

(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2007-509194

(P2007-509194A)

(43) 公表日 平成19年4月12日(2007.4.12)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
CO9D 183/12	(2006.01)	CO9D 183/12		4H020
CO9K 3/18	(2006.01)	CO9K 3/18	104	4J038
CO9D 5/02	(2006.01)	CO9D 5/02		

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2006-533464 (P2006-533464) (86) (22) 出願日 平成16年5月27日 (2004. 5. 27) (85) 翻訳文提出日 平成18年1月11日 (2006. 1. 11) (86) 国際出願番号 PCT/US2004/016759 (87) 国際公開番号 W02004/113457 (87) 国際公開日 平成16年12月29日 (2004. 12. 29) (31) 優先権主張番号 10/447, 802 (32) 優先日 平成15年5月29日 (2003. 5. 29) (33) 優先権主張国 米国 (US)	(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 (74) 代理人 100099759 弁理士 青木 篤 (74) 代理人 100077517 弁理士 石田 敬 (74) 代理人 100087413 弁理士 古賀 哲次 (74) 代理人 100111903 弁理士 永坂 友康 <div style="text-align: right;">最終頁に続く</div>
---	--

(54) 【発明の名称】 自己乳化性弗素化アルコキシシランの水性送出のための組成物

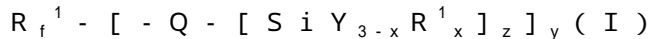
(57) 【要約】

本発明は、基材のための耐油性および耐水性の被膜を提供するために基材に自己乳化性弗素化アルコキシシランを水性送出するために用いられる組成物、基材を撥油・撥水性にするために基材を処理する方法および前記組成物から製造された被膜を有する物品に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 式 I :

(式中、 R_f^1 は一官能性弗素化基または二官能性弗素化基を表し、

Qは独立して有機二官能性連結基または有機三官能性連結基を表し、

 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 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基または構造 $- O - A - R^3$ の親水性アルコキシ基を表し、但し、少なくとも1個の親水性アルコキシ基が弗素化アルコキシシラン中に存在することを条件とし、ここで、各Aは独立して、a) 式 $(CHR^2 - CH_2O)_q$ (q は1~40の値を有する数値であり、 R^2 は独立して水素またはメチルであり、 R^2 の少なくとも70%は水素である)を有するか、または(b) 1個のOHおよび1個のヒドロキシル水素の除去によりポリオールまたはそのアルキルエーテル誘導体あるいはポリエーテル誘導体から誘導された二官能性親水性基を含み、ここで、 R^3 は独立して水素または炭素原子数1~4の低級アルキル基であり、

xは0または1であり、

yは1または2であり、

zは1または2である)

の少なくとも1種の自己乳化性弗素化アルコキシシランおよび

(b) 少なくとも1種の有機共溶媒と少なくとも1種の弗素化界面活性剤の一方または両方

を含む均質混合物を含む希釈性非水性コンセントレート。

【請求項 2】

R_f^1 は、 $(C_n F_{2n+1}) -$ 、 $(C_n F_{2n+1} O) -$ または $(X' C_n F_{2n} O) -$ (式中、 X' はH、ClまたはBrであり、nは1~6である) からなる群から選択された末端基ならびに $- (C_n F_{2n}) -$ 、 $- (C_n F_{2n} O) -$ 、 $- (CF(Z)) -$ 、 $- (CF(Z)O) -$ 、 $- (CF(Z) C_n F_{2n} O) -$ 、 $- (C_n F_{2n} CF(Z) O) -$ (式中、Zは弗素原子、パーフルオロアルキル基、酸素置換パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基または酸素置換パーフルオロアルコキシ基であり、nは1~6である) およびそれらの組み合わせからなる群から選択された過弗素化反復単位を含む一官能性パーフルオロポリエーテルを表す、請求項1に記載の希釈性非水性コンセントレート。

【請求項 3】

R_f^1 は、 $- (C_n F_{2n}) -$ 、 $- (C_n F_{2n} O) -$ 、 $- (CF(Z)) -$ 、 $- (CF(Z)O) -$ 、 $- (CF(Z) C_n F_{2n} O) -$ 、 $- (C_n F_{2n} CF(Z) O) -$ (式中、Zは弗素原子、パーフルオロアルキル基、酸素置換パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基または酸素置換パーフルオロアルコキシ基であり、nは1~6である) およびそれらの組み合わせからなる群から選択された過弗素化反復単位を含む二官能性パーフルオロポリエーテルを表す、請求項1に記載の希釈性非水性コンセントレート。

【請求項 4】

R_f^1 は、 $C_3 F_7 O (CF(CF_3) CF_2 O)_p (CF(CF_3) -$ および $CF_3 O (C_2 F_4 O)_p CF_2 -$ (式中、pに関する平均値は4~50である) からなる群から選択された一官能性パーフルオロポリエーテルを表す、請求項1に記載の希釈性非水性コンセントレート。

【請求項 5】

R_f^1 は、 $- CF_2 O (CF_2 O)_m (C_2 F_4 O)_p CF_2 -$ および $- CF(CF_3) (OCF_2 CF(CF_3))_m O (C_n F_{2n}) O (CF(CF_3) CF_2 O)_p CF(CF_3) -$ (式中、nは2~4である)、 $- CF_2 O (C_2 F_4 O)_p CF_2 -$ および $- (CF_2)_3 O (C_4 F_8 O)_p (CF_2)_3 -$ (式中、mおよびpに関する平均値は0~50であり、ただし、mとpが同時に0でないことを条件とする) からなる群から選択された二官能性パーフルオロポリエーテルを表す、請求項1に記載の希釈性非水性コンセントレート。

10

20

30

40

50

【請求項 6】

R_f^1 は、それぞれの式 $C_n F_{2n+1}$ - および $-C_n F_{2n}$ - (式中、 n は 3 ~ 20 である) の一官能性または二官能性のパーフルオロアルキル基またはパーフルオロアルキレン基である、請求項 1 に記載の希釈性非水性コンセントレート。

【請求項 7】

R_f^1 は、 $-CF(CF_3)(OCF_2CF(CF_3))_m(C_n F_{2n})O(CF(CF_3)(CF_2O))_pCF(CF_3)-$ (式中、 m および p に関する平均値は 1 ~ 20 であり、 $m + p \leq 20$ 、 n は 2 ~ 4 である) である、請求項 1 に記載の希釈性非水性コンセントレート。

【請求項 8】

R_f^1 は、 $-CF_2O(CF_2O)_m(CF_2CF_2O)_pCF_2-$ (式中、 $m + p$ の平均値は 16 ~ 24 である) である、請求項 1 に記載の希釈性非水性コンセントレート。

【請求項 9】

R_f^1 は、 $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)-$ (式中、 p の平均値は 4 ~ 15 である) である、請求項 1 に記載の希釈性非水性コンセントレート。

【請求項 10】

R_f^1 は、 $CF_3O(CF_2CF_2O)_pCF_2-$ (式中、 p の平均値 = 5 ~ 20) である、請求項 1 に記載の希釈性非水性コンセントレート。

【請求項 11】

R_f^1 は、 $CF_3CF_2CF_2O(CF_2CF_2CF_2O)_n-$ (式中、 $n_{avg} = 1 \sim 20$) である、請求項 1 に記載の希釈性非水性コンセントレート。

【請求項 12】

前記少なくとも 1 種の弗素化アルコキシシランは $[CH_3O(CH_2CH_2O)_3]_3Si(CH_2)_3NHCOCF_2O(CF_2O)_m(C_2F_4O)_nCF_2CONH(CH_2)_3Si[(OCH_2CH_2)_3OCH_3]_3$ (式中、 m の平均値は 10 ~ 12 であり、 n の平均値は 10 ~ 12 である) を含む、請求項 1 に記載の希釈性非水性コンセントレート。

【請求項 13】

前記少なくとも 1 種の弗素化アルコキシシランは $[CH_3O(CH_2CH_2O)_q]_3Si(CH_2)_3NHCOCF_2O(CF_2O)_m(C_2F_4O)_nCF_2CONH(CH_2)_3Si[(OCH_2CH_2)_qOCH_3]_3$ (式中、 m の平均値は 10 ~ 12 であり、 n の平均値は 10 ~ 12 であり、 q の平均値は 7 ~ 8 である) を含む、請求項 1 に記載の希釈性非水性コンセントレート。

【請求項 14】

前記少なくとも 1 種の弗素化界面活性剤は $C_4F_9SO_2N(CH_3)(C_2H_4O)_nCH_3$ (式中、 $n_{avg} = 7$) を含む、請求項 1 に記載の希釈性非水性コンセントレート。

【請求項 15】

前記少なくとも 1 種の弗素化界面活性剤は $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)CO_2^-NH_4^+$ (式中、 $n_{avg} = 13$) を含む、請求項 1 に記載の希釈性非水性コンセントレート。

