

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5580892号  
(P5580892)

(45) 発行日 平成26年8月27日 (2014. 8. 27)

(24) 登録日 平成26年7月18日 (2014. 7. 18)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 83/16 (2006. 01)

C O 8 L 83/16

C O 8 K 5/00 (2006. 01)

C O 8 K 5/00

C O 8 G 77/62 (2006. 01)

C O 8 G 77/62

請求項の数 3 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2012-517754 (P2012-517754)  
 (86) (22) 出願日 平成22年6月25日 (2010. 6. 25)  
 (65) 公表番号 特表2012-532207 (P2012-532207A)  
 (43) 公表日 平成24年12月13日 (2012. 12. 13)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2010/039894  
 (87) 国際公開番号 W02011/002666  
 (87) 国際公開日 平成23年1月6日 (2011. 1. 6)  
 審査請求日 平成25年6月19日 (2013. 6. 19)  
 (31) 優先権主張番号 61/221, 574  
 (32) 優先日 平成21年6月30日 (2009. 6. 30)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (31) 優先権主張番号 61/221, 575  
 (32) 優先日 平成21年6月30日 (2009. 6. 30)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 505005049  
 スリーエム イノベイティブ プロパティ  
 ズ カンパニー  
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133  
 -3427, セント ポール, ポスト オ  
 フィス ボックス 33427, スリーエ  
 ム センター  
 (74) 代理人 100088155  
 弁理士 長谷川 芳樹  
 (74) 代理人 100128381  
 弁理士 清水 義憲  
 (74) 代理人 100107456  
 弁理士 池田 成人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性有機フッ素変性ポリシラザンを調製するための組成物及び方法、並びにそれによって調製されるポリシラザン

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(a) 少なくとも1つの硬化性オリゴマー又はポリマーポリシラザンと、(b) 少なくとも1つのフルオロケミカル化合物とを含む組成物であって、

前記少なくとも1つの硬化性オリゴマー又はポリマーポリシラザンは、

ケイ素 - 窒素結合、ケイ素 - 水素結合、炭素 - 炭素二重結合、窒素 - 水素結合、及びこれらの組み合わせから選択される少なくとも1つの化学的反応性部位を含み、

前記少なくとも1つのフルオロケミカル化合物は、

(1) 少なくとも1つの有機フッ素又はヘテロ有機フッ素部分、及び

(2) 少なくとも1つの前記化学的反応性部位を通して前記硬化性オリゴマー又はポリマーポリシラザンと反応することができる少なくとも1つの官能基、を含み、

前記フルオロケミカル化合物が、以下の一般式によって表される分類のうちの1つである、組成物：



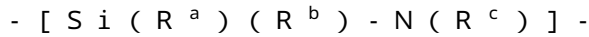
(式中、 $R_f$  は、一価若しくは多価の直鎖、分枝、脂環式、若しくは芳香族の、フッ素化若しくは全フッ素化された有機若しくはヘテロ有機基、又はこれらの組み合わせであり；各 Y は、独立して、共有結合、又は二価の直鎖、分枝、脂環式、若しくは芳香族の、有機若しくはヘテロ有機連結基、又はこれらの組み合わせであり；各 X は、独立して、イソシアナト、イソチオシアナト、エポキシド、アミノ、オキサゾリノ、メルカプト、ビニル、及びこれらの組み合わせから選択される求電子基又は求核基であり；v は、 $R_f$  の価数

に等しい正の整数である)。

【請求項 2】

(a) 少なくとも 1 つの硬化性オリゴマー又はポリマーポリシラザンと (b) 少なくとも 1 つのフルオロケミカル化合物とを含む組成物であって、

前記少なくとも 1 つの硬化性オリゴマー又はポリマーポリシラザンは、ケイ素 - 窒素結合、ケイ素 - 水素結合、炭素 - 炭素二重結合、窒素 - 水素結合、及びこれらの組み合わせから選択される少なくとも 1 つの化学的反応性部位を含み、前記ポリシラザンは、以下の一般式を有する構造単位を含む主鎖を有し、



式 I

(式中、各前記  $R^a$  及び各前記  $R^b$  は、水素、アルキル、アルケニル、アリール、及びこれらの組み合わせから選択され、各前記  $R^c$  は水素である)、

前記少なくとも 1 つのフルオロケミカル化合物は、

(1) ペルフルオロアルキル、ペルフルオロアルキレン、ペルフルオロエーテル、及びペルフルオロポリエーテルから選択される少なくとも 1 つの有機フッ素又はヘテロ有機フッ素部分、並びに

(2) 少なくとも 1 つの前記化学的反応性部位を通して前記硬化性オリゴマー又はポリマーポリシラザンと反応することができる少なくとも 1 つの官能基であって、イソシアナト、イソチオシアナト、エポキシド、アミノ、オキサゾリノ、メルカプト、ビニル、及びこれらの組み合わせから選択される官能基、を含む、組成物。

【請求項 3】

(a) (1) 及び (2) を組み合わせる工程と、

(1) ケイ素 - 窒素結合、ケイ素 - 水素結合、炭素 - 炭素二重結合、窒素 - 水素結合、及びこれらの組み合わせから選択される少なくとも 1 つの化学的反応性部位を含む、少なくとも 1 つの硬化性オリゴマー又はポリマーポリシラザン、

(2) (i) 及び (ii) を含む、少なくとも 1 つのフルオロケミカル化合物、

(i) 少なくとも 1 つの有機フッ素又はヘテロ有機フッ素部分、

(ii) 前記少なくとも 1 つの化学的反応性部位を通して前記硬化性オリゴマー又はポリマーポリシラザンと反応することができる少なくとも 1 つの官能基、

(b) 前記オリゴマー又はポリマーポリシラザン及び前記フルオロケミカル化合物を反応させて又は反応を誘導して、少なくとも 1 つの硬化性有機フッ素変性ポリシラザンを形成する工程と、を含む、

前記フルオロケミカル化合物が、以下の一般式によって表される分類のうちの 1 つである、方法：



(式中、 $R_f$  は、一価若しくは多価の直鎖、分枝、脂環式、若しくは芳香族の、フッ素化若しくは全フッ素化された有機若しくはヘテロ有機基、又はこれらの組み合わせであり；各  $Y$  は、独立して、共有結合、又は二価の直鎖、分枝、脂環式、若しくは芳香族の、有機若しくはヘテロ有機連結基、又はこれらの組み合わせであり；各  $X$  は、独立して、イソシアナト、イソチオシアナト、エポキシド、アミノ、オキサゾリノ、メルカプト、ビニル、及びこれらの組み合わせから選択される求電子基又は求核基であり； $v$  は、 $R_f$  の価数に等しい正の整数である)。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化性ポリシラザン含有組成物、及び他の態様では、それを調製するための組成物及び方法に関する。

【背景技術】

## 【0002】

セラミックス材料は、周知であり、比較的高い弾性率、硬度、高温安定性、及び／又は耐化学性等の優れた特性のうちの幾つかのために様々な用途で広く使用されている。しかし、セラミックス材料は、比較的重く、脆性であり、及び／又は加工が困難である場合もある。別の材料としては、有機ポリマーは、比較的強靱であり、可撓性であり、並びに／又は製作及び加工が容易であり得るが、比較的弾性が低くかつ比較的分解温度が低いので、一部の用途では使用することができない。欠点を最小化しながら、ポリマー及びセラミックスの両方の利点を共有する材料を生み出すための有望なアプローチとしてプレセラミックポリマー技術が浮上している。

## 【0003】

多くの重要なエンジニアリングポリマーのゾルゲル溶液内における不溶性を回避するために、（例えば、重合性有機基を含有するテトラアルコキシシランの加水分解によって）混合有機／無機ポリマー組成物が調製されている。このようなゾルゲル処理されたモノマーの硬化によって、有機成分の特性の一部に加えて無機成分の特性の一部を呈する混合系がもたらされた。このような混合系は、典型的に、直鎖有機ポリマーから構成される半相互貫入網目構造及び三次元二酸化ケイ素網目構造を含んでいた。

## 【0004】

多くのポリマーは、セラミックス前駆体として作用することが知られており、セラミックス構造を生成するための使用が報告されている。ポリシラザン及び変性ポリシラザン（例えば、イソシアネート変性、イソチオシアネート変性、チオ尿素変性、ホウ素変性、ペルオキシド変性、及びアミド変性）が調製されており、セラミックス材料（例えば、窒化ケイ素）に熱分解変換するために使用されている。また、ポリシラザンを使用して、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、及びポリアミン等の材料が変性されている。

## 【0005】

ハイブリッド有機／無機ポリマー又はセラマー（ハイブリッドポリシラザンポリマー又はセラマーを含む）は、有機求電子物質と金属含有ポリマーとを反応させることによって調製されている。ハイブリッドポリマーは、有機求電子物質から誘導される有機セグメントと、金属含有ポリマーのセグメントから誘導される無機画分とを含むと言われる。このようなハイブリッドポリマーは、基材物質に対するコーティングとして使用するため、成型用途のため（充填剤を用いる又は用いない）、及びそのハイブリッド特性（例えば、比較的高い機械的強度及び高温安定性の組み合わせ）が有利であり得る他のポリマー用途のために提案されている。

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

したがって、様々な異なる用途（特に、コーティング用途）の性能要件を満たすことができるハイブリッド有機／無機ポリマー又はセラマー（特に、ハイブリッドポリシラザンポリマー又はセラマー）、並びにそれを調製するための効率的かつコスト効率の高い方法に対する必要性が持続的に存在すると認識されている。このような方法は、好ましくは、特化した構造及び物理的特性を有するポリマーを柔軟かつ制御可能に生成することができる。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

簡潔に述べると、1つの態様では、本発明は、硬化性有機フッ素変性ポリシラザンを調製するための組成物を提供する。組成物は、

（a）少なくとも1つの硬化性オリゴマー又はポリマーポリシラザンと、（b）少なくとも1つのフルオロケミカル化合物とを含む組成物であって、少なくとも1つの硬化性オリゴマー又はポリマーポリシラザンは、ケイ素 - 窒素結合、ケイ素 - 水素結合、炭素 - 炭素二重結合、窒素 - 水素結合、及びこれらの組み合わせから選択される少なくとも1つの化学的反応性部位を含み、

少なくとも1つのフルオロケミカル化合物は、

(1) 少なくとも1つの有機フッ素又はヘテロ有機フッ素部分、及び

(2) ポリシラザンの少なくとも1つの化学的反応性部位を通して硬化性オリゴマー又はポリマーポリシラザンと反応することができる少なくとも1つの官能基、を含む。

【0008】

好ましくは、フルオロケミカル化合物の有機フッ素又はヘテロ有機フッ素部分は、全フッ素化部分(より好ましくは、ペルフルオロアルキル、ペルフルオロアルキレン、ペルフルオロヘテロアルキル、又はペルフルオロヘテロアルキレン部分)である。

【0009】

ハイブリッド有機/無機ポリマー又はセラマーの汎用的新規分類は、例えば、無機又は有機ポリシラザンと官能基を含有するフルオロケミカル化合物との比較的単純な1段階反応によって生成できることが見出されている。フルオロケミカルを含有するにも関わらず、本発明の組成物は、驚くべきことに、反応性を保証するのに十分な反応物質適合性を示す。また、得られる有機フッ素変性(すなわち、有機フッ素又はヘテロ有機フッ素部分によって共有結合的に変性された)ポリシラザンは、驚くべきことに、出発ポリシラザンの硬化性を保持しており、硬化させて架橋網目構造を形成することができる。

