

(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2005-509708  
(P2005-509708A)

(43) 公表日 平成17年4月14日(2005.4.14)

(51) Int.C1.<sup>7</sup>

**C08G 65/336**  
**C08K 5/00**  
**C08L 55/00**  
**C08L 83/08**  
**C09D 7/12**

F 1

C08G 65/336  
C08K 5/00  
C08L 55/00  
C08L 83/08  
C09D 7/12

テーマコード(参考)

4 H 02 O  
4 J 002  
4 J 005  
4 J 038

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 38 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-545709 (P2003-545709)	(71) 出願人	599056437 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー アメリカ合衆国, ミネソタ 55144- 1000, セント ポール, スリーエム センター
(86) (22) 出願日	平成14年10月25日 (2002.10.25)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(85) 翻訳文提出日	平成16年5月14日 (2004.5.14)	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敏
(86) 國際出願番号	PCT/US2002/034278	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(87) 國際公開番号	W02003/044075	(74) 代理人	100111903 弁理士 永坂 友康
(87) 國際公開日	平成15年5月30日 (2003.5.30)		
(31) 優先権主張番号	10/002,543		
(32) 優先日	平成13年11月15日 (2001.11.15)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】フッ素化シランを水性送達するための組成物

## (57) 【要約】

本発明は、基材にフッ素化シランを水性送達するために使用される希釈可能な非水性濃縮物および水性希釈液、前記水性希釈液組成物を用いて基材を処理して基材に撥油性および撥水性を付与する方法、および前記水性希釈液から製造されるコーティングを有する物品、に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(a) 式 I の少なくとも 1 種のフッ素化シラン、



(ここで、 $R_f^1$ は、単官能または 2 官能フッ素化基を表し； $Q$ は独立して、有機の 2 官能または 3 官能結合基を表し； $R^1$ は独立して、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表し； $Y$ は独立して、加水分解性基を表し； $x$ は 0 または 1 であり； $y$ は 1 または 2 であり；そして $z$ は 1 または 2 である)；および

(b) 少なくとも 1 種のフッ素化界面活性剤

を含む非水性均一混合物を含む、希釈可能な非水性濃縮物。

10

## 【請求項 2】

$R_f^1$ が、

$(C_nF_{2n+1})^-$ 、 $(C_nF_{2n+1}O)^-$ 、または $(X'C_nF_{2n}O)^-$ からなる群より選択される末端基(ここで $X'$ は、H、Cl または Br であり、そしてここで、 $n$ は 1 ~ 6 である)と、

$- (C_nF_{2n})^-$ 、 $- (C_nF_{2n}O)^-$ 、 $- (CF(Z))^-$ 、 $- (CF(Z)O)^-$ 、 $- (CF(Z)C_nF_{2n}O)^-$ 、 $- (C_nF_{2n}CF(Z)O)^-$ 、およびそれらの組合せからなる群より選択されるペルフルオロ化繰り返し単位(ここで $Z$ は、フッ素原子、ペルフルオロアルキル基、酸素置換ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアルコキシ基、または酸素置換ペルフルオロアルコキシ基であり、そしてここで $n$ は 1 ~ 6 である)と、  
を含む単官能ペルフルオロポリエーテルを表す、請求項 1 に記載の希釈可能な非水性濃縮物。

20

## 【請求項 3】

$R_f^1$ が、 $- (C_nF_{2n})^-$ 、 $- (C_nF_{2n}O)^-$ 、 $- (CF(Z))^-$ 、 $- (CF(Z)O)^-$ 、 $- (CF(Z)C_nF_{2n}O)^-$ 、 $- (C_nF_{2n}CF(Z)O)^-$ 、およびそれらの組合せからなる群より選択されるペルフルオロ化繰り返し単位を含む 2 官能ペルフルオロポリエーテルを表す(ここで $Z$ は、フッ素原子、ペルフルオロアルキル基、酸素置換ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアルコキシ基、または酸素置換ペルフルオロアルコキシ基であり、そしてここで $n$ は 1 ~ 6 である)、請求項 1 に記載の希釈可能な非水性濃縮物。

30

## 【請求項 4】

$R_f^1$ が、 $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)^-$ 、および $CF_3O(C_2F_4O)_pCF_2$ からなる群より選択される単官能ペルフルオロポリエーテルを表す(ここで $p$ の平均値は 4 ~ 50 である)、請求項 1 に記載の希釈可能な非水性濃縮物。

## 【請求項 5】

$R_f^1$ が、 $-CF_2O(CF_2O)_m(C_2F_4O)_pCF_2$  - および  $-CF(CF_3)(OCF_2CF(CF_3))_mO(C_nF_{2n})O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)^-$ 、(ここで $n$ の平均値は 2 ~ 4 である)； $-CF_2O(C_2F_4O)_pCF_2$  - および  $-(CF_2)_3O(C_4F_8O)_p(CF_2)_3$  - (ここで $m$ および $p$ の平均値は 0 ~ 50 であるが、ただし $m$ と $p$ が同時にゼロになることはない)からなる群より選択される 2 官能のペルフルオロポリエーテルを表す、請求項 1 に記載の希釈可能な非水性濃縮物。

40

## 【請求項 6】

$R_f^1$ が、単官能または 2 官能のペルフルオロアルキル基またはペルフルオロアルキレン基であり、それぞれ化学式 $C_nF_{2n+1}$  - および  $-C_nF_{2n}$  - である(ここで $n$ は 3 ~ 20 である)、請求項 1 に記載の希釈可能な非水性濃縮物。

## 【請求項 7】

$R_f^1$ が、 $-CF(CF_3)(OCF_2CF(CF_3))_m(C_nF_{2n})O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)^-$ である(ここで $m$ と $p$ の数平均は 1 ~ 20 であり、 $m + p \leq 20$  であり、 $n$ は 2 ~ 4 である)、請求項 1 に記載の希釈可能な非水性濃縮物。

## 【請求項 8】

50

$R_f^1$  が、 $-CF_2O(CF_2O)_m(CF_2CF_2O)_pCF_2-$  である（ここで  $m + p$  の平均値は 16 ~ 24 である）、請求項 1 に記載の希釈可能な非水性濃縮物。

【請求項 9】

$R_f^1$  が  $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)-$  である（ここで  $p$  の平均値は 4 ~ 15 である）、請求項 1 に記載の希釈可能な非水性濃縮物。

【請求項 10】

$R_f^1$  が、 $CF_3O(CF_2CF_2O)_pCF_2-$  である（ここで  $p$  の平均値は 6 ~ 20 である）、請求項 1 に記載の希釈可能な非水性濃縮物。

【請求項 11】

$R_f^1$  が、 $CF_3CF_2CF_2O(CF_2CF_2CF_2O)_n-$  である（ここで  $n_{avg} = 1 ~ 20$  である）、請求項 1 に記載の希釈可能な非水性濃縮物。

【請求項 12】

Y が、メトキシ基、エトキシ基、1 つのエーテル酸素を含んでいてもよい  $C_3 ~ C_6$  アルコキシ基、およびそれらの混合物からなる群より独立して選択される、請求項 1 に記載の希釈可能な非水性濃縮物。

【請求項 13】

前記少なくとも 1 種のフッ素化シランが、以下の各化学式の組成物、

$(MeO)_3SiCH_2CH_2CH_2NHCO-CF_2O(CF_2O)_m(C_2F_4O)_nCF_2-$   
 $CONHCH_2CH_2CH_2Si(OMe)_3$ 、（ここで  $m$  および  $n$  の平均値は約 10 ~ 約 12 である）；

$C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)CONHCH_2CH_2CH_2Si(OMe)_3$ 、（ここで  $p$  の平均値は 4 ~ 15 である）；および  
 $(MeO)_3Si(CH_2)_3NHCOCF(CF_3)(OCF_2CF(CF_3))_mO(C_nF_{2n})O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)CONH(CH_2)_3Si(OMe)_3$ 、  
（ここで  $m$  および  $p$  の平均値は 1 ~ 20 であり、 $m + p \leq 20$ 、そして  $n$  は 2 ~ 4 である）

から選択される、請求項 1 に記載の希釈可能な非水性濃縮物。

【請求項 14】

前記少なくとも 1 種のフッ素化界面活性剤が、以下の各化学式の組成物、

$C_4F_9SO_2N(CH_3)(C_2H_4O)_nCH_3$ 、（ここで  $n_{avg}$  は約 7 である）；および  
 $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)CO_2^-NH_4^+$ 、（ここで  $n_{avg}$  は約 13 である）

から選択される、請求項 1 に記載の希釈可能な非水性濃縮物。

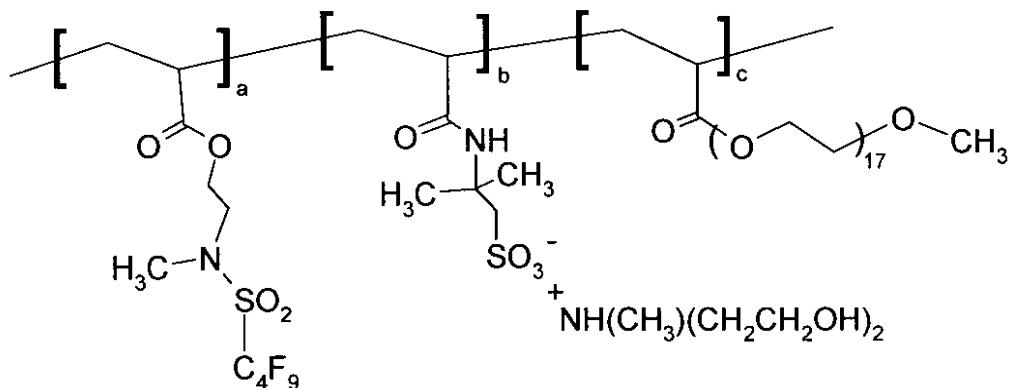
【請求項 15】

前記少なくとも 1 種のフッ素化界面活性剤が、ポリマーフッ素化界面活性剤である、請求項 1 に記載の希釈可能な非水性濃縮物。

【請求項 16】

前記ランダムコポリマーフッ素化界面活性剤が、

【化1】



10

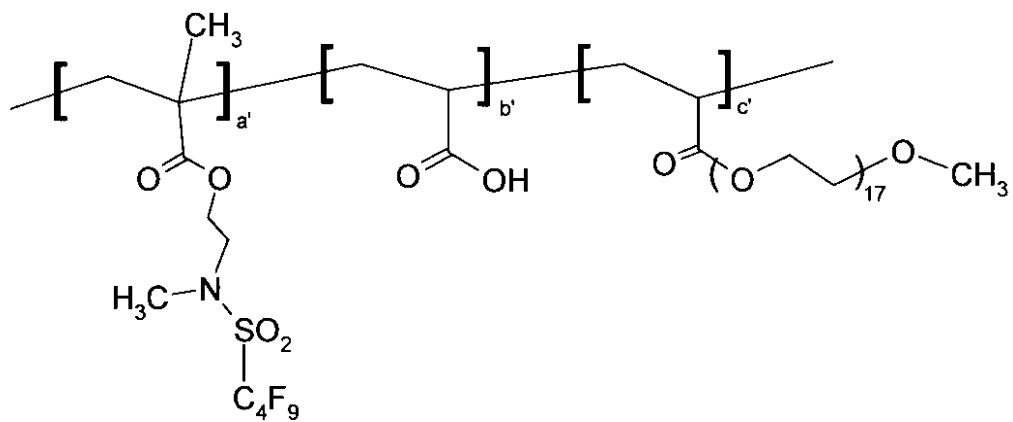
(ここで、a : b : c のモル比は、約30 : 約1 : 約32である)を含み、そしてここで、前記ランダムコポリマーフッ素化界面活性剤が約1,000～約4,000グラム／モルの分子量を有する、請求項15に記載の希釈可能な非水性濃縮物。

【請求項17】

20

前記ランダムコポリマーフッ素化界面活性剤が、

【化2】



30

(ここで、a' : b' : c' のモル比は約3 : 約3 : 約1)を含み、そしてここで、前記ランダムコポリマーフッ素化界面活性剤が約5,000～約40,000グラム／モルの分子量を有する、請求項15に記載の希釈可能な非水性濃縮物。