【請求項 16】

前記少なくとも 1 種の弗素化界面活性剤はポリマー弗素化界面活性剤である、請求項 1 に記載の希釈性非水性コンセントレート。

【請求項 17】

前記少なくとも 1 種の弗素化界面活性剤はランダムコポリマー弗素化界面活性剤である、請求項 1 に記載の希釈性非水性コンセントレート。

【請求項 18】

前記ランダムコポリマー弗素化界面活性剤は

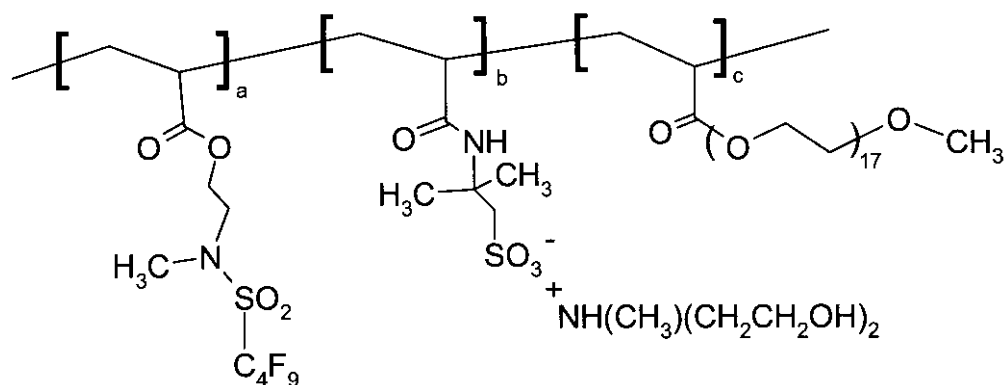
10

20

30

40

【化 1】



10

(式中、a : b : c のモル比は 30 : 1 : 32 である)

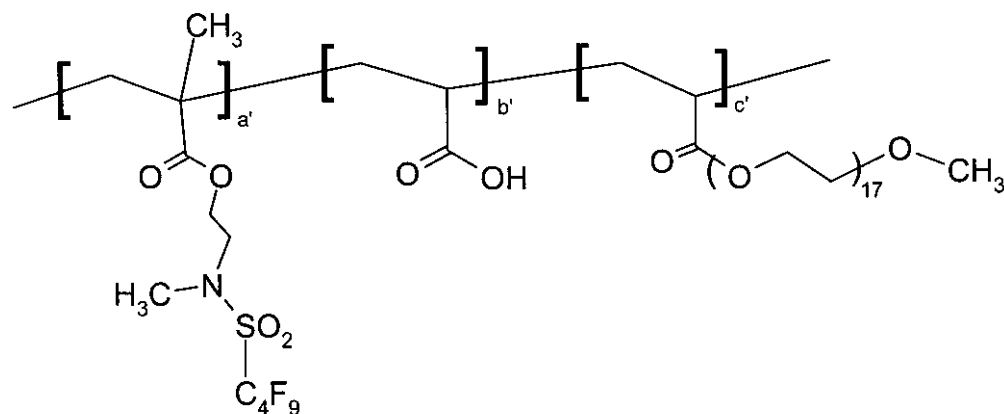
を含み、前記ランダムコポリマー-弗素化界面活性剤は 1,000 ~ 4,000 グラム / モルの分子量を有する、請求項 17 に記載の希釈性非水性コンセントレート。

【請求項 19】

前記ランダムコポリマー-弗素化界面活性剤は

【化 2】

20



30

(式中、a' : b' : c' のモル比は 3 : 3 : 1 である)

を含み、前記ランダムコポリマー-弗素化界面活性剤は 5,000 ~ 40,000 グラム / モルの分子量を有する、請求項 17 に記載の希釈性非水性コンセントレート。

【請求項 20】

少なくとも 1 種の添加剤を更に含む、請求項 1 に記載の希釈性非水性コンセントレート

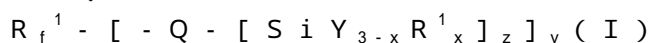
40

【請求項 21】

a. 水または水と少なくとも 1 種の有機共溶媒を含む水性溶媒混合物を含む希釈媒体ならびに

b.

i. 式 I :



(式中、 R_f^1 は、 $-(C_n F_{2n})-$ 、 $-(C_n F_{2n} O)-$ 、 $-(CF(Z))-$ 、 $-(CF(Z)O)-$ 、 $-(CF(Z)C_n F_{2n} O)-$ 、 $-(C_n F_{2n} CF(Z)O)-$ (式中、Z は弗素原子、パーフルオロアルキル基、酸素置換パーフルオロアルキル基、パーフルオロ

50

アルコキシ基および酸素置換パーフルオロアルコキシ基であり、 n は1～6である)およびそれらの組み合わせからなる群から選択された過弗素化反復単位を含む一官能性または二官能性のパーフルオロポリエーテルを表し、

Q は独立して有機二官能性連結基または有機三官能性連結基を表し、

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 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基または構造 $-O-A-R^3$ の親水性アルコキシ基を表し、但し、少なくとも1個の親水性アルコキシ基が弗素化アルコキシシラン中に存在することを条件とし、ここで、各 A は独立して、 $a)$ 式 $(CH_2R^2-CH_2O)_q$ (q は1～40の値を有する数値であり、 R^2 は独立して水素またはメチルであり、 R^2 の少なくとも70%は水素である)を有するか、または (b) 1個のOHおよび1個のヒドロキシル水素の除去によりポリオールまたはそのアルキルエーテル誘導体あるいはポリエーテル誘導体から誘導された二官能性親水性基を含み、ここで、 R^3 は独立して水素または炭素原子数1～4の低級アルキル基であり、

x は0または1であり、

y は1または2であり、

z は1または2である)

の少なくとも1種の自己乳化性弗素化アルコキシシランおよび

i, i 、少なくとも1種の有機共溶媒と少なくとも1種の弗素化界面活性剤の一方または両方

を含む均質混合物を含む希釈性非水性コンцентレート

を含む水性希釈液。

【請求項22】

前記希釈性非水性コンцентレートは少なくとも1種の添加剤を更に含む、請求項21に記載の水性希釈液。

【請求項23】

基材を処理する方法であって、請求項21に記載の水性希釈液を前記基材に被着させる工程および前記水性希釈液を硬化させる工程を含む方法。

【請求項24】

a 、基材および

b 、請求項21に記載の水性希釈液を前記基材上に被着させ、前記水性希釈液を硬化させることにより得られる前記基材上の被膜を含む物品。

【請求項25】

前記基材はガラスを含む、請求項24に記載の物品。

【請求項26】

前記基材はセラミックを含む、請求項24に記載の物品。

【請求項27】

前記基材は反射防止フィルムを含む、請求項24に記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は基材への自己乳化性弗素化アルコキシシランの水性送出に関する。より詳しくは、本発明は、基材上に被覆し硬化させることができる水性希釈液を水または水性溶媒混合物と合わせて形成する少なくとも1種の自己乳化性弗素化アルコキシシランおよび少なくとも1種の有機共溶媒と少なくとも1種の弗素化界面活性剤の一方または両方を含む希釈性非水性コンцентレートである。

【背景技術】

【0002】

良好な撥油性および撥水性の被膜は、溶融状態を取っているかまたは揮発性有機溶媒に溶解させた弗素化シランを基材に被着させることにより特定の基材に提供することが可能

10

20

30

40

50

である。被着させた弗素化シランは、触媒と合わせて加熱することにより硬化させて、弗素化シランを基材に化学的に付着させる（例えば米国特許第3,012,006号明細書（ホルブルック（Holbrook）ら）参照）。しかし、揮発性有機溶媒の使用は一般に環境に有害であり、溶媒の可燃性のゆえに危険でありうる。従って、弗素化シランを基材に被着させるための代替手段が開発された。それは水性送出を用いようとしている（例えば、米国特許第5,274,159号明細書（ペレリット（Pellerite）ら）、米国特許第5,702,509号明細書（ペレリット（Pellerite）ら）および米国特許第5,550,184号明細書（ハリング（Halling））参照）。

【0003】

基材への弗素化アルコキシシランの水性送出のための既知の組成物に関する1つの問題は、組成物が長い保存寿命をもたない場合があることである。もう1つの問題は、組成物を基材上に被覆する前に組成物が高い剪断混合を必要とする場合があることである。既知の組成物は高い固形物含有率を有し、それは厚い被膜をもたらす。

【0004】

特に、米国特許第5,274,159号明細書（ペレリット（Pellerite）ら）には、水に自己乳化性である弗素化アルコキシシランの調製が記載されている。弗素化アルコキシシランが良好な水性分散液を提供する自己乳化性であることが可能であるけれども、この分散液は水にさらされると比較的長い保存寿命をもたず、分散液は分散液の比較的高い粘度のゆえに希釈するのが困難でありうる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

自己乳化性弗素化アルコキシシランを含む弗素化シランの基材への水性送出を用いることが当業界で知られているけれども、自己乳化性弗素化アルコキシシランの水性送出のための組成物であって、1)比較的長い期間にわたって貯蔵でき、2)高剪断混合も機械的エネルギーの他の投入も必要としない、3)比較的低い固形物含有率を有し、よって組成物をガラスまたは他の基材上に薄く被覆するのをより容易にし、4)同時に、一旦基材に被着させ硬化させると、耐久性被膜を提供することが可能である組成物を提供することが必要とされ続けている。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、自己乳化性弗素化アルコキシシランの水性送出のための組成物を提供する。組成物の1つのタイプは希釈性非水性コンセントレートであり、もう1つのタイプは希釈性非水性コンセントレートおよび水または水性溶媒混合物を含む希釈媒体を含む水性希釈溶液である。

