

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C09D 5/00

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94191313.9

[45]授权公告日 2000 年 8 月 30 日

[11]授权公告号 CN 1055944C

[22]申请日 1994.12.26 [24]颁证日 2000.6.24

[21]申请号 94191313.9

[30]优先权

[32]1993.12.28 [33]JP [31]338506/93

[32]1994.7.19 [33]JP [31]167044/94

[86]国际申请 PCT/JP94/02234 1994.12.26

[87]国际公布 WO95/18188 日 1995.7.6

[85]进入国家阶段日期 1995.8.28

[73]专利权人 大金工业株式会社

地址 日本大阪府

[72]发明人 山口诚太郎 荻田耕一郎 富桥信行

[56]参考文献

US4945123 1990.7.31 CO8J7/02

审查员 蔡文克

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 段承恩

权利要求书 3 页 说明书 78 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 涂料组合物及涂覆物

[57]摘要

本发明提供了一种能够形成防水防油性及防污性均优良的涂膜的涂料组合物及防水防油性及防污性均优良的涂覆物,该涂料组合物的组成为在每 100 重量份的涂膜形成成分中,加入 0.01~3.0 份的作为涂膜改性剂的含有多氟碳链的化合物及 0.01~3.0 份的硅酮油。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

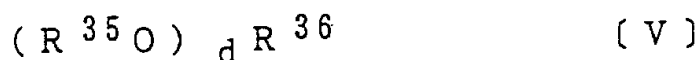
1. 一种涂料组合物, 其中按每 100 重量份的涂膜形成成分, 含有 0.01~3.0 份的作为涂膜改性剂的含多氟碳链的化合物及 0.01~3.0 份重量份的硅酮油。

2. 权利要求 1 中所述的涂料组合物, 该组合物由作为涂膜形成成分的涂膜形成树脂聚酰胺酰亚胺树脂、聚酰亚胺树脂、聚苯撑硫醚树脂、聚醚基砜树脂、聚酰胺树脂、醇酸树脂、酚醛树脂、脲醛树脂、环氧树脂、氨基甲酸酯树脂、聚酯树脂、丙烯酸硅酮树脂、硅酮聚酯树脂、聚偏氟乙烯树脂 (含有混合有丙烯酸树脂的物质)、丙烯酸树脂及/或含有氟代烯烃单元的溶剂可溶型的含氟均聚物或共聚物形成。

3. 权利要求 1 中记载的涂料组合物, 由含有多氟碳链的化合物氟类表面活性剂、氟类油、具有全氟代烷基的聚合物及/或氟代硅酮油形成。

4. 权利要求 1 中记载的涂料组合物, 在每 100 重量份的涂膜形成成分中含有 0.001~5.0 重量份的表面调节剂。

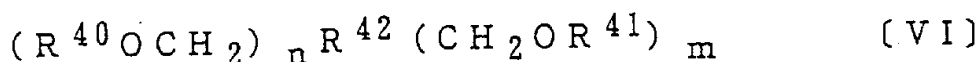
5. 权利要求 1 中记载的涂料组合物, 其中上述的含有多氟化碳链的化合物是由通式 [V] 表示的分子中含有氧原子的氟化烃类化合物,



[式中 d 为 1 或 2、R³⁵ 表示部分或完全被氟化的碳原子数 1~50 的直

链或支链的烷基、链烯基或烷氧烷基（也可以被氟原子以外的卤族原子部分取代，构造中也可以含有1~3个OH基）或部分或完全被氟化的碳原子数2~700的氟代聚醚基（也可被氟原子以外的卤族原子取代，结构中也可以含有1~3个不饱和键，侧链上也可以含有醚键）， R^{36} 当d为1时表示碳原子数1~30的直链或支链的烷基或链烯基（也可被卤族原子部分取代）或碳原子数2~500的聚醚基（也可被卤族原子部分取代），当d为2时表示碳原子数1~10的直链或支链的二官能的烷基或二官能的链烯基（也可以被卤族原子部分取代）或碳原子数2~500的二官能的聚醚基（也可被卤族原子部分取代）]。

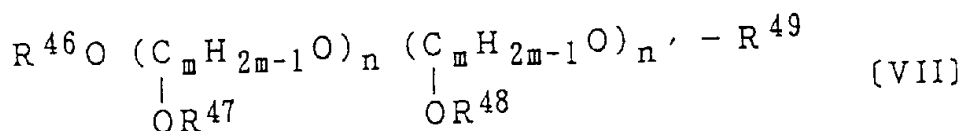
6. 权利要求1中记载的涂料组合物，其中上述的含有多氟化碳链的化合物，是由通式[VI]所表示的分子中含有氧原子的氟化烃类化合物。



[n为0或1~2的整数，m为1~4的整数，且 $1 \leq n+m \leq 4$ ， R^{40} 表示氢原子、部分或完全被氟化的碳原子数1~50的直链或支链的烷基、链烯基或烷氧烷基（也可被氟原子以外的卤族原子部分取代，结构中也可以含有1~3个OH基）及部分或完全被氟代的碳原子数2~700的氟代聚醚基（也可被氟原子以外的卤族原子部分取代，结构中也可以含有1~3个不饱和键，另外侧链上也可以含有醚键）， R^{41} 表示部分或完全被氟化的碳原子数1~50的直链或支链的烷基、链烯基或烷氧烷基（也可被卤族原子部分取代，结构中也可以含有1~3个OH基）及部分或完全被氟化的碳原子数2~700的氟代聚醚基

(也可被卤族原子部分取代, 结构中也可以含有 1~3 个不饱和键, 侧链上也可以含有醚键), R^{42} 表示在 $n+m=4$ 时为 $=C=$ 、在 $n+m=3$ 时为 $R^{43}C$ 、在 $n+m=2$ 时为 $(R^{43})(R^{44})C=$ 、在 $n+m=1$ ($n=0$ 且 $m=1$) 时为 $(R^{43}R^{44}R^{45}C-$ (但 R^{43})、 (R^{44}) 及 (R^{45}) 为也可以被卤族原子取代的碳原子数 1~5 的烷基)]。

7. 权利要求 1 中记载的涂料组合物, 其中上述的含有多氟化碳链的化合物为以通式 [VII] 表示的分子中含有氧原子的氟化烃类化合物,



[式中 m 为 2~5 的整数, n 为 0 或 1~30 的整数, n' 为 0 或 1~30 的整数, 且 $1 \leq n+n' \leq 30$, R^{46} 及 R^{47} 为氢原子、部分或完全被氟化的碳原子数 1~50 的直链或支链的烷基、链烯基或烷氧烷基 (也可以被氟原子以外的卤族原子部分取代, 结构中也可以含有 1~3 个 OH 基) 及部分或完全被氟化的碳原子数 2~700 的氟代聚醚基 (也可以被氟原子以外的卤族原子部分取代, 结构中也可以含有 1~3 个不饱和键, 侧链上也可以含有醚键)、 R^{48} 及 R^{49} 表示部分或完全被氟化的碳原子数 1~50 的直链或支链的烷基、链烯基、烷氧烷基 (也可被氟原子以外的卤族原子取代, 结构中也可以含有 1~3 个 OH 基) 及部分或完全被氟化的碳原子数 2~700 的氟代聚醚基 (也可以被氟原子以外的卤族原子部分取代, 结构中也可以含有 1~3 个不饱和键, 侧链上也可以含有醚键)]。

8. 涂有权利要求 1 中的涂料组合物的涂覆物。

说明书

涂料组合物及涂覆物

本发明涉及防水防油性及防污性优异的涂料组合物及涂覆物。

在家电、办公机器、汽车、建材制品等的表面上为防止污垢，有必要涂覆具有防水防油性、防污性、无粘着性的涂膜。为使涂膜具有这些表面特性，正在适用的是在涂料中加入具有全氟代烷基的聚合物。例如目前公开的有，在通用的涂料中混合具有全氟代烷基的聚合物（特开昭 58—96 659 号公报）及以具有全氟代烷基的聚合物作为主要成分制成涂料的方法（特公开 1—32 872 号公报），但防污性不充分。

在特开平 4—175386 号公报中记载有在含有聚氨酯树脂类成分及硅酮树脂类成分的涂膜形成树脂中添加含有氟代丙烯酸树脂的防水防油剂的防水防油性涂料组合物。但是完全没有关于防污性的记载。另外，由于该发明的涂料组合物中防水防油剂的添加量大，所以在涂覆时容易发生所说的弹力，存在难以得到光滑涂膜的缺点。通常在涂料中混入以具有全氟代烷基的聚合体作为主要成分的防水防油剂时，因防水防油剂与涂料的相溶性不好而容易引起刷漆时的弹力，难以得到光滑的涂膜。另外，虽然知道在以丙烯酸树脂或聚酯树脂作为主体，以三聚氰胺甲醛树脂或异氰酸酯类硬化剂进行交联形成涂膜时，如果提高交联密度、增加涂膜硬度则防污性提高，但防水防油性不好。

在特公昭 60—21 686 号公报中记载有由可溶于溶剂的含羟基的含氟共聚物形成的涂料组合物。但由于该含羟基的含氟共聚物的氟原子含量低，所以防油性及防污性不好。另外，在特开昭 63—199211 号公报中提出了由具有可溶于溶剂的硬化反应部位的含氟共聚物及含有全氟代烷基的醇及氟代硅酮化合物形成的涂料组合物，虽然发现涂料表面具有防油性，但在后述的红色万能墨水的耐污染性试验中，红色万能墨水干燥后残留有油滴的痕迹，存在不能将其完全擦拭掉的问题。

本发明的目的在于提供能够形成具有优异的防水防油性及防污性的涂膜的涂料组合物及涂覆物。

本发明的发明人为实现上述目的进行了反复的实验，结果发现如果在涂料中添加作为涂膜改性剂的含有多氟化碳链的化合物及硅酮油，则能得到可形成防水防油性及防污性均优异的涂膜的涂料组合物，从而完成了本发明。

即本发明涉及一种涂料组合物，该涂料组合物是由在每 100 份（重量份，以下相同）的涂膜形成成分中加入作为涂膜改性剂的 0.01～3.0 份的含有多氟化碳链的化合物及 0.01～3.0 份的硅酮油形成的。另外，本发明还涉及涂有上述涂料组合物的涂覆物。

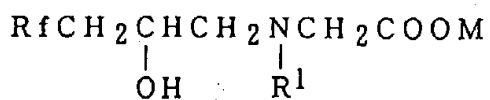
作为涂膜改性剂中被使用的一种含有多氟化碳链的化合物既可以是聚合物也可以是非聚合物，具体可举例的有（1）氟类表面活性剂、（2）氟类油、（3）含有全氟代烷基的聚合物、（4）氟代硅酮油等。

（1）氟类表面活性剂为含有全氟代烷基或全氟代亚烷基的表面活性剂，可如下所示分类为①阴离子氟类表面活性剂、②阳离子氟

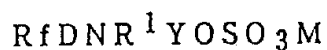
类表面活性剂、③两性氟类表面活性剂及④非离子氟类表面活性剂，但并未限定于这几类。

①阴离子氟类表面活性剂

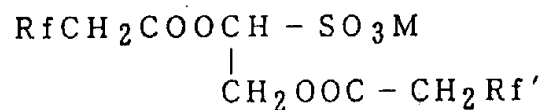
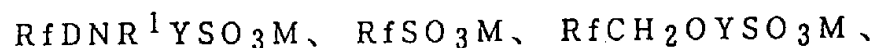
i) -COOM 型



ii) -OSO₃M 型



iii) -SO₃M 型



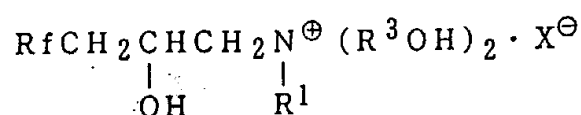
(式中 Rf 及 Rf' 分别为烷基的部分或全部的氢原子被氟原子取代的氟代烷基、D 为—CO—、—SO₂—或—(CH₂)_z—(其中 Z 为 1~10 的整数)、Y 为 C₁~C₆ 的亚烷基、M 为氢原子、NH₄、碱金属或碱土金属、R¹ 为氢原子或低级烷基)

②阳离子氟类表面活性剂

i) $-NR^1R^2 \cdot HX$ 型



ii) $-N^{\oplus} \cdot X^{\ominus}$ 型



(式中, Rf 、 D 、 R^1 及 Y 与上述相同, R^2 与 R^1 相同, R^3 为 $C_2 \sim C_3$ 的亚烷基、 HX 为酸、 X 为卤族元素或酸根)

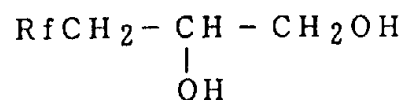
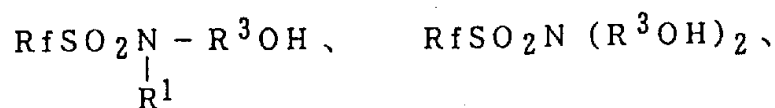
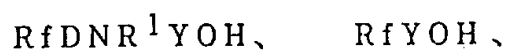
③两性氟类表面活性剂



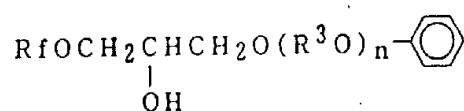
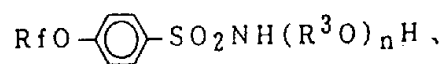
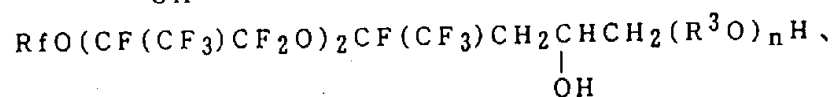
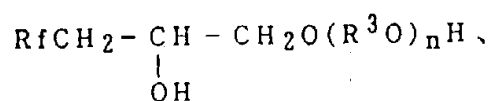
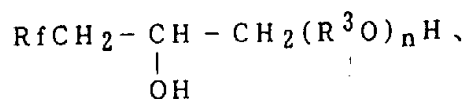
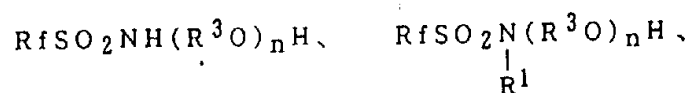
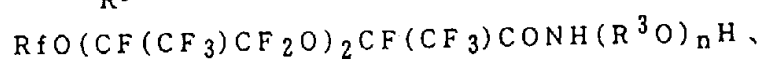
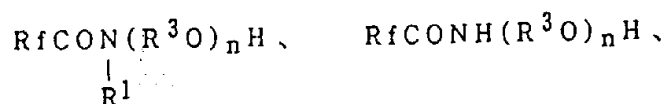
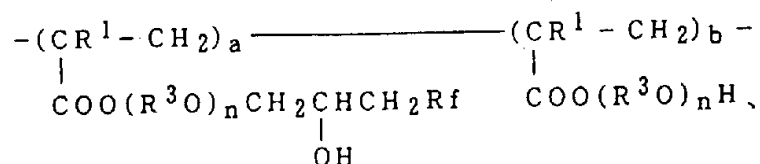
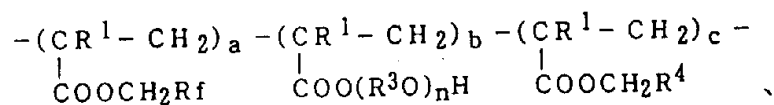
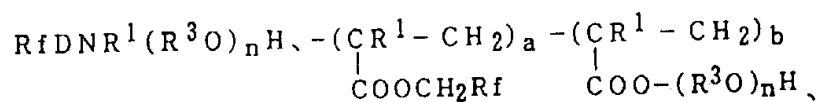
(式中 Rf 、 D 、 R^1 及 Y 与上述相同, Y' 为 $C_2 \sim C_6$ 的亚烷基)

④非离子氟类表面活性剂

i) $-OH$ 型



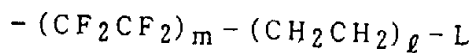
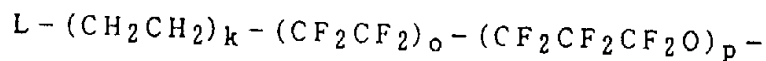
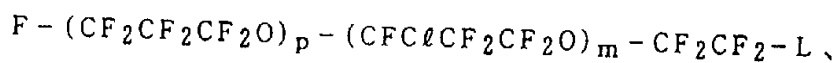
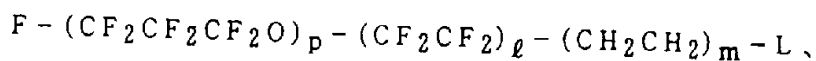
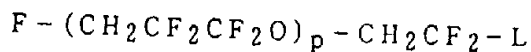
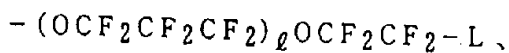
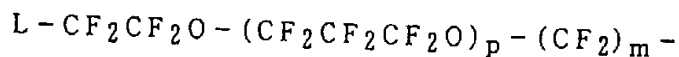
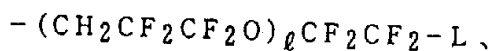
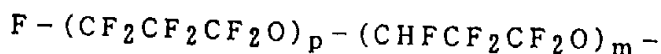
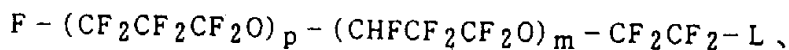
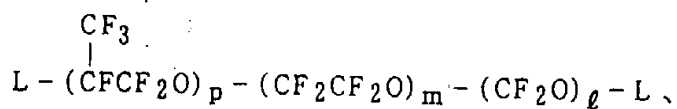
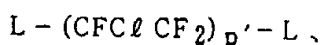
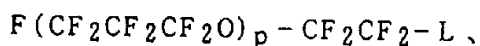
ii) - O - 型



(式中 R^1 、 D 、 R^1 、 R^3 及 Y 与上述相同, R^4 为 $C_1 \sim C_{22}$ 的烷基, n 为 1~30 的整数, a 、 b 、 c 分别为 1~100 的整数)

作为市场上出售的商品有大金工业(株)制 Unidyn DS—101, DS—202、DS—301、DS—406 等。

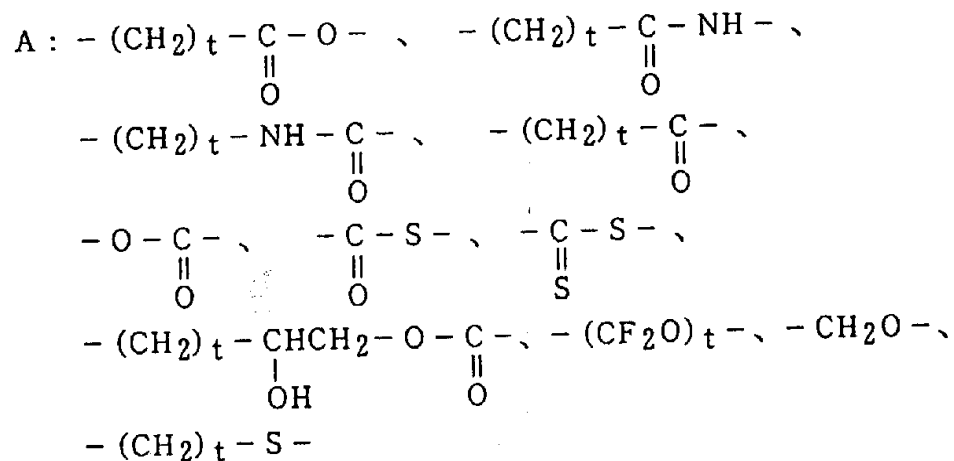
(2) 作为氟类油可列举的有全氟代聚醚及氟三氟乙烯的聚合物、其他特定的氟化烃化合物。可以用下列的通式所表示的化合物举例表示, 但并不限于此。