40

【請求項18】

a. 水を含むか、または、水および少なくとも1種の水混和性共溶媒を含む水性溶媒混合物を含む希釈媒体；および

b. 以下のものを含む非水性、均一混合物を含む希釈可能な非水性濃縮物：

i. 式Iの少なくとも1種のフッ素化シラン：



(ここで、 $R_f^1$ は、単官能または2官能フッ素化基を表し；Qは独立して、有機の2官能または3官能結合基を表し； $R^1$ は独立して、 $C_1$ ～ $C_4$ アルキル基を表し；Yは独立して、加水分解性基を表し；xは0または1であり；yは1または2であり；そしてzは1または2である)；および、

50

i i . 少なくとも 1 種のフッ素化界面活性剤、  
を含む、水性希釈液。

【請求項 19】

基材を処理する方法であって、請求項 18 に記載の水性希釈液を前記基材に塗布する工程と、前記水性希釈液を硬化させる工程と、を含む方法。

【請求項 20】

a . 基材と、  
b . 前記基材の上に請求項 18 に記載の水性希釈液を塗布し、前記水性希釈液を硬化させることによって得られる、前記基材の上のコーティングと、  
を含む、物品。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フッ素化シランを基材に水性送達 (aqueous delivery) することに関する。より詳しくは、本発明は、少なくとも 1 種のフッ素化シランおよび少なくとも 1 種のフッ素化界面活性剤を含む希釈可能な非水性濃縮物 (concentrate) であって、それは水または水性溶媒混合物と共に使用して、基材の上にコーティングして、硬化させることが可能な、水性希釈液 (dilution) を形成する。

【背景技術】

【0002】

溶融状態または揮発性有機溶媒に溶解させたフッ素化シランを基材に塗布することによって、ある種の基材に良好な撥油性および撥水性を与えることが可能である。塗布されたフッ素化シランは、触媒を共存させて加熱することによって硬化され、その基材にフッ素化シランが化学的に付着される。(たとえば、米国特許第 3,012,006 号明細書 (ホルブルック (Hobbrook) ら) 参照)。しかしながら、揮発性有機溶媒を使用することは一般に環境に対して有害であり、また溶媒に可燃性があるために危険でもある。したがって、基材にフッ素化シランを塗布するための代わりの手段が開発されたが、それが水性送達を使用するものである。(たとえば、米国特許第 5,274,159 号明細書 (ペレライト (Pellerite) ら)、米国特許第 5,702,509 号明細書 (ペレライト (Pellerite) ら)、および米国特許第 5,550,184 号明細書 (ホーリング (Halling) ) 参照)。

20

【0003】

基材にフッ素化シランを水性送達するための公知の組成物における問題点の 1 つは、その貯蔵寿命が長くないということである。もう 1 つの問題点は、基材にコーティングする前に高剪断混合をしなければならないということである。公知の組成物は固形分含量が高く、そのために、得られるコーティングが厚くなる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

基材にフッ素化シランを水性送達することは当分野においては公知であるが、次のようなフッ素化シランを水性送達するための組成物を提供することが依然として望まれている : 1 ) 比較的長い期間貯蔵が可能であり ; 2 ) 高剪断混合やその他の機械的エネルギーを必要とせず ; 3 ) 比較的に固形分含量が低く、そのためにガラスやその他の基材により薄くコーティングすることが容易であり ; そして 4 ) 同時に、基材に塗布して硬化させれば、耐久性のあるコーティングが得られるもの。

40

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、フッ素化シランを水性送達するための組成物を提供する。組成物の 1 つのタイプは希釈可能な非水性濃縮物であり、もう 1 つのタイプは希釈可能な非水性濃縮物と水または水性溶媒混合物を含む希釈媒体とを含む水性希釈液である。

50

## 【0006】

この希釈可能な非水性濃縮物には以下のものを含む非水性、均一混合物を含む：(a)式Iの少なくとも1種のフッ素化シラン：



(ここで、 $R_f^1$ は、単官能または2官能フッ素化基を表し；Qは独立して、有機の2官能または3官能結合基を表し； $R^1$ は独立して、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表し；Yは独立して、加水分解性基を表し；xは0または1であり；yは1または2であり；そしてzは1または2である)；および、(b)少なくとも1種のフッ素化界面活性剤。この希釈可能な非水性濃縮物には、任意に、少なくとも1種の共溶媒と少なくとも1種の添加剤との一方または両方をさらに含むことができる。

10

## 【0007】

この希釈可能な非水性濃縮物は、基材にコーティングする前に、水または水性溶媒混合物を用いて希釈しなければならない。有利なことには、この希釈可能な非水性濃縮物は、適当な貯蔵条件下では、約1日よりは長く、好ましくは約14日よりは長く、最も好ましくは約6ヶ月より長い、比較的長い貯蔵寿命を有している。この希釈可能な非水性濃縮物は、希釈した形の場合よりも、費用をかけずに出荷や貯蔵をすることができる。この希釈可能な非水性濃縮物はそれをコーティングする現場で希釈することが可能で、そのためには希釈液の選択と、その結果、塗布するコーティングの厚みに関する自由度が増す。この希釈可能な非水性濃縮物は、希釈可能な非水性濃縮物と、水または水性溶媒混合物のいずれかとの混合物を手で振盪するだけで簡単に、水または水性溶媒混合物中に分散(水性希釈液を形成)させることができる。高剪断混合や超音波混合などの機械的な処理をさらに行う必要はない。

20

## 【0008】

この水性希釈液に含まれるのは、以下のものである：(a)水および少なくとも1種の水混和性共溶媒を含む水または水性溶媒混合物を含む希釈媒体；および(b)以下のものを含む非水性、均一混合物を含む希釈可能な非水性濃縮物：(i)式Iの少なくとも1種のフッ素化シラン：



(ここで、 $R_f^1$ は、単官能または2官能フッ素化基を表し；Qは独立して、有機の2官能または3官能結合基を表し； $R^1$ は独立して、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表し；Yは独立して、加水分解性基を表し；xは0または1であり；yは1または2であり；そしてzは1または2である)；および、(ii)少なくとも1種のフッ素化界面活性剤。

30

## 【0009】

この水性希釈液を基材の上にコーティングして、耐久性コーティングを得ることができる。有利なことには、本発明の水性希釈液の固形分含量が比較的低いために、たとえば、厚みの影響を受けやすい光学的性質を有するガラスや他のケイ素質の基材の上に、薄くコーティングすることがより容易となる。本発明の水性希釈液を使用することによって、可燃性および/または環境に有害となりうる有機溶媒の使用を、排除または実質的に削減可能となる。さらにこの水性希釈液は、適当な保存条件下における、少なくとも数時間の貯蔵寿命を有している。

40

## 【0010】

本発明のその他の実施態様には、基材を処理する方法、および、基材と前記水性希釈液をコーティングし硬化させることにより形成されるコーティングとを含む物品、が含まれる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0011】

## 希釈可能な非水性濃縮物

本発明の希釈可能な非水性濃縮物には、少なくとも1種のフッ素化シランおよび少なくとも1種のフッ素化界面活性剤を含む、非水性、均一混合物が含まれる。この希釈可能な非水性濃縮物には、任意に、少なくとも1種の共溶媒、および/または少なくとも1種の

50

添加剤をさらに含むことができる。

【0012】

希釈可能な非水性濃縮物について述べる場合の「均一混合物」という用語は、この希釈可能な非水性濃縮物が安定、すなわち、少なくともこの希釈可能な非水性濃縮物から水性希釈液を調製するのに必要な時間の間では、実質的な沈殿や実質的な相分離が起きないものと定義されるが、しかしながら好ましくは、実際に商品とするためには、この希釈可能な濃縮物は、適当な貯蔵条件下（密閉容器、無水、室温）に置いた場合には、少なくとも約1時間、好ましくは約6ヶ月までまたはそれ以上の安定性を保つ。この希釈可能な非水性濃縮物は透明あるいは幾分かの濁りがあるものとすることができます。

【0013】

「非水性」という用語は、希釈可能な非水性濃縮物の成分として水を添加することはない、ということを意味する。しかしながら、組成物の他の成分から偶然に入ってくる水分が存在する可能性はあるが、水の合計量が、貯蔵寿命や希釈可能な非水性濃縮物の安定性に悪影響を及ぼす量ではない（すなわち、好ましくは希釈可能な非水性濃縮物の約0.1重量%未満）。

【0014】

フッ素化シラン

希釈可能な非水性濃縮物のフッ素化シランは次式で表され、



ここで、 $R_f^1$ は、単官能または2官能フッ素化基で、任意に1つまたは複数のエーテル酸素原子を有し、Qは独立して、有機の2官能または3官能結合基を表し、 $R^1$ は独立して、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表し、Yは独立して、加水分解性基を表し、xは0または1であり、yは1または2であり、そしてzは1または2である。式Iのフッ素化シランは水とは非相溶性であり（このフッ素化シランを水と実質的に組み合わせた場合に単一相ブレンド物を形成できない、ということを意味する）、また水とは非混和性である（このフッ素化シランを水と実質的に組み合わせた場合に、単一の $T_g$ または $T_m$ を示すような組合せまたはブレンド物が得られない、ということを意味する）。

【0015】

単官能または2官能フッ素化基の $R_f^1$ には、直鎖状、分岐状および/または環状構造が含まれ、それらは飽和であっても不飽和であってもよい。それがペルフルオロ化基（すなわち、すべてのC-H結合がC-F結合に置換されている）であるのが好ましい。しかしながら、フッ素に代えて水素または塩素が置換基として存在していてもよいが、ただし、それぞれ2つの炭素原子あたり、それらのいずれかが1つを超えて存在することなく、また、水素および/または塩素が存在するならば、 $R_f^1$ 基が、少なくとも1つのペルフルオロメチル基末端となっているのが好ましい。

【0016】

1つの実施態様において、 $R_f^1$ には単官能および/または2官能ペルフルオロポリエーテルを含むが、それには、 $- (C_n F_{2n}) -$ 、 $- (C_n F_{2n} O) -$ 、 $- (C F (Z)) -$ 、 $(C F (Z) O) -$ 、 $- (C F (Z) C_n F_{2n} O) -$ 、 $- (C_n F_{2n} C F (Z) O) -$ 、およびそれらの組合せからなる群より選択されるペルフルオロ化繰り返し単位が含まれる。これらの繰り返し単位の中で、Zは、フッ素原子、ペルフルオロアルキル基、酸素置換ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアルコキシ基、または酸素置換ペルフルオロアルコキシ基であって、それらはすべて直鎖状、分岐状または環状であってよく、また約1～約9個の炭素原子および0～約4個の酸素原子を有しているのが好ましい。繰り返し単位からできているポリマー部分を含むペルフルオロポリエーテルの例は、米国特許第6,277,485号明細書（インビー（Invi）ら）に開示されている（その特許を参考として引用し本明細書に組み入れる）。単官能のペルフルオロポリエーテル基では、その末端基が、 $(C_n F_{2n+1}) -$ 、 $(C_n F_{2n+1} O) -$ または $(X' C_n F_{2n} O) -$ であってよく、ここでX'はたとえば、H、ClまたはBrである。これらの末端基がペルフルオロ化されているのが好ましい。これらの繰り返し単位または末端基においては、nは1～6、

好ましくは 1 ~ 3 である。

【 0 0 1 7 】

2 官能のペルフルオロポリエーテル基の近似平均 ( a p p r o x i m a t e a v e r a g e ) 構造として好ましいものとしては、 - C F<sub>2</sub>O ( C F<sub>2</sub>O )<sub>m</sub> ( C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O )<sub>p</sub> C F<sub>2</sub> - ; - C F ( C F<sub>3</sub>) ( O C F<sub>2</sub>C F ( C F<sub>3</sub>) )<sub>m</sub> O ( C<sub>n</sub>F<sub>2n</sub>) O ( C F ( C F<sub>3</sub>) C F<sub>2</sub> O )<sub>p</sub> C F ( C F<sub>3</sub>) - ( n は 2 ~ 4 の範囲 ) ; - C F<sub>2</sub>O ( C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O )<sub>p</sub> C F<sub>2</sub> - ; および - ( C F<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O ( C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>O )<sub>p</sub> ( C F<sub>2</sub>)<sub>3</sub> - などが挙げられるが、ここで、 m および p の平均値は 0 ~ 50 の範囲であるが、ただし m と p が同時にゼロになることはない。これらの中で、特に好ましい近似平均構造は、 - C F<sub>2</sub>O ( C F<sub>2</sub>O )<sub>m</sub> ( C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O )<sub>p</sub> C F<sub>2</sub> - 、 - C F<sub>2</sub>O ( C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O )<sub>p</sub> C F<sub>2</sub> - 、 および - C F ( C F<sub>3</sub>) ( O C F<sub>2</sub>C F ( C F<sub>3</sub>) )<sub>m</sub> O ( C<sub>n</sub>F<sub>2n</sub>) O ( C F ( C F<sub>3</sub>) C F<sub>2</sub>O )<sub>p</sub> C F ( C F<sub>3</sub>) - で、ここで n は 2 ~ 4 の範囲であり、そして m + p の平均値は、約 4 ~ 約 20 である。 10