【0010】

架橋網目構造の特性は、出発ポリシラザンの性質及び相対量(例えば、有機含有量の程度を決定する置換基及び有効であり得る硬化剤の化学的性質)、並びに出発フルオロケミカル化合物の性質及び相対量(例えば、有機フッ素又はヘテロ有機フッ素部分の化学的性質及びフッ素含有量)を変化させることによって様々な異なる用途の要件に特化させることができる。特に、出発フルオロケミカル化合物の有機フッ素又はヘテロ有機フッ素含有量を使用して、フッ素の存在が有利になり得る用途(例えば、特定の屈折率又は低表面エネルギー特性を必要とする用途)で使用するための架橋網目構造のバルク及び/又は表面特性を変性又は調整することができる。

【0011】

したがって、得られる有機フッ素変性ポリシラザンの少なくとも一部は、(例えば、表面を保護するため、又は清浄化容易性を高めるために)様々な基材にある程度の疎水性及び/又は疎油性を付与するためのフッ素化表面処理として有用であり得る。更に、有機フッ素変性ポリシラザンは、例えば、様々な成形物品を形成するための成型用途で(所望により、少なくとも1つの充填剤と組み合わせて)使用すること、セラミックスコーティングの形成において使用すること等を含む多数の他の用途で使用することもできる。したがって、本発明の組成物(及び下記本発明の方法)の少なくとも幾つかの実施形態は、様々な異なる用途の性能要件を満たすことができるハイブリッド有機/無機ポリマー又はセラマー(特に、ハイブリッドポリシラザンポリマー又はセラマー)に対する上記の持続的な必要性(並びに、特化した構造及び物理的特性を有するポリマーを柔軟かつ制御可能に生成することができる効率的かつコスト効率の高い調製方法に対する必要性)をかなえる。

【0012】

別の態様では、本発明は、有機フッ素変性ポリシラザンを調製するための上記方法も提供する。方法は、

(a) (1) 及び (2) を組み合わせる工程と、

(1) ケイ素-窒素結合、ケイ素-水素結合、炭素-炭素二重結合、窒素-水素結合、及びこれらの組み合わせから選択される少なくとも1つの化学的反応性部位を含む、少なくとも1つの硬化性オリゴマー又はポリマーポリシラザン、

(2) (i) 及び (ii) を含む、少なくとも1つのフルオロケミカル化合物、

(i) 少なくとも1つの有機フッ素又はヘテロ有機フッ素部分、

(ii) ポリシラザンの少なくとも1つの化学的反応性部位を通して硬化性オリゴマー又はポリマーポリシラザンと反応することができる少なくとも1つの官能基、

(b) 硬化性オリゴマー又はポリマーポリシラザンとフルオロケミカル化合物を反応させて又は反応を誘導して、少なくとも1つの硬化性有機フッ素変性ポリシラザンを形成す

10

20

30

40

50

る工程と、を含む。

【 0 0 1 3 】

更なる態様では、本発明は、本発明の方法によって調製される硬化性有機フッ素変性ポリシラザン、及び硬化した形態の硬化性有機フッ素変性ポリシラザンを提供する。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 4 】

以下の「発明を実施するための形態」では、種々の組の数値範囲（例えば、特定の部分における炭素原子の数、又は特定の成分の量など）が記載され、各組内では、範囲の任意の下限を範囲の任意の上限と対にすることができる。

【 0 0 1 5 】

定義

本特許出願で使用するとき、

「カテナイトヘテロ原子」とは、（例えば、炭素 - ヘテロ原子 - 炭素鎖又は炭素 - ヘテロ原子 - ヘテロ原子 - 炭素鎖を形成するために）炭素鎖中の 1 個以上の炭素原子に置き換わる炭素以外の原子（例えば、酸素、窒素、又は硫黄）を意味する。

「硬化」とは、（例えば、放射線照射又は触媒を通した）架橋ポリマー網目構造への変換を意味する。

「フルオロ - 」（例えば、「フルオロアルキレン」若しくは「フルオロアルキル」、又は「フルオロカーボン」の場合のような基若しくは部分に関して）又は「フッ素化」とは、炭素に結合した水素原子が少なくとも 1 つは存在するように、部分的にフッ素化されていることを意味する。

「フルオロケミカル」とはフッ素化又は全フッ素化されていることを意味する。

「ヘテロ有機」とは、少なくとも 1 個のヘテロ原子（好ましくは、少なくとも 1 個のカテナイトヘテロ原子）を含有する有機基又は部分（例えば、アルキル又はアルキレン基）を意味する。

「メルカプト」は、式  $\text{SH}$  の一価の基又は部分を意味する。

「オリゴマー」とは、少なくとも 2 個の繰り返し単位を含み、かつエンタングルメント分子量未満の分子量を有する分子を意味し、このような分子は、ポリマーとは異なり、1 個の繰り返し単位を除去又は付加しただけでも特性が著しく変化する。

「ペルフルオロ - 」（例えば、「ペルフルオロアルキレン」又は「ペルフルオロアルキル」又は「ペルフルオロカーボン」の場合のような、基又は部分に関して）又は「全フッ素化」とは、特記しない限り、フッ素で置換可能な炭素に結合した水素原子が存在しないように完全にフッ素化されていることを意味する。

「ペルフルオロエーテル」は、酸素原子により連結された（すなわち、1 個のカテナイト酸素原子が存在する）、2 つの飽和又は不飽和のペルフルオロカーボン基（直鎖、分枝、環状（好ましくは、脂環式）、又はこれらの組み合わせ）を有する基又は部分を意味する。

「ペルフルオロポリエーテル基（又はセグメント若しくは部分）」は、酸素原子により連結された（すなわち、1 個のカテナイト酸素原子が存在する）、3 つ以上の飽和又は不飽和のペルフルオロカーボン基（直鎖、分枝、環状（好ましくは、脂環式）、又はこれらの組み合わせ）を有する基又は部分を意味する。

「ポリシラザン」は、複数の  $\text{Si} - \text{N}$  結合を含む少なくとも 1 つの直鎖、分枝、又は環状の主鎖又は骨格鎖を有する化合物を指す。

「ポリシロキサザン」は、 $\text{Si} - \text{N}$  結合及び  $\text{Si} - \text{O}$  結合の両方を含む少なくとも 1 つの直鎖、分枝、又は環状の主鎖又は骨格鎖を有する化合物を指し、簡潔にするために、本願では、「ポリシラザン」が「ポリシロキサザン」及び「ポリ尿素シラザン」も含む。

「ポリ尿素シラザン」は、複数の  $\text{Si} - \text{N}$  結合を含み、かつ 2 つの窒素原子のそれぞれに結合している少なくとも 1 つのカルボニル基を有する少なくとも 1 つの直鎖、分枝、又は環状の主鎖又は骨格鎖を有する化合物を指す。

「置換アリール」基とは、ハロゲン、アルキル基、及びヘテロアルキル基のうちの 1 つ

10

20

30

40

50

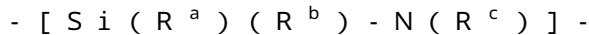
以上等の（硬化に）干渉しない原子によって置換されたアリール基を意味する。

「スルホンアミド」は、 $R'$  が水素又はアルキル（例えば、1～約4個の炭素原子を有するアルキル基から選択される）である、式  $-SO_2N(R')$  - の二価の基又は部分を意味する。

#### 【0016】

##### ポリシラザン

本発明の組成物で使用するのに好適なポリシラザンとしては、ケイ素 - 窒素結合（又は連結）、ケイ素 - 水素結合、炭素 - 炭素二重結合、及びこれらの組み合わせから選択される少なくとも1つの化学的反応性部位を含む硬化性オリゴマー又はポリマーポリシラザンが挙げられる。ポリシラザンは、以下の一般式を有する構造単位を含む主鎖又は骨格鎖を有する：



##### 式 I

式中、各  $R^a$ 、各  $R^b$ 、及び各  $R^c$  は、独立して、水素、有機基、ヘテロ有機基、又はこれらの組み合わせである。好適な有機及びヘテロ有機基としては、アルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アラルキル、アルキルシリル、アリールシリル、アルキルアミノ、アリールアミノ、アルコキシ、アリールオキシ、アラルキルオキシ等、及びこれらの組み合わせ（好ましくは、アルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アラルキル、アルコキシ、アリールオキシ、アラルキルオキシ、及びこれらの組み合わせ）が挙げられ、基は、好ましくは1～約18個の炭素原子（より好ましくは、1～約12個の炭素原子、更により好ましくは1～約8個の炭素原子、最も好ましくは1～約2個の炭素原子（例えば、メチル又はビニル））を有する。基は、ハロゲン、アルコキシ、アミノ、カルボキシル、ヒドロキシル、アルコキシカルボニル、ニトロ等、及びこれらの組み合わせ等の1個以上の置換基で更に置換されてもよい。好ましくは、ポリシラザンは液体である。

#### 【0017】

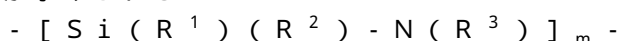
有用なポリシラザンとしては、直鎖、分枝、若しくは環状構造、又はこれらの組み合わせを有するものが挙げられ、及び/又は約100～約50,000（好ましくは、約200～約10,000）の数平均分子量を有するものが挙げられる。ポリメタロシラザン又はシラザンコポリマー等の変性ポリシラザンを利用してもよい。有用なポリシラザンとしては、ランダム、交互、若しくはブロックポリマー構造、又はこれらの組み合わせを有するものが挙げられる。

#### 【0018】

ポリシラザンは、当該技術分野において既知の方法によって調製することができる。例えば、ポリ有機シラザン、及びペルヒドロポリシラザン（上記式 I における  $R^a$ 、 $R^b$ 、及び  $R^c$  が全て水素である）は、ジクロロシランのアンモノリシス、及び所望により、その後の塩基触媒脱水素カップリングを通して調製することができる。また、ポリ有機シラザン及びペルヒドロポリシラザンは、市販されている。ポリシラザンは、本発明の組成物において、単独で又は1つ以上のポリシラザン自体若しくは1つ以上の他の種のポリマーとの混合物の形態で使用することができる。

#### 【0019】

有用なポリシラザンとしては、以下の一般式によって表すことができる直鎖ポリシラザンが挙げられる：



##### 式 II

（式中、各  $R^1$  及び各  $R^2$  は、独立して、水素、約9個未満の炭素原子を有する直鎖、分枝、若しくは環状アルキル基、約7個未満の炭素原子を有する直鎖、分枝、若しくは環状ヘテロアルキル基、約13個未満の炭素原子を有する置換若しくは非置換アリール基、エチレン性不飽和基、約8個未満の炭素原子を有する  $R^1$  及び  $R^2$  が一緒になって形成する環構造、又はこれらの組み合わせであり；各  $R^3$  は、独立して、水素、約7個未満の炭

