

(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2005-530888

(P2005-530888A)

(43) 公表日 平成17年10月13日(2005. 10. 13)

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

C09D 125/12

C09D 5/02

C09D 7/12

F I

C09D 125/12

C09D 5/02

C09D 7/12

テーマコード (参考)

4 J O 3 8

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 39 頁)

(21) 出願番号 特願2004-515676 (P2004-515676)  
 (86) (22) 出願日 平成15年5月13日 (2003. 5. 13)  
 (85) 翻訳文提出日 平成17年2月9日 (2005. 2. 9)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2003/014831  
 (87) 国際公開番号 W02004/000957  
 (87) 国際公開日 平成15年12月31日 (2003. 12. 31)  
 (31) 優先権主張番号 10/183, 176  
 (32) 優先日 平成14年6月25日 (2002. 6. 25)  
 (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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ラテックスペイント組成物および塗料

## (57) 【要約】

(a) スチレン、メチルスチレン、ビニルまたはそれらの組み合わせから誘導された単位および1種以上のアクリレート、メタクリレート、アクリロニトリルまたはそれらの組み合わせから誘導された単位を含むインターポリマー化単位を有するポリマー、(b) 隠蔽顔料、(c) 非セルローズ系増粘剤および(d) (1) ヘプタフルオロプロパンスルホンアミド部分、ノナフルオロブタンスルホンアミド部分、ウンデカフルオロペンタンスルホンアミド部分およびトリデカフルオロヘキサンスルホンアミド部分からなる群から選択された少なくとも1個のパーフルオロアルキル部分と(2) 少なくとも1個のアルキレンオキシ部分を含む少なくとも1個のポリオキシアルキレンブロックを含むフルオロケミカルアクリルポリマー添加剤少なくとも約0.05質量%/体積を含むラテックスペイント組成物。また、こうした組成物によるペイント塗料を提供するための方法。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(a) スチレン、メチルスチレン、ビニルまたはそれらの組み合わせから誘導された単位および 1 種以上のアクリレート、メタクリレート、アクリロニトリルまたはそれらの組み合わせから誘導された単位を含むインターポリマー化単位を有するポリマー、(b) 隠蔽顔料、(c) 非セルロース系増粘剤および(d) (1) ヘプタフルオロプロパンスルホンアミド部分、ノナフルオロブタンスルホンアミド部分、ウンデカフルオロペンタンスルホンアミド部分およびトリデカフルオロヘキサンスルホンアミド部分からなる群から選択された少なくとも 1 個のパーフルオロアルキル部分と(2) 少なくとも 1 個のアルキレンオキシ部分を含む少なくとも 1 個のポリオキシアルキレンブロックを含むフルオロケミカルアクリルポリマー添加剤少なくとも約 0.05 質量% / 体積を含むラテックスペイント組成物であって、前記フルオロケミカルアクリルポリマー添加剤が前記フルオロケミカルアクリルポリマーの全質量を基準にして約 5 ~ 約 30 質量%の炭素に結合された弗素を含み、前記ラテックスペイント組成物が少なくとも 20% 且つ臨界顔料体積濃度未満の顔料体積濃度を有するラテックスペイント組成物。

## 【請求項 2】

前記パーフルオロアルキル部分はノナフルオロブタンスルホンアミドである、請求項 1 に記載のペイント組成物。

## 【請求項 3】

複数の前記パーフルオロアルキル部分はそれぞれ高分子鎖によって前記少なくとも 1 個のポリオキシアルキレンブロックに連結される、請求項 1 に記載のペイント組成物。

## 【請求項 4】

前記アルキレンオキシ部分はエチレンオキシ部分およびプロピレンオキシ部分からなる群から選択される、請求項 1 に記載のペイント組成物。

## 【請求項 5】

前記少なくとも 1 個のプロピレンオキシ部分を有するポリオキシプロピレンブロックは、少なくとも 1 個のエチレンオキシ部分を有するポリオキシエチレンブロックに結合される、請求項 4 に記載のペイント組成物。

## 【請求項 6】

前記ポリオキシプロピレンブロックは、第 2 のポリオキシエチレンブロックにも結合される、請求項 5 に記載のペイント組成物。

## 【請求項 7】

両方の前記ポリオキシエチレンブロックは、約 5 ~ 約 130 個のエチレンオキシ部分を有し、前記ポリオキシプロピレンブロックは、約 20 ~ 約 55 個のプロピレンオキシ部分を有する、請求項 6 に記載のペイント組成物。

## 【請求項 8】

前記ポリオキシエチレンブロックは、第 2 のポリオキシプロピレンブロックにも結合される、請求項 5 に記載のペイント組成物。

## 【請求項 9】

両方の前記ポリオキシプロピレンブロックは、約 5 ~ 約 25 個のプロピレンオキシ部分を有し、前記ポリオキシエチレンブロックは、約 10 ~ 約 165 個のエチレンオキシ部分を有する、請求項 7 に記載のペイント組成物。

## 【請求項 10】

前記フルオロケミカルアクリルポリマー添加剤は、前記フルオロケミカルアクリルポリマーの全質量を基準にして約 10 ~ 約 25 質量%の炭素に結合された弗素を有する、請求項 1 に記載のペイント組成物。

## 【請求項 11】

前記アルキレンオキシ部分は、約 200 ~ 約 10,000 の平均分子量を有するポリエチレングリコールから誘導される、請求項 1 に記載のペイント組成物。

## 【請求項 12】

前記フルオロケミカルアクリルポリマー添加剤はアニオン水可溶化極性基を更に含む、請求項 1 に記載のペイント組成物。

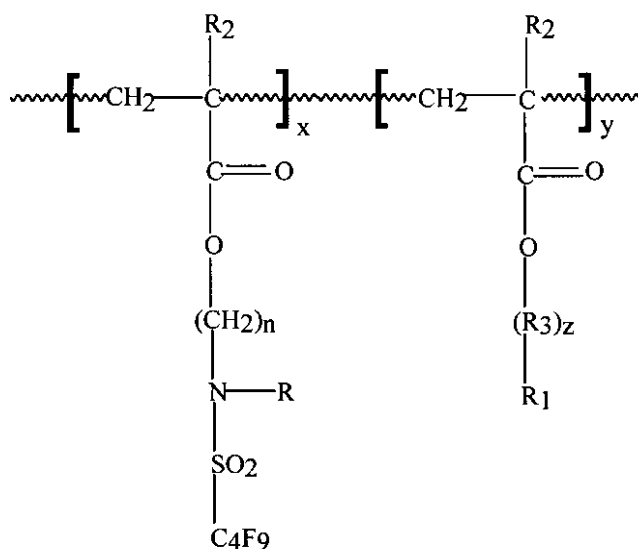
【請求項 1 3】

前記アニオン水可溶化極性基は、スルホネート、スルフェートおよびカルボキシレートからなる群から選択される、請求項 1 2 に記載のペイント組成物。

【請求項 1 4】

前記フルオロケミカルアクリルポリマー添加剤は、次の一般式：

【化 1】



10

20

(式中、

【化 2】



30

は重合性鎖またはポリマー鎖中の結合を表し、

R、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>はそれぞれ独立して水素または炭素原子数 1 ~ 4 のアルキルであり、R<sub>3</sub>は、互いに連結され 2 ~ 6 個の炭素原子を有する少なくとも 1 個以上の直鎖または分枝のアルキレンオキシ基、あるいは 12 ~ 20 個の炭素原子を有する直鎖または分枝のアルキレン基であり、

n は 2 ~ 10 の整数であり、

x、y および z は少なくとも 1 の整数である )

40

によって表されるポリマー添加剤から選択される、請求項 1 に記載のペイント組成物。

【請求項 1 5】

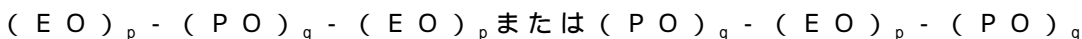
R、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>はそれぞれ独立して水素またはメチルである、請求項 1 4 に記載のペイント組成物。

【請求項 1 6】

前記 n は 2 である、請求項 1 4 に記載のペイント組成物。

【請求項 1 7】

前記 R<sub>3</sub> は、次の一般式：



(式中、

50

E O はエチレンオキシ部分であり、  
 P O はプロピレンオキシ部分であり、  
 p は 1 ~ 約 1 6 5 の整数であり、  
 q は 0 ~ 約 5 5 の整数である)

によって表される基から選択された基である、請求項 1 4 に記載のペイント組成物。

【請求項 1 8】

前記 R<sub>3</sub> は次の一般式：



によって表される、請求項 1 7 に記載のペイント組成物。

【請求項 1 9】

前記 q は約 5 ~ 約 2 5 の整数であり、前記 p は約 1 0 ~ 約 1 6 5 の整数である、請求項 1 8 に記載のペイント組成物。

【請求項 2 0】

前記 R<sub>3</sub> は次の一般式：



によって表される、請求項 1 7 に記載のペイント組成物。

【請求項 2 1】

前記 p は約 5 ~ 約 1 3 0 の整数であり、前記 q は約 2 0 ~ 約 5 5 の整数である、請求項 2 0 に記載のペイント組成物。

【請求項 2 2】

前記 p は約 1 1 であり、前記 q は約 2 1 である、請求項 2 1 に記載のペイント組成物。

【請求項 2 3】

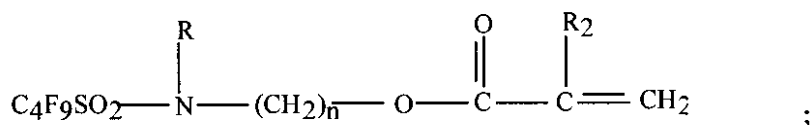
前記 R はメチルである、請求項 2 2 に記載のペイント組成物。

【請求項 2 4】

前記フルオロケミカルアクリルポリマー添加剤は、

( i ) 次の一般式：

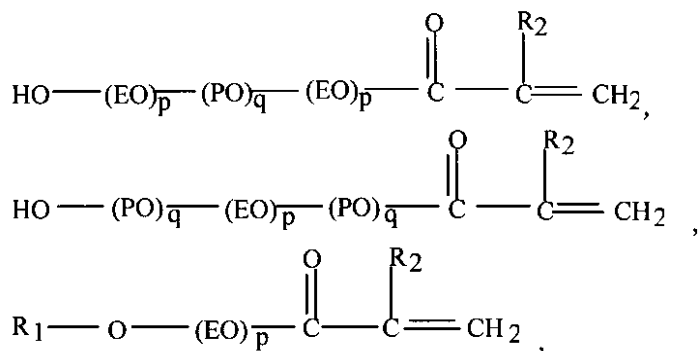
【化 3】



によって表される化合物、

( i i )

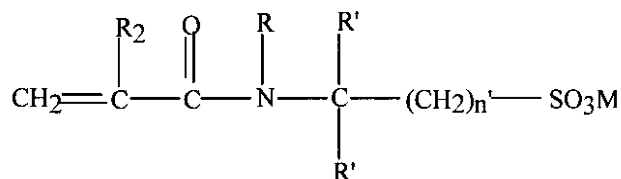
【化 4】



およびそれらの混合物からなる群から選択された化合物、ならびに

( i i i ) 次の一般式：

【化 5】



10

( 式中、

R、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R' は、水素または炭素原子数 1 ~ 4 のアルキルであり、

n は 2 ~ 約 10 の整数であり、

EO はエチレンオキシ部分であり、

PO はプロピレンオキシ部分であり、

p は 1 ~ 約 130 の整数であり、

q は 0 ~ 約 55 の整数であり、

n' は 1 ~ 約 10 の整数であり、

M は水素またはカチオンである )

によって表される化合物

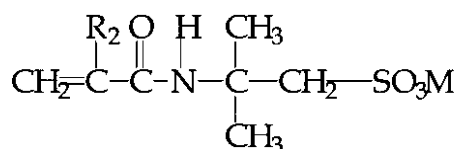
20

の反応生成物を含む、請求項 1 に記載のペイント組成物。

【請求項 25】

( i i i ) は次の一般式：

【化 6】



30

( R<sub>2</sub> は水素またはメチルであり、M は水素、カリウム、アンモニウム、リチウムまたは  
プロトン付加された第三アミンである )

によって表される化合物である、請求項 24 に記載のペイント組成物。

【請求項 26】

前記フルオロケミカルアクリルポリマー添加剤は、( i )、( i i )、( i i i ) およ  
び( i v ) の反応生成物を含み、( i v ) は次の一般式：

A - O - C(=O)C(R<sub>2</sub>)=CH<sub>2</sub>

( 式中、A はアミン含有基または炭素原子数 12 ~ 20 のアルキルである )