【0007】

希釈性非水性コンセントレートは、

(a) 式 I :

$$R_f^1 - [- Q - [Si Y_{3-x} R^1_x]_z]_y \quad (I)$$

(式中、 R_f^1 は一官能性弗素化基または二官能性弗素化基を表し、

Q は独立して有機二官能性連結基または有機三官能性連結基を表し、

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 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基または構造 $-O-A-R^3$ の親水性アルコキシ基を表し、但し、少なくとも1個の親水性アルコキシ基が弗素化アルコキシシラン中に存在することを条件とし、ここで、各 A は独立して、a) 式 $(CHR^2 - CH_2O)_q$ (q は1~40の値を有する数値であり、 R^2 は独立して水素またはメチルであり、 R^2 の少なくとも70%は水素である)を有するか、または(b) 1個のOHおよび1個のヒドロキシル水素の除去によりポリオールまたはそのアルキルエーテル誘導体あるいはポリエーテル誘導体から誘導された二官能性親水性基を含み、ここで、 R^3 は独立して水素または炭素原子数1~4の低級アルキル基であり、

10

20

30

40

50

x は 0 または 1 であり、
y は 1 または 2 であり、
z は 1 または 2 である)

の少なくとも 1 種の自己乳化性弗素化アルコキシシランおよび

(b) 少なくとも 1 種の有機共溶媒と少なくとも 1 種の弗素化界面活性剤の一方または両方

を含む非水性均質混合物を含む。

【 0 0 0 8 】

希釈性非水性コンセントレートは、任意に、少なくとも 1 種の添加剤を更に含んでもよい。

10

【 0 0 0 9 】

希釈性非水性コンセントレートは、基材上に被覆する前に水または水性溶媒混合物で希釈されなければならない。有利なことに、希釈性非水性コンセントレートは適切な貯蔵条件下で約 1 日を上回る、好ましくは約 1 4 日を上回る、最も好ましくは約 6 ヶ月を上回る比較的長い保存寿命を有する。希釈性非水性コンセントレートは、希釈された形態を取るよりも経済的に出荷し、貯蔵することが可能である。希釈性非水性コンセントレートは、それを被覆しようとする場所で希釈してもよい。それは希釈度の選択および従って被着される被膜の厚さにおいてより大きな融通性を有利に見込む。希釈性非水性コンセントレートは、希釈性非水性コンセントレートと水または水性溶媒混合物のいずれかの混合物を単純に手で振とうすることにより (水性希釈溶液を形成させるために) 水または水性溶媒混合物に分散される。高剪断混合または超音波処理などの追加の機械的処理を必要としない。

20

【 0 0 1 0 】

水性希釈溶液は、

a . 水または水と少なくとも 1 種の有機共溶媒を含む水性溶媒混合物を含む希釈媒体ならびに

b .

i . 式 I :

$R_f^1 - [- Q - [S i Y_{3-x} R^1_x]_z]_y (I)$

(式中、 R_f^1 は、 $- (C_n F_{2n}) -$ 、 $- (C_n F_{2n} O) -$ 、 $- (C F (Z)) -$ 、 $- (C F (Z) O) -$ 、 $- (C F (Z) C_n F_{2n} O) -$ 、 $- (C_n F_{2n} C F (Z) O) -$ (式中、Z は弗素原子、パーフルオロアルキル基、酸素置換パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基および酸素置換パーフルオロアルコキシ基であり、n は 1 ~ 6 である) およびそれらの組み合わせからなる群から選択された過弗素化反復単位を含む一官能性または二官能性のパーフルオロポリエーテルを表し、

30

Q は独立して有機二官能性連結基または有機三官能性連結基を表し、

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 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基または構造 $- O - A - R^3$ の親水性アルコキシ基を表し、但し、少なくとも 1 個の親水性アルコキシ基が前記弗素化アルコキシシラン中に存在することを条件とし、ここで、各 A は独立して、a) 式 $(C H R^2 - C H_2 O)_q$ (q は 1 ~ 40 の値を有する数値であり、 R^2 は独立して水素またはメチルであり、 R^2 の少なくとも 70 % は水素である) を有するか、または (b) 1 個の O H および 1 個のヒドロキシル水素の除去によりポリオールまたはそのアルキルエーテル誘導体あるいはポリエーテル誘導体から誘導された二官能性親水性基を含み、ここで、 R^3 は独立して水素または炭素原子数 1 ~ 4 の低級アルキル基であり、

40

x は 0 または 1 であり、

y は 1 または 2 であり、

z は 1 または 2 である)

の少なくとも 1 種の自己乳化性弗素化アルコキシシランおよび

i i . 少なくとも 1 種の有機共溶媒と少なくとも 1 種の弗素化界面活性剤の一方または両

50

方

を含む均質混合物を含む希釈性非水性コンセントレートを含む。

【0011】

水性希釈溶液は耐久性被膜を提供するために基材上に被覆してもよい。有利なことに、本発明の水性希釈液は比較的低い固形物含有率を有し、それは、厚さに敏感である例えば光学的特性を有してもよいガラス基材または他の珪質基材上に薄く被覆するのをより容易にする。本発明の水性希釈液は、可燃性および/または環境に有害である場合がある有機溶媒のプロセスにおける使用の排除または実質的な減少を見込んでいる。水性希釈溶液は適切な貯蔵条件下で少なくとも数時間である保存寿命も有する。

10

【0012】

水性希釈溶液は、少なくとも数分、好ましくは少なくとも数時間、最も好ましくは1日である保存寿命を有する。水性希釈液の保存寿命は、1)希釈液が安定なままである(すなわち固形物の沈殿がない)期間、および/または2)水性希釈液から得られた被膜が調製されたばかりの水性希釈液の所望の被膜性能と同等の性能レベルを提供する期間として定義することが可能である。

【0013】

本発明の他の実施形態は、基材を処理する方法および水性希釈液を被覆し硬化させることにより形成される被膜と基材を含む物品を含む。

【発明を実施するための最良の形態】

20

【0014】

希釈性非水性コンセントレート

本発明の希釈性非水性コンセントレートは、(より詳しく以下で記載するような)少なくとも1個の親水性アルコキシ基を有する自己乳化性弗素化アルコキシシランおよび少なくとも1種の有機共溶媒と少なくとも1種の弗素化界面活性剤の一方または両方を含む均質混合物である。

【0015】

「均質混合物」は、希釈性非水性コンセントレートに関連する時、安定である、すなわち、実質的な沈殿または実質的な相分離が少なくとも希釈性非水性コンセントレートから水性希釈液を調製するのに必要な時間にわたり起きないが、しかし好ましくは、商業的に実用的である目的のために希釈性コンセントレートが適切な貯蔵条件(密閉容器、水なし、室温)下で少なくとも約1時間にわたり、好ましくは約6ヶ月以上に至るまで安定である希釈性非水性コンセントレートとして定義される。希釈性非水性コンセントレートは透明かまたは多少曇っていてもよい。

30

【0016】

「非水性」という用語は、希釈性非水性コンセントレートの成分として水が添加されていないことを意味する。しかし、組成物の他の成分中の偶発的な水が存在してもよいが、水の全量は希釈性非水性コンセントレートの保存寿命にも安定性にも悪影響を及ぼさない(すなわち、希釈性非水性コンセントレートの好ましくは約0.1重量%未満)。

【0017】

40

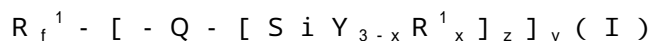
自己乳化性弗素化アルコキシシラン

「自己乳化性」という用語は、乳化剤を添加せずに水または水と少なくとも1種の有機共溶媒を含む水性有機混合物で弗素化アルコキシシランを乳化し安定化できることを意味する。「安定化する」という用語は、自己乳化性弗素化アルコキシシランと水の混合物を振とうすることにより、実質的に固形物を含まず、およそ数分にわたりそのようなままである透明から若干曇った混合物が生じることを意味する。しかし、一定量の弗素化界面活性剤の存在下で、弗素化アルコキシシランと水の混合物を約数時間にわたって「安定化する」ことが可能である。

【0018】

希釈性非水性コンセントレートの自己乳化性弗素化アルコキシシランは以下の式I:

50



を有する。

式中、 R_f^1 は任意に1個以上のエーテル酸素原子を含む一官能性弗素化基または二官能性弗素化基を表し、Qは独立して有機二官能性連結基または有機三官能性連結基を表し、 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 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基または構造 $- O - A - R^3$ の親水性アルコキシ基を表し、但し、少なくとも1個の親水性アルコキシ基が前記弗素化アルコキシシラン中に存在することを条件とする。 x は0または1であり、 y は1または2であり、 z は1または2である。各Aは独立して、a)式($CH R^2 - CH_2 O$) $_q$ (q は1~40、好ましくは2~10の値を有する数値であり、 R^2 は独立して水素またはメチルであり、 R^2 の少なくとも70%は水素である)を有するか、または

10

【0019】

式IのYは長さおよび数によって異なってもよいが、弗素化アルコキシシランが自己乳化性であり、水中で安定化されることを可能にするのに十分に多くおよび/または長くなければならない。必要なY基の数および必要なY基の長さは日常の実験を用いて決定することが可能である。

【0020】

20

弗素化アルコキシシランを表す上の式Iの一官能性弗素化基または二官能性弗素化基 R_f^1 は、飽和または不飽和であってもよい直鎖、分枝および/または環式の構造を含むことが可能である。それは好ましくは過弗素化基(すなわち、すべてのC-H結合がC-F結合によって置換されている)である。しかし、水素または塩素は弗素の代わりに置換基として存在してもよい。但し、いずれかの1個以下の原子が2個の炭素原子ごとに存在することを条件とする。好ましくは、水素および/または塩素が存在する場合、 R_f^1 基は少なくとも1個のパーフルオロメチル基を末端とすることを条件とする。