10

20

30

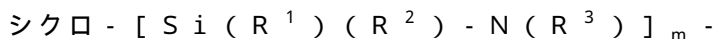
40

50

素原子を有する直鎖若しくは分枝アルキル基、約 7 個未満の炭素原子を有する直鎖若しくは分枝ヘテロアルキル基、又はこれらの組み合わせであり；m は正の整数である）。好ましくは、各  $R^1$  及び各  $R^2$  は、独立して、水素、メチル、フェニル、及びビニルから選択され、各  $R^3$  は、好ましくは水素である。式 I I のポリシラザンの数平均分子量は、約 160 グラム / モル ~ 約 10,000 グラム / モル（好ましくは、約 300 グラム / モル ~ 約 7,000 グラム / モル、より好ましくは、約 500 グラム / モル ~ 約 3,000 グラム / モル、最も好ましくは、約 700 グラム / モル ~ 約 2,000 グラム / モル）の範囲であり得る。

#### 【0020】

有用な環状ポリシラザンとしては、以下の一般式によって表すことができるものが挙げられる：



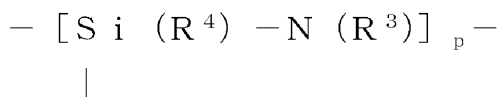
#### 式 I I I

（式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び m は、式 I I のポリシラザンについて上に定義された通りである）。式 I I I の環状ポリシラザンの数平均分子量は、約 160 グラム / モル ~ 約 3,000 グラム / モル（好ましくは、約 300 グラム / モル ~ 約 2,000 グラム / モル、より好ましくは、約 350 グラム / モル ~ 約 1,500 グラム / モル）の範囲であり得る。他の有用な環状ポリシラザンとしては、直鎖及び環状ポリシラザン部分を両方含むものが挙げられる。

#### 【0021】

有用な分枝ポリシラザンとしては、一般的に、式 I I（分枝を有する直鎖ポリシラザン）又は式 I I I（分枝を有する環状ポリシラザン）によって表されるものが挙げられ、この場合、ポリシラザンの繰り返し単位のうちの少なくとも 1 つにおける  $R^1$  及び  $R^2$  のいずれか又は両方が、以下の一般式によって表すことができる構造を有する：

#### 【化 1】

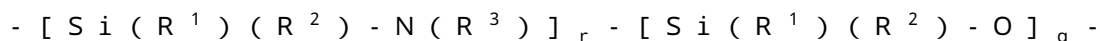


#### 式 I V

（式中、各  $R^3$  は、式 I I について上に定義された通りであり、各  $R^4$  は、独立して、水素、約 9 個未満の炭素原子を有する直鎖、分枝、若しくは環状アルキル基、約 7 個未満の炭素原子を有する直鎖、分枝、若しくは環状ヘテロアルキル基、約 13 個未満の炭素原子を有する置換若しくは非置換アリール基、エチレン性不飽和基、又はこれらの組み合わせであり、p は、一般的に m よりも小さい正の整数である）。好ましくは、各  $R^4$  は、独立して、水素、メチル、フェニル、及びビニルから選択され、各  $R^3$  は、好ましくは水素である。分枝ポリシラザンの数平均分子量は、約 160 グラム / モル ~ 約 3,000 グラム / モル（好ましくは、約 300 グラム / モル ~ 約 2,000 グラム / モル、より好ましくは、約 350 グラム / モル ~ 約 1,500 グラム / モル）の範囲であり得る。他の有用な分枝ポリシラザンとしては、複数の分枝を含むもの及び環状ポリシラザン部分を含むものが挙げられる。

#### 【0022】

有用なポリシラザンとしては、以下の一般式によって表すことができる直鎖ポリシロキサザンが挙げられる：



#### 式 V

（式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、及び  $R^3$  は、式 I I について上に定義された通りであり、r 及び q は、正の整数である（好ましくは、r は q の少なくとも約 4 倍である））。このようなポリシロキサザンは、シラザン（Si - N）及びシロキサ（Si - O）単位によって形

10

20

30

40

50

成されるランダム、交互、又はブロック構造（又はこれらの組み合わせ、好ましくは、ブロック構造）を呈し得る。式Vのポリシロキサザンの数平均分子量は、約160グラム/モル～約10,000グラム/モル（好ましくは、約300グラム/モル～約7,000グラム/モル、より好ましくは、約500グラム/モル～約3,000グラム/モル、最も好ましくは、約700グラム/モル～約2,000グラム/モル）の範囲であり得る。

【0023】

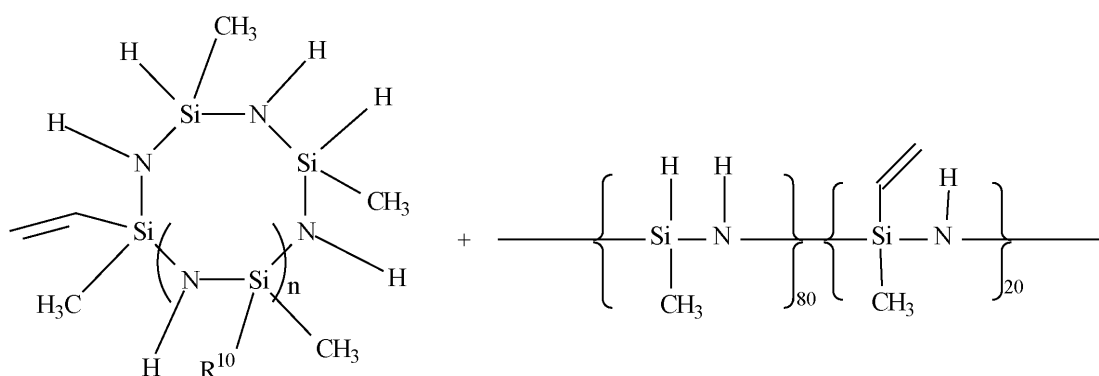
また、有用なポリシロキサザンとしては、環状又は分枝であるものが挙げられる。有用な環状ポリシロキサザンとしては、Si-O結合を含む環状部分を有するポリシロキサザン、及びSi-O結合が環状部分に存在しないポリシロキサザンが挙げられる。有用な分枝ポリシロキサザンとしては、Si-N及びSi-O結合のいずれか又は両方で分枝しているポリシロキサザンが挙げられる。

10

【0024】

特に有用な市販のポリシラザン、KION VL 20（KION Corp（Huntington Valley, PA）から入手可能）は、以下の構造を有する：

【化2】



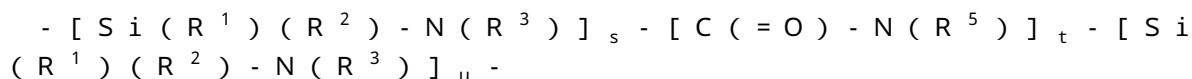
20

式VI

（式中、nは1～20の整数であり、R<sup>10</sup>は、水素又はビニル基である）。

【0025】

有用なポリシラザンとしては、更に、以下の一般式によって表すことができる直鎖ポリ尿素シラザンが挙げられる：



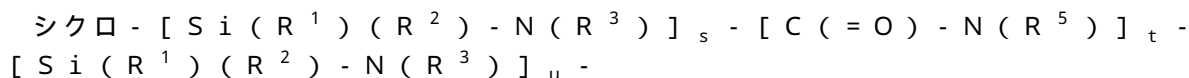
式VII

（式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、及びR<sup>3</sup>は、式II及びVのポリシラザンについて上に定義された通りであり；各R<sup>5</sup>は、独立して、水素又は約7個未満の炭素原子を有する直鎖、分枝、若しくは環状アルキル基であり；s、t、及びuは正の整数である（好ましくは、s及びuの合計は、tの少なくとも10倍である））。式VIIのポリ尿素シラザンの数平均分子量は、約160グラム/モル～約10,000グラム/モル（好ましくは、約300グラム/モル～約7,000グラム/モル、より好ましくは、約500グラム/モル～約3,000グラム/モル、最も好ましくは、約700グラム/モル～約2,000グラム/モル）の範囲であり得る。

40

【0026】

また、有用なポリシラザンとしては、以下の一般式によって表すことができる環状ポリ尿素シラザンが挙げられる：



式VIII

（式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、s、t、及びuは、式VIIのポリシラザンについ

50



て上に定義された通りである)。式ⅤⅠⅠⅠの環状ポリ尿素シラザンの数平均分子量は、約160グラム/モル～約3,000グラム/モル(好ましくは、約300グラム/モル～約2000グラム/モル、より好ましくは、約350グラム/モル～約1500グラム/モル)の範囲であり得る。他の有用な環状ポリ尿素シラザンとしては、直鎖及び環状ポリ尿素シラザン部分を両方含むものが挙げられる。

#### 【0027】

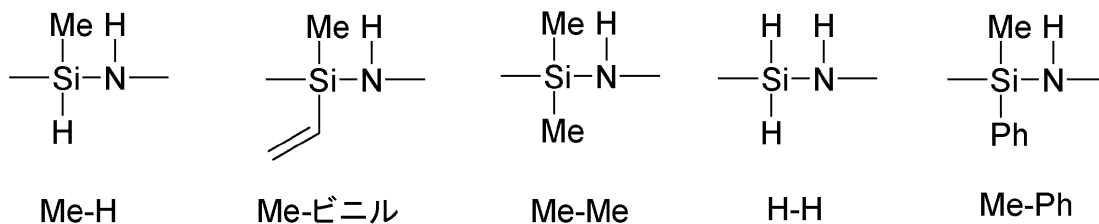
有用な分枝ポリ尿素シラザンとしては、一般的に、式ⅤⅠⅠ(分枝を有する直鎖ポリ尿素シラザン)又は式ⅤⅠⅠⅠ(分枝を有する環状ポリ尿素シラザン)によって表されるものが挙げられ、この場合、ポリ尿素シラザンの繰り返し単位のうちの少なくとも1つにおける $R^1$ 及び $R^2$ のいずれか又は両方は、上記式ⅤⅠによって表される構造を有する。

10

#### 【0028】

本発明の組成物で使用するのに特に好適なポリシラザンとしては、上記一般式Ⅰによって表すことができるものが挙げられる(式中、各 $R^a$ 及び各 $R^b$ は、独立して、水素、アルキル(好ましくは、メチル)、アルケニル(好ましくは、ビニル)、アリール(好ましくは、フェニル)、及びこれらの組み合わせから選択され(好ましくは、 $R^a$ 及び $R^b$ のうちの少なくとも1つは水素である);各 $R^c$ は水素である)。このような好ましいポリシラザンとしては、以下の単位のうちの1つ以上:

#### 【化3】



20

(式中、Meはメチルであり、Phはフェニルである)に加えて、ビニル-H単位(すなわち、メチルがビニルで置換されているMe-H単位)を含むホモポリマー又はコポリマーが挙げられる。このような各単位の性質及び量は、具体的な用途、所望の特性、及び好ましい硬化方法に依存して広く変化し得る(例えば、湿分硬化が望ましい場合、少なくとも幾つかのH-H含有量が必要となる場合がある)。例えば、有用なコポリマーは、Me-H及びビニル-H単位(例えば、約80部のMe-Hに対して約20部のビニル-H、又は約60部のMe-Hに対して約40部のビニル-Hのモル比で);Me-H、ビニル-H、及びH-H単位(例えば、約50部のMe-H対約30部のビニル-H対約20部のH-Hのモル比で);又はMe-H及びH-H単位(例えば、約30部のMe-Hに対して約70部のH-Hのモル比で)を含むことができる。