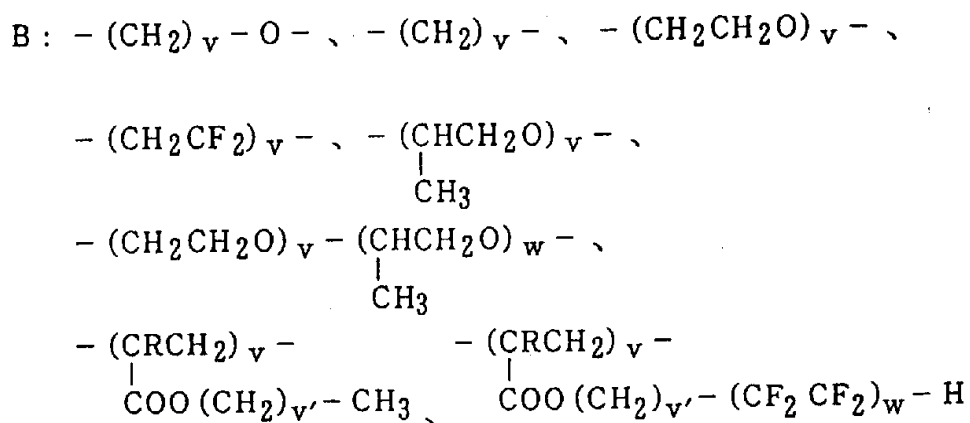
(k, l, m, o, p 为 0~200 的整数、p' 为 1~20 的整数)

(q, r, s 为 0 或 1)

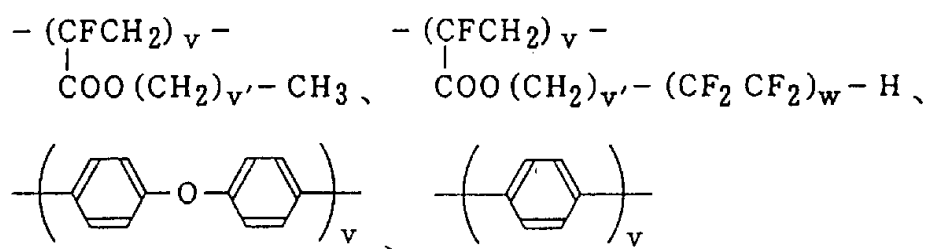
$$(L = (A)_q - (B)_r - (C)_s$$



(t 为 0~100 的整数)



(R 为氢原子或甲基)



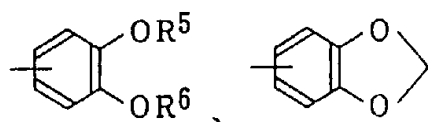
(v' , v , w 为 1~100 的整数)

C: $-\text{H}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、

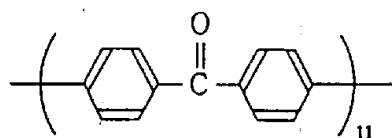
$-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NCO}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{NCS}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、

$-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{POOH}$ 、 $-\text{NR}^5\text{R}^6$ 、 $-\text{CHR}^5\text{R}^6$ 、

$-(\text{CH}_2)_d-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_u-\text{H}$ 、



(R^5 , R^6 为苯基、环己基或 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 的烷基)、

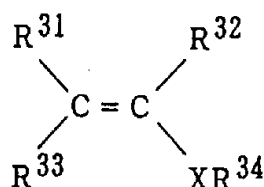


(u , d 为 1~10 的整数)

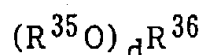
作为市场上出售的商品有大金工业(株)制 Dlemnum S—20 及 Daifloil 20 等。

作为其他的氟化烃化合物可以列举的有以下通式[IV]~[VI-II]表示的氟化烃化合物。另外,对于在以下的说明中表示各通式[IV]~[XXVII]中的取代基及数值的符号,在以后的各式的说明项中说明,但在通式[IV]~[XXVII]中的符号只对其通式有效。

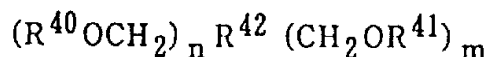
通式 [IV]



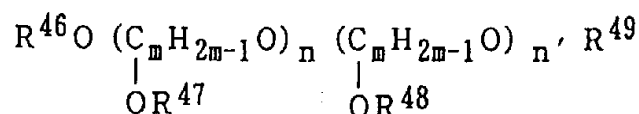
通式 [V]



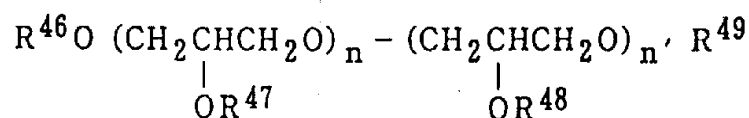
通式 [VI]



通式 [VII]



通式 [VIII]



以下对化合物的构造及制造方法按各通式说明。

通式 [IV] 表示的化合物

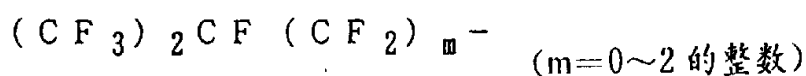
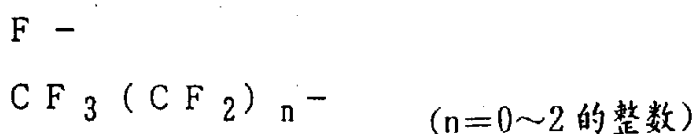
通式 [IV] 中的 R^{31} 、 R^{32} 及 R^{33} 表示氟原子、或者部分或全部被氟化的碳原子数为 1~30, 优选 1~10, 最优选 1~5 的直链或支链烷基或链烯基 (也可以是部分地被氟原子以外的卤族原子取代的)。

此处所说的“部分地或全部地被氟化”是指烷基或链烯基的氢原子的一部分或全部被氟原子取代的取代基，所说的“也可以部分地被氟原子以外的卤素原子取代的”是指还包括被部分氟化的烷基或链烯基上残留的氢原子的一部分或全部被氟以外的卤素原子取代的取代基。

作为相当于 R^{31} 、 R^{32} 及 R^{33} 的取代基，例如可列举的有具有饱和结构的直链或支链的氟代烷基及具有不饱和结构的直链或支链的氟代链烯基。

即使在以通式 [IV] 表示的化合物（以下也有用化合物 [IV] 记载的情况）中，具有以氟代烷基及氟代链烯基作为相当于 R^{31} 、 R^{32} 及 R^{33} 的取代基的化合物，其氟原子数/碳原子数的比在 0.6 以上，优选 1 以上，最优选 1.5 以上，该化合物作为冷冻机油及磁记录媒体用润滑油特别适合，作为能溶于通用的有机液体的涂料改性剂也很有用。

相当于 R^{31} 、 R^{32} 及 R^{33} 的取代基的具体例如下所示。这些物质由于在工业制造时的原料容易得到，故优选使用，但本发明并不限于此。



通式 [IV] 中的 R^{34} 表示碳原子数 1~30，优选 5~25、最优选 10~20 的直链或支链的烷基或链烯基（也可以被卤素原子部分取代），或碳原子数 2~500、优选 10~300、最优选 20~200 的聚醚基（也

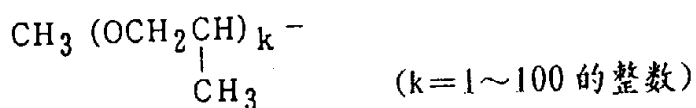
可以被卤素原子部分取代)。

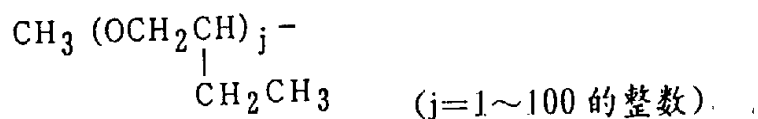
此处所说的“也可以被卤素原子部分取代”是指也包括烷基或链烯基、或聚醚基中的一部分氢原子被卤原子取代的取代基。

另外，在 R^M 表示的取代基中包括烷基或链烯基、或聚醚基的一部分氢原子被卤原子之外的取代基所取代的取代基。此处作为卤原子之外的取代基可列举的有羟基、硫醇基、烷氧基、氰基、硝基、醚基、硫醚基、酯基、羰基、磺酰基、亚磺酰基、羧基、羧酸酯基、氨基、硫代碳酸酯基、酰胺基、亚氨基、膦基、亚磷酸酯基等。

从而，为形成作为相当于 R^M 的取代基的聚醚基(聚二醇基)也可以使用末端被烷氧基变性的聚二醇作为原料(前体)。此时作为用作原料使用的聚二醇理想的是使用在 40°C 时的动态粘度在 $1\sim 500\text{cst}$ 、优选 $3\sim 350\text{cst}$ 、最优选 $5\sim 200\text{cst}$ 的范围内的物质。

相当于 R^M 的取代基的具体例如下所示。这些物质由于在工业制造时原料容易得到，所以优选使用，但本发明并不限于此。

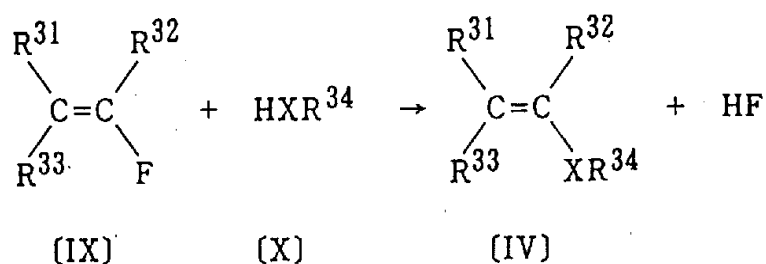




通式 [IV] 中的 X 表示氧原子或硫原子。

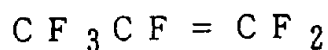
化合物 [IV] 的制造方法

化合物 [IV] 可以用各种方法合成。作为有代表性的合成方法有以下述反应式 [A] 表示的反应进行合成的方法。

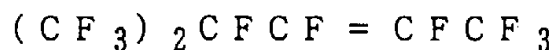


反应 [A] 中的 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 及 X 分别相当于通式 [IV] 中的基团，并与通式 [IV] 中的其团定义相同。

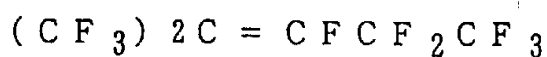
原料化合物 [IX] 可通过相当于目的化合物 [IV] 的 R^{31} 、 R^{32} 及 R^{33} 的取代基的组合来选择，其具体例如下所示。这些物质因为容易得到故优选使用，但本发明并不限于此。



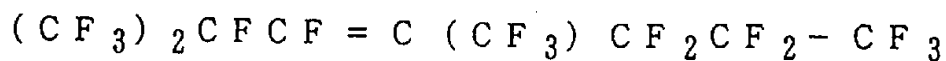
[六氟丙烯]



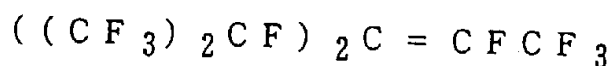
[六氟丙烯二聚物、D—1]



[六氟丙烯二聚物、D—2]



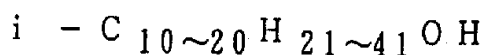
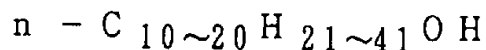
[六氟丙烯三聚物、T—1]



[六氟丙烯三聚物、T—2]

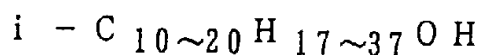
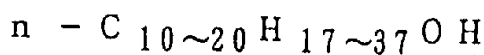
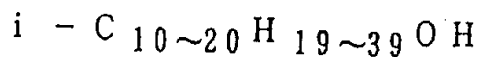
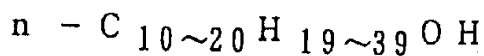
原料化合物 [X] 可通过相当于目的化合物 [IV] 的 R^{3d} 及 X 的取代基的组合来选择，其具体例如下所示。这些物质因为容易得到所以优选使用，但本发明并不限于此。

直链的或支链的高级醇



(其中包括特定一种物质的纯品及碳原子数不同的物质的混合物)

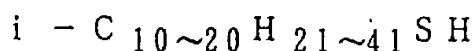
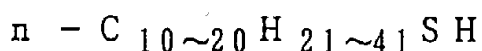
直链或支链的高级链烯基醇



(其中包括特定一种物质的纯品及碳原子数不同的物质的混合物)

椰子烷基醇

直链的或支链的高级硫醇



(其中包括特定一种物质的纯品及碳原子数不同的物质的混合物)

(末端变性) 聚乙二醇

(末端变性) 聚丙二醇

(末端变性) 聚丁二醇

该反应可在溶剂中进行, 或不使用溶剂也可以进行。在使用溶剂时的溶剂使用量, 按容量为原料化合物 [IX] 及原料化合物 [X] 的总量的 0.1~100 倍、优选 0.5~10 倍、最优选为 1~5 倍。作为可以使用的溶剂例如有非质子性的极性溶剂、具体可列举的有丁酮、丙酮、DMF、DMSO、NMP、环丁砜、Diglyme、triglyme、醚、THF、氯仿、二氯甲烷等。

在该反应中作为催化剂, 或者在该反应中产生副产品 HF 时作为补充剂可以使用碱性催化剂。此时, 碱性催化剂的使用当量为原料化合物 [IX] 及 [X] 中任一个的 0.001~10 当量、优选 0.01~5 当量、最优选 0.1~2 当量。作为碱性催化剂的具体可列举的有 KOH、NaOH、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 等无机碱、三乙胺、三丁胺等有机碱等。

该反应的反应温度为 $-10\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、优选 $0\sim 150^{\circ}\text{C}$ ，最优选 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ ，此时的反应压力为 $0\sim 50\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 、优选 $0\sim 20\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 、最优选 $0\sim 10\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 。反应时间为30分 $\sim$ 100小时、优选2 $\sim$ 50小时。

该反应中的原料化合物[IX]与原料化合物[X]的使用比例即[IX]/[X]的当量比为0.01 $\sim$ 20，优选0.5 $\sim$ 10，最优选0.5 $\sim$ 3。

该反应即可以将作为原料的各化合物分批加入，也可以将一种原料化合物滴入或吹入到另外一种原料化合物中。

对于反应后的处理方法即从反应液回收化合物[IV]的方法并无特别限定，可利用通常的方法精制。例如可通过将反应液在大量的水中急冷，用与水不相溶的溶剂(CFC 113(以下简称S—3、二氟甲烷、氟仿等)萃取，然后用酸、碱、饱和食盐水等洗净，之后用无水硫酸钠、无水硫酸镁等干燥，过滤后将溶剂从滤液中减压蒸馏除去即可回收化合物[IV]。如有必要可再一次减压蒸馏，用柱色谱精制。

通式[V]表示的化合物

通式[V]中的d为1或者2。

通式[V]中的 R^{35} 表示部分或全部被氟化的碳原子数1 $\sim$ 50、优选1 $\sim$ 35、最优选2 $\sim$ 26的直链或支链的烷基、链烯基或烷氧烷基(也可以被氟原子之外的卤原子部分取代，或者结构中具有1 $\sim$ 3个羟基)、或部分或全部被氟化的碳原子数2 $\sim$ 700、优选3 $\sim$ 800、最优选5 $\sim$ 150的氟代聚醚基(也可以被氟原子之外的卤原子部分取代、或结构中也可以含有1 $\sim$ 3个不饱和键、及侧链上也可以含有醚键)。

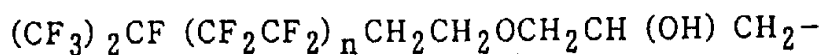
此处所说的“部分地或完全地被氟化”是指烷基、链烯基或烷

氧烷基的氢原子的一部分或全部被氟原子取代的取代基及分子中至少含有一个氟原子的氟代聚醚基，所说的“也可以被氟原子以外的卤原子部分取代”及“结构中也可以含有1~3个羟基”是指被部分氟化的烷基、链烯基或烷氧烷基的残留部分或全部氢原子被氟原子以外的卤原子或1~3个的OH基取代的取代基及分子中含有氟原子以外的卤原子的氟代聚醚基。此处所说的“结构中也可以含有1~3个不饱和键”是指不仅是饱和的（不具有碳原子—碳原子双键和三键）氟代聚醚基，也包括不饱和的氟代聚醚基，但每个作为取代基的氟代聚醚基中碳—碳双键及三键的总数为1~3个。此处所说的“侧链上也可以含有醚键”是指不只是在主链上含有醚键的氟代聚醚基，也包括侧链上含有醚键的氟代聚醚基。

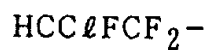
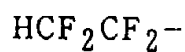
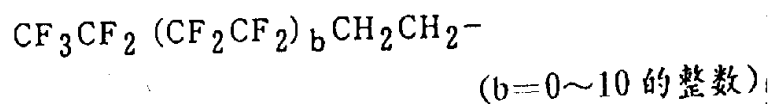
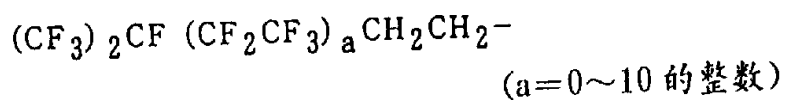
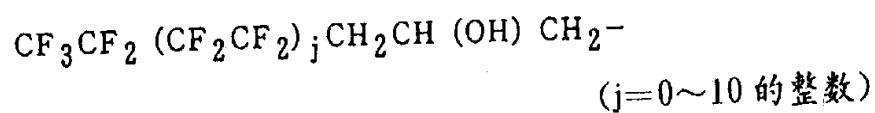
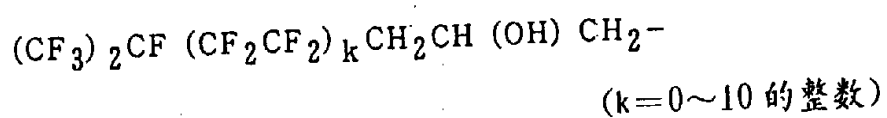
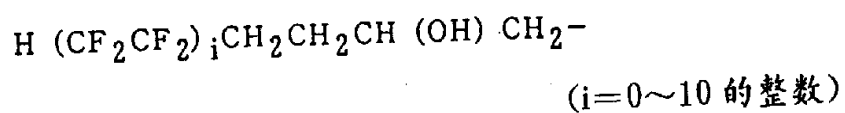
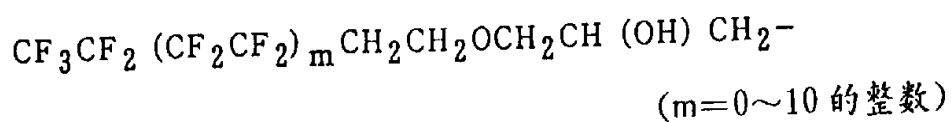
作为相当于R³⁵的取代基例如为具有饱和结构的直链或支链的氟代烷基或氢氧化氟代烷基、具有不饱和结构的直链或支链的氟代链烯基或氢氧化氟代链烯基等。

