

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6073353号  
(P6073353)

(45) 発行日 平成29年2月1日(2017.2.1)

(24) 登録日 平成29年1月13日(2017.1.13)

(51) Int.Cl.	F 1
C09D 183/08	(2006.01) C09D 183/08
C09D 7/12	(2006.01) C09D 7/12
B32B 27/00	(2006.01) B32B 27/00 101
B05D 7/24	(2006.01) B05D 7/24 302Y

請求項の数 6 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2014-542330 (P2014-542330)
(86) (22) 出願日	平成24年11月2日 (2012.11.2)
(65) 公表番号	特表2015-503001 (P2015-503001A)
(43) 公表日	平成27年1月29日 (2015.1.29)
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/063182
(87) 国際公開番号	W02013/074299
(87) 国際公開日	平成25年5月23日 (2013.5.23)
審査請求日	平成27年10月30日 (2015.10.30)
(31) 優先権主張番号	61/559,762
(32) 優先日	平成23年11月15日 (2011.11.15)
(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	100107456 弁理士 池田 成人
(74) 代理人	100128381 弁理士 清水 義憲
(74) 代理人	100162352 弁理士 酒巻 順一郎

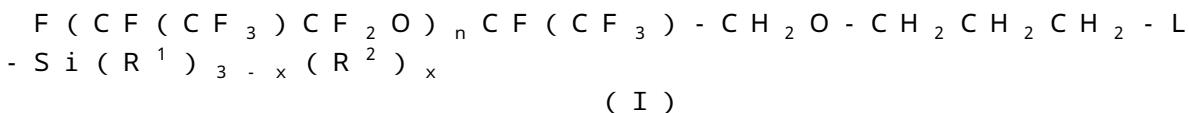
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】潤滑性添加剤を含むフッ素化コーティング

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

1) 式(I)



のフッ素化シランであって、式中、

Lが、単結合であるか、又は-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-であり、R<sup>1</sup>が、ヒドロキシ基又は加水分解性基であり、R<sup>2</sup>が、非加水分解性基であり、

nは、4~100の範囲の整数であり、

xが、0、1、又は2に等しい、フッ素化シランと、

2) 1分子当たり0個又は1個の水素原子を有するフッ素化ポリエーテル油と、を含み

フッ素化ポリエーテル油：フッ素化シランの重量比が50:100~100:100である、硬化性コーティング組成物。

## 【請求項 2】

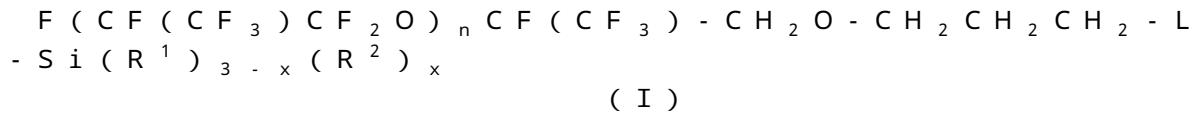
前記フッ素化シラン及び前記フッ素化ポリエーテル油と混和性であるフッ素化溶媒を更に含む、請求項1に記載の硬化性コーティング組成物。

## 【請求項 3】

ケイ酸含有基材と、

前記ケイ酸含有基材に隣接する硬化性コーティング組成物の層と、を含み、前記硬化性コーティング組成物が、

1) 式 (I)



のフッ素化シランであって、式中、

Lが、単結合であるか、又は-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-であり、

R<sup>1</sup>が、ヒドロキシ基又は加水分解性基であり、

R<sup>2</sup>が、非加水分解性基であり、

nは、4~100の範囲の整数であり、

xが、0、1、又は2に等しい、フッ素化シラン、及び

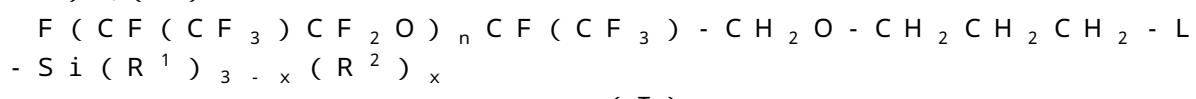
2) 1分子当たり0個又は1個の水素原子を有するフッ素化ポリエーテル油を含み、  
前記硬化性コーティング組成物におけるフッ素化ポリエーテル油：フッ素化シランの重量比が50:100~100:100である、物品。

#### 【請求項4】

ケイ酸含有基材と、

前記ケイ酸含有基材に隣接する硬化したコーティング組成物の層と、を含み、前記硬化したコーティング組成物が、硬化性コーティング組成物と前記ケイ酸含有基材の表面との反応生成物を含み、前記硬化性コーティング組成物が、

1) 式 (I)



のフッ素シランであって、式中、

Lが、単結合であるか、又は-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-であり、

R<sup>1</sup>が、ヒドロキシ基又は加水分解性基であり、

R<sup>2</sup>が、非加水分解性基であり、

nが、4~100の範囲の整数であり、

xが、0、1、又は2に等しい、フッ素化シラン、及び

2) 1分子当たり0個又は1個の水素原子を有するフッ素化ポリエーテル油を含み、  
前記硬化性コーティング組成物におけるフッ素化ポリエーテル油：フッ素化シランの重量比が50:100~100:100である、物品。

#### 【請求項5】

フッ素化表面を作製する方法であって、

ケイ酸含有基材を準備するステップと、

前記ケイ酸含有基材に隣接して硬化性コーティング組成物を配置するステップであって、前記硬化性コーティング組成物が、

1) 式 (I)



のフッ素化シランであって、式中、

Lが、単結合であるか、又は-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-であり、

R<sup>1</sup>が、ヒドロキシ基又は加水分解性基であり、

R<sup>2</sup>が、非加水分解性基であり、

nが、4~100の範囲の整数であり、

xが、0、1、又は2に等しい、フッ素化シラン、及び

2) 1分子当たり0個又は1個の水素原子を有するフッ素化ポリエーテル油を含む、ス

10

20

30

40

50

ステップと、

前記硬化性コーティング組成物を前記ケイ酸含有基材の表面と反応させて、硬化したコーティング組成物を形成するステップと、を含み、

前記硬化性コーティング組成物におけるフッ素化ポリエーテル油：フッ素化シランの重量比が50：100～100：100である、方法。

【請求項6】

前記硬化性コーティング組成物が、前記フッ素化シラン及び前記フッ素化ポリエーテル油と混和性であるフッ素化溶媒を更に含む、請求項5に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

(関連出願の相互参照)

本出願は、米国特許仮出願第61/559762号(2011年11月15日出願)の利益を請求し、この開示全体は参照により本明細書に組み込まれる。

【0002】

(発明の分野)

潤滑性添加剤を有するフッ素化コーティング、フッ素化コーティングを有する物品、及びフッ素化コーティングを有する物品の製造方法が提供される。

【背景技術】

【0003】

20

撥油性及び/又は撥水性(疎油性及び/又は疎水性)等の低表面エネルギー特徴を付与するために、フッ素系材料の様々な組成物が表面に塗布されてきた。これらのフッ素系材料のいくつかはフッ素化シランである。様々なフッ素化シランが、例えば、米国特許第7,294,731(B1)号(Flynnら)、米国特許出願公開第2006/0014895号(Shiono)、同第2009/0208728号(Itamira)、及び米国特許第3,250,808号(Mooreら)に記載されている。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0004】

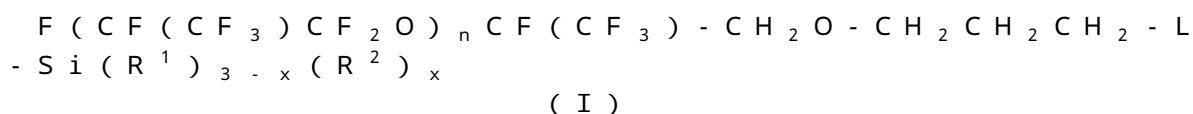
潤滑性添加剤を有するフッ素化コーティング、フッ素化コーティングを有する物品、及びフッ素化コーティングを有する物品の製造方法が提供される。より具体的には、フッ素化コーティングは、フッ素化シランとフッ素化ポリエーテル油との両方を含む、硬化性コーティング組成物から調製される。硬化性コーティング組成物は、典型的には、ケイ酸含有基質に隣接して塗布され、その後硬化される。得られた硬化した物品は、良好な触覚応答を有し、磨耗耐性があり、洗浄が容易である、又はこれらの組み合わせである外側表面を有することができる。

30

【0005】

第1の態様では、1)フッ素化シラン、及び2)1分子当たり0個又は1個の水素原子を有するフッ素化ポリエーテル油を含む、硬化性コーティング組成物が提供される。フッ素化シランは、式(I)のものである。

40



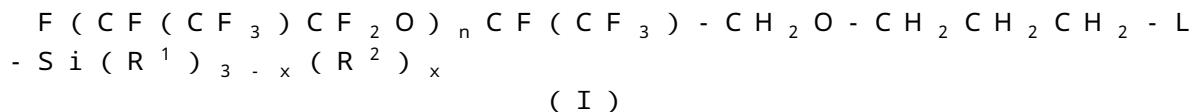
式(I)では、Lは、単結合又は- $S-CH_2CH_2CH_2-$ である。基 $R^1$ は、ヒドロキシ基又は加水分解性基である。基 $R^2$ は、非加水分解性基である。変数nは、4～100の範囲の整数である。変数xは、0、1、又は2に等しい。

【0006】

第2の態様では、a)ケイ素含有基材、及びb)ケイ素含有基材に隣接する硬化性コーティング組成物の層を含有する物品が提供される。硬化性コーティング組成物は、1)フッ素化シラン、及び2)1分子当たり0個又は1個の水素原子を有するフッ素化ポリエー

50

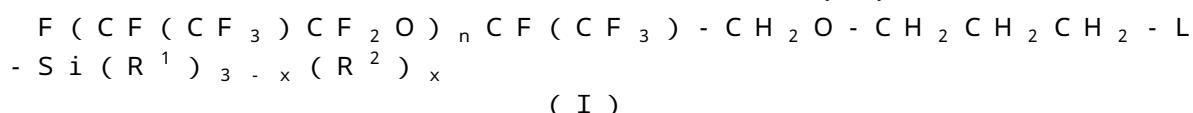
テル油を含む。フッ素化シランは、式(I)のものである。



式(I)では、Lは、単結合又は-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-である。基R<sup>1</sup>は、ヒドロキシ基又は加水分解性基である。基R<sup>2</sup>は、非加水分解性基である。変数nは、4~100の範囲の整数である。変数xは、0、1、又は2に等しい。

#### 【0007】

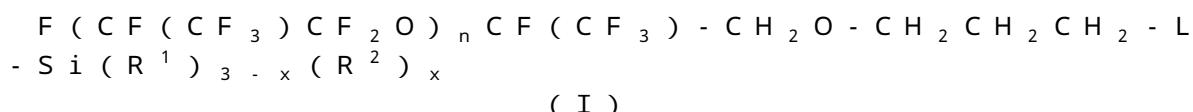
第3の態様では、a)ケイ素含有基材、及びb)ケイ素含有基材に隣接する硬化したコーティング組成物の層を含有する物品が提供される。硬化したコーティング組成物は、硬化性コーティング組成物とケイ素含有基材の表面との反応生成物を含む。硬化性コーティング組成物は、1)フッ素化シラン、及び2)1分子当たり0個又は1個の水素原子を有するフッ素化ポリエーテル油を含む。フッ素化シランは、式(I)のものである。



式(I)では、Lは、単結合又は-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-である。基R<sup>1</sup>は、ヒドロキシ基又は加水分解性基である。基R<sup>2</sup>は、非加水分解性基である。変数nは、4~100の範囲の整数である。変数xは、0、1、又は2に等しい。

#### 【0008】

第4の態様では、フッ素化表面を作製する方法が提供される。本方法は、ケイ素含有基材を準備するステップと、ケイ素含有基材に隣接して硬化性コーティング組成物を配置するステップと、を含む。硬化性コーティング組成物は、1)フッ素化シラン、及び2)1分子当たり0個又は1個の水素原子を有するフッ素化ポリエーテル油を含む。フッ素化シランは、式(I)のものである。



式(I)では、Lは、単結合又は-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-である。基R<sup>1</sup>は、ヒドロキシ基又は加水分解性基である。基R<sup>2</sup>は、非加水分解性基である。変数nは、4~100の範囲の整数である。変数xは、0、1、又は2に等しい。本方法は、硬化性コーティング組成物をケイ素含有基材の表面と反応させて、硬化したコーティング組成物を形成するステップを更に含む。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0009】