30

#### 【0029】

##### フルオロケミカル化合物

本発明の組成物で使用するのに好適なフルオロケミカル化合物としては、(a)少なくとも1つの有機フッ素又はヘテロ有機フッ素部分と、(b)(ケイ素-窒素結合、ケイ素-水素結合、炭素-炭素二重結合、窒素-水素結合、及びこれらの組み合わせから選択される)化学的反応性部位のうちの少なくとも1つを通して上記硬化性オリゴマー又はポリマーポリシラザンと反応することができる少なくとも1つの官能基とを含むものが挙げられる。好ましくは、フルオロケミカル化合物の有機フッ素又はヘテロ有機フッ素部分は、全フッ素化部分(より好ましくは、ペルフルオロアルキル、ペルフルオロアルキレン、ペルフルオロヘテロアルキル、又はペルフルオロヘテロアルキレン部分)である。

40

#### 【0030】

フルオロケミカル化合物の分類としては、以下の一般式によって表すことができるものが挙げられる:



(式中、 $R_f$ は、一価若しくは多価(好ましくは、一価又は二価)の直鎖、分枝、脂環

50

式、若しくは芳香族の、フッ素化若しくは全フッ素化された有機若しくはヘテロ有機基、又はこれらの組み合わせであり（好ましくは、全フッ素化有機若しくはヘテロ有機基又はこれらの組み合わせ；より好ましくは、ペルフルオロアルキル、ペルフルオロアルキレン、ペルフルオロエーテル、若しくはペルフルオロポリエーテル基、又はこれらの組み合わせ；更により好ましくは、ペルフルオロアルキル、ペルフルオロアルキレン、若しくはペルフルオロポリエーテル基、又はこれらの組み合わせ；最も好ましくは、ペルフルオロポリエーテル基である）；各 Y は、独立して、共有結合、又は二価の直鎖、分枝、脂環式、若しくは芳香族の、有機若しくはヘテロ有機連結基、又はこれらの組み合わせであり（好ましくは、共有結合又はアルキレン若しくはヘテロアルキレン基、又はこれらの組み合わせ；より好ましくは、共有結合、所望により少なくとも 1 つのカテネイト酸素原子を含有するアルキレン基、スルホンアミド基、又はこれらの組み合わせである）；各 X は、独立して、求電子基又は求核基であり（好ましくは、イソシアナト、イソチオシアナト、エポキシド、アミノ、オキサゾリノ、ヒドロキシル、メルカプト、ビニル、及び加水分解性シリル基（例えば、アルコキシ又はアシルオキシ等の少なくとも 1 つの加水分解性部分を含むシリル基）並びにこれらの組み合わせから選択され、より好ましくは、イソシアナト、エポキシド、アミノ、オキサゾリノ、ヒドロキシル、及び加水分解性シリル基、並びにこれらの組み合わせから選択され、最も好ましくは、イソシアナト、エポキシド、アミノ、オキサゾリノ、ヒドロキシル、及びこれらの組み合わせから選択される）； $v$  は、 $R_f$  の価数に等しい正の整数である（好ましくは、1 又は 2）。好ましくは、 $R_f$ （飽和であっても不飽和であってもよい；好ましくは飽和）は、約 3 ～ 約 35 個の炭素原子（より好ましくは、約 4 ～ 約 25 個の炭素原子、最も好ましくは、約 6 ～ 約 18 又は 20 個の炭素原子）を含有し、及び  $\wedge$  又は Y（飽和であっても不飽和であってもよい；好ましくは飽和）は、約 0 ～ 約 12 個の炭素原子（より好ましくは、約 1 ～ 約 6 個の炭素原子、最も好ましくは、約 1 ～ 約 3 個の炭素原子）を含有する。

#### 【0031】

好ましい有機フッ素若しくはヘテロ有機フッ素部分又は  $R_f$  基は、直鎖、分枝、環状（好ましくは、脂環式）、又はこれらの組み合わせであってもよいペルフルオロポリエーテル基又はセグメントを含む。ペルフルオロポリエーテル基又はセグメントは、飽和であっても不飽和であってもよい（好ましくは飽和）。有用なペルフルオロポリエーテル基の代表的な例としては、 $-(C_p F_{2p})-$ 、 $-(C_p F_{2p} O)-$ 、 $-(CF(Z))-$ 、 $-(CF(Z)O)-$ 、 $-(CF(Z)C_p F_{2p} O)-$ 、 $-(C_p F_{2p} CF(Z)O)-$ 、 $-(CF_2 CF(Z)O)-$ （式中、 $p$  は 1 ～ 約 10（好ましくは、1 ～ 約 8、より好ましくは、1 ～ 約 6、更により好ましくは、1 ～ 約 4、最も好ましくは、1 ～ 約 3）の整数であり、 $Z$  は、直鎖、分枝、環状、又はこれらの組み合わせであり、かつ約 12 個以下の炭素原子（好ましくは、約 10 個以下の炭素原子、より好ましくは、約 8 個以下の炭素原子、更により好ましくは、約 6 個以下の炭素原子、更により好ましくは、約 4 個以下の炭素原子、最も好ましくは、約 3 個以下の炭素原子）を有し、及び  $\wedge$  又は約 4 個以下の酸素原子（好ましくは、約 3 個以下の酸素原子、より好ましくは、約 2 個以下の酸素原子、最も好ましくは、ゼロ又は 1 個の酸素原子）を有する、ペルフルオロアルキル、ペルフルオロエーテル、ペルフルオロポリエーテル、及びペルフルオロアルコキシ基から選択される）及びこれらの組み合わせから選択される全フッ素化繰り返し単位を有するものが挙げられるが、これらに限定されない。これらのペルフルオロポリエーテル構造においては、異なる繰り返し単位をブロック、交互、又はランダム配列で組み合わせ、ペルフルオロポリエーテル基を形成することができる。

#### 【0032】

ペルフルオロポリエーテル基又はセグメントが一価であるとき、その末端基は、 $(C_p F_{2p+1})-$  又は  $(C_p F_{2p+1} O)-$ （例えば、式中  $p$  は上に定義された通りである）であってもよい。有用な一価のペルフルオロポリエーテル基の代表的な例としては、 $C_3 F_7 O(CF(CF_3)CF_2 O)_n CF(CF_3)-$ 、 $C_3 F_7 O(CF_2 CF_2 CF_2 O)_n CF_2 CF_2-$ 、 $CF_3 O(C_2 F_4 O)_n CF_2-$ 、 $CF_3 O(CF_2 O$

10

20

30

40

50

)<sub>n</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O)<sub>q</sub>CF<sub>2</sub>-及びF(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O(C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O)<sub>q</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-(式中、nは、0～約50、約1～約50、約3～約30、約3～約15、又は約3～約10の平均値を有し、qは、0～約50、約3～約30、約3～約15、又は約3～約10平均値を有する)が挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0033】

有用な二価のペルフルオロポリエーテル基の代表的な例としては、-CF<sub>2</sub>O(CF<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O)<sub>q</sub>CF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>O(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O)<sub>q</sub>CF<sub>3</sub>-、-(CF<sub>6</sub>)<sub>3</sub>O(C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>O)<sub>q</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-、及び-CF(CF<sub>3</sub>)(OCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>))<sub>s</sub>OC<sub>t</sub>F<sub>2t</sub>O(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>q</sub>CF(CF<sub>3</sub>)-(式中、n及びqは、上記に定義した通りであり、sは、0～約50、約1～約50、約3～約30、約3～約15、又は約3～約10の平均値を有し、q及びsの和(すなわち、q+s)は、0～約50又は約4～約40の平均値を有し、q及びnの和(すなわち、q+n)は、0よりも大きく、tは、約2～約6の整数である)が挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0034】

好ましくは、ペルフルオロポリエーテルセグメントは、一価又は二価であり、及び/又はペルフルオロポリエーテルセグメントは、少なくとも1つの二価のヘキサフルオロプロピレンオキシ基(-CF(CF<sub>3</sub>)-CF<sub>2</sub>O-)を含む。好ましいペルフルオロポリエーテルセグメントとしては、F[CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O]<sub>a</sub>CF(CF<sub>3</sub>)-(又は、上記C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>CF(CF<sub>3</sub>))、式中、n+1=a)(式中、aは、約4～約20の平均値を有する)及び-CF(CF<sub>3</sub>)(OCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>))<sub>b</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>c</sub>CF(CF<sub>3</sub>)-(式中、b+cは約4～約15の平均値を有する)が挙げられる。このようなペルフルオロポリエーテルセグメントは、ヘキサフルオロプロピレンオキシドのオリゴマー化により得ることができ、比較的環境に優しい性質のために好ましい場合がある。

#### 【0035】

本発明の組成物で使用するフルオロケミカル化合物は、様々な異なる既知の方法によって調製することができる。例えば、メチル(ジ)エステル、(二)酸塩化物、又は(二)酸フッ化物等の、有機フッ素又はヘテロ有機フッ素部分含有誘導体(例えば、有機出発化合物の電気化学的フッ素化若しくは直接フッ素化を含む方法、又は全フッ素化モノマーのオリゴマー化を含む方法によって調製される)を、官能基含有化合物(例えば、アミノアルコール)と反応させるか又は還元させて、ジヒドロアルコールを形成することができる(例えば、ホウ化水素ナトリウムを用いて)。また、フルオロケミカル化合物(例えば、ペルフルオロポリエーテル、(二)酸、(ジ)エステル、及び(ジ)オール、並びに特定のペルフルオロアルカノール)の一部は、市販されている。

#### 【0036】

フルオロケミカル化合物として使用するのに好適なペルフルオロポリエーテル置換一級及び二級アミン化合物は、既知の方法により調製可能である。例えば、メチルエステルなどのペルフルオロポリエーテル(上述の)誘導体を、少なくとも1つの一級アミノ基を有するジアミン化合物(例えば、1,3-ジアミノプロパンなど、約2～約6個の炭素原子を有するジアミノアルカン)と、窒素雰囲気下で反応させることができる。

#### 【0037】

このようなジアミンとの反応に好ましいペルフルオロポリエーテル誘導体を、ヘキサフルオロプロピレンオキシド(HFP O)のオリゴマー化により得ることができる。このようなオリゴマー化は、カルボニルフッ化物誘導体をもたらす、これを、既知の反応(例えば、参照により本明細書に組み込まれている、米国特許第3,250,808号(Moreら)に記載されている反応)によりメチルエステル又は他の誘導体に変換することができる。このようなオリゴマー化により調製されるカルボニルフッ化物誘導体は、様々なオリゴマー化度を有する、様々な分子量の化合物の混合物の形態である(すなわち、この誘導体は単一化合物として合成されず、異なるペルフルオロポリエーテル基を持つ化合物の混合物として合成される)。好ましくは、この混合物は、少なくとも約400g/mol

10

20

30

40

50

(より好ましくは、少なくとも約 800 g / モル ; 最も好ましくは、少なくとも約 1000 g / モル) の数平均分子量を有する。例えば、この混合物の数平均分子量は、400 ~ 10000 g / モル、800 ~ 4000 g / モル、又は 1000 ~ 3000 g / モルであることができる。