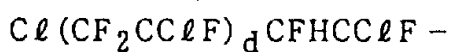
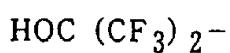
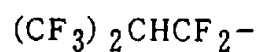
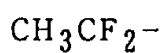
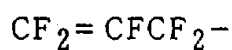
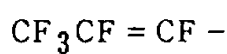
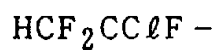
在化合物[V]中，作为相当于R³⁵的取代基，可选择具有氟原子数/碳原子数之比在0.6以上、优选1以上、最优选1.5以上的氟代烷基、氟代链烯基、氟代烷氧烷基或氟代聚醚基的化合物，该化合物作为冷冻机油及磁记录媒体用润滑油特别适用，作为能溶于通用的有机液体的涂料改性剂也很有用。

相当于R³⁵的取代基的具体例如下所示。这些物质由于在工业制造时的原料容易得到，但本发明并不限于这些物质。

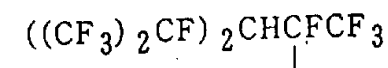
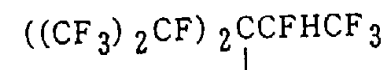
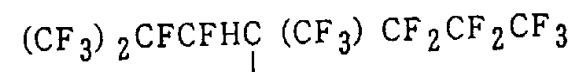
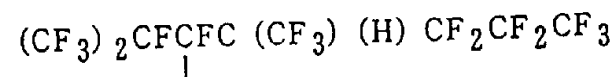
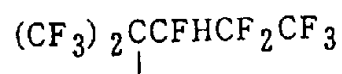


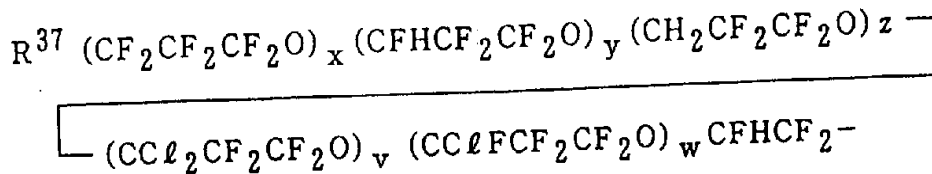
(n=0~10 整数)



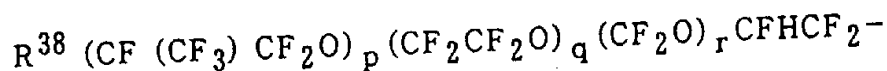


(d=0~20 的整数)





(其中 x、y、z、v 及 w 为 0~100 的整数但不能同时全部为 0。R³⁷ 表示卤原子、或碳原子数 1~3 的烷氧基 (也可部分或全部被氧化。))



(其中 p、q 及 r 为 0~100 的整数, 但不能同时全部为 0, R³⁸ 表示卤原子或碳原子数 1~3 的烷氧基 (也可部分或全部被氟化。))

相当于 R³⁵ 的氟代聚醚基可利用对应的在主链上具有全氟代聚醚、未被完全氟化的氟代聚醚或部分地被其他的卤原子取代的卤化氟代聚醚等氟代聚醚作为原料 (前体) 形成。能作为原料使用的氟代聚醚的具体例 (制造商与商品名) 如下所示。这些物质由于是市场上出售的商品; 容易得到, 故优选使用, 但本发明并不限于这些物质。

大金工业 (株) 制品 Demnum

Dupont 社制品 krytox

Montefluos 社制品 FomblinY

Montefluos 社制品 FomblinZ

Montefluos 社制品 FomblinK

NOKKLUEBER 社制品 Barierta

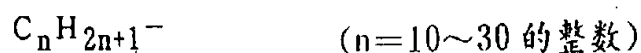
作为原料使用的氟代聚醚理想的是氟原子数/碳原子数之比为 0.6 以上、优选 1 以上、最优选 1.5 以上的氟代聚醚。

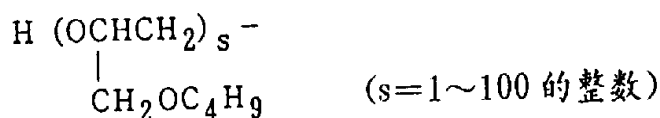
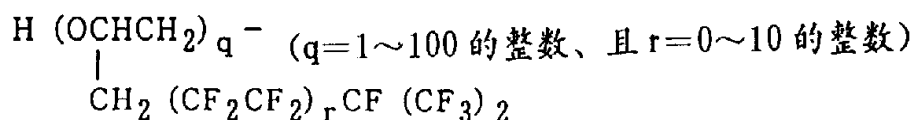
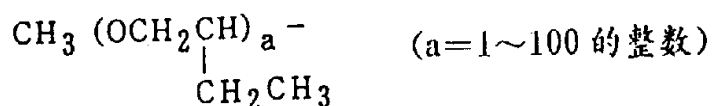
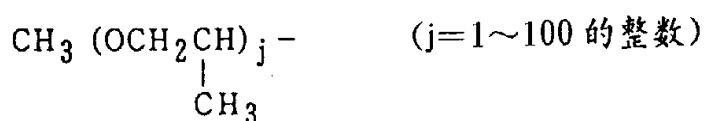
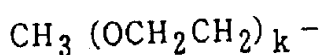
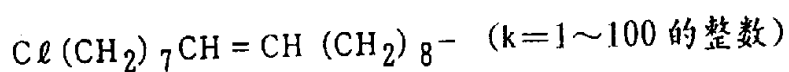
通式 [V] 中的 d 为 1 时, R^{36} 表示单官能团, 具体表示为可被卤原子部分取代的碳原子数 1~30、优选 1~10、最优选 1~5 的直链的或支链的烷基或链烯基, 或可被卤原子部分取代的碳原子数 2~500、优选 10~300、最优选 20~200 的聚醚基。

相当于 R^{36} 的取代基中也包括被卤原子以外的取代基取代的取代基。作为卤原子以外的取代基有羟基、硫醇基、烷氧基、氰基、硝基、醚基、硫醚基、酯基、羰基、磺酰、亚磺酰、羧基、羧酸酯基、氨基、硫代氨基甲酸酯基、酰胺基、亚氨基、膦基、亚磷酸酯基等。

通式 [V] 中的 d 为 1 时, 为形成相当于 R^{36} 的取代基的聚醚基 (聚二醇基), 可以使用末端被各种烷氧基变性的聚二醇作为原料 (前体)。此时, 作为原料使用的聚二醇, 要选择在 40℃ 时动态粘度在 1~500cst、优选 3~350cst、最优选 5~200cst 范围内的物质。

相当于 R^{36} 的单官能团的具体例如下所示。这些物质由于工业制造时的原料容易得到, 故优选使用, 但本发明并不限于这些物质。



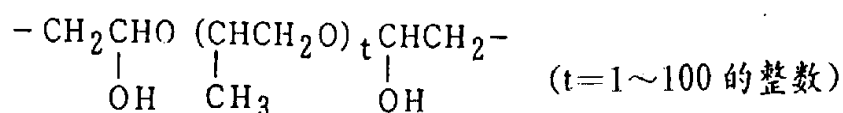


通式 [V] 中的 d 为 2 时, R^{36} 表示二官能团, 具体表示碳原子数 1~10 的直链的或支链的二官能的烷基或二官能的链烯基, 或碳原子数 2~500、优选 10~300、最优选 20~200 的二官能的聚醚基, 在相当于 R^{36} 的取代基中包括这些二官能的基团的部分氢原子被卤族原子取代的二官能基团, 另外还包括被卤原子之外的取代基取代的二官能基团。作为卤原子之外的取代基有羟基、硫醇基、烷氧基、氰基、硝基、醚基、硫醚基、酯基、羰基、磺酰、亚磺酰、羧基、羧酸酯基、氨基、硫代氨基甲酸酯基、酰胺基、亚氨基、膦基、亚磷

酸酯基等。

通式 [V] 中的 d 为 2 时, 为形成作为 R^{36} 的取代基的二官能的聚醚基 (二官能的聚二醇基), 可使用的原料为末端被各种烷氧基变性的聚二醇。此时作为原料使用的聚二醇适合采用在 40°C 下动态粘度在 $1\sim 500\text{cst}$ 、优选 $3\sim 350\text{cst}$ 、最优选 $5\sim 200\text{cst}$ 的范围内的物质。

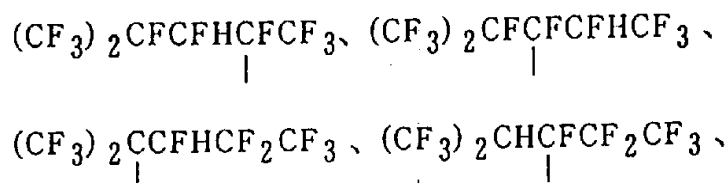
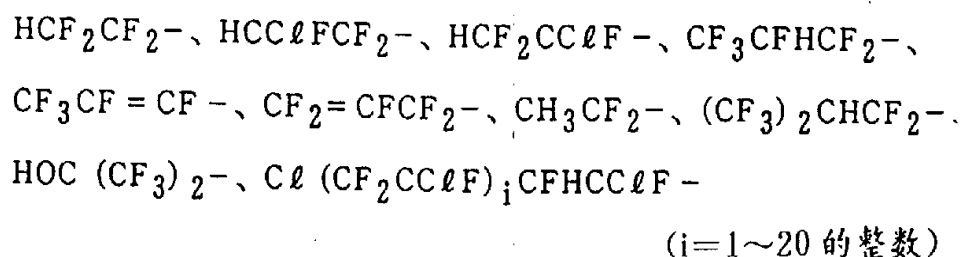
相当于 R^{36} 的二官能基团的具体例如下所示。这些物质由于工业制造时的原料容易得到, 故优选使用, 但本发明并不限于这些物质。

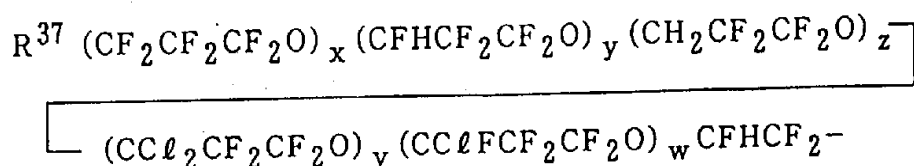
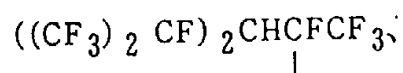
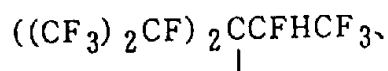
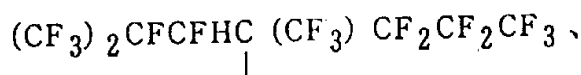
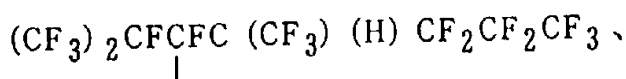


化合物 [V] 的制造方法

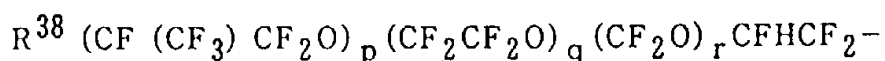
化合物 [V] 可用各种方法合成。

例如, 通式 [V] 中的 R^{35} 可以是以下各取代基中的任意一个:

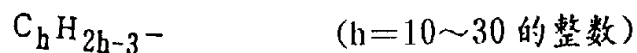
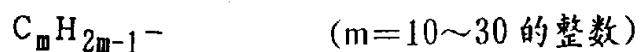


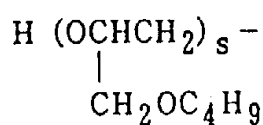
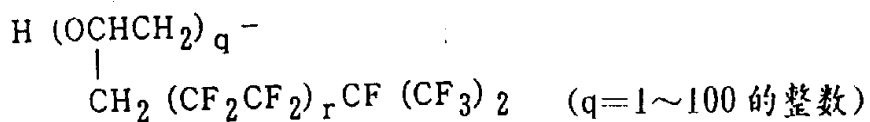
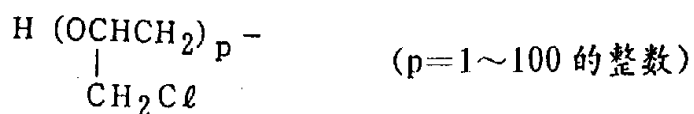
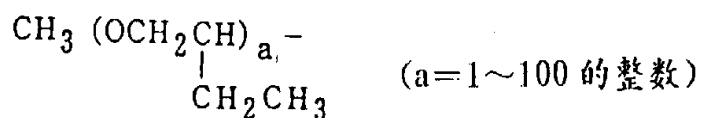
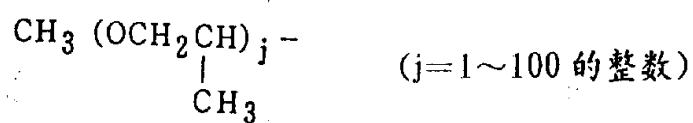
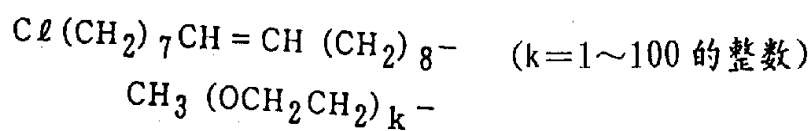
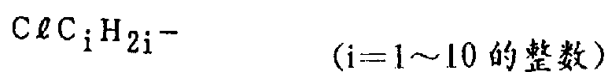


(其中 x 、 y 、 z 、 v 及 w 为 0~100 的整数但不能同时全部为 0, R^{37} 表示卤原子或碳原子数 1~3 的烷氧基(也可以部分或全部被氟化), 及



(其中 p 、 q 及 r 为 0~100 的整数, 但不能同时全部为 0, R^{38} 表示卤原子或碳原子数 1~3 的烷氧基(也可以部分或全部被氟化)), 并且通式 [V] 中的 d 为 1 时, R^{35} 可以是以下各取代基中的任意一个:

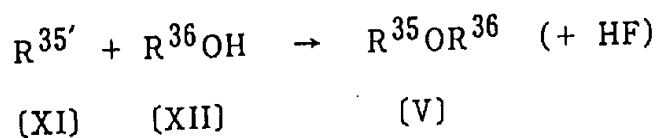




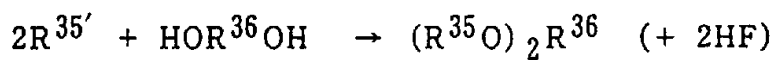
(其中 $s=1\sim 100$ 的整数且 $r=0\sim 10$ 的整数)

作为通式 [V] 中的 d 为 2 且 R^{36} 相当于取代基 $-(\text{C}_h\text{H}_{2h})-$ ($h=1\sim 10$ 的整数) 时, 化合物 [V] 的代表性合成方法可列举的有通过下述反应式 [B] 及反应式 [C] 表示的合成方法。

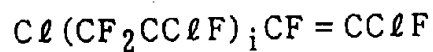
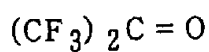
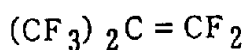
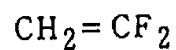
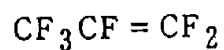
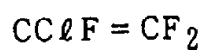
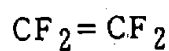
反应式 [B] (d 为 1: R^{36} 为一官能团)



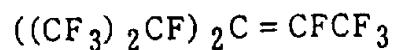
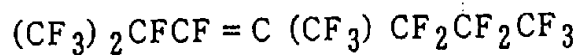
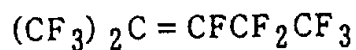
反应式 [C] (d 为 2: R^{36} 为二官能团)

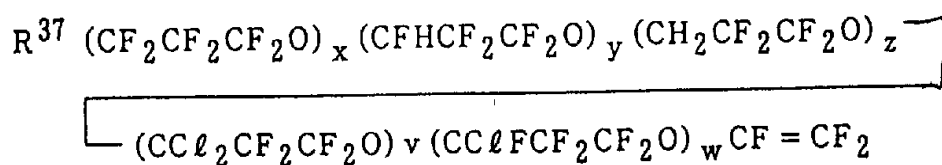
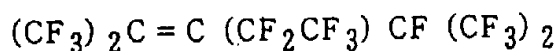


其中相当于 $R^{35'}$ 的原料化合物 [XI] 为如下所示的氟代烯烃及氟代酮。

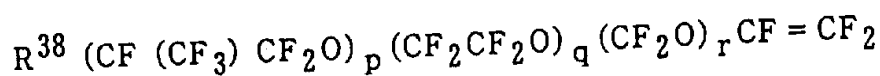


(其中 $i=1\sim 20$ 的整数)





(其中 x 、 y 、 z 、 v 及 w 为 0~100 的整数, 但不能同时全部为 0, R^{37} 表示卤原子或碳原子数 1~3 的烷氧基 (也可部分或全部被氟化))

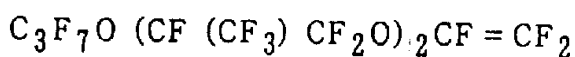
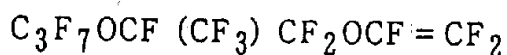
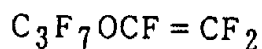
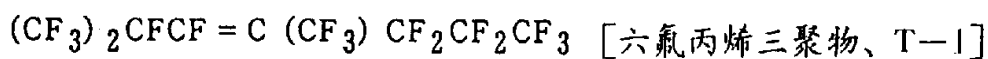
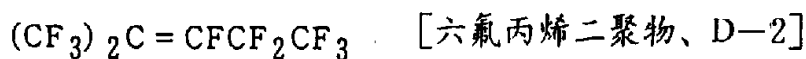
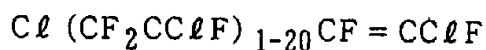


(其中 p 、 q 及 r 为 0~100 的整数, 但不能同时全部为 0, R^{38} 表示卤原子或碳原子数 1~3 的烷氧基 (也可部分或全部被氟化))

R^{35} 及 R^{36} 与上述相同。

原料化合物 [XI] 可根据相当于目的化合物 [V] 的 R^{35} 的取代基来选择, 具体的例子有很多例如可列举以下所示的氟代烯烃及氟代酮。这些物质由于容易得到故优选使用, 但本发明并不限于这些物质。