40

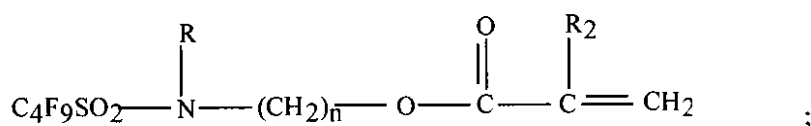
によって表される化合物である、請求項 24 に記載のペイント組成物。

【請求項 27】

前記フルオロケミカルアクリルポリマー添加剤は、

( i ) 次の一般式：

## 【化 7】

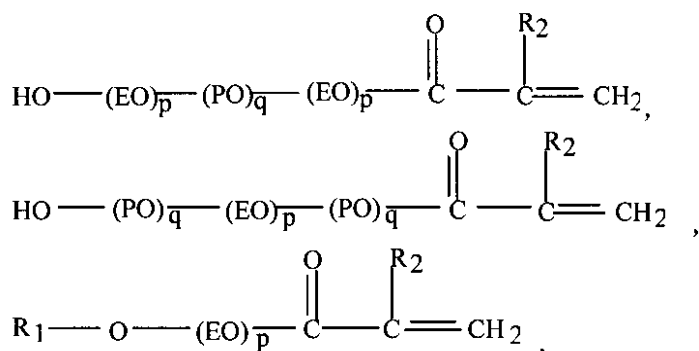


によって表される化合物

( i i )

10

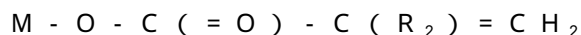
## 【化 8】



20

およびそれらの混合物からなる群から選択された化合物、ならびに

( i i i ) 次の一般式：



( 式中、

R、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>および R' は独立して水素または炭素原子数 1 ~ 4 のアルキルであり、

n は 2 ~ 約 10 の整数であり、

EO はエチレンオキシ部分であり、

PO はプロピレンオキシ部分であり、

p は 1 ~ 約 130 の整数であり、

q は 0 ~ 約 55 の整数であり、

M は H、カリウム、ナトリウム、アンモニウムまたはプロトン付加された第三アミンである )

によって表される化合物

の反応生成物を含む、請求項 1 に記載のペイント組成物。

## 【請求項 28】

前記 M は H または アンモニウム である、請求項 27 に記載のペイント組成物。

## 【請求項 29】

前記フルオロケミカルアクリルポリマー添加剤は、( i )、( i i )、( i i i ) および ( i v ) の反応生成物を含み、( i v ) は次の一般式：



( 式中、A はアミン含有基または炭素原子数 12 ~ 20 のアルキルである )

によって表される化合物である、請求項 27 に記載のペイント組成物。

## 【請求項 30】

前記インターポリマー化単位は、スチレン、メチルスチレンまたはそれらの組み合わせから誘導された単位少なくとも 40 モル% および 1 種以上のアクリレート、メタクリレート、アクリロニトリルまたはそれらの組み合わせから誘導された単位少なくとも 10 モル% を含む、請求項 1 に記載のペイント組成物。

50

## 【請求項 3 1】

前記インターポリマー化単位は 2 - エチルヘキシルアクリレートから誘導された単位を含む、請求項 3 0 に記載のペイント組成物。

## 【請求項 3 2】

前記インターポリマー化単位は、スチレン、メチルスチレンまたはそれらの組み合わせから誘導された単位 5 0 ~ 7 0 モル%、2 - エチルヘキシルアクリレートから誘導された単位 1 0 ~ 3 0 モル%およびメチルアクリレート、アクリロニトリルまたはそれらの組み合わせから誘導された単位 1 0 ~ 3 0 モル%を含む、請求項 3 0 に記載のペイント組成物。

## 【請求項 3 3】

前記インターポリマー化単位は、スチレン、メチルスチレン、アクリレート、メタクリレートおよびアクリロニトリルからなる群から選択された 2 種以上のモノマーから誘導された単位から本質的になる、請求項 3 0 に記載のペイント組成物。

## 【請求項 3 4】

前記前記アクリレートおよびメタクリレートは約 4 ~ 約 1 6 個の炭素原子を含む、請求項 3 0 に記載のペイント組成物。

## 【請求項 3 5】

前記ポリマーは 2 1 ~ 9 5 の間のガラス転移温度を有する、請求項 1 に記載のペイント組成物。

## 【請求項 3 6】

前記隠蔽顔料は約 1 . 8 より高い屈折率を有する、請求項 1 に記載のペイント組成物。

## 【請求項 3 7】

増粘剤は連携性増粘剤である、請求項 1 に記載のペイント組成物。

## 【請求項 3 8】

前記増粘剤はポリウレタン連携性増粘剤である、請求項 3 7 に記載のペイント組成物。

## 【請求項 3 9】

前記ラテックスペイントは艶消し剤を更に含み、約 2 0 以下の 8 5 度光沢を有する、請求項 1 に記載のペイント組成物。

## 【請求項 4 0】

前記艶消し剤はシリカである、請求項 3 9 に記載のペイント組成物。

## 【請求項 4 1】

前記ラテックスペイントは約 5 5 % 未満の顔料体積濃度を有する、請求項 1 に記載のペイント組成物。

## 【請求項 4 2】

前記ラテックスペイントは炭酸カルシウム機能性増量剤を更に含む、請求項 1 に記載のペイント組成物。

## 【請求項 4 3】

前記ラテックスペイントは凝集溶媒を更に含む、請求項 1 に記載のペイント組成物。

## 【請求項 4 4】

前記凝集溶媒は、ブチルジグリコール、2 , 2 , 4 - トリメチル - 1 , 3 - ペンタンジオール - モノイソブチレートまたはそれらの組み合わせである、請求項 4 3 に記載のペイント組成物。

## 【請求項 4 5】

物品であって、前記物品の少なくとも 1 表面の一部が請求項 1 に記載のペイント組成物で被覆される物品。

## 【請求項 4 6】

ラテックスペイント塗料に耐汚染性および耐汚水性を付与する方法であって、( a ) ( 1 ) スチレン、メチルスチレン、ビニルまたはそれらの組み合わせから誘導された単位および 1 種以上のアクリレート、メタクリレート、アクリロニトリルまたはそれらの組み合わせから誘導された単位を含むインターポリマー化単位を有するポリマー、( 2 ) 隠蔽顔

10

20

30

40

50

料および(3)非セルロース系増粘剤を含むラテックスペイント組成物であって、前記ラテックスペイントが少なくとも20%且つ臨界顔料体積濃度未満の顔料体積濃度を有する組成物を提供する工程、

(b)(1)ヘプタフルオロプロパンスルホンアミド部分、ノナフルオロブタンスルホンアミド部分、ウンデカフルオロペンタンスルホンアミド部分およびトリデカフルオロヘキサンスルホンアミド部分からなる群から選択された少なくとも1個のパーフルオロアルキル部分と(2)少なくとも1個のアルキレンオキシ部分を含む少なくとも1個のポリオキシアルキレンブロックを含むフルオロケミカルアクリルポリマー添加剤であって、前記フルオロケミカルアクリルポリマーが、前記フルオロケミカルアクリルポリマーの全質量を基準にして約5～約30質量%の炭素に結合された弗素を有するフルオロケミカルアクリルポリマー添加剤少なくとも約0.05質量%/体積を前記ラテックスペイント組成物に添加する工程、

10

(c)(b)の得られた組成物を基材表面に被着させる工程および

(d)弗素濃縮表面を有する被膜が前記基材表面上に形成されるように、前記得られた組成物を放置して乾燥させる工程を含む方法。

#### 【請求項47】

前記インターポリマー化単位は、スチレン、メチルスチレンまたはそれらの組み合わせから誘導された単位少なくとも40モル%および1種以上のアクリレート、メタクリレート、アクリロニトリルまたはそれらの組み合わせから誘導された単位少なくとも10モル%を含む、請求項46に記載の方法。

20

#### 【請求項48】

前記ポリマーは21～95の間のガラス転移温度を有する、請求項46に記載の方法。

#### 【請求項49】

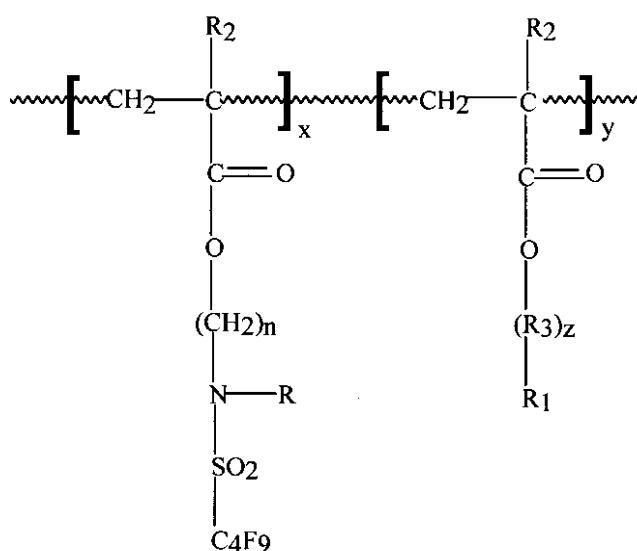
前記得られた組成物を放置して、約10～約40の温度および約20%～約90%の相対湿度で乾燥させる、請求項46に記載の方法。