#### 【0038】

ペルフルオロポリエーテルジアシルフルオリドは、ペルフルオロポリエーテルポリペルオキシド類を形成させる、テトラフルオロエチレン (TFE) の光酸化重合により作製可能である。ペルフルオロポリエーテルポリペルオキシドは、物理的手法 (例えば、熱的又は光化学処理) により、又は化学的手法 (例えば、白金又はパラジウムなどの貴金属触媒の存在下で水素で還元することにより) 還元することができる。この還元は、過酸化性のペルフルオロポリエーテル結合を破断し、及び -COF 末端基とランダムに分布したジフルオロメチレンオキシ及びテトラフルオロエチレンオキシ部分とを有する低分子量のペルフルオロポリエーテルを与えることができる。この合成方法は、例えば、参照により本明細書に組み込まれている、米国特許出願公開第 2003 / 0013923 (A1) 号 (Marchionni ら) 及び米国特許第 5,354,922 号 (Marchionni ら) に更に詳細に記述されている。

#### 【0039】

1, 1, 2, 2 - テトラフルオロオキセタンのフッ化物で触媒されたオリゴマー化と、それに続く直接フッ素化により、ペルフルオロポリエーテルアシルフルオリドを作製することもできる (例えば、参照により本明細書に組み込まれている、米国特許第 4,904,417 号及び同第 4,845,268 号 (Ohsaka ら) で述べられているように)。上述の手順を使用することにより、これらのアシルフッ化物をメチルエステルに変換することができる。

#### 【0040】

硬化性有機フッ素変性ポリシラザンを形成するための組成物の調製及びその反応

硬化性有機フッ素変性ポリシラザンは、(a) (1) 及び (2) を組み合わせる工程と、(1) 少なくとも 1 つの化学的反応性部位を含む、少なくとも 1 つの上記硬化性オリゴマー又はポリマーポリシラザン、(2) (i) 及び (ii) を含む、少なくとも 1 つのフルオロケミカル化合物、(i) 少なくとも 1 つの有機フッ素又はヘテロ有機フッ素部分、(ii) 少なくとも 1 つの化学的反応性部位を通して硬化性オリゴマー又はポリマーポリシラザンと反応することができる少なくとも 1 つの官能基 ; (b) 組成物の硬化性オリゴマー又はポリマーポリシラザンとフルオロケミカル化合物を反応させて又は反応を誘導して、少なくとも 1 つの硬化性有機フッ素変性ポリシラザンを形成する工程と、を含む、方法によって調製することができる。

#### 【0041】

例えば、少なくとも 1 つのポリシラザン、少なくとも 1 つのフルオロケミカル化合物、及び所望により、少なくとも 1 つの非プロトン性溶媒 (例えば、キシレン) は、任意の好適な反応器 (例えば、電磁攪拌棒、還流凝縮器、及び窒素送入口を備える丸底フラスコ) 内で本質的に任意の順序で組み合わせることができ、次いで、これを攪拌し、乾燥 (例えば、窒素) 雰囲気下で所望の反応温度 (例えば、約 23 ~ 約 180 ) に加熱することができる。所望により、反応は、触媒の存在下で実施してもよい (例えば、米国特許第 5,616,650 号 (Becker ら) に記載されている湿分硬化又は触媒に関わるセクションにおける下記のような酸性又は塩基性触媒、これらの触媒に関する記載は、参照することにより本明細書に組み込まれる)。反応が完了した後、反応器を冷却し、排気し、反応器の内容物を除去し、所望により更に精製してもよい。

#### 【0042】

ポリシラザン及びフルオロケミカル化合物の相対量は、フルオロケミカル化合物の性質、並びに硬化性及び / 又は硬化した有機フッ素変性ポリシラザンの所望の特性に依存して、広く変化し得る。例えば、1 つ以上のフルオロケミカル化合物は、ポリシラザン及びフルオロケミカル化合物の総重量に基づいて、約 0.1 ~ 約 50 重量 % (好ましくは、約 0

10

20

30

40

50

、 1 ~ 約 40 重量%、より好ましくは、約 1 ~ 約 30 重量%、最も好ましくは、約 5 ~ 約 30 重量%) の総量で組成物中に存在し得る。

【0043】

本発明の組成物で使用するのに好適な溶媒としては、芳香族溶媒(例えば、キシレン、ベンゼン、1, 2 - ジクロロベンゼン、1, 3 - ジクロロベンゼン、1, 4 - ジクロロベンゼン等、及びこれらの混合物)、ケトン(例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等、及びこれらの混合物)、アルキルエステル(例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル等、及びこれらの混合物)、アルカン(例えば、ヘプタン、イソパラフィン性炭化水素等、及びこれらの混合物)、エーテル(例えば、t - ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)等、及びこれらの混合物)等、並びにこれらの混合物等の非プロトン性溶媒が挙げられる。好ましい溶媒としては、芳香族溶媒、アルカン、アルキルエステル、及びこれらの混合物が挙げられ、キシレン、ヘプタン、酢酸エチル、及びこれらの混合物がより好ましく、キシレン、ヘプタン、及びこれらの混合物が最も好ましい。

10

【0044】

硬化性有機フッ素変性ポリシラザンの使用及び硬化

得られる硬化性有機フッ素変性ポリシラザンは、(ビニル基の場合)水分又は触媒の存在下で比較的長い耐用寿命を有することができる。硬化性有機フッ素変性ポリシラザンは、単独で使用してもよく、互いに混合して使用してもよく、一般的に使用されている他の溶媒(例えば、アルキルエステル、ケトン、アルカン、芳香族等、及びこれらの混合物)と混合して使用してもよい比較的粘性の液体の形態であり得る。

20

【0045】

微量の任意成分を添加して、特定の硬化方法又は用途に対する特定の望ましい特性を硬化性ポリシラザンに付与することができる。有用な組成物は、従来の添加剤、例えば、触媒、反応開始剤、界面活性剤、安定剤、酸化防止剤、難燃剤等、及びこれらの混合物を含むことができる。

【0046】

硬化性有機フッ素変性ポリシラザン(又はそれを含むか、それからなるか、又はそれから本質的になる組成物)は、様々な用途で 사용할 ことができる。例えば、硬化性有機フッ素変性ポリシラザンは、(所望により、少なくとも1つの充填剤と組み合わせて)成型用途で使用して様々な成形物品を形成したり、セラミックス前駆体として使用したり、フッ素化表面処理として使用したりすることができる。フッ素化表面処理として使用するとき、ある程度の疎水性及び/又は疎油性を(例えば、表面を保護するため、又は清浄化容易性を高めるために)様々な基材に付与することができる。

30

【0047】

硬化性有機フッ素変性ポリシラザン(又はそれを含むか、それからなるか、又はそれから本質的になる組成物)は、水分に曝露することにより(例えば、上記のようにポリシラザンが少なくとも幾つかのH - H含量を有する場合)、フリーラジカル反応開始剤を使用することにより(例えば、上記のようにポリシラザンが少なくとも幾つかのMe - ビニル、Me - H、又はH - H含量を有する場合)、白金触媒等のヒドロシリル化触媒を使用することにより(例えば、上記のようにポリシラザンが少なくとも幾つかのMe - ビニル、Me - H、又はH - H含量を有する場合)硬化することができる。好ましい硬化方法は、具体的な用途並びにそれに付随する要件及び条件によって変化する。

40

【0048】

湿分硬化は、H - H含量の程度によって室温(例えば、約23 ) ~ 最高約80 又はそれ以上の範囲の温度で作用し得る。湿分硬化時間は、数分間(例えば、高温において) ~ 数時間(例えば、低温において)に及ぶ場合がある。

【0049】

有用な湿分硬化触媒は、当該技術分野において周知であり、例えば、アンモニア、N - 複素環式化合物(例えば、1 - メチルピペラジン、1 - メチルピペリジン、4, 4' - トリメチレンジピペリジン、4, 4' - トリメチレン - ビス(1 - メチルピペリジン)、ジ

50

アザビシクロ[2.2.2]オクタン、シス-2,6-ジメチルピペラジン等、及びこれらの組み合わせ)、モノ-、ジ-、及びトリアルキルアミン(例えば、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、フェニルアミン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、DBU(すなわち、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン)、DBN(すなわち、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン)、1,5,9-トリアザシクロドデカン、1,4,7-トリアザシクロノナン等、及びこれらの組み合わせ)、有機又は無機酸(例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、マレイン酸、ステアリン酸、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、塩素酸、次亜塩素酸等、及びこれらの組み合わせ)、金属カルボキシレート、金属アセチルアセトネート錯体、金属粉末、ペルオキシド、金属塩化物、有機金属化合物等、及びこれらの組み合わせが挙げられる。好ましい湿分硬化触媒としては、アンモニア、DBU、4,4'-トリメチレン-ビス(1-メチルピペリジン)及びこれらの組み合わせが挙げられる。

10

#### 【0050】

使用するとき、湿分硬化触媒は、触媒及び硬化性有機フッ素変性ポリシラザンの総重量に基づいて、約0.1~約10重量%(好ましくは、約0.1~約5重量%、より好ましくは、約0.1重量%~約2重量%)の量で存在し得る。触媒は、ポリシラザンとフルオロケミカル化合物との反応前、反応中、又は反応後に添加して、有機フッ素変性ポリシラザン(硬化目的のためには、好ましくは反応後)を形成することができ、低温で活性化させることができる(例えば、上記のように室温で硬化させるために)。

#### 【0051】

20

好適なフリーラジカル反応開始剤としては、有機及び無機ペルオキシド;アルカリ金属過硫酸塩;過硫酸アンモニウム;レドックス系;脂肪族アゾ化合物;活性化剤としての金属又はアミン化合物と組み合わせられる有機及び無機ペルオキシド等及びこれらの組み合わせが挙げられる。好ましいフリーラジカル反応開始剤としては、有機及び無機ペルオキシド(例えば、過酸化水素、並びにp-メンタンヒドロペルオキシド、エチルケトンペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、t-ブチルペルオキシベンゾエート、アセチルベンジルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、アルコキシベンゾイルペルオキシド、ジカプロイルペルオキシド、クロトニルペルオキシド、ジ-t-アルキルペルオキシド、ジ-t-ブチルジホスフェートペルオキシド、過酢酸、シクロヘキシルヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、及びこれらの組み合わせ等のアシル又はアリールペルオキシド)並びにこれらの組み合わせが挙げられる。

30

#### 【0052】

使用するとき、フリーラジカル反応開始剤は、反応開始剤及び硬化性有機フッ素変性ポリシラザンの総重量に基づいて、約0.1~約10重量%(好ましくは、約1~約5重量%)の量で存在し得る。フリーラジカル反応開始剤は、ポリシラザンとフルオロケミカル化合物との反応前、反応中、又は反応後(好ましくは、反応後)に添加して、有機フッ素変性ポリシラザンを形成することができ、その反応の熱によって(場合によっては)、又は外部源からの放射線照射若しくは熱エネルギー(例えば、対流加熱、誘導加熱、又は電子ビーム若しくはマイクロ波照射)によって活性化することができる。例えば、フリーラジカルによって開始される硬化は、数分間から数時間の間(例えば、約18時間)、約150の温度に加熱することによって作用し得る。