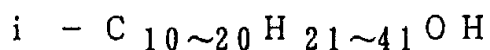
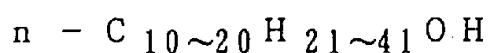




原料化合物 [XII] 及原料化合物 [XII'] 可以选择与目的化合物 [V] 的 R^{36} 相当的取代基相对应的物质，其代表性的具体例如下所示。

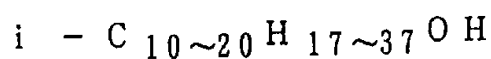
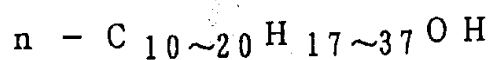
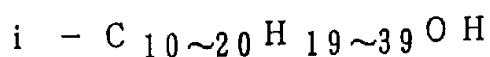
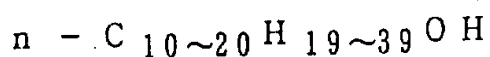
化合物 [XII]

高级（支链）醇



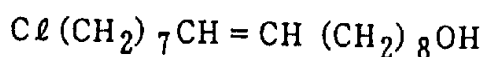
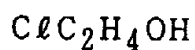
(其中也包括特定的一种物质的纯品及碳原子数不同的物质的混合物)

高级(支链)链烯基醇



(其中也包括特定的一种物质的纯品及碳原子数不同的物质的混合物)

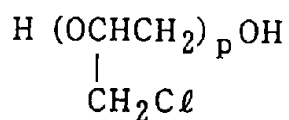
椰子烷基醇



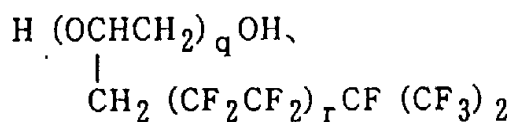
化合物 [XII']:

(末端变性) 聚乙二醇

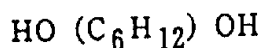
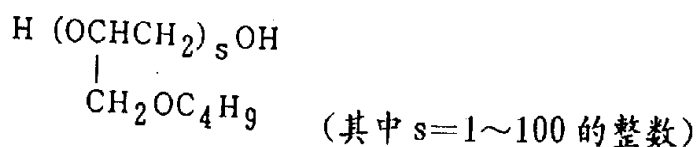
(末端变性) 聚丙二醇



(其中 $p=1 \sim 100$ 的整数)



(其中 $q=1\sim100$ 的整数、 $r=0\sim10$ 的整数)



这些反应可以在溶剂中或不使用溶剂进行。使用其他的溶剂时溶剂的使用量按容量为原料化合物 [XI] 与原料化合物 [XII] 或原料化合物 [XII'] 的总容量的 0.1~100 倍、优选 0.5~10 倍、最优选 1~5 倍。可以使用的溶剂例如有非质子性的极性溶剂，具体例有丁酮、丙酮、DMF、DMSO、NMP、环丁砜、diglyme、triglyme、醚、THF、氯仿、二氯甲烷等。

在这些反应中，可以使用碱性催化剂作为催化剂或作为在反应中产生副产品 HF 时的补充剂。

此时碱性催化剂的使用当量为原料化合物 [XI]、原料化合物 [XII] 及原料化合物 [XII'] 中任一个的 0.001~10 当量、优选 0.01~5 当量、最优选 0.1~2 当量，作为碱性催化剂的具体例可列举的有 KOH、NaOH、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 等无机碱、三乙胺、三丁胺等有机碱。

这些反应的反应温度为 $-10\sim200^\circ\text{C}$ ，优选 $0\sim150^\circ\text{C}$ 、最优选 $10\sim100^\circ\text{C}$ ，此时的反应压力为 $0\sim50\text{kg/cm}^2\text{G}$ 、优选 $0\sim20\text{kg/cm}^2\text{G}$ 、最优选 $0\sim10\text{kgG}$ 。反应时间为 30 分钟~100 小时、优选 2~50 小时。

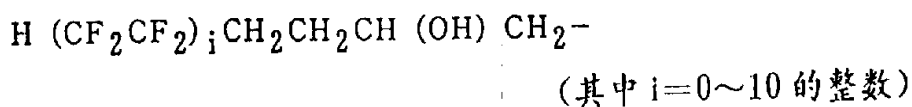
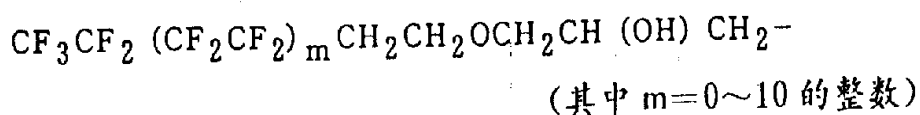
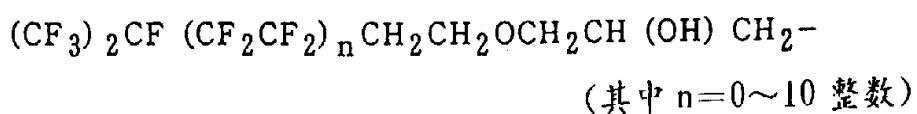
在这些反应中原料化合物 [XI] 与原料化合物 [XII] 或原料化

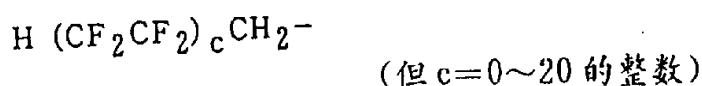
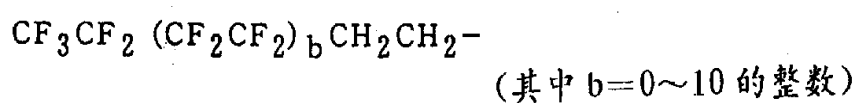
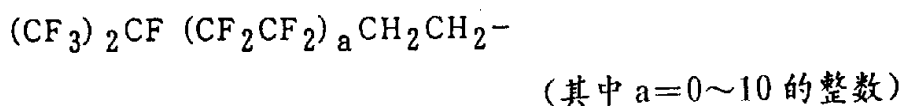
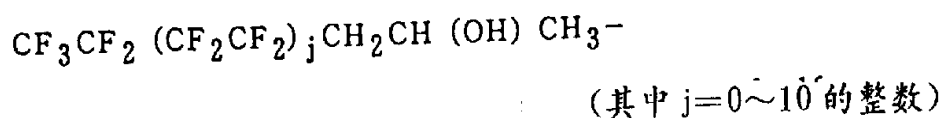
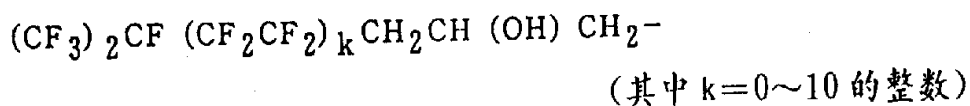
合物 [XII'] 的使用比例即 [XI] / [XII] 当量比或 [XI] / [XII'] 当量比为 0.01~20、优选 0.5~10、最优选 0.5~3。

这些反应可以将各原料化合物分批加入，也可以将一种原料化合物滴入或吹入到另外一种原料化合物中，但本发明并不限于这些方法。

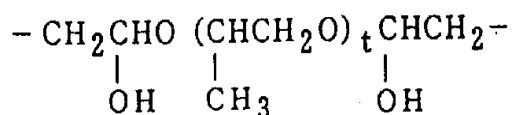
对于反应后的处理方法即从反应液中回收化合物 [V] 的方法并无特别限定，可利用常用方法精制。例如将反应液在大量水中急速冷却，用与水不相溶的溶剂（S-3、二氯甲烷、氯仿等）萃取，用酸、碱、饱和食盐水等洗净后，用无水硫酸钠或无水硫酸镁等干燥，过滤后将滤液中的溶剂通过减压蒸馏除去，可回收得到化合物 [V]。如有必要可再次减压蒸馏，可利用柱色谱等精制。

例如通式 [V] 中的 R^{35} 与上述相同，并且通式 [V] 中的 d 为 1， R^{36} 可以是下列各取代基中的任意一个：



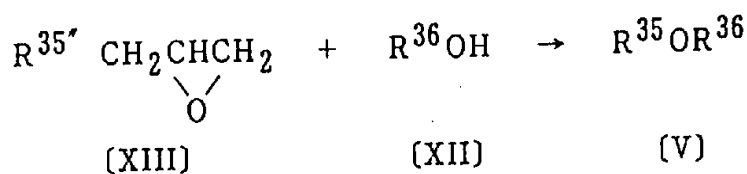


作为当通式 [V] 中的 d 为 2, R^{36} 是以下的取代基:

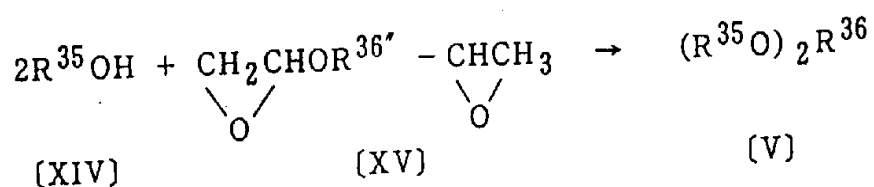


($t=1\sim 100$ 的整数) 的化合物 [V] 的代表性的合成方法可列举的有利用以下述反应式 [D] 或反应式 [E] 表示的反应进行合成的方法。

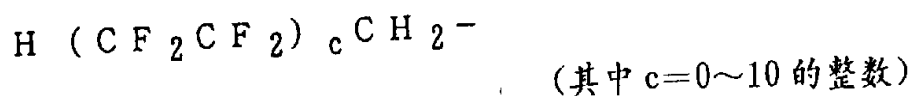
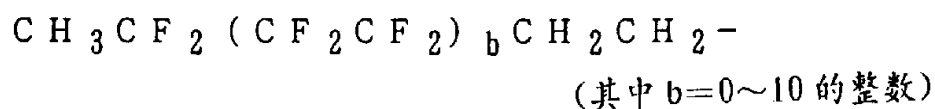
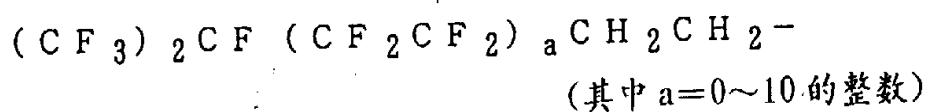
反应式 [D] ($d=1$; R^{36} 为一官能团)



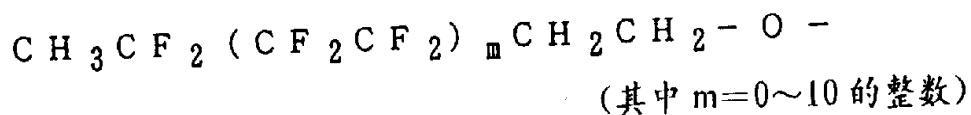
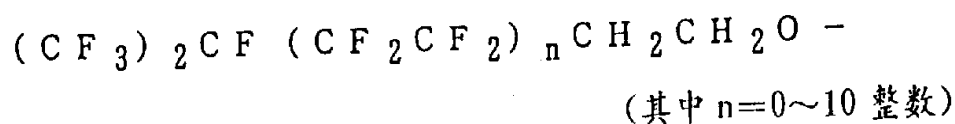
反应式 [E] ($d=2$; R^{36} 为二官能团)

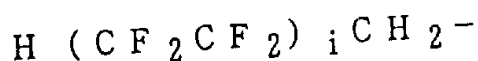


其中 R^{36} 表示以下的取代基。

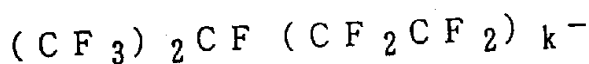


$R^{35'}$ 表示以下的取代基。

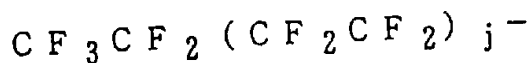




(其中 $i=0\sim 10$ 的整数)

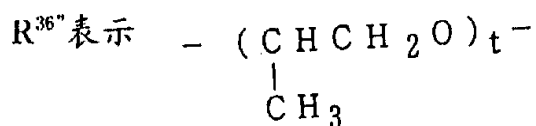


(其中 $k=0\sim 10$ 的整数)



(其中 $j=0\sim 10$ 的整数)

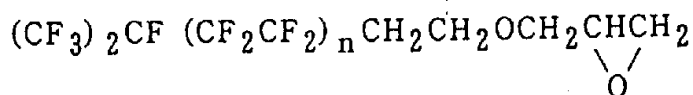
R^{36} 与上述定义相同。



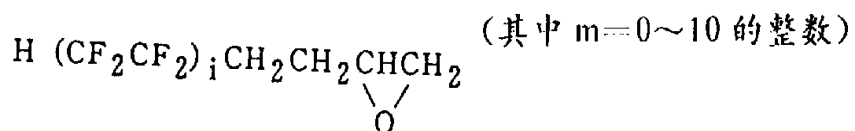
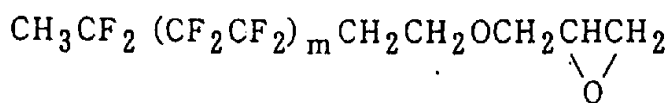
(其中 $t=0\sim 100$ 的整数)。

原料化合物 [XII] 与上述定义相同。

原料化合物 [XIII] 的具体例如下所示。这些物质由于容易得到故优选使用，但本发明并不限于这些物质。

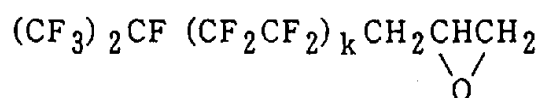


(其中 $n=0\sim 10$ 整数)

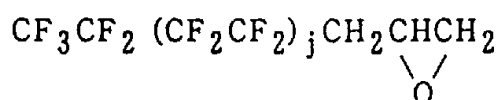


(其中 $m=0\sim 10$ 的整数)

(其中 $i=0\sim 10$ 的整数)

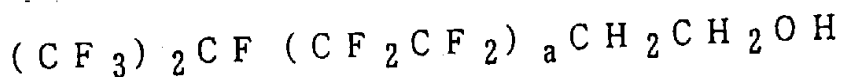


(其中 $k=0\sim 10$ 的整数)

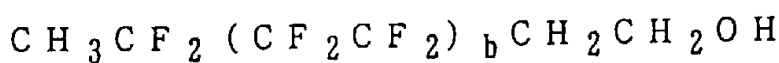


(其中 $j=0\sim 10$ 的整数)

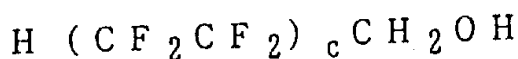
原料化合物 [XIV] 的具体例如下所示。这些物质由于容易得到故优选，但本发明并不限于此。



(其中 $a=0\sim 10$ 的整数)

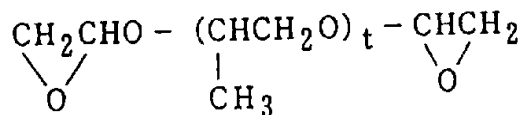


(其中 $b=0\sim 10$ 的整数)



(其中 $c=0\sim 10$ 的整数)

作为原料化合物 [XV] 的具体例可列举的有化合物：



($t=0\sim 100$ 的整数)。该化合物由于容易得到故优选，但本发明并不限于此。

这些反应可以在溶剂中进行，也可以不使用溶剂进行。使用溶剂时溶剂的使用量按容量为原料化合物 [XIII] 与原料化合物 [XII] 或原料化合物 [XIV] 与原料化合物 [XV] 的总量的 0.1~100 倍、优选 0.5~10 倍、最优选 1~5 倍。作为可以使用的溶剂例如有非质子性的极性溶剂，具体的为丁酮、丙酮、DMF、DMSO、NMP、环丁砜、diglyme、triglyme、醚、THF、氯仿、二氯甲烷等。

在这些反应中可以使用路易斯酸催化剂作为催化剂。此时路易斯酸催化剂的使用当量为原料化合物总量的 0.001~10 当量、优选 0.01~5 当量、最优选 0.1~2 当量。作为路易斯酸催化剂的具体例为三氟化硼、三氟化硼的醚加成物等。

这些反应的反应温度为 $-10\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、优选 $0\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、最优选 $10\sim 100^{\circ}\text{C}$ ，此时的反应压力为 $0\sim 10\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 、优选 $0\sim 5\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 、最优选 $0\sim 2\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 。反应时间为 30 分钟~100 小时，优选 2~50 小时。

在这些反应中原料化合物 [XIII] 与原料化合物 [XII] 的使用比例及原料化合物 [XIV] 与原料化合物 [XV] 的使用比例即 [XIII] / [XII] 当量比及 [XIV] / [XV] 当量比为 0.01~20、优选 0.5~10、最优选 0.5~3。

这些反应即可以将各原料化合物分批加入，也可以将一种原料化合物滴加到另一种原料化合物中，但本发明并不限于此。

对于反应后的处理方法即从反应液中回收化合物 [V] 的方法并无特别限定，可利用常用方法精制。例如将反应液在大量的水中急速冷却，然后用与水不相溶的溶剂（S-3、二氯甲烷、氯仿等）萃取，用酸、碱、饱和食盐水等洗净后，用无水硫酸钠或无水硫酸镁

等干燥,过滤后将溶剂从滤液中减压蒸馏除去可回收化合物[V]。如有必要可再次减压蒸馏,可以用柱色谱精制。

通式 [VI] 表示的化合物

通式 [VI] 中的 n 为 0~2 的整数、 m 为 1~4 的整数、且 $1 \leq n + m \leq 4$ 。

通式 [VI] 中的 R^{40} 表示氢原子、部分或全部被氟化的碳原子数 1~50、优选 1~35、最优选 2~26 的直链或支链的烷基、链烯基或烷氧烷基 (也可以被氟原子以外的卤原子部分取代,另外结构中也可以含有 1~3 个的羟基)、及部分或完全地被氟化的碳原子数 2~700、优选 3~300、最优选 5~150 的氟代聚醚基 (也可以被氟原子以外的卤原子部分取代,结构中也可以含有 1~3 个不饱和键,另外侧链上也可以含有醚键)。

此处所说的“部分或完全地被氟化”是指烷基、链烯基或烷氧烷基的氢原子的一部分或全部被氟原子取代的取代基及结构中至少含有 1 个氟原子的氟代聚醚基,所说的“也可被氟原子以外的卤原子部分取代”及“结构中也可以含有 1~3 个羟基”是指部分氟化的烷基、链烯基或烷氧烷基上残留的氢原子的部分或全部被氟原子以外的卤原子或 1~3 个的羟基取代的取代基及结构中含有氟原子以外的卤原子的氟代聚醚基。此处所说的“结构中也可以含有 1~3 个不饱和键”是指不仅包含饱和的 (无碳-碳双键及三键) 氟代聚醚基,还包括不饱和的氟代聚醚基,其结构中的碳-碳双键及三键的总计是每一个取代基为 1~3 个氟代聚醚基。此处所说的“侧链上也可以含有醚键”是指不仅包括在主链上含有醚键的氟代聚醚基也包括在侧链上含有醚键的氟代聚醚基。