#### 【請求項50】

前記フルオロケミカルアクリルポリマー添加剤は、次の一般式：

#### 【化9】

30



40

(式中、

## 【化 1 0】

~~~~~

は重合性鎖またはポリマー鎖中の結合を表し、

R、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>はそれぞれ独立して水素または炭素原子数 1 ~ 4 のアルキルであり、

R<sub>3</sub>は、互いに連結され 2 ~ 6 個の炭素原子を有する少なくとも 1 個以上の直鎖または分枝のアルキレンオキシ基、あるいは 12 ~ 20 個の炭素原子を有する直鎖または分枝のアルキレン基であり、

n は 2 ~ 10 の整数であり、

x、y および z は少なくとも 1 の整数である )

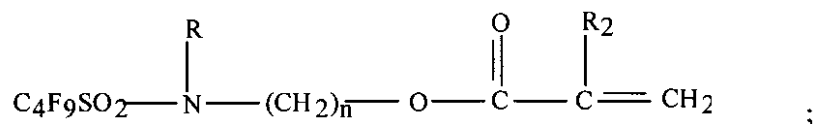
によって表されるポリマー添加剤から選択される、請求項 46 に記載の方法。

## 【請求項 51】

前記フルオロケミカルアクリルポリマー添加剤は、

( i ) 次の一般式：

## 【化 1 1】

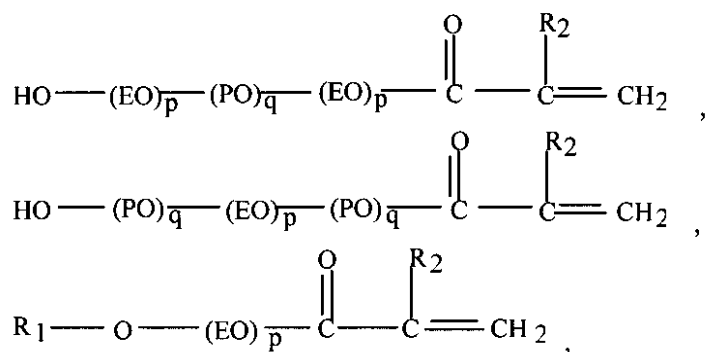


20

によって表される化合物、

( i i )

## 【化 1 2】



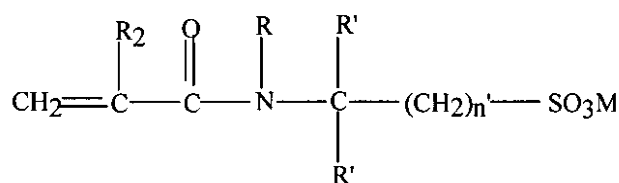
30

およびそれらの混合物からなる群から選択された化合物、ならびに

( i i i ) 次の一般式：

40

## 【化 1 3】



10

( 式中、

R、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R' は、水素または炭素原子数 1 ~ 4 のアルキルであり、

n は 2 ~ 約 10 の整数であり、

EO はエチレンオキシ部分であり、

PO はプロピレンオキシ部分であり、

p は 1 ~ 約 128 の整数であり、

q は 0 ~ 約 55 の整数であり、

n' は 1 ~ 約 10 の整数である )

によって表される化合物

の反応生成物を含む、請求項 46 に記載の方法。

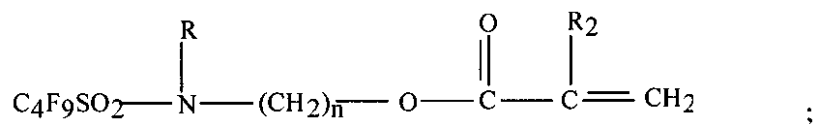
20

## 【請求項 52】

前記フルオロケミカルアクリルポリマー添加剤は、

( i ) 次の一般式：

## 【化 1 4】

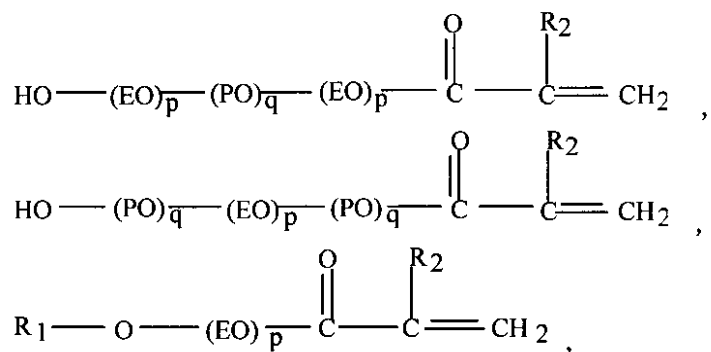


30

によって表される化合物

( i i )

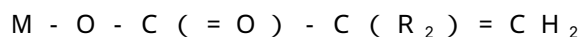
## 【化 1 5】



40

およびそれらの混合物からなる群から選択された化合物、ならびに

( i i i ) 次の一般式：



( 式中、

R、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>および R' は独立して水素または炭素原子数 1 ~ 4 のアルキルであり、

50

n は 2 ～ 約 10 の整数であり、  
EO はエチレンオキシ部分であり、  
PO はプロピレンオキシ部分であり、  
p は 1 ～ 約 130 の整数であり、  
q は 0 ～ 約 55 の整数であり、  
M は H、カリウム、ナトリウム、アンモニウムまたはプロトン付加された第三アミンである )

によって表される化合物

の反応生成物を含む、請求項 46 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、短鎖フルオロケミカルを含むラテックスペイント組成物および塗料に関し、ラテックスペイントに改善された耐汚染性および耐汚水性を付与する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ラテックスペイントは、改善された安全性、より低い毒性およびより低い揮発性有機分のゆえに溶媒系ペイントより好まれることが多い。しかし、一般に、ラテックスペイント、特に艶無しペイントは耐汚染性および耐汚水性が劣っている。艶無しペイントは、非常に多孔質で粗い表面組織であるので汚染を吸収する傾向がある。インキ、ソフトドリンク、ワインおよび他の着色液などの浸透型汚染は、無数の孔および微小溝を通して艶無しペイント膜の内部に容易に入れ、手形、汚れ、塵および他の粒子状物質などの表面汚れは、ペイント表面の凹凸のある粗い組織に閉じ込められることになりうる。

20

【0003】

近年、耐汚染性および耐汚水性が改善され、結果として洗浄性が改善された艶無しラテックスペイントが配合されてきた（例えば、EP0614955号明細書参照）。さらに、ラテックスペイントに改善された耐汚染性および耐汚水性を付与するために、炭化水素アクリルポリマーおよび弗素含有化合物を含む種々の添加剤が用いられてきた。しかし、消費者は、より良好な耐汚染性および耐汚水性を提供することができ、結果として洗浄性が改善された艶無しラテックスペイントを望んでいる。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

前述したことを考慮して、本発明者らは、例えば改善された安全性および最少化された環境インパクトなどのペイントの他の望ましい特性を落とさずにラテックスペイント、特に艶無しラテックスペイントの耐汚染性および耐汚水性を改善することが必要とされていること認識している。

【課題を解決するための手段】

【0005】

簡単に言うと、一つの態様において、本発明は、耐汚染性および耐汚水性が改善され、結果として洗浄性が改善されたラテックスペイント組成物および塗料（本明細書で用いられる時、「塗料」という用語は、基材に被着され乾いた後のラテックスペイント組成物を意味する）を提供する。本組成物は、（a）スチレン、メチルスチレン、ビニルまたはそれらの組み合わせから誘導された単位およびアクリレート、メタクリレート、アクリロニトリルまたはそれらの組み合わせから誘導された 1 個以上の単位を含むインターポリマー化単位を有するポリマー、（b）隠蔽顔料、（c）非セルロース系増粘剤および（d）（1）ヘプタフルオロプロパンスルホンアミド部分、ノナフルオロブタンズルホンアミド部分、ウンデカフルオロペンタンスルホンアミド部分およびトリデカフルオロヘキサンスルホンアミド部分からなる群から選択された少なくとも 1 個のパーフルオロアルキル部分と（2）少なくとも 1 個のアルキレンオキシ部分を含む少なくとも 1 個のポリオキシアルキ

40

50

レンブロックを含むフルオロケミカルアクリルポリマー添加剤少なくとも約 0.05 質量 % / 体積を含むラテックスペイントを含み、ここで、前記フルオロケミカルアクリルポリマーは、前記フルオロケミカルアクリルポリマーの全質量を基準にして約 5 ~ 約 30 質量 % の炭素に結合された弗素（すなわち、共有結合されたもの）を含み、前記ラテックスペイント組成物は、少なくとも 20 % 且つ臨界顔料体積濃度未満の顔料体積濃度を有する。

【0006】

他の態様において、本発明は、物品の少なくとも一つの表面が本発明のペイント組成物で被覆された物品およびラテックスペイントに耐汚染性および耐汚水性を付与する方法も提供する。本方法は、(a) (1) スチレン、メチルスチレン、ビニルまたはそれらの組み合わせから誘導された単位および 1 種以上のアクリレート、メタクリレート、アクリロニトリルまたはそれらの組み合わせから誘導された単位を含むインターポリマー化単位を有するポリマー、(2) 隠蔽顔料および(3) 非セルロース系増粘剤を含むラテックスペイント組成物であって、前記ラテックスペイントが少なくとも 20 % 且つ臨界顔料体積濃度未満の顔料体積濃度を有する組成物を提供する工程、(b) (1) ヘプタフルオロプロパンスルホンアミド部分、ノナフルオロブタンスルホンアミド部分、ウンデカフルオロペンタンスルホンアミド部分およびトリデカフルオロヘキサンスルホンアミド部分からなる群から選択された少なくとも 1 個のパーフルオロアルキル部分と(2) 少なくとも 1 個のアルキレンオキシ部分を含む少なくとも 1 個のポリオキシアルキレンブロックを含むフルオロケミカルアクリルポリマー添加剤であって、前記フルオロケミカルアクリルポリマーが、前記フルオロケミカルアクリルポリマーの全質量を基準にして約 5 ~ 約 30 質量 % の炭素に結合された弗素を有するフルオロケミカルアクリルポリマー添加剤少なくとも約 0.05 質量 % / 体積を前記ラテックスペイント組成物に添加する工程、(c) (b) の得られた組成物を基材表面に被着させる工程および(d) 弗素濃縮表面を有する被膜が前記基材表面上に形成されるように、前記得られた組成物を放置して乾燥させる工程を含む。本明細書で用いられる「弗素濃縮表面」は、全体よりも表面で多くの弗素を含む被膜の表面に関連する。

10

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本明細書で記載されたフルオロケミカルアクリルポリマー添加剤、特にパーフルオロブタン弗化スルホニル (P B S F) から誘導されたフルオロケミカルアクリルポリマー添加剤が本発明のラテックスペイント組成物に改善された耐汚染性および耐汚水性ならびに撥液性を付与することが発見された。驚くべきことに、これらのフルオロケミカルアクリルポリマーは、パーフルオロオクタン弗化スルホニル (P O S F) などのより長いパーフルオロアルキルセグメントを有するフルオロケミカルアクリルポリマーと対等、場合によって、より良好な耐汚染性および耐汚水性ならびに撥液性を付与する。

30

【0008】

先行技術に鑑みて、より短いフルオロケミカル鎖から誘導された塗料が、より長いフルオロケミカル鎖から誘導された塗料ほどには耐汚染性および耐汚水性ならびに撥液性を付与するのに有効ではないことが予想されるであろう。例えば、界面活性剤の業界で、特にフルオロケミカル鎖を有する界面活性剤の業界で、より長いフルオロケミカル鎖を有する界面活性剤が好まれる（例えば、米国特許第 2,803,615 号明細書 (アルブレヒト (A h l b r e c h t) ら) の C<sub>6</sub> ~ C<sub>10</sub> および米国特許第 3,787,351 号明細書 (オルソン (O l s o n) ) の C<sub>6</sub> ~ C<sub>12</sub>)。炭化水素鎖の鎖長の増加につれて臨界ミセル濃度が減少する（すなわち、所望の表面改質を得るために、より少ない界面活性剤しか必要としない）（例えば、エリック (E r i c G.) 編「両性界面活性剤 (A M P H O T E R I C S U R F A C T A N T S)」, マーセル・デッカー (M a r c e l D e k k e r I n c.) , (1996)、バンクス (R . E . B a n k s) 編「有機弗素化学品およびその工業用途 (O R G A N O F L U O R I N E C H E M I C A L S A N D T H E I R I N D U S T R I A L A P P L I C A T I O N S)」, エリス・ホーウッド (E l l i s H o r w o o d L t d.) , p . 5 6 (1979)、ヘンドリックス

40

50

(J. O. Hendricks), Ind. Eng. Chem. 45, 103 (1953)、バーネット(M. K. Burnett)およびジスマン(W. A. Zisman), J. Phys. Chem. 63, 1912 (1959)を参照すること)ことが炭化水素界面活性剤において、およびパーフルオロカルボン酸およびスルホン酸から誘導された界面活性剤において観察された。

#### 【0009】

撥液性は、ある程度低表面エネルギーから生じる。先行技術は、過弗素化カルボン酸の7個の最外炭素原子が完全に弗素化された後でのみ、表面上の種々の液体の表面エネルギーが、かつて記録した最低の間の表面エネルギーを有するパーフルオロ脂肪酸単一層の表面エネルギーに近づくことを示唆している(例えば、ブレース(N. O. Brace), J. Org. Chem. 27, 4491 (1962), およびジスマン(W. A. Zisman), Advan. Chem., 22 (1964)を参照すること)。従って、同じ事がPBSFから誘導されたフルオロケミカルアクリルポリマーに当てはまるのが予想されるであろう。すなわち、ポリマーの表面エネルギーが弗素化モノマーの鎖長に密接に関連することが予想されるであろう。にもかかわらず、本発明のフルオロケミカルアクリルポリマーは、より長いパーフルオロアルキルセグメントを有するフルオロケミカルアクリルポリマーと対等、場合によって、より良好な耐汚染性および耐汚水性ならびに撥液性を付与する。

#### 【0010】

POSFを用いるのではなくペイント添加剤のための出発中間体を製造するためにPBSFなどの短鎖パーフルオロアルカン弗化スルホニルを用いるのが特に有利である。短鎖パーフルオロアルカン弗化スルホニルが、より高い収率のゆえに(例えば、電気弗素化によるPBSFの収率は約58%であり、POSFの収率は約31%である)重量当たりより低いコストで製造できる(バンクス(R. E. Banks)編「有機弗素化合物の調製、特性および工業用途(PREPARATION, PROPERTIES, AND INDUSTRIAL APPLICATIONS OF ORGANOFLUORINE COMPOUNDS)」, エリス・ホーウッド(Ellis Horwood Ltd.), p. 37 (1982))とともに、同じ質量%で撥液剤としての能力をなお維持するからである。

#### 【0011】

さらに、特定のパーフルオロオクチル含有化合物が生物中に生体内蓄積しうることが報告されている(例えば米国特許第5,688,884号明細書(バーカー(Baker)ら)を参照すること)。しかし、短鎖スルホン酸は、より長鎖の同族体より少ない毒性で少ない生体内蓄積性である。例えば、カリウム塩の形で試験されたPBSFは、POSFおよびパーフルオロヘキサンスルホネートより遙かに効果的に体から排出する(例えば国際公開第01/30873号パンフレット参照)。従って、本発明の組成物は、他の望ましいペイント特性を維持しつつ改善された耐汚染性および耐汚水性を有するラテックスペイントのための技術上の要求を満たす。

#### 【0012】

ペイント組成物  
結合用ポリマー

本発明のラテックスペイントの成分(a)として有用なポリマー、「結合用ポリマー」は、スチレン、メチルスチレン、ビニルまたはそれらの組み合わせから選択されたモノマーを含むコモノマーの混合物の共重合生成物である。好ましくは、コモノマーは、スチレン、メチルスチレンまたはそれらの組み合わせから選択された少なくとも40モル%のモノマーおよびアクリレート、メタクリレートおよびアクリロニトリルから選択された少なくとも10モル%の1種以上のモノマーを含む(より好ましくは、それらから本質的になる)。好ましくは、アクリレートおよびメタクリレートは、例えば、2-エチルヘキシルアクリレートおよびメチルメタクリレートのように4~16個の炭素原子を含む。最終ポリマーが21より高く且つ95未満のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を有するような割合で

、モノマーを用いることも好ましい。ポリマーは、好ましくは、少なくとも100,000の重量平均分子量を有する。

【0013】

好ましくは、結合用ポリマーは、2-エチルヘキシルアクリレートから誘導されたインターポリマー化単位を含む。より好ましくは、結合用ポリマーは、スチレン、メチルスチレンまたはそれらの組み合わせから誘導された50~70モル%の単位、2-エチルヘキシルアクリレートから誘導された10~30モル%の単位およびアクリレート、メチルアクリレートおよびアクリロニトリルまたはそれらの組み合わせから誘導された10~30モル%の単位を含む重合済み単位を含む。

【0014】

適する結合用ポリマーの例証的な例には、インター化ポリマー単位が約49モル%のスチレン、11モル%の - メチルスチレン、22モル%の2-エチルヘキシルアクリレートおよびTgが約45 の18モル%のメチルメタクリレート(ニュージャージー州ブリッジウォーターのICIアメリカズ(ICI Americas, Inc. (Bridge Water, NJ))から「ネオクリル(Neocryl)」(商標)XA-6037として入手できる)から誘導されるコポリマー、インター化ポリマー単位が約51モル%のスチレン、12モル%の - メチルスチレン、17モル%の2-エチルヘキシルアクリレートおよびTgが約44 の19モル%のメチルメタクリレート(ウィスコンシン州ラシンのジョンソン・アンド・サンズ(S. C. Johnson & Sons (Racine, WI))から「ジョンクリル(Joncryl) (商標) 537ポリマーエマルジョンとして入手できる)から誘導されるコポリマーおよびインター化ポリマー単位が約54モル%のスチレン、23モル%の2-エチルヘキシルアクリレートおよびTgが約44 の23モル%のアクリロニトリル(「カルボセット(Carboset)」(商標)XPD-1468ポリマーエマルジョンとしてグッドリッチ(B. F. Goodrich Co.)から入手できる)から誘導されるターポリマーが挙げられる。好ましくは、結合用ポリマーは「ジョンクリル(Joncryl) (商標) 537である。

【0015】

隠蔽顔料

本発明のラテックスペイントは、より良好な「隠蔽力」または被覆面積(coverage)をペイントに与えるために遮蔽顔料を含む。好ましくは、遮蔽顔料は約1.8より高い屈折率を有する。

【0016】

適する遮蔽顔料には、白色不透明遮蔽顔料、着色有機顔料および着色無機顔料が挙げられる。適する白色不透明遮蔽顔料の代表的な例には、ルチル形二酸化チタン、アナターズ形二酸化チタン、リトポン、硫化亜鉛、チタン酸鉛、酸化アンチモン、酸化ジルコニウム、硫化バリウム、白鉛、酸化亜鉛および加鉛酸化亜鉛など、ならびにそれらの混合物が挙げられる。好ましい白色有機遮蔽顔料はルチル形二酸化チタンである。約0.2~約0.4マイクロメートルの間の平均粒度を有するルチル形二酸化チタンは、より好ましい。着色有機顔料の例はフタロブルーおよびハンサイエローである。着色無機顔料の例は、赤酸化鉄、褐色酸化物、オーカーおよびアンバーである。

【0017】

増粘剤

既知の殆どのラテックスペイントは、ペイントの流動学的特性を修正して良好な塗布特性、取り扱い特性および被着特性を確保するために増粘剤を含有する。本発明のラテックスペイントは非セルロース系増粘剤(好ましくは、連携性増粘剤、より好ましくは、ウレタン連携性増粘剤)を含む。

【0018】

例えば、疎水変性アルカリ膨潤性アクリルコポリマーおよび疎水変性ウレタンコポリマーなどの連携性増粘剤は、一般に、例えばセルロース増粘剤などの従来の増粘剤と比べて、よりニュートン性のレオロジーをエマルジョンペイントに付与する。適する連携性増粘

10

20

30

40

50

剤の代表的な例には、ポリアクリル酸（例えば、「アクリゾル（Acrysol）」（商標）RM-825およびQR-708レオロジーモディファイアとしてペンシルバニア州フィラデルフィアのローム・アンド・ハース（Rohm & Haas（Philadelphia, PA））から入手できる）および活性化アタパルジャイト（「アタゲル（Attagel）」（商標）40としてニュージャージー州イセリンのエンゲルハルド（Engelhard（Iselin, NJ））から入手できる）が挙げられる。

#### 【0019】

##### フルオロケミカル添加剤

本発明のラテックスペイントは、少なくとも約0.05質量％/体積のフルオロケミカルアクリルポリマー添加剤（「フルオロケミカル添加剤」）を含み、それは本発明のラテックスペイントに改善された耐汚染性および耐汚水性を付与する。フルオロケミカル添加剤は、（１）ヘプタフルオロプロパンスルホンアミド部分、ノナフルオロブタンスルホンアミド部分、ウンデカフルオロペンタンスルホンアミド部分およびトリデカフルオロヘキサンスルホンアミド部分からなる群から選択された少なくとも１個のパーフルオロアルキル部分と（２）少なくとも１個のアルキレンオキシ部分を含む少なくとも１個のポリオキシアルキレンブロックを含む。

10

#### 【0020】

本発明において有用なパーフルオロアルキル部分は、広範囲の極性にわたって一般に可溶性である。好ましくは、パーフルオロアルキル部分は、ヘプタフルオロプロパンスルホンアミドまたはノナフルオロブタンスルホンアミドである。より好ましくは、パーフルオロアルキル部分はノナフルオロブタンスルホンアミドである。

20

#### 【0021】

好ましくは、複数のパーフルオロアルキル部分は、それぞれポリマー鎖によって少なくとも１個のポリオキシアルキレンブロックに連結される。ポリオキシアルキレンブロックは少なくとも１個のアルキレンオキシ部分を含む。アルキレンオキシ部分は、一般に、２～６個の炭素原子（好ましくは、２～４個の炭素原子、より好ましくは２～３個の炭素原子）を有する。好ましいアルキレンオキシ部分には、例えば、エチレンオキシ部分およびプロピレンオキシ部分が挙げられる。プロピレンオキシ部分は分枝または直鎖であることが可能である。

#### 【0022】

エチレンオキシ部分およびプロピレンオキシ部分が互いに連結される時、それらの部分は、それぞれポリオキシエチレンブロックおよびポリオキシプロピレンブロックを形成する。好ましくは、少なくとも１個のポリオキシプロピレンブロックはポリオキシエチレンブロックに結合される。ポリオキシエチレンまたはポリオキシプロピレンの追加ブロックも無秩序な順序で存在することが可能である。約500～約15,000の平均分子量を有するこうした材料は、例えば「プルロニック（Pluronic）」（商標）（または逆プルロニック構造である「プルロニック（Pluronic）」（商標）R）などという商品名で、バسف・コーポレーション（BASF Corporation）から市販されている。

30

#### 【0023】

より好ましくは、ポリオキシプロピレンブロックは第２のポリオキシエチレンブロックにも結合される（またはポリオキシエチレンブロックは第２のポリオキシプロピレンブロックに結合される）。特に有用なブロックポリマーには、例えば、それぞれ約５～約１３０個のエチレンオキシ部分を有する、中心ブロックの各側に約２０～約５５個のプロピレンオキシ部分およびブロックを有する中心ブロックを含むポリマーが挙げられる。他の特に有用なブロックポリマーには、それぞれ約５～約２５個のプロピレンオキシ部分を有する、中心ブロックの各側に約１５～１６５個のエチレンオキシ部分およびブロックを有する中心ブロックを含むポリマーが挙げられる。

40

#### 【0024】

他の好ましいアルキレンオキシ部分は、約２００～約１０,０００の分子量を有するポ

50

リエチレングリコールから誘導された部分である。本発明において用いるために適する市販ポリエチレングリコールには、例えば、「カルボワックス (Carbowax)」(商標)(ユニオン・カーバイド (Union Carbide) から入手できる) が挙げられる。

【0025】

フルオロケミカル添加剤のアクリレート部分は、アクリレート部分および/またはメタクリレート部分を含む。アクリレート部分および/またはメタクリレート部分は、出発モノマーおよび最終ポリアクリレート生成物の一部を形成する。例えば、ノナフルオロブタンスルホンアミドアクリレートは、ポリアルキレンオキシ部分と共重合して表面活性剤を形成することが可能である。従って、本発明のペイント組成物中で有用なフルオロケミカルアクリルポリマー添加剤は、例えば、ノナフルオロブタンスルホンアミド基含有アクリレートと、例えば、モノアクリレート、ジアクリレートまたはそれらの混合物などのポリアルキレンオキシアクリレートとのラジカル開始共重合によって調製することが可能である。ポリアクリレートコポリマーの分子量は、開始剤の濃度および活性、モノマーの濃度、および温度を調節することにより、または連鎖移動剤によって制御することが可能である。こうしたポリアクリレートおよび出発ノナフルオロブタンスルホンアミドアクリレートの調製は当業界で知られている(例えば、米国特許第3,787,351号明細書(オルソン (Olson)) および米国特許第2,803,615号明細書(アルブレヒト (Ahlbrecht)) を参照すること)。

10

【0026】

ポリアルキレンオキシアクリレートは、「プルロニック (Pluronic)」(商標) ポリマーまたは「カルボワックス (Carbowax)」(商標) ポリマーなどの市販されているヒドロキシポリエーテル化合物またはポリオキシアルキレンヒドロキシ化合物から調製することが可能である。こうしたヒドロキシ材料は、当業界で知られている方法を用いてアクリル酸、塩化アクリルまたは無水アクリル酸と反応させる。あるいは、ポリアルキレンオキシジアクリレートはノナフルオロブタンスルホンアミドアクリレートと共重合させて、本発明のポリアクリレートコポリマーを得ることが可能である。

20

【0027】

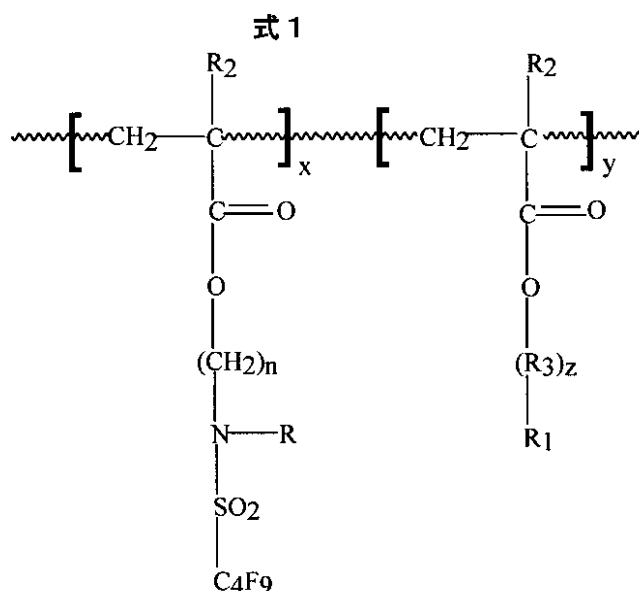
上述したフルオロケミカル添加剤は、任意に水可溶化極性基を含むことが可能であり、それはアニオン性、カチオン性または両性であることが可能である。好ましくは、水可溶化極性基はアニオン性である。より好ましくは、水可溶化極性基は、スルホネート、スルフェートおよびカルボキシレート(例えば、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$  および  $-C(=O)M$  (式中、Mは水素、アルカリ金属カチオンまたはアルカリ土類金属カチオン(例えば、ナトリウム、カリウム、カルシウムまたはマグネシウムなど)である))あるいは例えば、アンモニウムまたはプロトン付加された第三アミン(例えば  $(HOC_2H_4)_2N^+HC_2H_5$ ) などの窒素系カチオンからなる群から選択される。

30

【0028】

本発明のペイント組成物中で有用なフルオロケミカル添加剤には、次の一般式：

## 【化 1】



10

20

( 式中、  
【化 2】

