を有する電荷移動錯体を形成する有機ポリマーを意味する。

【0112】

20

ドーパントは、ICPに対する電荷平衡化対イオンとして機能すると共にICPを水中に分散させる。

【0113】

通常、ドーパントは、単イオン、アニオン性界面活性剤、または、ポリアクリル酸、ポリスチレンスルホン酸及びそれらの誘導体又はそれらの組み合わせを含むアニオン高分子電解質、等のアニオン性水溶性材料である。

【0114】

ICPの例としては、ポリアニリン、置換ポリアニリン、ポリピロール、置換ポリピロール、ポリアセチレン、置換ポリアセチレン、ポリチオフェン、置換ポリチオフェン、ポリパラフェニレン及び置換ポリ（パラ）パラフェニレン等のポリフェニレン、ポリアジン、置換ポリアジン、ポリパラフェニレンスルフィド、置換ポリパラフェニレンスルフィド、それらの混合物及び／又はコポリマーが挙げられる。

30

【0115】

市販の導電性ポリマーの例としては、ポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン）（PEDOT）（H.C.Stark社、Clevis（商標）P又はPH（以前の名称はBaytron（登録商標）、Baytron（登録商標）-P又は-PH））が挙げられる。また、ポリチエノチオフェン等の置換ポリチオフェン、ポリアニリン（Covion Organic Semiconductors社（フランクフルト）及びOrmecon（商標）（Ammersbek））、ポリピロール（Sigma Aldrich社（ミズーリ州セントルイス））、ポリアセチレン及びそれらの組み合わせも例として挙げられる。ドーピング系を含む、ポリアセチレン、ポリ（N-置換ピロール）、ポリ（N-置換アニリン）、ポリ（パラフェニレン）、ポリ（フェニレンスルフィド）も導電性ポリマーとして使用することができる。

40

【0116】

対イオン剤として導電性ポリマーを使用することにより、帯電防止性、難燃性及び通気性のバランスが優れたコーティングを製造することができる。

【0117】

また、導電性ポリマーを使用することにより、非常に優れた密着性を有する帯電防止コーティングを得ることができる。さらに、導電性ポリマーは撥油性コーティングに使用することができる。

50

【0118】

導電性ポリマーは、水系分散液又は有機組成物内に安定化させた小さなナノ粒子として利用することができる。

【0119】

一実施形態では、ナノ粒子である[ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)ポリ(スチレンスルホネート)]導電性ポリマー(例えば、Clevious(商標)P又はPH(以前の名称はBaytron(登録商標)P又はPH))の水系分散液を使用する。

【0120】

一実施形態では、膨潤状態にある分散ナノ粒子の大きさは5~500nmであり、別の実施形態では、10~200nmであり、さらに別の実施形態では、20~100nmである。

10

【0121】

導電性ポリマーの分散ナノ粒子の粒径は、レーザードップラー法によって測定することができる。例えば、Ormecoon(商標)(ポリアニリン分散液)は、レーザードップラー法によって測定した10~50nmの粒径を有する粒子として入手することができる。

【0122】

一実施形態では、分散ナノ粒子の平均粒径は5~500nmであり、別の実施形態では、10~200nmであり、さらに別の実施形態では、20~100nmである。

20

【0123】

導電性ポリマーの分散ナノ粒子の平均膨潤粒径は超遠心分離法によって測定することができる。例えば、Clevious(商標)P(以前の名称はBaytron(登録商標)P)の平均膨潤粒径は超遠心分離法によって測定されており、S.Kirchmeyer, K.Reuter, J.Mater.Chem., 2005, 15, 2077-2088に報告されている。

【0124】

最終的なコーティング内には、イオン性フッ素ポリマーと対イオン剤は錯体として存在する。

【0125】

30

一実施形態では、対イオン剤又はその前駆体の量は、対イオン剤の量が、最終的なコーティング内に存在するイオン性フルオロポリエーテルのイオン性基の量に対して、0.05~1.0電荷当量(charge equivalent)、別の実施形態では0.1~0.99電荷当量、別の実施形態では0.15~0.95電荷当量、別の実施形態では0.2~0.90電荷当量、さらに別の実施形態では0.5超~0.90電荷当量となるように選択される。

【0126】

すなわち、これらの実施形態では、最終的なコーティング内のイオン性フッ素ポリマーのイオン電荷のそれぞれ5~100%、10~99%、15~95%、20~90%又は50%超~90%が、導電性ポリマーのイオン電荷によって均衡を保たれており、従って、これらの実施形態では、最終的なコーティング内のイオン性フルオロポリエーテルのそれぞれ5~100%、10~99%、15~95%、20~90%又は50%超~90%が導電性ポリマーによって架橋されており、錯体として存在する。

40

【0127】

対イオン剤の量が少な過ぎると、コーティングの機能性(抗菌活性等)が比較的低くなる場合がある。対イオン剤の量が多過ぎると、対イオン剤が錯体形成に寄与することなくイオン性フッ素ポリマーのポリマー鎖によって埋められ、コーティングが溶出性を示す場合がある。

【0128】

対イオン剤の量は、電荷平衡が5~100%、10~99%、15~95%、20~9

50

0%又は50%超～90%となり、抗菌性を含む特性の特有なバランスを有するコーティングを製造することができるように選択する。

【0129】

本発明の物品におけるコーティングは、外部コーティング（実質的に連続する層として存在するコーティング（「モノリシックコーティング」）又は、例えば、基材の外表面上のドット状パターン等の非連続パターンを有するコーティング）及び／又は内部コーティング（多孔性基材の細孔の内面及び外面に存在するが、それらを閉塞しないコーティング）であってもよい。

【0130】

また、コーティングは、多孔性基材の細孔に完全に充填されていてもよい（すなわち、基材に完全に吸収され、細孔を閉塞していてもよい）。

【0131】

外部コーティング（例えば、モノリシックコーティング）は、基材の片面又は両面に設けられていてもよい。

【0132】

モノリシックコーティングは、

a) 2つの基材（例えば、2つの微細孔膜又は1つの微細孔膜と1つの織物層）間の中間層、又は

b) 基材の多重被覆層の一部（例えば、2つのコーティング間の層又は最外面のトップコーティング）を形成していてもよい。

【0133】

図1は、基材20の外表面上に層として設けられたモノリシックコーティング30の模式図を示す。

【0134】

モノリシックコーティングは通常気密性を有するため、多孔性基材の場合には、コーティングされた物品内の空気の流れはモノリシックコーティングによって妨げられる。「気密層」及び「空気の流れを妨げる」とは、実験部分に記載したガーレー（Gurley）試験によって測定した場合に少なくとも2分間にわたって空気の流れが観察されないことを意味する。