相当于 R^{40} 的取代基例如有具有饱和结构的直链或支链的氟代烷基或氢氧化氟代烷基、具有不饱和结构的直链或支链的氟代链烯基或氢氧化氟代链烯基等。

在化合物 [VI] 中，作为相当于 R^{40} 的取代基有氟原子数/碳原子数的比为 0.6 以上、优选 1 以上、最优选 1.5 以上的氟代烷基、氟代链烯基、氟代烷氧烷基或氟代聚醚基，含有这些基团的化合物作为冷冻机油及磁记录媒体用的润滑油特别适用，作为可溶于通用的有机液体的涂料改性剂也有用。

相当于 R^{40} 的取代基的具体例如下所示。这些物质由于在工业制造时的原料容易得到故优选使用，但本发明并不限于此。

H -

HCF_2CF_2-

HCClFCF_2-

$\text{HCF}_2\text{CClF}-$

$\text{CF}_3\text{CFHCF}_2-$

$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}-$

$\text{CF}_2=\text{CFCF}_2-$

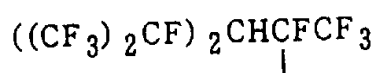
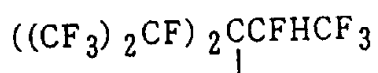
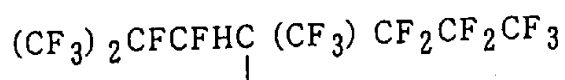
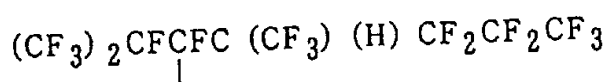
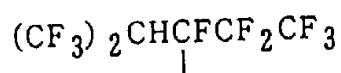
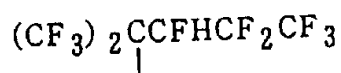
CH_3CF_2-

$(\text{CF}_3)_2\text{CHCF}_2-$

$\text{HOC}(\text{CF}_3)_2-$

$\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CClF})_i\text{CFHCClF}-$

(其中 $i=1\sim 20$ 的整数)



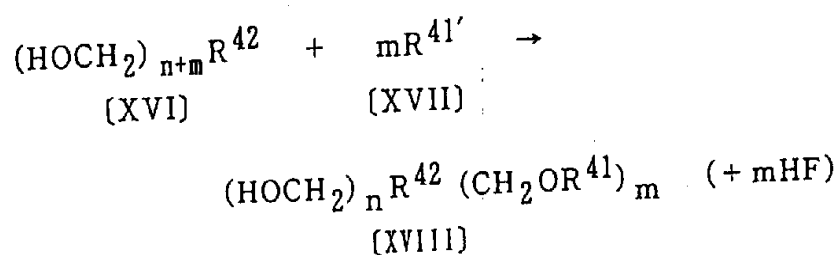
化合物 [VI] 的制造方法

化合物 [VI] 可利用各种方法进行合成。

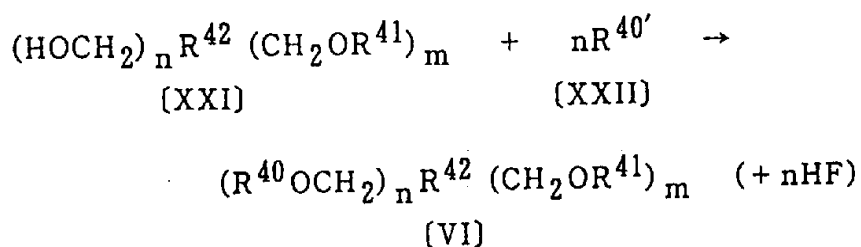
例如作为化合物 [VI] 的代表性合成方法有利用以下述反应 [F] 表示的 2 步反应进行合成的方法。

反应式 [F]

第一反应



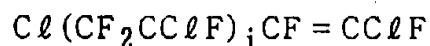
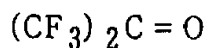
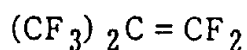
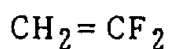
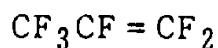
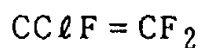
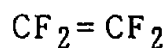
第二反应



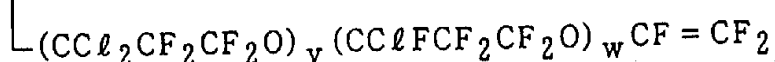
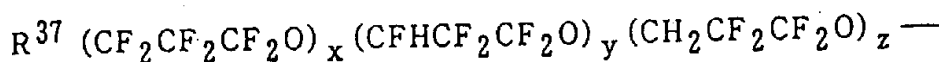
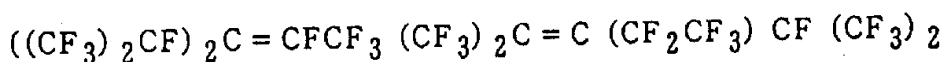
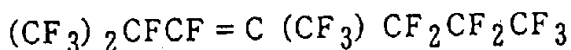
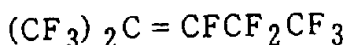
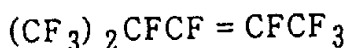
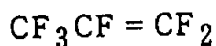
其中反应式 [F] 中的 n 为 0~2 的整数、 m 为 1~4 的整数且 $1 \leq n+m \leq 4$ 。

R^{40} 、 R^{41} 与 R^{42} 与上述相同。

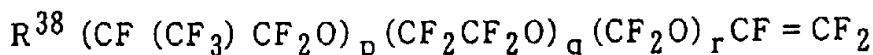
相当于 R^{41} 的原料化合物 [XVII] 可以对应相当于目的化合物 [VI] 的 R^{41} 的取代基来选择，另外，相当于 R^{40} 的原料化合物 [XIX] 可以对应相当于目的化合物 [VI] 的 R^{40} 的取代基来选择，具体可列举的有下例所示的氟代烯烃及氟代酮。这些物质由于容易得到故优选使用，但本发明并不限于此。



(i=1~20 的整数)

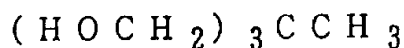
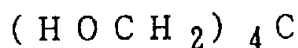


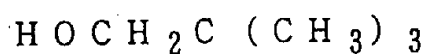
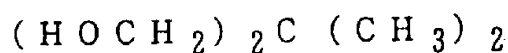
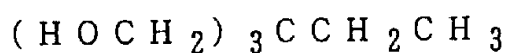
(其中 x、y、z、v 及 w 为 0~100 的整数,但不能同时全部为 0, R^{37} 表示卤素原子及部分或全部被氟化的碳原子数 1~3 的烷氧基)



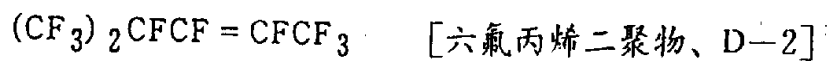
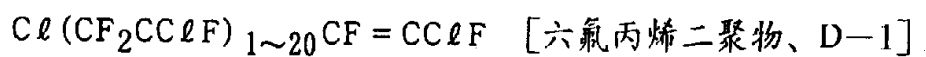
(其中 p、q 及 r 为 0~100 的整数,但不能同时全部为 0, R^{38} 表示卤素原子及部分或全部被氟化的碳原子数 1~3 的烷氧基)

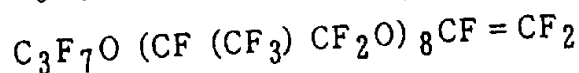
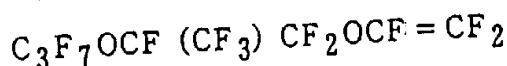
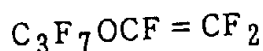
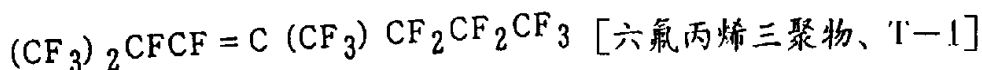
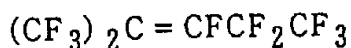
作为原料化合物 [XVI], 依 m 及 n 值的不同可举出许多种, 例如有一般称作受阻醇的化合物。这些物质由于容易得到故优选, 但本发明并不限于这些化合物。原料化合物 [XVI] 的具体例如下所示。





作为原料化合物[XVII]及原料化合物[XIX]如前所述有多种，具体可列举的有下例所示的氟代烯烃及氟代酮。这些氟代烯烃及氟代酮由于容易得到故优选，但本发明并不限于此。





另外，通过使第一反应中的原料化合物 [XVII] 与原料化合物 [XVI] 的使用比例即 [XVII] / [XVI] 当量比小于 1 并且缩短反应时间，使反应在结束前停止，可以得到通式 [VI] 中的 R^{40} 为氢原子的化合物 [XVIII]。

作为第二反应中的原料化合物 [XIX]，可通过使用与第一反应中的原料化合物 [VII] 结构不同的氟代烯烃，得到与相当于 R^{40} 的取代基及相当于 R^{41} 的取代基结构不同的化合物 [VI]。

通过在只利用第一反应的第一阶段通过使反应终止即通过只利用第一反应使原料化合物 [XVI] 的羟基完全反应，或者使用相同的氟代烯烃作为第一反应中的原料化合物 [XVII] 及第二反应中的原料化合物 [XIX]，使各反应不分别进行，通过使原料化合物 [XVI] 的羟基完全反应，可以得到与相当于 R^{40} 的取代基及相当于 R^{41} 的取代基结构不同的化合物 [VI]。

实际上使各反应完全分别地进行是有困难的，另外即使生成物

成为各种化合物的混合物也没有特别的问题。只是得到的化合物 [VI] 作为冷冻机油使用时,要优选体积抵抗率高且吸水性低的物质,具体地说羟值在 80 以下、优选 50 以下、最优选 30 以下的化合物是理想的。

第一反应及第二反应可在基本相同的条件下进行。这些反应可以在溶剂中进行,或不使用溶剂也可进行。另外在使用溶剂时溶剂的使用量按容量为作为原料使用的化合物的总量的 0.1~100 倍、优选 0.5~10 倍、最优选 1~5 倍。作为有使用可能的溶剂例如可列举的有非质子性的极性溶剂,作为具体例有丁酮、丙酮、DMF、DMSO、NMP、环丁砜、diglyme triglyme、醚、THF、氯仿、二氯甲烷等。

在这些反应中可以使用碱性催化剂作为催化剂或作为在这些反应中产生副产品 HF 时的补充剂。此时碱性催化剂的使用当量为作为原料使用的化合物中的任意一个的 0.001~10 当量,优选 0.01~5 当量、最优选 0.1~2 当量。作为碱性催化剂的具体例有 KOH、NaOH、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 等无机碱、三乙胺、三丁胺等有机碱等。

这些反应的反应温度为 $-10\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、优选 $0\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、最优选 $10\sim 100^{\circ}\text{C}$,此时的反应压力为 $0\sim 50\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 、优选 $0\sim 20\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 、最优选 $0\sim 10\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 。反应时间为 30 分钟~100 小时、优选 2~50 小时。

在这些反应中各原料化合物的使用比例即 [XVII] / [XVI] 当量比及 [XIX] / [XVIII] 当量比为 0.01~20、优选 0.5~10、最优选 0.5~3。

但在只通过第一反应得到相当于 R^{40} 的取代基为氢原子的化合物 [VI] 时以及通过第一反应及第二反应得到与相当于 R^{40} 的取代基

及相当于 R^{41} 的取代基的结构不同的化合物 [VI] 时, 可使 [XVII] / [XVI] 当量比优选为 0.5~1。另外, 在可以得到构造与相当于 R^{40} 的取代基及相当于 R^{41} 的取代基相同的化合物 [VI] 时, [XVII] / [XVI] 当量比优选为 1~3, 另外优选只通过第一反应使反应完全终止。

任意情况下的反应都可以将各原料化合物一起加入, 也可以将一种原料化合物滴入或注入到另一种原料化合物中, 但本发明并不限于此。

对于反应后的处理方法即从反应液中回收化合物 [VI] 的方法并无特别限定, 可利用常用方法精制。例如将反应液在大量的水中急速冷却, 用与水不相溶的溶剂 (S-3、二氯甲烷、氯仿等) 萃取, 用酸、碱、饱和食盐水等洗净后, 用无水硫酸钠或无水硫酸镁等干燥, 过滤后将溶剂从滤液中减压蒸馏除去, 可以回收化合物 [VI]。如有必要可再次减压蒸馏, 可以用柱色谱等精制。

通式 [VII] 表示的化合物

通式 [VII] 中的 n 为 2~5 的整数、 n 及 n' 为 0 或 1~30 的整数, 且 $1 \leq n + n' \leq 30$ 。

通式 [VII] 中的 R^{46} 及 R^{47} 表示氢原子、部分或完全被氟化的碳原子数 1~50、优选 1~35、最优选 2~26 的直链或支链的烷基、链烯基或烷氧烷基 (也可被氟原子以外的卤原子部分取代, 另外结构中也可以含有 1~3 个羟基)、及部分或完全被氟化的碳原子数 2~700、优选 3~300、最优选 5~150 的氟代聚醚基 (也可被氟原子以外的卤原子部分取代, 结构中也可以含有 1~3 个的不饱和键, 另外侧链上也可以含有醚键)。

此处所说的“也可被部分或完全氟化”是指烷基、链烯基或烷氧烷基的氢原子的一部分或全部被氟原子取代的取代基及结构中至少含有1个氟原子的氟代聚醚基，所说的“也可被氟原子以外的卤原子部分取代”及“结构中也可以含有1~3个不饱和键”是指部分被氟化的烷基、链烯基或烷氧烷基上残留的氢原子的一部分或全部被氟原子以外的卤原子或1~3个羟基取代的取代基及也包含结构中含有氟原子以外的卤原子的氟代聚醚基。

作为相当于 R^{46} 及 R^{47} 的取代基例如有具有饱和结构的直链或支链的氟代烷基或氢氧化氟代烷基、具有不饱和结构的直链或支链的氟代链烯基或氢氧化氟代链烯基等。

化合物[VII]中，具有作为相当于 R^{46} 及 R^{47} 的取代基的，氟原子数/碳原子数之比在0.6以上，优选1以上，最优选1.5以上的氟代烷基、氟代链烯基、氟代烷氧烷基或氟代聚醚基的化合物，作为冷冻机油及磁记录媒体用润滑油特别适用，作为可溶于通用的有机液体中的涂料改性剂也很有用。

相当于 R^{46} 及 R^{47} 的取代基的具体例如下所示。这些物质由于工业制造时的原料容易得到故优选使用，但本发明并不限于此。

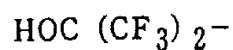
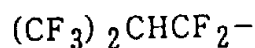
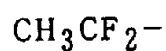
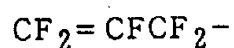
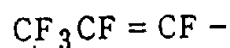
H -

HCF_2CF_2-

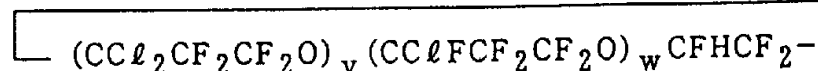
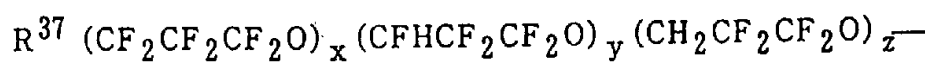
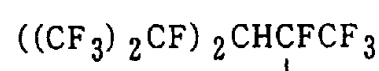
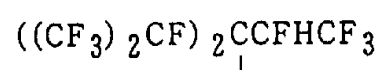
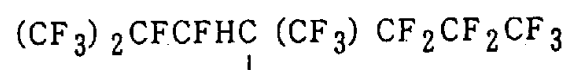
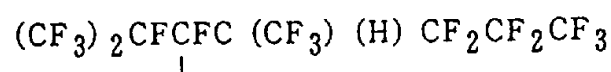
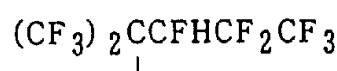
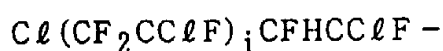
HCClFCF_2-

$\text{HCF}_2\text{CClF}-$

$\text{CF}_3\text{CFHCF}_2-$

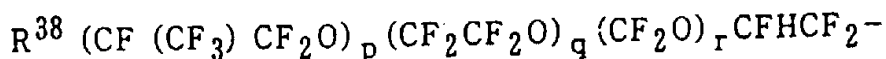


(i=1~20 的整数)



(其中 x、y、z、v 及 w 均为 0~100 的整数,但不能同时全部为 0, R³⁷ 表示卤素原子、或碳原子数 1~3 的烷氧基 (也可被部分或完全氟

化))



(其中 p、q 及 r 为 0~100 的整数,但不能同时全部为 0, R^{38} 表示卤素原子、或碳原子数 1~3 的烷氧基 (也可被部分或完全氟化))

相当于 R^{46} 及 R^{47} 的氟代聚醚基例如可通过将具有对应的全氟代聚醚、未完全被氟化的氟代聚醚或部分地被氟原子以外的卤原子取代的卤化氟代聚醚等主链构造的氟代聚醚作为原料 (前体) 使用来形成。可作为原料使用的氟代聚醚的具体例 (制造商与商品名) 如下所示。这些物质是市场上出售的商品,由于容易得到故优选,但本发明并不限于此。

大金工业 (株) 制品 Demnum

Du pont 社制品 Krytox

MONTEFLUOS 社制品 FOMBLINEY

MONTEFLUOS 社制品 FOMBLINEZ

MONTEFLUOS 社制品 FOMBLINEK

NOK KLUEBER 社制品 Barierta

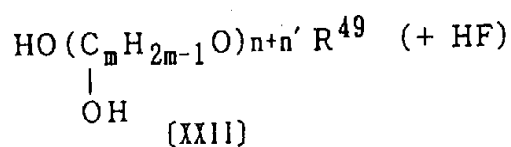
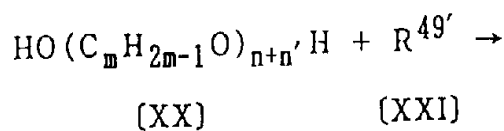
R^{49} 及 R^{48} 与从 R^{46} 及 R^{47} 中除去氢原子后的物质同样定义。

化合物 [VII] 的制造方法

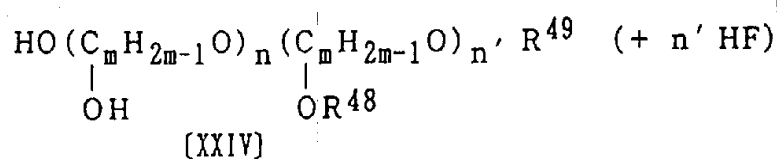
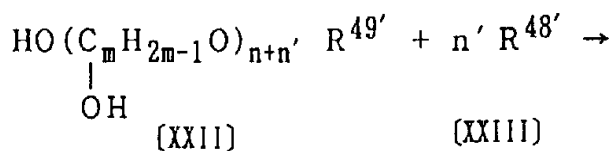
化合物 [VII] 可以利用各种方法合成。作为化合物 [VII] 的代表性合成方法例如有以下反应式 [G] 表示的 4 阶段反应合成方法。

