

(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2011-506240
(P2011-506240A)

(43) 公表日 平成23年3月3日(2011.3.3)

(51) Int.Cl.

C01B 33/18 (2006.01)
C01G 9/02 (2006.01)
C01G 23/047 (2006.01)

F 1

C01B 33/18
C01G 9/02
C01G 23/047

C

A

テーマコード(参考)

4 G 0 4 7
4 G 0 7 2

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2010-537095 (P2010-537095)
(86) (22) 出願日 平成20年12月5日 (2008.12.5)
(85) 翻訳文提出日 平成22年8月9日 (2010.8.9)
(86) 国際出願番号 PCT/US2008/085612
(87) 国際公開番号 WO2009/076179
(87) 国際公開日 平成21年6月18日 (2009.6.18)
(31) 優先権主張番号 61/005,667
(32) 優先日 平成19年12月5日 (2007.12.5)
(33) 優先権主張国 米国(US)
(31) 優先権主張番号 12/328,122
(32) 優先日 平成20年12月4日 (2008.12.4)
(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 390023674
イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
アンド・カンパニー
E. I. DU PONT DE NEMO
URS AND COMPANY
アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
ントン、マーケット・ストリート 100
7
(74) 代理人 100077481
弁理士 谷 義一
(74) 代理人 100088915
弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】フルオロアルキルシランでの無機粒子疎水化

(57) 【要約】

無機粒子(例えば、シリカ)表面上にフルオロシランを共有結合(すなわち、グラフト)することによる、かかる疎水化粒子の製造が教示されている。Olesらによる出願の米国特許出願公開第2006/0222815号明細書に例示されるように、疎水性ならびに疎油性を付与するために、フルオロシランでの無機粒子の疎水化が用いられている。Olesらにより用いられているフルオロシランは、4つの結合を有するケイ素原子からなり、そのうちの3つは、加水分解性基への直接結合であり、その加水分解性基は、無機粒子の表面と反応し、それによってフルオロシランが粒子に共有結合される。残りの結合は、ケイ素原子からパーフルオロアルキル基への直接結合である。それと異なり、本発明の疎水化無機粒子は、そのケイ素原子が最初に二価有機結合性基に結合し、その基が次にパーフルオロアルキル基に結合する、フルオロシランからの残基を含む。前述の二価有機結合性基の組み込みによって、得られた疎水化無機粒子の、疎水性ならびに疎油性を付与する能力が向上することが発見されている。

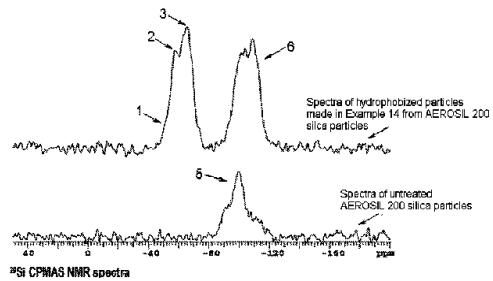
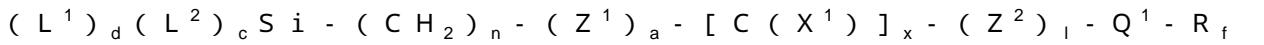


FIG. 2

【特許請求の範囲】

【請求項1】

Mの酸化物(Mは、Si、Ti、Zn、Zr、Mn、Alおよびその組み合わせから独立して選択される)を含む表面改質無機酸化物粒子であって、前記粒子のうちの少なくとも1種類が、式(1)



(式中、 L^1 は、Mに共有結合する酸素を表し； L^2 はそれぞれ独立して、H、 C_1-C_2 アルキル、およびOHからなる群から選択され；dおよびcは、d=1、c=0、d+c=3であるような整数であり；

nはそれぞれ独立して、1～12の整数であり；

a、x、およびlは、 $- (Z^1)_a - [C(X^1)]_x - (Z^2)_l -$ により表される式1の部位がさらに、以下の部位：

i) 第1部位(a=1、x=1、およびl=1)；および

ii) 第2部位(a=1、x=0、およびl=0)；

のうちの少なくとも1つを表すように選択される整数であり；

R_f は、i) パーフルオロアルキルの1つのフッ素原子が、水素によって任意選択的に置換することができ、かつ/またはii) パーフルオロアルキルが、少なくとも1つの酸素、メチレン、またはエチレンによって任意選択的に中断されていることを条件として、 C_2-C_{12} パーフルオロアルキルから選択され；Qは、少なくとも1つの二価有機基によって任意選択的に中断されている C_2-C_{12} ヒドロカルビレンからなる群から選択され；

Q^1 は、少なくとも1つの二価有機基によって任意選択的に中断されている C_2-C_{12} ヒドロカルビレンからなる群から選択され；

X^1 は、OまたはSから選択され；

前記第1部位がさらに定義され、ここで：

a) Z^1 が-NH-であり、かつ Z^2 が、-NH-、-O-、-S-、-NH-S(O)₂-、-N[C(O)H]-、-[HC(COOH)(R¹)]CH-S-、および-(R¹)CH-[HC(COOH)]-S-からなる群からであり；

b) あるいはまた、 Z^2 が-NH-であり、かつ Z^1 が、-O-、および-S-からなる群からであり；

c) R^1 はそれぞれ独立して、水素、フェニル、または-C₆H₅、好ましくはHもしくはCH₃を任意選択的に末端とする一価C₁-C₈アルキルから選択される；ように Z^1 および Z^2 が選択され；

前記第2部位がさらに定義され、ここで、

a) Z^1 は-N[-Q³-(R_f)]-であり；かつ

b) Q^1 および Q^3 は、-C(O)-O-または-O-C(O)-のうちの少なくとも1つによって中断されており、かつ任意選択的に少なくとも1つの二価有機基によってさらに中断されている C_2-C_{12} ヒドロカルビレンからなる群から独立して選択される)によって表される少なくとも1つのフルオロシラン基に共有結合した表面を有する、表面改質無機酸化物粒子。

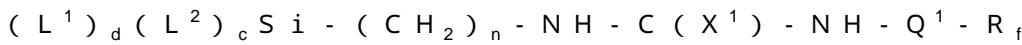
【請求項2】

式(1)によって表される前記フルオロシラン基が、式(1)において：

a=1、x=1、およびl=1であり；

Z^1 が-NH-であり、かつ Z^2 が-NH-である；

のような尿素またはチオ尿素フルオロシラン基であって、次式：



(式中、 X^1 は、尿素フルオロシラン基を形成するOであり、または X^1 は、チオ尿素フルオロシラン基を形成するSであり；

Q^1 は、-S-、-S(O)-、-S(O)₂-、および-O-C(O)-NH-からなる群から選択される少なくとも1つの二価部位によって任意選択的に中断されている C_2

10

20

30

40

50

- C_{12} ヒドロカルビレンからなる群から独立して選択される) によってさらに表される、尿素またはチオ尿素フルオロシラン基である、請求項 1 に記載の粒子。

【請求項 3】

R_f が $C_2 - C_{12}$ パーフルオロアルキルから選択され、かつ Q^1 が、- $S -$ 、- $S(O) -$ 、- $S(O)_2 -$ 、および- $O-C(O)-NH-$ からなる群から選択される少なくとも 1 つの二価部位によって中断されている $C_2 - C_{12}$ ヒドロカルビレンからなる群から独立して選択される、請求項 2 に記載の粒子。

【請求項 4】

R_f は、i) パーフルオロアルキルの 1 つのフッ素原子が、水素によって置換されており、かつ / または ii) パーフルオロアルキルが、少なくとも 1 つの酸素、メチレン、またはエチレンによって中断されていることを条件として、 $C_2 - C_{12}$ パーフルオロアルキルから選択され； Q が、少なくとも 1 つの二価有機基によって任意選択的に中断されている $C_2 - C_{12}$ ヒドロカルビレンからなる群から選択される、請求項 2 に記載の粒子。

10

【請求項 5】

式(1)によって表される前記フルオロシラン基が、式(1)において：

Z^1 が- $NH -$ であり、かつ Z^2 が- $O -$ であるか、または Z^1 が- $O -$ であり、かつ Z^2 が- $NH -$ であり； かつ

X^1 が O である；

のようなカルバメートフルオロシラン基であって、次式：

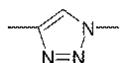
(L^1)_d (L^2)_c Si - (CH_2)_n - NH - C(O) - O - $Q^1 - R_f$ 、または

(L^1)_d (L^2)_c Si - (CH_2)_n - O - C(O) - NH - $Q^1 - R_f$

(式中、 Q^1 は、- $NH - C(O) - NH -$ 、- $NH - C(S) - NH -$ 、- $S -$ 、- $S(O) -$ 、- $S(O)_2 -$ 、- (R^1) N - S(O)₂ -)

20

【化 1】



からなる群から選択される少なくとも 1 つの二価部位によって任意選択的に中断されている $C_2 - C_{12}$ ヒドロカルビレンである)

によってさらに表されるカルバメートフルオロシラン基である、請求項 1 に記載の粒子。

30

【請求項 6】

R_f が $C_2 - C_{12}$ パーフルオロアルキルから選択され、 Q^1 が、- $S -$ 、- $S(O) -$ 、- $S(O)_2 -$ 、および- $O-C(O)-NH-$ からなる群から選択される少なくとも 1 つの二価部位によって中断されている $C_2 - C_{12}$ ヒドロカルビレンからなる群から独立して選択される、請求項 5 に記載の粒子。

40

【請求項 7】

R_f は、i) パーフルオロアルキルの 1 つのフッ素原子が、水素によって置換されており、かつ / または ii) パーフルオロアルキルが、少なくとも 1 つの酸素、メチレン、またはエチレンによって中断されていることを条件として、 $C_2 - C_{12}$ パーフルオロアルキルから選択され； Q が、少なくとも 1 つの二価有機基によって任意選択的に中断されている $C_2 - C_{12}$ ヒドロカルビレンからなる群から選択される、請求項 5 に記載の粒子。

【請求項 8】

式(1)によって表される前記フルオロシラン基が、式(1)において：

Z^1 が- $NH -$ であり、かつ Z^2 が- $S -$ であるか、または Z^1 が- $S -$ であり、かつ Z^2 が- $NH -$ であり； かつ

X^1 が O である；

のようなチオールカルバメートフルオロシラン基であって、次式：

(L^1)_d (L^2)_c Si - (CH_2)_n - NH - C(O) - S - $Q^1 - R_f$ または

(L^1)_d (L^2)_c Si - (CH_2)_n - S - C(O) - NH - $Q^1 - R_f$

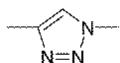
40

(式中、 Q^1 は、- $S -$ 、- $S(O) -$ 、- $S(O)_2 -$ 、- $N(R^1) - C(O) -$)