フッ素化シランとフッ素化ポリエーテル油との両方を含む硬化性コーティング組成物が提供される。硬化性コーティング組成物は、ケイ素含有基材に塗布され得る。フッ素化シランは、-Si-O-Si-結合を形成するケイ素含有基材の表面と反応することができるシリル基を有する。得られた物品は、磨耗耐性、洗浄が容易な特徴、良好な触覚応答(即ち、指が表面上を容易に摺動する)、又はこれらの組み合わせを有する表面を提供するために使用され得る。

#### 【0010】

端点による任意の数範囲の引用は、いずれも、その範囲の端点、その範囲内の全ての数、並びに述べられた範囲内の任意のより狭い範囲を含むことを意味する。

#### 【0011】

用語「a」、「a n」、及び「t h e」は、「少なくとも1つの」と互換的に用いられ、1つ以上の記載された要素を意味する。

#### 【0012】

用語「及び/又は」とは、一方又は両方を意味する。例えば、表現「A及び/又はB」は、A、B、又はAとBとの組み合わせを意味する。

10

20

30

40

50

## 【0013】

用語「フッ素化」は、炭素原子に結合される少なくとも1個のフッ素原子を含有する基又は化合物を指す。

## 【0014】

用語「過フッ素化基」とは、全てのC-H結合がC-F結合で置換された基又は化合物を指す。例としては、ペルフルオロポリエーテル基又は化合物、ペルフルオロエーテル基又は化合物、及びペルフルオロアルカン基又は化合物が挙げられる。過フッ素化基又は化合物は、フッ素化基又は化合物のサブセットである。

## 【0015】

用語「エーテル」とは、2個の炭素原子間にオキシ基を有する基又は化合物を指す。エーテル基は、多くの場合、-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-又は-CF<sub>2</sub>-O-CF<sub>2</sub>-等の二価の基である。 10

## 【0016】

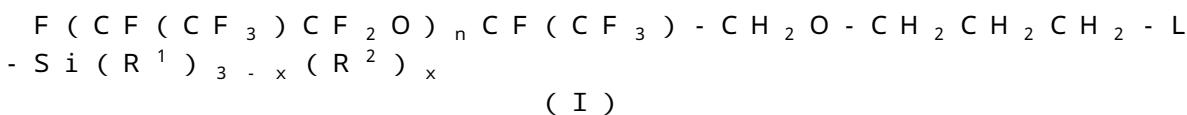
用語「ポリエーテル」とは、複数のエーテル基を有する基又は化合物を指す。

## 【0017】

用語「チオエーテル」とは、2個の炭素原子間にチオ基を有する基又は化合物を指す。チオエーテル基は、二価の基-CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-である。

## 【0018】

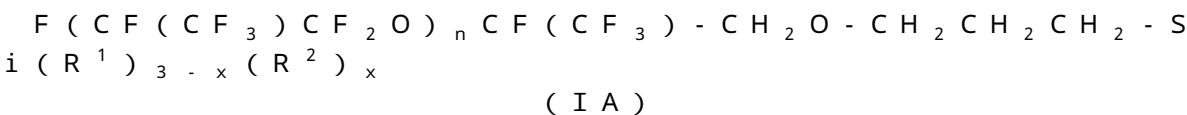
硬化性コーティング組成物は、フッ素化シランとフッ素化ポリエーテルとの両方を含む。フッ素化シランは、式(I)のものである。 20



式(I)では、Lは、単結合又は-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-である。基R<sup>1</sup>は、ヒドロキシ基又は加水分解性基である。基R<sup>2</sup>は、非加水分解性基である。変数xは、0、1、又は2に等しい。変数nは、4~100の範囲、5~100の範囲、10~100の範囲、10~80の範囲、10~60の範囲、10~50の範囲、10~40の範囲、20~100の範囲、40~100の範囲、50~100の範囲、60~100の範囲の整数である。

## 【0019】

いくつかのフッ素化シランでは、基Lは単結合であり、式(I)のフッ素化シランは式(I A)のものである。 30



## 【0020】

他のフッ素化シランでは、基Lは-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-であり、式(I)のフッ素化シランは式(I B)のものである。



## 【0021】

フッ素化シランは、式F(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>CF(CF<sub>3</sub>)-のペルフルオロポリエーテル基を有する。ペルフルオロポリエーテル基は、複数の分枝鎖ヘキサフルオロプロピレンオキシド-(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)-基を有する。フッ素化シランのペルフルオロポリエーテル基の数量平均分子量は、少なくとも750グラム/モル、少なくとも800グラム/モル、少なくとも900グラム/モル、又は少なくとも1000グラム/モルである。いくつかの実施形態では、高数量平均分子量は、耐久性を更に強化することができる。高重量フッ素化シランは、例えば、水分及び加水分解から表面を保護することができる。一般に、容易な使用及び用途に関して、ペルフルオロポリエーテル基の数 50

量平均分子量は、多くの場合、最大 15,000 グラム / モル、最大 12,000 グラム / モル、最大 10,000 グラム / モル、最大 7,500 グラム / モル、最大 6000 グラム / モル、最大 5000 グラム / モル、最大 4000 グラム / モル、又は最大 3000 グラム / モルである。いくつかの実施形態では、数量平均分子量は、1000 ~ 15,000 グラム / モルの範囲、1000 ~ 10,000 グラム / モルの範囲、1000 ~ 6000 グラム / モルの範囲、2000 ~ 10,000 グラム / モルの範囲、2000 ~ 6000 グラム / モルの範囲、3000 ~ 10,000 グラム / モルの範囲、又は 3000 ~ 6000 グラム / モルの範囲である。

## 【0022】

式 (I) のフッ素化シランは、シリル基 - Si (R<sup>1</sup>)<sub>3-x</sub> (R<sup>2</sup>)<sub>x</sub> を有し、式中、各 R<sup>1</sup> 基は、ヒドロキシリル基又は加水分解性基から選択され、各 R<sup>2</sup> 基は、非加水分解性基から選択される。少なくとも 1 つの R<sup>1</sup> 基が存在する。つまり、1 つの R<sup>1</sup> 基及び 2 つの R<sup>2</sup> 基、2 つの R<sup>1</sup> 基及び 1 つの R<sup>2</sup> 基、又は 3 つの R<sup>1</sup> 基及び 0 個の R<sup>2</sup> 基が存在し得る。複数の R<sup>1</sup> 基が存在するとき、それらは、同じであるか又は異なってもよい。同様に、複数の R<sup>2</sup> 基が存在するとき、それらは、同じであるか又は異なってもよい。多くの実施形態では、3 つの同一の R<sup>1</sup> 基が存在する。

## 【0023】

用語「加水分解性基」は、大気圧下で 1 ~ 10 の pH を有する水と反応することができる基を指す。加水分解性基は、通常、それが反応するとき、ヒドロキシリル基に変換される。ヒドロキシリル基は、多くの場合、ケイ素含有基材等と更なる反応を受ける。典型的な加水分解性基は、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アシルオキシ基、及びハロ基を含む。

## 【0024】

R<sup>1</sup> 基に好適なアルコキシは、式 - OR<sup>a</sup> のものであり、式中、R<sup>a</sup> は、1 ~ 10 個の炭素原子、1 ~ 6 個の炭素原子、1 ~ 4 個の炭素原子、1 ~ 3 個の炭素原子、又は 1 ~ 2 個の炭素原子を有するアルキル基である。アルコキシ基のアルキル部分は、直鎖、分枝鎖、環状、又はこれらの組み合わせであってもよい。式 (I) の多くの実施形態では、各 R<sup>1</sup> 基は、1 ~ 4 個の炭素原子又は 1 ~ 3 個の炭素原子を有するアルコキシである。

## 【0025】

R<sup>1</sup> 基に好適なアリールオキシは、式 - OAr のものであり、式中、Ar はアリール基である。アリール基は、少なくとも 1 つの炭素環式芳香環を有する一価の基である。更なる炭素環式環は、芳香環に縮合され得る。任意の更なる環は、不飽和、部分飽和、又は飽和であってもよい。アリールオキシ基のアリール部分は、多くの場合、6 ~ 12 個の炭素原子、又は 6 ~ 10 個の炭素原子を有する。多くの実施形態では、アリールオキシ基はフェノキシである。

## 【0026】

R<sup>1</sup> 基に好適なアラルキルオキシは、式 - OR<sup>b</sup> - Ar のものである。基 R<sup>b</sup> は、1 ~ 10 個の炭素原子、1 ~ 6 個の炭素原子、又は 1 ~ 4 個の炭素原子を有する二価のアルキレン基（すなわち、アルカンの二価のラジカル）である。アルキレンは、直鎖、分枝鎖、環状、又はこれらの組み合わせであってもよい。基 Ar は、少なくとも 1 つの炭素環式芳香環を有するアリール基である。更なる炭素環式環は、芳香環に縮合され得る。任意の更なる環は、不飽和、部分飽和、又は飽和であってもよい。アリール基は、多くの場合、6 ~ 12 個の炭素原子、又は 6 ~ 10 個の炭素原子を有する。アリール基は、多くの場合、フェニルである。

## 【0027】

R<sup>1</sup> 基に好適なアシルオキシは、式 - O(CO)R<sup>c</sup> のものであり、式中、R<sup>c</sup> は、アルキル、アリール、又はアラルキルである。基 (CO) はカルボニル基を表す。R<sup>c</sup> 基に好適なアルキルは、多くの場合、1 ~ 10 個の炭素原子、1 ~ 6 個の炭素原子、又は 1 ~ 4 個の炭素原子を有する。アルキルは、直鎖、分枝鎖、環状、又はこれらの組み合わせであってもよい。R<sup>c</sup> 基に好適なアリールは炭素環式であり、少なくとも 1 つの芳香環を有

10

20

30

40

50

する。更なる炭素環式環は、芳香環に縮合され得る。任意の更なる環は、不飽和、部分飽和、又は飽和であってもよい。アリール基は、通常、6～12個の炭素原子、又は6～10個の炭素原子を有する。アリール基は、多くの場合、フェニルである。R<sup>c</sup>基に好適なアラルキルは、多くの場合、1～10個の炭素原子、1～6個の炭素原子、又は1～4個の炭素原子を有するアルキレン基と、6～12個の炭素原子、又は6～10個の炭素原子を有するアリール基と、を有する。アラルキル基のアルキレン部分は、直鎖、分枝鎖、環状、又はこれらの組み合わせであってもよい。アラルキル基のアリール部分は、少なくとも1つの炭素環式芳香環を有する。更なる炭素環式環は、芳香環に縮合され得る。任意の更なる環は、不飽和、部分飽和、又は飽和であってもよい。アリール基は、多くの場合、6～12個の炭素原子、又は6～10個の炭素原子を有する。アラルキル基のアリール部分は、多くの場合、フェニルである。10

## 【0028】

R<sup>1</sup>基に好適なハロは、プロモ基、ヨード基、又はクロロ基であってもよい。ハロは、多くの場合、クロロである。

## 【0029】

式(I)の各R<sup>2</sup>基は、非加水分解性基である。用語「非加水分解性基」は、大気圧の条件下で1～10のpHを有する水と反応しない基を指す。多くの実施形態では、非加水分解性基は、アルキル基、アリール基、又はアラルキル基である。R<sup>2</sup>基に好適なアルキルは、1～10個の炭素原子、1～6個の炭素原子、又は1～4個の炭素原子を有するものを含む。アルキルは、直鎖、分枝鎖、環状、又はこれらの組み合わせであってもよい。20  
R<sup>2</sup>基に好適なアリールは炭素環式であり、少なくとも1つの芳香環を有する。更なる炭素環式環は、芳香環に縮合され得る。任意の更なる環は、不飽和、部分飽和、又は飽和であってもよい。アリール基は、多くの場合、6～12個の炭素原子、又は6～10個の炭素原子を有する。アリール基は、多くの場合、フェニルである。R<sup>2</sup>基に好適なアラルキルは、多くの場合、1～10個の炭素原子、1～6個の炭素原子、又は1～4個の炭素原子を有するアルキレン基と、6～12個の炭素原子、又は6～10個の炭素原子を有するアリール基と、を有する。アラルキル基のアルキレン部分は、直鎖、分枝鎖、環状、又はこれらの組み合わせであってもよい。アラルキル基のアリール部分は、少なくとも1つの炭素環式芳香環を有する。更なる炭素環式環は、芳香環に縮合され得る。任意の更なる環は、不飽和、部分飽和、又は飽和であってもよい。アリール基は、多くの場合、6～12個の炭素原子、又は6～10個の炭素原子を有する。アラルキル基のアリール部分は、多くの場合、フェニルである。30