【0135】

一実施形態では、最終的なモノリシックコーティングの厚みは0.05～25μmである。当業者は、上記範囲内において用途に最も適した厚みを決定することができるだろう。

【0136】

コーティングされた基材の特性（例えば、MVT Rと帯電防止性、MVT Rと撥油性、MVT Rと難燃性）の優れたバランスを得るために、モノリシックコーティングの厚みは0.075～25μmとすることができる。

【0137】

層が0.05μmよりも薄い場合には、コーティングの耐久性が低下する場合がある。

【0138】

一実施形態では、基材上の最終的なコーティングのレイダウン（lay down）は、基材の外表面に対して0.1～10g/m²である。

【0139】

例えば、ePTFE膜上のモノリシックコーティングの最小レイダウンは通常は0.3g/m²である。

【0140】

レイダウンとコーティングの厚みは耐久性と通気性（MVT R）に影響を与えるため、用途に応じて調節しなければならない。

【0141】

モノリシックコーティングが設けられた多孔性基材（ePTFEフィルム等）の通気性

10

20

30

40

50

又は水蒸気透過率はM V T R 値によって特徴付けられる。通常、多孔性膜上にモノリシックコーティングを有する基材、特にe P T F E 基材のM V T R は2 5 , 0 0 0 g / m ² / 2 4 h を超える。一実施形態では、M V T R は4 0 , 0 0 0 g / m ² / 2 4 h に調節し、別の実施形態では、M V T R は6 0 , 0 0 0 g / m ² / 2 4 h を超える。

【0 1 4 2】

本発明のコーティングされた物品のM V T R は、低い相対湿度においても高いままである。

【0 1 4 3】

多孔性基材3 0 の細孔2 0 の内表面及び外表面に存在する内部コーティングの模式図を図1 b に示す。

10

【0 1 4 4】

そのような内部コーティングは、通気性コーティング（すなわち、コーティングは、細孔を閉塞することなく、基材の細孔の内表面及び外表面に存在する）である。

【0 1 4 5】

空気の流れを妨げるモノリシックコーティングが基材にさらに設けられていない場合には、内部コーティングにより、コーティング後に通気性多孔性基材が得られる。通気性とは、後述するガーレー試験によって測定した場合の材料の所定領域を通過する空気の体積によって決定される。内部コーティングにより、薄膜等の微孔性基材上に機能性表面を有する通気性骨格を作製することができる。

【0 1 4 6】

20

一実施形態では、内部コーティングの厚みは0 . 0 5 μ m よりも大きい。

【0 1 4 7】

内部コーティングは、5 0 0 n m 未満の厚みを有するように非常に薄い基材に設けることができ、2 5 0 n m 未満の厚みを有するように非常に薄い基材に設けることもできる。

【0 1 4 8】

また、内部コーティングは、e P T F E 等の微細孔膜をコーティングするために設けることができる。内部コーティングの場合には、e P T F E の平均細孔径は0 . 0 5 ~ 1 5 μ m であってもよく、別の実施形態では0 . 1 ~ 1 0 μ m であってもよい。

【0 1 4 9】

別の実施形態では、全ての細孔にコーティング材料が完全に充填され（完全に吸収され）、細孔が閉塞されるように、コーティングを多孔性基材上に形成する。

30

【0 1 5 0】

完全に吸収されるコーティングは、主として非常に薄い基材に設けられる。従って、完全に吸収されるコーティングは、2 5 μ m 以下の厚みで基材に設けるか、1 5 μ m 以下の厚みで基材に設けることができる。これらの完全に吸収された物品を積層することにより、より厚い構造を作製することができる。

【0 1 5 1】

なお、1 以上の外部コーティングと、内部コーティング又は完全に吸収されるコーティングとを、a) 同時及び / 又はb) 段階的に基材に設けることができる。例えば、多孔性基材は、少なくとも1 つの外表面にモノリシックコーティングを有し、細孔内に内部コーティングを有することができる。

40

【0 1 5 2】

本発明に係るコーティングにより、Z - 試験によって試験を行った場合に、コーティングが、3 0 0 N / 6 4 5 m m ²、好ましくは5 0 0 N / 6 4 5 m m ² を超える、基材及び / 又は他の層（織物等）に対する優れた密着強度を有する物品を製造することができる。

【0 1 5 3】

コーティングされたポリマー基材の親水性及び疎水性は、対イオン剤及びイオン性フッ素ポリマーを選択することによって容易に設定することができる。

【0 1 5 4】

本発明により、撥油性を有する抗菌性物品を製造することができる。撥油性は、油性の

50

液体物質に対するコーティングされた基材の耐汚染性を表す。通常、撥油性物品は、2以上又は4以上の油等級（すなわち、物品の表面におけるコーティングが、好ましくは30 mN/m（油等級2）より高い表面張力又は25 mN/m（油等級4）より高い表面張力の液体をはじく）によって特徴付けられる。

【0155】

本発明により、一実施形態では $10^{11} \Omega/\square$ 未満、別の実施形態では $10^9 \Omega/\square$ 未満、さらに別の実施形態では $10^8 \Omega/\square$ 未満（例えば、 $10^4 \sim 10^8 \Omega/\square$ ）の表面抵抗値を有する抗菌性物品を製造することができる。これらの物品は帯電防止性も有する。

【0156】

また、本発明によれば、コーティングされた物品の表面の、20%の相対湿度においてDIN EN 1149-3に準拠して測定した電荷減衰時間（charge decay time（CDT））が5秒未満である帯電防止性物品を提供することができる。そのような短い減衰時間は、導電性ポリマー及び/又は銀を使用することによって達成することができる。

【0157】

第1の工程において、イオン性フッ素ポリマーの前駆体で基材をコーティングすることによって、イオン性フッ素ポリマーと対イオン剤の錯体を含むコーティングを有する物品を製造することができる。第2の工程において、コーティング後にイオン交換反応を行うことができる。

【0158】

一実施形態では、基材上にコーティングを形成するための方法は、a)イオン性フッ素ポリマー又はその前駆体と、対イオン剤又はその前駆体の混合物を調製する工程と、b)前記工程a)で調製した混合物を基材に塗布する工程と、を含む。

【0159】

この方法では、第1の工程（工程a））において、上述した実施形態のいずれかにおける、イオン性フッ素ポリマー又はその前駆体と、対イオン剤又はその前駆体の混合物を調製する。混合物が均一になる（全ての成分が均等に分散される）まで成分を混合する。