~~~~~

は重合性鎖またはポリマー鎖中の結合を表し、

R、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>はそれぞれ独立して水素または炭素原子数 1 ~ 4 のアルキルであり、R<sub>3</sub>は、互いに連結され 2 ~ 6 個の炭素原子を有する少なくとも 1 個以上の直鎖または分枝のアルキレンオキシ基、あるいは 12 ~ 20 個の炭素原子を有する直鎖または分枝のアルキレン基であり、n は 2 ~ 10 の整数であり、x、y および z は少なくとも 1 の整数である )

30

によって表すことできる添加剤が挙げられる。

## 【0029】

式 I の好ましいフルオロケミカル添加剤には、R、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>がそれぞれ独立して水素またはメチルであり、n が 2 である添加剤が挙げられる。

## 【0030】

もう一つの好ましい実施形態は、R<sub>3</sub>が式 A、(EO)<sub>p</sub> - (PO)<sub>q</sub> - (EO)<sub>p</sub> または式 B、(PO)<sub>q</sub> - (EO)<sub>p</sub> - (PO)<sub>q</sub>

40

( 式中、EO はエチレンオキシ部分であり、PO はプロピレンオキシ部分であり、p は 1 ~ 約 165 の整数であり、q は 0 ~ 約 55 の整数である )

によって表される基から選択されたポリアルキレンオキシド基である実施形態である。

## 【0031】

好ましくは、R<sub>3</sub>が式 A のポリアルキレンオキシド基である時、p は約 5 ~ 約 130 の整数であり、q は約 20 ~ 約 55 の整数である。より好ましくは、p は約 11 であり、q は約 21 である。なおより好ましくは、p は約 11 であり、q は約 21 であり、R はメチルである。

## 【0032】

好ましくは、R<sub>3</sub>が式 B のポリアルキレンオキシド基である時、q は約 5 ~ 約 25 の整数であり、q は約 10 ~ 約 165 の整数である。

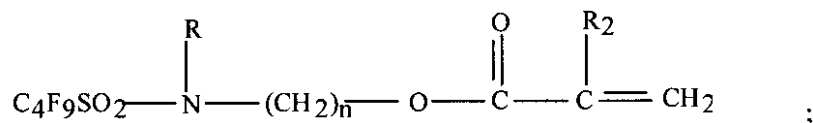
50

## 【 0 0 3 3 】

本発明のペイント組成物中で有用なフルオロケミカル添加剤は、

( i ) 次の一般式：

## 【 化 3 】

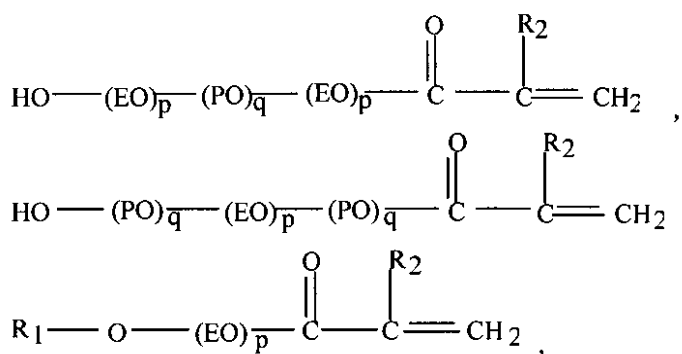


10

によって表される化合物、

( i i )