【 0 0 1 8 】

単官能のペルフルオロポリエーテル基の近似平均構造で特に好ましいものとしては、 C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O ( C F ( C F<sub>3</sub>) C F<sub>2</sub>O )<sub>p</sub> C F ( C F<sub>3</sub>) - および C F<sub>3</sub>O ( C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O )<sub>p</sub> C F<sub>2</sub> - が挙げられるが、ここで、 p の平均値は 4 ~ 50 である。合成したままでは、これらの化合物は典型的には、オリゴマーおよび / またはポリマーの分布を含んでいるので、 p および m は整数でなくてもよい。近似平均構造とは、この分布の近似平均である。 20

【 0 0 1 9 】

これらの分布の中には、その合成に使用した方法によっては、官能基を有さないペルフルオロ化鎖 ( 不活性流体 ) 、または 2 つを超える末端基有するペルフルオロ化鎖 ( 分岐構造 ) が含まれていてもよい。典型的には、約 10 重量 % 未満の官能基非含有化合物 ( たとえばシラン基を含まないもの ) を含む分布なら使用することができる。 30

【 0 0 2 0 】

本明細書の全体にわたって、分布 ( m 、 n および p ) に言及する場合、たとえば「 p の平均値」という表現は、「 p のための平均値」、「数平均 p 」、および符号の「 p<sub>avg</sub> 」および「 p<sub>av</sub> 」と同義に使用することができる。上述のように、分布に関して別な表現をとっても、同じことを意味している。

【 0 0 2 1 】

また別の実施態様においては、 R<sub>f</sub><sup>1</sup> にはそれぞれ C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub> - および - C<sub>n</sub>F<sub>2n</sub> - ( ここで n は 3 ~ 20 、好ましくは 4 ~ 10 ) の式で表される、単官能および 2 官能のペルフルオロアルキルおよびペルフルオロアルキレン基が含まれる。これらの基は、直鎖状、分岐状またはそれらの混合したものであってもよい。 30

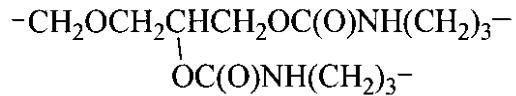
【 0 0 2 2 】

好適な結合基、 Q としては、 2 官能または 3 官能の有機結合基が挙げられ、任意にヘテロ原子 ( たとえば、硫黄、酸素、窒素など ) および / または官能基 ( たとえば、アミド、エステル、スルホンアミド、カーボネートなど ) を含んでいてもよい。

【 0 0 2 3 】

Q の基の例をあげれば、これらに限定されるわけではないが、 2 官能の基では、 - C ( O ) N H ( C<sub>k</sub>H<sub>2k</sub>) - 、 - S O<sub>2</sub>N R ( C<sub>k</sub>H<sub>2k</sub>) - 、 - ( C<sub>k</sub>H<sub>2k</sub>) - 、 - C H<sub>2</sub>O ( C<sub>k</sub>H<sub>2k</sub>) - 、 - C ( O ) S ( C<sub>k</sub>H<sub>2k</sub>) - 、 および - C H<sub>2</sub>O C ( O ) N ( R ) ( C<sub>k</sub>H<sub>2k</sub>) - ( ここで、 R は水素または C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、そしてここで k は 2 ~ 25 ) ; および下記の 3 官能基などがある。 40

## 【化1】



好適な結合基 (Q) の例を挙げれば、 $R_f^1$  がペルフルオロポリエーテルの場合には、 $-C(O)NH(CH_2)_3-$ 、 $-CH_2O(CH_2)_3-$ 、および $-CH_2OC(O)N(R)(CH_2)_3-$  などが挙げられる。 $R_f^1$  がペルフルオロアルキルまたはペルフルオロアルキレンの場合には、その他の好適な結合基 (Q) としては、 $-SO_2NR(C_kH_{2k})-$ 、 $-C_kH_{2k}-$  (ここで  $k$  は、2 以上)、および $-CH_2O(CH_2)_3-$  などが挙げられる。

## 【0024】

Y は独立して、式 I 中の加水分解性基を表す。加水分解性基の具体的な好ましい例を挙げれば、メトキシ基、エトキシ基、任意に 1 つのエーテル酸素を含む  $C_3 \sim C_6$  アルコキシ基、およびそれらの混合物などがある。フッ素化シランの中に 2 つ以上のタイプの Y が存在する場合には、それぞれの Y が加水分解性基であるが、必ずしもそれらが同一の加水分解性基である必要はない。

## 【0025】

$R^1$  は独立して、 $C_1 \sim C_4$  アルキル基を表す。好適なアルキル基の例としては、メチル基およびエチル基がある。

## 【0026】

式 I のフッ素化シランは通常、少なくとも約 300 グラム / モル、好ましくは少なくとも約 500 グラム / モル、最も好ましくは少なくとも約 1000 グラム / モルから 3000 グラム / モルの間、の分子量 (数平均) を有する。

## 【0027】

式 I に関しては、フッ素化シランとして好ましい基としては以下のものを含む：

$R_f^1$  としては：

(a)  $-CF(CF_3)(OCF_2CF(CF_3))_mO(C_nF_{2n})O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)-$ 、ここで、m および p の平均値は 1 ~ 20 であり、 $m + p \leq 20$  、より好ましくは  $m + p =$  約 4 ~ 約 12 、そして n は 1 ~ 4 の範囲；または

(b)  $-CF_2O(CF_2O)_m(CF_2CF_2O)_pCF_2-$ 、ここで、m + p の平均値は 16 ~ 24 ；

(c)  $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)-$ 、ここで p の平均値は 4 ~ 15 ；

(d)  $CF_3O(CF_2CF_2O)_pCF_2-$ 、ここで p の平均値は 5 ~ 20 ；または

(e)  $CF_3CF_2CF_2O(CF_2CF_2CF_2O)_n-$ 、ここで、 $n_{avg} = 1 \sim 20$  である。

## 【0028】

Q は独立して、有機の 2 官能または 3 官能結合基であって、任意にヘテロ原子または官能基を含んでいても良く；

$R^1$  は独立して、 $C_1 \sim C_4$  アルキル基であり；

Y は独立して、メトキシ基、エトキシ基、任意に 1 つのエーテル酸素を含む  $C_3 \sim C_6$  アルコキシ基、およびそれらの混合物からなる群より選択され；

x は 0 または 1 であり；

y は 1 または 2 であり；そして

z は 1 または 2 である。

## 【0029】

$R_f^1$  がペルフルオロアルキルまたはペルフルオロアルキレン基の場合、 $R_f^1$  は直鎖状、

10

20

30

40

50

分岐状または環状構造であってよく、またそれらが飽和であっても不飽和であってもよい。R<sub>f</sub><sup>1</sup>は、ペルフルオロアルキル基ならば式 - C<sub>k</sub> · F<sub>2k+1</sub>、またはペルフルオロアルキレン基ならば式 - C<sub>k</sub> · F<sub>2k</sub> - で表すことができるが、ここでk'は、約3～約20、より好ましくは約6～約12、最も好ましくは約7～約10である。式Iに関しては、2官能または3官能のQ基は、直鎖状、分岐状または環状構造であってよく、またそれらが飽和であっても不飽和であってもよい。

#### 【0030】

典型的には、好適なフッ素化シランには異性体の混合物（たとえば、直鎖状および分岐状のペルフルオロアルキル基を含む化合物の混合物）が含まれる。k'の値が異なるフッ素化シランの混合物を使用することも可能である。

10

#### 【0031】

好適なフッ素化ペルフルオロアルキルシランの例を、これらに限定されるわけではないが、以下に挙げれば：C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>；C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>；C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>；C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>2</sub>N(Et)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>；C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>N(Me)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>；C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>；C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>；C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>；およびC<sub>8</sub>F<sub>17</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>などがある。これらのフッ素化ペルフルオロアルキルシランの混合物も、所望により使用することができる。

20

#### 【0032】

式Iのフッ素化シランは、標準的な方法により合成することができる。たとえば、米国特許第3,810,874号明細書（ミッチ（Mitsch）ら）および米国特許第3,646,085号明細書（バートレット（Bartlett））記載の教示に従って、市販されているかまたは容易に合成できるペルフルオロポリエーテルエステルを、3-アミノプロピルトリシランのような官能性シランと組み合わせることができる（これらの特許を参考として引用し本明細書に組み入れる）。それらの原料は、希釈可能な非水性濃縮物で使用する前に、精製を行っても、未精製でもよい。

#### 【0033】

フッ素化シランは一般に、希釈可能な非水性濃縮物組成物中に、希釈可能な非水性濃縮物の約10重量%～約80重量%、好ましくは約20重量%～約75重量%、最も好ましくは約25重量%～約50重量%の量で含まれる。

30

#### 【0034】

##### フッ素化界面活性剤

界面活性剤とは、「系中に低濃度で存在する場合に、系の表面または界面の上に吸着し、これらの物質の表面または界面の自由エネルギーを著しく変化させる性質を有する物質」と定義される。（ミルトン・J・ローゼン（Milton J. Rosen）、「サーファクタント・アンド・インターフェーシャル・フェノメナ（Surfactants and Interfacial Phenomena）」第2版（ジョン・ワイリー・アンド・サンズ（John Wiley & Sons）、ニューヨーク州ニューヨーク（New York, NY））、1989年、p. 1）。それらの界面活性剤は、「溶媒に対して非常に親和性の弱い構造基、すなわち疎液性基と、溶媒に対して非常に親和性の強い構造基、すなわち親液性基からなる、特徴的な分子構造」を有する。（ミルトン・J・ローゼン（Milton J. Rosen）、「サーファクタント・アンド・インターフェーシャル・フェノメナ（Surfactants and Interfacial Phenomena）」第2版（ジョン・ワイリー・アンド・サンズ（John Wiley & Sons）、ニューヨーク州ニューヨーク（New York, NY））、1989年）、p. 3～4）。この溶媒が水系である場合には、その疎液性基は典型的にはアルキルまたはフッ素化アルキルのような非極性基であり、それに対して親液性基は極性基である。

40

#### 【0035】

50

「フッ素化界面活性剤」という用語で使用するような場合) 「フッ素化」という用語は、アルキル部分の水素原子の、少なくとも約75パーセント、好ましくは少なくとも約85パーセント、より好ましくは少なくとも約95パーセントがフッ素原子によって置換されているものを指す。任意に、残っている水素原子を他のハロゲン原子、たとえば塩素原子によって置換することもできる。

【0036】

フッ素化界面活性剤は、エマルション(すなわち、1つの液相の液滴が、もう1つの液相の中に分散されている)を安定化する作用を有し、また、その希釈可能な非水性濃縮物のフッ素化シラン(類)と有機共溶媒(類)(1種または複数の有機共溶媒(類)が存在するならば)の溶解性または相溶性を促進させることができる。