【0160】

第1の工程で成分の混合物を調製し、その後の第2の工程で基材に混合物を塗布することにより、混合物並びに最終的なコーティングにおいて2つの成分が完全に均一かつ均等に分散されるように成分を十分に混合することができる。これは、所望の特性を得るために重要である。また、予備混合工程により、コーティングは基材上で良好な耐久性を有し、成分、特に、対イオン剤は水との接触によって容易に浸出することはない。

【0161】

工程a)における混合物は液体であってもよい。これは、成分の混合物が元々液体であるか、1又は全ての成分を溶媒に溶解、乳化又は分散させることによるものであってもよい。

【0162】

一実施形態では、液体としての成分の混合物は、25において50 mPa sを超える粘度を有し、別の実施形態では60 mPa sを超える粘度を有し、さらに別の実施形態では70 mPa sを超える粘度を有する。

【0163】

イオン性フッ素ポリマーと対イオン剤を含むコーティング混合物は、約35 mN/m未満、30 mN/m未満又は20 mN/m未満の表面張力を有することができる。

【0164】

通常、2成分錯体は約30 mN/m未満の表面張力を有することができる。

【0165】

イオン性フルオロポリエーテルと対イオン剤の組成物がそのような低い表面張力を有することは、ポリマー基材、特に、低い表面エネルギーを有するPTFE等のフッ素ポリマ

10

20

30

40

50

ーをコーティングする場合に有用である。ほとんどの用途において、コーティング添加剤は必要ではない。

【0166】

イオン性フッ素ポリマー又はその前駆体は、第2の成分である対イオン剤が150以下の原子質量を有するイオンである場合には、70重量%、80重量%又は85重量%を超える濃度で混合物内に存在していてもよい。

【0167】

イオン性フッ素ポリマー又はその前駆体は、第2の成分である対イオン剤が800 g/mol以下の分子量を有するイオン種である場合には、40重量%、50重量%又は55重量%を超える濃度で混合物内に存在していてもよい。

10

【0168】

また、Ag、Au、Pt、Pd、Ir、Cu、Sn、Bi及び/又はZnイオン、例えば、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Cu^+ 及び/又は Cu^{2+} を含む対イオン剤又はその前駆体は、0.1~14.5重量%、別の実施形態では0.5~10重量%の濃度で混合物内に存在していてもよい。

【0169】

上述したように、イオン性フッ素ポリマーと対イオン剤の前駆体は、簡単な化学反応によってイオン性フッ素ポリマー及び対イオン剤にそれぞれ転化させることができる化合物である。

【0170】

20

通常、前記方法の工程a)では、イオン性フッ素ポリマー及び/又は対イオン剤の前駆体の混合物を調製する。得られた混合物を、前駆体のイオン性フッ素ポリマー及び対イオン剤(例えば、 Ag^+)への反応が混合物を基材に塗布する前に生じる条件に暴露する。

【0171】

このようにして、工程b)で基材をコーティングする前に、混合物はイオン性フッ素ポリマー及び対イオン剤とそれらの前駆体を含むことができる。

【0172】

例えば、 $-\text{COO}^-$ 基を有するイオン性フルオロポリエーテル等のイオン性フッ素ポリマーの前駆体を1つの成分として使用して混合物を調製することができる。この前駆体では、これらの基は $-\text{COO}^-$ 基に共有結合する水素原子を有し、電荷を有していない。第2の成分として、対イオン剤 Ag^+ の前駆体(酢酸銀であってもよい)を使用することができる。これらの成分は液体として大気温度で混合することができるが、前駆体は混合条件下で反応しない。

30

【0173】

この例では、前駆体間の反応が生じ、酢酸が混合物から蒸発し、 $-\text{COO}^-$ 基と Ag^+ イオンを含むフッ素ポリマー錯体が形成される温度まで混合物を加熱することができる。

【0174】

ただし、イオン性フッ素ポリマー及び/又は対イオン剤の前駆体の混合物を基材に塗布することもできる。最終的な錯体を得るためには、前駆体のイオン性フッ素ポリマーと対イオン剤の錯体への反応が生じる条件に、コーティングされた基材を暴露する。

40

【0175】

イオン性フッ素ポリマーと対イオン剤を混合すると(前駆体から生成した場合又はイオン性フッ素ポリマーと対イオン剤をそのまま混合した場合のいずれか)、イオン性フッ素ポリマーの電荷が対イオン剤のイオン電荷によって少なくとも部分的に均衡を保たれたイオン性フッ素ポリマーと対イオン剤の錯体が形成される。これにより、混合物中におけるイオン性フッ素ポリマー分子(又は少なくともそれらのイオン性基)と対イオン剤種の転位が生じる。この転位により、コーティング全体にネットワークが形成される(混合物中においてイオン性フッ素ポリマー分子と対イオン剤種の架橋が生じる)。

【0176】

この錯体形成により、例えば、液体混合物の粘度が上昇し、混合物を基材に塗布する前

50

にイオン性フッ素ポリマーと対イオン剤を混合される。

【0177】

最終的なコーティング内には、イオン性フッ素ポリマーと対イオン剤は錯体として存在する。

【0178】

通常、特にイオン性フッ素ポリマーと対イオン剤の錯体を含む混合物が溶媒を含んでいる場合には、基材上のイオン性フッ素ポリマーと対イオン剤の錯体を含む混合物は加熱又は乾燥する。乾燥工程は、減圧、加熱、それらの組み合わせ等の公知の方法によって行うことができる。

【0179】

工程b)で得られたコーティングは、100～200、別の実施形態では150～190、さらに別の実施形態では160～180の温度に加熱することができる。

【0180】

温度が低過ぎると、製造時間が非常に長くなる場合がある。温度が高過ぎると、コーティング及び/又は基材の分解(劣化)が生じ、コーティングが不均一になる場合がある。

【0181】

以下、本発明の物品の特定の実施形態について説明する。これらの実施形態も本発明の一部である。特記しない場合には、混合物、成分及びコーティングの上記実施形態も以下の特定の物品の実施形態に当てはまる。

【0182】

第1の実施形態では、物品は、基材と、前記基材上に形成され、イオン性フッ素ポリマーと抗菌活性を有するイオンを含む対イオン剤との錯体を含むコーティング(特にモノリシックコーティング)と、を含み、 $15,000\text{ g/m}^2/24\text{ h}$ を超えるMVT R値を有する。

【0183】

モノリシックコーティングが設けられた多孔性基材(e P T F Eフィルム等)の通気性又は水蒸気透過率はMVT R値によって特徴付けられる。この実施形態では、抗菌性物品の通気性が向上する。