## 【 化 4 】

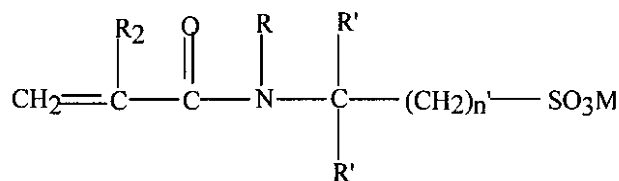


20

およびそれらの混合物からなる群から選択された化合物、ならびに

( i i i ) 次の一般式：

## 【 化 5 】



30

( 式中、R、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR'は独立して水素または炭素原子数1～4のアルキルであり、EOはエチレンオキシ部分であり、POはプロピレンオキシ部分であり、pは1～約130の整数であり、qは0～約55の整数であり、nは2～約10の整数であり、n'は1～約10の整数であり、Mは水素、カチオンまたはプロトン付加された第三アミンである )

40

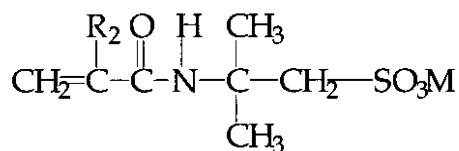
によって表される化合物

のモノマーまたはオリゴマーの反応生成物も含む。

## 【 0 0 3 4 】

好ましくは、( i i i ) は、次の一般式：

## 【化 6】



(式中、 $\text{R}_2$ は水素またはメチルであり、 $\text{M}$ は水素、カリウム、アンモニウム、リチウムまたはプロトン付加された第三アミンである) 10  
によって表される化合物である。

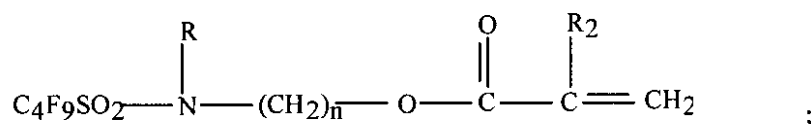
## 【0035】

特に有用な実施形態において、フルオロケミカル添加剤は、(i)、(ii)、(iii)および(iv)の反応生成物を含み、(iv)は一般式  $\text{A} - \text{O} - \text{C}(=\text{O})\text{C}(\text{R}_2) = \text{CH}_2$  (式中、 $\text{A}$ はアミン含有基または炭素原子数12~20のアルキルである) によって表される化合物である。

## 【0036】

本発明のペイント組成物中で有用なフルオロケミカル添加剤は、  
(i) 次の一般式： 20

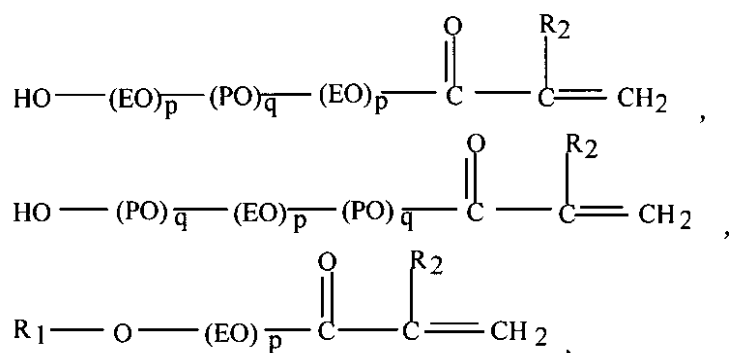
## 【化 7】



によって表される化合物

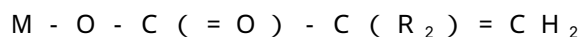
## (ii)

## 【化 8】



およびそれらの混合物からなる群から選択された化合物、ならびに

## (iii) 次の一般式：



(式中、 $\text{R}$ 、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ および $\text{R}'$ は独立して水素または炭素原子数1~4のアルキルであり、 $n$ は2~約10の整数であり、 $\text{EO}$ はエチレンオキシ部分であり、 $\text{PO}$ はプロピレンオキシ部分であり、 $p$ は1~約130の整数であり、 $q$ は0~約55の整数であり、 $\text{M}$ は $\text{H}$ 、カリウム、ナトリウム、アンモニウムまたはプロトン付加された第三アミンである) 50

によって表される化合物の反応生成物も含む。好ましくは、MはHまたはアンモニウムである。

【0037】

特に有用な実施形態において、フルオロケミカル添加剤は、(i)、(ii)、(iii)および(iv)の反応生成物を含み、(iv)は一般式  $A-O-C(=O)C(R_2)=CH_2$  (式中、Aはアミン含有基または炭素原子数12~20のアルキルである) によって表される化合物である。

【0038】

本発明のペイント組成物中で有用なフルオロケミカル添加剤は、典型的には、純粋な形で粘性液またはガラス状固体である。それらは、極性合成樹脂組成物に可溶性であり、フルオロケミカル添加剤の全質量を基準にして約5~約30質量% (好ましくは約10~約25質量%) の炭素に結合された弗素を有する。

10

【0039】

本発明のラテックスペイント組成物は、フルオロケミカル添加剤少なくとも約0.05質量%/体積 (好ましくは約0.1質量%/体積) を含む。フルオロケミカル添加剤の量は、一般に約3質量%/体積 (好ましくは約0.3質量%/体積まで) までの範囲である。より多くのフルオロケミカル添加剤 (約10質量%/体積に至るまで) を用いることが可能であるが、高濃度の使用は、典型的には、ある点で法外に高いコストになる。

【0040】

他の原料

20

ラテックスペイント膜は、結合用ポリマーを凝集させて、ペイント被着室温で結合用マトリックスを形成させ、硬い不粘着性膜を形成させることにより形成される。凝集溶媒は、膜形成温度を下げることにより膜形成用結合剤の凝集を助ける。本発明のラテックスペイントは、好ましくは凝集溶媒を含有する。適する凝集溶媒の代表的な例には、2-フェノキシエタノール、ジエチレングリコールブチルエーテル、ジブチルフタレート、ジエチレングリコール、2,2,4-トリメチル-1,1,3-ペンタジオールモノイソブチレートおよびそれらの組み合わせが挙げられる。好ましくは、凝集溶媒は、ジエチレングリコールブチルエーテル (ブチルカルビトール) (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)) から入手できる) または2,2,4-トリメチル-1,1,3-ペンタジオールモノイソブチレート (テネシー州キングスポートのイーストマン・ケミカル (Eastman Chemical Co. (Kingsport, TN)) から「テキサノール (Texanol)」(商標) として入手できる) あるいはそれらの組み合わせである。

30

【0041】

凝集溶媒は、好ましくは、ラテックスペイントリットル当たり約12~60グラムの間 (好ましくは約40グラム)、またはペイント中のポリマー固形物の質量を基準にして約20~30質量%で用いられる。

【0042】

ペイントは、光沢または艶の所望の度合を有するように製造することが可能である。ペイント光沢は、ASTM試験法D523「鏡面光沢に関する標準試験法 (Standard Method for Specular Gloss)」を用いて定義される。この試験法による光沢評点は、研磨ガラス標準からの反射率に対する試験片からの反射率 (垂直から測定して20度、60度または85度の角度で) を比較することにより得られる。20度における光沢の読みは光沢の「深さ」を表現し、典型的には光沢ペイントまたは半光沢ペイントを表現するためだけに用いられる。60度における光沢の読みは、完全に艶無しのペイントを除き殆どのペイントを表現するために用いられる。85度における光沢の読みは、艶無しペイント、艶消しペイントおよび汚染ペイントの「光輝」を表現する。

40

【0043】

典型的には、ペイントは光沢値によって分類される。例えば、マスター・ペイント・イ

50

ンスティチュート (Master Paint Institute) (MPI) は次の通りペイントを分類している。

【0044】

【表1】

ペイントの種類	20度光沢	60度光沢	85度光沢
光沢	20-90	70-85+	—
半光沢	5-45	35-75	—
汚染	—	20-35	最小35
艶消し	—	10-25	10-35
艶無し/無光沢	—	0-10	最大35

10

【0045】

本発明のラテックスペイントは、好ましくは約20以下の85度光沢を有し、従って、典型的には、艶消しペイントまたは艶無しペイントと考えられる。

【0046】

より艶の無いペイントは種々のアプローチを用いて製造することが可能である。一つのアプローチは、顔料体積濃度（すなわち、ペイント中のすべての顔料対全不揮発分の体積比）(PVC)を臨界顔料体積濃度(CPVC)より上に上げることである。CPVCにおいて、ペイントの多くの物理的特性および光学的特性は急激に変化し、ペイントは、半光沢ペイントから艶無しペイントに変わる。典型的には、高PVC艶無しペイントは、より低いPVCの艶無しペイントより耐久性を示さないけれども、それ以外は同じである。これらの艶無しペイントが顔料単位当たり利用できる結合剤がより少ないからである。

20

【0047】

あるいは、艶無しペイントは、艶消し剤（すなわち、ペイント膜の光沢を低下させる材料）を添加することにより製造することが可能である。艶消し剤は、表面に微小粗さを導入し、よって光を拡散方式で反射させ、それは見掛け光沢を低下させる。この後者のアプローチは、一般に、より良好なペイント膜を作る。

30

【0048】

従って、本発明の艶無しペイントは、少なくとも20%且つCPVC未満のPVCを有するが、好ましくは艶消し剤を含有する。PVCは、好ましくは約54%未満、より好ましくは約52%未満である。適する艶消し剤には、例えば、「ノバサイト(Novacite)」（商標）シリカ（アリゾナ州ホットスプリングズナショナルパークのマルバーン・ミネラルズ(Malvern Minerals(Hot Springs National Park, AR))から入手できる）などの種々のタイプのシリカが挙げられる。

【0049】

本発明のペイントは、例えば、可塑剤、消泡剤、顔料増量剤、pH調節剤、色味剤および殺虫剤などの、ペイント中で用いられる従来の材料を更に含んでもよい。こうした典型的な原料は、例えば、マルテンス(C.R. Martens)編「ペイント、ワニスおよびラッカーの技術(TECHNOLOGY OF PAINTS, VARNISHES AND LACQUERS)」, クレイガー・パブリッシング(Kreiger Publishing Co.), p. 515 (1974)に記載されている。

40

【0050】

ペイントは、被覆面積を増加させ、コストを下げ、耐久性を達成し、外観を変え、レオロジーを制御するとともに他の望ましい特性に影響を及ぼすために「機能性増量剤」と合わせて一般に配合される。機能性増量剤の例には、例えば、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、クレー、石膏、シリカおよびタルクが挙げられる。

50

## 【0051】

内部艶無しペイントのための最も一般的な機能性増量剤はクレーである。クレーは、内部艶無しペイントを望ましくさせる多くの特性を有する。例えば、安価な焼成クレーは低剪断粘度を制御する際に有用であり、「ドライハイド」に寄与する大きな内部表面積を有する。しかし、この表面積は汚染を閉じ込めるためにも利用できる。

## 【0052】

汚染を吸収する傾向のゆえに、例えば典型的には全増量剤顔料の約半分より少ないようなレオロジー制御のために必要とされる少量のみで焼成クレーを本発明のペイント中で用いるか、あるいは全く用いないことが好ましい。本発明のペイント中で用いるために好ましい増量剤は炭酸カルシウムである。例えば、「オパシマイト (Opacimite)」（商標）（アラバマ州シラコーガのECCインターナショナル (ECC International (Sylacauga, AL)) から入手できる）、「スーパーマイト (Supermite)」（商標）（ジョージア州ローズウェルのイメリス (Imerys (Roswell, GA)) から入手できる）、または約1.0～1.2マイクロメートルの粒度を有する他のものなどの超微粉碎炭酸カルシウムは最も好ましい。超微細炭酸カルシウムは、隠蔽のために二酸化チタンの間隔を最適に取るのを助ける（例えば、ハゲンソン (K. A. Haagensohn) 著「内部ラテックス艶無しペイントの隠蔽特性に及ぼす増量剤粒度の効果 (The effect of extender particle size on the hiding properties of an interior latex flat paint)」, American Paint & Coatings Journal, 1988年4月4日, pp. 89～94) を参照すること）。

10

20

## 【0053】

ペイント組成物の調製

本発明のラテックスペイントは従来技術を用いて調製することが可能である。例えば、ペイント原料の一部は、一般に、高剪断下で合わせてブレンドして、ペイント配合者によって「グラインド」と一般に呼ばれる混合物を形成する。この混合物の粘性度は、泥の粘性度と同等であり、それは、高剪断攪拌で原料を効果的に分散させるために望ましい。グラインドの調製中、高剪断エネルギーを用いて凝集顔料粒子を解きほぐす。

## 【0054】

グラインド中に含まれない原料は「レットダウン」と一般に呼ばれる。レットダウンは、通常グラインドより遙かに粘性でなく、グラインドを希釈して粘性度が適切な最終ペイントを得るために通常用いられる。グラインドとレットダウンの最終混合は、典型的には低剪断混合で行われる。