10

【0037】

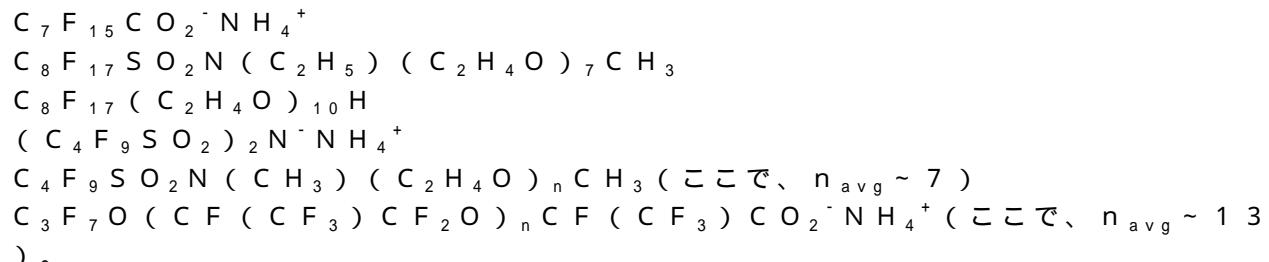
本発明において有用なフッ素化界面活性剤は両親媒性の物質で、1つまたは複数の疎水性のフルオロケミカルセグメントと、1つまたは複数の可溶化および親水性セグメントとを含んでいる。そのような物質については、E・キッサ(E. Kiss a)編「フルオリネーテッド・サーファクタント・アンド・リペレンツ(Fluorinated Surfactants and Repelellents)」第2版(サーファクタント・サイエンス・シリーズ(Surfactant Science Series)第97巻(マーセル・デッカー・インコーポレーテッド(Marcel Dekker, Inc.))、ニューヨーク(New York)、2001年、p. 1~21)に記載されている。このフッ素化界面活性剤は、少なくとも10重量%のフッ素含量を有している。これらのフッ素化界面活性剤は、モノマー性であってもポリマー性であってもよいが、その分子量は、約300~約100,000グラム/モル、好ましくは約400~約20,000グラム/モルである。疎水性のフルオロケミカル基は、たとえば、約3~約20の炭素原子を含むペルフルオロアルキルであるか、または、分子量約300~約10,000グラム/モルの1価または2価のペルフルオロポリエーテル基とすることができます。フッ素化界面活性剤上の親水性基は、アニオン性(たとえばカルボキシレート)、カチオン性(たとえば4級アンモニウム)、ノニオン性(たとえばオリゴ(オキシエチレン))または両性(たとえばアミンオキシド)であってよいが、ただし、本発明の濃縮物に不安定さをもたらすような官能基、たとえば強酸の基、強塩基の基、またはフッ素イオンによる汚染などがあつてはならない。

20

30

【0038】

代表的なフッ素化界面活性剤の例を挙げれば、これらに限定されるわけではないが、以下のようなものがある:



40

【0039】

本発明のこれらおよびその他のフッ素化界面活性剤の例は、たとえば、米国特許第3,772,195号明細書(フランセン(Franceen))、同第4,090,967号明細書(フォーク(Falk))、同第4,099,574号明細書(クーパー(Cooperr))、同第4,242,516号明細書(ミューラー(Mueller))、同第4,359,096号明細書(ベルガー(Berger))、同第4,383,929号明細書(ベルトッキオ(Bertocchio)ら)、同第4,472,286号明細書(フォーク(Falk))、同第4,536,298号明細書(カメイ(Kamei)ら)、同第4,795,764号明細書(アルム(Alm)ら)、同第4,983,769号明細書(ベルトッキオ(Bertocchio)ら)、および同第5,085,780号明細書(ベルトッキオ(Bertocchio)ら)。

50

6号明細書(アルム(Alm)ら)、などに記載されている(これらの特許を参考として引用し本明細書に組み入れる)。これらのフッ素化界面活性剤の多くは、ミネソタ州セントポール(St. Paul、MN)のミネソタ・マイニング・アンド・マニュファクチャーリング・カンパニー(Minnesota Mining and Manufacturing Company)からの商品名フルオラッド(FLUORAD)(商標)、またはデラウェア州ウィルミントン(Wilmington、DE)のイー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー(E.I. DuPont de Nemours and Co.)から商品名ゾニル(ZONYL)(商標)として市販されている。

## 【0040】

10

ポリマー性のフッ素化界面活性剤もまた、本発明において使用できる。本発明において使用可能なポリマー性のフッ素化界面活性剤の例は、米国特許第3,787,351号明細書(オルソン(olson))、米国特許第4,668,406号明細書(チャン(chang))、および国際公開第01/30873号パンフレットに見出すことができる(これらの特許を参考として引用し本明細書に組み入れる)。

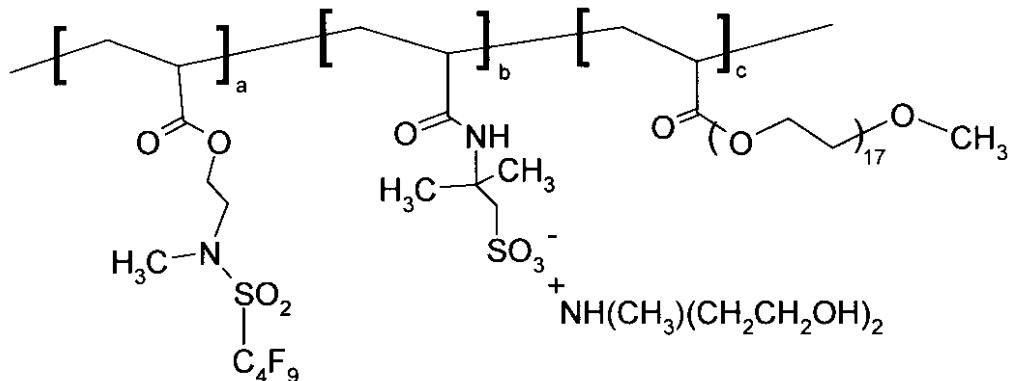
## 【0041】

20

使用可能なポリマー性のフッ素化界面活性剤の例としては、ランダムコポリマーフッ素化界面活性剤を挙げることができる。ランダムコポリマーフッ素化界面活性剤の例には、次式のものも含まれる:

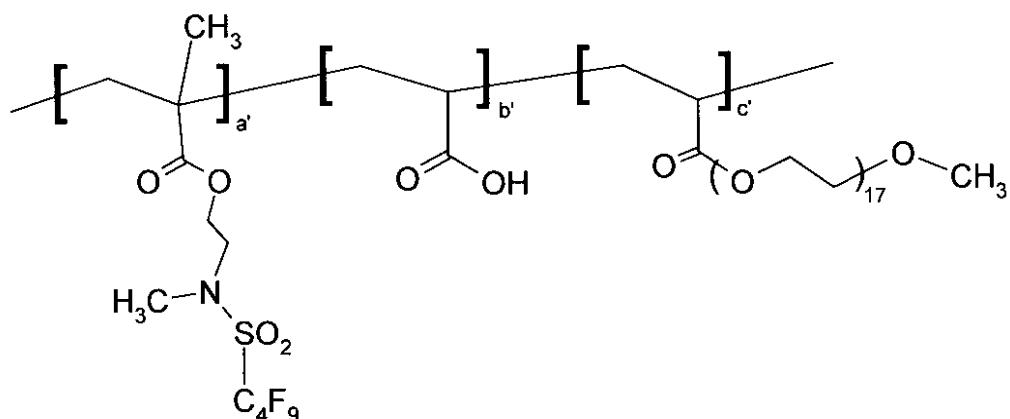
## 【化2】

30



ここで、a:b:cのモル比は、約30:約1:約32であり、そしてここで、この界面活性剤の分子量は、約1,000~約4,000グラム/モルであり;そして

## 【化3】



10

ここで、a' : b' : c' のモル比は約3 : 約3 : 約1であり、そしてここで、この界面活性剤の分子量は、約5,000～約40,000グラム／モルである。

## 【0042】

フッ素化界面活性剤は一般に、希釈可能な非水性濃縮物中に、希釈可能な非水性濃縮物の約50重量%まで、好ましくは約30重量%まで、最も好ましくは約15重量%までの量で含まれる。

## 【0043】

## 任意成分の有機共溶媒

本発明の希釈可能な非水性濃縮物には、任意に1種または複数の有機共溶媒を含んでいてもよい。有機共溶媒は、有機の液状成分であって、界面活性剤(類)とフッ素化シラン(類)が有機共溶媒無しでは相溶しない場合には、それらに相溶性を与えると共に、希釈可能な非水性濃縮物の粘度を低下させる。

## 【0044】

好適な有機共溶媒は、有機溶媒または複数の有機溶媒の混合物であって、その例を挙げれば、これらに限定されるわけではないが、脂肪族アルコール類たとえば、メタノール、エタノール、およびイソプロピルアルコール；ケトン類たとえば、アセトンまたはメチルエチルケトン；エステル類たとえば、酢酸エチルまたはギ酸メチル；エーテル類たとえば、ジイソプロピルエーテル、1,4-ジオキサン、およびジエチレングリコールジメチルエーテル；ならびにアミド類たとえば、N-メチルピロリジノン、およびN,N-ジメチルホルムアミドなどがある。フッ素化有機溶媒たとえば、ヘプタフルオロブタノール、トリフルオロエタノールおよびヘキサフルオロイソプロパノールは、単独で、または非フッ素化有機共溶媒と組み合わせて使用することができる。

## 【0045】

好適な有機共溶媒は脂肪族アルコール類である。好適な脂肪族アルコール類の例をいくつか挙げれば、エタノール、メタノールおよびイソプロピルアルコールなどがある。その他の例としては、ドワノール(DOWANOL)(商標)PnP(ウィスコンシン州ミルウォーキー(Milwaukee, WI)のシグマ・アルドリッヂ(Sigma-Aldrich)から入手可能)およびドワノール(DOWANOL)(商標)PM(シグマ・アルドリッヂ(Sigma-Aldrich)から入手可能)などが挙げられる。

## 【0046】

この有機共溶媒は水と混和性であるのが好ましい。さらにこの有機共溶媒は、200未満の沸点を有しているのが好ましい。

## 【0047】

有機共溶媒を使用するならば、希釈可能な非水性濃縮物中に、希釈可能な非水性濃縮物

20

30

40

50

の約 75 重量 %まで、好ましくは約 50 重量 %までの量でそれを通常存在させる。

【0048】

任意成分の添加剤

この希釈可能な非水性濃縮物には、1種または複数の任意成分の添加剤を含むことができる。

【0049】

任意成分の添加剤のいくつかの例としては、希釈可能な非水性濃縮物を希釈して基材の上にコーティングした場合に、その硬化および/または架橋に役立つ触媒がある。硬化用の添加剤は、硬化を促進させる必要が生じた場合に添加すればよい。そのような硬化用の添加剤は、酸前駆体の形態をとることもでき、それは、加熱、紫外線露光、可視光線露光、電子ビーム照射、または高周波照射などによって酸を放出する。酸前駆体に含まれるものとしては、たとえば、スルホニウムおよびヨードニウム塩や、アルカン-またはフルオロアルカンスルホン酸のアルキルエステルなどがあり、それらは、米国特許第 6,204,350 号明細書(リウ(Liu)ら)に記載されている。10

【0050】

ある種の添加剤、たとえば、酸たとえば、ペルフルオロカルボン酸、アルキルスルホン酸、アリールスルホン酸、ペルフルオロアルキルスルホン酸などのアンモニウム塩や、ペルフルオロアルキルスルホンイミドなどは、潜在的または加熱によって活性化される硬化用添加剤として機能すると同時に、界面活性剤としても機能することができる。したがって、この希釈可能な非水性濃縮物には、これらの二重機能性界面活性剤の1種を含ませておいて、別個の触媒を必要としないようにすることもできる。20

【0051】

その他使用可能な任意の添加剤としては、これらに限定されるわけではないが、炭化水素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、抗菌剤、紫外線吸収剤、炭化水素系シラン、および無機物質たとえばシリカやチタニアのミクロン粒子またはナノ粒子などを挙げることができる。

【0052】

任意成分である1種または複数の添加剤は、希釈可能な非水性濃縮物中に、希釈可能な非水性濃縮物の約 50 重量 %まで、より好ましくは約 5 重量 %までの量で存在させることができる。30

【0053】

この希釈可能な非水性濃縮物調製するには、これらの成分をどのような順序で組み合わせてもよいし、また当業者公知のどのような方法を使用してもよい。少なくとも1種のフッ素化シラン、少なくとも1種のフッ素化界面活性剤および少なくとも1種の共溶媒を含む実施態様においては、界面活性剤(類)と有機共溶媒(類)を最初に混合し、次いでその混合物にフッ素化シラン(類)を添加するのが好ましい。

【0054】

各成分を混合した直後には、希釈可能な非水性濃縮物が均一にならなくても、その濃縮物は時間が経過すれば均一となる可能性はある。しかしながら、均一化を促進するために、希釈可能な非水性濃縮物を加温してもよい。40