## 【0030】

式(I A)の化合物を調製する方法は既知である。これらのフッ素化シランは、式(I I)のフッ素化メチルエステルを最初に調製するステップによって調製することができ、式中、nは式(I)の定義と同じである。



## 【0031】

式(I I)のこのフッ素化メチルエステルは、いくつかの方法によって調製することができる。第1の方法では、米国特許第3,250,808号(Mooreら)に記載される方法に従い(その説明は参照により本明細書に組み込まれる)、フッ素化メチルエステルは、ジグリム(即ち、ビス(2-メトキシエチル)エーテル)溶媒中でヘキサフルオロプロピレンオキシドの、金属フッ化物で開始されるオリゴマー形成によって調製される。フッ素化メチルエステルは、低沸点成分を除去するために蒸留によって精製され得る。Mooreらに記載されるものに加えて、S. V. Kostjukら、Macromolecules, 42, 612～619(2009)に記載されるヘキサフルオロプロパン、1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタン、及び1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンを含む他の溶媒も使用することができる。40

## 【0032】

10

20

30

40

50

あるいは、式(I I)のフッ素化メチルエステルは、式(I I I)の対応するフッ素化カルボン酸から調製することもできる。



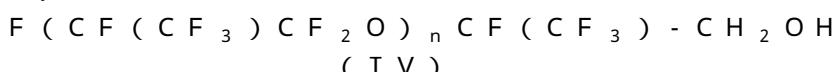
【0033】

好適なフッ素化カルボン酸は、商標表記で市販されているK R Y T O X ( 例えは、K Y T O X 157 F S ( H ) ) である。フッ素化カルボン酸は、塩化チオニル又は塩化オキサリル等の塩化剤と反応して、対応するフッ素化カルボン酸塩化物を形成することができる。フッ素化カルボン酸塩化物は、続いて、メタノールと反応して、式(I I)のフッ素化メチルエステルを形成することができる。

10

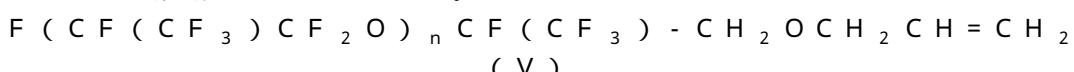
【0034】

次に、式(I I)のフッ素化メチルエステルは、水素化ホウ素ナトリウムを用いて式(I V)のフッ素化アルコールに還元することができる。



【0035】

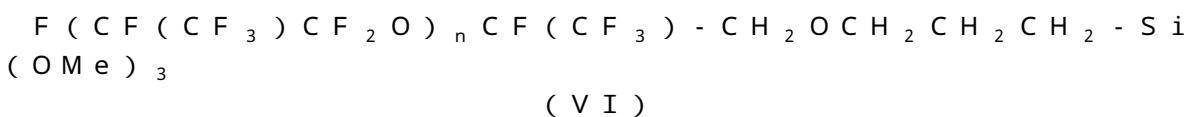
式(I V)のフッ素化アルコールは、臭化アリルと反応して、式(V)のフッ素化アリルエーテルを形成することができる。



20

【0036】

次に、式(V)のフッ素化アリルエーテルは、トリクロロシランと反応し、トリクロロシリル基を有するフッ素化シランを形成することができる。トリクロロシリル基は、メタノール等のアルコールと反応して、トリアルコキシシリル基 ( 例えは、式(V I) にあるようなトリメトキシシリル基 ) を形成することができる。



【0037】

式(I B)の化合物の調製方法は既知である。これらのフッ素化シランは、例えは、米国特許第7,294,731 ( B1 ) 号 ( F1ynnra ) に記載されるように調製され得る。より具体的には、上の式(V)のフッ素化アリルエーテルは、例えは、HSC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 等のメルカプトシランと反応することができる。

30

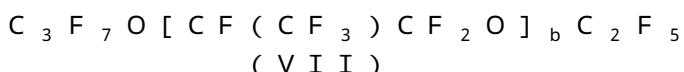
【0038】

式(I)のフッ素化シランは、硬化性コーティング組成物において、フッ素化ポリエーテル油と混合される。1分子当たり0個または1個の水素原子を有する任意の既知のフッ素化ポリエーテル油が使用され得る。フッ素化シランに対するフッ素化ポリエーテル油 ( フッ素化ポリエーテル油 : フッ素化シラン ) の重量比は、多くの場合、少なくとも0.5 : 100、少なくとも1 : 100、少なくとも2 : 100、少なくとも5 : 100、又は少なくとも10 : 100 である。重量比は、最大75 : 100、最大70 : 100、最大60 : 100、最大50 : 100、最大40 : 100、最大30 : 100、又は最大20 : 100 であり得る。重量比は、多くの場合、1 : 100 ~ 75 : 100 の範囲、5 : 100 ~ 70 : 100 の範囲、5 : 100 ~ 60 : 100 の範囲、5 : 100 ~ 50 : 100 の範囲、5 : 100 ~ 40 : 100 の範囲、5 : 100 ~ 30 : 100 の範囲、10 : 100 ~ 50 : 100 の範囲、又は20 : 100 ~ 50 : 100 の範囲である。

40

【0039】

いくつかの好適なフッ素化ポリエーテル油は、式(V I I)のペルフルオロポリエーテルである。



50

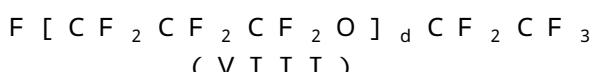
## 【0040】

式(VII)では、変数bは、10~60の範囲の整数である。式(VII)のいくつかのペルフルオロポリエーテル油に関して、bは、10~50、10~40、10~30、20~60、30~60、又は40~60の範囲の整数である。数量平均分子量は、通常、1500~10,000グラム/モルの範囲である。そのようなペルフルオロポリエーテル油は、DuPont(Wilmington, DE, USA)から商標表記で市販されているKRYTOX(例えば、KRYTOX 1506、1514、1525、16256、及び1645)Vacuum Pump Oil、又はOerlikon Leybold Vacuum(Pfaffikon, Switzerland)の商品名LEYBOLD(例えば、LEYBOLD HE1600)である。

10

## 【0041】

他の好適なフッ素化ポリエーテル油は、式(VII)のペルフルオロポリエーテル油である。



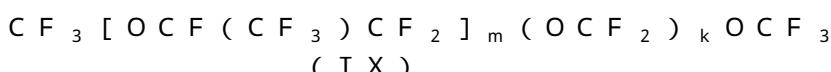
## 【0042】

式(VIII)では、変数dは、10~60の範囲の整数である。式(VIII)のいくつかのペルフルオロポリエーテル油に関して、dは、10~50、10~40、10~30、20~60、30~60、又は40~60の範囲の整数である。数量平均分子量は、典型的には、1500~9000グラム/モルの範囲である。そのようなペルフルオロポリエーテル油は、Daikin(Carrollton, TX, USA)から商標表記で市販されているDEMNUN(例えば、DEMNUN S-20、S-65、及びS-200)である。

20

## 【0043】

また他の好適なフッ素化ポリエーテル油は、式(IX)のペルフルオロポリエーテル油である。



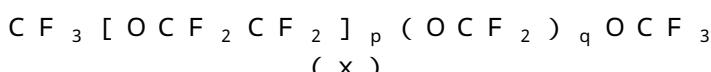
## 【0044】

これらの油は、ランダムポリマーである。式(IX)では、合計(m+k)は、8~45の範囲の整数であり、商(m÷k)は、20~1000の範囲である。式(IX)のいくつかのペルフルオロポリエーテル油に関して、合計(m+k)は、10~45、10~40、10~30、20~45、20~40、又は30~45の範囲の整数である。数量平均分子量は、典型的には、1500~7250グラム/モルの範囲である。そのようなペルフルオロポリエーテル油は、Solvay Plastics(Brussels, Belgium)から商標表記で市販されているFOMBLIN-Y(例えば、FOMBLIN-Y04、Y25、YR、及びYR1800)である。

30

## 【0045】

更に他の好適なフッ素化ポリエーテル油は、式(X)のペルフルオロポリエーテル油である。



40

## 【0046】

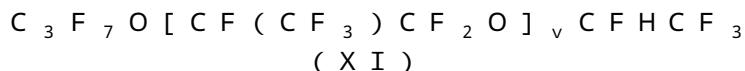
これらの油は、ランダムポリマーである。式(X)では、合計(p+q)は、40~180の範囲の整数であり、商(p÷q)は、0.5~2の範囲である。式(X)のいくつかのペルフルオロポリエーテル油に関して、合計(p+q)は、40~160、40~120、40~100、40~80、40~60、50~180、50~120、50~100、60~180、60~120、60~100、80~180、80~120、又は80~100の範囲である。数量平均分子量は、典型的には、4,000~13,000グラム/モルの範囲である。そのようなペルフルオロポリエーテル油は、Solvay(

50

Brussels, Belgium) から商標表記で市販されている F O M B L I N - Z (例えば、F O M B L I N - Z 0 3、Z 1 5、Z 2 5、及びZ 6 0) である。

【0047】

いくつかの実施形態では、フッ素化ポリエーテル油は、式(XI)のものである。



【0048】

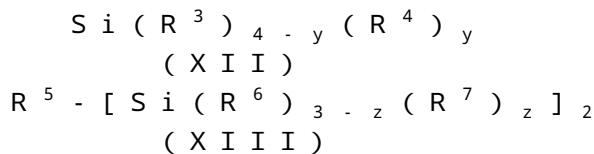
このフッ素化ポリエーテル油は、1分子当たり1個の水素原子を有する。変数vは、3~60の範囲の整数である。式(XI)のいくつかの実施形態では、変数vは、4~60、5~60、10~60、20~60、40~60、5~50、5~40、5~30、又は5~20の範囲の整数である。数量平均分子量は、750~10,000の範囲、又は750~7000の範囲であり得る。この材料は、加熱しながら、エチレングリコール等のプロトン性溶媒中で、式(III)のフッ素化カルボン酸を水酸化カリウム等の金属水酸化物と反応させることにより、EP特許第1,373,014号(Selmanら)に記載されるように調製され得る。

【0049】

式(I)のフッ素化シラン及びフッ素化ポリエーテル油(例えば、式(VII)、(VIII)、(IX)、(X)、又は(XI)のフッ素化ポリエーテル油)に加えて、硬化性コーティング組成物は、任意の架橋剤を含むことができる。架橋剤は、典型的には、2つ以上の反応性シリル基を有する(即ち、反応性シリル基は、少なくとも1つのヒドロキシリル基又は加水分解性基を有するものである)。架橋剤のこれらのシリル基は、ケイ素含有基材と反応しなかったフッ素化シランの任意の反応性シリル基と反応することができる。あるいは、架橋剤の第1の基は、ケイ素含有基材と反応することができ、架橋剤の第2の基は、フッ素化シランの反応性シリル基と反応することができる。この代替的な反応では、架橋剤は、フッ素化シランとケイ素含有基材との間のリンカーとして機能することができる。

【0050】

いくつかの架橋剤は、複数の反応性シリル基を有する。いくつかの架橋剤は、複数のシリル基を有するポリマーであり得る。そのようなポリマーの1つは、ポリ(ジエトキシシラン)である。他の架橋剤は、式(XII)又は式(XIII)のものであり得る。



式(XII)又は(XIII)では、各R<sup>3</sup>又はR<sup>6</sup>は、独立して、ヒドロキシリル基又は加水分解性基であり、各R<sup>4</sup>又はR<sup>7</sup>は、独立して、非加水分解性基である。式(XII)の変数yは、0~3の範囲の整数(即ち、0、1、2、又は3)である。式(XIII)の変数zは、0~2の範囲の整数(即ち、0、1、又は2)である。式(XIII)の基R<sup>5</sup>は、1~10個の炭素原子、1~6個の炭素原子、1~4個の炭素原子、又は1~3個の炭素原子を有するアルキレンである。アルキレンR<sup>5</sup>は、直鎖、分枝鎖、環状、又はこれらの組み合わせであってもよい。

【0051】

式(XII)又は(XIII)の各R<sup>3</sup>基又はR<sup>6</sup>基は、それぞれ、ヒドロキシリル基又は加水分解性基である。この基は、フッ素化シラン中の残りの反応性シリルと反応することができる。複数のそのようなR<sup>3</sup>基又はR<sup>6</sup>基を複数のフッ素化シランと反応させることにより、フッ素化シランを架橋することができる。あるいは、そのような基の1つは、ケイ素含有基材の表面とも反応することができ、別のそのような基は、フッ素化シランと反応して、フッ素化シランをケイ素含有基材に共有結合させることができる。R<sup>3</sup>又はR<sup>6</sup>に好適な加水分解性基は、例えば、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アシリルオキシ基、又はハロ基を含む。