30

## 【0055】

殆どのポリマーラテックスは剪断安定性ではなく、従って、グラインドの成分として用いられない。グラインドへの剪断不安定性ラテックスの導入は、ラテックスの凝集の原因となり、膜形成能力が全くないかまたは殆どない塊状ペイントを生じさせる。従って、ペイントは一般に、レットダウンにラテックスポリマーを添加することにより調製される。

## 【0056】

しかし、本発明の好ましいペイントは、一般に剪断安定性であるラテックスポリマーを含有する。従って、本発明のラテックスペイントは、グラインドにラテックスポリマーの一部または全部を導入することにより調製することが可能である。好ましくは、ラテックスポリマーの少なくとも一部はグラインドに入れる。

40

## 【0057】

耐汚染性および耐汚水性を付与する方法

上述したフルオロケミカルアクリルポリマー添加剤は、少なくとも20%且つ臨界顔料体積濃度未満の顔料体積濃度を有するとともに、(a) スチレン、メチルスチレン、ビニルまたはそれらの組み合わせから誘導された単位および1種以上のアクリレート、メタクリレート、アクリロニトリルまたはそれらの組み合わせから誘導された単位を含むインタ

50

ーポリマー化単位を有するポリマー、(b)隠蔽顔料および(c)非セルロース系増粘剤を含むラテックスペイント組成物に改善された耐汚染性および耐汚水性を付与するために用いることが可能である。好ましくは、ポリマーのインターポリマー化単位は、スチレン、メチルスチレンまたはそれらの組み合わせから誘導された単位少なくとも10モル%および1種以上のアクリレート、メタクリレート、アクリロニトリルまたはそれらの組み合わせから誘導された単位少なくとも10モル%を含む。耐汚染性および耐汚水性が改善されたラテックスペイント塗料は、こうしたラテックスペイント組成物を提供し、フルオロケミカルアクリルポリマー添加剤少なくとも0.05質量%/体積を添加し、得られた組成物を基材表面に被着させ、弗素濃縮表面を有する被膜が基材表面上に形成されるように、前記得られた組成物を放置して乾燥させることにより得ることが可能である。

10

【0058】

フルオロケミカル添加剤は、ラテックスペイント組成物の配合中、または配合後(例えば、グラインド中またはレットダウン中、あるいはすべての他の原料をブレンドした後)のどの時点でもラテックスペイント組成物に添加することが可能である。好ましくは、フルオロケミカル添加剤はレットダウン中に添加される。

【0059】

得られたラテックスペイント組成物は、例えば、壁および天井などの建物表面、家具および箱などの物品、あるいは通常塗装される他のあらゆる表面などの種々の基材表面に被着させることが可能である。

【0060】

20

得られた組成物は、得られた乾燥被膜が弗素濃縮表面を有するように組成物が乾燥するにつれてフルオロケミカル添加剤が被膜の表面に移行することを可能にする方式で乾燥させるのがよい。好ましくは、組成物は放置して、典型的な室温(約10(50°F)~約40(100°F))および湿度(約20%~約90%の相対湿度)下で基材表面上で乾燥させる。

【実施例】

【0061】

本発明を以下の例証的实施例によって更に説明する。以下の実施例は限定されることを意図していない。

【0062】

30

【表 2】

用語表

記述物質	説明、構造および／または式	入手可能性／調製
AA	アクリル酸	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))
Acrysol	ACRYSOL™ RM-825; 増粘剤	ペンシルバニア州フィラデルフィアのローム・アンド・ハース (Rohm & Haas Co. (Philadelphia, PA))
AMPS	2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸 $H_2C=CHC(O)NHC(CH_3)_2CH_2SO_3H$	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))
Attagel	ATTAGEL™ 40; 活性化アタパルジャイト	ニュージャージー州イセリンのエンゲルハルド (Engelhard (Iselin, NJ))
Butyl Carbitol	ジエチレングリコールブチルエーテル	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))
Colortrend	Raw Umber 888-2009; 水とプレミックスされたもの (1:10)	ペンシルバニア州フィラデルフィアのデグッサ (Degussa (Philadelphia, PA))
CW750A	$CH_3O(CH_2CH_2O)_{17}C(O)CH=CH_2$	米国特許第3,728,151号 (シャーマン (Sherman)) ら、実施例17)
DMAEMA	ジメチルアミノエチルメタクリレート	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))
Drew	DREWPLUS™ L- 475	オハイオ州ダブリンのアシュランドスペシャルティ・ケミカル (Ashland Specialty Chemical Co (Dublin, OH))
Joncryl	JONCRYL™ 537	ウィスコンシン州スターテバントのジョンソン・ポリマー (Johnson Polymer, Inc. (Sturtevant, WI))
Kaolin	KAOPATE™ クレー	ジョージア州サンダーズビルのシーレ・カオリン (Thiele Kaolin Co. (Sandersville, GA))
MeFBSEA	$C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$	以下の調製1参照
MeFBSEMA	$C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$	以下の調製2参照
Novacite	NOVACITE™ 1250; シリカ	アリゾナ州ホットスプリングズナショナルパークのマルバーン・ミネラルズ (Malvern Minerals (Hot Springs National Park, AR))
Nuosept	NUOSEPT™ 95; 殺虫剤	ペンシルバニア州フィラデルフィアのデグッサ (Degussa (Philadelphia, PA))
Pluronic	PLURONIC™ アクリレート $HO(CH_2CH_2O)_{11}[CH(CH_3)CH_2O]_{21}(CH_2CH_2O)_{11}C(O)CH=CH_2$	米国特許第3,787,351号 (オルソン (Olson))、実施例1)
プロピレングリコール	$CH_3CHOHCH_2OH$	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))
ステアリルメタクリレート	$C_{18}H_{37}OC(O)C(CH_3)=CH_2$	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))
Supermite	SUPERMITE™ : $CaCO_3$	ジョージア州ローズウェルのイメリス (Imerys (Roswell, GA))
Texanol	TEXANOL™ エステルアルコール	テネシー州キングスポートのイーストマン・ケミカル (Eastman Chemical Co. (Kingsport, TN))
Ti-Pure	TI-PURE™ 二酸化チタン; R900	デラウェア州ウィルミントンのデュポン (DuPont (Wilmington, DE))
Zonyl	ZONYL™ 8867-L; フルオロケミカルウレタン	デラウェア州ウィルミントンのデュポン (DuPont (Wilmington, DE))

10

20

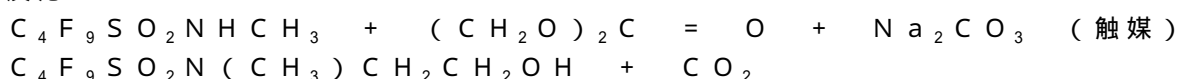
30

40

## 【0063】

調製1: MeFBSEAの合成

エチレンカーボネートによるMeFBSEAのエトキシ化反応



50

## 投入材料

A . 1 0 0 g の M e F B S A (  $C_4F_9SO_2NHCH_3$ 、MW = 313、0.32 モル )

B . 2 . 8 g の  $Na_2CO_3$  ( 0.026 モル )

D 1 . 5 0 でオープン内で溶融させた 8 g のエチレンカーボネート ( MW = 88 ) ( 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 ) ) から入手できる )

D 2 . 8 g のエチレンカーボネート

D 3 . 8 g のエチレンカーボネート

D 4 . 1 0 g のエチレンカーボネート ( 全重量 = 34 g、0.38 モル )

E . 3 0 0 m l の水

F . 3 0 0 m l の水

G . 3 0 0 m l の 3 重量 % 硫酸

H . 3 0 0 m l の水

I . 3 0 0 m l の水

J . 3 0 0 m l の水

## 手順

1 . オーバーヘッドスターラー、温度計、添加漏斗およびリフックスコンデンサ付きの 1 リットル三口フラスコに投入材料 A、B および C を入れた。

2 . バッチを 60 ( 140 ° F ) に加熱し、その時点で、バッチは溶融され、攪拌を開始した。設定点を 120 ( 248 ° F ) に上げた。

3 . バッチが 120 に達した時、投入材料 D 1 をオープンから取り出し、添加漏斗に移した。その後、投入材料 D 1 を 10 分にわたりゆっくり添加した。ガスの発生 ( 二酸化炭素 ) が観察された。ガス発生が減少したことが認められるまで 30 分が経過した。

4 . その後、投入材料 D 2 を添加漏斗に移し、5 分にわたり添加した。25 分後、ガス発生が遅くなり、投入材料 D 3 を 5 分にわたり添加した。30 分後、投入材料 D 4 をオープンから取り出し、添加漏斗に添加し、5 分にわたりバッチに添加した。

5 . 設定点を 110 ( 230 ° F ) に下げ、放置して一晩攪拌した。

6 . 朝、バッチを 90 ( 194 ° F ) に冷却し、バッチをサンプリングした。ガスクロマトグラフ ( GC ) 分析によると、材料が所望の製品 96.1 % であり、アミドを含んでいないことが示された。投入材料 E を添加した。バッチを 30 分にわたり攪拌し、放置して相分離させ、上の水相を真空でデカント除去した。運転を 63 ( 145 ° F ) で投入材料 F について繰り返した。

7 . 水で洗浄後、バッチを投入材料 G と合わせて 63 ( 145 ° F ) で 30 分にわたり攪拌し、その後、相分離させ、真空でデカントした。水層の pH を試験し、2 未満であることが判明した。

8 . 酸洗浄後、バッチを 63 ( 145 ° F ) で水投入材料 H、I および J で逐次洗浄した。

9 . バッチが溶融され、フラスコからボトルに注ぎ出し、放置して固化させた。得られた固形物の上の少量の水を注ぎ出し、ジャー内の残りの固形物材料は 124 g の重量であることが判明した。

10 . 固形物材料を溶融させ 500 m l 二口フラスコに入れた。融点は 57 ( 135 ° F ) であることが判明した。

11 . 得られた液体材料 ( 113 g ) を 667 ~ 933 Pa ( 5 ~ 7 トル Hg ) で蒸留した。104 g ( 未蒸留材料の 92 % ) が 130 ~ 137 ( 266 ~ 279 ° F ) のヘッド温度および 136 ~ 152 ( 277 ~ 306 ° F ) のポット温度で蒸留された。170 ( 338 ° F ) にポット温度を更に上げて、更なる材料が蒸留されないという結果であった。

## 【 0064 】

M e F B S E A ( N - メチル - パーフルオロブタンスルホニルエチルアクリレート ) の調製

10

20

30

40

50

## 反応



## 投入材料

A. 112 g の MeFBSE アルコール ( $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、0.313 モル)

B. 0.07 g のフェノチアジン (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))) から入手できる)

C. 0.11 g のメトキシヒドロキノン (MEHQ) (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))) から入手できる)

D. 100 g のヘプタン

E. 27.5 g のアクリル酸 (0.38 モル)

F. 1 g の無水トリフリック酸 (トリフルオロメタンスルホン) 酸 (ミネソタ州メープルウッドのスリーエム (3M (Maplewood, MN))) から入手できる)

G. 300 g の水

H. 300 g の水

【0065】

## 手順

1. デカンターアセンブリ、オーバーヘッドスターラーおよび温度計が装着された三口フラスコに正の窒素圧力下で投入材料 A、B、C、D、E および F を添加した。

2. フラスコを 60 ° に加温し、攪拌を始めた。初期に 96 であり、反応の終わりまでに 102 に上がった還流状態でバッチを攪拌した。デカンター内に集められるべき理論水は 6.3 ml であった。還流から 15 分後、2 ml が集まった。1 時間 15 分後、還流温度は 99 であり、5 ml が集まった。5 時間 15 分後、還流温度は 102 であり、5.4 ml が集まった。サンプルをバッチから抜き取り、GC 分析によると、未反応アルコールは示されなかった。92.6 % の所望製品および恐らくアクリル酸とのミカエル付加体である 7.4 % の高沸点物が示された。

3. 103 でヘプタンがデカンター内に集まらなくなるまで、バッチをデカンターに大気圧でストリッピングした。

4. バッチを 64 に冷却し、真空をゆっくり引いた。5 トルで液体が蒸留除去されるのが観察されなくなるまで、より多くのヘプタンをストリッピング除去した。

5. 真空を除き、投入材料 G を添加した。バッチを 64 で 15 分にわたり攪拌し、放置して相分離させ、上層を真空除去した。

6. この操作を投入材料 H で繰り返し、その後、バッチを放置して室温に冷却し、その時点で、製品は固体であった。残りの水を注ぎ出し、製品材料を容器からジャーに溶解させた。製品の重量は 125 g (理論 129 g) であった。GC 分析によると、材料が 92.64 % の所望アクリレートおよび 7.36 % のアクリル酸ミカエル付加体であることが示された。

【0066】

## 調製 2 : MeFBSEMA の合成

アクリル酸の代わりにメタクリル酸を用いることを除き、上の調製 1 に記載されたように MeFBSEMA を調製することが可能である。

【0067】

FC-1 : MeFBSEMA (30 %) / CW750A (65 %) / AMPS (5 %) の調製

MeFBSEMA (30 質量 %) と CW750A (65 質量 %) および AMPS モノマーのランダムアクリルコポリマーを調製した。以下の投入材料を窒素の正圧力下で 500 ml フラスコに添加した。