【0055】

製造その他を容易にするために、この希釈可能な非水性濃縮物は典型的には、使用直前に希釈媒体で希釈する(または典型的には水性希釈液組成物を調製する)。

【0056】

本発明の希釈可能な非水性濃縮物においては、強酸(すなわち、スルホン酸、鉛酸、リン酸およびペルフルオロ化酸)およびフッ素イオンなどの化学種のようなある種の化学的官能性を有するものが、対応する水性希釈液および/または希釈可能な非水性濃縮物そのものに不安定性を与えるようならば、それらの存在は避けるようにするのが好ましい。

【0057】

水性希釈液

10

20

30

40

50

本発明のまた別の実施態様は水性希釈液であって、それに含まれるのは：上述の希釈可能な非水性濃縮物と、水と水混和性共溶媒を含む水または水性溶媒混合物と、を含む希釈媒体である。この水性希釈液にはさらに任意の添加剤が含まれていてもよい。

#### 【0058】

##### 希釈媒体

水性希釈液の希釈媒体には、水または水性溶媒混合物が含まれる。その水性溶媒混合物には水と水混和性共溶媒とを含む。

#### 【0059】

水混和性共溶媒の例としては、これらに限定されるわけではないが、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ドワノール(DOWANOL)(商標)PM、およびN-メチルピロリジノンなどが挙げられる。

#### 【0060】

(水性溶媒混合物を使用するならば)水性希釈液の中に含まれる水混和性共溶媒の量は、その水性希釈液をコーティングするために使用されるコーティング方法に依存すると共に、得られるコーティングした基材に必要とされる性能特性にも依存する。

#### 【0061】

##### 任意成分の添加剤

水性希釈液には、任意に、少なくとも1種の添加剤をさらに含むことができる。いくつかの添加剤の例は先に説明した。水性希釈液の任意の添加剤(類)は、希釈可能な非水性濃縮物中の添加剤(類)に追加する形にとってもよい。希釈可能な非水性濃縮物のところでも説明したように、水性希釈液の安定性に悪影響を及ぼすような添加剤は避けるのが好ましい。そのような添加剤には、強酸性の化学種およびフッ素イオンなどが含まれる。水性希釈液のpHは、約2～約11の範囲、最も好ましくは約4～約8である。

#### 【0062】

この水性希釈液は、まず希釈可能な非水性濃縮物の各成分を合わせてから、その希釈可能な非水性濃縮物を希釈媒体に添加する。しかしながら、この水性希釈液は希釈媒体を希釈可能な非水性濃縮物に添加することにより調製するのが好ましい。

#### 【0063】

水性希釈液中における希釈可能な非水性濃縮物の典型的な量は、水性希釈液の約0.05重量%～約1.0重量%、好ましくは約0.1重量%～約2重量%である。この水性希釈液は透明な溶液であっても、ある程度濁りのある溶液であってもよい。

#### 【0064】

任意成分の1種または複数の添加剤は、希釈可能な非水性濃縮物を希釈した後で、水性希釈液に添加することができる。好適な任意成分の添加剤の1つは、先にも述べたような硬化用の添加剤であって、水性希釈液に、水性希釈液の約3重量%までの量で添加することができる。

#### 【0065】

この水性希釈液は一般に、基材(基材については、以下において、方法に関連させて詳細に述べる)に対して、撥水性および撥油性のコーティングが生成するのに充分な量で塗布する。このコーティングは極端に薄く、たとえば、約1～約2ナノメートルの厚みとすることもできるが、実際には、コーティングをもっと厚く、たとえば厚み約50ナノメートルまでとしてもよい。

#### 【0066】

別な方法として、基材をまず水性希釈液を用いて処理し、その後で酸を使用した処理によりシランの硬化を促進させることもできる。この酸はニートで塗布することもできるが、水溶液または有機溶媒溶液として塗布するのが好ましい。

#### 【0067】

本発明の水性希釈液は好都合なことには、基材全体の上に広がりやすいので、処理する基材の面全体にわたって均一な性能を得ることができる。それに加えて、水性希釈をする

10

20

30

40

50

ために、揮発性有機化合物（VOC）の使用を最小限にするかまたは使用せずにすますことができ、それによって、汚染や、有害の可能性がありまた引火性のある溶媒蒸気への暴露を減らすことが可能となる。

#### 【0068】

##### 方法

本発明はさらに基材を処理するための方法も提供し、それには、先に説明したような本発明の水性希釈液を基材に塗布する工程と、水性希釈液を硬化させて処理した基材を形成させる工程とが含まれる。

#### 【0069】

本発明の水性希釈液を用いて処理することが可能な好適な基材としては、これに限定されるわけではないが、硬い表面を有し、好ましくは、たとえばケイ素質の基材にある-OH基のような、シランと反応することができる官能基を有する、基材が挙げられる。基材の表面のそのような反応性は、-OHのような活性水素原子を有する官能基によって与えられているのが好ましい。そのような活性水素原子が存在しない場合には、その基材をまず酸素を含むプラズマ中か、コロナ雰囲気中で処理して、フッ素化シランに対する反応性を付与することもできる。

#### 【0070】

基材を処理することによって、その処理表面の汚れに対する保持力を低下させ、その処理表面の持つ撥油性および撥水性のために、より容易に清浄化することができるようになる。これらの望ましい性質は、長期間の暴露や使用、さらには清浄化を繰り返しても保持されるが、それはこの処理表面が高い耐久性を有しているためである。

#### 【0071】

好ましくは、本発明の水性希釈液を塗布する前に基材を清浄化して、最高の特性、特に耐久性が得られるようにする。すなわち、コーティングする前に、コーティングする表面から有機汚染物を実質的に無くしておくのが好ましい。清浄化のための方法は、基材のタイプによって異なるが、たとえば、アセトンやエタノールのような有機溶媒を使用した溶媒洗浄工程や、あるいは、エアープラズマまたはUV／オゾンのような反応性気相処理に暴露する工程などが挙げられる。

#### 【0072】

有用な基材を挙げれば、これらに限定されるわけではないが、布地、衣類、皮革、紙、ボール紙、カーペット、セラミックス、化粧セラミックス、磁器、板ガラス、中空ガラス、金属（たとえばアルミニウム、鉄、ステンレススチール、銅など）、金属酸化物、天然および人造石材、熱可塑性物質（たとえば、ポリ（メタ）アクリレート、ポリカーボネート、ビニル、ポリスチレン、スチレンコポリマーたとえばスチレン／アクリロニトリルコポリマー、およびポリエステルたとえばポリエチレンテレフタレート）、ペイント（たとえばアクリル樹脂系のもの）、粉体コーティング（たとえばポリウレタン、エポキシ、またはハイブリッド粉体コーティング）、および木材などである。

#### 【0073】

好適な基材としては、金属ならびに、セラミックス、化粧セラミックス、ガラス、コンクリート、モルタル、グラウトならびに天然および人造石材などのケイ素質の基材を挙げることができる。特に好ましい基材としては、化粧セラミックスおよびガラスが挙げられる。少なくとも1種の基材を含む各種の物品を、本発明の水性希釈液を用いて処理することによって、その上に撥水性および撥油性のコーティングを与えることができる。例を挙げれば、化粧セラミックスタイル、珪藻引きの浴槽または洗面台、ガラス製シャワーパネル、建築用ガラス、自動車の各種部品（たとえばミラー／フロントガラス）、および化粧セラミックスまたは釉薬付き陶器類などである。

#### 【0074】

また別の特に好ましい基材には、その上に反射防止（AR）膜を有する基材がある。ガラスまたはプラスチック製の基材の上に金属酸化物薄膜を真空スパッタリングすることにより製造される反射防止（AR）膜は、電子機器のディスプレイデバイスには特に有用で

10

20

30

40

50

ある。そのような金属酸化物膜は、比較的多孔質で、粒子のクラスターからなり、比較的粗い形状となっている。A R 膜は、まぶしさや反射を抑制するのに役立つ。A R 膜が導電性であれば、それらは静電放電や電磁放射を抑制するのにも役立つ。したがって、A R 膜に一次塗布( p r i m a r y a p p l i c a t i o n )することによって、コントラストの増強と反射防止性を付与し、たとえばコンピュータのモニターのようなディスプレイデバイスの可読性を改善することができる。A R 膜については米国特許第 5,851,674 号明細書(ペレライト( P e l l e r i t e )ら)に記載がある(この特許を参考として引用し本明細書に組み入れる)。

## 【0075】

スパッターした金属酸化物反射防止膜は一般に耐久性があり、均一である。さらにそれらの光学的な性質は調節することが可能で、そのため非常に望ましいものとなっている。それらはさらに、非常に高い表面エネルギーと屈折率を有している。しかしながら、スパッターした金属酸化物の表面が高い表面エネルギーを有しているために、有機系不純物(たとえばスキンオイルなど)による汚染を受けやすくなっている。表面に汚染物質が存在すると、金属酸化物コーティングの反射防止性能の低下の大きな原因となる。さらに、屈折率が高いために、表面が汚染されると使用者はすぐに気づく。本発明の方法は、反射防止膜の上に保護コーティングを与えるもので、比較的耐久性があり、反射防止膜そのものよりも汚染に対する抵抗性があり、またより容易に清浄化することができる。

## 【0076】

好ましくは、反射防止物品上で水性希釈液を乾燥させたコーティング(「ドライ・ダウン・コーティング」)の全体のコーティング厚みは、(典型的には、約 1.5 ナノメートル( n m )よりも厚い)単分子膜よりは厚い。すなわち好ましくは、水性希釈液からのコーティングの厚みは、A R 膜を有する物品の汚れを防止する目的では、少なくとも約 2.0 n m 、より好ましくは、少なくとも約 3.0 n m である。厚みが約 10.0 n m より薄いのが好ましく、約 5.0 n m より薄ければより好ましい。この水性希釈液によるコーティングは典型的には、その反射防止物品の反射防止特性に実質的に変化を与えないような量で存在させる。

## 【0077】

この水性希釈液を基材に塗布するための方法を挙げてみれば、これらに限定されるわけではないが、スプレーコーティング法、スピンドルコーティング法、浸漬コーティング法、フローコーティング法、およびロールコーティング法などがある。水性希釈液を塗布する好適なコーティング方法としてはスプレー塗布が挙げられる。スプレーでは、加圧した水性希釈液を適切なジェット、ノズルまたはオリフィスを通過させて、液流( s t r e a m )または噴霧ミストの形で基材の表面に到達させることができる。

## 【0078】

コーティングする基材は典型的には、その水性希釈液に室温(典型的には約 20 ~ 約 25 )で接触させることができる。あるいは、予備加熱してたとえば 60 ~ 150 の間の温度とした基材に、水性希釈液を塗布することも可能である。これは、たとえばセラミックタイルを、その生産ラインの最後で焼成炉から出た直後に処理することができるようの場合には、工業生産の面で特に关心をもたれることである。塗布した後で、その処理を行った基材を、常温または昇温下で乾燥または硬化させるのに充分な時間をかけて、乾燥、硬化させることができる。

## 【0079】

基材の上に生成したコーティングは、U V 照射または加熱によって硬化させることができる。U V 硬化では、硬化用の添加剤(たとえば先に説明した任意成分の添加剤)を加えてもよい。加熱硬化は、約 40 ~ 約 300 の昇温下で実施するが、必ず昇温しなければならないということではない。硬化に必要な熱を供給するには、硬化のための熱を蓄えるだけの充分な熱容量を有する基材を最初に予備加熱しておいてもよいし、あるいは、コーティングした後にそのコーティングした基材を外部熱源を用いて加熱してもよい。

## 【0080】

10

20

30

40

50

**物品**

本発明のまた別の実施態様は、以下のものをふくむ物品である：(a) 基材（先に説明したようなもの）；および、(b) 前記基材の上に水性希釀液（上述）を塗布し、前記水性希釀液を硬化させることによって得られる、前記基材の上のコーティング。

**【実施例】****【0081】**

本発明を以下の実施例によりさらに説明するが、ただし、それらの実施例の中に記載される特定の物質およびそれらの量、さらにはその他の条件および詳細は、本発明を不当に限定するものと考えてはならない。