10

20

30

40

50

## 【0052】

R<sup>3</sup>基又はR<sup>6</sup>基に好適なアルコキシは、式-O R<sup>a</sup>のものであり、式中、R<sup>a</sup>は、1～10個の炭素原子、1～6個の炭素原子、1～4個の炭素原子、1～3個の炭素原子、又は1～2個の炭素原子を有するアルキル基である。アルコキシ基のアルキル部分は、直鎖、分枝鎖、環状、又はこれらの組み合わせであってもよい。式(I)の多くの実施形態では、各R<sup>3</sup>基又はR<sup>6</sup>基は、1～4個の炭素原子、又は1～3個の炭素原子を有するアルコキシである。

## 【0053】

R<sup>3</sup>基又はR<sup>6</sup>基に好適なアリールオキシは、式-O Arのものであり、式中、Arはアリール基である。アリール基は、少なくとも1つの炭素環式芳香環を有する一価の基である。更なる炭素環式環は、芳香環に縮合され得る。任意の更なる環は、不飽和、部分飽和、又は飽和であってもよい。アリールオキシ基のアリール部分は、多くの場合、6～12個の炭素原子、又は6～10個の炭素原子を有する。多くの実施形態では、アリールオキシ基はフェノキシである。

## 【0054】

R<sup>3</sup>基又はR<sup>6</sup>基に好適なアラルキルオキシは、式-O R<sup>b</sup>-Arのものである。基R<sup>b</sup>は、1～10個の炭素原子、1～6個の炭素原子、又は1～4個の炭素原子を有する二価のアルキレン基と、6～12個の炭素原子、又は6～10個の炭素原子を有するアリール部分である。アルキレンは、直鎖、分枝鎖、環状、又はこれらの組み合わせであってもよい。基Arは、少なくとも1つの炭素環式芳香環を有するアリール基である。更なる炭素環式環は、芳香環に縮合され得る。任意の更なる環は、不飽和、部分飽和、又は飽和であってもよい。アリール基は、多くの場合、6～12個の炭素原子、又は6～10個の炭素原子を有する。アリール基は、多くの場合、フェニルである。

## 【0055】

R<sup>3</sup>基又はR<sup>6</sup>基に好適なアシルオキシは、式-O(CO)R<sup>c</sup>のものであり、式中、R<sup>c</sup>は、アルキル、アリール、又はアラルキルである。基(CO)はカルボニル基を表す。R<sup>c</sup>基に好適なアルキルは、多くの場合、1～10個の炭素原子、1～6個の炭素原子、又は1～4個の炭素原子を有する。アルキルは、直鎖、分枝鎖、環状、又はこれらの組み合わせであってもよい。R<sup>c</sup>基に好適なアリールは炭素環式であり、少なくとも1つの芳香環を有する。更なる炭素環式環は、芳香環に縮合され得る。任意の更なる環は、不飽和、部分飽和、又は飽和であってもよい。アリール基は、多くの場合、6～12個の炭素原子、又は6～10個の炭素原子を有する。アリール基は、多くの場合、フェニルである。R<sup>c</sup>基に好適なアラルキルは、多くの場合、1～10個の炭素原子、1～6個の炭素原子、又は1～4個の炭素原子を有するアルキレン基と、6～12個の炭素原子、又は6～10個の炭素原子を有するアリール基と、を有する。アラルキル基のアルキレン部分は、直鎖、分枝鎖、環状、又はこれらの組み合わせであってもよい。アラルキル基のアリール部分は、少なくとも1つの炭素環式芳香環を有する。更なる炭素環式環は、芳香環に縮合され得る。任意の更なる環は、不飽和、部分飽和、又は飽和であってもよい。アリール基は、多くの場合、6～12個の炭素原子、又は6～10個の炭素原子を有する。アラルキル基のアリール部分は、多くの場合、フェニルである。

## 【0056】

R<sup>3</sup>基又はR<sup>6</sup>基に好適なハロは、プロモ基、ヨード基、又はクロロ基であってもよい。ハロは、多くの場合、クロロである。

## 【0057】

式(XIII)又は(XII)の各R<sup>4</sup>基又はR<sup>7</sup>基は、それぞれ、非加水分解性基である。多くの非加水分解性基は、アルキル基、アリール基、及びアラルキル基である。R<sup>4</sup>基又はR<sup>7</sup>基に好適なアルキルは、1～10個の炭素原子、1～6個の炭素原子、又は1～4個の炭素原子を有するものを含む。アルキルは、直鎖、分枝鎖、環状、又はこれらの組み合わせであってもよい。R<sup>4</sup>基又はR<sup>7</sup>基に好適なアリールは、炭素環式であり、少なくとも1つの芳香環を有する。更なる炭素環式環は、芳香環に縮合され得る。任意の

10

20

30

40

50

更なる環は、不飽和、部分飽和、又は飽和であってもよい。アリール基は、多くの場合、6～12個の炭素原子、又は6～10個の炭素原子を有する。アリール基は、多くの場合、フェニルである。R<sup>4</sup>基又はR<sup>7</sup>基に好適なアラルキルは、多くの場合、1～10個の炭素原子、1～6個の炭素原子、又は1～4個の炭素原子を有するアルキレン基と、6～12個の炭素原子、又は6～10個の炭素原子を有するアリール基と、を有する。アラルキル基のアルキレン部分は、直鎖、分枝鎖、環状、又はこれらの組み合わせであってもよい。アラルキル基のアリール部分は、少なくとも1つの炭素環式芳香環を有する。更なる炭素環式環は、芳香環に縮合され得る。任意の更なる環は、不飽和、部分飽和、又は飽和であってもよい。アリール基は、多くの場合、6～12個の炭素原子、又は6～10個の炭素原子を有する。アラルキル基のアリール部分は、多くの場合、フェニルである。

10

## 【0058】

架橋剤の例としては、テトラエトキシシラン(TEOS)及びビス(トリエトキシリル)エタン等のテトラアルコキシシランが挙げられるが、これらに限定されない。

## 【0059】

硬化性コーティング組成物に含まれる場合、フッ素化シランに対する架橋剤の重量比(架橋剤:フッ素化シラン)は、多くの場合、少なくとも0.5:100、少なくとも1:100、少なくとも2:100、又は少なくとも5:100である。重量比は、最大30:100、最大20:100、又は最大10:100であり得る。例えば、フッ素化シランに対する架橋剤の重量比は、0.5:100～30:100の範囲、1:100～20:100の範囲、1:100～10:100の範囲であり得る。

20

## 【0060】

硬化性コーティング組成物のいずれも、通常フッ素化溶媒である任意の溶媒を含むことができる。フッ素化溶媒は、典型的には、フッ素化シラン又はフッ素化シランとフッ素化ポリエーテル油との両方と混和性である。フッ素化溶媒には、過フッ素化炭化水素(例えば、ペルフルオロヘキサン、ペルフルオロヘプタン、及びペルフルオロオクタン等)、フッ素化炭化水素(例えば、ペンタフルオロブタン、ペンタフルオロヘキシルエテン(C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>CH=CH<sub>2</sub>)、ペルフルオロブチルエテン(C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CH=CH<sub>2</sub>)、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>H、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>CH=CHC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>、又は2,3-ジヒドロデカフルオロペンタン等)、ヒドロフルオロエーテル(例えば、メチルペルフルオロブチルエーテル、エチルペルフルオロブチルエーテル、CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H、及びC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>CF=CF<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>等)、並びにこれらの組み合わせが挙げられ得るが、これらに限定されない。いくつかのヒドロフルオロエーテルは、商品名3M NOVEC ENGINEERED FLUID(例えば、3M NOVEC ENGINEERED FLUID 7000、7100、7200、7200DL、7300、7500、71DE及び71DA)で3M Company (Saint Paul, MN)から市販されている。

30

## 【0061】

フッ素化溶媒は、フッ素化溶媒と混和性である少量の任意の有機溶媒を含有することができる。例えば、溶媒(即ち、フッ素化溶媒+任意の有機溶媒)は、溶媒の総重量に基づき、最大10重量パーセント、最大8重量パーセント、最大6重量パーセント、最大4重量パーセント、最大2重量パーセント、又は最大1重量パーセントの有機溶媒を含むことができる。フッ素化溶媒と混合するのに好適な有機溶媒としては、脂肪族アルコール(例えば、メタノール、エタノール、及びイソプロパノール等)、ケトン(例えば、アセトン及びメチルエチルケトン等)、エステル(例えば、酢酸エチル及びギ酸メチル等)、エーテル(例えば、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチルt-ブチルエーテル、及びジプロピレングリコールモノメチルエーテル(DPM)等)、塩素化炭化水素(トランス-ジクロロエチレン等)、アルカン(例えば、ヘプタン、デカン、及び他のパラフィン性(即ち、オレフィン性)有機溶媒)が挙げられるが、これらに限定されない。好ましい有機溶媒は、多くの場合、エタノール及びイソプロパノール等の脂肪族アルコールを含む。

40

50

## 【0062】

溶媒（即ち、フッ素化溶媒 + いずれの任意の有機溶媒）が硬化性コーティング組成物に添加される場合、任意の好適な量の溶媒が使用され得る。典型的には、フッ素化シラン及びフッ素化ポリエーテル油等の硬化性コーティング組成物の他の成分は、溶媒に溶解される。溶媒の量はまた、硬化性コーティング組成物をケイ素含有基材に塗布するために、所望の粘度を提供するように選択され得る。いくつかの例示的な硬化性コーティング組成物は、最大 50 重量パーセント、最大 60 重量パーセント、最大 70 重量パーセント、最大 75 重量パーセント、最大 80 重量パーセント、最大 90 重量パーセント、最大 95 重量パーセント、最大 98 重量パーセント、又は最大 99 重量パーセントの溶媒を含有する。いくつかの例示的な硬化性コーティング組成物は、少なくとも 1 重量パーセント、少なくとも 5 重量パーセント、少なくとも 10 重量パーセント、少なくとも 15 重量パーセント、少なくとも 20 重量パーセント、少なくとも 25 重量パーセント、又は少なくとも 30 重量パーセントの溶媒を含有する。例えば、硬化性コーティング組成物は、1 ~ 98 重量パーセント、1 ~ 95 重量パーセント、5 ~ 90 重量パーセント、10 ~ 90 重量パーセント、20 ~ 90 重量パーセント、30 ~ 90 重量パーセント、40 ~ 90 重量パーセント、50 ~ 90 重量パーセント、50 ~ 85 重量パーセント、又は 60 ~ 85 重量パーセントの溶媒を含むことができる。10

## 【0063】

いくつかの実施形態では、硬化性コーティング組成物は、1) 式 (I) のフッ素化シラン、2) フッ素化ポリエーテル油、及び3) フッ素化溶媒を含む濃度の形態で提供され得る。濃度は、濃度の総重量に基づき、最大 99 重量パーセント、最大 98 重量パーセント、最大 95 重量パーセント、最大 90 重量パーセント、最大 85 重量パーセント、最大 80 重量パーセント、最大 75 重量パーセント、最大 70 重量パーセントのフッ素化溶媒を含有する。フッ素化シランに対するフッ素化ポリエーテル油の重量比（フッ素化ポリエーテル油 : フッ素化シラン）は、多くの場合、1 : 100 ~ 75 : 100 の範囲、5 : 100 ~ 70 : 100 の範囲、5 : 100 ~ 60 : 100 の範囲、5 : 100 ~ 50 : 100 の範囲、5 : 100 ~ 40 : 100 の範囲、5 : 100 ~ 30 : 100 の範囲、5 : 100 ~ 20 : 100 の範囲、又は 10 : 100 ~ 20 : 100 の範囲である。20

## 【0064】

いくつかの実施形態では、任意の水分硬化触媒は、硬化性コーティング組成物に含まれる。好適な水分硬化触媒は、硬化性コーティング組成物（例えば、フッ素化溶媒に又はフッ素化溶媒 + 任意の有機溶媒の組み合わせに）可溶性であるものであり、例えば、アンモニア、N-複素環式化合物、モノアルキルアミン、ジアルキルアミン、若しくはトリアルキルアミン、有機酸若しくは無機酸、金属カルボン酸塩、金属アセチルアセトナート複合体、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を含むことができる。使用されるとき、水分硬化触媒は、硬化性コーティング組成物に可溶性である量で使用される。いくつかの実施形態では、水分硬化剤は、硬化性コーティング組成物の総重量に基づき、0.1 ~ 10 重量パーセントの範囲、0.1 ~ 約 5 重量パーセントの範囲、又は 0.1 ~ 約 2 重量パーセントの範囲の量で存在する。30