【0184】

一実施形態では、MVT Rは $20,000\text{ g/m}^2/24\text{ h}$ に調節し、別の実施形態では、MVT Rは $60,000\text{ g/m}^2/24\text{ h}$ を超える。

【0185】

第2の実施形態では、物品は、基材と、前記基材上に形成され、イオン性フッ素ポリマーと抗菌性イオン(特に銀イオン)を含む対イオン剤との錯体を含むコーティングと、を含み、20%の相対湿度においてD I N E N 1149-3に準拠して測定した電荷減衰時間(charge decay time(CDT))は5秒未満である。

【0186】

この実施形態では、抗菌性と帯電防止性の良好なバランスを有する物品を提供することができる。本発明によれば、コーティングされた物品の表面の、20%の相対湿度においてD I N E N 1149-3に準拠して測定した電荷減衰時間が5秒未満である帯電防止性物品を提供することができる。

【0187】

一実施形態では、対イオン剤は、導電性ポリマー等の表面荷電ナノ粒子をさらに含む。

【0188】

第3の実施形態では、物品は、基材と、前記基材上に形成され、イオン性フッ素ポリマーと抗菌活性を有するイオンを含む対イオン剤との錯体を含むコーティングと、を含み、A A T C C試験法119-2000に準拠して測定した油等級が2以上である。

【0189】

この実施形態のコーティングされた物品は、抗菌性に加えて高い撥油性を示す。

【0190】

10

20

30

40

50

第4の実施形態では、物品は、基材と、前記基材上に形成され、イオン性フッ素ポリマーと抗菌活性を有するイオンを含む対イオン剤との錯体を含むコーティングと、を含み、洗浄処理サイクル（60の洗剤による5回の家庭洗浄サイクル）後に24時間の阻害帯試験に合格する。

【0191】

第5の実施形態では、物品は、基材と、前記基材上に形成され、イオン性フッ素ポリマーと抗菌活性を有するイオンを含む対イオン剤との錯体を含むコーティングと、を含み、前記イオン性フッ素ポリマーは800以下の当量を有する。

【0192】

この実施形態のコーティングされた物品は、抗菌性に加えて高い親水性を示す。

10

【0193】

第6の実施形態では、物品は、基材と、前記基材上に形成され、イオン性フッ素ポリマーと抗菌活性を有するイオンを含む対イオン剤との錯体を含むコーティングと、を含み、90°以上の水接触角を有する。

【0194】

この実施形態のコーティングされた物品は、抗菌性に加えて高い疎水性を示す。

【0195】

コーティングされた多孔性基材（e P T F Eフィルム等）の撥水性は接触角によって特徴付けられる。コーティングされた多孔性基材の水ウィッキング（water wicking）は、基材に水が完全にウィッキングする時間を測定することによって行うことができる。通常、90°より高い基材の水接触角は、疎水性表面であることを示す。

20

【0196】

この実施形態では、2000以上の当量を有するイオン性フッ素ポリマーを使用することができる。

【0197】

また、本発明は、上述した実施形態のいずれかに係る物品を含み、使用時に、微生物による汚染に曝される製品に関する。

【0198】

これらの製品の例としては、以下の製品が挙げられる。

- ・スポーツ用品及び衣類、手袋、狩猟用衣服、軍事用織物、ゴミ収集人用作業衣等の保護
- ・着心地及び機能性を付与する衣類
- ・靴又は靴インサート等の織物構造、病院及び客室の織物カバー
- ・積層体
- ・液体及び／又は気体の濾過又は精密濾過等のためのフィルターエレメント
- ・容器の通気等のための通気エレメント
- ・センサー
- ・診断装置
- ・保護筐体
- ・分離エレメント
- ・無菌包装、衣服、履き物等のコンシューマヘルスケア物品、個人用衛生用品
- ・カテーテル、インプラント、チューブ、創縫合部材（縫合糸等）、包帯等の医療用品

30

40

【0199】

また、本発明は、上述した実施形態のいずれかに係る物品の、使用時に微生物による汚染に曝される製品の製造における使用に関する。

【0200】

また、本発明は、イオン性フッ素ポリマーと抗菌活性を有するイオンを含む（又はからなる）対イオン剤との錯体の、基材上に抗菌性コーティングを形成するための使用に関する。

【実施例】

【0201】

50

方法及び実施例

a) 撥油性

撥油性試験は、AATCC試験法118-2000に準拠して行った。等級は0~8であり、「0」は最も低い撥油度を示す。基材を湿潤させない最小の数字が油等級である。数字が大きい程、耐油性が優れている。

0はNujol(商標)鉱油である(湿潤)。

1はNujol(商標)鉱油(31.2mN/m)である(はじく)。

2は65/35 Nujol/n-ヘキサデカン(容量、29.6mN/m)である。

3はn-ヘキサデカン(27.3mN/m)である。

4はn-テトラデカン(26.4mN/m)である。

5はn-ドデカン(24.7mN/m)である。

6はn-デカン(23.5mN/m)である。

7はn-オクタン(21.4mN/m)である。

8はn-ヘプタン(19.8mN/m)である。

【0202】

b) MVTR

Hohenstein Standard Test Specification
BPI 1.4に準拠した膜及び積層体の水蒸気透過性試験

酢酸カリウム1000gと蒸留水300gを攪拌、少なくとも4時間にわたって沈降させることによって酢酸カリウムパルプを製造した。70g±0.1gの酢酸カリウムパルプをビーカーに入れた。ビーカーをePTFE膜で覆い、密閉した。

【0203】

試験対象の膜/積層体から10×10cmのサンプルを採取し、ビーカーとePTFE膜で覆った水浴(23±0.2)との間に配置した。

【0204】

各ビーカーの重さを試験前(G1)と試験後(G2)に記録した。

ePTFEの試験期間:5分間

モノリシックコーティングePTFE:10分間

織物積層体:15分間

MVTRの算出

ePTFE: $MVTR = ((G2 - G1) \times 433960) / 5$

モノリシックコーティングePTFE: $MVTR = ((G2 - G1) \times 433960) / 10$

積層体: $MVTR = ((G2 - G1) \times 433960) / 15$

【0205】

c) ガーレー数

ガーレー数(秒)は、ASTM D 726-58に準拠してガーレー式デンソメーターを使用して測定した。

【0206】

結果はガーレー数で示した。ガーレー数は、100cm³の空気が1.215kN/m²の水の圧力低下において6.54cm²の試験サンプルを通過するために必要な時間(秒)である。

【0207】

d) フレーザー数(Frazier number)