【0021】

一実施形態において、 R_f^1 は、 $-(C_n F_{2n})-$ 、 $-(C_n F_{2n} O)-$ 、 $-(CF(Z))-$ 、 $-(CF(Z)O)-$ 、 $-(CF(Z)C_n F_{2n} O)-$ 、 $-(C_n F_{2n} CF(Z)O)-$ およびそれらの組み合わせからなる群から選択された過弗素化反復単位を含む一官能性および/または二官能性パーフルオロポリエーテルを含む。これらの反復単位において、Zは弗素原子、パーフルオロアルキル基、酸素置換パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基または酸素置換パーフルオロアルコキシ基であり、それらのすべては直鎖、分枝または環式であることが可能であり、好ましくは、約1~約9個の炭素原子および0~約4個の酸素原子を有する。これらの反復単位から作られた高分子部分を含むパー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(Invie)ら)において開示されている。一官能性パーフルオロポリエーテル基に関して、末端基は、 $(C_n F_{2n+1})-$ 、 $(C_n F_{2n+1} O)-$ または $(X' C_n F_{2n} O)-$ であることが可能であり、式中、 X' は例えばH、ClまたはBrである。好ましくは、これらの末端基は過弗素化されている。これらの反復単位または末端基において、 n は1~6、好ましくは1~3である。

30

40

【0022】

二官能性パーフルオロポリエーテル基のために好ましい近似平均構造は、 $-CF_2 O (CF_2 O)_m (C_2 F_4 O)_p CF_2 -$ 、 $-CF (CF_3) (OCF_2 CF (CF_3))_m O (C_n F_{2n}) O (CF (CF_3) CF_2 O)_p CF (CF_3) -$ (式中、 n は2~4の範囲である)、 $-CF_2 O (C_2 F_4 O)_p CF_2 -$ および $-(CF_2)_3 O (C_4 F_8 O)_p (CF_2)_3 -$ (式中、 m と p が同時に0でないことを条件として m および p に関する平均値は0~50である)を含む。これらの内、特に好ましい近似平均構造は、 $-CF_2 O (CF_2 O)_m (C_2 F_4 O)_p CF_2 -$ 、 $-CF_2 O (C_2 F_4 O)_p CF_2 -$ および $-CF (CF_3) (OCF_2 CF ($

50

$\text{CF}_3)_m\text{O}(\text{C}_n\text{F}_{2n})\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_p\text{CF}(\text{CF}_3)-$ であり、式中、 n は 2 ~ 4 の範囲であり、 $m + p$ の平均値は約 4 ~ 約 20 である。

【0023】

一官能性パーフルオロポリエーテル基のために特に好ましい近似平均構造は、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_p\text{CF}(\text{CF}_3)-$ および $\text{CF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_p\text{CF}_2-$ を含み、式中、 p に関する平均値は 4 ~ 50 である。合成された時、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み、よって p および m は整数ではない場合がある。近似平均構造は、この分布にわたる近似平均である。

【0024】

これらの分布は、合成において用いられる方法の結果として、官能基をもたないパーフルオロ鎖（不活性流体）または 2 個を上回る末端基（分枝構造）も含んでよい。典型的には、約 10 重量%未満の非官能化合物（例えばシラン基のない化合物）を含む分布を用いることが可能である。更に、式 I の個々に記載された化合物のいずれの分布も用いることが可能である。

【0025】

全体を通して、分布（ m 、 n および p ）に関連する時、例えば「 p の平均値」という言葉は、「 p に関する平均値」、「数平均 p 」ならびに符号「 p_{avg} 」および「 $p_{\text{av.}}$ 」という言葉と互換可能に用いてもよい。

【0026】

もう 1 つの実施形態において、 R_f^1 は、それぞれの式 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}-$ および $-\text{C}_n\text{F}_{2n}-$ の一官能性パーフルオロアルキル基および二官能性パーフルオロアルキル基ならびにパーフルオロアルキレン基を含み、式中、 n は 3 ~ 20、好ましくは 4 ~ 10 である。こうした基は直鎖または分枝あるいはそれらの混合基であってもよい。

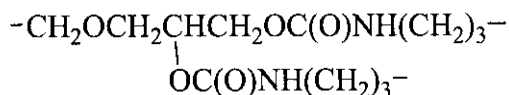
【0027】

適する連結基 Q は、ヘテロ原子（例えば、硫黄、酸素および窒素など）および/または官能基（例えば、アミド、エステル、スルホンアミドおよびカーボネートなど）を任意に含む二官能性および三官能性の有機連結基を含む。

【0028】

Q 基の例には、二官能性基、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{C}_k\text{H}_{2k})-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}(\text{C}_k\text{H}_{2k})-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_k\text{H}_{2k})-$ 、 $-\text{C}_k\text{H}_{2k}-$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{S}(\text{C}_k\text{H}_{2k})-$ 、 $\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{R})(\text{C}_k\text{H}_{2k})-$ （式中、 R は水素または $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基であり、 k は 2 ~ 25 である）および三官能性基

【化 1】



が挙げられるが、それらに限定されない。

【0029】

好ましい連結基（ Q ）は、 R_f^1 がパーフルオロポリエーテルである時、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ および $-\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{R})(\text{CH}_2)_3-$ である。他の好ましい連結基（ Q ）は、 R_f^1 がパーフルオロアルキルまたはパーフルオロアルキレンである時、 $-\text{SO}_2\text{NR}(\text{C}_k\text{H}_{2k})-$ 、 $-\text{C}_k\text{H}_{2k}-$ （式中、 k は 2 より大きいか、または 2 に等しい）および $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ である。

【0030】

Y は独立して $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルコキシ基または親水性アルコキシ基を表す。但し、少なくとも 1 個の親水性アルコキシ基が存在することを条件とする。親水性アルコキシ基は一般式：

10

20

30

40

50

(O - A - R³) (I I)

を有してもよい。

式中、Aは独立して、a)式：

(C H R² - C H₂ O)_q (I I I)

(q は 1 ~ 4 0、好ましくは 2 ~ 1 0 の値を有する数値であり、R²は独立して水素またはメチルであり、R²の少なくとも 7 0 % は水素である)

を有するか、または (b) 1 個の O H および 1 個のヒドロキシル水素の除去によりポリオールまたはそのアルキルエーテル誘導体あるいはポリエーテル誘導体から誘導された、好ましくはソルビトールまたはグリセロールから誘導された二官能性親水性基である。R³は独立して水素または炭素原子数 1 ~ 4 の低級アルキル基である。好ましい親水性アルコキシ基はポリオキシエチレンアルコールから誘導された基である。

10

【 0 0 3 1 】

本発明において好ましいポリオキシエチレンアルコールは約 1 5 0 0 グラム / モル (g / モル) の分子量を有する。多くは市販されており、「カルボワックス (C A R B O W A X) 」 (登録商標) および「セロソルブ (C E L L O S O L V E) 」 (登録商標) (ウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチ・ケミカル (A l d r i c h C h e m i c a l C O . (M i l w a u k e e , W i s .)) から入手できる) という商標で販売されている。好ましいポリオキシアルキレンアルコールには、エチレングリコールと、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルおよびヘプタエチレングリコールモノメチルエーテルなどのエチレングリコールのモノメチルエーテルまたはモノエチルエーテルが挙げられる。

20

【 0 0 3 2 】

R¹は独立してC₁ ~ C₄アルキル基を表す。好ましいアルキル基の代表的な例には、メチル基およびエチル基が挙げられる。

【 0 0 3 3 】

式 I の自己乳化性弗素化アルコキシシランは、一般には少なくとも約 3 0 0 グラム / モル (g / モル)、好ましくは少なくとも約 5 0 0 g / モル、より好ましくは約 1 0 0 0 g / モルと 3 0 0 0 g / モルの間の分子量を有する。

【 0 0 3 4 】

式 I に関して、自己乳化性弗素化アルコキシシランの好ましい群には、

30

R_f¹が、

(a) - C F (C F₃) (O C F₂ C F (C F₃))_m (C_n F_{2n}) O (C F (C F₃) (C F₂ O)_p C F (C F₃) - (式中、mおよびpの平均値は 1 ~ 2 0 であり、m + p = 2 0、より好ましくは m + p = 約 4 ~ 約 1 2、n は 2 ~ 4 の範囲である) または

(b) - C F₂ O (C F₂ O)_m (C F₂ C F₂ O)_p C F₂ - (式中、m + p の平均値 = 1 6 ~ 2 4)

(c) C₃ F₇ O (C F (C F₃) C F₂ O)_p C F (C F₃) - (式中、p の平均値 = 4 ~ 1 5)

(d) C F₃ O (C F₂ C F₂ O)_p C F₂ - (式中、p の平均値 = 5 ~ 2 0) または

(e) C F₃ C F₂ C F₂ O (C F₂ C F₂ C F₂ O)_n - (式中、n_{avg} = 1 ~ 2 0)