50

- C (O) - N (R¹) - 、 - (R¹) N - S (O)₂ - 、 および

【化 2】



からなる群から選択される少なくとも 1 つの二価部位によって任意選択的に中断されている C₂ - C₁₂ ヒドロカルビレンからなる群から独立して選択される)

によってさらに表されるチオールカルバメートフルオロシラン基である、請求項 1 に記載の粒子。

【請求項 9】

R_f が C₂ - C₁₂ パーフルオロアルキルから選択され、かつ Q¹ が、 - S - 、 - S (O) - 、 - S (O)₂ - 、 および - O - C (O) - NH - からなる群から選択される少なくとも 1 つの二価部位によって中断されている C₂ - C₁₂ ヒドロカルビレンからなる群から独立して選択される、請求項 8 に記載の粒子。

【請求項 10】

R_f は、 i) パーフルオロアルキルの 1 つのフッ素原子が、水素によって置換されており、かつ / または ii) パーフルオロアルキルが、少なくとも 1 つの酸素、メチレン、またはエチレンによって中断されていることを条件として、C₂ - C₁₂ パーフルオロアルキルから選択され ; Q は、少なくとも 1 つの二価有機基によって任意選択的に中断されている C₂ - C₁₂ ヒドロカルビレンからなる群から選択される、請求項 8 に記載の粒子。

【請求項 11】

式(1)において :

Z¹ が - NH - であり、かつ Z² が - NH - S (O)₂ - であり ; かつ X¹ が O である ;

ような、N - スルホン尿素フルオロシラン基であって、次式 :

(L¹)_a (L²)_b Si - (CH₂)_n - NH - C (O) - NH - S (O)₂ - Q¹ - R_f

(式中、Q¹ は、中断されていない C₂ - C₁₂ ヒドロカルビレンからなる群から独立して選択される) によってさらに表される N - スルホン尿素フルオロシラン基に共有結合した表面を有する少なくとも 1 種類の粒子をさらに含む、請求項 1 に記載の粒子。

【請求項 12】

式(1)において :

a = 1 、 x = 1 、 および l = 1 であり ;

Z¹ が - NH - であり、かつ Z² が - N [C (O) H] - である ;

ような、N - ホルミル尿素フルオロシラン基であって、次式 :

(L¹)_a (L²)_b Si - (CH₂)_n - NH - C (X¹) - N [C (O) H] - Q¹ - R_f

(式中、Q¹ は、 - S - および - NH - からなる群から選択される少なくとも 1 つの二価部位によって中断されている C₂ - C₁₂ ヒドロカルビレンからなる群から独立して選択される) によってさらに表される N - ホルミル尿素フルオロシラン基に共有結合した表面を有する少なくとも 1 種類の粒子をさらに含む、請求項 1 に記載の粒子。

【請求項 13】

式(1)において :

a = 1 、 x = 1 、 および l = 1 であり ;

Z¹ が - NH - であり、かつ Z² が - [HC (COOH) (R¹)] CH - S - または - (R¹) CH - [HC (COOH)] - S - であり ;

X¹ が O であり ; かつ Q¹ が - (CH₂)₂ - である ;

ようなチオエーテルスクシンアミド酸フルオロシラン基であって、次式 :

(L)_a Si - (CH₂)_n - NH - C (O) - [HC (COOH) (R¹)] CR¹ - (CH₂)_m - S - (CH₂)₂ - R_f 、 または

(L)_a Si - (CH₂)_n - NH - C (O) - (R¹) CH - [CR¹ (COOH)] - (CH₂)_m - S - (CH₂)₂ - R_f

10

20

30

40

50

(式中、mは1または0であり；R¹はそれぞれ独立して、メチルまたは水素、好ましくはHから選択される)によってさらに表されるチオエーテルスクシンアミド酸フルオロシラン基に共有結合した表面を有する少なくとも1種類の粒子をさらに含む、請求項1に記載の粒子。

【請求項14】

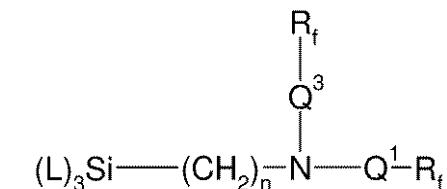
式(1)において：

a = 1、x = 0、およびl = 0であり；かつ

Z¹が-N[-Q³-(R_f)]-である；

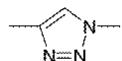
ような第3級アミンフルオロシラン基であって、次式

【化3】



(式中、Q¹およびQ³は、少なくとも1つの-C(O)-O-によって中断されており、かつ-S-、-S(O)-、-S(O)₂-、-N(R¹)-C(O)-、-C(O)-N(R¹)-、-(R¹)N-S(O)₂-、および

【化4】



からなる群から選択される少なくとも1つの二価部位によって任意選択的にさらに中断されているC₂-C₁₂ヒドロカルビレンからなる群から独立して選択される)

によってさらに表される第3級アミンフルオロシラン基に共有結合した表面を有する少なくとも1種類の粒子をさらに含む、請求項1に記載の粒子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

Olesらにより出願された米国特許出願公開第2006/0222815号明細書により例示されるように、疎水性ならびに疎油性を付与するために、フルオロシランでの無機粒子疎水化が用いられており、その特許出願では、無機粒子(例えば、シリカ)表面でのフルオロシランの共有結合(すなわち、グラフト化)による、かかる疎水化粒子の製造が教示されている。Olesらにより用いられたフルオロシランは、4つの結合を有するケイ素原子からなり、そのうちの3つは、加水分解性基への直接結合であり、その加水分解性基は、無機粒子の表面と反応し、それによってフルオロシランが粒子に共有結合される。残りの結合は、ケイ素原子からパフルオロアルキル基への直接結合である。

【背景技術】

【0002】

Olesらの利点にもかかわらず、疎水性ならびに疎油性を付与する向上した能力を有する疎水化無機粒子を発見することが望まれる。

【図面の簡単な説明】

【0003】

【図1】本発明に従って得られるシリカ粒子(AEROSIL 200)から製造された疎水化粒子の略図である。

【図2】1)本発明に従って得られるシリカ粒子(AEROSIL 200)から製造された疎水化粒子；2)未処理シリカ粒子(AEROSIL 200)；の固体²⁹Si NMR交差分極マジック角回転分析(CPMAS)によって得られたスペクトルである。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0004】

従来から知られている疎水化無機粒子は、そのケイ素原子がパーフルオロアルキル基に直接結合する、フルオロシランからの残基を含むのに対して、本発明の疎水化無機粒子は、そのケイ素原子が最初に二価有機結合性基に結合し、その基が次にパーフルオロアルキル基に結合する、フルオロシランからの残基を含む。前述の二価有機結合性基の組み込みによって、得られた疎水化無機粒子の、疎水性ならびに疎油性を付与する能力が向上することが発見されている。

【0005】

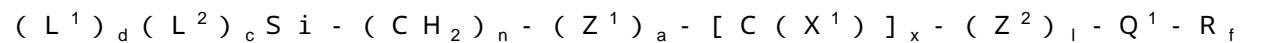
10

本発明は、その表面にフルオロシランを共有結合でグラフトし、それによって粒子に疎水性および/または疎油性を付与する方法によって製造される表面改質無機粒子（疎水化無機粒子としても知られる）に関する。本発明で使用されるフルオロシランは、パーフルオロアルキル基などのフッ素豊富な基にそのケイ素原子を結合させる、二価有機結合性基を有する。共有結合グラフトする前述の方法で有用なフルオロシランは、参照により本明細書に組み込まれる、2008年11月26日出願の米国特許出願第12/323,593号明細書に記載されている。

【0006】

20

具体的には、表面改質無機酸化物粒子は、Mの酸化物（Mは、Si、Ti、Zn、Zr、Mn、Al、およびその組み合わせからなる群から独立して選択される）を含み；前記粒子の少なくとも1種類が、式(1)：



(式中、L¹は、Mに共有結合する酸素を表し；L²はそれぞれ独立して、H、C₁-C₂アルキル、およびOHからなる群から選択され；dおよびcは、d=1、c=0、d+c=3であるような整数であり；nはそれぞれ独立して、1~12の整数であり；

a、x、およびlは、-(Z¹)_a-[C(X¹)]_x-(Z²)_l-により表される式1の部位がさらに、以下の部位：

i) 第1部位 (a=1、x=1、およびl=1)；および

ii) 第2部位 (a=1、x=0、およびl=0)；

のうちの少なくとも1つを表すように選択される整数であり；

30

R_fは、i) パーフルオロアルキルの1つのフッ素原子が、水素によって任意選択的に置換することができ、かつ/またはii) パーフルオロアルキルが、少なくとも1つの酸素、メチレン、またはエチレンによって任意選択的に中断されていることを条件として、C₂-C₁₂パーフルオロアルキルから選択され；Qは、少なくとも1つの二価有機基によって任意選択的に中断されているC₂-C₁₂ヒドロカルビレンからなる群から選択され；

Q¹は、少なくとも1つの二価有機基によって任意選択的に中断されているC₂-C₁₂ヒドロカルビレンからなる群から選択され；

X¹は、OまたはSから選択され；

第1部位がさらに定義され、ここで、Z¹およびZ²は：

40

a) Z¹が-NH-であり、かつZ²が、-NH-、-O-、-S-、-NH-S(O)₂-、-N[C(O)H]-、-[HC(COOH)(R¹)]CH-S-、および-(R¹)CH-[HC(COOH)]-S-からなる群からであり；

b) あるいはまた、Z²が-NH-であり、かつZ¹が、-O-および-S-からなる群からであり；

c) R¹はそれぞれ独立して、水素、フェニル、または-C₆H₅、好ましくはHもしくはCH₃を任意選択的に末端とする一価C₁-C₈アルキルから選択される；ように選択され；

第2部位がさらに定義され、ここで、

a) Z¹は-N[-Q³-(R_f)]-であり；

50

b) Q¹およびQ³は、 - C(O) - O - または - O - C(O) - のうちの少なくとも 1つによって中断されており、任意選択的に少なくとも 1つの二価有機基によってさらに中断されている C₂ - C₁₂ ヒドロカルビレンからなる群から独立して選択される)によって表される少なくとも 1つのフルオロシラン基に共有結合した表面を有する。

【0007】

別段の指定がない限り、本明細書で使用される、 L¹、 L²、 d、 c、 n、 Z¹、 X¹、 Z²、 Q¹、 Q³、 R¹、 および R_f の定義は、式 1 に関する上記の定義と同じである。