**【0082】**

【表1】

原料	構造（および／または化学名）	入手先
水酸化アンモニウム	NH <sub>4</sub> OH；水中～28重量%	シグマ・アルドリッヂ (Sigma-Aldrich) (ワイスクンシング州ミルウォーキー (Milwaukee, WI))
DBI NH <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>2</sub> N <sup>+</sup> NH <sub>4</sub> C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>2</sub>	同時係属出願中の第09/853, 065号；実施例2 &3
PBS NH <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + NH <sub>4</sub>	「ベルフルオロブタンスルホン酸アンモニウムの調製」の見出しで、以下に記述する方法を使用して調製可能
ドワノール (DOWANOL) (商標) PnP	1-プロポキシ-2-プロパノール； n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	シグマ・アルドリッヂ (Sigma-Aldrich)
乳化剤 029	ポリマーフッ素化界面活性剤	国際公開第01/30873A1号パンフレット、実施例5に従い調製（この特許を参考として引用し本明細書に組み入れる）
乳化剤 218	ポリマーフッ素化界面活性剤	国際公開第01/30873A1号パンフレット、実施例16に従い調製（この特許を参考として引用し本明細書に組み入れる）
乳化剤 4171	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>7.5</sub> CH <sub>3</sub>	国際公開第01/30873A1号パンフレット、実施例1に従い調製（この特許を参考として引用し本明細書に組み入れる）
フォンブリンズ-テイ- ール (FOMBLIN Z- DEAL) (商標)	CH <sub>3</sub> OC(O)CF <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> (CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> O) mCF <sub>2</sub> C(O)OCH <sub>3</sub> ； (n <sub>av</sub> , m <sub>av</sub> = ~10-12)	アウジモント (Ausimont) (ニュージャージー州、ソロフエア (Thorofare, NJ))

【表2】

塩酸	HCl ; 水中 37 重量%	シグマ・アルドリッヂ (Sigma-Aldrich)
HFE-7100	ペルフルオロブチルメチルエーテル ; $C_4F_9OCH_3$ ; 3M (商標) ノベック (NOVEC) (商標) HFE-7100	ミネソタ・マイニング・アンド・マニユファクチャリング・カンパニー (Minnesota Mining and Manufacturing Co.) (「3M」) (ミネソタ州セントポール (St. Paul, MN))
HFP0 シラン		米国特許第 3, 646, 085 号明細書実施例 4 に記載の方法を使用して調製可能 (この特許を参考として引用し本明細書に組み入れる)
IPA	イソプロピルアルコール ; $(CH_3)_2CH(OH)$	シグマ・アルドリッヂ (Sigma-Aldrich)
クライトックス (KRYTOX) (商標) 157FSL	$C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)CO_2H$ ( $n_{avg} \sim 13$ )	イー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・カンパニー (E. I. DuPont de Nemours Co.) (デラウェア州ウィルミントン (Wilmington, DE))
メタノール	$CH_3OH$	シグマ・アルドリッヂ (Sigma-Aldrich)
C10 テロマーシラン	$C_8F_{17}CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$	ABCR-GmbH・アンド・カンパニー (ABCR GmbH & Co.) (ドイツ国カルスルーエ (Karlsruhe, Germany))
F-MPEGアミド シラン		その前駆体のエステルを米国特許第 5, 488, 142 号明細書の記載に従い調製し、次いで 1 当量の 3-アミノプロピルトリメトキシシランと反応させた (この特許を参考として引用し本明細書に組み入れる)

【表3】

PFPEジシラン	$XCF_2O(CF_2O)_n(C_2F_4O)_mCF_2X$ (X = CONH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) ( $n_{avg}$ , $n_{avg}$ ~10 - 12)	米国特許第3, 810, 874号明細書の記載に従って調製(この特許を参考として引用し本明細書に組み入れる)
PFPEホスフェート	ポリ(ヘキサフルオロプロピレンオキシド-コージフルオロメチレンオキシド)アルコールエトキシレーテッドホスフェート; $CF_3O(CF(CF_3)CF_2O)_x(CF_2O)_yCF_2CH_2(OCH_2CH_2)_zOPO_3H_2$ ; (Average $M_n$ 約450)	シグマ・アルドリッヂ (Sigma-Aldrich)
PFPEホスフェート - $NH_4$	$[CF_3O(CF(CF_3)CF_2O)_x(CF_2O)_yCF_2CH_2(OCH_2CH_2)_zOPO_3H_2][NH_4^+]_2$	比較例C3~C9において調製

10

20

30

40

## 【0083】

## 試験方法

摩耗 / スクラブ試験 (scrub test)

コーティングの耐久性をポール・ガートナー (PAUL GARDNER) (商標) モ

50

デル 16 V F I 直線式摩耗試験器 (linear abrader) (フロリダ州ポンパノビーチ (Pompano Beach, FL) のポール・N・ガードナー・カンパニー (Paul N. Gardner Co.) 製) を使用して試験した。その上に硬化させた水性希釈液の相を有するそれぞれのスライドを、ソフト・スクラブ (SOFT SCRUB) (商標)、カリフォルニア州オークランド (Oakland, CA) のクロロックス・カンパニー (Colorox Co.) 製) の穏やかな摩耗性を有し多目的硬質表面クレンザーに浸漬させたポール・ガードナー (PAUL GARDNER) (商標) WA-2225 摩耗ポートを、3M (商標) ハイ・パフォーマンス (HIGH PERFORMANCE) (商標) ワイプ (ミネソタ州セントポール (St. Paul, MN) のミネソタ・マイニング・アンド・マニュファクチャリング (Minnesota Mining and Manufacturing) から入手可能) で覆って、100、250、および500回のスクラブを行った。 10

#### 【0084】

##### ペン試験

汚れ防止特性を、黒色パーマネント・マーキングペンからのインキを塗布することにより実証したが、このペンは、イリノイ州ベルウッド (Bellwood, IL) のサンフォード・カンパニー (Sanford Co.) からシャーピー (SHARPIE) (商標) の商品名で入手可能なものである。「合格」とは、インキが球状になって独立した小さな液滴となり、ジョージア州ロズウェル (Roswell, GA) のキンバリー・クラーク (Kimberly Clark) からキムワイプ (KIMWIPE) (商標) の商品名で入手可能な、乾燥したティッシュで拭き取ることが可能で、微量の残分も残らず、基材の光学的性質に全く変化がないことを示している。「ぎりぎりの合格」とは、インキを付けた領域で部分的または全く球状化が認められず、そしてそのインキは除去することが可能ではあるが、そのためには、乾燥したキムワイプ (KIMWIPE) (商標) を用いて摩耗領域をこするときに、余計な力を加える必要があったことを意味している。「不合格」とは、インキが基材を濡らしてしまい、摩耗領域を乾燥したキムワイプ (KIMWIPE) (商標) でこすっても除去することが不可能であったことを示している。したがって、不合格となつた試料は、このパーマネントインキを完全に受け入れるものである。このインキ試験の1「サイクル」とは、インキの付着とぬぐい取り (インキ / 乾燥ワイプサイクル) を含めたものである。 20 30

#### 【0085】

##### 接触角の測定

静的接触角は、水とヘキサデカンの両方について、クルス (KRUSS) (商標) G120/G140 MKI ゴニオメーター (ノースカロライナ州シャーロット (Charlotte, NC) のクルス・USA (Kruess USA) 製) を使用して測定した。特に断らない限り、接触角は、摩耗の前 (初期) と摩耗の直後 (摩耗) に測定した。数値は4回の測定の平均値で、報告している単位は度である。接触角の測定可能な最小値は20である。数値が<20となっているものは、液が表面上に広がつたことを意味している。前進および後退接触角は、VCA-2500XEビデオ接触角分析器 (マサチューセッツ州ビルリカ (Billerica, MA) のAST・プロダクツ (AST Products) 製) を使用して測定した。接触角の値が大きいほど、撥水・撥油性が良好なことを表している。 40

#### 【0086】

##### コーティング方法

コーティングは、フローコート法、ディップコート法、スプレーコート法またはスピニコート法のいずれかを用いて実施した。

#### 【0087】

##### フローコート法 :

試験対象の水性希釈液それぞれの数ミリリットルを、プラスチックピペットを使用して、予め洗浄した顕微鏡ガラススライドの表面に流した。次いでこのガラススライドを 12 50

0 の炉で30分かけて熱硬化させた。

【0088】

ディップコート法：

手製の (local ly constructed) ディップコート機を使用して、試験対象の各種の水性混合物を、顕微鏡スライドにディップコーティングした。それぞれのスライドを溶液中に浸漬し、5秒間その状態を保持した。次いでそれらのスライドを溶液から、約10cm/分の速度で抜き出した。これらコーティングしたスライドを、120で30分または室温で16時間かけて硬化させてから、試験にかけた。

【0089】

スプレーコート法：

第1工程として、基材を洗浄し、アセトンを用いて脱脂した。洗浄後、それぞれの実施例に記載する水性希釈液を、スプレー塗布速度約20mL/分で、基材に塗布した。それらの基材は、コーティングの前には室温に維持した。別な方法では、それらの基材を予備加熱してから、コーティングした。コーティングしたサンプルは、室温または、強制循環空気炉で120で30分かけて乾燥させた。次いで、乾燥したペーパークロスを用いて余分な生成物を磨き落とした。

【0090】

スピニコート法：

スピニコーティングは、ミズーリ州ローラ (Rolla, MO) のブリューワー・サイエンス (Brewer Science) から入手可能なCEE(商標)モデル100スピナー (300rpmで5秒、次いで2000rpmで15秒)を用いて実施した。

【0091】

ペルフルオロブタンスルホン酸アンモニウム (PBS-NH<sub>4</sub>) の調製：

3Lの3つ口丸底フラスコの中で、767g (2.56モル) のペルフルオロブタンスルホン酸に、206g (3.16モル) の水酸化アンモニウム水溶液 (NH<sub>3</sub>含量23重量%) を徐々に添加した。NH<sub>4</sub>OHの添加速度を落として、溶液の温度が60未満に保たれるようにした。NH<sub>4</sub>OHを添加する際には、pHを測定しながら、混合物を激しく攪拌した。その混合物のpHが10に達したら、その反応が完了してそれ以上NH<sub>4</sub>OHを添加する必要はないとみなした。その生成物であるPBS-NH<sub>4</sub>から蒸発により水を部分的に除去すると、白色の塊状固体が得られた。その生成物をさらに120の炉で1夜乾燥させると、812g (収率>99%) の白色粉末状固体が得られた。

【0092】

ペルフルオロブタンスルホン酸は、L.コンテ (Conte)、M.ナポリ (Napoli)、A.シピオーニ (Scipioni)、ジャーナル・オブ・フルオンライン・ケミストリー (J. Fluorine Chem.) 1991年、53巻、p. 277~283に記載の方法により、調製することができる。

【0093】

調製法1. メタノール中10重量%のクライトックス (KRYTOX) (商標) 157FSLのアンモニウム塩：

メタノール (9.0g) の入った30mLのねじ蓋付きガラスバイアルに、クライトックス (KRYTOX) (商標) 157FSL (1.0g) と1滴の水酸化アンモニウム濃縮水溶液を添加した。この混合物を数秒間手で振盪すると、透明で泡を含んだ溶液が得られた。

【0094】

比較濃縮物C1：

30mLのねじ蓋付きガラスバイアルに、メタノール (4.5g) とPFPEジシラン (2.0g) とを仕込んだ。そのバイアルを手で振盪した後、バイアルを数分間静置すると、透明ではっきりと2相に分かれた液相が得られた。

【0095】

濃縮物1、16.7%PFPEジシラン：

10

20

30

40

50

30mLのねじ蓋付きガラスバイアルに、メタノール中10重量%のクライトックス（KRYTOX）（商標）157FSLのアンモニウム塩（5.0g；調製法1より）およびPFPエジシラン（1.0g）を仕込んだ。そのバイアルを手で振盪すると、16.7重量%PFPエジシランを含む透明な単一相液体が得られた。

## 【0096】

濃縮物2、28.6%PFPエジシラン：

30mLのねじ蓋付きガラスバイアルに、10重量%のクライトックス（KRYTOX）（商標）157FSLのアンモニウム塩（5.0g；調製法1より）およびPFPエジシラン（2.0g）を仕込んだ。そのバイアルを手で振盪すると、28.6重量%PFPエジシランを含む透明な単一相液体が得られた。