40

である群が挙げられる。

【 0 0 3 5 】

Qは独立して、ヘテロ原子または官能基を任意に含む有機二官能性連結基または有機三官能性連結基である。

R¹は独立してC₁ ~ C₄アルキル基である。

Yは独立してC₁ ~ C₄アルコキシ基またはポリエチレングリコールモノアルキルエーテルから誘導された親水性アルコキシ基である。但し、少なくとも 1 個の親水性アルコキシ基が存在することを条件とする。

x は 0 または 1 である。

y は 1 または 2 である。

50

z は 1 または 2 である。

【0036】

R_f^1 がパーフルオロアルキル基またはパーフルオロアルキレン基である場合、 R_f^1 は、飽和または不飽和であってもよい直鎖、分枝または環式の構造を含むことが可能である。 R_f^1 は、パーフルオロアルキル基について式 $-C_{k'}F_{2k'+1}$ 、またはパーフルオロアルキレン基について $-C_{k'}F_{2k'}$ 、によって表すことが可能である。式中、 k' は約 3 ~ 約 20、より好ましくは約 6 ~ 約 12 であり、最も好ましくは約 7 ~ 約 10 である。式 I に関して、二官能性または三官能性の Q 基は、飽和または不飽和であってもよい直鎖、分枝または環式の構造を含むことが可能である。

【0037】

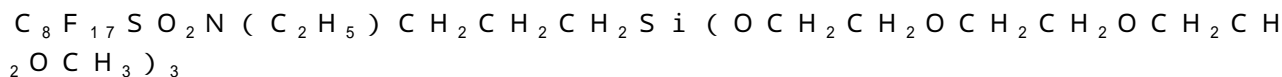
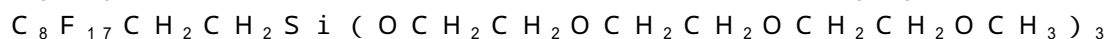
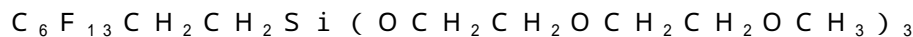
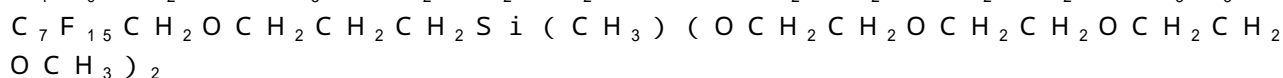
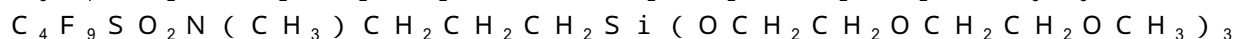
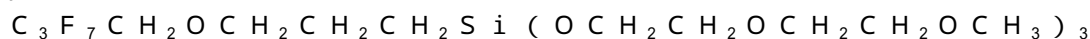
典型的には、適する自己乳化性弗素化アルコキシシランは異性体の混合物（例えば、直鎖および分枝のパーフルオロアルキル基を含む化合物の混合物）を含む。 k' の異なる直鎖を示す自己乳化性弗素化アルコキシシランの混合物も用いることが可能である。

【0038】

好ましい弗素化パーフルオロアルコキシシランの例には、



3



が挙げられるが、それらに限定されない。

こうした自己乳化性弗素化アルコキシシランの混合物も必要ならば用いることが可能である。

【0039】

式 I の自己乳化性アルコキシシランは標準技術を用いて合成することが可能である。例えば、市販されているパーフルオロポリエーテルエステルまたは容易に合成されたパーフルオロポリエーテルエステルは、米国特許第 3,810,874 号明細書（ミッシュ（Mitsch）ら）および米国特許第 3,646,085 号明細書（バートレット（Bartlett））で教示されて方法により 3-アミノプロピルトリアルコキシシランなどの官能化アルコキシシランと組み合わせることが可能である。親水性アルコキシ基を有する自己乳化性弗素化アルコキシシランは、米国特許第 5,274,159 号明細書（ペレリート（Pellerite）ら）で教示されたようにトリメトキシシランまたはトリエトキシシランなどのトリアルコキシシランとトリエチレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコールとの間のアルコール交換によっても調製することも可能である。これらの方法の修正は実施例に記載されている。こうした材料は、希釈性非水性コンセントレート中で用いる前に精製してもよいが、または精製する必要がない場合がある。

【0040】

自己乳化性弗素化アルコキシシランは、希釈性非水性コンセントレートの一般には約 10 重量% ~ 約 80 重量%の間、好ましくは約 20 重量% ~ 約 75 重量%の間、最も好ましくは約 25 重量% ~ 約 50 重量%の間の量で希釈性非水性コンセントレート中に含まれる。

【0041】

有機共溶媒

本発明の希釈性非水性コンセントレートは 1 種以上の有機共溶媒を含んでもよい。有機共溶媒は、界面活性剤（存在する場合）および自己乳化性弗素化アルコキシシランを相溶

10

20

30

40

50

化させる（それらは有機共溶媒の存在しない状態で相溶性ではない）、および/または希釈性非水性コンセントレートの粘度を下げるために用いてもよい有機液体成分である。

【0042】

適する有機共溶媒は、メタノール、エタノールおよびイソプロピルアルコールなどの脂肪族アルコール、アセトンまたはメチルエチルケトンなどのケトン、酢酸エチルまたは蟻酸メチルなどのエステル、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どのエーテル、およびN-メチルピロリドンおよびN,N-ジメチルホルムアミドなどのアミドに限定されないが、それらを含む有機溶媒または有機溶媒の混合物であってもよい。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などの弗素化有機溶媒を単独で、または非弗素化有機共溶媒と組み合わせて用いてもよい。

10

【0043】

好ましい有機共溶媒は脂肪族アルコールである。好ましい脂肪族アルコールの幾つかの例は、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコールおよびポリエチレングリコールである。ジエチレングリコールモノメチルエーテルおよびモノエチルエーテルならびにトリエチレングリコールモノメチルエーテルおよびモノエチルエーテルは特に好ましい。

【0044】

好ましくは、有機共溶媒は水混和性である。好ましくは、有機共溶媒は200未満である沸点も有する。

【0045】

有機共溶媒が用いられる場合、有機共溶媒は、希釈性非水性コンセントレートの約75重量%以下、好ましくは約50重量%以下の量で希釈性非水性コンセントレート中に含めてもよい。

20

【0046】

弗素化界面活性剤

本発明において用いるために意図された自己乳化性弗素化アルコキシシランは、親水性アルコキシ基の存在のゆえに水溶性または自己乳化性である。これは、乳化剤を添加せずに自己乳化性弗素化アルコキシシランを水または水性溶媒混合物のいずれかに希釈することが可能であることを意味する。本発明において必須ではない一方で、場合によって、希釈性非水性コンセントレートへの弗素化界面活性剤の添加は、水または水性溶媒混合物のいずれかで希釈することから生じる水性希釈溶液の有効寿命を延ばすことが可能である。例えば、弗素化界面活性剤の存在なしで、自己乳化性弗素化アルコキシシランは、一旦水を含む希釈媒体で希釈すると、およそ数分にわたり安定である場合がある一方で、弗素化界面活性剤の存在により自己乳化性弗素化アルコキシシランは、およそ数時間にわたり安定である場合がある。

30

【0047】

界面活性剤は、「系中に低濃度で存在する時、系の表面または界面上に吸着する特性およびこれらの表面の表面フリーエネルギーまたは界面フリーエネルギーを著しい程度に変える特性を有する物質」として定義される（ローゼン（Milton J. Rosen）、「界面活性剤および界面現象（Surfactants and Interfacial Phenomena）」、第二版、ニューヨーク州ニューヨークのジョン・ウィリー・アンド・サンズ（John Wiley & Sons（New York, NY））、1989、頁1）。これらの界面活性剤は、「親液性基と呼ばれる溶媒のために強い引力を有する基と合わせて疎液性基として知られている溶媒のために非常に小さい引力しかもたない構造基からなる特徴的分子構造を有する...」（ローゼン（Milton J. Rosen）、「界面活性剤および界面現象（Surfactants and Interfacial Phenomena）」、第二版、ニューヨーク州ニューヨークのジョン・ウィリー・アンド・サンズ（John Wiley & Sons（New York, NY））、1989、頁3~4）。溶媒が水性である時、疎液性基は、典型的には、アルキルまたは弗素化アルキルなどの非極性基である一方で、親液性基は極性基で

40

50

ある。

【0048】

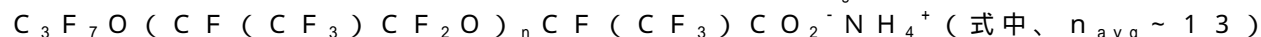
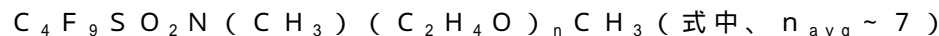
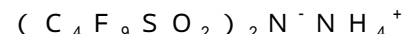
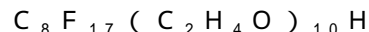
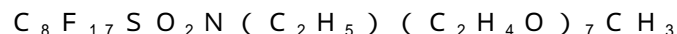
(弗素化界面活性剤という用語中のような)「弗素化」という用語は、アルキル部分の水素原子の少なくとも約75%、好ましくは少なくとも約85%、より好ましくは少なくとも約95%が弗素原子で置換されていることを示す。任意に、残りの水素原子は、塩素原子などの他のハロゲン原子で置換されることが可能である。