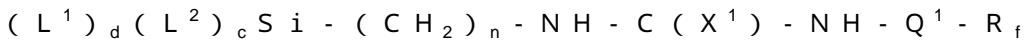
【0008】

好ましい一実施形態において、表面改質無機酸化物粒子は、式(1)において、 a = 1、 x = 1、 および l = 1 であり；

Z¹が - NH - であり、かつ Z²が - NH - である；

ような、尿素またはチオ尿素フルオロシラン基に共有結合した表面を有する少なくとも 1 種類の粒子を含み、

前記尿素またはチオ尿素フルオロシラン基は、次式：



(式中、 X¹ は、尿素フルオロシラン基を形成する O であり、または X¹ は、チオ尿素フルオロシラン基を形成する S であり；

Q¹ は、 - S - 、 - S(O) - 、 - S(O)₂ - 、 および - O - C(O) - NH - からなる群から選択される少なくとも 1 つの二価部位によって任意選択的に中断されている C₂ - C₁₂ ヒドロカルビレンからなる群から独立して選択される) によって表される。

【0009】

他の好ましい実施形態において、表面改質無機酸化物粒子は、 R_f が、 C₂ - C₁₂ パーフルオロアルキルから選択され、 Q¹ が、 - S - 、 - S(O) - 、 - S(O)₂ - 、 および - O - C(O) - NH - からなる群から選択される少なくとも 1 つの二価部位によって中断されている C₂ - C₁₂ ヒドロカルビレンからなる群から独立して選択されるような、尿素またはチオ尿素フルオロシラン基に共有結合した表面を有する少なくとも 1 種類の粒子を含む。

【0010】

他の好ましい実施形態において、表面改質無機酸化物粒子は、 i) パーフルオロアルキルの 1 つのフッ素原子が水素で置換されており、かつ / または ii) パーフルオロアルキルが、少なくとも 1 つの酸素、メチレン、またはエチレンによって中断されているという条件で、 R_f が C₂ - C₁₂ パーフルオロアルキルから選択され； Q が、少なくとも 1 つの二価有機基によって任意選択的に中断されている C₂ - C₁₂ ヒドロカルビレンからなる群から選択されるような、尿素またはチオ尿素フルオロシラン基に共有結合した表面を有する少なくとも 1 種類の粒子を含む。

【0011】

他の好ましい実施形態において、表面改質無機酸化物粒子は、式(1)において：

Z¹ が - NH - であり、かつ Z² が - O - であるか、または Z¹ が - O - であり、かつ Z² が - NH - であり；かつ

X¹ が O である；

ような、カルバメートフルオロシランに共有結合した表面を有する少なくとも 1 種類の粒子を含み、

前記粒子は、次式：



(式中、 Q¹ は、 - NH - C(O) - NH - 、 - NH - C(S) - NH - 、 - S - 、 -

S(O) - 、 - S(O)₂ - 、 - (R¹) N - S(O)₂ - 、

【0012】

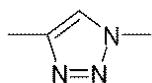
10

20

30

40

【化1】



からなる群から選択される少なくとも1つの二価部位によって中断されているC₂-C₁₂ヒドロカルビレンである)

によって表される、イソシアネートから誘導されたカルバメートフルオロシラン基に共有結合した表面を有する。

【0013】

他の好ましい実施形態において、表面改質無機酸化物粒子は、R_fが、C₂-C₁₂パーフルオロアルキルから選択され、Q¹が、-S-、-S(O)-、-S(O)₂-、および-O-C(O)-NH-からなる群から選択される少なくとも1つの二価部位によって中断されているC₂-C₁₂ヒドロカルビレンからなる群から独立して選択されるような、カルバメートフルオロシラン基に共有結合した表面を有する少なくとも1種類の粒子を含む。

【0014】

他の好ましい実施形態において、表面改質無機酸化物粒子は、i) パーフルオロアルキルの1つのフッ素原子が水素で置換されており、かつ/またはii) パーフルオロアルキルが、少なくとも1つの酸素、メチレン、またはエチレンによって中断されているという条件で、R_fがC₂-C₁₂パーフルオロアルキルから選択され；Qが、少なくとも1つの二価有機基によって任意選択的に中断されているC₂-C₁₂ヒドロカルビレンからなる群から選択されるような、カルバメートフルオロシラン基に共有結合した表面を有する少なくとも1種類の粒子を含む。

【0015】

他の好ましい実施形態において、表面改質無機酸化物粒子は、式(1)において：
Z¹が-NH-であり、かつZ²が-S-であるか、またはZ¹が-S-であり、かつZ²が-NH-であり；かつ

X¹がOである；

のような、チオールカルバメートフルオロシラン基に共有結合した表面を有する少なくとも1種類の粒子を含み、

前記チオールカルバメートフルオロシラン基は、次式；

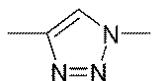
(L¹)_d(L²)_cS i-(CH₂)_n-NH-C(O)-S-Q¹-R_fまたは

(L¹)_d(L²)_cS i-(CH₂)_n-S-C(O)-NH-Q¹-R_f

(式中、Q¹は、-S-、-S(O)-、-S(O)₂-、-N(R¹)-C(O)-、-C(O)-N(R¹)-、-(R¹)N-S(O)₂-、および

【0016】

【化2】



からなる群から選択される少なくとも1つの二価部位によって任意選択的に中断されているC₂-C₁₂ヒドロカルビレンからなる群から独立して選択される)によって表される。

【0017】

他の好ましい実施形態において、表面改質無機酸化物粒子は、R_fが、C₂-C₁₂パーフルオロアルキルから選択され、Q¹が、-S-、-S(O)-、-S(O)₂-、および-O-C(O)-NH-からなる群から選択される少なくとも1つの二価部位によって中断されているC₂-C₁₂ヒドロカルビレンからなる群から独立して選択されるような、チオールカルバメートフルオロシラン基に共有結合した表面を有する少なくとも1種類の粒子を含む。

10

20

30

40

50

【0018】

他の好ましい実施形態において、表面改質無機酸化物粒子は、i) パーフルオロアルキルの1つのフッ素原子が水素で置換されており、かつ/またはii) パーフルオロアルキルが、少なくとも1つの酸素、メチレン、またはエチレンによって中断されているという条件で、R_fがC₂-C₁₂パーフルオロアルキルから選択され；Qが、少なくとも1つの二価有機基によって任意選択的に中断されているC₂-C₁₂ヒドロカルビレンからなる群から選択されるような、チオールカルバメートフルオロシラン基に共有結合した表面を有する少なくとも1種類の粒子を含む。

【0019】

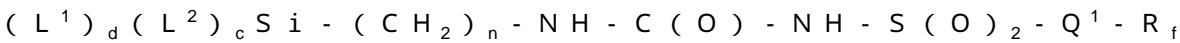
他の好ましい実施形態において、表面改質無機酸化物粒子は、式(1)において：

Z¹が-NH-であり、かつZ²が-NH-S(O)₂-であり；

X¹がOである；

ような、N-スルホン尿素フルオロシラン基に共有結合した表面を有する少なくとも1種類の粒子を含み、

前記N-スルホン尿素フルオロシラン基は、次式：



(式中、Q¹は、中断されてないC₂-C₁₂ヒドロカルビレンからなる群から独立して選択される)によって表される。

【0020】

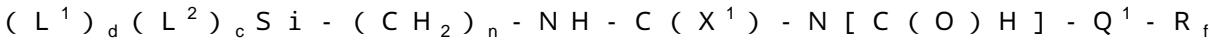
他の好ましい実施形態において、表面改質無機酸化物粒子は、式(1)において：

a=1、x=1、およびl=1であり；

Z¹が-NH-であり、かつZ²が-N[C(O)H]-である；

ような、N-ホルミル尿素フルオロシラン基に共有結合した表面を有する少なくとも1種類の粒子を含み、

前記N-ホルミル尿素フルオロシラン基は、次式：



(式中、Q¹は、-S-および-NH-からなる群から選択される少なくとも1つの二価部位で中断されているC₂-C₁₂ヒドロカルビレンからなる群から独立して選択される)によって表される。

【0021】

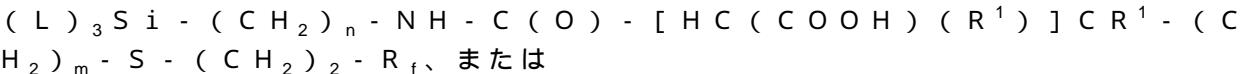
他の好ましい実施形態において、表面改質無機酸化物粒子は、式(1)において：

a=1、x=1、およびl=1であり；

Z¹が-NH-であり、かつZ²が-[HC(COOH)(R¹)]CH-S-または-(R¹)CH-[HC(COOH)]-S-であり；

X¹がOであり；かつQ¹が-(CH₂)₂-であるような、チオエーテルスクシンアミド酸フルオロシラン基に共有結合した表面を有する少なくとも1種類の粒子を含み、

前記チオエーテルスクシンアミド酸フルオロシラン基は、次式：



(L)₃Si - (CH₂)_n - NH - C(O) - (R¹)CH - [CR¹(COOH)] - (CH₂)_m - S - (CH₂)₂ - R_f

(式中、mは1または0であり；R¹はそれぞれ独立して、メチルまたは水素、好ましくはHから選択される)によって表される。

【0022】

他の好ましい実施形態において、表面改質無機酸化物粒子は、式(1)において：

a=1、x=0、およびl=0であり；かつ

Z¹が-N[-Q³-(R_f)]-である；

ような、第3級アミンフルオロシラン基に共有結合した表面を有する少なくとも1種類の粒子を含み、

前記第3級アミンフルオロシラン基は、次式：

10

20

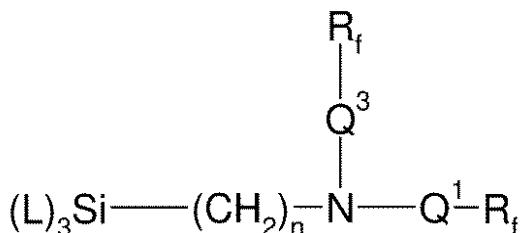
30

40

50

【0023】

【化3】

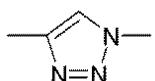


10

(式中、 Q^1 および Q^3 は、少なくとも1つの $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ によって中断されており、かつ $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^1)-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{R}^1)-$ 、 $-(\text{R}^1)\text{N}-\text{S}(\text{O})_2-$ 、および