10

## 【0097】

水性希釈液：実施例1および2

濃縮物1（実施例1）および濃縮物2（実施例2）の水性希釈液を、該当する濃縮物（0.5g）を脱イオン水（10.0g）と混合し、振盪することによって調製した。いずれの希釈液も透明な溶液となり、かき混ぜるとわずかに発泡性があった。室温で1夜静置しても、それらの溶液は透明で、相分離や沈降物の生成は認められなかった。

## 【0098】

調製直後に、それらの水性希釈液の数滴を通常のガラス顕微鏡スライドの上にピペットで落とすと、液はピペットの先端から広がるので、それらのスライドを室温で1夜静置した。取り出したスライドを見ると、最初に溶液があった部分がフィルムでコーティングされていた。冷たい水道水で洗い流してもこのコーティングは剥がれず、この物質を除いてきれいなガラスを露出させるには、キムワイプ（KIMWIPE）（商標）ティッシュで激しくこすらねばならなかった。ペン試験を実施して、黒色シャーピー（SHARPIE）（商標）パーマネント・ペンマーカーからのインキをそれらの領域に塗布すると、優れたインキの球状化と乾燥ワイプによるインキ除去性が認められた。さらに、この試験を数回繰り返しても、それらのサンプルでは、良好な球状化と除去性を示した。それとは対照的に、未処理のスライドの上にインキを塗布すると、球状化も見られないし、乾燥ワイプでも除去できず、完全に除去しようとする、イソプロピルアルコール（IPA）またはアセトンのような溶媒で洗う必要があった。

20

## 【0099】

水性希釈液を、濃縮物1（0.1g）と脱イオン水（10.0g）とから調製した。その透明な溶液をガラス顕微鏡スライドの上にスピンコーティングし、次いで強制空気循環炉中に120、35分間置いた。このコーティング法により、極端に均一な外観を有するコーティングが得られた。冷却後、このコーティングしたスライドを上述のペン試験にかけると、優れたインキの球状化と乾燥ワイプによるインキ除去性が認められた。次いでこのサンプルについて水の接触角の測定を行うと次のような結果が得られた：静的接触角95（範囲93～100）；前進接触角101（範囲93～108）；後退接触角73（範囲66～86）（単位は度）。報告したこれらの数値は、少なくとも3滴を落とした、両側の測定値の平均値である。

30

## 【0100】

濃縮物3（3:1:4のPFPエジシラン：DBI-NH<sub>4</sub>：IPA）

8mLのねじ蓋付きバイアルにDBI-NH<sub>4</sub>（1.0g）とIPA（4.0g）を仕込んだ。この溶液を振盪して、塩をほとんど溶解させると、無色でわずかに濁りのある溶液が得られた。この混合物にPFPエジシラン（3.0g）を添加した。手で振盪すると、ほぼ透明な黄色の溶液が得られた。

40

## 【0101】

濃縮物4（3:2:3のPFPエジシラン：乳化剤218：IPA）

8mLのねじ蓋付きバイアルに、PFPエジシラン（3.0g）、乳化剤218（2.0g）、およびIPA（3.0g）を仕込んだ。この溶液を手で振盪すると、均一で透明な黄色の溶液が得られた。

50

## 【0102】

濃縮物5(3:3:2のPFPEジシラン:乳化剤029:IPA)

8mLのねじ蓋付きバイアルに、PFPEジシラン(3.0g)、乳化剤029(3.0g)、およびIPA(2.0g)を仕込んだ。この溶液を手で振盪すると、均一で透明で、わずかに赤色の溶液が得られた。

## 【0103】

濃縮物6(3:1:4のF-MPEGアミドシラン:DBI-NH<sub>4</sub>:IPA)

8mLのねじ蓋付きバイアルにDBI-NH<sub>4</sub>(1.0g)とIPA(4.0g)を仕込んだ。この溶液を手で振盪して、塩をほとんど溶解させると、無色でわずかに濁りのある溶液が得られた。この混合物に、F-MPEGアミドシラン(3.0g)を添加して混合すると、ほぼ透明で黄色の溶液が得られた。

## 【0104】

濃縮物7(3:1:4のHFPOシラン:DBI-NH<sub>4</sub>:IPA)

8mLのねじ蓋付きバイアルにDBI-NH<sub>4</sub>(1.0g)とIPA(4.0g)を仕込んだ。この溶液を振盪して、DBI-NH<sub>4</sub>をほとんど溶解させると、無色でわずかに濁りのある溶液が得られた。この混合物にHFPOシラン(3.0g)を添加し、手で振盪すると、わずかに濁りのある無色の溶液が得られた。

## 【0105】

濃縮物8(3:1:4のPFPEジシラン:クライトックス(KRYTOX)(商標)157FSLのアンモニウム塩:IPA)

クライトックス(KRYTOX)(商標)157FSLカルボン酸を対応するアンモニウム塩に転換させるために、液にアンモニアガスを、発熱しなくなるまで吹き込み、次いでアスピレータの減圧で過剰のアンモニアを除去した。その結果、無色透明で、極端に粘度の高い液体が得られた。8mLのねじ蓋付きバイアルに、PFPEジシラン(3.0g)、上記のカルボン酸アンモニウム塩(1.0g)、およびIPA(4.0g)を仕込んだ。そのバイアルを手で振盪すると、無色透明な液状濃縮物が得られた。

## 【0106】

濃縮物9(3:1:4のC10テロマーシラン:DBI-NH<sub>4</sub>:IPA)

8mLのねじ蓋付きバイアルにDBI-NH<sub>4</sub>(1.0g)とIPA(4.0g)を仕込んだ。この溶液を振盪して、DBI-NH<sub>4</sub>をほとんど溶解させると、無色でわずかに濁りのある溶液が得られた。この混合物にC10テロマーシラン(3.0g)を添加した。得られた混合物を振盪すると、わずかに濁りのある無色の溶液が得られた。

## 【0107】

濃縮物10(3:1:4のPFPEジシラン:乳化剤4171:IPA)

希釈可能な非水性濃縮物を、PFPEジシラン(3.0g)、乳化剤4171(1.0g)、およびIPA(4.0g)を8mLのねじ蓋付きバイアル中で混合して調製すると、無色透明な溶液が得られた。

## 【0108】

濃縮物11(3:1のPFPEジシラン:乳化剤4171)

希釈可能な非水性濃縮物を、PFPEジシラン(3.0g)と乳化剤4171(1.0g)とを8mLのねじ蓋付きバイアル中で混合して調製すると、均一で無色透明な溶液が得られた。

## 【0109】

実施例3~16

いくつかの水性希釈液を、濃縮物3~11を使用し、先に述べた方法によって調製した。それらの分散液を調製するために使用する一般的な手順では、ガラス容器の中に少量の濃縮物を入れ、次いで水、1%NH<sub>4</sub>OH水溶液、または5%HCl水溶液のいずれかを用いて希釈した。水性希釈液の外観を記録した。予め洗浄しておいたガラススライドにフローコーティングし、次いで前述のペン試験を行って評価した。結果を表2に示す。

## 【0110】

10

20

30

40

50

【表4】

表2

実施例	濃縮物	希釀液	外観	ペン試験
3	3	0.1g in 10g H <sub>2</sub> O	無色透明	合格
4	3	0.03g in 10 g H <sub>2</sub> O	無色透明	合格
5	3	0.01g in 10.0g H <sub>2</sub> O	無色透明	合格
6	3	0.1g in 10g 1% NH <sub>4</sub> OH	無色透明	合格
7	3	0.1g in 10g 5% HCl	沈殿	合格
8	4	0.1g 10g H <sub>2</sub> O	わずかに濁り、無色	合格
9	4	0.1g in 10g 1% NH <sub>4</sub> OH	無色透明	合格
10	5	0.1g in 10.0g H <sub>2</sub> O	わずかに濁り、無色	合格
11	6	0.03g in 10.0g H <sub>2</sub> O	無色透明	合格
12	7	0.03 g in 10.0g H <sub>2</sub> O	無色透明	合格
13	8	0.03 g in 10.0g H <sub>2</sub> O	無色透明	合格
14	9	0.03 g in 10.0g H <sub>2</sub> O	無色透明	合格
15	10	0.03 g in 10.0g H <sub>2</sub> O	無色透明	合格
16	11	0.05 g in 25.0g H <sub>2</sub> O	無色透明	合格

10

20

30

40

## 【0111】

比較例C1およびC2ならびに実施例17～26

予め洗浄しておいたガラススライドを、表3に示す希釀液中でディップコーティングし、そのコーティングを表に示した条件で硬化させた。水およびヘキサデカンにおける静的接触角を、それぞれのシリーズについて測定した。比較例C1およびC2は溶媒で希釀し、実施例17～26は水で希釀した。結果を表3にまとめた。

## 【0112】

【表5】

例	濃縮物	希釀液	%FC シラン	添加剤	硬化	接触角(度) 初期、水/ヘキサデカン	接触角(度) 100スクラブ、 水/ヘキサデカン	接触角(度) 250スクラブ、 水/ヘキサデカン	接触角(度) 500スクラブ、 水/ヘキサデカン
C1	C1	PFPEジシラン (HFE7100中)	0.1	1.5% AcOH	*	109/66	108/66	108/66	107/66
C2	C1	PFPEジシラン (95/5の EtOH/H <sub>2</sub> O中)	0.1	1.5% AcOH	*	109/68	110/68	111/67	109/65
17	3	0.3g in 100g H <sub>2</sub> O	0.11	N/A*	*	105/63	106/64	106/65	104/62
18	3	0.3g in 100g H <sub>2</sub> O	0.11	N/A	**	106/67	107/64	106/64	105/64
19	4	0.3g in 100g H <sub>2</sub> O	0.11	N/A	*	97/61	99/57	96/56	87/51

【表6】

20	4	0.3g in 100g aq 1 % NH <sub>4</sub> OH	0.11	N/A	*	96/60	103/61	101/58	96/55
21	4	0.3g in 100g H <sub>2</sub> O	0.11	N/A	**	81/62	65/36	N/A	N/A
22	4	0.3g in 100g aq 1 % NH <sub>4</sub> OH	0.11	N/A	**	93/64	75/43	N/A	N/A
23	6	0.3g in 100g H <sub>2</sub> O	0.11	N/A	*	111/74	N/A	N/A	N/A
24	7	0.3g in 100g H <sub>2</sub> O	0.11	N/A	*	97/69	N/A	N/A	N/A
25	8	0.3g in 100g H <sub>2</sub> O	0.11	N/A	*	105/64	105/60	104/60	103/58
26	10	0.3g in 100g H <sub>2</sub> O	0.11	N/A	*	104/64	108/66	109/68	108/67

\*30分、120°C \*\*16時間、室温 N/A<sup>#</sup>、試験せず

【0 1 1 3】

比較例 C 3 ~ C 9

P F P E ホスフェート N H<sub>4</sub> の調製

1 部の P F P E ホスフェートと 4 部の I P A の混合物を、ねじ蓋付きバイアルに仕込ん

で、振盪して P F P E ホスフェートを溶解させた。アンモニアの過剰量をその溶液に吹き込むと、わずかに濁り、粘度が上昇した。

【 0 1 1 4 】

表 4 に示した比較例は、表に示した比率で、P F P E ホスフェートまたは P F P E ホスフェート  $NH_4$  のいずれかと IPA とをねじ蓋付きバイアルに仕込んで、振盪して溶解させ、最後に P F P E ジシランを添加することにより、調製した。P F P E ホスフェート  $NH_4$  と共に溶媒としてのメタノールを使用しているサンプルでは、アンモニア処理の後でアスピレータの減圧によって IPA を除去し、次いでメタノールと P F P E ジシランを添加した。すべての濃縮物について、調製直後の初期の外観は、表 4 の左から 6 列目に記載してある。サンプルの観察をそれ以後も続けて、その外観を記録したものを、左から 7 列目に示した。最後に、それらが透明である間に、濃縮物のいくつかを、ねじ蓋付きバイアル中で、0.1 g の濃縮物に 10 g の脱イオン化した水道水を加え、その混合物を手で振盪して、水希釈した。その水性希釈液の外観を最後の列（左から 8 列目）に記載している。