フレーザー数(cfm)は、ASTM D 737に準拠して通気性試験機III FX3300(TEXTEST社)を使用して測定した。

【0208】

e) 平均細孔径(MFP)(μm)

MFPは、Porous Materials Inc.(PMI)社製のキャピラリーフローポロメータ「CFP 1500 AEXLS」を使用して測定した。膜は、Si

10

20

30

40

50

l w i c k (表面張力: 20 mN/m) によって完全に湿潤させた。十分に湿潤させたサンプルをサンプル室に入れた。サンプル室を密閉し、最大直径を有する細孔内の流体の毛管作用を克服するために十分な圧力でサンプルの後部でサンプル室にガスを流した。これはバブルポイント圧力である。圧力を徐々に増加させ、細孔内に流体がなくなるまで流れを測定した。圧力範囲は $0 \sim 8.5$ バールとした。平均細孔径に加えて、最大及び最小細孔径も検出した。

【0209】

f) 電荷減衰時間 (C D T)

電荷減衰時間 (c h a r g e d e c a y t i m e (C D T)) は、D I N E N 1149-3 に準拠して測定した。

10

【0210】

g) 表面抵抗値

表面抵抗値は、A S T M D 257 に準拠して、2つの平行電極間 (正方形構成) で測定した。

【0211】

h) 抗菌性

使用した細菌は、米国の American Type Culture Collection (メリーランド州ロックビル) から入手した。黄色ブドウ球菌 (S t a p h y l o c o c c u s a u r e u s (A T C C # 25923)) 及び緑膿菌 (P s e u d o m o n a s a e r u g i n o s a (A T C C # 27853)) に対する材料の抗菌性を調べた。試験に使用した微生物は、血液寒天培地中で $34 \sim 37$ で 24 時間培養した。コロニー形態と純度についてグラム染色によって観察した。

20

材料準備: クリーンベンチ上においてサンプルを約 2.5 cm のディスクに切断し、阻害帯バイオアッセイ (Z o n e o f I n h i b i t i o n B i o a s s a y) を使用して抗菌活性の有無を調べた。

阻害帯法:

細菌培養物を T r y p t i c a s e S o y 血液寒天培地で増殖させ、M u e l l e r - H i n t o n プロスに無菌状態で懸濁させた。培養物を M c F a r l a n d の 0.5 塩化バリウム標準液で標準化した (s t a n d a r d m e t h o d f o r d i s c d i f f u s i o n s e n s i t i v i t y t e s t i n g P : S C : 318 を参照)。標準化培養物を M u e l l e r - H i n t o n 寒天プレートに画線し、細菌を均一にした。試験材料サンプルを、所望の試験表面側を下にして寒天に接触させた無菌状態で配置した。微生物を $34 \sim 37$ で 24 時間培養した。その後、プレートを観察してサンプルを囲む明確な阻害帯の有無及び試験材料の上下における増殖の有無について調べた。阻害帯はミリメートルで測定し、結果を記録した。

30

【0212】

i) 生物学的活性試験

エラストマー、プラスチック、他のポリマー材料又は材料の抽出物との接触後の哺乳動物細胞培養物の生物学的反応性を調べた。全ての試験において L 9 2 9 哺乳動物 (マウス) 線維芽細胞を使用した。A O L 試験 (アガロース・オーバーレイ法) 及び M E M 試験 (最小必須培地) では、 1 mm 厚の哺乳動物細胞シート (単層) を使用して材料の毒性を調べた。M E M 試験では、所定量の試験材料を食塩液内において 37 で 24 時間抽出した。その後、液体 / 抽出物を細胞上に 3 日間配置した。3 日間後、赤色染料を細胞に添加し、生細胞と死細胞の量を調べた。生細胞は染料を取り込んで赤くなり、死細胞は染料を取り込まない。アガロース・オーバーレイ試験では、同様な細胞と単層を使用した。寒天層を細胞層上で注ぎ、寒天を固化させた。試験材料 (約 1 cm^2) を寒天上に置くと、材料中の毒素は寒天層内に拡散して、細胞を死滅させる。1 日後、赤色染料を寒天に添加した (生細胞は赤くなる)。M E M 試験の評価尺度は、0、非毒性 (1)、毒性 (2、3、4) である。A O 試験の評価尺度は、非毒性 (0、1、2)、毒性 (3、4) である。いずれも、0 は非毒性で、4 は最も毒性が高いことを示す。M E M 試験は A O 試験よりも感

40

50

度が高いと思われる。

【0213】

j) 厚み

フィルム及び積層体の厚みは、Heidenhain厚さ測定器を使用して測定した。

【0214】

また、薄いモノリシックフィルムはSEM断面測定によっても分析した。

【0215】

コーティングのBET、レイダウン、密度によって決まるコーティングの厚みは、ePTFEの比表面積を使用して算出した。

【0216】

例えば、ePTFEのBET表面積は $10\text{ m}^2/\text{g}$ である。Fluorolink（登録商標）C10（Solvay Solexis社）の密度は $1.8\text{ g}/\text{m}^3$ である。平面上の $1.8\text{ g}/\text{m}^3$ のFluorolink（登録商標）C10の場合には、コーティングの厚みは $1\text{ }\mu\text{m}$ となる。ePTFEの全細孔表面（全ての内部細孔及び外部細孔の表面）がコーティングによって覆われていると仮定すると、 $1.8\text{ g}/\text{m}^3$ のFluorolink（登録商標）C10の場合には、コーティングの厚みは多孔性ePTFE膜の重量で割った 100 nm となる。同様に、 $3.6\text{ g}/\text{m}^3$ のFluorolink（登録商標）C10の場合には、コーティングの厚みは多孔性ePTFE膜の重量で割った 200 nm となる。

【0217】

k) Suter試験

Suter試験は、膜サンプルをホルダに均等に固定するAATCC試験127-1989に準拠して行った。膜は、0.2バールの水圧に2分間耐えなければならない。

【0218】

l) 顕微鏡法

SEM画像はLEO 1450 VPを使用して撮影した。サンプルは金でスパッタリングした。

【0219】

m) EDX試験

EDX分析は、エネルギー分散型X線分析の略である。EDAX（登録商標）装置（Ametek社）をSEMと共に使用した。EDX分析は、 10 kV において標本の元素組成を特定するために使用した。

【0220】

EDX分析時には、走査型電子顕微鏡内において標本に電子ビーム照射した。電子線照射時に標本によって放出されるX線に存在するエネルギーの量を測定することにより、X線を放射した原子を同定することができる。

【0221】

n) 水接触角

蒸留水の液滴（ $4\text{ }\mu\text{l}$ ）を25℃で基材に置いた。5及び30秒後に、DSA 10装置（Krüss社）を使用して接触角を測定した。