【0024】

【化4】



20

からなる群から選択される少なくとも1つの二価部位によって任意選択的にさらに中断されている、 C_2-C_{12} ヒドロカルビレンからなる群から独立して選択される)によって表される。

【発明を実施するための形態】

【0025】

疎水性と疎油性の両方を付与するために、その表面にフルオロシランを共有結合でグラフトすることによって、本発明の疎水化無機粒子を製造することができる。本発明で使用されるフルオロシランは、パーフルオロアルキル基などのフッ素豊富な基にケイ素原子を結び付ける二価有機結合性基を有する。本発明に有用なフルオロシランは、無機粒子の表面と反応する少なくとも1つの加水分解性基を有し、それによって、フルオロシランと無機粒子との間に共有結合が形成される。本発明において有用なフルオロシランは、フルオロアルキルシランとしても知られており、参照により本明細書に組み込まれる、2008年11月26日出願の米国特許出願第12/323,593号明細書にさらに記載されている。

30

【0026】

非極性溶媒(例えば、トルエン)に無機粒子を分散し、この分散液に所望のフルオロシランを添加することによって、本発明の疎水化無機粒子を製造することができる。次いで、この分散液を高温(例えば、80~100)に約8~10時間加熱する。次いで、この分散液を周囲温度(約20)に冷却する。次いで、分散液を遠心機にかけ、溶媒をデカントし、得られた無機粒子を新しい溶媒で洗浄する。洗浄は、少なくとも2回行うことが好ましい。次いで、洗浄された無機粒子を高温(約100~110)にてオーブン内で乾燥させる。得られた乾燥無機粒子が本発明の最終生成物である。しかしながら、このパラグラフに記載の全手順を繰り返すことによって、得られた乾燥無機粒子を非極性溶媒(例えば、トルエン)に再び分散し、追加のフルオロシランをこの分散液に添加することができる。

40

【0027】

先のパラグラフにおける疎水化無機粒子を製造するための手順が好ましく、「集中的(convergent)」アプローチとして知られる。代替方法としては、本発明の疎水化無機粒子の一部は、「拡散的(divergent)」アプローチによって製造することができ、そのアプローチでは、「官能基化無機粒子」が、未処理無機粒子を第1前駆物質と反応させることによって製造され、その第1前駆物質は、無機粒子の表面と反応し、

50

それによって第1前駆物質と無機粒子との間に共有結合を形成する、少なくとも1つの加水分解性末端基に結合するケイ素原子を含む。第1前駆物質はさらに、反応性基末端基(例えば、アミンまたはアミンから誘導されるイソシアネートまたはアミンから誘導されるイソチオシアネート)を含み、それによって、反応性末端基を含む「アンカー」を有する官能基化無機粒子が形成される。次いで、官能基化無機粒子を第2前駆物質と反応させる。第2前駆物質は、「アンカー」の反応性末端基と反応することができる、相当する反応性基(例えば、末端アミン、イソシアネート、イソチオシアネート、ビニル、塩化スルホニル、またはスルホンアミド)を含む。第2前駆物質は、本明細書において「キャッピング剤」という用語によっても知られている。第1前駆物質と第2前駆物質の組み合わせの一例は、第1前駆物質が末端アミン基を含み、第2前駆物質が末端イソシアネート、イソチオシアネート、ビニル、塩化スルホニル、またはスルホンアミドを含む、組み合わせである。

10

【0028】

本発明に有用な無機粒子としては、その表面に反応性基を有する無機粒子であって、かかる基が、本発明のフルオロシラン(またはその前駆物質)の加水分解性基と反応し、それによって無機粒子とフルオロシラン(またはその前駆物質)との間に共有結合を形成することができる、無機粒子が挙げられる。特に有用な無機粒子は、ケイ素、チタン、亜鉛、ジルコニウム、マンガン、およびアルミニウムの酸化物などの酸化物である。

【0029】

前述のように、「集中的」アプローチが、本発明の疎水化無機粒子の製造に好ましい。この集中的アプローチにおいて有用なフルオロシランは、



(式中、nはそれぞれ独立して、1~12の整数であり;

a、x、およびlは、-(Z¹)_a-[C(X¹)]_x-(Z²)_l-によって表される式2の部位がさらに、以下の部位:

i) 第1部位(a=1、x=1、およびl=1); および

ii) 第2部位(a=1、x=0、およびl=0);

のうちの少なくとも1つを表すように選択される整数であり;

Lは、加水分解性または非加水分解性一価基から独立して選択され;

R_fは、i)パーフルオロアルキルの1つのフッ素原子が、水素で任意選択的に置換されることができ、かつ/またはii)パーフルオロアルキルが、少なくとも1つの酸素、メチレン、またはエチレンによって任意選択的に中断されることを条件として、C₂-C₁₂パーフルオロアルキルから選択され; Qが、少なくとも1つの二価有機基によって任意選択的に中断されているC₂-C₁₂ヒドロカルビレンからなる群から選択され;

X¹が、少なくとも1つの二価有機基によって任意選択的に中断されているC₂-C₁₂ヒドロカルビレンからなる群から選択され;

X¹が、OまたはSから選択される)によって表され、

第1部位がさらに定義され、ここで

a) Z¹が-NH-であり、かつZ²が、-NH-、-O-、-S-、-NH-S(O)₂-、-N[C(O)H]-、-[HC(COOH)(R¹)]CH-S-、および-(R¹)CH-[HC(COOH)]-S-からなる群から選択され;

b) 代わりに、Z²が-NH-であり、かつZ¹が、-O-、および-S-からなる群からであり;

c) Z¹またはZ²がOである場合に、Q¹が、-S-、-S(O)-、-S(O)₂-、-NR¹-S(O)₂-、-N(CH)₃S(O)₂-、および

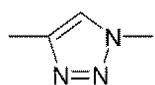
【0030】

20

30

40

【化5】



からなる群から選択される少なくとも1つの二価部位によって中断されており；

d) R^1 がそれぞれ独立して、水素、フェニル、または $-C_6H_5$ 、好ましくはHもしくは C_6H_3 を任意選択的に末端とする一価 $C_1 - C_8$ アルキルから選択される；ように Z^1 および Z^2 が選択され、

第2部位がさらに定義され、ここで

10

a) Z^1 が $-N(-Q^3-R_f)$ であり；

b) Q^1 および Q^3 が、 $-C(O)-O-$ または $-O-C(O)-$ のうちの少なくとも1つによって中断されており、かつ少なくとも1つの二価有機基によって任意選択的にさらに中断されている $C_2 - C_{12}$ ヒドロカルビレンからなる群から独立して選択される。

【0031】

式2の好ましいフルオロシランは、イソシアネートから誘導される、尿素またはチオ尿素フルオロシランであるフルオロシランであり：

ここで、 Z^1 および Z^2 はどちらも $-NH-$ であり；

前記尿素またはチオ尿素は、次式：

20

$(L)_3Si-(CH_2)_n-NH-C(X^1)-NH-Q^1-R_f$

(式中、 X^1 は、尿素フルオロシランを形成するOであり、または X^1 は、チオ尿素フルオロシランを形成するSであり；かつ

Q^1 が、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ 、および $-O-C(O)-NH-$ からなる群から選択される少なくとも1つの二価部位によって任意選択的に中断されている $C_2 - C_{12}$ ヒドロカルビレンからなる群から独立して選択される)によって表される。

【0032】

好ましい尿素またはチオ尿素フルオロシランは、 R_f が、 $C_2 - C_{12}$ パーフルオロアルキルから選択され、 Q^1 が、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ 、および $-O-C(O)-NH-$ からなる群から選択される少なくとも1つの二価部位によって中断されている $C_2 - C_{12}$ ヒドロカルビレンからなる群から独立して選択される、フルオロシランである。

30

【0033】

好ましい尿素またはチオ尿素フルオロシランは、i) パーフルオロアルキルの1つのフッ素原子が、水素で置換されており、かつ/またはii) パーフルオロアルキルが、少なくとも1つの酸素、メチレン、またはエチレンによって中断されているという条件で、 R_f が、 $C_2 - C_{12}$ パーフルオロアルキルから選択され； Q が、少なくとも1つの二価有機基によって任意選択的に中断されている $C_2 - C_{12}$ ヒドロカルビレンからなる群から選択される、フルオロシランである。

【0034】

式2の他の好ましいイソシアネート誘導フルオロシランは、

式中、 Z^1 が $-NH-$ であり、かつ Z^2 が $-O-$ であるか、または Z^1 が $-O-$ であり、 Z^2 が $-NH-$ であり；かつ

40

X^1 がOである、カルバメートフルオロシランであり、

前記カルバメートは、次式：

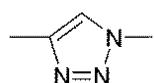
$(L)_3Si-(CH_2)_n-NH-C(O)-O-Q^1-R_f$ 、または

$(L)_3Si-(CH_2)_n-O-C(O)-NH-Q^1-R_f$

(式中、 Q^1 が、 $-NH-C(O)-NH-$ 、 $-NH-C(S)-NH-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-(R^1)N-S(O)_2-$ 、

【0035】

【化6】



からなる群から選択される少なくとも1つの二価部位によって中断されているC₂-C₁₂ヒドロカルビレンである)によって表される。

【0036】

好みしいカルバメートフルオロシランは、R_fが、C₂-C₁₂パーフルオロアルキルから選択され、Q¹が、-S-、-S(O)-、-S(O)₂-、および-O-C(O)-NH-からなる群から選択される少なくとも1つの二価部位によって中断されているC₂-C₁₂ヒドロカルビレンからなる群から独立して選択される、フルオロシランである。 10

【0037】

好みしいカルバメートフルオロシランは、i) パーフルオロアルキルの1つのフッ素原子が、水素によって置換されており、かつ/またはii) パーフルオロアルキルが、少なくとも1つの酸素、メチレンまたはエチレンによって中断されていることを条件として、R_fがC₂-C₁₂パーフルオロアルキルから選択され；Qが、少なくとも1つの二価有機基によって任意選択的に中断されているC₂-C₁₂ヒドロカルビレンからなる群から選択される、フルオロシランである。

【0038】

式2の他の好みしいイソシアネート誘導フルオロシランは、
式中、Z¹が-NH-であり、かつZ²が-S-であるか、またはZ¹が-S-であり、かつZ²が-NH-であり；かつ

X¹がOである；チオールカルバメートフルオロシランであり、

前記カルバメートは、次式：

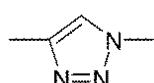
(L)₃S i - (CH₂)_n - NH - C(O) - S - Q¹ - R_fまたは