10

20

30

40

50

## 投入材料

15 g の Me F B S E A

32.5 g の C W 7 5 0 A

2.5 g の A M P S

2.5 g の 2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル ( 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 ( S i g m a - A l d r i c h ( M i l w a u k e e , W I ) ) から「バゾ ( V A Z O ) 」 ( 商標 ) として入手できる )

2.0 g の 3 - メルカプト - 1, 2 - プロパンジオール ( 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 ( S i g m a - A l d r i c h ( M i l w a u k e e , W I ) ) から入手できる )

117 g の N - ( メチル ) ピロリドン ( 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 ( S i g m a - A l d r i c h ( M i l w a u k e e , W I ) ) から入手できる )

2.8 g の N - メチルジエタノールアミン ( 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 ( S i g m a - A l d r i c h ( M i l w a u k e e , W I ) ) から入手できる )

## 【 0 0 6 8 】

バッチを5時間にわたり79 に加熱した。固形物含有率は、少量の蒸発によって得られたポリマー溶液の27.1質量%であることが判明した。N, N - ジメチルアセトアミド ( 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 ( S i g m a - A l d r i c h ( M i l w a u k e e , W I ) ) から入手できる ) 中の内部標準としてN, N - ジエチル - m - トルアミド ( 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 ( S i g m a - A l d r i c h ( M i l w a u k e e , W I ) ) から入手できる ) を用い、Me F B S E A および内部標準で校正曲線を得ている水素炎イオン化GCを用いて残留モノマーに関するポリマー溶液の分析を行った。重量%残留Me F B S E A は0.0201%であることが判明した。

## 【 0 0 6 9 】

F C - 2 : Me F B S E A ( 38% ) / プルロニック ( P l u r o n i c ) アクリレート ( 62% ) の調製

M E F B S E A ( 38質量% ) とプルロニック ( P l u r o n i c ) アクリレート ( 62質量% ) のランダムアクリルコポリマー界面活性剤を調製した。

## 投入材料

570 g の Me - F B S E A

トルエン中の1431 g のプルロニック ( P l u r o n i c ) アクリレート

685 g のトルエン

73 g の 3 - メルカプト - 1, 2 - プロパンジオール

29 g の N - ( メチル ) ピロリドン

73 g の 50% t - ブチルパーオクトエート ( ペンシルバニア州フィラデルフィアのアトフィナ・ケミカルズ ( A t o f i n a C h e m i c a l s , I n c . ( P h i l a d e l p h i a , P A ) ) から「ルペロックス ( L u p e r o x ) 」 ( 商標 ) 26M50として入手できる )

## 【 0 0 7 0 】

オーバーヘッドスターラー、温度計、リフラックスコンデンサ付きで、投入のために用いられる開口を通して窒素を流す5リットルフラスコに投入材料A ~ Eを投入した。投入後、バッチを若干正の窒素圧下に保って、バッチから酸素を除去した。温度設定点を80 に上げた。投入材料Fを添加した。初期発熱のゆえに、バッチは90 に自然に熱くなった。温度制御タイマーを5時間にわたり設定し、バッチを夜間そのままにした。翌日、リフラックスコンデンサを1段蒸留装置と取り替えた。ポット温度が75 に上がるまでトルエンを10 ~ 20 mm圧力でストリップング除去した。得られた内容物を注ぎ出し、秤量した。合計で1575 g の濃黄褐色液を単離し、50 でジャーに注ぎ入れた。

## 【 0 0 7 1 】

F C - 3 : M e F B S E M A ( 5 5 % ) / C W 7 5 0 A ( 3 5 % ) / アクリル酸 ( 1 0 % ) の調製

M e F B S E M A ( 5 5 質量 % ) と C W 7 5 0 A ( 3 5 質量 % ) およびアクリル酸 ( 1 0 質量 % ) のランダムコポリマー界面活性剤を調製した。以下の投入材料を正の窒素圧力下で 1 0 0 0 m l フラスコに添加した。

投入材料

5 5 g の M e F B S E M A

3 5 g の C W 7 5 0 A

1 0 g のアクリル酸

6 g の t - ブチルパーオクトエート ( ミネラルスピリット中の 5 0 % 固形物 )

1 g の 3 - メルカプト - 1 , 2 - プロパンジオール

1 0 0 g の酢酸エチル

## 【 0 0 7 2 】

バッチを 8 時間にわたり 7 9 に加熱した。固形物含有率は、少量の蒸発によって得られたポリマー溶液の 4 8 . 1 重量 % であることが判明した。

## 【 0 0 7 3 】

F C - 4 : M e F B S E A ( 3 5 % ) / C W 7 5 0 A ( 6 1 % ) / アクリル酸 ( 2 % ) / D M A E M A ( 2 % ) の調製

M e F B S E A ( 3 5 質量 % ) と C W 7 5 0 A ( 6 1 質量 % ) 、アクリル酸 ( 2 質量 % ) および D M A E M A ( 2 質量 % ) のランダムコポリマー界面活性剤を調製した。以下の投入材料を正の窒素圧力下で 1 0 0 0 m l フラスコに添加した。

投入材料

3 5 g の M e F B S E A

6 1 g の C W 7 5 0 A

2 g のアクリル酸

2 g の D M A E M A

8 g の t - ブチルパーオクトエート ( ミネラルスピリット中の 5 0 % 固形物 )

3 g の 3 - メルカプト - 1 , 2 - プロパンジオール

1 0 0 g の酢酸エチル

## 【 0 0 7 4 】

バッチを 8 時間にわたり 7 9 に加熱した。固形物含有率は、少量の蒸発によって得られたポリマー溶液の 4 8 . 1 質量 % であることが判明した。

## 【 0 0 7 5 】

F C - 5 : M e F B S E M A ( 3 5 % ) / C W 7 5 0 A ( 6 3 % ) / A A ( 2 % ) の調製

M e F B S E M A ( 3 5 質量 % ) と C W 7 5 0 A ( 6 3 質量 % ) およびアクリル酸 ( 2 質量 % ) のランダムコポリマー界面活性剤を調製した。以下の投入材料を正の窒素圧力下で 1 0 0 0 m l フラスコに添加した。

投入材料

3 5 g の M e F B S E M A

6 3 g の C W 7 5 0 A

2 g のアクリル酸

6 g の t - ブチルパーオクトエート ( ミネラルスピリット中の 5 0 % 固形物 )

1 g の 3 - メルカプト - 1 , 2 - プロパンジオール

1 0 0 g の酢酸エチル

## 【 0 0 7 6 】

バッチを 8 時間にわたり 7 9 に加熱した。固形物含有率は、少量の蒸発によって得られたポリマー溶液の 4 8 . 1 質量 % であることが判明した。

## 【 0 0 7 7 】

F C - 6 : 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> の調製

10

20

30

40

50

FC - 6 を国際公開第 01 / 30873 号パンフレットの実施例 1 に記載されたように調製した。

【0078】

FC - 7 : MeFBSEA (55%) / プルロニック (Pluronic) アクリレート (45%) の調製

MeFBSEA / プルロニック (Pluronic) アクリレートの質量比を 55 / 45 に調節したことを除き、FC - 2 の調製のために上で記載された手順を用いて FC - 7 を調製した。

【0079】

FC - 8 : Bu - FOSEA (30%) / プルロニック (Pluronic) アクリレート (70%) の調製

FC - 8 を米国特許第 3,787,351 号明細書 (オルソン (Olson)) の実施例 1 に記載されたように調製した。

【0080】

FC - 9 :  $C_8F_{17}SO_2N(Et)(CH_2CH_2O)_{13}H$  の調製

FC - 9 を米国特許第 2,915,554 号明細書 (アルブレヒト (Ahlbrecht)) の実施例 2 (ここで、 $n = 13$ ) に記載されたように調製した。

【0081】

FC - 10 : MeFBSEMA (55%) / ステアリルメタクリレート (33%) / AA (14%) の調製

MeFBSEMA (53 質量%) とステアリルメタクリレート (33 質量%) およびアクリル酸 (14 質量%) のランダムコポリマー界面活性剤を調製した。以下の投入材料を正の窒素圧力下で 1000 ml フラスコに添加した。

53 g の MeFBSEMA

33 g のステアリルメタクリレート

14 g のアクリル酸

6 g の t - ブチルパーオクトエート (ミネラルスピリット中の 50% 固形物)

3 g のメルカプトプロパンジオール

100 g の酢酸エチル

【0082】

バッチを 6 時間にわたり 79 °C に加熱した。固形物含有率は、少量の蒸発によって得られたポリマー溶液の 46.7 質量%であることが判明した。

【0083】

FC - 11 : MeFBSEA (38%) / プルロニック (Pluronic) アクリレート (60%) / AA (2%) の調製

MeFBSEA / プルロニック (Pluronic) アクリレートの質量比を 38 / 60 に調節し、2% の AA を添加したことを除き、FC - 2 の調製のために上で記載された手順を用いて FC - 11 を調製した。

【0084】

FC - 12 : MeFBSEA (30%) / ステアリルメタクリレート (30%) / CW750A (30%) / AMPS (10%) の調製

MeFBSEA / CW750A の質量比を 30 / 30 に調節し、ステアリルメタクリレート / AMPS を 30 / 10 の質量比で添加したことを除き、FC - 1 の調製のために上で記載された手順を用いて FC - 12 を調製した。

【0085】

FC - 13 : MeFBSEMA (30%) / CW750A (70%) の調製

MeFBSEMA / CW750A の質量比を 30 / 70 に調節し、AA を添加しなかったことを除き、FC - 5 の調製のために上で記載された手順を用いて FC - 13 を調製した。

【0086】

10

20

30

40

50

FC - 14 : MeFBSEA ( 40% ) / CW750A ( 51% ) / AMPS ( 5% ) / DMAEMA ( 4% ) の調製

MeFBSEA / CW750A / AMPS の質量比を 40 / 51 / 5 に調節し、DMAEMA を 4% で添加したことを除き、FC - 1 の調製のために上で記載された手順を用いて FC - 14 を調製した。

【 0087 】

FC - 15 : MeFBSEA ( 50% ) / CW750A ( 50% ) の調製

MeFBSEA を MeFBSEMA の代わりに用い、AA を添加せず、MeFBSEA 対 CW750A の質量比が 50 / 50 であったことを除き、FC - 3 の調製のために上で記載された手順を用いて FC - 15 を調製した。

10

【 0088 】

ラテックスペイント組成物の調製

実施例 1 ~ 16

1 L のジャケット付きステンレススチールビーカーにグラインド、すなわち、ジョンクリル ( Joncryl ) ( 161.60 g )、プロピレングリコール ( 31.45 g )、ドリュウ ( Drew ) ( 2.55 g )、Ti - ピュア ( Pure ) ( 170.00 g )、スーパーマイト ( Supermite ) ( 134.51 g )、ノバサイト ( Novacite ) ( 75.23 g ) およびアタゲル ( Attagel ) ( 8.50 g ) を投入した。その後、冷却水を入れ、32 mm 「カウレス ( Cowles ) 」インペラが装着された高剪断「カウレス ( Cowles ) 」ミキサーを用いて、得られた混合物を高速 ( 11,000 rpm ) で約 30 分にわたり分散させた。その後、200 rpm で運転する低剪断マリニンペラーミキサーを高剪断「カウレス ( Cowles ) 」ミキサーに代えて用い、レットダウン、すなわち、ジョンクリル ( Joncryl ) ( 136.00 g )、脱イオン水 ( DI ) 水 ( 223.4 g )、ドリュウ ( Drew ) ( 0.85 g )、アクリゾル ( Acrysol ) ( 15.30 g )、テキサノール ( Texanol ) ( 18.21 g )、ブチルカルビトール ( 9.37 g )、フルオロケミカル添加剤 ( テキサノール ( Texanol ) 中の 8.35 g のプレミックス 10% 活性種質量 / 質量 )、カラートレンド ( Colortrend ) ( 4.65 g ) およびノウセプト ( Nousept ) ( 1.28 g ) を添加することにより、混合物の粘度を下げた。

20

【 0089 】

比較例 C 1 ~ C 5

表 1 および表 2 は、比較例 C 1 ~ C 5 のためのグラインドおよびレットダウンの組成を記載している。比較例 C 1 ~ C 5 を上の実施例 1 ~ 16 に関するペイント組成物の調製のために用いられた一般手順に従い調製したが、材料の適切な量は表 1 および 2 に挙げた通りである。

30

【 0090 】

【表 3】

表 1

比較例 C 1 ~ C 5 のグラインド原料 (グラム)

実施例	Joncryl	D I 水	プロピレンジリコール	Drew	Ti-Pure	Supermite	Kaolin	Novacite	Attagel
C1	161.50	---	31.45	2.55	170.00	134.51	----	75.23	8.50
C2	297.50	79.73	31.45	2.55	170.00	----	263.53	75.23	----
C3	297.50	79.73	31.45	2.55	170.00	----	263.53	75.23	----
C4	234.17	----	31.45	2.55	170.00	267.12	----	75.23	8.50
C5	268.54	----	31.45	2.55	170.00	----	143.57	75.23	----