【0222】

o) 粘度

参考液体の粘度を、Haakeレオメーター（型式RheoStress1）を使用して測定した。プレート/コーン配置（コーン：C35/2Ti）を全ての測定に使用した。全ての粘度データは、25℃又は60℃の温度及び 50 s^{-1} の剪断速度におけるものである。

【0223】

p) 表面張力

表面張力は、Wilhelmyプレート法を使用して、プロセッサ張力計K12（Krüss社、ハンブルク）によって測定した。正確に既知の形状を有するプレートを液体

10

20

30

40

50

に接触させた。液体がプレートの濡れ線に沿って移動する際の力を測定した。この力は液体の表面張力に正比例する。

【0224】

実施例 1

1.0 g の酢酸銀（純度：98%、Merck社）を99.0 g のFluorolink（登録商標）C（Solvay Solexis社）に添加し、酢酸銀が完全に反応し、酢酸がそれ以上生成しなくなるまで、攪拌下において90 で加熱した。銀イオンによるプロトン交換は6%だった。25 における粘度は124 mPasだった。

【0225】

ePTFE膜（平均細孔径：0.178 μm、ガーレー：12秒、厚み：34 μm、秤量：20.6 g/m²）を上記混合物によって溶媒を使用せずにコーティングした。130 での加熱均質化後のFluorolink（登録商標）C-Agのレイダウンは4.0 g/m²だった。

【0226】

コーティングされた膜はわずかに黄色く見え、0.164 μmの平均細孔径を有していた。図3に示すコーティングされた膜のSEM画像は、内部細孔及び外部細孔の表面における均一のコーティング層を示している。表1に結果を示す。

【0227】

比較例 1

比較例1では、実施例1において使用したePTFE膜（平均細孔径：0.178 μm、ガーレー：12秒、厚み：34 μm、秤量：20.6 g/m²）を使用した。

【0228】

実施例 2

1.0 g の酢酸銀（純度：98%、Merck社）を90.0 g のFluorolink（登録商標）C（Solvay Solexis社）に添加し、酢酸銀が完全に反応し、酢酸がそれ以上生成しなくなるまで、攪拌下において90 で加熱した。銀イオンによるプロトン交換は67%であり、25 における粘度は3015 mPasだった。

【0229】

本実施例は、高いイオン交換度を容易に得ることができることを実証するために行った。

【0230】

実施例 3

3.0 g の粉碎酢酸銀（純度：98%、Merck社）を297.0 g のFluorolink（登録商標）C（Solvay Solexis社）に添加し、酢酸銀が完全に反応し、酢酸がそれ以上生成しなくなるまで、攪拌下において90～95 で加熱した。銀イオンによるプロトン交換は6%だった。

2種類の膜を得られた錯体でコーティングした。

【0231】

実施例3aでは、138°の水接触角を有するePTFE膜（平均細孔径：0.180 μm、ガーレー：20秒、厚み：16 μm、秤量：19.3 g/m²）を、転写ロール法により、上記混合物によって溶媒を使用せずにコーティングした。ロールは60 まで加熱した。

【0232】

120 での加熱均質化後のFluorolink（登録商標）C-Ag錯体のレイダウンは3.0 ± 0.5 g/m²だった。コーティングされた膜はわずかに黄色く見え、表面で測定したAg濃度は0.7重量%だった。SEM画像は、内部細孔及び外部細孔の表面における均一のコーティング層を示している。水接触角は139°だった。表1に実施例3aの結果を示す。

【0233】

実施例3bでは、ePTFE膜（ガーレー：12秒、厚み：34 μm、秤量：21.1

10

20

30

40

50

g/m^2) を、転写ロール法により、上記混合物によって溶媒を使用せずにコーティングした。ロールは60℃まで加熱した。120℃での加熱均質化後のePTFE上のFluorolink(登録商標)C-Agのレイダウンは $4.5 \pm 0.5 \text{ g/m}^2$ だった。表面における銀濃度は1.0重量%だった。表1に実施例3bの結果を示す。

【0234】

【表1】

膜	油等級	EDX銀濃度 (重量%)	アガロース・オーバーレイ試験	MEM溶出結果	MVTR ($\text{g/m}^2/24\text{h}$)	ガーレー(秒)
実施例1	1	1.6	2	4	79000	
比較例1	0	0	0	0	80000	12
実施例3a	2	0.74	試験せず	試験せず	81300	12
実施例3b	2~3	1.02	試験せず	試験せず	75300	22

10

【0235】

実施例1は、コーティングされた基材がアガロース・オーバーレイ試験及びMEM溶出試験において生細胞と相互作用したことを示しており、比較例1のコーティングされていない基材は生細胞と相互作用しなかった。

【0236】

実施例3a及び3bは、コーティングされた膜の高い通気性(空気透過性)、向上した耐汚染性及び優れた通気性といったコーティングされた物品の特性の組み合わせを示している。

20

【0237】

実施例4及び5

実施例3a及び3bのコーティングされた膜を、グラビアロール及び接着剤を使用してポリエステル織物(フランネルライナー(Flannel liner))に積層した。グラビア及びニップ(marriage nip)に加えた圧力は340kPaである。これらの2つの積層体が実施例4及び5の積層体である。比較例2では、比較例1の未処理の膜を使用して積層体を同様に形成した。

30

【0238】

これらの積層体に対して試験を行った。試験結果を表2及び表3に示す。

【0239】

【表2】

積層体	ePTFE 膜	油等級	電荷減衰時間 (秒、20% RH)	EDX 銀濃度 (重量%) ePTFE 面	MVTR ($\text{g/m}^2/24\text{h}$)	MVTR ($\text{g/m}^2/24\text{h}$) 5回のHL後
実施例4	実施例3a	2	0.54	0.69	20700	18800
実施例5	実施例3b	2~3	0.35	0.71	20600	18600
比較例2	比較例1	0	>>	0	23800	17800

40

HL=60℃での家庭洗浄

【0240】

低湿度における電荷減衰時間測定結果は、イオン性フルオロポリエーテルと銀イオンの錯体を含む抗菌性コーティングされた物品の帯電防止積層特性を示している。

【0241】

また、実施例4及び5の物品の油等級は向上した撥油性を示し、抗菌性コーティングは洗浄しても効果を維持することが分かった(洗浄処理後のMVTR低下の減少を参照)。

【0242】

50

表 3 の試験結果は、実施例 4 及び 5 の物品の抗菌作用を示している。

【 0 2 4 3 】

実施例 6

典型的な耐候性積層体を作製した。実施例 4 及び 5 の積層方法を使用し、モノリシックポリウレタン層 (PUR) でコーティングされた ePTFE (比較例 1 と同じ) で形成されたバリアフィルムにポリアミド織物を積層した。