(L)₃S i - (CH₂)_n - S - C(O) - NH - Q¹ - R_f

(式中、Q¹が、-S-、-S(O)-、-S(O)₂-、-N(R¹) - C(O) - 、-C(O) - N(R¹) - 、-(R¹)N - S(O)₂-、および

【0039】

【化7】



からなる群から選択される少なくとも1つの二価部位によって任意選択的に中断されているC₂-C₁₂ヒドロカルビレンからなる群から独立して選択される)によって表される。

【0040】

好みしいチオールカルバメートフルオロシランは、R_fが、C₂-C₁₂パーフルオロアルキルから選択され、Q¹が、-S-、-S(O)-、-S(O)₂-、および-O-C(O)-NH-からなる群から選択される少なくとも1つの二価部位によって中断されているC₂-C₁₂ヒドロカルビレンからなる群から独立して選択される、フルオロシランである。 40

【0041】

好みしいチオールカルバメートフルオロシランは、i) パーフルオロアルキルの1つのフッ素原子が、水素によって置換されており、かつ/またはii) パーフルオロアルキルが、少なくとも1つの酸素、メチレンまたはエチレンによって中断されていることを条件として、R_fがC₂-C₁₂パーフルオロアルキルから選択され；Qが、少なくとも1つの二価有機基によって任意選択的に中断されているC₂-C₁₂ヒドロカルビレンからなる群から選択される、フルオロシランである。 50

【0042】

式2の他の好ましいイソシアネート誘導フルオロシランは、
式中、Z¹が-NH-であり、Z²が-NH-S(O)₂-であり；かつ
X¹がOである；N-スルホン尿素フルオロシランであり、
前記N-スルホン尿素は、次式：

(L)₃Si-(CH₂)_n-NH-C(O)-NH-S(O)₂-Q¹-R_f
(式中、Q¹が、中断されていないC₂-C₁₂ヒドロカルビレンからなる群から独立して選択される)によって表される。

【0043】

式2の他の好ましいイソシアネート誘導フルオロシランは、
式中、a=1、x=1、およびl=1であり；
Z¹が-NH-であり、かつZ²が-N[C(O)H]-である；N-ホルミル尿素フルオロシランであり、
前記N-ホルミル尿素は、次式：

(L)₃Si-(CH₂)_n-NH-C(X¹)-N[C(O)H]-Q¹-R_f
(式中、Q¹が、-S-および-NH-からなる群から選択される少なくとも1つの二価部位によって中断されているC₂-C₁₂ヒドロカルビレンからなる群から独立して選択される)によって表される。

【0044】

式2の他の好ましいフルオロシランは、
式中、a=1、x=1、およびl=1であり；
Z¹が-NH-であり、かつZ²が-[HC(COOH)(R¹)]CH-S-または(R¹)CH-[HC(COOH)]-S-であり；
X¹がOであり；かつQ¹が-(CH₂)₂-である、チオエーテルスクシンアミド酸フルオロシランであり、

前記チオエーテルスクシンアミド酸フルオロシランは、次式：
(L)₃Si-(CH₂)_n-NH-C(O)-[HC(COOH)(R¹)]CR¹-(CH₂)_m-S-(CH₂)₂-R_f、または
(L)₃Si-(CH₂)_n-NH-C(O)-(R¹)CH-[CR¹(COOH)]-(CH₂)_m-S-(CH₂)₂-R_f

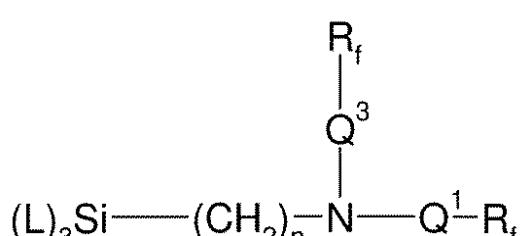
(式中、mは1または0、好ましくは0であり、R¹はそれぞれ独立して、メチルまたは水素、好ましくはHから選択される)によって表される。

【0045】

式2の他の好ましいフルオロシランは、
式中、a=1、x=0、およびl=0であり；かつ
Z¹が-N[-Q³-(R_f)]-である；第3級アミンフルオロシランであり、
前記第3級アミンは、次式：

【0046】

【化8】



によって表される。

【0047】

Q¹およびQ³は、少なくとも1つの-C(O)-O-によって中断されており、かつ-

10

20

30

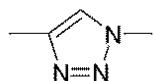
40

50

S - - S (O) - - S (O)₂ - - N (R¹) - C (O) - - C (O) - N (R¹)
- - (R¹) N - S (O)₂ - 、 および

【0048】

【化9】



からなる群から選択される少なくとも1つの二価部位によって任意選択的にさらに中断されている、C₂-C₁₂ヒドロカルビレンからなる群から独立して選択される。

10

【実施例】

【0049】

以下の実施例に示されるように、以下の無機粒子を使用した。

【0050】

【表1】

表1

無機酸化物の名称	無機酸化物の説明
SiO ₂ #1	Degussa AG、現在の Evonik Degussa Industries AG から AEROSIL 200 として入手される、一次粒径約 12 nm を有するシリカ
ZnO #1	Sigma-Aldrich Corporation から入手される、一次粒径約 50~70 nm を有する酸化亜鉛ナノ粉末
TiSiO ₄ #1	Sigma-Aldrich Corporation から入手される、一次粒径約 100 nm を有するシリカ被覆酸化チタンナノ粉末
SiO ₂ #2	Degussa AG、現在の Evonik Degussa Industries AG から AEROSIL 300 として入手される、一次粒径約 7 nm を有するシリカ
SiO ₂ #3	Degussa AG、現在の Evonik Degussa Industries AG から AEROSIL 90 として入手される、一次粒径約 20nm を有するシリカ
SiO ₂ #4	Degussa AG、現在の Evonik Degussa Industries AG から OX50 として入手される、一次粒径約 40nm を有するシリカ
SiO ₂ #5	Potters Industries Inc から SPHERICEL 110P8 として入手される、平均粒径約 11000 nm を有するシリカ
SiO ₂ #6	Potters Industries Inc から SPHERIGLASS 5000 として入手される、平均粒径約 7000 nm を有するシリカ

20

30

【0051】

以下の実施例に示されるように、以下のフルオロシランを使用した。

【0052】

【表2】

表2

40

フルオロシランの名称	フルオロシランの説明
FS #A	(CH ₃ O) ₃ Si-(CH ₂) ₂ -(CF ₂) ₅ -CF ₃
FS #B	(CH ₃ O) ₃ Si-(CH ₂) ₂ -(CF ₂) ₇ -CF ₃
FS #C	(CH ₃ O) ₃ Si-(CH ₂) ₃ -C ₆ F ₅
FS #1	(CH ₃ O) ₃ Si-(CH ₂) ₃ -NH-C(O)-NH-(CH ₂) ₂ -S-(CH ₂) ₂ -(CF ₂) ₅ -CF ₃

【0053】

50

集中的フルオロシラン单ーグラフト化

実施例全体を通して使用される、「集中的フルオロシラン单ーグラフト化」という用語は、以下の手順を意味する。機械攪拌機を備えた3リットル丸底フラスコに、窒素雰囲気下にて、選択された無機酸化物約125gを入れた。均一な分散を達成するために、攪拌混合物を約50に約2時間加熱した。次いで、選択されたフッ素化シラン25gを攪拌混合物に迅速に添加し、続いて30分間窒素でスパージした。次いで、反応混合物温度を75に上げ、窒素雰囲気下で約15時間攪拌した。この割り当てられた反応時間の後、反応混合物を冷却し、3000rpmで約2分間、割り当て分を遠心分離した。余分な炭化水素溶媒をデカントし、残りのフッ素グラフト化ヒュームド無機酸化物生成物をエタノールで3回洗浄し、遠心分離し、続いて真空オープン内で110にて約12時間乾燥させた。

10

【0054】

集中的フルオロシラン二重グラフト化

実施例全体を通して使用される、「集中的フルオロシラン二重グラフト化」という用語は、以下の追加の段階を有する「集中的フルオロシラン单ーグラフト化」と同じ手順を意味する。機械攪拌機を備えた3リットル丸底フラスコに、窒素雰囲気下にて、集中的フルオロシラン二重グラフト化後に得られた無機酸化物生成物約125gを入れた。均一な分散を達成するために、攪拌混合物を約50に約2時間加熱した。次いで、集中的フルオロシラン单ーグラフト化で使用された同じフッ素化シラン25gを攪拌混合物に迅速に添加し、続いて30分間窒素でスパージした。次いで、反応混合物温度を75に上げ、窒素雰囲気下で約15時間攪拌した。この割り当てられた反応時間の後、反応混合物を冷却し、3000rpmで約2分間、割り当て分を遠心分離した。余分な炭化水素溶媒をデカントし、残りのフッ素二重グラフト化ヒュームド無機酸化物生成物をエタノールで3回洗浄し、遠心分離し、続いて真空オープン内で110にて約12時間乾燥させた。

20

【0055】

薄膜流延

実施例全体を通して使用される、「薄膜流延」という用語は、以下の手順を意味する。選択された疎水化無機粒子または未処理無機粒子約5重量%をイソプロパノールに分散させた。清潔なガラススライド上にこの溶液3層を流延することによって、薄膜を製造した。このスライドを各流延後に60で約10分間乾燥させ、それによって、ガラススライド上に粒子の均一なコーティングが形成された。

30

【0056】

前進水接触角の測定（「H₂O前進」）

「前進水接触角」または「H₂O前進」という用語は、DROP image standard softwareを利用して、かつ250μlシリンジを有する自動分配システムを備え、照明式試料台アセンブリを有するRame-Hart Standard Automated Goniometer Model 200を使用して行われた測定の結果を意味する。試料は、両面テープを用いてガラススライドに貼り付けた。コンピュータースクリーンを有するコンピューターにインターフェースを介して連結されたゴニオメーターは、どちらも個々のバーニヤによって独立して調節可能な水平軸ライン指示器および調節可能な回転クロスラインおよび角度計を両方とも有するカメラに連結された内蔵接眼レンズを有する。使用されるシリンジはアルコールで念入りに洗浄し、使用前に完全に乾燥させた。

40

【0057】

接触角測定の前に、ガラススライド上の試料を所定の位置に固定し、試料の水平面に一致する接眼レンズの水平ライン（軸）を揃えるように垂直バーニヤを調節し、試料界面での試験液滴界面領域の一方の面が見えるように、接眼レンズに対する台の水平位置を位置付ける。