【0049】

本発明において有用な弗素化界面活性剤は、1個以上の疎水性フルオロケミカルセグメントおよび1個以上の可溶化・親水性セグメントを含む両親媒性材料である。こうした材料は、「弗素化界面活性剤および撥液性」(Fluorinated Surfactants and Repellents)、第二版、キッサ(E. Kissa)著、界面活性剤科学シリーズ(Surfactant Science Series)、97巻、ニューヨーク州のマーセル・デッカー(Marcel Dekker Inc. (New York))、2001年、頁1~21に記載されている。弗素化界面活性剤は少なくとも10%の重量による弗素含有率を有する。これらの弗素化界面活性剤は低分子量または高分子量であることが可能であり、分子量は、約300~約100,000グラム/モルの間、好ましくは約400~約20,000グラム/モルの間である。疎水性フルオロケミカル基は、例えば、約3~約20個の間の炭素原子を含むパーフルオロアルキル、あるいは約300~約10,000グラム/モルの間の分子量を有する1価または2価のパーフルオロポリエーテル基であることが可能である。弗素化界面活性剤上の親水性基は、本発明のコンセントレートの不安定性を引き起こす官能基、例えば強酸性基も強塩基性基も弗素化イオンによる汚染も含まない限り、アニオン(カルボキシレートなど)性、カチオン(第四アンモニウムなど)性、非イオン(オリゴ(オキシエチレン)など)性または両性(アミノオキシドなど)の基であることが可能である。

【0050】

代表的な弗素化界面活性剤には、



が挙げられるが、それらに限定されない。

【0051】

本発明のこれらの弗素化界面活性剤および他の弗素化界面活性剤の例は、例えば、米国特許第3,772,195号明細書(フランセン(Francsen))、第4,090,967号明細書(フォーク(Falk))、第4,099,574号明細書(クーパー(Cooper)ら)、第4,242,516号明細書(ミュラー(Mueller))、第4,359,096号明細書(バーガー(Berger))、第4,383,929号明細書(ベルトッチオ(Bertocchio)ら)、第4,472,286号明細書(フォーク(Falk))、第4,536,298号明細書(カメイ(Kamei)ら)、第4,795,764号明細書(アルム(Alm)ら)、第4,983,769号明細書(ベルトッチオ(Bertocchio)ら)および第5,085,786号明細書(アルム(Alm)ら)に記載されている。これらの弗素化界面活性剤の多くは、「フルオラド(FLUORAD)」(登録商標)という商品名でミネソタ・マイニング・アンド・マニュファクチャリング・カンパニー(Minnesota Mining and Manufacturing Company)から市販されているか、または「ゾニル(ZONYL)」(登録商標)という商品名でE. I. デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー(E. I. DuPont de Nemours and Co.) (デラウェア州ウィルミントン(Wilmington, Delaware))から市販されてい

【 0 0 5 5 】

任意の添加剤

希釈性非水性コンセントレートは 1 種以上の任意の添加剤も含んでよい。

【 0 0 5 6 】

任意の添加剤の幾つかの例は、一旦希釈性コンセントレートが希釈され基材上に被覆されると、希釈性コンセントレートの硬化および / または架橋を助けるための触媒である。硬化用添加剤は、硬化を促進するために必要な時に添加してもよい。こうした硬化用添加剤は酸前駆体の形態をとってもよく、それは熱、紫外線、可視光線、電子ビーム照射またはマイクロ波照射にさらされると酸を放出する。酸前駆体には、例えば、アルカンスルホン酸またはフルオロアルカンスルホン酸のスルホニウム塩およびヨードニウム塩ならびにアルキルエステルが挙げられ、米国特許第 6 , 2 0 4 , 3 5 0 号明細書 (リュー (L i u) ら) に記載されている。

10

【 0 0 5 7 】

パー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、パーフルオロアルキルスルホン酸およびパーフルオロアルキルスルホンイミドなどの酸のアモニウム塩などの幾つかの添加剤は界面活性剤として機能すると同様に、潜伏性硬化用添加剤または熱活性化硬化用添加剤として機能することが可能である。従って、希釈性非水性コンセントレートは、これらの二重機能界面活性剤の一種を含んでもよく、別個の触媒を必要としない場合がある。

【 0 0 5 8 】

他の可能な任意の添加剤には、炭化水素界面活性剤、シリコン界面活性剤、抗菌剤、UV 吸収剤、炭化水素シラン、およびシリカまたはチタニアなどの無機材料のミクロ粒子またはナノ粒子が挙げられるが、それらに限定されない。

20

【 0 0 5 9 】

任意の添加剤または複数の添加剤は、希釈性非水性コンセントレートの約 5 0 重量 % 以下、より好ましくは約 5 重量 % 以下の量で希釈性非水性コンセントレート中に含めてもよい。

【 0 0 6 0 】

希釈性非水性コンセントレートは、当業界で知られている方式で、いかなる順序でも成分を組み合わせることにより調製してもよい。

30

【 0 0 6 1 】

希釈性非水性コンセントレートが原料を混合した直後に均質でない場合、コンセントレートは時間が経過した後に均質になってもよい。しかし、均質性を促進するために、希釈性非水性コンセントレートを加熱してもよい。

【 0 0 6 2 】

製造などを容易にするため、希釈性非水性コンセントレートは典型的には使用の直前に希釈媒体で希釈される (または水性希釈液組成物が典型的に調製される) 。

【 0 0 6 3 】

強酸 (すなわち、スルホン酸、鉱酸、燐酸および過弗素化酸) などの特定の化学的機能性および弗化物イオンなどの化学種の存在は、それらに対応する水性希釈液および / または希釈性非水性コンセントレート自体の不安定性につながる場合、本発明の希釈性非水性コンセントレート中で好ましくは避けられる。

40

【 0 0 6 4 】

水性希釈液

本発明のもう 1 つの実施形態は水性希釈液であり、それは、水または水と有機共溶媒を含む水性溶媒混合物を含む希釈媒体 (上述したもの) と少なくとも 1 種の弗素化アルコキシシランの R_f^1 基が $-(C_n F_{2n})-$ 、 $-(C_n F_{2n} O)-$ 、 $-(C F (Z))-$ 、 $-(C F (Z) O)-$ 、 $-(C F (Z) C_n F_{2n} O)-$ 、 $-(C_n F_{2n} C F (Z) O)-$ およびそれらの組み合わせからなる群から選択された過弗素化反復単位を含む一官能性および / または二官能性のパーフルオロポリエーテルを独立して含むことを条件として上述した希釈

50

性非水性コンセントレートとを含む。これらの反復単位において、Zは弗素原子、パーフルオロアルキル基、酸素置換パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基または酸素置換パーフルオロアルコキシ基であり、それらのすべては直鎖、分枝または環式であることが可能であり、好ましくは、約1～約9個の炭素原子および0～約4個の酸素原子を有する。これらの反復単位から作られた高分子部分を含むパー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(Invie)ら)において開示されている。一官能性パーフルオロポリエーテル基に関して、末端基は $(C_nF_{2n+1})-$ 、 $(C_nF_{2n+1}O)-$ または $(X'C_nF_{2n}O)-$ であることが可能であり、式中、X'は例えばH、ClまたはBrである。好ましくは、これらの末端基は過弗素化されている。これらの反復単位または末端基において、nは1～6、好ましくは1～3である。

10

【0065】

水性希釈液は(上述したような)任意の添加剤も含んでよい。幾つかの例証的な任意の添加剤は上で記載されている。水性希釈溶液の任意の添加剤は希釈性非水性コンセントレート中の添加剤に加えて存在してもよい。希釈性非水性コンセントレートに関して上で論じたように、水性希釈液の安定性に悪影響を及ぼす添加剤は好ましくは避けられる。これらには、強酸性化学種および弗化物イオンを挙げるのが可能である。水性希釈液のpHは、約2～約11、最も好ましくは約4～約8の範囲内である。

【0066】

水性希釈液は、最初に希釈性非水性コンセントレートの成分を組み合わせ、次に、水または水性溶媒混合物である希釈媒体に希釈性非水性コンセントレートを後で添加することにより調製してもよい。しかし、水性希釈液は、好ましくは希釈性非水性コンセントレートに希釈媒体を添加することにより調製される。

20

【0067】

典型的には水性希釈液中にある希釈性非水性コンセントレートの量は、水性希釈液の約0.05重量%～約10重量%、好ましくは約0.1重量%～約2重量%である。

【0068】

水性希釈液は透明溶液であってもよく、多少曇った溶液であってもよい。

【0069】

水性希釈液への任意の添加剤または複数の添加剤は、希釈性非水性コンセントレートが希釈された後に添加してもよい。1つの好ましい任意の添加剤は上述したような硬化用添加剤であり、それは水性希釈液の約3重量%以下の量で水性希釈液に添加してもよい。

30

【0070】

水性希釈液は、一般に、撥水・撥油性である被膜を製造するのに十分な量で基材に被着させる。この被膜は、極端に薄い、例えば厚さ1～2ナノメートルであることが可能である。但し、実際には、被膜はより厚く、例えば厚さ約50ナノメートル以下であってもよい。

【0071】

本発明の水性希釈液は基材上に有利にうまく広がって、全体表面にわたって均一な特性を達成する。更に、水性希釈液は揮発性有機化合物(VOC)の使用を最少化または排除し、よって汚染ならびに潜在的に有害で可燃性であることが多い溶媒蒸気への暴露を減らす。

40

【0072】

方法

本発明は、基材を処理する方法であって、上で論じたような本発明の水性希釈液を前記基材に被着させて処理された基材を形成する工程を含む方法も提供する。

【0073】

本発明の水性希釈液で特に効果的な方法で処理することができる適する基材には、珪質基材上に存在する-OH基などの官能基であって、シランと反応できる官能基を好ましくは有する硬表面を有する基材が挙げられる。好ましくは、基材の表面のこうした反応性は、-OHなどの活性水素原子を有する官能基によって提供される。こうした活性水素原子