【 0 2 4 4 】

315 g の Fluorolink (登録商標) C と 35 g の酢酸銀 (プロトン交換 : 67%) の反応生成物を 6650 g の Golden (登録商標) HT 110 (Solva y Sol ex is 社) に溶解し、耐候性積層体の織物側 (ポリアミド) にディップコーティングによって塗布 (22 m / 分) し、160 で乾燥した。

【 0 2 4 5 】

抗菌性コーティングされたナイロン積層体は S u t e r 試験に合格し、以下の特性を示した。

織物側の油等級 : 4

M V T R : 16 , 800 g / m² / 24 h

電荷減衰時間 : 4 秒

織物側の表面銀濃度 : 1 . 3 重量 % (E D X によって測定)

【 0 2 4 6 】

積層体を 60 で 5 回洗浄した。洗浄後の M V T R は 15 , 500 g / m² / 24 h だった。洗浄後に通気性の減少は観察されなかった。

【 0 2 4 7 】

洗浄処理を 648 時間行った後の織物側の銀濃度は 0 . 31 % であり、膜側の銀濃度は 0 . 13 % だった。従って、648 時間にわたって洗浄条件に曝すことにより、銀濃度は 1 . 3 重量 % から 0 . 31 重量 % に低下した。これは、長時間にわたる銀イオンの放出が非常に遅いことを示している。

【 0 2 4 8 】

【表 3】

阻害帯試験結果

サンプル同定	黄色ブドウ球菌	緑膿菌
	阻害帯 (mm)	阻害帯 (mm)
実施例 1	28 mm	26 mm
実施例 4	27 mm	25 mm
実施例 5	27 mm	25 mm
実施例 6	織物側:30 mm PUR側:32 mm	織物側:30 mm PUR側:33 mm
ePTFE 膜	0	0

注: 平均ディスクサイズ=2.5cm

【 0 2 4 9 】

黄色ブドウ球菌 (S . a u r e u s) 及び緑膿菌 (P . a e r u g i n o s a) を培養した阻害帯バイオアッセイプレートの写真を撮影した。実施例 1 では明確な阻害帯が観察された。SEM 画像 (図 4 及び 5) では、フッ素ポリマー - A g でコーティングされた材料のいずれにおいても細菌バイオフィームは観察されなかった。

【 0 2 5 0 】

I S O 6330 に住居下 60 における 5 回の家庭洗浄サイクル後には、積層体は Z O I 試験において活性を示した (表 4 を参照)。材料を細菌培養物に 24 時間暴露した後には、コーティングされた ePTFE 側 (実施例 4 と 5) 及び PUR 側 (実施例 6) における細菌増殖は観察されなかった。

【 0 2 5 1 】

【表 4】

サンプル同定	黄色ブドウ球菌	緑膿菌
	阻害帯 (mm)	阻害帯 (mm)
実施例 4	25 mm	25 mm
実施例 5	25 mm	25 mm
実施例 6	PUR側:25 mm	PUR側:25 mm
ePTFE 膜	0	0

【0252】

試験結果は、長期間にわたって洗浄サイクルを繰り返してもフッ素ポリマー、ポリウレタン及びポリアミド上での各種細菌の成長を阻害する本発明のコーティングの能力を示している。

10

【0253】

実施例 7

10.0 g の酢酸銀（純度：>98%、Merck社）を90.0 gのFluorolink（登録商標）C（Solvay Solexis社）に添加し、酢酸銀が完全に反応し、酢酸がそれ以上生成しなくなるまで、攪拌下において90で加熱した。Agイオンによるプロトン交換は67%だった。ePTFE膜（平均細孔径：0.178 μm、ガーレー：12秒、厚み：34 μm、秤量：20.6 g/m²）を上記混合物によって溶媒を使用せずにコーティングした。150での加熱均質化後のFluorolink（登録商標）C-Agのレイダウンは5.4 g/m²だった。コーティングされた膜はわずかに黄色く見えた。両面の油等級は4であり、ガーレー数は20秒だった。

20

【0254】

実施例 7 は、通気性 ePTFE 上に形成した撥油性及び耐汚染性を有する抗菌性コーティングを示すものである。

【0255】

実施例 8

実施例 7 と同様にして90.0 gのFluorolink（登録商標）C 10を10 gの酢酸亜鉛二水和物（>99.0%、Merck）と反応させてFluorolink（登録商標）C 10とZn²⁺の錯体を得た。表5に結果を示す。

30

【0256】

【表 5】

サンプル	H+交換 (%)	粘度(60℃) (mPas)	表面張力 (mN/m)	対イオン剤
8	74	390	22.4	Zn ²⁺

【0257】

上記錯体をHT 110（Solvay Solexis社）に溶解して調製した5重量%溶液でコーティングしたePTFE膜（秤量：18 g/m²、ガーレー：13秒）は以下の特性を示した。

40

レイダウン：6.2 g/m²、ガーレー：15秒、油等級：5～6、水濡れ性：<1秒。

【0258】

実施例 9

10.0 g の酢酸銅（>98.0%、Fluka社）を90.0 gのFluorolink（登録商標）C（Solvay Solexis社）に添加し、酢酸銅が完全に反応し、酢酸がそれ以上生成しなくなるまで、攪拌下において110で加熱した。濃緑色の高粘度液体が得られた。プロトン交換は98%だった。

【0259】

PTFE膜（秤量：20.6 g/m²、ガーレー：12秒）を、Fluorolink

50

(登録商標)ノ銅錯体をイソプロピルアルコールに溶解した5重量%混合物(50)でディップコーティングした。膜上のレイダウンは 7 g/m^2 であり、ガーレー数は11秒だった。膜のコーティングされた面の油等級は3だった。膜は、水によって1秒以内に湿潤した。

【0260】

実施例8及び9は、抗菌活性を有する Zn^{2+} 及び Cu^{2+} イオンの、ePTFE表面のフルオロポリエーテル錯体への導入を示すものである。

【0261】

実施例8及び9は、様々なePTFE構造のための異なる抗菌対イオン剤及びイオン性フルオロポリエーテル組成を使用して、水湿潤機能をePTFE膜に与えることができることを示すものである。これらの材料は、親水性が必要とされる用途で有用であると予想される。