【0058】

試料上の試験液の接触角を決定するために、ステンレス鋼針およびマイクロメーター打

50

込みねじを備えた小さなシリンジを用いて、およそ1滴の試験液を試料上に分配し、脱イオン水である較正量の試験液と置き換えた。

【0059】

台の調節により試料を水平にした後、Model 200のソフトウェアによって、水平および交差ラインを調節し、コンピューターによって、液滴外観（drop appearance）のモデリングに基づいて接触角を計算した。代替方法としては、試験液を分配すると直ぐに、回転バーニヤを調節し、交差ラインおよび交差位置、すなわち、試験液滴および試料の端と一致する回転可能な交差ラインと固定水平ラインの交点を合わせ、次いで、接眼レンズにより映されるように、試験液滴面の端の接線と一致するように、交差ライン角（回転）を位置付ける。次いで、接線角度に等しい接触角を角度計から読取った。

10

【0060】

液滴が表面に添加された後に、接触角を測定した。

【0061】

後退水接触角測定（「H₂O後退」）

「後退水接触角」または「H₂O後退」という用語は、液滴が表面から一部引かれた後に接触角が測定されたことを除いては、上述の前進水接触角測定と同じ測定の結果を意味する。

【0062】

前進油接触角測定（「C₁₆H₁₂前進」）

20

「前進油接触角」または「C₁₆H₁₂前進」という用語は、試験液として水の代わりにヘキサデカンを使用したことを除いては、上述の前進水接触角測定と同じ測定の結果を意味する。

【0063】

後退油接触角測定（「C₁₆H₁₂後退」）

「後退油接触角」または「C₁₆H₁₂後退」という用語は、液滴が表面から一部引かれた後に接触角が測定されたことを除いては、上述の前進油接触角測定と同じ測定の結果を意味する。

【0064】

接触角の評価

30

前進および／または後退水接触角が高い測定値は、撥水性が高いことを示し、水接触角が低い測定値は、撥水性が低いことを示す。水接触角を測定することができない場合は、湿潤および非常に乏しい撥水性を意味する。前進および／または後退油接触角が高い測定値は、撥油性が高いことを示し、油接触角が低い測定値は、撥油性が低いことを示す。油接触角を測定することができない場合は、湿潤および非常に乏しい撥油性を意味する。前進水接触角および後退水接触角が約150度を超える場合、ヒステリシス（前進水接触角と後退水接触角の差）が約10度未満である場合に、表面を「超疎水性」と言う。前進油接触角および後退油接触角が約150度を超える場合、ヒステリシス（前進油接触角と後退油接触角の差）が約10度未満である場合には、表面を「超疎油性」と言う。超疎水性かつ超疎油性である表面を「超両疎媒性」と言う。

40

【0065】

フッ素重量%の測定

Wickboldトーチ法によって、所定の疎水化粒子におけるフッ素%を決定し、以下の表で「F%」と表示される欄の下に示す。

【0066】

未処理対照例

薄膜流延を用いて、SiO₂#1、ZnO#1、TiSiO₄#1、SiO₂#2、SiO₂#3、SiO₂#4、SiO₂#5、SiO₂#6それぞれから、8種類のフィルムを製造した。これらの8種類のフィルムそれぞれに関して、水および油接触角（前進および後退）を測定した。8種類すべての場合において水接触角または油接触角を測定することが

50

できたわけではなく、これは、湿潤および非常に乏しい撥水性および撥油性を意味する。

【0067】

比較例 A

選択された無機酸化物が SiO_2 # 1 であり、選択されたフルオロシランが FS # A である、集中的フルオロシラン単一グラフト化を行い、疎水化粒子を得た。これらの疎水化粒子を使用して、薄膜流延によって膜試料を作製した。接触角測定をこの膜試料上で行い、表 3 に示す。

【0068】

比較例 B

選択された無機酸化物が SiO_2 # 1 であり、選択されたフルオロシランが FS # B である、集中的フルオロシラン単一グラフト化を行った。これらの疎水化粒子を使用して、薄膜流延によって膜試料を作製した。接触角測定をこの膜試料上で行い、表 3 に示す。

10

【0069】

比較例 C

選択された無機酸化物が SiO_2 # 1 であり、選択されたフルオロシランが FS # C である、集中的フルオロシラン単一グラフト化を行った。これらの疎水化粒子を使用して、薄膜流延によって膜試料を作製した。接触角測定をこの膜試料上で行い、表 3 に示す。

【0070】

実施例 1

選択された無機酸化物が SiO_2 # 1 であり、選択されたフルオロシランが FS # 1 である、集中的フルオロシラン単一グラフト化を行った。これらの疎水化粒子を使用して、薄膜流延によって膜試料を作製した。接触角測定をこの膜試料上で行い、表 3 に示す。

20

【0071】

実施例 2

選択された無機酸化物が ZnO # 1 であり、選択されたフルオロシランが FS # 1 である、集中的フルオロシラン単一グラフト化を行った。これらの疎水化粒子を使用して、薄膜流延によって膜試料を作製した。接触角測定をこの膜試料上で行い、表 3 に示す。

【0072】

実施例 3

選択された無機酸化物が TiSiO_4 # 1 であり、選択されたフルオロシランが FS # 1 である、集中的フルオロシラン単一グラフト化を行った。これらの疎水化粒子を使用して、薄膜流延によって膜試料を作製した。接触角測定をこの膜試料上で行い、表 3 に示す。

30

【0073】

比較例 D

選択された無機酸化物が SiO_2 # 1 であり、選択されたフルオロシランが FS # A である、集中的フルオロシラン二重グラフト化を行い、疎水化粒子を得た。これらの疎水化粒子を使用して、薄膜流延によって膜試料を作製した。接触角測定をこの膜試料上で行い、表 3 に示す。

【0074】

比較例 E

選択された無機酸化物が SiO_2 # 1 であり、選択されたフルオロシランが FS # B である、集中的フルオロシラン二重グラフト化を行った。これらの疎水化粒子を使用して、薄膜流延によって膜試料を作製した。接触角測定をこの膜試料上で行い、表 3 に示す。

40

【0075】

比較例 F

選択された無機酸化物が SiO_2 # 1 であり、選択されたフルオロシランが FS # C である、集中的フルオロシラン二重グラフト化を行った。これらの疎水化粒子を使用して、薄膜流延によって膜試料を作製した。接触角測定をこの膜試料上で行い、表 3 に示す。

【0076】

50

実施例 4

選択された無機酸化物が SiO_2 # 1 であり、選択されたフルオロシランが FS # 1 である、集中的フルオロシラン二重グラフト化を行った。これらの疎水化粒子を使用して、薄膜流延によって膜試料を作製した。接触角測定をこの膜試料上で行い、表 3 に示す。

【0077】

実施例 5

選択された無機酸化物が ZnO # 1 であり、選択されたフルオロシランが FS # 1 である、集中的フルオロシラン二重グラフト化を行った。これらの疎水化粒子を使用して、薄膜流延によって膜試料を作製した。接触角測定をこの膜試料上で行い、表 3 に示す。

【0078】

実施例 6

選択された無機酸化物は TiSiO_4 # 1 であり、選択されたフルオロシランが FS # 1 である、集中的フルオロシラン二重グラフト化を行った。これらの疎水化粒子を使用して、薄膜流延によって膜試料を作製した。接触角測定をこの膜試料上で行い、表 3 に示す。

【0079】

【表 3】

表 3

例	無機酸化物粒子	F (%)	フルオロシラン	接触角測定値 (°)			
				H_2O 前進	H_2O 後退	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}$ 前進	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}$ 後退
単一グラフト化	A	SiO ₂ #1	4.49	FS #A	145	126	*
	B	SiO ₂ #1	6.71	FS #B	159	156	*
	C	SiO ₂ #1	2.87	FS #C	149	129	*
	1	SiO ₂ #1	13.6	FS #1	81	80	105
	2	ZnO #1	3.09	FS #1	124	107	80
	3	TiSiO ₄ #1	18.0	FS #1	160	157	*
二重グラフト化	D	SiO ₂ #1	5.51	FS #A	153	149	*
	E	SiO ₂ #1	12.8	FS #B	158	155	*
	4	SiO ₂ #1	22.1	FS #1	160	158	155
	5	ZnO #1	5.75	FS #1	161	161	98
	6	TiSiO ₄ #1	11.2	FS #1	161	161	154
							149

*は、湿潤のために接触角を測定できなかったことを示す

【0080】

上記の表 3 を参照すると、比較例 A ~ E で使用されたフルオロシランは、そのケイ素原子がパーフルオロアルキル基に直接結合しているフルオロシランである。それと対照的に、実施例 1 ~ 6 で使用されたフルオロシランは、そのケイ素原子が最初に、- NH - C (O) - NH - (CH₂)₂ - S - (CH₂)₂ - で示される二価有機結合性基に結合し、次にパーフルオロアルキル基に結合しているフルオロシランである。実施例 1 と比較例 A ~ C の接触角測定値を比較することによって示されるように、二価有機結合性基を組み込むことなく、単に適切な撥水性を達成することは可能であるが、さらに適切な撥油性も達成することは不可能であった。実施例 1 において二価有機結合性基を組み込んだ結果、適切な撥水性ならびに撥油性が得られる。比較例 D ~ E のように二重グラフト化を行った場合でさえ、二価有機結合性基を組み込むことなく、単に適切な撥水性を達成することは可能であるが、適切な撥油性も達成することは不可能であった。実施例 1 と実施例 4 ; 実施例 2

10

20

30

40

50

と実施例 5 ; 実施例 3 と実施例 6 を比較することによって証明されるように、二重グラフト化は、単一グラフト化よりも撥油性を向上させることも、表 3 から示されている。

【0081】

拡散的合成 - 単一官能基化

実施例全体を通して使用される「単一官能基化」という用語は、以下の手順を意味する。機械攪拌機を備えた 3 リットル丸底フラスコに、窒素雰囲気下にて、選択された無機酸化物約 125 g を入れた。均一な分散を達成するために、攪拌混合物を約 50 ℃ に約 2 時間加熱した。次いで、第 1 前駆物質、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si} - (\text{CH}_2)_3 - \text{NH}_2$ (Degussa AG から市販の AMMO) 25 g を攪拌混合物に迅速に添加し、続いて 30 分間窒素でスパーージした。次いで、反応混合物温度を 75 ℃ に上げ、約 15 時間攪拌した。この割り当てられた反応時間の後、反応混合物を冷却し、3000 rpm で約 2 分間、割当て分を遠心分離した。余分な炭化水素溶媒をデカントし、残りのフッ素グラフト化ヒュームド無機酸化物生成物をエタノールで 3 回洗浄し、遠心分離し、続いて真空オープン内で 110 ℃ にて約 12 時間乾燥させた。上記の段階すべてを窒素雰囲気において行った。