50

が存在しない時、基材は、最初に酸素を含むプラズマ内またはコロナ雰囲気内で処理して、基材を弗素化アルコキシシランに対して反応性にしてもよい。

【0074】

基材の処理は、処理された表面の撥油・撥油性のゆえに処理された表面を固形物に関してより保持しなくし、より容易に清浄化できるようにする。これらの望ましい特性は、処理された表面の高度の耐久性のゆえに長い暴露または使用および繰り返し清浄化にもかかわらず維持される。

【0075】

好ましくは、基材は、最適特性、特に耐久性を得るために本発明の水性希釈液を被着させる前に清浄化される。すなわち、被覆しようとする基材の表面は、被覆する前に有機汚染物が好ましくは実質的にない。清浄化技術は基材のタイプに応じて異なり、例えば、アセトンまたはエタノールなどの有機溶媒による溶媒洗浄工程または空気プラズマまたはUV/オゾンなどの反応性気相処理に供する工程を含む。

10

【0076】

有用な基材には、テキスタイル、アパレル、皮革、紙、カードボード、カーペット、セラミック、艶出しセラミック、磁器、板ガラス、中空ガラス、金属（アルミニウム、鉄、ステンレススチールおよび銅など）、金属酸化物、天然石および人工石、熱可塑性材料（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/アクリロニトリルコポリマーなどのスチレンコポリマーおよびポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルなど）、ペイント（アクリル樹脂に基づくペイントなど）、粉末塗料（ポリウレタン、エポキシまたは混成粉末塗料など）および木材が挙げられるが、それらに限定されない。

20

【0077】

好ましい基材には、金属、およびセラミック、艶出しセラミック、ガラス、コンクリート、モルタル、グラウトならびに天然石および人工石を含む珪質基材が挙げられる。特に好ましい基材には、艶出しセラミックおよびガラスが挙げられる。少なくとも1つの基材を有する種々の物品を本発明の水性希釈液で効果的に処理して、基材上に撥水・撥油被膜を提供することが可能である。例には、艶出しセラミックタイル、エナメルのパスタブおよびトイレット、ガラスシャワーパネル、建築ガラス、車両の種々の部品（ミラーまたはウィンドスクリーンなど）および艶出しセラミックまたはエナメル陶器材料が挙げられる。

30

【0078】

もう1つの特に好ましい基材は、上に反射防止（AR）膜を有する基材である。ガラスまたはプラスチック製の基材上に金属酸化物薄膜の真空スパッタリングによって調製された反射防止（AR）膜は電子装置の表示装置中で特に有用である。こうした金属酸化物膜は比較的多孔質であり、比較的粗い輪郭を形成する粒子のクラスターからなる。AR膜はグレアおよび反射を減らすのを助ける。AR膜が導電性である時、AR膜は静電放電および電磁エミッションを減らすのも助ける。従って、AR膜のための主たる用途は、コンピュータモニタなどの表示装置の可読性を改善するためにコントラスト強化および反射防止特性を提供することである。AR膜は米国特許第5,851,674号明細書（ペレリート（Pelletier）ら）に記載されている。

40

【0079】

スパッター金属酸化物反射防止膜は一般に耐久性で均一である。それらの膜の光学的特性は制御可能でもあり、それは膜を非常に望ましくする。それらの膜は、非常に高い表面エネルギーおよび屈折率も有する。しかし、スパッター金属酸化物表面の高い表面エネルギーは、その表面を有機不純物（皮膚の油など）によって汚染しがちにする。表面汚染物の存在は金属酸化物被膜の反射防止特性の主要な劣化をもたらす。更に、高い屈折率のゆえに、表面汚染はエンドユーザーに対して非常に目立つことになる。本発明の方法は、比較的耐久性で、より耐汚染性であり、反射防止膜自体より清浄化するのが容易である反射防止膜上の保護被膜を見込んでいる。

50

【0080】

好ましくは、反射防止膜上の水性希釈液の乾燥被膜の全体的な被膜厚さは（典型的には約1.5ナノメートル（nm）厚さより厚い）単一層より厚い。すなわち、水性希釈溶液からの被膜は、反射防止物品に関する汚染防止目的のために好ましくは少なくとも厚さ約2.0nm、より好ましくは厚さ少なくとも約3.0nmである。それは、厚さ約10nm未満、より好ましくは厚さ約5.0nm未満である。水性希釈液からの被膜は、典型的には、反射防止膜の反射防止特性を実質的に変えない量で存在する。

【0081】

基材に水性希釈液を被着させる方法には、スプレー法、スピン法、デップ法、フロー法およびロールコート法などが挙げられるが、それらに限定されない。水性希釈液の塗布のために好ましい被覆方法にはスプレー塗布が挙げられる。噴霧は、ストリームまたは噴霧ミストの形を取った加圧水性希釈液を適するジェット、ノズルまたはオリフィスに基材表面上に向け通すことにより行ってもよい。

10

【0082】

被覆しようとする基材は、室温（典型的には約20～約25）で水性希釈液に接触させることが可能である。あるいは、水性希釈液を例えば60～150の間の温度で予熱されている基材に被着させることが可能である。これは、例えばセラミックタイルを製造ラインの終わりに焼成炉直後に処理することが可能である工業生産のために特に興味深い。塗布後、処理された基材は、乾燥または硬化させるのに十分な時間にわたり高温で乾燥させ硬化させなければならない。

20

【0083】

基材上に得られた被膜は、一般に約40～約300の高温で硬化させてもよい。但し、高温は必要でない場合がある。硬化のための熱は、硬化のための熱を提供するのに十分な熱容量を有する基材の初期予熱を通して、または被覆された基材を被覆後に外部熱源によって加熱することを通して供給することが可能である。

【0084】

物品

本発明のもう1つの実施形態は、（a）（上述したような）基材および（b）（上述したような）水性希釈液を前記基材上に被着させ、前記水性希釈液を乾燥させることにより得られる前記基材上の被膜を含む物品である。

30

【実施例】

【0085】

本発明を以下の実施例によって更に例示するが、これらの実施例において挙げられた特定の材料および材料の量、ならびに他の条件および詳細は、本発明を不当に限定すると解釈されるべきではない。

【0086】

【表 1】

材料の表

材料	構造 (および/または化学名)	入手可能性
酢酸	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	ウィスコンシン州ミルウォーキーの シグマ-アルドリッチ (Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI)
DOWANOL (登録商標) DM	ジ (エチレングリコール) メチルエーテル $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	シグマ-アルドリッチ (Sigma-Aldrich)
Emulsifier 218	弗素化高分子界面活性剤	国際公開第 01/30873A1 号パブリック ト、実施例 16 で調製されたもの (この特許は本明細書に引用して 援用する)
エタノール	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	シグマ-アルドリッチ (Sigma-Aldrich)
FOMBLIN Z-DEAL (登録商標)	$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{O})_n(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$; 式中 $n_{\text{avg}}, m_{\text{avg}} \sim 10 - 12$	ニュージャージー州ソフォリアのオーシメント (Ausimont (Thorofare, NJ))
MPEG 350	CARBOWAX (登録商標) メチルシリ (エチレングリコール) 350	コネチカット州ダンバリーのユニオン・カーバイド (Union Carbide (Danbury, CT))
PFPE シラン	$\text{XCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{X}$ 式中、 $\text{X} = \text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ $m_{\text{avg}}, n_{\text{avg}} \sim 10 - 12$	米国特許第 3, 810, 874 号明細書 に記載されたように調製された もの (この特許は本明細書に引用 して援用する)
TEG	トリ (エチレングリコール) モノメチルエーテル $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	シグマ-アルドリッチ (Sigma-Aldrich)
TRITON (登録商標) X-405	イソキシル化オクチルフェノール	フランス国のローム・アンド・ハース (Rohm & Haas (France))
トルエン	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	シグマ-アルドリッチ (Sigma-Aldrich)
HFPO (4.5) シラン	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n - \text{CF}(\text{CF}_3)$ $\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ $n_{\text{avg}} \sim 4.5$	米国特許第 3, 646, 085 号明細書 に記載されたように調製された もの (この特許は本明細書に引用 して援用する)
HFPO (9.0) シラン	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n - \text{CF}(\text{CF}_3)$ $\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ $n_{\text{avg}} \sim 9.0$	米国特許第 3, 646, 085 号明細書 に記載されたように調製された もの (この特許は本明細書に引用 して援用する)
HFPO (4.5) メチルエステル	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n - \text{CF}(\text{CF}_3)$ $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ $n_{\text{avg}} \sim 4.5$	米国特許第 3, 646, 085 号明細書 に記載されたように調製された もの (この特許は本明細書に引用 して援用する)

10

20

30

40

【0087】

試験方法

摩耗 / 擦り試験

摩耗試験は、「エリクセン (Erichsen)」洗浄機 (ベルギー国の DCI から入手できる)、3M (登録商標)「ハイパフォーマンス (HIGH PERFORMANCE

50

E)」（登録商標）クロス（ミネソタ州セントポールのミネソタ・マイニング・アンド・マニュファクチャリング・カンパニー（Minnesota Mining and Manufacturing Co., (3M) (St. Paul, Minnesota)）から入手できる）およびCIF（登録商標）クリームクリーナー（フランス国のレバー・ファベルジ（Lever Faberge (France)）から入手できる）を用い、40サイクルを用いて実行した。