40

#### 【0053】

好適なヒドロシリル化触媒としては、ケイ素結合水素基とケイ素結合エチレン基との間のヒドロシリル化反応を触媒するのに有効であり得る熱触媒(例えば、白金触媒)及び光触媒が挙げられる。有用な熱ヒドロシリル化触媒としては、例えば米国特許第2,823,218号(Speierら)、同第2,970,150号(Bailey)、同第3,159,601号及び同第3,159,662号(Ashby)、同第3,220,972号(Lamoreaux)、同第3,516,946号(Modic)、同第3,814,730号(Karstedt)、同第4,029,629号(Jeram)、同第4,533,575号及び同第4,504,645号(Melancón)、並びに同第5

50

、741,552号(Takayamaら)に記載されているものが挙げられ、これらの触媒に関する記載を参照することによって本明細書に組み込む。有用な光触媒としては、例えば、米国特許第4,510,094号及び同第4,530,879号(Drahna k)；並びに同第5,145,886号(Oxmanら)に記載されているものが挙げられ、これらの触媒に関する記載を参照することによって本明細書に組み込む。また、有用なヒドロシリル化触媒及び技術としては、例えば、米国特許第5,520,978号(Boardmanら)に記載されているものが挙げられ、これらのヒドロシリル化触媒及び技術に関する記載を参照することによって本明細書に組み込む。熱触媒と光触媒との組み合わせを使用してもよい。

#### 【0054】

使用するとき、ヒドロシリル化触媒は、典型的に、触媒及び硬化性有機フッ素変性ポリシラザンの総重量に基づいて、ヒドロシリル化反応を触媒するのに有効な量(例えば、約1~約1000百万分率(ppm)、好ましくは、約10~約500ppm、より好ましくは、約50~約250ppm)で存在し得る。触媒は、ポリシラザンとフルオロケミカル化合物との反応前、反応中、又は反応後(好ましくは、反応後)に添加して、有機フッ素変性ポリシラザンを形成することができ、その反応の熱によって(場合によっては)、又は外部源からの放射線照射(例えば、紫外線、ガンマ線、電子ビーム等)若しくは熱エネルギー(例えば、対流加熱、誘導加熱、照射等)によって活性化することができる。例えば、白金によって触媒される硬化は、約数秒間から数分間の間、約120の温度に加熱することによって作用し得る。

#### 【0055】

硬化性有機フッ素変性ポリシラザンを硬化させて架橋ハードコートを形成することができる。ハードコートは、架橋の程度を変化させることによって、並びに出発ポリシラザン及び出発フルオロケミカル化合物の性質及び相対量を変化させることによって特化させることができるハイブリッド特性を呈し得る。

#### 【0056】

##### (実施例)

本発明の目的及び利点は、以下の実施例によって更に例示されるが、これらの実施例において列挙された特定の材料及びその量は、他の諸条件及び詳細と同様に本発明を過度に制限するものと解釈されるべきではない。これらの実施例は、単にあくまで例示を目的としたものであり、添付した請求項の範囲を限定することを意味するものではない。

#### 【0057】

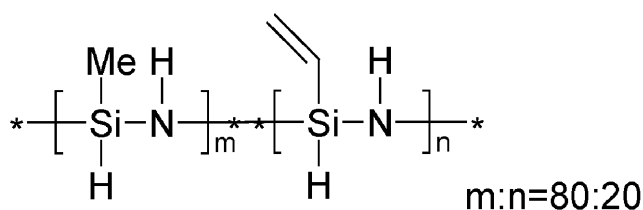
##### 材料

全ての溶媒は商用源から入手される標準の試薬グレードであり、特記しない限り更に精製せずに使用した。

#### 【0058】

##### ポリシラザン(PS1)の調製

#### 【化4】



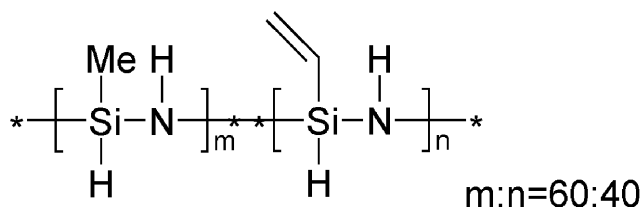
機械的攪拌機、ドライアイス(すなわち、固体の二酸化炭素)/アセトン凝縮器、及びアンモニア送込管を備える2リットルの3口フラスコに、ヘキサン(800mL)、メチルジクロロシラン(57.7g、Alfa Aesar(Ward Hill, MA)から入手)、及びビニルメチルジクロロシラン(17.4g、Alfa Aesar(Ward Hill, MA)から入手)を入れた。次いで、得られた混合物にアンモニア(

Matheson Tri Gas (Baking Ridge, NJ) から入手) をゆっくりバブリングし、混合物の温度を上昇させた。30 g のアンモニアを消費した後、反応速度を下げ、一部のアンモニアを還流させた。35 g のアンモニアが付加されるまで反応を続けた。得られた塩をフィルタ上に回収した。得られた濾液から溶媒を蒸発させて、28 g の粘性ポリシラザンを得た。

【0059】

ポリシラザン (PS2) の調製

【化5】



10

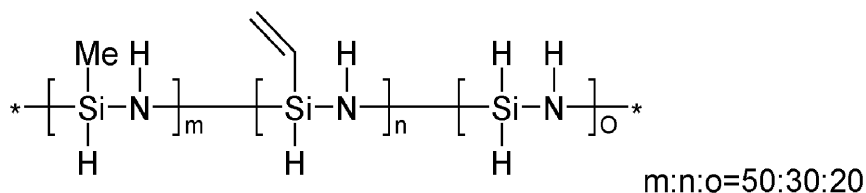
機械的攪拌機、ドライアイス/アセトン凝縮器、及びアンモニア送込管を備える5リットルの3つ口フラスコに、ヘキサン(2000 mL)、メチルジクロロシラン(172.5 g、Alfa Aesar (Ward Hill, MA) から入手)、及びビニルメチルジクロロシラン(141 g、Alfa Aesar (Ward Hill, MA) から入手)を入れた。次いで、得られた混合物にアンモニア(Matheson Tri Gas (Baking Ridge, NJ) から入手)をゆっくりバブリングし、混合物の温度を上昇させた。143 g のアンモニアを添加した後、反応を停止させた。得られた塩をフィルタ上に回収した。得られた濾液から溶媒を蒸発させて、150 g の粘性ポリシラザンを得た。

20

【0060】

ポリシラザン (PS3) の調製

【化6】



30

機械的攪拌機、ドライアイス/アセトン凝縮器、及びアンモニア送込管を備える2リットルの3つ口フラスコに、ヘキサン(1250 mL)及びジクロロシラン(121.2 g、0.3 モル、25 重量%キシレン溶液、Gelest (Morrisville, PA) から入手)を入れた。次いで、ピリジン(0.6 モル、47.5 g、Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI) から入手)をゆっくりフラスコに添加した。メチルジクロロシラン(0.5 モル、57.5 g、Alfa Aesar (Ward Hill, MA) から入手)及びビニルメチルジクロロシラン(0.2 モル、28.2 g、Alfa Aesar (Ward Hill, MA) から入手)を、次にフラスコに添加した。次いで、得られた混合物にアンモニア(Matheson Tri Gas (Baking Ridge, NJ) から入手)をゆっくりバブリングし、混合物の温度を上昇させた。65 g のアンモニアを添加した後、反応を停止させた。得られた塩をフィルタ上に回収した。得られた濾液から溶媒を蒸発させて、63 g の粘性ポリシラザンを得た。

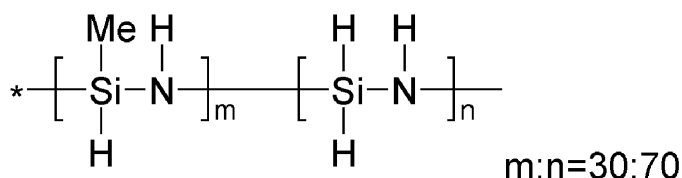
40

【0061】

ポリシラザン (PS4) の調製



## 【化 7】



機械的攪拌機、ドライアイス/アセトン凝縮器、及びアンモニア送込管を備える 2 リットルの 3 つ口フラスコに、ヘキサン (1000 mL) 及びジクロロシラン (0.42 モル、169.7 g、25 重量 % キシレン溶液、Gelest (Morrisville, PA) から入手) を入れた。次いで、ピリジン (0.84 モル、66.4 g、Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI) から入手) をゆっくりフラスコに添加した。メチルジクロロシラン (0.18 モル、20.7 g、Alfa Aesar (Ward Hill, MA) から入手) を次にフラスコに添加した。次いで、得られた混合物にアンモニア (Matheson Tri Gas (Basking Ridge, NJ) から入手) をゆっくりバブリングし、混合物の温度を上昇させた。35 g のアンモニアを添加した後、反応を停止させた。得られた塩をフィルタ上に回収した。得られた濾液から溶媒を蒸発させて、16.9 g の粘性ポリシラザンを得た。

## 【0062】

$\text{F}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_a\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$  の調製、式中平均して 6.7

特記しない限り、「HFPO-」は、メチルエステル  $\text{F}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_a\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$  の一価の末端基  $\text{F}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_a\text{CF}(\text{CF}_3)-$  を指し、式中、「a」は平均約 6.7 であり、メチルエステルは約 1,211 g / モルの平均分子量を有する。参照により本明細書に組み込まれている、米国特許第 3,250,808 号 (Moore ら) に述べられている方法により、このメチルエステルを作製し、分留により精製した。

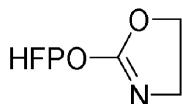
## 【0063】

FC-4 の手順に基づいて、本質的に米国特許出願公開第 2005/0250921 号 (Qiu ら) の 6 及び 7 ページに述べられている通り、モノエタノールアミンで処理することにより、このメチルエステルをアミドール  $\text{HFPO}-\text{C}(=\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  に変換した。

## 【0064】

2-HFPO-オキサゾリンの調製

## 【化 8】

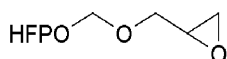


114 g (約 0.1 モル) の  $\text{HFPO}-\text{C}(=\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (上記の通り調製) を 20 mL の  $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$  (3M Company (St. Paul, MN) から NOVEC (商標) Engineered Fluid HFE-7100 として市販) に溶解させ、10 mL の  $\text{SOCl}_2$  で処理し、得られた混合物を 18 時間加熱還流させた。次いで、混合物から溶媒を揮散させ、得られた残渣を約 100 で 10 時間加熱して、 $\text{HFPO}-\text{C}(=\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  を得、そのうち 20.0 g を、 $\text{CH}_3\text{OH}$  中 25 重量 % の  $\text{NaOCH}_3$  を 4.0 g 含有する  $\text{CH}_3\text{OH}$  約 25 mL (Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI) から入手) に懸濁させた。23 で 20 時間後、スラリーを水でクエンチし、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$  で抽出して、低粘度の液体として 15.0 g の 2-HFPO-オキサゾリンを得た。核磁気共鳴 (NMR) 及び赤外 (IR) 分析によって構造が裏付けられた。