【0082】

拡散的合成 - 二重官能基化

実施例全体を通して使用される「二重官能基化」という用語は、以下の追加の段階を伴って、「単一官能基化」と同じ手順を意味する。機械攪拌機を備えた 3 リットル丸底フラスコに、窒素雰囲気下にて、単一官能基化後に得られた無機酸化物生成物約 125 g を入れた。均一な分散を達成するために、攪拌混合物を約 50 ℃ に約 2 時間加熱した。次いで、第 1 前駆物質、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si} - (\text{CH}_2)_3 - \text{NH}_2$ (Degussa AG から市販の AMMO) 25 g を攪拌混合物に迅速に添加し、続いて 30 分間窒素でスパーージした。次いで、反応混合物温度を 75 ℃ に上げ、約 15 時間攪拌した。この割り当てられた反応時間の後、反応混合物を冷却し、3000 rpm で約 2 分間、割当て分を遠心分離した。余分な炭化水素溶媒をデカントし、残りのフッ素二重グラフト化ヒュームド無機酸化物生成物をエタノールで 3 回洗浄し、遠心分離し、続いて真空オープン内で 110 ℃ にて約 12 時間乾燥させた。上記の段階すべてを窒素雰囲気において行った。

【0083】

比較例 F

選択された無機酸化物が SiO_2 # 2 である、単一官能基化を行い、処理粒子を得た。これらの処理粒子を使用して、薄膜流延によって膜試料を作製した。このフィルムで接触角測定を行い、表 4 に示す。

【0084】

比較例 G

選択された無機酸化物が SiO_2 # 1 である、単一官能基化を行い、処理粒子を得た。これらの処理粒子を使用して、薄膜流延によって膜試料を作製した。このフィルムで接触角測定を行い、表 4 に示す。

【0085】

比較例 H

選択された無機酸化物が SiO_2 # 3 である、単一官能基化を行い、処理粒子を得た。これらの処理粒子を使用して、薄膜流延によって膜試料を作製した。このフィルムで接触角測定を行い、表 4 に示す。

【0086】

比較例 I

選択された無機酸化物が SiO_2 # 4 である、単一官能基化を行い、処理粒子を得た。これらの処理粒子を使用して、薄膜流延によって膜試料を作製した。このフィルムで接触角測定を行い、表 4 に示す。

【0087】

比較例 J

選択された無機酸化物が SiO_2 # 5 である、単一官能基化を行い、処理粒子を得た。

10

20

30

40

50

これらの処理粒子を使用して、薄膜流延によって膜試料を作製した。このフィルムで接触角測定を行い、表4に示す。

【0088】

比較例K

選択された無機酸化物がSiO₂#6である、二重官能基化を行い、処理粒子を得た。これらの処理粒子を使用して、薄膜流延によって膜試料を作製した。このフィルムで接触角測定を行い、表4に示す。

【0089】

比較例L

選択された無機酸化物がSiO₂#1である、二重官能基化を行い、処理粒子を得た。これらの処理粒子を使用して、薄膜流延によって膜試料を作製した。このフィルムで接触角測定を行い、表4に示す。

【0090】

【表4】

表4

例	無機酸化物粒子	F (%)	接触角測定値(°)			
			H ₂ O 前進	H ₂ O 後退	C ₁₆ H ₁₂ 前進	C ₁₆ H ₁₂ 後退
F	SiO ₂ #2	0	26	25	*	*
G	SiO ₂ #1	0	27	23	17	11
H	SiO ₂ #3	0	*	*	*	*
I	SiO ₂ #4	0	*	*	*	*
J	SiO ₂ #5	0	40	14	36	21
K	SiO ₂ #6	0	*	*	*	*
L	SiO ₂ #1	0	4	*	*	*

*は、湿潤のために、接触角を測定できなかったことを示す

【0091】

上記の表4を参照すると、単一官能基化によっても二重官能基化によっても、適切な撥水性または撥油性は得られないことが示された。

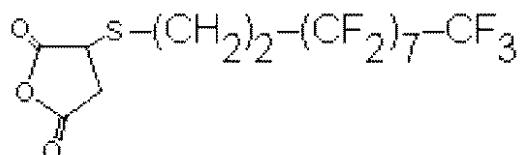
【0092】

キャッピング段階

実施例全体を通して使用される「キャッピング段階」という用語は、以下の手順を意味する。単一官能基化後または二重官能基化後に得られた無機粒子を選択される「キャッピング剤」とともに不活性雰囲気においてトルエン溶媒中で反応させる。キャッピング剤が無水コハク酸

【0093】

【化10】



である場合、キャッピング剤をトルエン中で合成し、単一官能基化後または二重官能基化後に得られた無機粒子と直ぐに反応させた。参考により本明細書に組み込まれる米国特許第4171282号明細書に教示されるように、無水コハク酸の合成を行った。

【0094】

実施例7

10

20

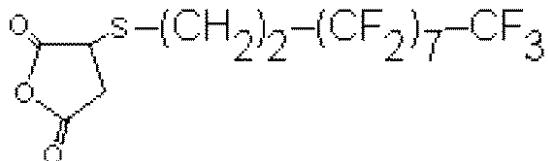
30

40

50

選択された無機酸化物が SiO_2 # 2 である、单一官能基化を行い、処理粒子を得た。
選択されたキャッピング剤が

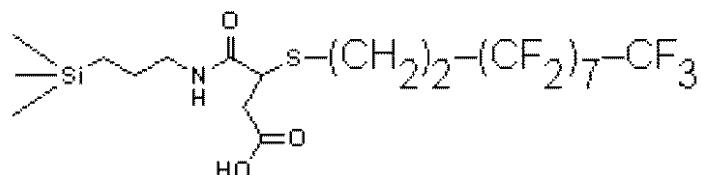
【0095】
【化11】



10

であるキャッピング段階に、これらの処理粒子をかけ、それによって疎水化粒子が製造された。これらの処理粒子を使用して、薄膜流延によって膜試料を作製した。このフィルム試料で接触角測定を行い、表5に示す。これらの疎水化粒子上に生じたフルオロシラン残基は

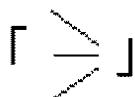
【0096】
【化12】



20

であった。

【0097】
【化13】



の記号は、ケイ素からの3つの共有結合を表し、そのうちの少なくとも1つが粒子表面に結合している。

【0098】
実施例8

選択された無機酸化物が SiO_2 # 1 であることを除いては、実施例7を繰り返した。

【0099】

実施例9

選択された無機酸化物が SiO_2 # 3 であることを除いては、実施例7を繰り返した。

【0100】

実施例10

選択された無機酸化物が SiO_2 # 4 であることを除いては、実施例7を繰り返した。

【0101】

実施例11

選択された無機酸化物が SiO_2 # 5 であることを除いては、実施例7を繰り返した。

【0102】

実施例12

選択された無機酸化物が SiO_2 # 6 であることを除いては、実施例7を繰り返した。

【0103】

実施例13

選択された無機酸化物が SiO_2 # 2 である、二重官能基化を行い、処理粒子を得た。

選択されたキャッピング剤が

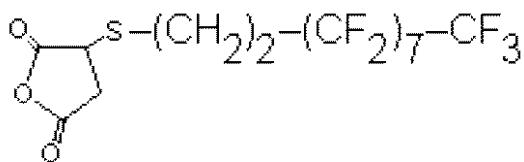
30

40

50

【0104】

【化14】

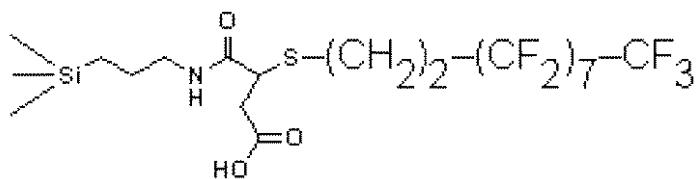


であるキャッピング段階に、これらの処理粒子をかけ、それによって疎水化粒子が製造された。これらの処理粒子を使用して、薄膜流延によって膜試料を作製した。このフィルム試料で接触角測定を行い、表5に示す。これらの疎水化粒子上に生じたフルオロシラン残基は

10

【0105】

【化15】



20

であった。

【0106】

【化16】



の記号は、ケイ素からの3つの共有結合を表し、そのうちの少なくとも1つが粒子表面に結合している。

30

【0107】

実施例14

選択された無機酸化物がSiO₂#1であることを除いては、実施例13を繰り返した。

30

【0108】

【表5】

表5

例	無機酸化物粒子	F (%)	接触角測定値(°)			
			H ₂ O 前進	H ₂ O 後退	C ₁₆ H ₁₂ 前進	C ₁₆ H ₁₂ 後退
7	SiO ₂ #2	10.7	158	155	*	*
8	SiO ₂ #1	13.5	159	159	140	126
9	SiO ₂ #3	6.23	159	157	34	16
10	SiO ₂ #4	1.66	148	122	*	*
11	SiO ₂ #5	0.72	*	*	47	35
12	SiO ₂ #6	0.15	58	52	74	55
13	SiO ₂ #2	13.2	160	160	*	*
14	SiO ₂ #1	16.6	156	148	139	121

*は、湿潤のために、接触角を測定できなかったことを示す

40

50

【0109】

実施例15

選択された無機酸化物が $\text{SiO}_2\#2$ である、单一官能基化を行い、処理粒子を得た。選択されたキャッピング剤が $\text{Cl}-\text{S}(\text{O})_2-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_5-\text{CF}_3$ であるキャッピング段階に、これらの処理粒子をかけ、それによって、 $\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{S}(\text{O})_2-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_5-\text{CF}_3$ のフルオロシラン残基を有する疎水化粒子が製造された。記号「」は、ケイ素からの3つの共有結合を表し、そのうちの少なくとも1つが粒子表面に結合している。これらの処理粒子を使用して、薄膜流延によって膜試料を作製した。このフィルム試料で接触角測定を行い、表6に示す。

【0110】

実施例16

選択された無機酸化物が $\text{SiO}_2\#1$ であることを除いては、実施例15を繰り返した。

【0111】

実施例17

選択された無機酸化物が $\text{SiO}_2\#2$ である、二重官能基化を行い、処理粒子を得た。選択されたキャッピング剤が $\text{Cl}-\text{S}(\text{O})_2-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_5-\text{CF}_3$ であるキャッピング段階に、これらの処理粒子をかけ、それによって、 $\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{S}(\text{O})_2-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_5-\text{CF}_3$ のフルオロシラン残基を有する疎水化粒子が製造された。記号「」は、ケイ素からの3つの共有結合を表し、少なくともそのうちの1つが粒子表面に結合している。これらの処理粒子を使用して、薄膜流延によって膜試料を作製した。このフィルム試料で接触角測定を行い、表6に示す。