反应式 [G]

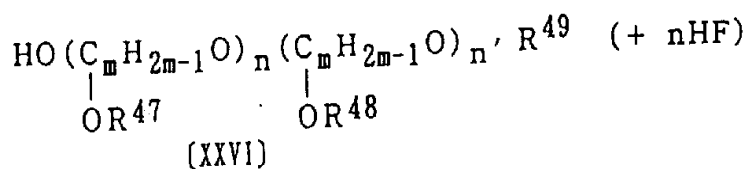
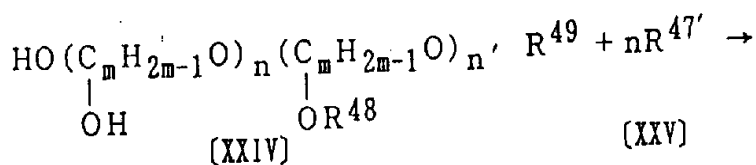
第一反应



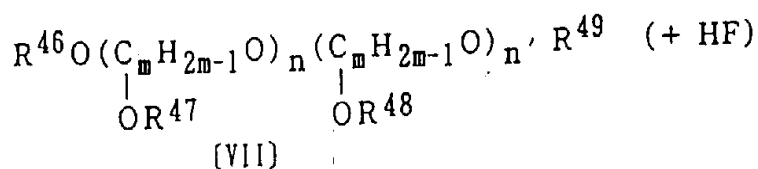
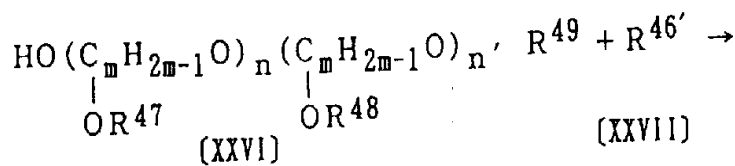
第二反应



第三反应

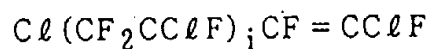
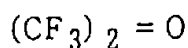
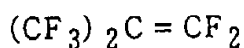
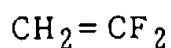
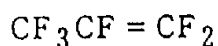
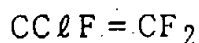
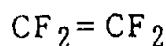


第四反应

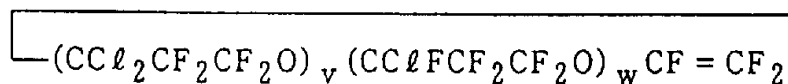
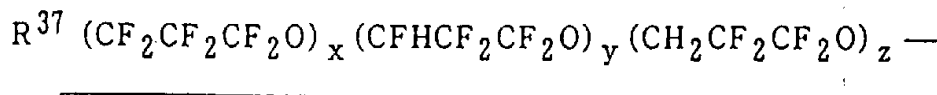
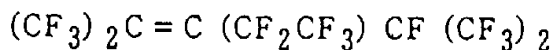
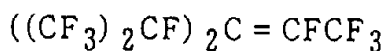
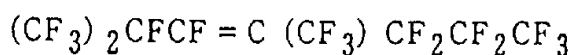
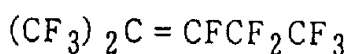
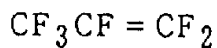


其中反应式 [G] 中的 m 为 2~5 的整数, n 及 n' 为 1~30 的整数, 且 $1 \leq n+n' \leq 30$, R^{46} 、 R^{47} 、 R^{48} 及 R^{49} 与上述同样定义。

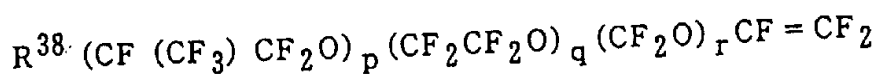
作为相当于 $R^{46'}$ 、 $R^{47'}$ 、 $R^{48'}$ 及 $R^{49'}$ 的原料化合物 [XXVII]、原料化合物 [XXV]、原料化合物 [XXIII] 及原料化合物 [XXI] 有下列所示的氟代烯烃及氟代酮。



(其中 $i=1 \sim 20$ 的整数)

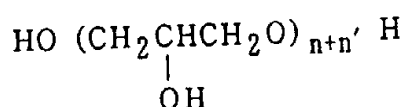


(其中 x, y, z, v 及 w 均为 $0 \sim 100$ 的整数, 但不能同时全部为 0 , R^{37} 表示卤素原子、或碳原子数 $1 \sim 3$ 的烷氧基 (也可被部分或完全氟化))



(其中 p, q 及 r 为 $0 \sim 100$ 的整数, 但不能同时全部为 0 , R^{38} 表示卤素原子、或碳原子数 $1 \sim 3$ 的烷氧基 (也可被部分或完全氟化))

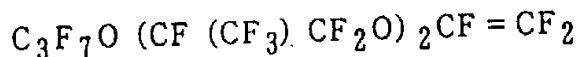
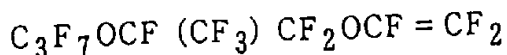
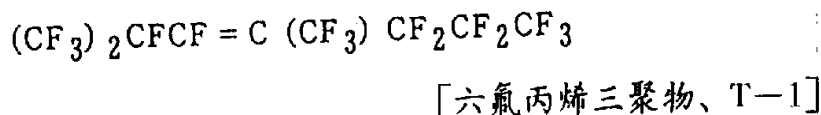
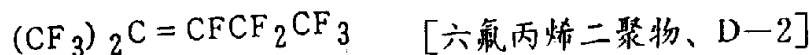
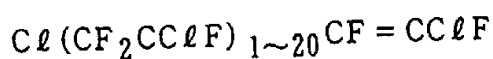
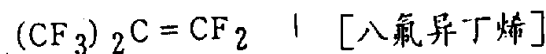
作为原料化合物 $[XX]$ 因 m 值的不同而有许多种, 例如有一般被称为聚甘油的化合物, 具体可列举的有



等。

作为原料化合物 $[XI]$ 、原料化合物 $[XXIII]$ 、原料化合物 $[XXV]$ 及原料化合物 $[XXVII]$ 如前所述有许多种, 其代表性的具体例如下所示。这些氟代烯烃及氟代酮由于容易得到故优选。但本发明并不限于此。





第一反应之后通过使第二反应及第三反应中的各原料化合物的使用比例即 [XXIII] / [XXII] 当量比或 [XXIV] / [XXV] 当量比小于 1 及使反应时间缩短，在反应完全终止前使反应停止，可以得到通式 [VII] 中的 R^{46} 、 R^{47} 及 R^{48} 为氢原子的化合物 [XXIV] 及

[XXVI]。

另外，在各反应中，作为原料使用的化合物 [XXI]、[XXIII]、[XXV] 及 [XXVII]，通过使各氟代烯烃反应，可以得到与相当于通式 [VII] 中的 R^{46} 、 R^{47} 及 R^{48} 的取代基结构不同的化合物。

另外，可以使用相同的氟代烯烃作为化合物 [XXI]、[XXIII]、[XXV] 及 [XXVII]，对于各阶段可以无区别地进行反应，通过使作为原料使用的化合物 [XXI] 上的羟基完全反应，可以得到与相当于通式 [VII] 中的 R^{46} 、 R^{47} 、 R^{48} 及 R^{49} 的取代基结构相同的化合物。

另外实际上要使各反应完全不同地进行是很困难的，并且即使生成物成为各种化合物的混合物也无特别问题。只是得到的化合物作为冷冻机油使用时，希望使用体积抵抗率高且吸水性低的化合物，具体的为羟值在 80 以下，优选 50 以下、最优选 30 以下的化合物。

可以使第一反应、第二反应、第三反应及第四反应在基本相同的条件下进行。这些反应可以在溶剂中进行，也可以不使用溶剂。使用溶剂时溶剂的使用量按容量为作为原料使用的化合物总量的 0.1~100 倍，优选 0.5~10 倍、最优选 1~5 倍。作为溶剂例如可使用非质子性的极性溶剂，具体例如有丁酮、丙酮、DMF、DMSO、NMP、环丁砜、diglyme、triglyme、醚、THF、氯仿、二氯甲烷等。

另外，在这些反应中可以使用碱性催化剂作为催化剂或在反应中产生副产品 HF 的作为补充剂。此时碱性催化剂的使用当量为作为原料使用的化合物中的任意一个的 0.001~10 当量、优选 0.01~5 当量、最优选 0.1~2 当量。作为碱性催化剂的具体例有 KOH、NaOH、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 等无机碱、三乙胺、三丁胺等有机碱等。

这些反应的反应温度为 $-10\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、优选 $0\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、最优选 10

~100℃, 反应压力为 0~50kg/cm²G、优选 0~20kg/cm²G、最优选 0~10kg/cm²G。反应时间为 30 分钟~100 小时, 优选 2~50 小时。

在这些反应中作为原料使用的各化合物的使用比例即 [XXI] / [XX] 当量比、[XXIII] / [XXII] 当量比、[XXV] / [XXIV] 当量比及 [XVII] / [XXVI] 当量比一般为 0.01~20、优选 0.5~10、最优选 0.5~3。但在要得到通式 [VI] 中的 R⁴⁶、R⁴⁷及 R⁴⁸为氢原子的化合物时及进行第一反应、第二反应、第三反应及第四反应以得到与相当于 R⁴⁶、R⁴⁷、R⁴⁸及 R⁴⁹的取代基的结构不同化合物时, [XXI] / [XX] 当量比、[XXIII] / [XXII] 当量比及 [XXV] / [XXIV] 当量比分别优选为 0.5~1。另外, 要得到与相当于通式 [VI] 中的 R⁴⁶、R⁴⁷、R⁴⁸、R⁴⁹的取代基结构相同的化合物时, 使 [XXI] / [XX] 当量比、[XXIII] / [XXII] 当量比及 [XXV] / [XXIV] 当量比分别为 1~3, 优选只在第一反应阶段使反应完全终止。

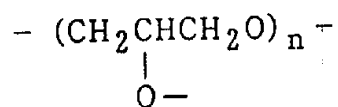
任何情况下都可以将各原料化合物一起加入或者将一种原料化合物滴入或吹入另一种原料化合物中, 但本发明并不限于此。

对于反应后的处理方法即从反应液中回收化合物 [V] 的方法并无特别限定, 可通过常用方法精制。例如将反应液在大量水中急速冷却、用与水不相溶的溶剂 (S-3、二氯甲烷、氯仿等) 萃取, 用酸、碱、饱和食盐水等洗净后, 用无水硫酸钠或无水硫酸镁等干燥, 过滤后从滤液中减压蒸馏除去溶剂, 可以回收化合物 [V]。如有必要可再次减压蒸馏, 可以用柱色谱等精制。

通式 [VIII] 表示的化合物及制造方法

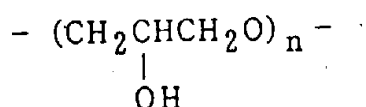
通式 [VIII] 中的 R⁴⁶、R⁴⁷、R⁴⁸及 R⁴⁹与上述通式 [VII] 中的同

样定义。即化合物 [VIII] 除了形成链的重复单元的基本骨架是以



表示的聚甘油结构之外，与化合物 [VII] 相同。

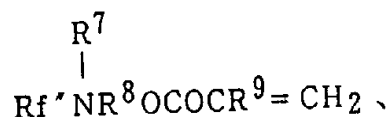
从而，化合物 [VII] 除了使用例如具有以下式

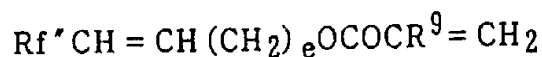
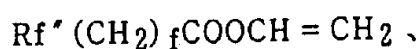
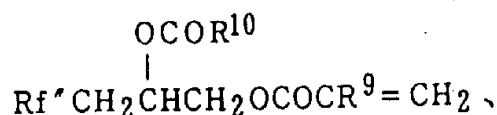
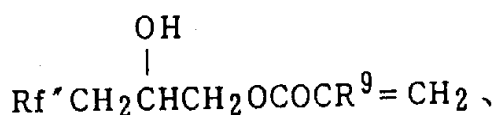
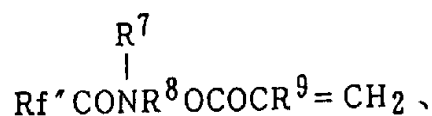
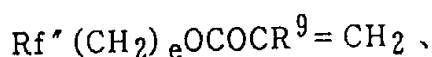


表示的重复单元的聚甘油作为形成主链的原料之外，可以与化合物 [VII] 同样制造。

在化合物 [IV] ~ [VIII] 中，化合物 [V]、[VI] 及 [VII] 由于具有化合物的热稳定性及在溶剂内的溶解性且容易得到等经济性上的优点故优选，另外，由于发现了侧链或末端上具有羟基等反应性基团的物质有良好的防水防油性及耐污染性且可持续故优选。

(3) 具有全氟代烷基的聚合物，具体的为含有全氟代烷基的乙烯性不饱和单体的聚合物，及由上述单体和能与上述单体进行共聚合的单体形成的共聚物作为主成分的物质。含有全氟代烷基的乙烯性不饱和单体的聚合物，及由上述单体和能与上述单体进行共聚合的单体形成的共聚物作为主成分的物质。含有全氟代烷基的乙烯性不饱和单体例如为以下所示单体。





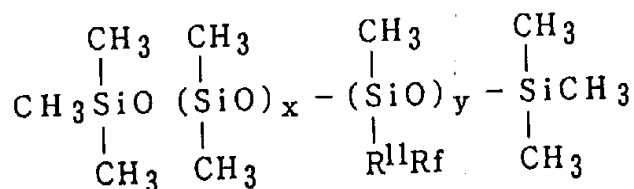
(式中 Rf' 表示碳原子数 4~20 的全氟代烷基、 R^7 表示氢原子或碳原子数 1~10 的烷基、 R^8 表示碳原子数 1~10 的链烯基、 R^9 表示氢原子或甲基、 R^{10} 表示碳原子数 1~17 的烷基、 e 为 1~10, f 为 0~10 的整数)

作为能够与这些单体共聚合的单体例如可列举的有 (间) 丙烯酸烷基酯 (烷基的碳原子数 1~20)、(间) 丙烯酸环己基或苄基酯、二 (间) 丙烯酸聚乙二醇、N-羧甲基丙烯酰胺、乙烯、氟乙烯、氯乙烯、(间) 丙烯酰胺、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、乙烯基烷基醚 (烷基的碳原子数为 1~20)、卤化烷基乙烯基醚 (烷基的碳原子数为 1~20)、乙烯基烷基酮 (烷基的碳原子数为 1~20)、马来酸酐、丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯等, 但不限于此。

市场上正在出售的是将由上述单体形成的共聚物溶解或分散在由有机液体及/或水形成的溶剂中的物质。例如有大金工业 (株) 制

Texguard (商品名) TG 652 或 TG 664 等。

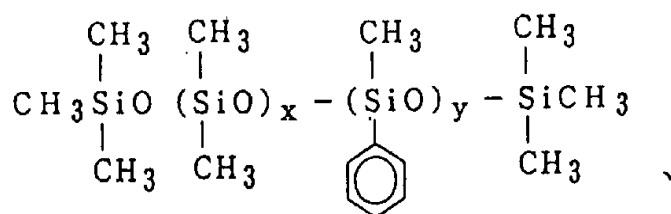
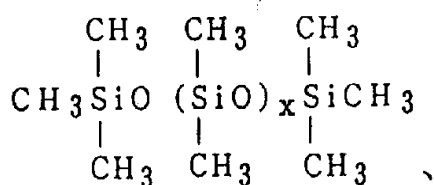
(4) 氟代硅酮油为在聚硅氧烷的侧链或末端上有氟代烷基的物质。从而可以用下述的通式表示，但不限于此。

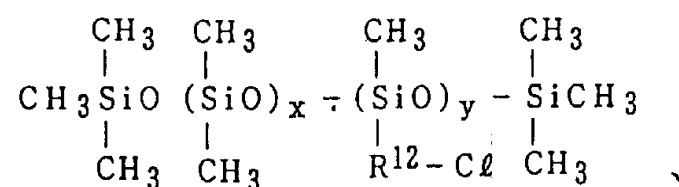
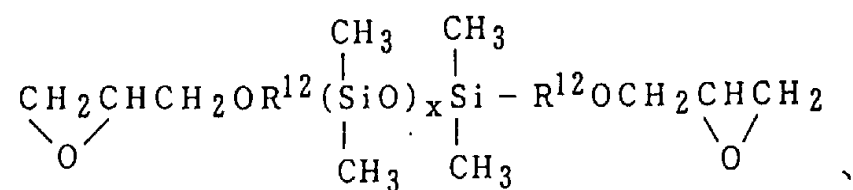
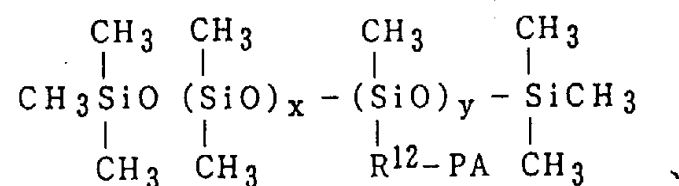
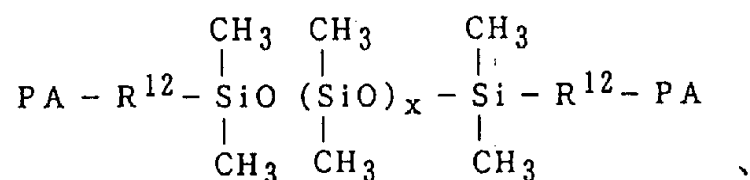
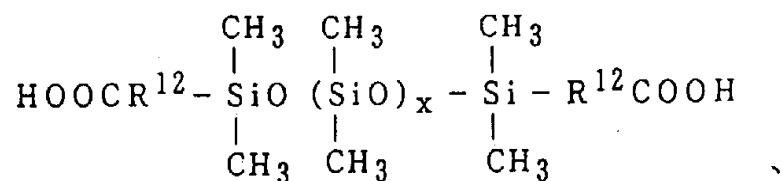
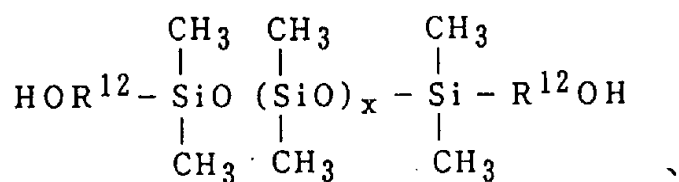
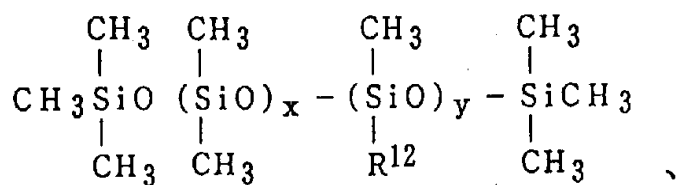