10

【0091】

【表 4】

表 2

比較例 C 1 ~ C 5 のレットダウン原料 (グラム)

実施例	Joncryl	D I 水	Drew	Texanol	Butyl Carbitol	Color Trend	Nuosept	NH <sub>4</sub> OH	Acrysol	FC
C1	136.00	223.43	0.85	15.48	9.37	4.56	1.28	1.50	15.30	----
C2	----	98.11	0.85	2.75	9.37	4.56	1.28	1.28	8.50	FC-2 21.24
C3	----	98.11	0.85	23.99	9.37	4.56	1.28	1.28	8.50	----
C4	63.33	177.20	0.85	23.99	9.37	4.56	1.28	1.28	11.90	----
C5	28.96	223.93	0.85	23.99	9.37	4.56	1.28	1.28	10.20	----

20

30

【0092】

比較例 C 6 ~ C 11

比較例 C 6 ~ C 11 を上の実施例 1 ~ 16 に関するペイント組成物の調製のために用いられた一般手順に従い調製したが、適切なフルオロケミカル添加剤は表 3 に挙げた通りである。

【0093】

## 【表 5】

表 3  
比較例 C 6 ~ C 1 1 のフルオロケミカル添加剤

実施例	FC
C6	Zonyl
C7	FC-10
C8	FC-7
C9	FC-8
C10	FC-6
C11	FC-9

10

## 【0094】

## 被覆方法および試験

6 ミル ( 0 . 1 5 mm ) の空隙を有するハンドコータを用いて黒色スクラブ試験パネル ( 「フォーム ( Form ) 」 P 1 2 1 - 1 0 N 、 1 6 . 5 cm × 4 3 . 2 cm 、 ニュージージー州マーワのザ・レネタ ( The Leneta Co . ( Mahwah , NJ ) ) から入手できる ) 上に被覆することによりラテックスペイントサンプルを調製した。得られたラテックスペイント塗料を放置して室温および周囲湿度で 7 日にわたり空気乾燥させた。

20

## 【0095】

## 汚し / 洗浄試験方法

50 部のラノリン ( USP 無水 ) 、 50 部のワセリン、 5 部のカーボンブラック、 30 部の棒状マーガリンおよび 10 部の鉱油を 1 2 0 ° F ( 5 0 ) で約 1 5 分にわたり高剪断混合することにより「油性汚れ」を調製した。得られた油性汚れを 3 インチ ( 7 . 6 2 cm ) 塗料ローラにより被覆済み試験パネル上に被着させ、放置して 1 8 ~ 2 4 時間にわたり硬化させた。得られた汚れパネルを清浄紙タオルで激しく擦って、可能な限り多くの油性汚れを除去した。その後、パネルを「ガードナー ( Gardner ) 」スクラブ装置 ( メリーランド州ベテスダのガードナー・ラボラトリーズ ( Gardner Laboratories ( Bethesda , Maryland ) ) から入手できる ) に ( 塗装側を上 ) に取り付けた。DI 水中の 5 % 「ダウン ( DAWN ) 」 ( 商標 ) 皿洗い液 ( オハイオ州シンシナチのプロクター・アンド・ギャンブル ( Procter & Gamble ( Cincinnati , OH ) ) から入手できる ) で飽和させ、皿洗い溶液の大部分を除去するために絞られたセルローススポンジをスクラブ装置ブラシホルダーに入れた。約 2 0 0 ml の「ダウン ( DAWN ) 」 ( 商標 ) 皿洗い液 ( DI 水中 5 % ) をスクラブ試験パネルの塗装され汚された表面に被着させた。17 回の往復スクラブ後にこすりを止め、試験パネルを除去し、DI 水で洗浄し、少なくとも 1 時間にわたり空気乾燥させた。

30

40

## 【0096】

## 残留汚染測定

D 6 5 光源を有する「ミノルタ ( Minolta ) 」CR 2 0 0 クロマメータ ( 日本国大阪のミノルタ ( Minolta Corp . ( Osaka , Japan ) ) から入手できる ) を用いて残留汚染測定を行った。スクラブ試験パネルの非汚染部分 ( 以下の式で下付き文字「u」により指定されたもの ) およびスクラブ試験パネルの汚染部分 ( 以下の式で下付き文字「s」により指定されたもの ) の  $L^*$ 、 $a^*$  および  $b^*$  の測定を行った。残留汚染 E を計算するために、式

【数 1】

$$\Delta E = \sqrt{(L_u^* - L_s^*)^2 + (a_u^* - a_s^*)^2 + (b_u^* - b_s^*)^2}$$

を用いた。この E 値は、非汚染領域と汚染領域との間の  $L^*a^*b^*$  色空間の距離を表す（例えば、ハンター（Richard S. Hunter）著「外観の測定（THE MEASUREMENT OF APPEARANCE）」、ウィリー・インターサイエンス（Wiley-Interscience）、pp. 102～130（1975）を参照すること）。それは、人々によって認識される色差のための良好な測定である。E 値が小さければ小さいほど、表面は清浄である。

【0097】

静的接触角試験方法

6 ミル（0.15 mm）空隙のコーターを用いて標準レネタ（Leneta）スクラブ試験パネル上に試験しようとするペイントを被覆した。周囲条件で3日にわたり乾燥させた後、0.5 インチ（1 cm）× 2 インチ（5 cm）の細片を被覆領域から切り出した。得られた細片を角度計（ニュージャージー州マウンテンレークのラーマ・ハート（Rame-Hart Inc. (Mountain Lake, NJ)）によって製造された N R I C . A . ゴニオメーター（Goniometer）、モデル（Model）100-00-US）ビューイングステージ上に置いた。試薬グレードヘキサデカンの最小体積滴を放置して、（18 ゲージ皮下注射針が装着された 5 ml マイクロメートルシリンジから）被覆された細片上に約 1 / 4 インチ（6 mm）から落とした。角度計ビューイング光を点灯し、滴を焦点にもっていった。ビューイングステージを調節して滴の底に零度基準線を整列させた。可動プロトラクタ線が滴の接触角に重なるまで可動プロトラクタ線を回転させた。接触角を目盛から読んだ。この試験において、零度の角度は完全濡れを示し、増加する角度は、より撥油性（ヘキサデカン表面エネルギーより小さい表面エネルギー）表面を意味する。

【0098】

表 4 は、残留汚染測定試験（E）および静的接触角値（度）の結果を記載している。

【0099】

10

20

30

【表 6】

表 4

実施例	説明	$\Delta E$	静的接 触角 (度)
C1	フルオロケミカル添加剤なし	13.35*	0
C2	高PVC、クレー w/ FC-2	8.80	42
C3	60% PVC、クレー、フルオロケミカル 添加剤なし	18.93	0
C4	60% PVC, CaCO <sub>3</sub> 、フルオロケミカル 添加剤なし	18.11	0
C5	52% PVC、クレー、フルオロケミカル 添加剤なし	15.34	0
C6	Zonyl	0.58	60
C7	FC-10	9.22	27
C8	FC-7	11.92	16
C9	FC-8	11.95	65
C10	FC-6	13.58	68
C11	FC-9	15.02	
1	FC-2/FC-3 (75/25)	0.37	
2	FC-11	0.4	59
3	FC-3	0.4	
4	FC-5	0.4	
5	FC-3	0.44	56
6	FC-12	0.45	55
7	FC-4	0.54	43
8	FC-13	0.6	46
9	FC-1	0.66	57
10	FC-14	0.70	62
11	FC-15	0.89	56
12	FC-2	1.01	

\* 二試験の平均

## 【0100】

表 4 に記載された結果は、本発明のラテックスペイント（実施例 1 ~ 12）がフルオロケミカル添加剤を含まないラテックスペイントより良く機能することを示している。さらに、パーフルオロオクタンスルホネート誘導体を用いて調製されたラテックスペイント組成物（比較例 C 9 および C 11）は、本発明のパーフルオロブタンズルホネート誘導体を用いて調製されたラテックスペイント組成物（実施例 1 ~ 12）ほどには良い E 値を示さなかった。

## 【0101】

乾燥条件試験

実施例 13 ~ 15

上述したように 3 つのサンプルパネルを被覆するために、実施例 12 のために調製されたペイント組成物などの FC-2 を含むペイント組成物を用いた。実施例 15 のために被覆されたサンプルパネルを循環空気炉内で 3 日にわたり乾燥させた。実施例 16 のために

被覆されたサンプルパネルを周囲条件（約 22（72°F）および約 55%未満の湿度）下で 3 日にわたり乾燥させた。実施例 17 のために被覆されたサンプルパネルを 21（70°F）の制御された温度および 70%の相対湿度で 3 日にわたり乾燥させた。得られたサンプル上で汚し / 洗浄試験を行い、残留汚染測定を行った。得られた E 値を表 5 に記載している。

#### 【0102】

実施例 16 ~ 19

実施例 16 および 18 のための反応温度設定点を 80 の代わりに 90 に設定し、実施例 17 および 19 のための反応温度設定点を 80 の代わりに 70 に設定したことを除き、FC-2 の調製において上で記載したようにフルオロケミカル添加剤を調製した。0.3 質量% / 体積の代わりに 0.1 質量% / 体積のフルオロケミカル添加剤を添加したことを除き、実施例 12 のために調製されたペイント組成物などのペイント組成物を得られたサンプルの被覆に際して用い、記載された適切な温度修正フルオロケミカル添加剤を代わって用いた。被覆された各サンプルパネルを所定の温度および相対湿度で 3 日にわたり乾燥させた。得られたサンプル上で汚し / 洗浄試験を行い、残留汚染測定を行った。得られた E 値を表 5 に記載している。

#### 【0103】

【表 7】

表 5

実施例	温度 °C (° F)	%相対湿度	ΔE
13	52 (125)	< 10	4.29
14	約 22 (72)	< 約 55	0.50
15	21 (70)	70	0.16
16	22 (72)	55	0.59
17	22 (72)	55	0.24
18	21 (70)	70	0.29
19	21 (70)	70	0.25

#### 【0104】

表 5 に記載された結果は、非常に低い相対湿度および高い温度で乾燥させた本発明のラテックスペイント組成物（実施例 13）が、より低い温度およびより高い相対湿度で乾燥させたサンプル（実施例 14 ~ 19）より劣った清浄化性（すなわち E 値が高い）を示すことを表している。

#### 【0105】

化学分析のための電子分光分析法（ESCA）

ESCA 試験法

ESCA 測定を「サーフェス・サイエンス（Surface Science）」SX-100 計器（カリフォルニア州マウンテインビューのサーフェス・サイエンス（Surface Science (Mountain View, CA)）から以前は入手できた）上で行った。この装置は、非クロム処理 Al・x 線源を用いて光電子を励起する。放出光電子はサンプル表面に対して 35 度テークオフ角度で検出した。スペクトルを得、主ピーク面積を積分するとともに適切な感度係数を適用することにより表面組成を決定し

た。典型的な弗素検出レベルは1～2原子%である。表面下弗素濃度を決定するために、FCSクリオミクロトーム付きの「ウルトラカット(Ultra Cut)」-T(ミシガン州デクスターのマガー・サイエンティフィック(Mager Scientific(Dexter, MI))から入手できる)を用いてサンプルをスライスした。クリオミクロトームによる各カットはペイント表面の1  $\mu\text{m}$ を除去した。

【0106】

#### 実施例20

実施例12のように調製されたペイントを顕微鏡ガラススライドに被着させ、室温および周囲相対湿度で乾燥させた。カット#は、「塗装されたまま」の原表面から取られた連続1  $\mu\text{m}$ カットの数を表す。ESCA試験法を用いて、塗装されたままの原表面およびカ

10

ット9、16、20および25の弗素レベルを試験した。結果を表6に記載している。

【0107】

【表8】

表6

カット#	弗素 (原子%)
塗装されたままの原表面	18
9	検出できず
16	検出できず
20	検出できず
25	検出できず

20

【0108】

表6のデータは、フルオロケミカル添加剤の大部分が乾燥ペイント塗料の表面に移行したことを示している。

【0109】

本発明の種々の修正および変更は本発明の範囲および精神を逸脱せずに当業者に対して

30

明らかになるであろう。

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US 03/14831
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C09D125/12 C09D125/14		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 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		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 614 955 A (MINNESOTA MINING) 14 September 1994 (1994-09-14) cited in the application whole document	1-52
P,A	US 6 492 477 B1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES) 10 December 2002 (2002-12-10) whole document	1-52
<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. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  2 September 2003		Date of mailing of the international search report  09/09/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Trauner, H-G

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No.  
 PCT/US 03/14831

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0614955	A	14-09-1994	AU 666797 B2	22-02-1996
			AU 5493794 A	15-09-1994
			CA 2114706 A1	09-09-1994
			DE 69410004 D1	10-06-1998
			DE 69410004 T2	03-09-1998
			EP 0614955 A1	14-09-1994
			ZA 9400791 A	04-08-1995
<hr/>				
US 6492477	B1		NONE	
<hr/>				

## フロントページの続き

(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,HU,IE,IT,LU,MC,NL,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,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,M W,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,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 クピチェク, ブライアン エー.

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 サブ, パトリシア エム.

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 ハウザー, エドワード アール.

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 ペトリン, ジェイソン ティー.

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) 4J038 CC051 CG142 GA12 KA08 MA08 MA10