10

【0262】

実施例10

168gのFlemion(登録商標)F950(固形分:6.0%)、30gの水、2gの酢酸銀(99.99%)、696gのエタノール及び198gのClevis(商標)PH(以前の名称はBaytron(登録商標)PH、固形分:1.3重量%(水に分散した導電性ポリマーPEDT/PSS([ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)ポリ(スチレンスルホネート)]))、平均膨潤粒径 d_{50} :約30nm、製品情報小冊子、H.C.Stark社)を混合物を40で調製した。

20

【0263】

ePTFE膜(秤量: 21.1 g/m^2)をディップコーティング(0.2m/分)し、オープン内において100~180で乾燥した。

【0264】

コーティングされた膜の厚みは $19\text{ }\mu\text{m}$ であり、レイダウンは 4 g/m^2 、ガーレー数は4000秒より大きかった。図6は、モノリシックコーティングされた表面を有する物品のSEM画像を示す。

【0265】

実施例11

3.5gの酢酸銅(>98.0%、Fluka社)を96.5gのKrytox(登録商標)157 FSL(DuPont社)に添加し、酢酸銅が完全に反応し、酢酸がそれ以上生成しなくなるまで、攪拌下において120で加熱した。濃緑色の高粘度液体が得られた。プロトン交換は約100%だった。

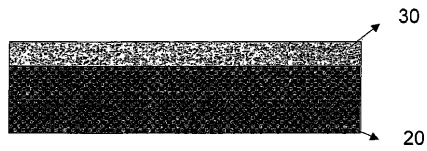
30

【0266】

PTFE膜(秤量: 20.6 g/m^2 、ガーレー:12秒)を、Krytox(登録商標)157 FSL/銅錯体をGalden HT110に溶解した2.58重量%溶液(室温)でディップコーティングした。160で5分間乾燥した後のコーティングされた膜の油等級は2であり、MVRTは $79,000\text{ g/m}^2/24\text{ h}$ だった。コーティングされた膜は高い撥水性を有していた。

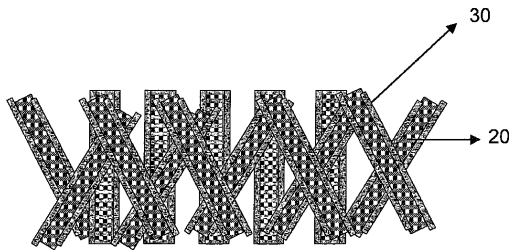
【図 1 a】

Fig. 1a:



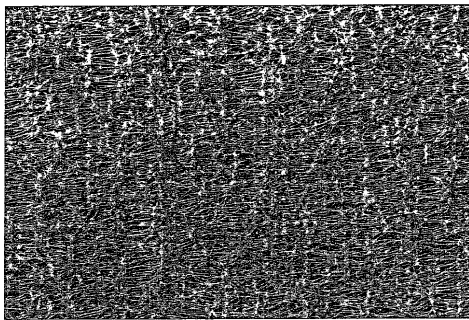
【図 1 b】

Fig. 1b:



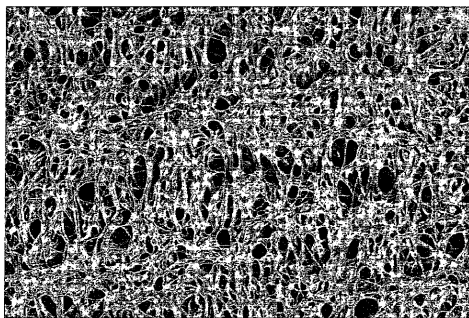
【図 2】

Fig. 2:



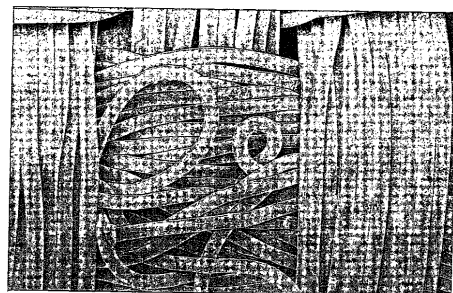
【図 5】

Fig. 5:



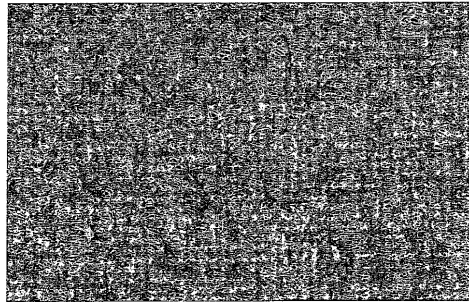
【図 6】

Fig. 6:



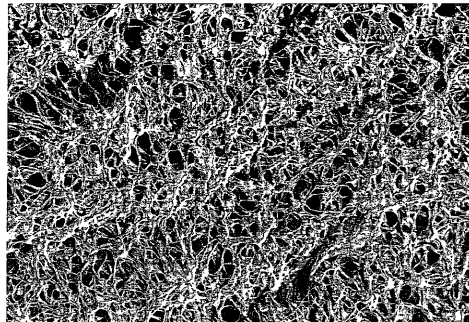
【図 3】

Fig. 3:



【図 4】

Fig. 4:



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 0 5 D 7/24 (2006.01) B 0 5 D 7/24 3 0 2 L

(72)発明者 ヴォルフガング ビュルガー
 ドイツ国 8 4 4 2 4 ブルグライン シュロスブリックシュトラッセ 1 4
 (72)発明者 ルドルフ シュテフェル
 ドイツ国 8 7 4 6 6 オイ - ミッテルベルグ キルヒライテ 8

審査官 斎藤 克也

(56)参考文献 特表 2 0 0 6 - 5 1 8 7 7 5 (J P , A)
 特表 2 0 0 7 - 5 3 1 6 3 9 (J P , A)
 特開平 0 9 - 1 8 7 8 8 5 (J P , A)
 特開平 1 0 - 0 8 6 2 5 8 (J P , A)
 米国特許出願公開第 2 0 0 5 / 0 2 8 7 1 1 1 (U S , A 1)
 英国特許出願公告第 0 1 2 9 5 8 7 4 (G B , A)
 西独国特許出願公開第 0 3 8 3 2 8 2 8 (D E , A)
 特開平 0 6 - 2 9 8 9 7 6 (J P , A)
 米国特許出願公開第 2 0 0 6 / 0 2 6 6 6 4 2 (U S , A 1)
 国際公開第 2 0 0 7 / 0 2 5 2 9 3 (W O , A 2)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B05D 1/00 - 7/26
 B32B 1/00 - 43/00
 C08J 7/04 - 7/06
 C09D 1/00 - 10/00
 C09D 101/00 - 201/10