【0112】

実施例18

選択された無機酸化物が $\text{SiO}_2\#1$ であることを除いては、実施例17を繰り返した。

【0113】

【表6】

表6

30

例	無機酸化物粒子	F (%)	接触角測定値(°)			
			H ₂ O 前進	H ₂ O 後退	C ₁₆ H ₁₂ 前進	C ₁₆ H ₁₂ 後退
15	SiO ₂ #2	11.3	149	140	*	*
16	SiO ₂ #1	12.9	150	148	132	126
17	SiO ₂ #2	12.4	145	139	*	*
18	SiO ₂ #1	10.6	147	146	147	144

*は、湿潤のために、接触角を測定できなかったことを示す

【0114】

実施例19

選択された無機酸化物が $\text{SiO}_2\#1$ である、二重官能基化を行い、処理粒子を得た。選択されたキャッピング剤が $\text{CH}_2=\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_5-\text{CF}_3$ であるキャッピング段階に、これらの処理粒子をかけ、それによって、 $\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}[(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_5-\text{CF}_3]_2$ のフルオロシラン残基を有する疎水化粒子が製造された。記号「」は、ケイ素からの3つの共有結合を表し、そのうちの少なくとも1つが粒子表面に結合している。第2前駆物質二重グラフト化後に得られた疎水化粒子を使用して、薄膜流延によって膜試料を作製した。このフィルム試料で接触角測定を行い、表7に示す。

【0115】

40

50

【表7】

表7

例	無機酸化物粒子	F (%)	接触角測定値(°)			
			H ₂ O 前進	H ₂ O 後退	C ₁₆ H ₁₂ 前進	C ₁₆ H ₁₂ 後退
15	SiO ₂ #1	18.9	154	151	129	116

*は、湿潤のために、接触角を測定できなかったことを示す

10

【0116】

実施例14のNMR分析

実施例14で得られたSiO₂#1(AEROSIL 200)シリカ粒子から製造された疎水化粒子を固体²⁹Si NMR交差分極マジック角回転分析(CPMAS)にかけ、図2に示すスペクトルが得られた。同じ²⁹Si NMR CPMAS分析を用いた、未処理SiO₂#1(AEROSIL 200)シリカ粒子のスペクトルもまた、図2に示す。

【0117】

図1は、実施例14で得られたSiO₂#1(AEROSIL 200)シリカ粒子から製造された疎水化粒子の略図である。図1を参照すると、フルオロシラン残基のケイ素原子は、A1、A2、B1、B2、C1、およびC2によって示される。図1に示されるフルオロシラン残基の式において、L²は-OCH₃または-OHを表す。A1およびA2は、1つの酸素原子を介してシリカ粒子表面に結合するフルオロシラン残基のケイ素原子を示す。B1およびB2は、2つの酸素原子を介してシリカ粒子表面に結合するフルオロシラン残基のケイ素原子を示す。C1およびC2は、3つの酸素原子を介してシリカ粒子表面に結合するフルオロシラン残基のケイ素原子を示す。D1、D2、D3、およびD4は、フルオロシラン残基に結合していない、シリカ粒子表面上のケイ素原子を表す。

20

【0118】

図2および疎水化粒子のスペクトルを参照すると、1は、図1においてC1およびC2と示されるフルオロシラン残基のケイ素原子と一致するシグナルを表す。図2および疎水化粒子のスペクトルを参照すると、2は、図1においてB1およびB2と示されるフルオロシラン残基のケイ素原子と一致するシグナルを表す。図2および疎水化粒子のスペクトルを参照すると、3は、図1においてA1およびA2と示されるフルオロシラン残基のケイ素原子と一致するシグナルを表す。図2および疎水化粒子のスペクトルを参照すると、6は、図1においてD1、D2、D3、およびD4と示されるフルオロシラン残基に結合していないシリカ粒子表面上のケイ素原子に一致するシグナルを表す。

30

【0119】

図2および未処理粒子のスペクトルを参照すると、5は、図1においてD1、D2、D3、およびD4と示されるフルオロシラン残基に結合していないシリカ粒子表面上のケイ素原子に一致するシグナルを表す。図2および未処理粒子のスペクトルを参照すると、注目すべきことには、疎水化粒子のスペクトルにおいて1、2、および3によって示されるシグナルに相当するシグナルは存在しない。

40

【図1】

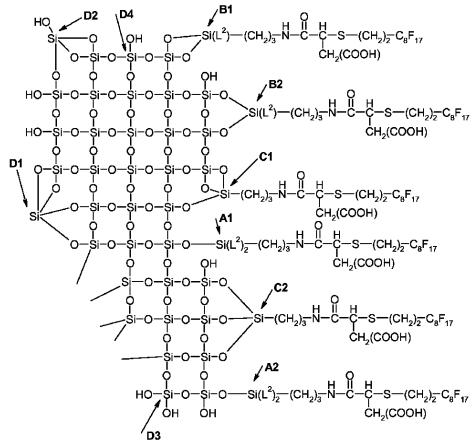


FIG. 1

【図2】

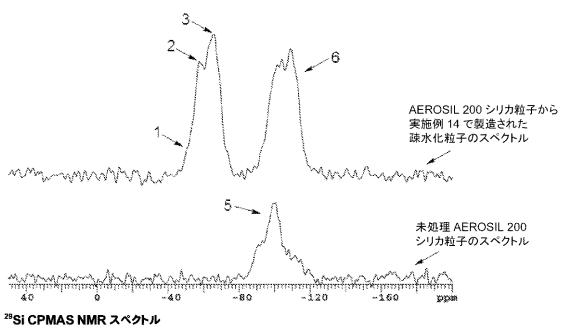


FIG. 2

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT																	
		International application No PCT/US2008/085612															
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09C1/30 C09C1/36 C09C1/40 C09C3/12																	
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) C09C																	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched																	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal																	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">US 2006/222815 A1 (OLES MARKUS [DE] ET AL) 5 October 2006 (2006-10-05) cited in the application paragraphs [0001], [0009] - [0035] example 1 claims 1-5</td> <td style="padding: 2px;">1-14</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">JP 03 109482 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP) 9 May 1991 (1991-05-09) abstract</td> <td style="padding: 2px;">1-14</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">EP 1 055 718 A1 (TORAY INDUSTRIES [JP]) 29 November 2000 (2000-11-29) paragraphs [0001], [0002], [0007] - [0011], [0020] - [0033], [0089] - [0097] examples 1,2</td> <td style="padding: 2px;">1-14</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">-/-</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	US 2006/222815 A1 (OLES MARKUS [DE] ET AL) 5 October 2006 (2006-10-05) cited in the application paragraphs [0001], [0009] - [0035] example 1 claims 1-5	1-14	Y	JP 03 109482 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP) 9 May 1991 (1991-05-09) abstract	1-14	Y	EP 1 055 718 A1 (TORAY INDUSTRIES [JP]) 29 November 2000 (2000-11-29) paragraphs [0001], [0002], [0007] - [0011], [0020] - [0033], [0089] - [0097] examples 1,2	1-14		-/-	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
Y	US 2006/222815 A1 (OLES MARKUS [DE] ET AL) 5 October 2006 (2006-10-05) cited in the application paragraphs [0001], [0009] - [0035] example 1 claims 1-5	1-14															
Y	JP 03 109482 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP) 9 May 1991 (1991-05-09) abstract	1-14															
Y	EP 1 055 718 A1 (TORAY INDUSTRIES [JP]) 29 November 2000 (2000-11-29) paragraphs [0001], [0002], [0007] - [0011], [0020] - [0033], [0089] - [0097] examples 1,2	1-14															
	-/-																
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.															
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the International filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed																	
Date of the actual completion of the International search 21 January 2010		Date of mailing of the International search report 27/01/2010															
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Marino, Emanuela															

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2008/085612

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 739 369 A (MATSUMURA KAZUYUKI [JP] ET AL) 14 April 1998 (1998-04-14) column 1, line 8 - line 13 column 1, line 38 - column 9, line 48 examples 1-7 -----	1-14
A	US 2005/038150 A1 (MEINERS CHRISTIAN [DE] ET AL) 17 February 2005 (2005-02-17) paragraphs [0001], [0010] - [0067] examples 1-10 -----	1-14
A	YAROSH ET AL: "Synthesis of water- and oil-repellent organofluorosilicon compounds" MENDELEEV COMMUNICATIONS, INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING, BRISTOL, GB, vol. 16, no. 3, 1 January 2006 (2006-01-01), pages 190-192, XP022533366 ISSN: 0959-9436 page 190 - page 191 -----	1-14
A	EP 0 157 218 A1 (DAIKIN IND LTD [JP]) 9 October 1985 (1985-10-09) page 1 - page 8, line 14 examples 1-7 -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2008/085612

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 20062222815 A1	05-10-2006	DE EP WO JP	10321851 A1 1623066 A1 2004101880 A1 2007509732 T	02-12-2004 08-02-2006 25-11-2004 19-04-2007
JP 3109482 A	09-05-1991		NONE	
EP 1055718 A1	29-11-2000	CN WO TW	1290288 A 0034408 A1 591097 B	04-04-2001 15-06-2000 11-06-2004
US 5739369 A	14-04-1998	DE DE EP JP JP	69613623 D1 69613623 T2 0738771 A1 3196621 B2 9003403 A	09-08-2001 08-05-2002 23-10-1996 06-08-2001 07-01-1997
US 2005038150 A1	17-02-2005	BR WO EP JP MX	0211638 A 03014131 A1 1414831 A1 2004537601 T PA04000983 A	13-07-2004 20-02-2003 06-05-2004 16-12-2004 20-04-2004
EP 0157218 A1	09-10-1985	DE JP US	3565266 D1 60190727 A 4927950 A	03-11-1988 28-09-1985 22-05-1990

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,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,SK,T
R),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,
BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,D0,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,K
G,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT
,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ジェラルド オロンデ ブラウン

アメリカ合衆国 19809 デラウェア州 ウィルミントン プロスペクト ドライブ 132
3

(72)発明者 アクセル ハンス - ヨアキム ヘルツォーク

アメリカ合衆国 19380 ペンシルベニア州 ウエスト チェスター オーウェン ロード
703

F ターム(参考) 4G047 AA02 AB04 AD04 CA01 CA02 CB08 CD04
4G072 AA25 DD03 DD04 DD05 DD06 GG01 HH14 HH30 LL02 MM02
MM03 MM33 QQ07