## 【0065】

水分硬化触媒として機能することができる N-複素環式化合物の例としては、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が挙げられるが、それらに限定されない。水分硬化触媒として機能することができるモノアルキルアミン、ジアルキルアミン、及びトリアルキルアミンの例としては、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（つまり、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン）、DBN（つまり、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン）、1,5,9-トリアザビシクロドデカン、1,4,7-トリアザビシクロノナン等、及びこれらの組み合わせが挙げられる4050

が、それらに限定されない。水分硬化触媒として機能することができる有機酸又は無機酸の例としては、酢酸、ギ酸、トリフリン酸、トリフルオロ酢酸、ペルフルオロ酷酸、プロピオン酸、酷酸、吉草酸、マレイン酸、ステアリン酸、クエン酸、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が挙げられるが、それらに限定されない。

【0066】

多くの実施形態では、硬化性コーティング組成物は、他の種類のポリマー材料を含まない。存在するポリマー材料は、フッ素化シラン、フッ素化ポリエーテル油、及び調製したときにこれらの材料のいずれかに存在し得る任意のポリマー不純物のみである。

【0067】

多くの実施形態では、硬化性コーティング組成物は、シリカ粒子等の無機充填剤材料を含まない。存在する充填剤材料は、フッ素化シラン又はフッ素化ポリエーテル油に不純物として存在し得るもののみである。

【0068】

別の態様では、a)ケイ素含有基材、及びb)ケイ素含有基材に隣接する硬化性コーティング組成物の層を含有する物品が提供される。硬化性コーティング組成物は、本明細書に記載されるもののいずれかである。

【0069】

ケイ素含有基材は、基材全体に分布させたケイ素を含有する様々な材料から形成されるものを含む。ケイ素含有基材の例としては、ガラス、セラミック材料、施釉したセラミック材料、コンクリート、モルタル、グラウト、及び天然石又は人工石が挙げられるが、これらに限定されない。ケイ素含有基材は、例えば、電子表示装置の一部（例えば、タッチスクリーン等の電子表示装置の外側表面）、鏡、窓、フロントガラス、セラミックタイル、シャワー室、トイレ、流し台等であってよい。多くの実施形態では、ケイ素含有基材は透明であるが、これは、人間の肉眼でケイ素含有基材を透視することが可能であることを意味する。透明基材は透明であるか、又は色つきであってよい。

【0070】

更に別の態様では、フッ素化表面を作製する方法が提供される。本方法は、ケイ素含有基材を準備するステップと、ケイ素含有基材に隣接して硬化性コーティング組成物を配置するステップと、を含む。本明細書に記載される任意の硬化性コーティング組成物が使用され得る。本方法は、硬化性コーティング組成物をケイ素含有基材の表面と反応させて、硬化したコーティング組成物を形成することを更に含む。ケイ素含有基材上の硬化したコーティング組成物は、例えば、磨耗耐性のある表面、洗浄が容易な表面、良好な触覚応答を有する表面（即ち、指が表面上を容易に摺動することができる）、又はこれらの組み合わせを提供することができる。

【0071】

硬化性コーティング組成物は、任意の好適な塗布方法を用いてケイ素含有基材に塗布することができる。いくつかの実施形態では、硬化性コーティング組成物は、蒸着法を用いて塗布される。他の実施形態では、硬化性コーティング組成物は、スプレーコーティング、ナイフコーティング、ディップコーティング、スピンドルコーティング、メニスカスコーティング等の技法を用いて塗布される。また他の実施形態では、フッ素化シランは、第1工程でケイ素含有基材に塗布され得、フッ素化ポリエーテル油は、第2工程でケイ素含有基材に塗布され得る。上述の方法のいずれも、第1工程又は第2工程のいずれかに使用することができる。

【0072】

蒸着法は、単独で又は他の塗布方法と組み合わせて、使用することができる。いくつかの実施形態では、フッ素化シランとフッ素化ポリエーテル油との両方が、ケイ素含有基材上に蒸着される。これらの材料は、一緒に又は順次、堆積させることができる。順次塗布される場合、典型的には、フッ素化ポリエーテル油を塗布する前にフッ素化シランが塗布される。他の実施形態では、フッ素化シランはケイ素含有基材上に蒸着されるが、代替の

10

20

30

40

50

塗布方法ではフッ素化ポリエーテル油に使用される。代替の塗布方法は、フッ素化ポリエーテル油をフッ素化シランで処理された表面上にこすりつけるステップ、又はフッ素化溶媒とフッ素化ポリエーテル油との両方を含有する溶液からフッ素化ポリエーテル油を塗布するステップを含むが、これらに限定されない。溶液は、以下に記載されるスプレーコーティング、ナイフコーティング、ディップコーティング、スピンドルコーティング、又はメニスカスコーティング等の様々なコーティング法を用いて塗布することができる。

#### 【0073】

蒸着がフッ素化シラン、フッ素化ポリエーテル油、又はこれらの両方の堆積に使用されるとき、ケイ素含有基材は、典型的には真空槽内に設置される。圧力が減少した後、フッ素化シラン、フッ素化ポリエーテル油、又はこれらの両方は、真空槽内で蒸発される。  
10 フッ素化シラン、フッ素化油、又はこれらの両方はるつぼに設置されるか、又は真空槽内で加熱される多孔質ペレットに浸すことができる。蒸着に用いる条件は、フッ素化シラン、フッ素化ポリエーテル油、又はこれらの両方の分子量に依存する。いくつかの実施形態では、堆積中の圧力は、 $10^{-2}$ トル( $1.3\text{ Pa}$ )未満、 $10^{-3}$ トル( $0.13\text{ Pa}$ )未満、 $10^{-4}$ トル( $0.013\text{ Pa}$ )未満、 $10^{-5}$ トル( $0.0013\text{ Pa}$ )未満である。フッ素化溶媒が硬化性コーティング組成物に含まれる場合、フッ素化溶媒は、典型的には、真空槽内の圧力が低下するときに除去される。コーティング温度は、堆積される材料の沸点に基づき選択される。典型的には、沸点又は沸点を上回るが、分解温度を下回るコーティング温度が選択される。好適な温度は、多くの場合、少なくとも $100$ 、少なくとも $150$ 、少なくとも $200$ 、又は少なくとも $250$ である。  
20

#### 【0074】

スプレーコーティング、ナイフコーティング、ディップコーティング、スピンドルコーティング、又はメニスカスコーティング等のコーティング技法が使用されるとき、硬化性コーティング組成物は、典型的には、フッ素化溶媒を含む。硬化性コーティング組成物の固体含有率は、通常、特定の塗布方法に好適な溶液粘度を提供し、フッ素化シラン及びフッ素化ポリエーテル油等の硬化性コーティング組成物の様々な成分を溶解するように選択される。多くの塗布方法では、固体含有率は、 $50$ 重量パーセント以下、 $40$ 重量パーセント以下、 $30$ 重量パーセント以下、 $25$ 重量パーセント以下、 $20$ 重量パーセント以下、 $15$ 重量パーセント以下、 $10$ 重量パーセント以下、又は $5$ 重量パーセント以下である。固体含有率は、通常、少なくとも $0.5$ 重量パーセント、少なくとも $1$ 重量パーセント、少なくとも $2$ 重量パーセント、又は少なくとも $5$ 重量パーセントである。固体は、フッ素化シラン、フッ素化ポリエーテル油、及びフッ素化溶媒に溶解される、又は懸濁される任意の他の材料を含む。  
30

#### 【0075】

硬化性コーティング組成物は、通常、室温( $15 \sim 30$ の範囲、又は $20 \sim 25$ の範囲)でケイ素含有基材に塗布される。あるいは、硬化性コーティング組成物は、例えば、 $40 \sim 300$ の範囲、 $50 \sim 200$ の範囲、又は $60 \sim 150$ の範囲等の、高温で予め加熱されたケイ素含有基材に塗布され得る。

#### 【0076】

また別の態様では、a)ケイ素含有基材、及びb)ケイ素含有基材に隣接する硬化したコーティング組成物の層を含有する物品が提供される。硬化したコーティング組成物は、硬化性コーティング組成物とケイ素含有基材の表面との反応生成物を含む。本明細書に記載される任意の硬化性コーティング組成物は、硬化したコーティング組成物を形成するために使用され得る。  
40

#### 【0077】

本明細書で使用される、用語「硬化」とは、フッ素化シランのシリル基と、ケイ素含有基材との反応を指す。本明細書で使用される、用語「硬化したコーティング組成物」とは、硬化を受けたコーティング組成物を指す。硬化反応は、-Si-O-Si-基及びフッ素化シランのケイ素含有基材への共有結合の形成をもたらす。このシロキサン基では、1個のケイ素原子がフッ素化シランのシリル基からであり、もう1個のケイ素原子がケイ素  
50

含有基材からである。

【0078】

任意の方法を用いて塗布した後、硬化性コーティング組成物を乾燥させ、溶媒を除去し、その後、硬化が生じるのに十分な時間の間、周囲温度（例えば、15～30の範囲若しくは20～25の範囲）又は高温（例えば、40～300の範囲、50～250の範囲、50～200の範囲、50～175の範囲、50～150の範囲、50～125の範囲、若しくは50～100の範囲）で硬化させることができる。サンプルは、多くの場合、硬化温度に少なくとも10分間、少なくとも20分間、少なくとも30分間、少なくとも40分間、少なくとも1時間、少なくとも2時間、少なくとも4時間、又は少なくとも24時間保持される。乾燥工程及び硬化工程は、温度を調節することにより、同時に又は順次行うことができる。10

【0079】

硬化は、多くの場合、ある程度の水の存在下で行われる。-Si-O-Si-基を形成するための縮合が生じる（それによって、硬化が生じる）ことができるよう、上述の加水分解性基の加水分解を引き起こすための十分な水が多くの場合存在する。水は、大気（例えば、約20パーセント～約70パーセントの相対湿度を有する大気）、ケイ素含有基材の表面上、硬化性コーティング組成物中、又はこれらの組み合わせ中に存在し得る。

【0080】

硬化したコーティングは、任意の所望される厚さを有することができる。多くの実施形態では、厚さは、少なくとも1つの単層に相当する。この厚さは、多くの場合、10～200オングストロームの範囲である。例えば、厚さは、10～100、20～100、40～100、40～80、又は50～70オングストロームの範囲であってよい。20

【0081】

硬化したコーティング組成物を有する物品は、多くの場合、未コーティングのケイ素含有基材と比較して、改善された磨耗耐性を有する。コーティングされたケイ素含有基材は、硬化したコーティングの撥水性及び/又は撥油性特性を維持しながら、スチールウール（例えば、ガラス表面を擦ることができるスチールウール番号0000）で研磨され得る。コーティングされたケイ素含有基材は、典型的には、未コーティングのケイ素含有基材と比較して、低摩擦係数を有する。この低摩擦係数は、コーティングされたケイ素含有基材の改善された磨耗耐性に寄与する。更に、硬化したフッ素化シランのみを含有するもの等のフッ素化ポリエーテル油を含まない硬化したコーティングと比較して、磨耗耐性は改善され得る。30

【0082】

硬化したコーティング組成物を有する物品は、良好な触覚応答を提供する。つまり、指は、物品の表面上を容易に摺動することができる。これは、物品がタッチスクリーン等の電子表示装置に使用されるとき、特に望ましい。物品は、硬化したフッ素化シランのみを含有するもの等のフッ素化ポリエーテル油を含まない硬化したコーティングと比較して、改善された触覚応答を有することができる。

【0083】

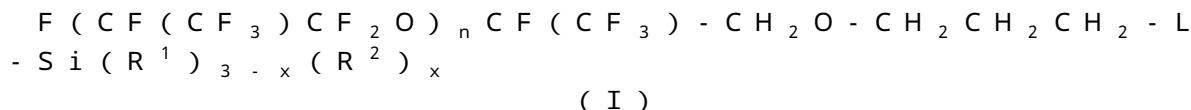
物品は、容易に洗浄することができる表面を有する。この容易に洗浄することができる表面は、硬化性コーティング組成物にフッ素化材料を使用することによって提供される。硬化したコーティング組成物を有する物品の表面は疎水性である傾向がある。水の接触角は、多くの場合、少なくとも85°、少なくとも90°、少なくとも95°、少なくとも100°、少なくとも105°、少なくとも110°、又は少なくとも115°に等しい。