【0088】

接触角の測定

処理された基材は、「オリンパス・TGHM（Olympus TGHM）」ゴニオメータ（フロリダ州ポンパノビーチのオリンパス（Olympus Corp. (Pompano Beach, FL)）を用いて水（W）およびn-ヘキサデカン（O）に対する接触角について試験した。接触角は、特に指示がない限り、摩耗前（初期）および摩耗直後（摩耗）に測定した。数値は4つの測定の平均値であり、度で報告している。接触角に関する最小測定値は20であった。20未満の値は、液体が表面上で広がることを意味する。

10

【0089】

スプレー被覆方法

第1の工程において、基材を清浄化し、アセトンで脱脂した。清浄化後、それぞれの実施例において与えられた溶媒混合物中の弗素化ポリエーテルシランを約20ミリリットル/分（ml/分）でのスプレー塗布により基材上に被着させた。基材を被覆前に150に予熱した。被覆されたサンプルを30分にわたり室温で、または120で強制空気炉内で乾燥させた。その後、乾燥パーパークロスを用いて過剰の製品を擦り落とした。

20

【0090】

調製1

$(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3 - \text{Si} - (\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{O}) - \text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_n(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3(\text{PFPE TEG})$ （式中、 $n, m = \sim 10 - 12$ ）の合成

クーラー、スターラーおよび温度計が装着された500ミリリットル（ml）三口フラスコ内にPFPEジシラン（24.0グラム（g）、0.01モル）、TEG（10.4g、0.06モル）および20mlのトルエンを窒素雰囲気下に入れ、反応混合物を120に加熱し、揮発性生成物を反応混合物から蒸留した。フラスコを140で2時間にわたり、その後、窒素下で160で1時間にわたり更に加熱した。透明黄褐色粘性液PFPE TEGを得た。

30

【0091】

調製2～5

調製1で略述した合成手順を用いて以下の実施例を調製した。修正を以下で注記している。

調製2において、MPEG350をTEGの代わりに用いた。

調製3において、HFPO（4.5）シランをPFPEジシランの代わりに用いた。

40

調製4において、HFPO（9.0）をPFPEジシランの代わりに用い、ジ（エチレングリコール）モノメチルエーテルをTEGの代わりに用いた。

調製5において、HFPO（9.0）シランをPFPEジシランの代わりに用いた。

【0092】

調製6

スターラー、コンデンサおよび温度計が装着された500ml三口フラスコ内にアミノプロピルトリメトキシシラン（19.7g、0.1モル、シグマ-アルドリッチ（Sigma-Aldrich）から入手できる）、TEG（52.2g、0.3モル）および20gのトルエンを入れた。反応混合物を140で2時間にわたり窒素下で加熱し、トルエンを蒸留除去し、その後、140で2時間および160で1時間にわたり加熱した

50

。黄褐色製品、 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ を得た。この混合物に98.8g(約0.05モル)の「フォームリン(FOMBLIN)」Z-DEAL(登録商標)を窒素下で添加した。反応を60℃で4時間にわたり続けた。粘性黄褐色反応製品、 $\text{XC}(\text{O})\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{O})_n(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{X}$ (式中、 $\text{X}=\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ 、 $n, m=\sim 10-12$)を得た。

【0093】

調製7

調製6と同じ合成手順を用いたが、 $\text{HFPO}(4.5)$ メチルエステルを「フォームリン(FOMBLIN)」Z-DEAL(登録商標)の代わりに用いた。

10

【0094】

調製8

パーフルオロアルキルエチルトリクロロシランとしてパーフルオロオクチルエチルトリクロロシラン(ドイツ国ABCRから入手できる)を用いて、パーフルオロオクチルエチルトリス[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]シランを米国特許第5,550,184号明細書(ハリング(Halling)ら)、実施例1(この特許は本明細書に引用して援用する)により調製した。

【0095】

実施例1~8

実施例1~7において、7gの無水エタノールに3gの調製を添加することにより調製1~7を無水エタノールに溶解させた。透明コンセントレートを得た。それは少なくとも1ヶ月にわたり安定であった。実施例8において、3gの調製1を7gのTEGに溶解させた。再び、透明で安定なコンセントレートが生じ、それは1ヶ月にわたり透明なままであった。

20

【0096】

比較例C1

0.1gのPFPEジシラン、1.5gの酢酸、3gのDI水および95.4gのエタノールの混合物を室温で混合することにより調製した。

【0097】

実施例9~15

実施例1~7のコンセントレート(0.33g)を5重量部のTEG、1部の酢酸および94部の脱イオン水の混合物の99.67g部分で希釈した。これらの配合物をビロイ・アンド・ボッホ(Villero & Boch)(ドイツ国マトラシュ(Mattlach, Germany))製の高温白色艶出しタイル上に150℃でスプレー被覆し、ペーパーワイプを用いて塗布後1分にわたり擦った。接触角は水とヘキサデカンによりTGHMゴニオメータを用いて測定した。耐摩耗性は、「エリクセン(Erichsen)」洗浄機でCIF(登録商標)クリームクリーナーを用いて40サイクル後に測定した。結果を表2に記載している。

30

【0098】

実施例16

PFPE-TEG(調製1、37.5%)、「エマルシファイア(Emulsifier)」218(12.5%)およびエタノール(50%)を含有する0.26gの透明コンセントレートを酢酸(1.5g)およびDI水(98.2g)を含有する溶液中に希釈したことを除き、上の実施例9~15に記載されたように実施例16のための材料を調製した。水性希釈液は48時間にわたり安定であった。得られた透明溶液をセラミック衛生タイル(「スフィンクス(SPHINX)」(登録商標)、オランダ国マーストリヒトのトレガ・インターナショナル(Trega International(Maastricht, Netherlands))から入手できる)上にスプレー被覆した。接触角の結果を表2に示している。

40

【0099】

50

実施例 17

実施例 8 のコンセントレート (0.33 g) を DI 水 (93.4 g) と酢酸 (1.5 g) の混合物に添加し、室温で混合した。約 1 ~ 2 時間にわたり安定であった得られた透明溶液をセラミックタイル (「スフィンクス (SPHINX)」 (登録商標)、オランダ国マーストリヒトのトレガ・インターナショナル (Trega International (Maastricht, Netherlands)) から入手できる) 上にスプレー被覆した。接触角を表 2 に記載している。

【0100】

比較例 C2

シラン源として調製 8 およびノニルフェノール - 50 EO の代わりに「トリトン (TRITON)」 (登録商標) X - 405 を用いて、比較例 C2 を米国特許第 5,550,184 号明細書 (ハリング (Halling) ら) (この特許は本明細書に引用して援用する) により調製した。この配合物をビレロイ・アンド・ボッホ (Villeroy & Boch) 製の高温白色艶出しタイル上に 150 でスプレー被覆し、ペーパーワイプを用いて塗布後 1 分にわたり擦った。接触角は水とヘキサデカンにより TGHM ゴニオメータを用いて測定した。耐摩耗性は、「エリクセン (Erichsen)」洗浄機で CIF (登録商標) クリームクリーナーを用いて 40 サイクル後に測定した。結果を表 2 に記載している。

【0101】

【表 2】

表 2

実施例	調製	水-ヘキサデカンによる接触角 (度)	
		初期	摩耗後
9	1	107-67	75-45
10	2	103-63	64-39
11	3	106-64	70-45
12	4	99-62	72-40
13	5	104-63	75-42
14	6	112-69	80-50
15	7	106-64	72-43
16	1	108-64	69-40
17	1	106-63	75-43
C1	PFPE ジシラン	108-65	85-53
C2	8	94-58	45-30

10

20

30

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/US2004/016759

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09D4/00 C08J3/09 C04B41/49 C03C17/30		
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 C09D C04B C03C		
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, PAJ, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 03/046056 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 5 June 2003 (2003-06-05) the whole document	1-27
A	US 5 922 787 A (HIROFUMI KONDO ET AL.) 13 July 1999 (1999-07-13)	
A	WO 02/30848 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 18 April 2002 (2002-04-18)	
<input 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 *E* earlier document but published on or after the International filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 13 October 2005		Date of mailing of the international search report 24/10/2005
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 Lensen, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In **national Application No**
PCT/US2004/016759

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03046056 A	05-06-2003	AU 2002357671 A1	10-06-2003
		CN 1656155 A	17-08-2005
		EP 1448677 A1	25-08-2004
		JP 2005510607 T	21-04-2005
		US 2003207130 A1	06-11-2003
		US 2003113555 A1	19-06-2003
US 5922787 A	13-07-1999	DE 69725369 D1	13-11-2003
		DE 69725369 T2	24-06-2004
		EP 0797111 A2	24-09-1997
		JP 3344199 B2	11-11-2002
		JP 9255919 A	30-09-1997
WO 0230848 A	18-04-2002	AU 1189002 A	22-04-2002
		BR 0114494 A	13-01-2004
		EP 1341741 A1	10-09-2003
		US 6613860 B1	02-09-2003

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, 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, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 ベッレリテ, マーク ジェイ .

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

(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 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

(72)発明者 ダムズ, ルドルフ ジェイ .

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

Fターム(参考) 4H020 BA36

4J038 DL071 DL151 GA12 GA15 KA09 MA08 MA10 NA07 PC03