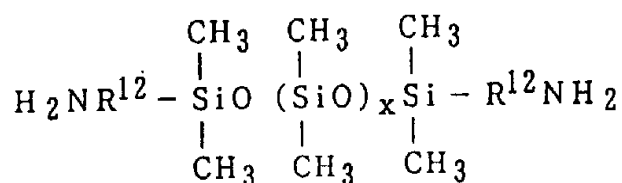
(式中 R¹ 表示碳原子数 1 以上的链烯基、Rf 与上述相同、x 为 0 或 1 以上的整数、y 为 1 以上的整数)

市场上正在出售的有 Toray Dow Corning Silicone Co, Ltd. 制 FS-1265、信越化学工业 (株) 制 X-22-819、FL 100 等。

作为涂膜改性剂的另一成分的硅酮油为了显示出防水防油性要优选 25℃ 时粘度为 50 厘泊以上的或者在侧链或末端上具有反应性基团的硅酮油。例如有二甲基硅酮油、甲基氯化硅酮油、甲基苯基硅酮油、有机变性硅酮油等，特别优选有机变性硅酮油。例如有以下述的通式表示的物质。







(式中 R^{12} 表示碳原子数 1 以上的亚烷基、PA 表示聚环氧烷、x 及 y 均为 1 以上的整数)

例如有 Toray Dow corning silicone Co., Ltd 制 PRX 413、SF 8417、SF 8418、BY 16—855B、SF 8427、SF 8428 及信越化学工业(株)制 X—22—161C、X—22—163C、X—22—162A、KF—6001、KF—857 等。

这些物质的添加量按平均每 100 份涂膜形成成分加入如下的份数。

- (a) 含有多氟化碳链的化合物: 0.01~3.0 份
- (b) 硅酮油: 0.01~3.0 份

如果 (a) 及 (b) 少于 0.01 份则防水防油性及耐污染性不充分, 如果超过 3.0 份则容易引起弹力或流动性, 难以得到平滑的涂膜。另外通过添加表面调节剂可以防止产生弹力, 但如果 (a) 及 (b) 的量多则因涂膜的硬度下降从而引起耐污染性变差。为得到平滑的及耐污染性好的涂膜, 优选 (a) 及 (b) 均为 0.05~2 份、最优选 0.01~1 份。还发现了通过同时添加 (a) 及 (b) 二者可使涂膜具有良好的防水防油性与耐污染性。其原因尚不清楚, 但可以认为是通过氟代烷基与硅油的协同效果。

为防止 leucelling 及弹力, 可优选在本发明的涂料组成物中添加

表面调节剂。表面调节剂有丙烯基低聚物类、聚硅氧烷类等，优选使用聚硅氧烷类。作为聚硅氧烷类表面调节剂有粘度小于50厘泊的不具有反应性基团的聚硅氧烷，例如有聚硅氧烷聚醚共聚物、烷基变性聚硅氧烷、二甲基聚硅氧烷、甲基苯基聚硅氧烷等。一般经常使用的是与涂膜形成树脂相溶性很好的25℃时粘度为5~50厘泊的物质。市场上出售的商品有Toray Dow Corning Silicone CO., Ltd 制DC11PA、ST80PA及信越化学工业(株)制KP—321、KP—324等。添加量为0.001~5.0份。添加量如少于0.001份，则没有防止leveling及弹力的效果，难以得到平整的涂膜。另外如果多于5.0份则相反容易产生弹力。为易于得到平滑的涂膜故优选0.005~1.0份，最优选0.05~0.50份。

在本发明中，作为涂膜形成成分含有涂膜形成树脂或涂膜形成树脂与硬化剂的物质。

作为上述涂膜形成树脂有丙烯酸硅酮树脂、醇酸树脂、环氧树脂、聚酯树脂、氨基甲酸酯树脂、酚醛树脂、脲醛树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚醚砜树脂、聚苯撑硫醚树脂、丙烯酸树脂及/或含有氟代烯烃单元的溶剂可溶型的含氟均聚物或共聚物、硅酮聚酯树脂、聚偏氟乙烯树脂(包括混合有丙烯酸树脂的物质)等。这些物质可单独或组合使用。理想的涂膜形成树脂从耐腐蚀性、耐溶剂性、紧密结合性等观点出发选用环氧树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂，从耐候性、耐溶剂性、透明性等观点出发选用聚偏二氟乙烯树脂(包括混合有丙烯酸树脂的物质)、具有硬化反应性部位的丙烯酸树脂、具有硬化反应部位的聚酯树脂及在具有硬化反应部位的含氟共聚物中配合有作为硬化剂的异氰酸酯类化合物或烷

基醚类氨基树脂的物质、或硅酮聚酯树脂、丙烯酸硅酮树脂。从耐候性、耐腐蚀性、防污性及防水防油的持续性的观点出发,优选在具有溶剂可溶性的硬化反应部位的含氟共聚物中配合有作为硬化剂的异氰酸酯类化合物或烷基醚类氨基树脂的物质。另外,如有必要可将溶剂可溶性的含氟共聚物与能相溶的丙烯酸树脂混合。

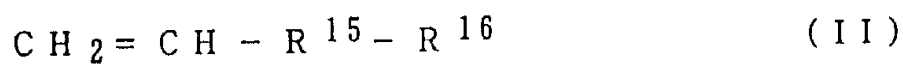
具有溶剂可溶性硬化反应部位的含氟共聚物为含有氟代烯烃单元与具有硬化反应部位的乙烯单体单元的含氟共聚物。氟代烯烃例如有四氟乙烯、氯三氟乙烯、偏二氟乙烯、六氟丙烯、氟乙烯、三氟乙烯等。具有硬化反应部位的乙烯单体例如有具有硬化反应部位的羟基、环氧基、甲硅烷基、羧基、氨基等的单体。

作为具有羟基的单体例如有以式 (I):

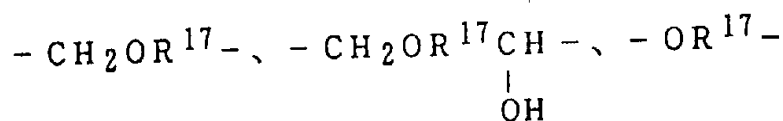


(式中 R^{13} 表示 $-\text{OR}^{14}$ 或 $-\text{CH}_2\text{OR}^{14}$ (其中 R^{14} 为具有羟基的烷基)) 表示的羟烷基乙烯基醚或羟烷基烯丙基醚。 R^{14} 例如为在碳原子数 1~8 的直链或支链的烷基上结合有 1~3 个、优选 1 个的羟基的基团。作为这些例子例如有 2-羟乙基乙烯基醚、3-羟丙基乙烯基醚、2-羟丙基的乙烯基醚、2-羟基-2-甲基丙基乙烯基醚、4-羟丁基乙烯基醚、4-羟基-2-甲基丁基乙烯基醚、5-羟戊基乙烯基醚、6-羟己基乙烯基醚、2-羟乙基烯丙基醚、4-羟丁基烯丙基醚、甘油单烯丙基醚等。其他的有例如在特开平 2-232250 号公报、特开平 2-232251 号公报中记载的含有环氧基的乙烯基单体、或在特开昭 61-141713 号公报中记载的含有甲硅烷基的单体。

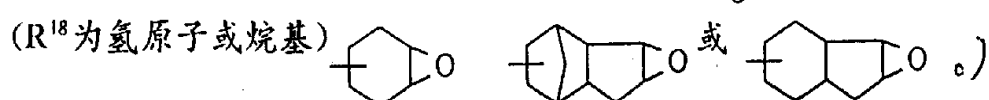
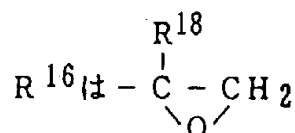
作为含有环氧基的乙烯基单体例如有以式 (II):



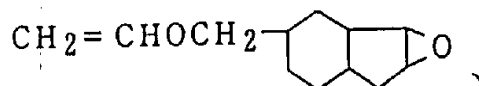
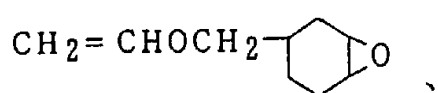
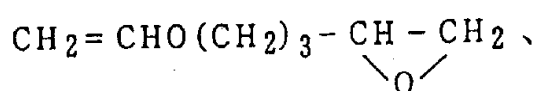
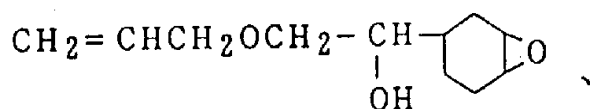
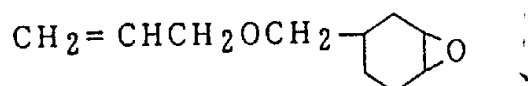
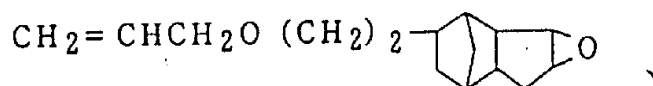
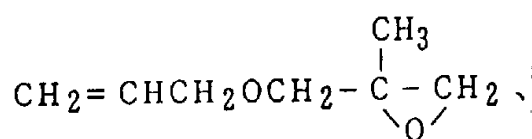
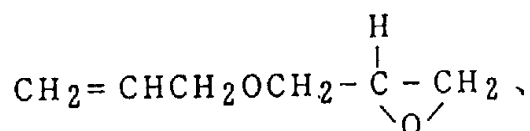
(式中 R^{15} 为

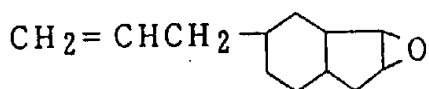
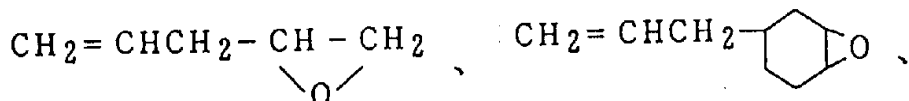


或 $-\text{R}^{17}-$ (R^{17} 为亚烷基)、 R^{16} 为



表示的环氧乙烯基或环氧乙类基醚。例如有

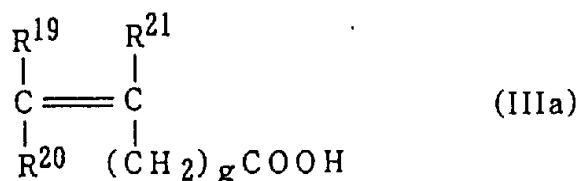




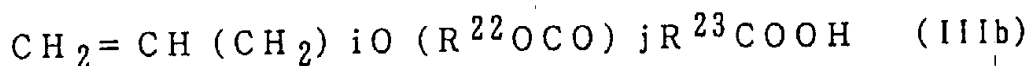
等。

含有甲硅烷基的乙烯基单体的具体例有乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三丙氧基硅烷、乙烯基甲基二甲氧基硅烷、乙烯基二甲基甲氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷、三甲氧基甲硅烷基乙基乙烯基醚、三甲氧基甲硅烷基乙基乙烯基醚、甲基二甲氧基甲硅烷基乙基乙烯基醚、三甲氧基甲硅烷基丙基乙烯基醚、三乙氧基甲硅烷基丙基乙烯基醚、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基甲基二异丙氧基硅烷、三异丙氧基甲硅烷基乙基乙烯基醚、三异丙氧基甲硅烷基丙基乙烯基醚、三异丙氧基甲硅烷基丁基乙烯基醚、乙烯基三(三甲基羟基亚氨基)硅烷、乙烯基三(甲基乙基亚氨基羟基)硅烷、乙烯基甲基二(二甲基羟基亚氨基)硅烷、乙烯基二甲基(二甲基亚羟基氨基)硅烷、三(二甲基羟基亚氨基)甲硅烷基乙基乙烯基醚、甲基二(二甲基羟基亚氨基)甲硅烷基乙基乙烯基醚、三(二甲基羟基亚氨基)甲硅烷基丁基乙烯基醚、γ-间丙烯酰基羟基丙基三甲氧基硅烷、γ-间丙烯酰基羟基丙基三乙氧基硅烷、γ-间丙烯酰基羟基丙基二甲氧基硅烷、γ-间丙烯酰基羟基丙基三异丙氧基硅烷、γ-间丙烯酰基羟基丙基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷、γ-间丙烯酰基羟基丙基三(二甲基羟基亚氨基)硅烷、甲硅烷基三甲氧基硅烷等。

作为含有羧基的单体例如有以式 (IIIa):



(式中 R^{19} 、 R^{20} 及 R^{21} 可以相同或不同, 均可以是氢原子、烷基、苯基、羧基或酯基, g 为 0 或 1)、及式 (IIIb):



(式中 R^{22} 及 R^{23} 可以相同或不同, 均可以是饱和或不饱和的直链或环烷基, i 为 0 或 1, j 为 0 或 1) 表示的含有羧基的乙烯基单体。具体例有丙烯酸、2—甲基丙烯酸、乙烯基乙酸、巴豆酸、肉桂酸、3—烯丙氧基丙酸、衣康酸、衣康酸单酯、马来酸、马来酸单酯、马来酸酐、富马酸、富马酸单酯、邻苯二甲酸单乙烯基酯、均苯四甲酸单乙烯基酯等。

另外也可以将有共聚合可能的其他的 1 种或 2 种以上单体进行共聚合。作为共聚合可能的单体有乙烯基酯类、乙烯基醚类、丙烯酸或甲基丙烯酸的酯类、烯炔类等, 但并不限于这些物质。

作为异氰酸酯类化合物可列举的有聚异氰酸酯化合物及嵌段聚合异氰酸酯化合物。作为聚异氰酸酯化合物例如有 2, 4—甲苯二异氰酸酯、苯二甲基二异氰酸酯、二苯基甲烷—4, 4'—二异氰酸酯, 赖氨酸甲基酯二异氰酸酯、二异氰酸甲基环己基酯、二异氰酸乙烯酯、二异氰酸丙烯酯、二异氰酸三甲基亚己基酯、正戊烷—1, 4—

二异氰酸酯、二异氰酸亚丁基酯、二异氰酸亚己基酯、二异氰酸亚苯基酯、二异氰酸异佛尔酮酯、及这些物质的三聚物，这些物质的加成化合物或缩二脲体，及含有2个以上的异氰酸酯基的这些物质的聚合物等。另外，作为嵌段化的聚异氰酸酯化合物为将上述的聚异氰酸酯化合物以嵌段化剂进行嵌段化后形成的物质，作为嵌段化剂例如有苯酚类、醇类、硫醇类、肟类、内酰胺类、亚胺类等化合物，但不限于这些物质。为促进硬化而有必要加入各种催化剂，例如可以使用二丁基锡二月桂酸酯等有机金属化合物或叔胺类。

作为烷基醚化的氨基树脂例如有甲基醚化、丁基醚化、异丁基醚化、甲基丁基混合醚化等的烷基醚化三聚氰胺树脂，脲醛树脂、苯并鸟类胺树脂等。为促进硬化如有必要可添加酸催化剂（例如对甲苯磺酸等有机磺酸类催化剂）。

硬化剂的配合比例为相对于上述的具有硬化反应部位的丙烯酸树脂、具有硬化反应部位的聚酯树脂、或具有溶剂可溶性的硬化反应部位的含氟共聚物中的每当量硬化反应性基团使用0.1~5当量，优选0.3~2当量，最优选0.5~1.5当量。另外，作为具有溶剂可溶型的硬化反应性部位的含氟共聚物，可以使用含有全氟代烷基的丙烯酸酯共聚物，但与上述具有氟代烯烃单元的含氟共聚物比较其耐气候性及经济性方面较差故不优选。

涂膜形成树脂溶解于有机液体中时，作为溶剂优选有机溶剂，例如可以使用二甲苯、甲苯等芳香族烃类、乙酸丁酯等酯类、甲基异丁基甲酮等酮类，乙基赛璐宗等乙二醇醚类、以石油溶剂及 Solvesso (EXXON CHEMICAL JAPAN Ltd.) 为代表的石油类混合溶剂等烃类等，还可以使用能在涂料中经常使用的溶剂。另外，当涂膜形成

树脂溶解或分散于水中时，可以在溶剂中添加使用水溶性的丙酮或醇类。

另外，在有无粘着性的要求时，可以添加不溶于溶剂的聚四氟乙烯 (PTFE)、乙烯—四氟乙烯共聚物 (ETFE)、乙烯—氯三氟乙烯共聚物 (ECTFE)、四氟乙烯—六氟丙烯共聚物 (FEP)、四氟乙烯—全氟代烷基乙烯基醚共聚物 (PFA) 等氟类树脂。

另外还可以适当添加颜料，填充剂、颜料分散剂、消色剂、粘度调节剂、凝胶化防止剂、紫外线吸收剂，光稳定剂、水分吸收剂、消泡剂、增粘剂、可塑剂、垂流防止剂、沉降防止剂、分色防止剂、起皮防止剂、磨损防止剂、防锈剂、抗菌剂、抗氧化剂、带电防止剂、硅烷偶合剂等。

涂覆方法可以采用先前的已知的涂覆方法。涂覆时可以使用毛刷、辊子、涂胶辊、空气喷雾器、真空喷涂器、静电涂漆机、浸渍涂漆机、电泳涂漆机等先前公知的涂漆用具。

本发明的涂料组合物可以利用常法，通过将涂膜形成树脂、颜料、溶剂混合、分散后，加入硬化剂、硅酮油、含有多氟碳链的化合物及其他的添加物搅拌混合后调制而成。

本发明的涂料组合物不只可以适用于铁、铝、铜或它们的合金等金属，而且还可适用于玻璃、水泥、混凝土等无机材料、FRP、丙烯酸树脂、氯化乙烯树脂、聚碳酸酯、聚氨酯等树脂类、木材、纤维等各种基材。另外，如有必要也可对基材进行预处理或表面处理，在进行适当的内涂层或预涂层后刷涂本发明的组合物。涂膜涂好后，根据硬化剂的种类通常使其在 5~300℃ 下进行 30 秒~1 周的干燥硬化。对涂膜以膜厚无特别限制，但通常为 1~200μm、优选 5~

100 μm 、最优选 10~50 μm 左右。

这样得到的涂料因其防水防油性及防污性优良、且涂膜的表面还有润滑性，所以使用用途广泛。即，可以用于下列物品的涂覆电气制品（电磁炉、烤面包器、冷藏库、洗衣机、电吹风、电视机、录相机、放大器、收音机、电热壶、电饭锅、收录音机，盒式录音机、激光唱盘机、摄像机、空调器的室内机、室外机、吹气出口及导管、空气清洁机、荧光灯、反射板等）、家具、机械部件、装饰品、梳子、眼镜架、天然纤维、合成纤维、办公机器（电话机、传真机、复印机（含滚筒）、照相机、架空投影机、实物投影机、钟表、幻灯机、桌子、书架、衣帽柜、书架、椅子、书档、电子白板、剪刀、切纸刀等）、汽车（轮子、门反射镜、控制球、门捏手、车牌、把手、仪表盘等）、厨房器具类（レンジフード、水池、调理台、菜刀、案板、水龙头、煤气炉、换气扇等），另外还可用于间壁、汽车单元、卷帘式铁门、百叶窗、窗帘轨条、折帘、墙壁、天井、床等屋内的刷漆，外涂漆有外壁、扶手、门扉、卷帘式铁门等一般住宅的外装饰、建筑物的外装饰等，窑业类填料材料、发泡混凝土板、混凝土板、窗帘墙、氯乙烯钢板或薄板等建筑用外装饰材料、窗玻璃等，此外还有广泛的用途。