【0084】

硬化性コーティング組成物、硬化性コーティング組成物を含む物品、硬化したコーティング組成物を含む物品、及び硬化したコーティング組成物を有する物品の作製方法である様々な項目が提供される。

【0085】

項目 1 は、 1 ) フッ素化シラン、 及び 2 ) 1 分子当たり 0 個又は 1 個の水素原子を有するフッ素化ポリエーテル油を含む硬化性コーティング組成物である。フッ素化シランは、式 ( I ) のものである。



式 ( I ) では、 L は、 単結合又は  $- S - C H_2 C H_2 C H_2 -$  である。基  $R^1$  は、 ヒドロキシ基又は加水分解性基である。基  $R^2$  は、 非加水分解性基である。変数  $n$  は、 4 ~ 100 の範囲の整数である。変数  $x$  は、 0 、 1 、 又は 2 に等しい。

【 0086 】

10

項目 2 は、 項目 1 の硬化性コーティング組成物であり、 硬化性コーティング組成物は、フッ素化シランとフッ素化ポリエーテル油との両方と混和性であるフッ素化溶媒を更に含む。

【 0087 】

項目 3 は、 項目 2 の硬化性コーティング組成物であり、 硬化性コーティング組成物は、硬化性コーティング組成物の総重量に基づき、 少なくとも 70 重量パーセントのフッ素化溶媒を含む。

【 0088 】

項目 4 は、 項目 1 ~ 3 のうちのいずれか 1 つの硬化性コーティング組成物であり、 フッ素化シランに対するフッ素化ポリエーテル油の重量比は、 1 : 100 ~ 75 : 100 の範囲である。

20

【 0089 】

項目 5 は、 項目 1 ~ 4 のいずれか 1 つの硬化性コーティング組成物であり、 フッ素化ポリエーテル油は過フッ素化ポリエーテル油である。

【 0090 】

項目 6 は、 項目 5 の硬化性コーティング組成物であり、 過フッ素化ポリエーテル油は、式、  $C_3F_7O [ C F ( C F_3 ) C F_2 O ]_b C_2F_5$  のものであり、 式中、  $b$  は、 10 ~ 60 の範囲の整数である。

【 0091 】

項目 7 は、 項目 5 の硬化性コーティング組成物であり、 過フッ素化ポリエーテル油は、式、  $F [ C F_2 C F_2 C F_2 O ]_d C F_2 C F_3$  のものであり、 式中、  $d$  は、 10 ~ 60 の範囲の整数である。

30

【 0092 】

項目 8 は、 項目 5 の硬化性コーティング組成物であり、 過フッ素化ポリエーテル油は、式、  $C F_3 [ O C F ( C F_3 ) C F_2 ]_m ( O C F_2 )_k O C F_3$  のものであり、 式中、 合計 ( $m + k$ ) は 8 ~ 45 の範囲の整数であり、 商 ( $m \div k$ ) は 20 ~ 1000 の範囲である。

【 0093 】

項目 9 は、 項目 5 の硬化性コーティング組成物であり、 過フッ素化ポリエーテル油は、式、  $C F_3 [ O C F_2 C F_2 ]_p ( O C F_2 )_q O C F_3$  のランダムポリマーであり、 式中、 合計 ( $p + q$ ) は 40 ~ 180 の範囲の整数であり、 商 ( $p \div q$ ) は 0 . 5 ~ 2 の範囲である。

40

【 0094 】

項目 10 は、 項目 1 ~ 4 のいずれか 1 つの硬化性コーティング組成物であり、 フッ素化ポリエーテルは、 式、  $C_3F_7O [ C F ( C F_3 ) C F_2 O ]_v C F H C F_3$  のものであり、 式中、  $v$  は 3 ~ 60 の範囲の整数である。

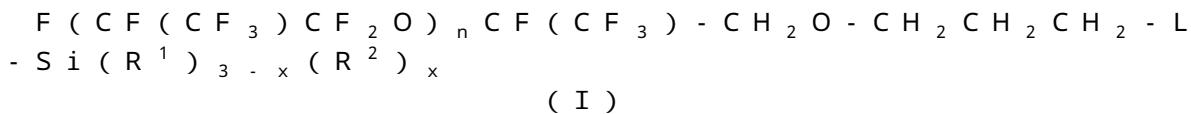
【 0095 】

項目 11 は、 項目 1 ~ 10 のいずれか 1 つの硬化性コーティング組成物であり、 加水分解性基は、 1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルコキシである。

【 0096 】

50

項目 12 は、 a ) ケイ素含有基材と、 b ) ケイ素含有基材に隣接する硬化性コーティング組成物の層と、を含む、物品である。硬化性コーティング組成物は、 1 ) フッ素化シランと、 2 ) 1 分子当たり 0 個又は 1 個の水素原子を有するフッ素化ポリエーテル油と、を含む。フッ素化シランは、式 ( I ) のものである。



式 ( I ) では、 L は、単結合又は  $-S-CH_2CH_2CH_2-$  である。基  $R^1$  は、ヒドロキシ基又は加水分解性基である。基  $R^2$  は、非加水分解性基である。変数 n は、 4 ~ 100 の範囲の整数である。変数 x は、 0 、 1 、又は 2 に等しい。

#### 【 0097 】

項目 13 は項目 12 の物品であり、硬化性コーティング組成物は、フッ素化シランとフッ素化ポリエーテル油との両方と混和性であるフッ素化溶媒を更に含む。

#### 【 0098 】

項目 14 は、項目 13 の物品であり、硬化性コーティング組成物は、硬化性コーティング組成物の総重量に基づき、少なくとも 70 重量パーセントのフッ素化溶媒を含む。

#### 【 0099 】

項目 15 は、項目 12 ~ 14 のいずれか 1 つの物品であり、フッ素化シランに対するフッ素化ポリエーテル油の重量比は、 1 : 100 ~ 75 : 100 の範囲である。

#### 【 0100 】

項目 16 は、項目 12 ~ 15 のいずれか 1 つの物品であり、フッ素化ポリエーテル油は、過フッ素化ポリエーテル油である。

#### 【 0101 】

項目 17 は、項目 16 の物品であり、過フッ素化ポリエーテル油は、式、  $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_bC_2F_5$  のものであり、式中、 b は、 10 ~ 60 の範囲の整数である。

#### 【 0102 】

項目 18 は、項目 16 の物品であり、過フッ素化ポリエーテル油は、式、  $F[CF_2CF_2CF_2O]_dCF_2CF_3$  のものであり、式中、 d は、 10 ~ 60 の範囲の整数である。

#### 【 0103 】

項目 19 は、項目 16 の物品であり、過フッ素化ポリエーテル油は、式、  $CF_3[OCF(CF_3)CF_2]_m(OCF_2)_kOCF_3$  のものであり、式中、合計 ( m + k ) は 8 ~ 45 の範囲の整数であり、商 ( m ÷ k ) は 20 ~ 100 の範囲である。

#### 【 0104 】

項目 20 は、項目 16 の物品であり、過フッ素化ポリエーテル油は、式、  $CF_3[OCF_2CF_2]_p(OCF_2)_qOCF_3$  のランダムポリマーであり、式中、合計 ( p + q ) は 40 ~ 180 の範囲の整数であり、商 ( p ÷ q ) は 0.5 ~ 2 の範囲である。

#### 【 0105 】

項目 21 は、項目 12 ~ 15 の任意の 1 つの物品であり、フッ素化ポリエーテルは、式、  $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_vCFHC_3F_3$  のものであり、式中、 v は 3 ~ 60 の範囲の整数である。

#### 【 0106 】

項目 22 は、項目 12 ~ 21 のいずれか 1 つの物品であり、加水分解性基は、 1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルコキシである。

#### 【 0107 】

項目 23 は、 a ) ケイ素含有基材と、 b ) ケイ素含有基材に隣接する硬化したコーティング組成物の層と、を含有する、物品である。硬化したコーティング組成物は、硬化性コーティング組成物とケイ素含有基材の表面との反応生成物を含む。硬化性コーティング組成物は、 1 ) フッ素化シランと、 2 ) 1 分子当たり 0 個又は 1 個の水素原子を有するフッ

10

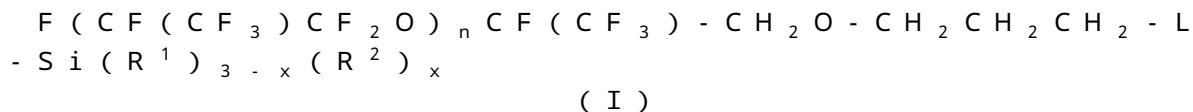
20

30

40

50

素化ポリエーテル油と、を含む。フッ素化シランは、式(I)のものである。



式(I)では、Lは、単結合又は- $S-CH_2CH_2CH_2-$ である。基 $R^1$ は、ヒドロキシ基又は加水分解性基である。基 $R^2$ は、非加水分解性基である。変数nは、4~100の範囲の整数である。変数xは、0、1、又は2に等しい。

【0108】

項目24は、項目23の物品であり、硬化性コーティング組成物は、フッ素化シランとフッ素化ポリエーテル油との両方と混和性であるフッ素化溶媒を更に含む。

10

【0109】

項目25は、項目24の物品であり、硬化性コーティング組成物は、硬化性コーティング組成物の総重量に基づき、少なくとも70重量パーセントのフッ素化溶媒を含む。

【0110】

項目26は、項目23~25のいずれか1つの物品であり、フッ素化シランに対するフッ素化ポリエーテル油の重量比は、1:100~75:100の範囲である。

【0111】

項目27は、項目23~26のいずれか1つの物品であり、フッ素化ポリエーテル油は、過フッ素化ポリエーテル油である。

【0112】

項目28は、項目27の物品であり、過フッ素化ポリエーテル油は、式、 $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_bC_2F_5$ のものであり、式中、bは、10~60の範囲の整数である。

20

【0113】

項目29は、項目27の物品であり、過フッ素化ポリエーテル油は、式、 $F[CF_2CF_2CO]_dCF_2CF_3$ のものであり、式中、dは、10~60の範囲の整数である。

【0114】

項目30は、項目27の物品であり、過フッ素化ポリエーテル油は、式、 $CF_3[OCF_2CF_2]_m(OCF_2)_kOCF_3$ のものであり、式中、合計(m+k)は8~45の範囲の整数であり、商(m÷k)は20~1000の範囲である。

30

【0115】

項目31は、項目27の物品であり、過フッ素化ポリエーテル油は、式、 $CF_3[OCF_2]_p(OCF_2)_qOCF_3$ のランダムポリマーであり、式中、合計(p+q)は40~180の範囲の整数であり、商(p÷q)は0.5~2の範囲である。

【0116】

項目32は、項目23~26のいずれか1つの物品であり、フッ素化ポリエーテルは、式、 $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_vCFHC_2CF_3$ のものであり、式中、vは3~60の範囲の整数である。

【0117】

項目33は、項目23~32のいずれか1つの物品であり、加水分解性基は、1~4個の炭素原子を有するアルコキシである。

40

【0118】

項目34は、フッ素化表面の製造方法である。本方法は、ケイ素含有基材を準備するステップと、ケイ素含有基材に隣接して硬化性コーティング組成物を配置するステップと、を含む。硬化性コーティング組成物は、1)フッ素化シランと、2)1分子当たり0個又は1個の水素原子を有するフッ素化ポリエーテル油と、を含む。フッ素化シランは、式(I)のものである。



50

## ( I )

式( I )では、Lは、単結合又は-S-CH2-CH2-CH2-である。基R<sup>1</sup>は、ヒドロキシ基又は加水分解性基である。基R<sup>2</sup>は、非加水分解性基である。変数nは、4~100の範囲の整数である。変数xは、0、1、又は2に等しい。本方法は、硬化性コーティング組成物をケイ素含有基材の表面と反応させて、硬化したコーティング組成物を形成するステップを更に含む。

## 【0119】

項目35は、項目34の方法であり、硬化性コーティング組成物は、フッ素化シラン及びフッ素化ポリエーテル油と混和性であるフッ素化溶媒を更に含む。

## 【0120】

項目36は、項目35の方法であり、本方法は、ケイ素含有基材に隣接して硬化性コーティング組成物を配置した後にフッ素化溶媒を除去するステップを更に含む。

## 【0121】

項目37は、項目34の方法であり、ケイ素含有基材に隣接して硬化性コーティング組成物を配置するステップは、スプレーコーティング、ナイフコーティング、メニスカスコーティング、スピンドルコーティング、又はディップコーティングにより、硬化性コーティング組成物をケイ酸含有基材の表面に塗布するステップを含む。