## 【 0 0 6 5 】

H F P O - ジヒドロアルコールグリシジルエーテルの調製

## 【 化 9 】



本質的に米国特許第 7 , 2 9 4 , 7 3 1 号 ( F l y n n ら ) の実施例 1 に記載されている通り、H F P O - C ( = O ) O C H <sub>3</sub> ( 上記の通り調製 ) を、水素化ホウ素ナトリウムを使用して還元し、H F P O - C H <sub>2</sub> O H を調製して、次いで、これを臭化アリルでアルキル化して、H F P O - C H <sub>2</sub> O C H <sub>2</sub> C H = C H <sub>2</sub> を形成した。

10

## 【 0 0 6 6 】

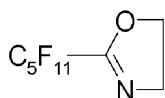
1 3 . 0 g の H F P O - C H <sub>2</sub> O C H <sub>2</sub> C H = C H <sub>2</sub> を 1 5 m L の t - ブチルメチルエーテルに溶解させ、4 g のメタ - クロロ過安息香酸 ( m C P B A ) で処理した。5 m L のペルフルオロ - N - メチルホルホルリン ( 3 M C o m p a n y ( S t . P a u l , M N ) から商品名 P F 5 0 5 2 として市販 ) のアリコートにクエンチし、濾過し、濃縮することによって、処理された混合物のサンプルを核磁気共鳴 ( N M R ) 分析のために単離した。N M R によって、9 0 % 超のアリル基が残留していることが明らかになった。別の 2 . 0 g の m C P B A を混合物に添加し、混合物を 2 時間水蒸気浴で加熱した。N M R によって、2 8 パーセントのアリル基が残留していることが示された。別の 3 . 0 g の m C P B A を混合物に添加し、混合物を 2 0 時間で還流させながら撹拌した。混合物をペルフルオロ - N - メチルホルホルリンでクエンチし、濾過し、無色の油状物である所望のグリシジルエーテル ( 6 . 8 g ) に濃縮した。

20

## 【 0 0 6 7 】

2 - ( ペルフルオロペンチル ) オキサゾリンの調製

## 【 化 1 0 】



それぞれ 1 モルの C <sub>5</sub> F <sub>11</sub> C O O C H <sub>3</sub> ( 塩化ヘキサノイルを電気フッ素化し、次いで、メタノール、8 2 パーセントの直鎖 C <sub>5</sub> F <sub>11</sub> と反応させることによって作製 ) 及び N H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O H をメタノール ( 約 2 0 0 m L ) 中で 5 5 ~ 6 0 °C にて 1 8 時間加熱し、揮散させて、3 5 5 . 3 g の C <sub>5</sub> F <sub>11</sub> C O N H C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O H を得、そのうち 1 0 0 g を 2 5 m L の S O C l <sub>2</sub> ( A l d r i c h C h e m i c a l C o m p a n y ( M i l w a u k e e , W I ) から入手 ) で慎重に処理し、5 5 ~ 6 0 °C で 1 8 時間加熱し、揮散させて、1 0 2 . 1 g の C <sub>5</sub> F <sub>11</sub> C O N H C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C l を得、そのうち 3 7 . 5 g を 1 0 0 m L のメタノールに溶解させ、6 . 0 g の粉末化 N a O H で処理した。2 3 °C で 2 0 時間、得られた混合物を撹拌した後、混合物を水でクエンチし、ジクロロメタンで抽出し、M g S O <sub>4</sub> 上で乾燥させた。乾燥させた混合物を蒸留して、無色の液体として 1 5 . 0 g の純 C <sub>5</sub> F <sub>11</sub> - オキサゾリンを得た ( 沸点 1 7 0 °C ) 。

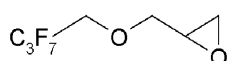
30

40

## 【 0 0 6 8 】

1 , 1 - ジヒドロペルフルオロブチルグリシジルエーテルの調製

## 【 化 1 1 】



8 0 0 g ( 4 . 0 モル ) の C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> C H <sub>2</sub> O H ( A l d r i c h C h e m i c a l C o m p a n y ( M i l w a u k e e , W I ) から入手 ) 、 8 4 0 g ( 9 . 1 モル ) のエピクロロヒドリン ( A l d r i c h C h e m i c a l C o m p a n y ( M i l w a u k e e , W I ) から入手 ) 、 5 g の A D O G E N 4 6 4 相転移触媒 ( メチルトリアルキ

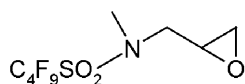
50

ル(C8~C10)アンモニウム塩化物、Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI)から入手)及び1リットルのテトラヒドロフラン(THF)を、50重量%のNaOH 320gを滴下しながら撹拌した。得られた反応混合物を37℃まで発熱させ、次いで、17時間60℃で維持した。THFを揮散させ、得られた残渣を1リットルの水で洗浄した。得られた下層の有機層をジクロロメタンに溶解させ、水で再洗浄し、次いで、揮散させ、307g(0.0013気圧(131.7Pa))において沸点70℃まで蒸留した。

【0069】

N-グリシジル-N-メチルペルフルオロブタンスルホンアミドの調製

【化12】

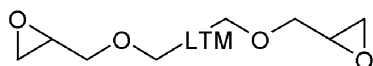


本質的に米国特許第6,664,354号(Savura)の実施例1に従って調製した313gのC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>NHCH<sub>3</sub>を3つ口フラスコ内の約100mLのCH<sub>3</sub>OH及び約250mLのトルエン中CH<sub>3</sub>OH中25重量%のNaOCH<sub>3</sub> 220gに添加した。溶媒を揮散させ、得られたペーストを250mLのテトラヒドロフラン(THF)に溶解させ、400mL(5.1モル)のエピクロロヒドリンで処理した。80℃で4時間、得られた混合物を撹拌した後、ガス-液体クロマトグラフィー(GLC)によって反応が完了したことが示された。混合物を冷却し、水で洗浄し、得られた下層の有機層をジクロロメタンに溶解させ、MgSO<sub>4</sub>上で乾燥させ、濾過し、濃縮した。蒸留によって、未反応のエピクロロヒドリンの前留分及び無色の液体として所望のグリシジル誘導体(沸点95~105℃)260.8gを得た。

【0070】

ペルフルオロポリ(メチレンオキシド-co-エチレンオキシド)ビス(ジヒドロアルコール)ビス(グリシジルエーテル)の調製

【化13】

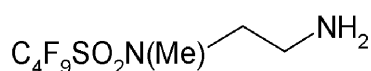


本質的に米国特許第7,294,731号(Flynnら)の実施例3に記載されている通り、対応するジアリルエーテル(LTMは、構造-CF<sub>2</sub>O(CF<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O)<sub>q</sub>CF<sub>2</sub>-を有する二価ペルフルオロポリエーテル基を表す、Solway Sollexis(Houston, Texas)から950当量を有するジオールとして市販)を調製し、HFPO-ジヒドロアルコールアリルエーテルについて上に記載されているのと本質的に同じ方法で過剰のメタ-クロロ過安息香酸(mCPBA)でエポキシ化して、無色の油状物を得た。

【0071】

N-(2-アミノエチル)-N-メチルペルフルオロブタンスルホンアミドの調製

【化14】



N-メチルペルフルオロブタンスルホンアミド(626g、2モル、米国特許第6,664,354号(Savura)の実施例1に本質的に従って調製)、2-エチル-2-オキサゾリン(198g、2モル、Alfa Aesar(Ward Hill, MA)から入手)、及び炭酸ナトリウム(17g、0.16モル、EMD Chemicals(Gibbstown, NJ)から入手)を合わせ、140℃で16時間加熱して、N-(2-(N-メチルペルフルオロブタンスルホンアミド)エチル)プロピオンアミドを形成

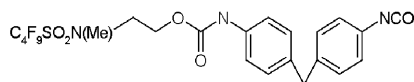
した。このアミドを250 mLの脱イオン水により2回抽出し、250 mLの濃塩酸及び100 mLの脱イオン水と共に100 で18時間加熱し、925 mLの24重量パーセント水酸化ナトリウム水溶液で出し、250 mLの10重量パーセント水酸化ナトリウム水溶液で抽出し、蒸留して、N-(2-アミノエチル)-N-メチルペルフルオロブタンスルホンアミド(538 g; 回収率75パーセント; ガスクロマトグラフィ(GC)による純度94パーセント; 0.0026気圧(263.4 Pa)下にて104~109 で蒸留)を得た。

【0072】

メチレンジフェニル-4,4'-ジイソシアネート及びN-メチル-N-ヒドロキシエチルペルフルオロブタンスルホンアミドの一付加物の調製

10

【化15】



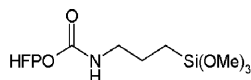
この化合物は、米国特許第7,345,123号(Qiuら)のカラム12、40~54行に記載の方法に本質的に従って調製した。

【0073】

N-3-(トリメトキシシリル)プロピルHFPO-カルボキサミドの調製

20

【化16】



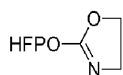
1リットルの丸底フラスコに500 g(0.40255モル)のHFPO-C(=O)OCH<sub>3</sub>(上記の通り調製)及び72.11 g(0.040225モル)のアミノプロピルトリメトキシシランを添加した。フラスコを油浴中で一晚75 の内部温度に加熱し、約1790 cm<sup>-1</sup>におけるピークの消失及び約1710 cm<sup>-1</sup>におけるピークの出現がフーリエ変換赤外分光法によってモニタされた。次いで、得られた混合物を、48時間室温で約0.0013気圧(131.7 Pa)の真空下に置いた。

30

【0074】

(実施例1)

【化17】



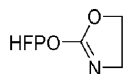
(0.2 g; 上記の通り調製)及びポリシラザンPS1(2 g、上記の通り調製)のキシレン(2 g)溶液を4時間130 に加熱した。得られた均質な溶液を室温に冷却すると、2つの層が形成された。溶液を12 gの酢酸エチルで希釈した。次いで、0.0136 gのジクミルペルオキシドを5 gの溶液に添加し、得られた溶液をアルミニウム板にコーティングし、150 で18時間硬化させた。

40

【0075】

(実施例2)

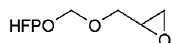
【化18】



を0.2 gの

50

## 【化 19】

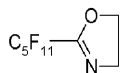


(上記の通り調製)に置換したことを除いて、実施例 1 と本質的に同様の方法で実施例 2 を実施した。

## 【0076】

(実施例 3)

## 【化 20】



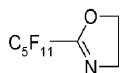
10

(0.8 g; 上記の通り調製)及びポリシラザン P S 1 (2 g、上記の通り調製)の溶液を 1 時間 130 に加熱し、均質な溶液を得た。0.0136 g のジクミルベルオキシドを 0.68 g の均質な溶液に添加し、得られた溶液をアルミニウム板にコーティングし、150 で 18 時間硬化させた。

## 【0077】

(実施例 4)

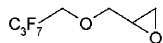
## 【化 21】



20

を

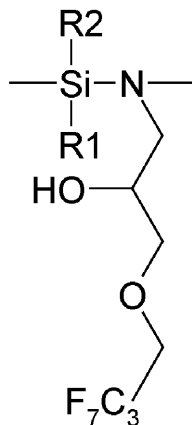
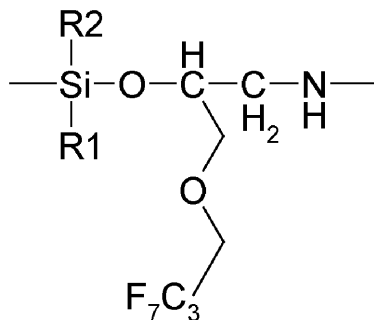
## 【化 22】