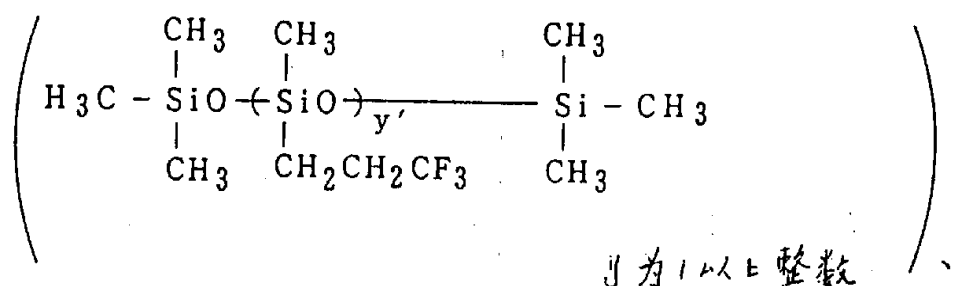
下面列举实施例及比较例来说明本发明，但本发明不限于这些实施例。

实施例 1~10 及比较例 1~12

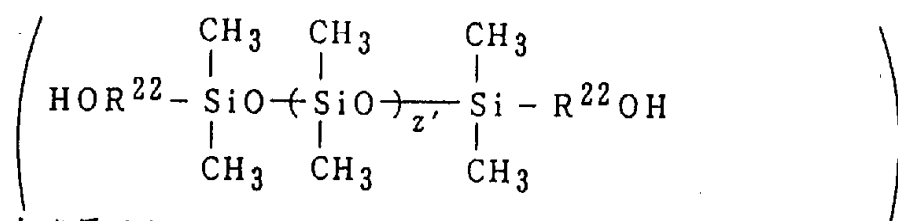
依据表 1、表 2 及表 3 所示组成（单位为重量份、氟类防水防油剂及表面调节剂以外以固体组分换算表示），将涂膜形成树脂（以下也称作主剂）、颜料（R—960）、乙酸丁酯在混砂机中充分分散后，边

搅拌边加入硬化剂及其他的添加物,再充分搅拌调制成涂料组合物。

表中作为主剂使用的有 (a) 大日本 INK 化学工业 (株) 制的丙烯酸树脂 (含羟基丙烯酸树脂) AcrylicA-801、(b) 大金工业 (株) 制的溶剂可溶型的含氟共聚物 (含羟基的含氟共聚物) ゼツフルGK-510、(j) 三井东压化学 (株) 制的聚酯树脂 Almatex P-646、(m) 大日本 INK 化学工业 (株) 制的硅酮聚酯树脂 Beckolite 52-584、作为硬化剂使用 (c) 日本聚氨酯工业 (株) 制的二异氰酸亚己基酯类的嵌段体 Coronate 2507、(d) 三井 CYANAMID (株) 制的三聚氰胺树脂 (完全烷基型甲基化三聚氰胺) Cymel 303, 作为含有多氟碳链的化合物使用 (e) Toray Dow Corning Silicone Co., Ltd. 制的氟代硅酮油 FS 1265



(f) 大金工业 (株) 制的氟类防水防油剂 TG 664 商品名为“Texguard”(固体组分含量为 16 重量%) (含有含氟丙烯酸酯共聚物的溶液)、(k) 大金工业 (株) 制的氟类油 (氯三氟乙烯的聚合物, 数字平均分子量 1000) Daifloil #20、(l) 大金工业 (株) 制的氟类非离子表面活性剂 Unidyne DS-406, 作为硅酮油使用 (g) 信越化学工业 (株) 制的有机变性硅酮油 KF 6001, 作为表面调节剂使用



(R^{22} 为碳原子数1以上的链烯基, z' 为1以上的整数)(h) 信越化学工业(株)制的硅酮类表面调节剂KD-324(10%的甲苯溶液), 作为其他成分使用(i) デエボン社制的金红石型氧化钛R-960。

将制得的涂料组合物用 Bar coater 涂于镀锌钢板上, 通过在 200°C 下烧2分钟, 形成膜厚 $20\mu\text{m}$ 的涂膜, 得到涂覆物。

另外, 在比较例6中, 在使丙烯酸类白瓷漆硬化干燥后的涂膜上喷涂含有10重量%的 $\text{CH}_2 = \text{CFCOO}(\text{CH}_2)_2\text{C}_8\text{H}_{17}$ (17FFA) / $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ (MMA) / $\text{CH}_2\text{CFCOO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (αFTMSi) (= 65 / 10 / 25 : 重量比)

(三元共聚物的六氟化间二甲苯溶液(以二丁基锡二月桂酸酯作为硬化促进剂, 含量为树脂的0.1重量%)。之后使之在 150°C 下硬化干燥30分钟, 形成清洁的涂膜。

另外, 比较例7中的涂料组合物, 为再现特开平4-175386号公报的实施例采用按如下所示得到的涂料组合物。即A液采用市场上出售的变性硅酮树脂漆20份、polyol(日本聚氨酯工业(株)制的 Desmophen 800(聚酯树脂))10份、ポリオール(日本聚氨酯工业(株)制的 Desmophen 1100(聚酯树脂))10份、乙酸溶纤剂10份、甲基溶纤素10份、丁基溶纤素10份、丁酮10份、氟树脂(旭 Glass

Co., Ltd. 制的防水防油剂、AG650)10 份、硅酮油(Toray Dow Corning Silicone Co., Ltd. 制 SH—200 (二甲基硅酮)) 2 份及辛基锌 0.5 份, B 液采用异氰酸酯(日本聚氨酯工业(株)制的 Coronate HL) 28 份、甲苯 2 份, 将 A 液及 B 液分别搅拌混合调制, 在将要涂漆之前将 A 液及 B 液混合, 调制成涂料组合物。

按下述方法研究实施例 1~10、比较例 1~5、7~12 所形成的涂膜与比较例 6 形成的清洁涂膜的接触角及对红色万能墨水的耐污染性。

(1) 接触角

测定接触角是在测定面上滴下水或正十六烷, 然后使用协和界面科学(株)制的 CA—DI 型接触角测定器中 25℃下测定。

(2) 对红色万能墨水的耐污染性

在涂抹红色万能墨水之后立即目视观察红色墨水的不沾水性。

评价结果: O; 不沾水 X; 沾水

经过 24 小时后用乙醇擦拭后再次目视判定。

评价结果: O; 无污染痕迹, △; 少许污染痕迹 X; 污染痕迹完全残留

表 1

	实施例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
[主剂]										
ACRYDICA—801 (a)	62	62								
ZEFFLE GK—510 (b)			80	80	80	80	80	80		
ALMATEXP—646 (j)									75	
BECKOLITE52—584(m)										75
[硬化剂]										
CORONATE2507 (c)	38	38								
CYMEL303 (d)			20	20	20	20	20	20	25	25
[含有多氟化碳链的化合物]										
FS1265 (e)	0.05		0.05		1.00	2.00			0.50	0.50
TG664 (f)		0.31		0.31						
DAIFLOIL #20 (k)							0.05			
UNIDYNE DS—406 (l)								0.05		
[硅酮油]										
KF6001 (g)	0.05	0.05	0.05	0.05	1.00	2.00	0.05	0.05	0.50	0.50
[表面调节剂]										
KP—324 (h)			1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50		
[其它]										
二丁基锡月桂酸酯	0.015	0.015								
对甲苯磺酸			1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.7	0.7
R—960(钛白) (i)	50	50	50	50	50	50	50	50	40	40
溶剂(乙酸丁酯之外)	150	150	150	150	150	150	150	150	140	93
[涂膜性能]										
接触角 (°)										
对水	105	106	102	104	106	108	104	107	106	105
对正十六烷	33	36	30	29	28	36	22	33	35	34
对红色万能墨水的耐污性										
对红色墨水的不沾水性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
擦拭后的污染痕迹	○	○	○	○	○	○~△	○~△	○~△	○	○

表 2

	比较例						
	1	2	3	4	5	6	7
[主剂] ACRYDICA-801 (a) ZEFFLE GK-510(b) [硬化剂] CORONATE2507 (c) CYMEL303 (d) [含有多氟化碳链的化合物] FS1265 (e) TG664 (f) [硅酮油] KF6001 (g) [表面调节剂] KP-324 (h) [其它] 二丁基锡月桂酸酯 对甲苯磺酸 R-960(钛白) (i) 溶剂(乙酸丁酯之外)	62 38 0.015 50 150	62 38 1.50 0.015 50 150	62 38 0.31 0.015 50 150	62 38 0.05 0.015 50 150	62 38 25.0 4.00 0.015 50 150	62 38 0.015 50 150	根据特开平4-175386号公报的实施例调制涂料
[涂膜性能] 接触角(°) 对水 对正十六烷 对红色万能墨水的耐污 对红色墨水的不沾水性 擦拭后的污染痕迹	77 沾湿 × ×	97 18 × △	90 18 × ×	103 36 ○ ×	产生平滑的涂膜 弹性不能得到	110 60 ○ △	
备注						在上述涂料的干燥涂膜上涂含氟丙烯酸	

表 3

	比较例				
	8	9	10	11	12
[主剂]					
ACRYDICA-801 (a)					
ZEFFLE GK-510 (b)	80	80	80	80	
KKCKOLITE52-584(m)					75
[硬化剂]					
CORONATE2507 (c)					
CYMEI.303 (d)	20	20	20	20	25
[含有多氟碳链的化合物]					
FS1265 (e)				5.00	
TG664 (f)		0.31			
[硅酮油]					
KF6001 (g)			0.15	5.00	
[表面调节剂]					
KP-324 (h)				1.50	
[其它]					
二丁基锡月桂酸脂					
对甲苯磺酸	1.0	1.0	1.0	1.0	0.70
R-960 (钛白) (i)	50	50	50	50	40
溶剂(乙酸丁酯)	150	150	150	150	93
[涂膜性能]					
接触角(°)					
对水	100	104	120	105	100
对正十六烷	沾湿	10	36	36	19
对红色万能墨水的耐污染性					
对红色墨水的不沾水性	×	×	○	○	○
擦拭后的污染痕迹	○	○	△	×	△

使用(株)島津制作所制的 ESCA—750 型进行实施例 2 与比较例 4 的涂膜表面的光电子分光分析(ESCA)。结果如表 4 所示。由表 4 可清楚知道在添加氟类防水防油剂与硅酮油二者时(实施例 2)与单独添加硅酮油相比(比较例 4),在涂膜表面上不只检测出氟(F)原子而且还检测出大量的硅(Si)原子。我们认为通过这些氟代烷基与硅酮油的协同效果导致了良好的防水防油性及耐污染性。

表 4

表 4

	S i	F	N	O	C
实施例 2	14.3	2.63	5.06	32.5	100
比较例 4	11.3	1.60	4.86	28.7	100

分析值是以 C(碳原子)为基值(100)的值

实施例 11~16 及比较例 13~22

根据表 5、表 6 及表 7 所示组成(单位为重量份。氟类防水防油剂与表面调节剂之外以固体组分换算表示。另外,作为含有多氟碳链的化合物使用后述的制造例 1~6 中的物质),将主剂、颜料(R—960)、乙酸丁酯在混砂机内充分分散后,边搅拌边加入硬化剂及其他的添加物,再充分搅拌调制成涂料组合物。

另外,表面的记号与表 1~3 表示相同表示材料。

使用该涂料组合物,与实施例 1 同样进行涂覆。烧制得到涂覆层。与实施例 1 相同对其涂膜性能进行评价。结果如表 5~7 所示。

表 5

	实施例					
	11	12	13	14	15	16
[主剂]						
ACRYDICA—801 (a)					62	62
ZEFFLE GK—510 (b)	80		80			
ALMATEXP—646 (j)		75		75		
[硬化剂]						
CORONATE2507 (c)					38	38
CYMEL303 (d)	20	25	20	25		
[含有多氟化碳链的化合物]	0.075					
制造例1						
制造例2		0.70				
制造例3			0.075			
制造例4				0.70		
制造例5					0.75	
制造例6						0.75
[硅酮油]						
KF6001 (g)	0.075	0.70	0.075	0.70	0.75	0.75
[表面调节剂]						
KP—324 (h)			1.25			
[其它]						
二丁基锡月桂酸酯					0.015	0.015
对甲苯磺酸	1.0	0.7	1.0	0.7		
R—960(钛白) (i)	50	40	50	40	50	50
溶剂(乙酸丁酯之外)	100	93	100	93	100	100
[涂膜性能]						
接触角(°)						
对水	103	103	102	99	97	101
对正十六烷	32	36	35	27	26	30
对红色万能墨水的耐污染性						
对红色墨水的不沾水性	○	○	○	○	○	○
擦拭后的污染痕迹	○	○	○	○~△	○~△	○~△

表 6

	比较例					
	13	14	15	16	17	18
[主剂]						
ACRYDICA—801 (a)						
ZEFFLE GK—510 (b)				80		80
ALMATEXP—646 (j)	75	75	75		75	
[硬化剂]						
CORONATE2507 (c)						
CYMEL303 (d)	25	25	25	20	25	20
[含有多氟化碳链的化合物]				0.075		
制造例 1					0.70	
制造例 2						0.075
制造例 3						
[硅酮油]						
KF6001 (g)			0.70			
[表面调节剂]						
KP—324 (h)		1.17				
[其它]						
对甲苯磺酸						
二丁基锡月桂酸酯	0.7	0.7	0.7	1.0	0.7	1.0
R—960(钛白) (i)	40	40	40	50	40	50
溶剂(乙酸丁酯之外)	93	93	93	100	93	100
[涂膜性能]						
接触角 (°)						
对水	77	90	97	101	95	90
对正十六烷	沾湿	18	27	17	19	15
对红色万能墨水的耐污染性	×	×	○	×	×	×
对红色墨水的不沾水性	×	×	×	×	×	×
擦拭后的污染痕迹	×	△	×	△	×	×

表 7

	比较例			
	19	20	21	22
[主剂]				
ACRYDICA—801 (a)	62	62	62	
ZEFFLE GK—510 (b)				80
[硬化剂]				
CORONATE2507 (c)	38	38	38	
CYMEL303 (d)				20
[含有多氟化碳链的化合物]				
制造例 1				5.00
制造例 4	0.75			
制造例 5		0.75		
制造例 6			0.75	
[硅酮油]				
KF6001 (g)				5.00
[表面调节剂]				
KP—324 (h)				1.25
[其它]				
二丁基锡月桂酸酯	0.015	0.015	0.015	
对甲苯磺酸				1.0
R—960(钛白) (i)	50	50	50	50
溶剂(乙酸丁酯之外)	100	100	100	100
[涂膜性能]				
接触角 (°)				
对水	99	97	90	106
对正十六烷	18	17	15	35
对红色万能墨水的耐污染性				
对红色墨水的不沾水性	×	×	×	○
擦拭后的污染痕迹	×	×	×	×

制造例 1

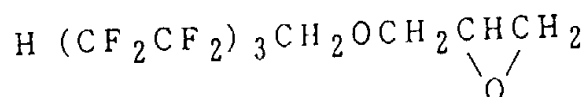
在 500ml 的烧瓶中加入平均分子量 270 的异硬脂酞醇 100g、氯仿 100ml 及 BF_3 Etherate 0.5ml；在 60°C 下一边加热回流一边通过滴液漏斗缓慢滴加全氟代环氧化物 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 194.6g (0.37mol)，加热搅拌 12 小时。反应后用 10% NaHCO_3 溶液洗净，用无水硫酸镁干燥后过滤，减压蒸馏除去溶液中的溶剂，得到 281g 的淡黄色油状物。

制造例 2

在四颈烧瓶中将平均分子量 1055 的聚丙二醇 (200g) 溶于 CH_2Cl_2 (200cc 中，加入 BF_3OEt (0.03ml)，加热回流后滴加异全氟代辛基丙氧化物 (150g)。反应结束后以 CH_2Cl_2 萃取，然后用 NaHCO_3 及纯水洗净后，分离有机层，用 Na_2SO_4 干燥，过滤后在 50°C 下减压浓缩得到油状化合物 280g。

制造例 3

在四颈烧瓶中将环氧化物 60g



及平均分子量 1055 的聚丙二醇 163g 溶于 CH_2Cl_2 (200cc) 中，加热回流下滴加 BF_3OEt 0.3ml。反应结束后用 CH_2Cl_2 萃取，然后用饱和 NaHCO_3 及纯水洗净后分离有机层，以 Na_2SO_4 干燥，过滤后在 50°C 下减压浓缩，得到油状化合物 120g。

制造例 4

在 500ml 的高压釜中加入异己醇 73.1g、二甲基亚砩 300ml 及 85% 的 KOH 粉末 10g，在 60°C 下边搅拌边以 $5\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 的压力注入

四氟乙烯。搅拌 20 小时后，将反应混合物注入水中用氯仿萃取，然后用 5% HCl、5% NaHCO₃ 洗净，用无水硫酸镁干燥后，减压下蒸馏除去溶剂。得到 80.8g (收率 88%)。

制造例 5

在 500ml 的高压釜中加入二羟甲基乙烷 30g、NaOH 2.1g 及 DM-SO 200ml，进行氮取代，在减压下加入氯三氟乙烯 96g。每次消耗掉氯三氟乙烯后再继续导入，在反应温度上升时直接进行反应。反应结束后用 S—3 萃取，然后用水、1N 的 HCl 水溶液及 NaCl 饱和水溶液洗净。有机层用 Na₂SO₄ 干燥，过滤后在 50℃ 下减压浓缩，得到油状化合物 83g。

制造例 6

在 500ml 的 SUS 316 制的高压釜中加入聚甘油 (羟值 1045mg/g) 56.2g、二甲基亚砷 300ml 及 KOH 10.0g，室温下边搅拌边向液相中加入四氟乙烯使压力达到 5kg/cm² · G。用于发热使反应温度上升至 50℃。

搅拌 2.5 小时后，将未反应的四氟乙烯清洗掉，加入 100ml 氯仿后，用 5% HCl 水溶液及 10% NaHCO₃ 溶液洗净，用无水硫酸镁干燥后过滤，将滤液中的溶剂减压蒸馏除去，得到 113.2g 无色油状物。

利用本发明的添加有含多氟碳链的化合物及硅酮油的涂料组合物，可以制得防水防油性及防污性均优良的涂料。