## 【0122】

項目38は、項目34の方法であり、ケイ素含有基材に隣接して硬化性コーティング組成物を配置するステップは、フッ素化シランを蒸着し、その後にフッ素化ポリエーテル油を塗布する工程を含む。

## 【0123】

項目39は、項目34の方法であり、ケイ素含有基材に隣接して硬化性コーティング組成物を配置するステップは、フッ素化シラン及びフッ素化ポリエーテル油を蒸着する工程を含む。

## 【実施例】

## 【0124】

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、例示のためだけのものであり、及び添付の特許請求の範囲を限定することを意味しない。

## 【0125】

## 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。

## 【0126】

「ガラスプレート」は、Cardinal Glass Industries ( Eden Prairie, MN, USA ) から入手したフロートガラス板を指す。ガラスプレートの片側は、スズの表面層を有する。

## 【0127】

「HFPo」は、ヘキサフルオロプロピレンオキシドを指す。

## 【0128】

「LEYBOLD HE 1600」は、LEYBOLD HE 1600 真空油の商品名を指し、これは、Oerlikon Leybold Vacuum ( Pfaffikon, Switzerland ) から市販されている。

## 【0129】

「FC-72」は、商品名3M FLUORINERT ENGINEERED FLUID FC-72で、3M Company ( Saint Paul, MN, USA ) から市販されている、完全にフッ素化された液体を指す。

## 【0130】

10

20

30

40

50

「NOVEC 7100」は、商品名3M NOVEC ENGINEERED FLUID 7100で、3M Company (Saint Paul, MN, USA) から市販されているハイドロフルオロエーテル溶媒を指す。

【0131】

「NOVEC 7200DL」及び「NOVEC 7200」は、商品名3M NOVEC ENGINEERED FLUID 7200DL及び3M NOVEC ENGINEERED FLUID 7200で、3M Company (Saint Paul, MN, USA) から市販されているハイドロフルオロエーテル溶媒を指す。

【0132】

「NOVEC 7300」は、商品名3M NOVEC ENGINEERED FLUID 7300で、3M Company (Saint Paul, MN, USA) から市販されているハイドロフルオロエーテル溶媒を指す。

【0133】

「PF-5060」は、商品名3M PERFORMANCE FLUID PF-5060で、3M Company (Saint Paul, MN, USA) から市販されている、完全にフッ素化された液体を指す。

【0134】

「KRYTOX 157FS(H)」は、商品名DUPONT KRYTOX FUNCTIONAL FLUIDS 157FS(H)で、E.I.du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE) から入手したカルボン酸末端基と混合されたヘキサフルオロプロピレンオキシドに基づくフッ素化合成油を指す。

【0135】

堆積方法

紫外線下で蛍光を用いて、スズの表面層を有する各ガラスプレート基材の側面を確認し、「裏」と印を付けた。以下に記載される実施例及び比較実施例に従うコーティングを、ガラスプレート（基材）の前側又は空気側のみに堆積させた。

【0136】

使用前に、ガラスプレート基材を、約100℃に加熱された4部の濃縮硫酸と1部の30パーセント過酸化水素の攪拌混合物に10分浸漬することによって洗浄した。洗浄混合液から取り出したら、ガラスプレートを脱イオン水浴に設置し、次に脱イオン水流下ですすいだ。次に、ガラスプレートを窒素流下で乾燥させ、約30分以内にコーティングした。

【0137】

Anest Iwata (Yokohama, Japan) から部品番号RG-3L-3Sで市販されているスプレーガンでコーティングを塗布した。ガラス表面を完全にコーティングするのに十分な液体を塗布した。スプレーコーティング後、少なくとも135℃に加熱されたオーブンで、以下の各実施例に指定される時間の間、コーティングされたガラスプレートを硬化した。硬化後、コーティングされたガラスプレートを冷却し、任意の後続の試験を行う前に、最低16時間放置した。

【0138】

接触角の測定方法

コーティングされた基材は、上述の堆積方法を用いて、以下の実施例及び比較実施例に記載されるように調製された。

【0139】

コーティングされた基材を、商品名SPEC-WIPE 4（カタログ番号21912-046）でVWR North America (Batavia, IL, USA) から市販されている、イソプロピルアルコール（IPA）で湿らせた織布で拭いた。IPAは、水（H<sub>2</sub>O）及びヘキサデカン（HD）の接触角を測定する前に（湿潤液体として、それぞれ、水及びヘキサデカンを用いた）蒸発させた。

10

20

30

40

50

## 【0140】

測定は、Kruess GmbH (Hamburg, Germany) から製品番号DSA 100Sで入手可能なKruessビデオ接触角分析器で、未処理の試薬グレードのヘキサデカン、及び濾過した脱イオン水を用いて行われた。報告値は、少なくとも3滴に対する測定値の平均である。液滴体積は、静的水接触角測定の場合5マイクロリットル、静的ヘキサデカン接触角測定の場合4マイクロリットルであった。

## 【0141】

## 磨耗試験方法

Taber Industries of North Tonawanda (NY, USA) から入手したTABER 5900線形磨耗試験器に、Taber Industriesの1センチメートル (cm) × 1センチメートル (cm) の正方形の工具を取り付けた。スチールウール (ガラスの表面を擦ることができる番号0000) を約20ミリメートル × 20ミリメートルの大きさに切断し、正方形の工具と試験されるコーティングされたガラス基材との間に設置した。 10

## 【0142】

10ニュートン (N) の力及び70ミリメートルのストローク長で、60サイクル/分 (1サイクルは、前方払拭に続く後方払拭からなる) の速度で少なくとも1,000サイクル単位で、サンプルを磨耗した。各1000サイクル (又はそうでなければ指定された通り) の磨耗後、コーティングされた基材をIPAで洗浄した。H<sub>2</sub>OとHDとの両方の接触角の測定が行われた。同じコーティングされた基材を再びIPAで洗浄し、更に100サイクル (又はさもなければ指定された通り) の磨耗を行った。 20

## 【0143】

## 調製実施例1：HFPo誘導メチルエステルの調製

メチルエステルF (CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>a</sub>CF(CF<sub>3</sub>)C(O)OCH<sub>3</sub> (式中、変数aは4~100の範囲の平均値を有する) は、米国特許第3,250,808 (Mooreら) に記載される方法に従い (その説明は参照により本明細書に組み込まれる)、ジグリム溶媒中のヘキサフルオロプロピレンオキシドの、金属フッ化物で開始されるオリゴマー形成によって調製された。生成物を蒸留によって精製し、低沸点成分を除去した。 30

## 【0144】

Mooreらに記載されるものに加えて、S. V. Kostjukら、Macromolecules, 42, 612~619 (2009) に記載されるヘキサフルオロプロペニ、1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタン、及び1,3-ビス (トリフルオロメチル) ベンゼンを含む他の溶媒も使用することができる。

## 【0145】

あるいは、メチルエステルは、対応する市販のカルボン酸から以下の調製実施例2に記載されるように調製することもできる。

## 【0146】

## 調製実施例2：HFPo誘導エーテルシランの調製

## HFPo-誘導カルボン酸からのHFPo誘導メチルエステルの調製

KRYTOX 157FS (H) (249.9グラム、0.042モル、M<sub>N</sub> = 5900、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>)CO<sub>2</sub>H) 及びジメチルホルムアミド (5.0グラム、0.069モル) を、オーバーヘッド攪拌棒、及び乾燥窒素源に繋がる窒素T字管を取り付けた水凝縮器、並びに水性炭酸カリウムの希釈溶液を含有するスクラバーを備える500mLの3つ首丸底フラスコに添加した。混合物を75℃に加熱し、その後、塩化チオニル (10.1グラム、0.085モル、Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI) から入手) を、フラスコの第3の首を通してピペットで添加した。(65℃で実行される反応で、当量の塩化オキサリルは塩化チオニルと置換することができる。) ガスの生成が観察され、75℃で更に16時間、反応物を攪拌した。生成物は、HFPo誘導カルボン酸塩化物であった。 40 50

## 【0147】

この時の最後に、メタノール(25mL)を反応混合物に添加し、HFPo誘導カルボン酸塩化物をメチルエステルに変換した。反応混合物を75で更に1時間攪拌した。混合物が冷めた後、得られた2つの相系を分離した。下位の生成相をPF-5060DL(200mL)に溶解し、アセトン(25mL)で1回洗浄した。Horizon Technology, Inc. (Salem, NH, USA)から入手可能であるGORE-TEXプロセス濾材を有するDRYDISK分離膜を通して、溶液を濾過した。回転蒸発により溶媒を除去し、98パーセントを超える収率で $C_3F_7O[C(F(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CO_2CH_3$ を得た。

## 【0148】

10

HFPo誘導メチルエステルからのHFPo誘導アルコールの調製

HFPo誘導メチルエステル $C_3F_7O[C(F(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CO_2CH_3$  ( $M_N = 5900, 195.5$ グラム、0.033モル)、NOVEC 7100(293グラム)、及びテトラヒドロフラン(60グラム)を、オーバーヘッド攪拌棒を備える1Lの3つ首丸底フラスコ内に設置した。氷浴中で溶液を約3に冷却した。Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI, USA)から入手した水素化ホウ素ナトリウム(5.16グラム、0.136モル)を溶液に添加した。温度が1に達したとき、無水メタノール(4.4グラム)を添加した。

## 【0149】

20

約1時間の間隔で、メタノールを更に3回(それぞれ約4.4グラム)順次添加し、次に、最後のメタノール分量の添加後、約16時間にわたって反応混合物を室温に温めた。次に、氷浴中で反応混合物を約1に冷却し、更にメタノール(17.5グラム)を添加した。混合物を30分間攪拌し、その後、室温に温めた。次に、NOVEC 7100(101グラム)及び冰酢酸(2.1グラム)を添加し、6~9の範囲のpHを有する混合物を得た。pHが約5に達し、合計33グラムになるまで、更に酢酸を添加した。次に、脱イオン水(200mL)を添加し、フラスコの内容物を分液漏斗に移した。下位相を除去し、200mLの水で洗浄した。下位有機相を分離し、硫酸マグネシウム上で乾燥させ、濾過した。回転蒸発により溶媒を除去し、193グラムの高純度の生成物アルコール $C_3F_7O[C(F(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CH_2OH$ を得た。

## 【0150】

30

HFPo誘導アルコールからのHFPo誘導アリルエーテルの調製

HFPo誘導アルコール $C_3F_7O[C(F(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CH_2OH$  ( $M_N = 5900, 181$ グラム、0.031モル)及びNOVEC 7200(360グラム)を、オーバーヘッド攪拌棒を備える1Lの3つ首丸底フラスコ内に設置した。脱イオン水(7グラム)中の水酸化カリウム(4.33グラム、0.066モル)及び臭化テトラブチルアンモニウム(2グラム)の溶液を添加した。63で30分間、反応混合物を加熱した。次に、臭化アリル(9.3グラム、0.076モル)を添加し、反応混合物を約16時間63に保持した。次に、冷却した反応混合物を分液漏斗に移し、水相を分離し、廃棄した。有機相を、250mLの約2Nの水性塩酸、次に、50mLの飽和水性塩化ナトリウム溶液で洗浄した。次に、下位有機相を分離し、硫酸マグネシウム上で乾燥させ、濾過した。次に、シリカゲル(15グラム)を添加し、溶液を簡潔に攪拌し、濾過によりシリカゲルを除去した。真空下(60、1.3kPa(10トル))で回転蒸発により溶媒を除去し、ある程度の出発材料のアルコールをなお含有する約94重量パーセントの純度で、173グラムのアリルエーテル生成物 $C_3F_7O[C(F(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CH_2OCH_2CH=CH_2$ を得た。

## 【0151】

40

反応は次の分量により繰り返された：上の反応からの94パーセント純度(6パーセントのHFPo誘導アルコール出発材料を含有する)の173グラムのHFPo誘導アリルエーテル生成物、NOVEC 7200(347グラム)、脱イオン水(12.5グラム)中の水酸化カリウム(9.8グラム、0.149モル)、臭化テトラブチルアンモニウム(9.8グラム、0.149モル)、