(0.8 g、上記の通り調製)に置換したことを除いて、実施例 3 と本質的に同様の方法で実施例 4 を実施した。得られた生成物の核磁気共鳴 (NMR) 分析は、開環によってエポキシドが組み込まれて、以下の構造のうち的一方又は両方が得られたことを示唆した：

30

## 【化 23】

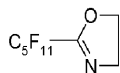


40

## 【0078】

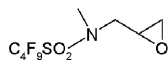
(実施例 5)

## 【化 2 4】



を

## 【化 2 5】



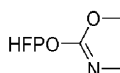
10

( 0 . 8 g、上記の通り調製 ) に置換したことを除いて、実施例 3 と本質的に同様の方法で実施例 5 を実施した。

## 【 0 0 7 9】

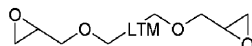
( 実施例 6 )

## 【化 2 6】



を

## 【化 2 7】



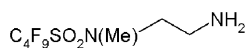
20

( 0 . 2 g、上記の通り調製 ) に置換し、均質な溶液の代わりに曇った溶液が得られたことを除いて、実施例 1 と本質的に同様の方法で実施例 6 を実施した。

## 【 0 0 8 0】

( 実施例 7 )

## 【化 2 8】



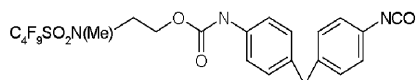
30

( 0 . 8 g ; 上記の通り調製 ) 及びポリシラザン P S 1 ( 2 g、上記の通り調製 ) の溶液を 2 時間 1 3 0 に加熱し、均質な溶液を得た。 0 . 0 7 g のジクミルペルオキシドを均質な溶液に添加し、得られた溶液をアルミニウム板にコーティングし、 1 5 0 で 1 8 時間硬化させた。

## 【 0 0 8 1】

( 実施例 8 )

## 【化 2 9】



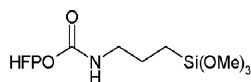
40

( 0 . 1 g ; 上記の通り調製 ) 及びポリシラザン P S 1 ( 2 g、上記の通り調製 ) の溶液を 4 時間 1 3 0 に加熱し、均質な溶液を得た。均質な溶液に、 0 . 0 4 2 g のジクミルペルオキシドを添加し、得られた溶液をアルミニウム板にコーティングし、 2 0 0 で 1 8 時間硬化させた。

## 【 0 0 8 2】

( 実施例 9 )

## 【化 3 0】



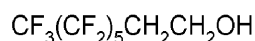
(上記の通り調製；数平均分子量、 $M_n$  は約 1400；0.1 g) 及びポリシラザン P S 1 (上記の通り調製；1 g) を合わせ、4 時間 130 に加熱し、次いで、0.035 g のジクミルペルオキシドを得られた溶液に添加した。溶液をアルミニウム板にコーティングし、150 で 8 時間硬化させた。

## 【0083】

10

(実施例 10)

## 【化 3 1】



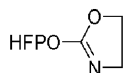
(0.1 g、Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI) から市販) 及びポリシラザン P S 1 (1 g、上記の通り調製) を合わせ、4 時間 130 に加熱し、次いで、0.035 g のジクミルペルオキシドを組み合わせに添加した。得られた溶液をアルミニウム板にコーティングし、150 で 8 時間硬化させた。

## 【0084】

20

(実施例 11)

## 【化 3 2】



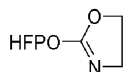
(0.2 g；上記の通り調製) 及びポリシラザン P S 1 (2 g、上記の通り調製) のキシレン (2 g) 溶液を 4 時間 130 に加熱した。得られた均質な溶液を室温に冷却すると、2 つの層が形成された。この溶液を酢酸エチル (12 g) で希釈し、トルエン中 0.373 重量パーセントの Pt (0) - Me<sub>2</sub>Si (CH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 0.364 g を溶液 2 g に添加した。得られた溶液をアルミニウム板にコーティングし、120 で 5 時間硬化させた。

30

## 【0085】

(実施例 12)

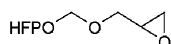
## 【化 3 3】



を 0.2 g の

40

## 【化 3 4】

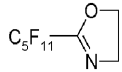


(上記の通り調製) に置換したことを除いて、実施例 11 と本質的に同様の方法で実施例 12 を実施した。

## 【0086】

(実施例 13)

## 【化 3 5】



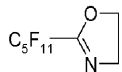
( 0 . 8 g ; 上記の通り調製 ) 及びポリシラザン P S 1 ( 2 g 、 上記の通り調製 ) の溶液を 1 時間 1 3 0 に加熱し、均質な溶液を得た。溶液 0 . 2 7 2 g を酢酸エチル 1 . 7 2 8 g 及び ( トルエン中 ) 0 . 3 7 3 重量パーセントの  $\text{Pt} ( 0 ) - \text{Me}_2 \text{Si} ( \text{CH} = \text{CH}_2 )_2$  溶液 0 . 3 6 4 g と混合した。得られた溶液をアルミニウム板にコーティングし、 1 2 0 で 4 . 5 時間硬化させた。

10

## 【 0 0 8 7 】

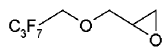
( 実施例 1 4 )

## 【化 3 6】



を 0 . 8 g の

## 【化 3 7】



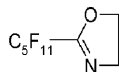
20

( 上記の通り調製 ) に置換したことを除いて、実施例 1 3 と本質的に同様の方法で実施例 1 4 を実施した。

## 【 0 0 8 8 】

( 実施例 1 5 )

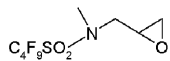
## 【化 3 8】



30

を 0 . 8 g の

## 【化 3 9】

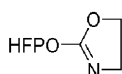


( 上記の通り調製 ) に置換したことを除いて、実施例 1 3 と本質的に同様の方法で実施例 1 5 を実施した。

## 【 0 0 8 9 】

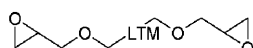
( 実施例 1 6 )

## 【化 4 0】



を 0 . 2 g の

## 【化 4 1】



50

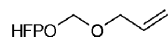


(上記の通り調製)に置換したことを除いて、実施例 1 1 と本質的に同様の方法で実施例 1 6 を実施した。

【0090】

(実施例 1 7 )

【化 4 2 】

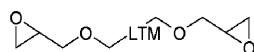


(0.1 g、上記の通り調製)、ポリシラザン P S 1 (1 g、上記の通り調製)、トルエン中 0.373 重量パーセントの Pt(0)-Me<sub>2</sub>Si(CH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 0.22 g、及び t-ブチルメチルエーテル(2 g)を混合して、透明な溶液を形成した。溶液をアルミニウム板にコーティングし、120 で5時間硬化させた。

【0091】

(実施例 1 8 )

【化 4 3 】

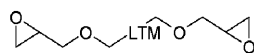


(0.2 g、上記の通り調製)及びポリシラザン P S 2 (2 g、上記の通り調製)のキシレン(2 g)溶液を4時間130 に加熱したところ、曇った溶液が得られ、これを室温に冷却すると、2層が形成された。次いで、溶液を酢酸エチル(12 g)で希釈し、0.036 gのジクミルベルオキシドを希釈溶液5 gに添加した。溶液をアルミニウム板にコーティングし、150 で8時間硬化させた。

【0092】

(実施例 1 9 )

【化 4 4 】

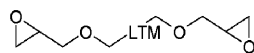


(0.2 g、上記の通り調製)及びポリシラザン P S 2 (2 g、上記の通り調製)のキシレン(2 g)溶液を4時間130 に加熱したところ、曇った溶液が得られ、これを室温に冷却すると、2層が形成された。溶液を t-ブチルメチルエーテル(12 g)で希釈し、トルエン中 0.373 重量パーセントの Pt(0)-Me<sub>2</sub>Si(CH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 0.364 gを希釈溶液2 gに添加した。溶液をアルミニウム板にコーティングし、120 で16時間硬化させた。

【0093】

(実施例 2 0 )

【化 4 5 】



(0.08 g、上記の通り調製)及びポリシラザン P S 3 (2 g、上記の通り調製)のキシレン(2 g)溶液を10時間130 に加熱したところ、曇った溶液が得られ、これを室温に冷却すると、2層が形成された。溶液を t-ブチルメチルエーテル(13.3 g)で希釈して、透明な溶液を形成した。透明な溶液1 g(固形分0.116 g)を0.013 gの1,8-ジアザビスクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(DBU、ICI America(Portland, OR)から入手)と混合し、アルミニウム板にコーティングした。得られたコーティングを乾燥させて、溶媒を蒸発させた数分以内に触れた(DBUを含まない対応するコーティングと対照的に)。乾燥させたコーティングの一部を室温で更に硬化させ、一部を70 で2日間更に硬化させ、一部を80 で更に硬化させ

10

20

30

40

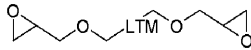
50

、一部を 150 で更に硬化させた。

【0094】

(実施例 21)

【化 46】



(0.08 g、上記の通り調製)及びポリシラザン PS4 (2 g、上記の通り調製)のキシレン (2 g) 溶液を 10 時間 130 に加熱したところ、曇った溶液が得られ、これを室温に冷却すると、2 層が形成された。溶液を酢酸エチル (12 g) で希釈して、透明な溶液を形成した。透明な溶液 1 g (固形分 0.116 g) を 0.013 g の 1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン (DBU、ICI America (Portland, OR) から入手) と混合し、アルミニウム板にコーティングした。得られたコーティングは、70 で非常に迅速に固化した (DBU を含まない対応するコーティングとは対照的に)。

10

【0095】

本明細書で引用した特許、特許文献、及び公報に含有される参照された記述内容は、その全体が、それぞれ個別に組み込まれているかのように、参照として組み込まれる。本発明に対する様々な予見できない修正及び変更が、本発明の範囲及び趣旨から逸脱することなく当業者に明らかとなるであろう。本発明は、本明細書で述べる例示的な実施形態及び実施例によって不当に限定されるものではないこと、また、こうした実施例及び実施形態は、本明細書において以下に記述する「特許請求の範囲」によってのみ限定されると意図する本発明の範囲に関する例示のためにのみ提示されることを理解すべきである。

20

## フロントページの続き

(31)優先権主張番号 12/792,065

(32)優先日 平成22年6月2日(2010.6.2)

(33)優先権主張国 米国(US)

(31)優先権主張番号 12/792,153

(32)優先日 平成22年6月2日(2010.6.2)

(33)優先権主張国 米国(US)

(72)発明者 ヤン, ユウ

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427  
, スリーエム センター

(72)発明者 ムーア, ジョージ ジー.アイ.

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427  
, スリーエム センター

(72)発明者 クラン, トーマス ピー.

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427  
, スリーエム センター

審査官 岡 崎 忠

(56)参考文献 特開平04-314771(JP,A)

特開2004-082433(JP,A)

特開平03-290437(JP,A)

特開2002-174702(JP,A)

特表2012-532208(JP,A)

特表2006-524277(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 83/00-83/16

C08G 77/00-77/62

C08K 5/00-5/59