【 0 1 1 5 】

【表7】

実施例	PFPEジシラン (部)	PFPE ホスフエート (部)	PFPEホスフエ ートNH <sub>4</sub> (部)	共溶媒(タイプ) (部)	初期外観	外観 (記載時間後)	希薄液*
C3	3	0.5	—	4 (IPA)	透明	疊り (5分)	固体物沈殿
C4	3	1.0	—	4 (IPA)	透明	疊り (5分)	固体物沈殿
C5	3	0.5	—	4 (メタノール)	透明	疊り (24時間)	固体物沈殿
C6	3	1.0	—	4 (メタノール)	透明	疊り (24時間)	固体物沈殿
C7	3	—	1.0	4 (IPA)	疊り	N/A**	N/A
C8	3	—	1.0	4 (メタノール)	疊り	N/A	N/A
C9	3	—	0.5	4 (メタノール)	疊り、ゲル化粒子 あり	N/A	N/A

\*0.1gの透明液体（得られれば）と10gの脱イオン水とを用いた希薄液の結果  
\*\*試験せず

【0116】

実施例27～29

濃縮物4の化粧セラミックタイルへの塗布

濃縮物4(0.3g)を脱イオン水(100g)と混合して水性希釈液を調製すると、

50

30

10

無色透明な溶液が得られた。4インチ×4インチの白色の予め洗浄した化粧セラミックタイル（ライト・スノウホワイト（Bright snowwhite）、オハイオ州イースト・スパルタ（East Sparta, Ohio）のUSセラミック・タイル・カンパニー（US Ceramic Tile Co.）から入手可能）に、スプレーコーティングした。コーティングを、強制空気循環炉中で30分間120で硬化させた。そのコーティングの性能を、初期静的接触角と、回数を変えて行った摩耗の後での静的接触角を測定することによって、求めた。結果を以下の表5にまとめた（実施例27）。

## 【0117】

濃縮物12（添加剤としてのPBS-NH<sub>4</sub>）

希釈可能な濃縮物を、8mLのねじ蓋付きバイアル中で、PFPEジシラン（3.0g）、乳化剤218（2.0g）、IPA（3.0g）、およびPBS-NH<sub>4</sub>（0.5g）を混合することにより調製すると、無色透明な溶液が得られた。その濃縮物（0.3g）を脱イオン水（100g）と混合して水性希釈液を調製すると、無色透明な溶液が得られた。この溶液を、予め洗浄した化粧セラミックタイル（ライト・スノウホワイト（Bright snowwhite）、USセラミック・タイル・カンパニー（US Ceramic Tile Co.）から入手可能）の上にスプレーコーティングした。コーティングを、強制空気循環炉中で30分間120で硬化させた。初期性能および、耐久性試験の結果を以下の表5に示す（実施例28）。

## 【0118】

濃縮物13（添加剤としてのDBI-NH<sub>4</sub>）

希釈可能な濃縮物を、8mLのねじ蓋付きバイアル中で、PFPEジシラン（3.0g）、乳化剤218（2.0g）、IPA（3.0g）、およびDBI-NH<sub>4</sub>（0.5g）を混合することにより調製すると、わずかに濁りのある無色の溶液が得られた。水性希釈液を、この濃縮物0.3gを100gの脱イオン水と混合することによって調製すると、無色透明な溶液が得られた。この溶液を、上に述べたようにして、予め洗浄した化粧セラミックタイル（ライト・スノウホワイト（Bright snowwhite）、USセラミック・タイル・カンパニー（US Ceramic Tile Co.）から入手可能）の上にスプレーコーティングした。コーティングを、強制空気循環炉中で30分間120で硬化させた。初期性能および、耐久性試験の結果を以下の表5に示す（実施例29）。

## 【0119】

## 【表8】

表5

例	濃縮物	添加剤	基材	接触角（度）				
				静的		耐久性（静的、水/ヘキサデカン）		
				水	ヘキサデカン	100	250	500
27	4	なし	セラミックタイル	101	63	57/36	低すぎ	低すぎ
28	12	PBS-NH4	セラミックタイル	108	68	102/56	101/59	103/55
29	13	DBI-NH4	セラミックタイル	110	67	102/63	107/63	103/57

## 【0120】

10

20

30

40

50

## 実施例 30 ~ 35、水性希釈液の安定性

濃縮物 3 ~ 6、8 および 10 から、それぞれの濃縮物 (0.3 g) と脱イオン水 (100 g) を 8 オンスのガラス容器の中で混合していくつかの水性希釈液を調製すると、いずれの場合も無色透明な溶液が得られた。それぞれの水性希釈液を調製してから数分以内に、予め洗浄したガラス顕微鏡スライドをそれぞれの溶液でディップコーティングした。コーティングを、強制空気循環炉中で 30 分間 120° で硬化させた。それぞれのスライドについて、静的接触角を求めた。それらの水性希釈液を、時間を各種変えて静置しておいてから、ガラス顕微鏡スライドを、それらの経時希釈液の中にディップコーティングした。経時水性希釈液から得られたコーティングの性能を、静的接触角を測定することによって求めた。結果を以下の表 6 にまとめた（実施例 30 ~ 35）。

10

【0121】

【表9】

例 例	濃縮物	希釀液	静的接触角(度) (水/ヘキサデカン)								
			初期	1 時間	2 時間	4 時間	6 時間	16 時間	24 時間	40 時間	72 時間
30	3	0.3 g/100g H <sub>2</sub> O	109/66	101/60	97/62	92/52	69/38				
31	4	0.3 g/100g H <sub>2</sub> O	101/63	104/59	102/61	103/63	98/58	96/59	91/58	89/53	76/43
32	5	0.3 g/100g H <sub>2</sub> O	103/65					100/63			
33	6	0.3 g/100g H <sub>2</sub> O	111/74	110/74	92/59						
34	8	0.3 g/100g H <sub>2</sub> O	102/63	107/63	108/65	106/62	105/62				
35	10	0.3 g/100g H <sub>2</sub> O	106/64	107/67	108/65	105/67	104/60	73/40	68/45	48/28	

【0122】

実施例36: ディップコーティングしたガラススライドにおける水の動的接触角の測定  
 ねじ蓋付きバイアル中で、3部のPFPPEジシラン、1部のDBI-NH<sub>4</sub>、および4部のドワノール(DOWANOL)(商標)PnPを混合することによって、濃縮物を調

製した。初期には濁りのある液体も、室温で1夜静置すると、バイアルの底に少量の白色沈殿物ができて、実質的に透明な液体が得られた。透明な液体(0.4g)を100gの脱イオン水道水で希釈して、振盪すると、振盪による泡を有する透明な溶液が得られた。標準のガラス顕微鏡スライドを、UV/Oゾン室に5分間入れて清浄化し、次いで水性希釈液の中でディップコーティングした。このコーティングしたスライドを、強制空気循環炉中で120、30分間加熱した。冷却してから、そのスライドについて、水に対する静的、前進および後退接触角を測定した。それぞれの測定では、両側で2滴について測定し、それらの結果を平均した。接触角は表7に列記した。

## 【0123】

実施例37～38および比較例C10：ARガラス上へのPFPエジシラン膜の水性送達濃縮物8の0.1gおよび0.5gのサンプルを、脱イオン化水道水とドワノール(DOWANOL)(商標)PnPの3:1(w/w)混合物100gで希釈して、コーティング溶液を調製した。これによって透明な希釈液(それぞれ、PFPエジシランが0.038および0.19重量%)が得られ、それは振盪すると泡だった。さらに比較例の溶液も、HFE7100中にPFPエジシランを0.1重量%に希釈することによって調製した。

## 【0124】

T D A R / なし(T D A R / n o n e)反射防止ガラスの3枚のガラス片(材料のガラス板から切断、それぞれのおよその寸法は、5cm×10cm)(ミネソタ州ファリボーフaribault、MN)のピラティック・シン・フィルムス(ViratecThin Films)から入手)を、IPA：クロロホルムが1:1(w/w)(シグマ・アルドリッヂ(Sigma-Aldrich)から入手可能)の浴の中で数分間超音波処理して洗浄し、次いで5分間UV/Oゾン室に暴露した。実施例37は0.1重量%水性希釈液でコーティングしたが、それには自動ディップコーティング装置を使用しその引き上げ速度を1.4mm/秒としたが、一方実施例38は、0.5重量%水性希釈液をスピニコーティング法によってコーティングした。比較例C10は、先に挙げた比較例溶液(HFE-7100中)中で、その引き上げ速度を3.4mm/秒としてディップコーティングすることにより調製した。コーティングしたサンプルはすべて、強制空気循環炉で120で30分間加熱してから放冷した。3種のサンプルはすべて、水性ディップコートしたサンプルの縁に近いところで、小さな液滴のリングがあったことを除いて、優れた光学的均一性を示したが。水に対する静的、前進および後退接触角を、先に述べたようにしてこれら3種のサンプルについて測定した。結果は少なくとも3つの液滴の測定値を平均し、表7に示した。

## 【0125】

## 【表10】

表7

実施例	コーティング法	水の静的接触角(度)	水の動的接触角(度)
			前進／後退
36	ディップ	108	118 / 103
37	ディップ	105	114 / 82
38	スピニ	103	112 / 80
C10	ディップ	105	114 / 86

10

20

30

40

50

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US 02/34278	
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G65/336 C08G77/00 C09D183/00			
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) IPC 7 C08G C09D			
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			
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category <sup>a</sup>	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
X	WO 95 23804 A (DU PONT) 8 September 1995 (1995-09-08) claims 2,7 page 6, line 26-28 page 7, line 19-21 page 9, column 12-13 example 5 fluorinated silanes are surfactants themselves, see cited EP 0 611 771 A	1-20	
X	WO 97 23432 A (MINNESOTA MINING & MFG) 3 July 1997 (1997-07-03) claim 5 examples 1-7 page 9, line 29-31 fluorinated silanes are surfactants themselves, see cited EP 0 611 771 A	1-20	
	—/—	—/—	
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of box C.	<input checked="" type="checkbox"/>	Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents :			
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		*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	
*E* earlier document but published on or after the international filing date		*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	
*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)		*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	
*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		*&* document member of the same patent family	
*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		Date of mailing of the international search report	
8 January 2003		27/01/2003	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Kositzka, M	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/US 02/34278

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 611 771 A (MINNESOTA MINING & MFG) 24 August 1994 (1994-08-24) claims 3,11 examples 1-9 fluorinated silanes are surfactants themselves _____	1-20

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/US 02/34278

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9523804	A	08-09-1995	US 5550184 A AU 693529 B2 AU 1937695 A DE 69506848 D1 DE 69506848 T2 EP 0748323 A1 JP 9509939 T WO 9523804 A1 US 5552476 A		27-08-1996 02-07-1998 18-09-1995 04-02-1999 05-08-1999 18-12-1996 07-10-1997 08-09-1995 03-09-1996
WO 9723432	A	03-07-1997	US 5702509 A CA 2240202 A1 DE 69603089 D1 DE 69603089 T2 EP 0868413 A1 JP 2000502396 T WO 9723432 A1		30-12-1997 03-07-1997 05-08-1999 23-03-2000 07-10-1998 29-02-2000 03-07-1997
EP 0611771	A	24-08-1994	US 5274159 A AU 663241 B2 AU 5488794 A CA 2113759 A1 EP 0611771 A1 JP 6296850 A		28-12-1993 28-09-1995 25-08-1994 19-08-1994 24-08-1994 25-10-1994

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 D 133/00	C 0 9 D 133/00	
C 0 9 D 155/00	C 0 9 D 155/00	
C 0 9 D 171/00	C 0 9 D 171/00	
C 0 9 D 183/04	C 0 9 D 183/04	
C 0 9 K 3/18	C 0 9 K 3/18 103	
	C 0 9 K 3/18 104	

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,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,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,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,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N0,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 テラザス,マイケル エス.

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

(72)発明者 ペレリト,マーク ジェイ.

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

(72)発明者 ダムス,ルドルフ ジェイ.

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

F ターム(参考) 4H020 BA11 BA21 BA23 BA36

4J002 BQ002 CH052 CP081 CP181 EF006 EN006 EV286 FD312 FD316 GH01

4J005 AA04 BD05 BD08

4J038 CG032 CG142 CH262 CJ252 DF011 DF012 DL051 DL061 DL161 GA02

GA06 GA09 GA12 GA13 HA156 KA09 MA07 MA08 MA09 NA07