50

ム(4グラム)、及び臭化アリル(23.9グラム、0.195モル)。反応は、16時間45に保持された。反応混合物を結晶性固体からデカントし、分液漏斗に設置した。水層及び少量の上部油状層を除去した。減圧で回転蒸発により溶媒及び任意の過剰な揮発性試薬を除去し、混合物を、90、10トル(1.3kPa)で1時間保持した。混合物をNOVEC 7200(500mL)に再溶解し、濾過した。シリカゲル(25グラム)を添加し、混合物を30分間攪拌した。濾過によりシリカゲルを除去し、65、1.3kPa(10トル)で回転蒸発により溶媒を除去し、HFPo誘導アルコール出発材料を含有しない173グラムのHFPo誘導アリルエーテル生成物を得た。

## 【0152】

HFPo誘導エーテルシランの調製

10

HFPo誘導アリルエーテル $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CH_2OCH_2CH=CH_2$ ( $M_n = 5588$ 、20.4グラム、0.0037モル)及び1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン(50mL、TCI America(Portland OR, USA)から入手)を、乾燥窒素源に繋がるガラスT字管を取り付けた熱電対及び水凝縮器並びに鉱物油気泡発生器を備える100mLの丸底フラスコ内に設置した。次に、反応溶液を60に加熱し、トリクロロシラン(5.6グラム、0.041モル)を添加した。次に、キシレン中のプラチナ(0)-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン複合体溶液(約2重量パーセントPt、Alfa rich Chemical Company(Milwaukee, WI, USA)から入手)を、3時間にわたって、それぞれ約0.05グラムの単位で3回溶液に添加した。更に3時間、溶液を60に維持した。次に、均質な溶液を室温に冷却し、過剰なシランを真空下で除去した。次に、残りの混合物にオルトギ酸トリメチル(10.0グラム、0.094モル、Alfa Aesar(Ward Hill, MA, USA)から入手)及びメタノール(0.5グラム)の溶液を添加した。16時間、混合物を60に加熱した。更に10グラムのメタノールを添加し、45分間、混合物を60に加熱した。温かい溶液を分液漏斗に移し、室温に冷却した。下位相を分離し、シラン中に残る少量の溶媒を減圧(50、2kPa(15トル))で回転蒸発により除去し、16.8グラムの透明なHFPo-誘導エーテルシラン $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CH_2OCH_2CH_2CH_2Si(OMe)_3$ を得た。

20

## 【0153】

30

調製実施例3: HFPo誘導チオエーテルシランの調製

HFPo誘導チオエーテルシランは、本質的に、米国特許第7,294,731号(F1ynnら)(その説明は参照により本明細書に組み込まれる)に記載される方法に従い調製された。数量平均が5900グラム/モルに等しいHFPo誘導チオエーテルシランの調製は、次の通りである。

## 【0154】

$C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CH_2OCH_2CH=CH_2$ (30グラム、0.005モル、 $M_n = 5700$ )、HSC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(5.25グラム、0.027モル、Alfa Aesar(Ward Hill, MA, USA)から入手)、酢酸エチル(50グラム)、NOVEC 7100(150グラム)、及び2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)(0.3グラム、商品名VAZO 64でE.I. Du Pont de Nemours & Co.(Washington, DE, USA)から入手)を、窒素雰囲気下で、熱電対温度プローブ、電磁攪拌棒及び水で充填した凝縮器を備える250mLの丸底フラスコに混合した。次いで、混合物を2分間窒素で散布した。反応混合物を63に加熱し、反応が完全に均質になる時間の間、その温度で16時間保持した。溶媒を回転蒸発により除去し、FC-72(合計500グラム)を添加した。次に、この溶液をアセトン(50mL)で洗浄した。下位フッ素系相を分離し、続いて、FC-72を回転蒸発により除去し、30.3グラムのHFPo誘導チオエーテルシランを得た。

40

## 【0155】

50

**比較例 A 1 ~ A 3 ( C E A 1 ~ C E A 3 )**

特に記載のない限り、上述の方法（液体堆積）に従い、以下に記載される全てのサンプルを、洗浄した基材上にコーティングし、硬化し、試験した。

**【 0 1 5 6 】**

比較実施例 A 1 に関して、NOVEC 7300 を用いて総重量 20 グラムに希釈した、NOVEC 7200 中 2.5 グラムの 20 重量パーセント溶液の H F P O 誘導チオエーテルシラン (MW 5900) の溶液を調製した。洗浄したガラスプレート基材を得られた溶液でスプレーコーティングした。

**【 0 1 5 7 】**

比較実施例 A 2 に関して、洗浄したガラスプレート基材を、NOVEC 7300 を用いて総重量 20 グラムに希釈した、NOVEC 7200 中 2.5 グラムの 20 重量パーセント溶液の H F P O 誘導エーテルシラン (MW 2420) の溶液でスプレーコーティングした。

**【 0 1 5 8 】**

比較実施例 A 3 に関して、洗浄したガラスプレート基材を、NOVEC 7300 を用いて総重量 20 グラムに希釈した、NOVEC 7200 中 2.5 グラムの 20 重量パーセント溶液の H F P O 誘導エーテルシラン (MW 5711) の溶液でスプレーコーティングした。

**【 0 1 5 9 】**

比較実施例 A 1 ~ A 3 の全てのサンプルは、135 で 10 分間硬化された。放置した後、サンプルを洗浄し、初期の接触角測定を行った。次に、サンプルを磨耗試験方法に従い磨耗した。接触角測定は、上述の各 1000 サイクルの磨耗試験後に行った。試験結果を下の表 1 に要約する。

**【 0 1 6 0 】****実施例 1 A ~ 1 C ( E x . 1 A ~ 1 C )**

実施例 1 A ~ 1 C は、実施例 1 A ~ 1 C が合計 5 滴の L E Y B O L D H E 1 6 0 0 油 (Oerlikon Leybold Vacuum (Pfaffikon, Switzerland) から市販されている) で処理されたことを除き、それぞれ、比較実施例 A 1 ~ A 3 と同じ様式で調製された。液滴は、プレートの磨耗されていない領域にわたって等間隔に並べられ、その後、織布で表面上を平滑された。次に、プレートの磨耗されていない領域を磨耗した。

**【 0 1 6 1 】**

実施例 1 A ~ 1 C は、各 5000 サイクル（比較実施例 A 1 ~ A 3 の 1000 サイクルとは対照的に）のセットで磨耗試験された。その後、過剰な油を織布でコーティングされたガラスプレートから拭き取った。NOVEC 7200 (5 mL) で洗浄し、織布で水気を拭き取ることにより、磨耗の各セット間でコーティングされたガラス基材を更に洗浄した。イソプロパノール (5 mL) で洗浄し、織布で水気を拭き取ることにより、磨耗の各セット間でコーティングされたガラス基材を更に洗浄した。洗浄後、磨耗の各セット後に接触角測定を行った。次のセットの磨耗の前に、コーティングされたガラス基材をイソプロパノール (5 mL) で洗浄し、織布で乾燥させ、5 滴の L E Y B O L D H E 1 6 0 0 油を表面に再塗布し、前のように織布で平滑した。試験結果を表 1 に要約する。

**【 0 1 6 2 】**

10

20

30

40

【表1】

表1

実施例	H <sub>2</sub> O接触角(°) 磨耗サイクル後				HD接触角(°) 磨耗サイクル後			
	0	1000	2000	3000	0	1000	2000	3000
比較例A1	117.9	92.3	72.9	0	73.4	68.2	54.1	0
比較例A2	115.4	112.5	107.5	23.6	70.7	69.3	61.9	0
比較例A3	116.2	107.0	96.7	89.7	68.8	68.9	58.2	41.8
	H <sub>2</sub> O接触角(°) 磨耗サイクル後				HD接触角(°) 磨耗サイクル後			
	0	5000	10000	15000	0	5000	10000	15000
実施例1A	113.9	82.6	58.8	0	67.5	57.6	35.9	0
実施例1B	109.1	114.4	110.2	99.5	66.6	70.8	67.1	61.4
実施例1C	114.4	111.6	111.7	106.9	69.2	66.2	67.6	63.5

## 【0163】

以下に記載される比較実施例B及び実施例2～4の全てのサンプルは、2重反復試験で、洗浄したガラス基材上にコーティングされ、10分間135°で硬化された。3日間熟成させた後、サンプルを洗浄し、各対のサンプルに関して初期の接触角測定を行い、結果を平均した。次に、サンプルを1000サイクル単位で磨耗した。接触角測定は、各100サイクルの磨耗試験後に各サンプルに対して行われ、2重サンプルの結果を平均した。

## 【0164】

比較実施例Bに関して、2つの洗浄したガラス基材を、NOVEC 7200中1グラムの20重量溶液のHFP O誘導エーテルシラン(MW 5711)及び9グラムのNOVEC 7300の溶液でスプレーコーティングした。

## 【0165】

実施例2に関して、2つの洗浄したガラス基材を、NOVEC 7200中1グラムの20重量パーセント溶液のHFP O誘導エーテルシラン(MW 5711)、0.1グラムのLEYBOLD HE1600油、及び8.8グラムのNOVEC 7300の溶液でスプレーコーティングした。

## 【0166】

実施例3に関して、2つの洗浄したガラス基材を、NOVEC 7200中1グラムの20重量パーセント溶液のHFP O誘導エーテルシラン(MW 5711)、0.2グラムのLEYBOLD HE1600油、及び8.6グラムのNOVEC 7300の溶液でスプレーコーティングした。

## 【0167】

実施例4に関して、2つの洗浄したガラス基材を、NOVEC 7200中1グラムの20重量パーセント溶液のHFP Oエーテルシラン(MW 5711)、1グラムのLEYBOLD HE1600油、及び8グラムのNOVEC 7300の溶液でスプレーコーティングした。

## 【0168】

下の表2は、比較実施例B及び実施例2～4に関して得られた接触角データを要約する。

## 【0169】

10

20

30

40

## 【表2】

表2

実施例	磨耗サイクル後のH <sub>2</sub> O接触角(°)						
	0	1000	2000	3000	4000	5000	6000
比較実施例B	118.4	116.0	114.9	109.3	86.9	85.4	74.6
実施例2	117.7	115.5	114.6	114.6	113.2	93.5	83.0
実施例3	117.6	115.0	113.4	114.0	102.5	111.6	97.5
実施例4	117.2	110.9	112.9	78.95	79.25	65.1	41.3
	磨耗サイクル後のHD接触角(°)						
	0	1000	2000	3000	4000	5000	6000
比較実施例B	74.85	72.3	71.45	66.7	42.65	41.05	39.5
実施例2	76.2	71.15	70.85	69.2	66.6	57.5	40.35
実施例3	75.6	71.3	70.45	69.2	63.7	67.7	55.9
実施例4	71.55	67.6	68.45	48.45	41.2	36.55	15

## 【0170】

特に記載のない限り、上述の方法（液体堆積）に従い、以下に記載される全てのサンプルを、洗浄した基材上にコーティングし、硬化し、試験した。

## 【0171】

実施例5に関して、3つの洗浄したガラスプレート（実施例5A、5B及び5C）基材を、NOVEC 7300を用いて総重量20グラムに希釈した、NOVEC 7200中2.5グラムの20重量パーセント溶液のHFPオ誘導エーテルシラン（MW 5711）溶液でスプレーコーティングした。次に、実施例5A～5Cのコーティングされたガラス基材は、10分間135で硬化された。

## 【0172】

30分間冷却した後、潤滑性添加剤のトップコートを供給するために、コーティングされたガラス基材を、NOVEC 7300中2.5重量パーセント溶液のLEYBOLD HE1600油で更にスプレーコーティングした。サンプルを再び10分間135で硬化した。3日間熟成させた後、コーティングされたガラスサンプルを洗浄し、初期の接触角測定を行った。次に、上述のように、サンプルを1000サイクル単位で磨耗し、各1000サイクルの磨耗試験後に接触角測定を行った。5A～5Cの結果を平均し、平均結果を表3に要約する。

## 【0173】

表3

実施例	磨耗サイクル後のH <sub>2</sub> O接触角(°)					
	0	1000	2000	3000	4000	5000
実施例5	116.3	113.9	107.4	106.4	89.1	96.0
	磨耗サイクル後のHD接触角(°)					
	0	1000	2000	3000	4000	5000
実施例5	75.3	69.9	70.2	60.4	63.7	55.8

---

フロントページの続き

- (72)発明者 フリイン , リチャード エム .  
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 オルソン , エリック ディー .  
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
- (72)発明者 ベックトールド , ケヴィン ジェイ .  
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 ベンチ ,マイケル ダブリュー .  
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 柳引 智子

(56)参考文献 特表2010-502784 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 09 D 183/00  
B 05 D 7/24  
B 32 B 27/00  
C 09 D 7/12