

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-275991

(P2004-275991A)

(43) 公開日 平成16年10月7日(2004.10.7)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
B01F 17/52	B01F 17/52	4C083
C07C 235/08	C07C 235/08	4D077
C08F 220/28	C08F 220/28	4H006
C08F 290/06	C08F 290/06	4J027
// A61K 7/00	A61K 7/00 J	4J100
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2003-74989 (P2003-74989)

(22) 出願日 平成15年3月19日 (2003.3.19)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(74) 代理人 100080159

弁理士 渡辺 望穂

(74) 代理人 100090217

弁理士 三和 晴子

(72) 発明者 沢田 英夫

奈良県磯城郡田原本町八尾572-7

(72) 発明者 中川 秀樹

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

旭硝子株式会社内

Fターム(参考) 4C083 AD091 BB01 CC01 DD31 FF01

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 界面活性剤

(57) 【要約】

【課題】水、有機溶媒およびシリコンオイルに対して可溶性の含フッ素オリゴマーからなる界面活性剤の提供。

【解決手段】 $(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n$ (n は3~20)のポリオキシエチレン側鎖を有する(メタ)アクリレート(PEGMA)の単位と、好ましくは(メタ)アクリロイルモルホリンおよび/またはN,N-ジメチル(メタ)アクリルアミドの単位とを含み、分子末端が含フッ素基である含フッ素オリゴマーからなる界面活性剤。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

繰り返し単位数3～20のポリオキシエチレン側鎖を有する(メタ)アクリレート(P E G M A)の単位を少なくとも2単位含み、かつ分子末端が、炭素数3以上のポリフルオロアルキル基および/または炭素数3以上のポリフルオロオキサアルキル基である、含フッ素オリゴマーからなる界面活性剤。

【請求項2】

前記含フッ素オリゴマーが、前記P E G M Aの単位とともに、(メタ)アクリロイルモルホリンおよびN, N-ジメチル(メタ)アクリルアミドから選ばれる共重合モノマーから導かれる単位を含むコオリゴマーである請求項1に記載の界面活性剤。

10

【請求項3】

前記コオリゴマーが、P E G M Aと共重合モノマーとを、炭素数3以上のポリフルオロアルキル基および/または炭素数3以上のポリフルオロオキサアルキル基を有する開始剤の1モルに対して、P E G M A/共重合モノマーの仕込みモル比(2～10)/(2～10)で共重合させたものである請求項2に記載の界面活性剤。

【請求項4】

請求項1～3のいずれかに記載の界面活性剤からなるシリコンオイルの乳化剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水、有機溶媒およびシリコンオイルに対して可溶性があり、シリコンオイルの乳化剤として好適な含フッ素オリゴマーからなる界面活性剤に関する。

20

【0002】

【従来技術】

近年、水を用いたエマルションの有用性が注目されている。このようなエマルションは、従来、食品、農薬、化粧品などにおいて、実用的に幅広く用いられているが、新しい機能を付加させた応用展開の可能性も高く、非常に期待されている。

たとえばシリコンオイルは、耐熱性、耐候性、電気特性、摺動性に優れるため、電気絶縁油、潤滑油、化粧料、撥水剤、離型剤、熱媒・冷媒などの用途に、さらには自動車用部品、航空機器部品用オイルなどとしても幅広く使用されているが、通常、水に不溶である

30

。このため従来、シリコンオイルの乳化方法が提案されている。たとえばシリコンオイルをカチオン性界面活性剤または非イオン性界面活性剤によりアミノ変性して水系で乳化する方法(特許文献1参照)、高級飽和脂肪酸の含フッ素脂肪族アルキルエステルを用いて乳化する方法(特許文献2参照)などの開示がある。

【0003】

一方、含フッ素高分子活性剤は、撥水性、撥油性に優れ、種々の分野において注目されている。しかし、これらの含フッ素高分子活性剤を溶解する溶媒は限定されている。また従来の含フッ素高分子活性剤は、フルオロアルキル基がランダムに導入された化合物、またブロック的に導入された化合物であるものが多く、気/液界面でのフルオロアルキル基の配向性が弱いため界面活性機能は低い。

40

このため含フッ素高分子活性剤を界面活性剤、たとえば乳化剤として用いる場合に、溶媒だけでなく溶質の制限を受けることが多いのが現状である。

【0004】

【特許文献1】

特開2001-49189号公報

【特許文献2】

特開平6-184497号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

50

本発明は、水、有機溶媒およびシリコンオイルに対して可溶性で、シリコンオイルの乳化剤として有用な含フッ素オリゴマーからなる界面活性剤を提供することを目的とする。

【0006】**【課題を解決するための手段】**

本発明者は、含フッ素末端重合体について、実質的に線状で、親水性の主鎖構造を形成しうる重合モノマーとして、ポリオキシエチレン側鎖を有する(メタ)アクリラートに着目して検討した。特に該ポリオキシエチレン側鎖が特定の長さである(メタ)アクリラート(以下、PEGMAとも記す。)とともに共重合モノマーとして(メタ)アクリロイルモルホリンまたはN, N-ジメチル(メタ)アクリルアミドを用いた含フッ素末端コオリゴマーを合成したところ、水または各種有機溶媒に可溶性の両親媒性であるだけでなく、シリコンオイルに対しても溶解または可溶性を示すという知見を得た。上記PEGMAの主鎖単位を含む含フッ素末端のオリゴマーは、従来具体的に合成され、検討されておらず、新規なオリゴマー界面活性剤といえる。

10

【0007】

また両親媒性の含フッ素末端化合物であっても、シリコンオイルに可溶性を示すものは知られておらず、たとえば上記(メタ)アクリロイルモルホリンまたはN, N-ジメチル(メタ)アクリルアミドの重合体も両親媒性ではあるが、シリコンオイルへの可溶性は示さない。したがって特定長さのポリオキシエチレン側鎖を有する(メタ)アクリラートの主鎖構造をもつ含フッ素末端オリゴマーがシリコンオイルに可溶性を示すことは予測できない特性であり、本発明者の知見である。

20

また両親媒性であるとともにシリコンオイルに可溶性であることが確認された上記含フッ素末端オリゴマーは、乳化剤として有用であり、新規なシリコンオイルの乳化剤として提供される。

【0008】

すなわち本発明は、繰り返し単位数3~20のポリオキシエチレン側鎖を有する(メタ)アクリラートから導かれる単位を少なくとも2単位含み、かつ分子末端が炭素数3以上のポリフルオロアルキル基および/または炭素数3以上のポリフルオロオキサアルキル基である、含フッ素オリゴマーからなる界面活性剤を提供する。

【0009】

該含フッ素オリゴマーとしては、前記PEGMAの単位とともに、(メタ)アクリロイルモルホリンおよびN, N-ジメチル(メタ)アクリルアミドから選ばれる共重合モノマーから導かれる単位を含むコオリゴマーが好ましい。

30

該コオリゴマーは、たとえばPEGMAと共重合モノマーとを、炭素数3以上のポリフルオロアルキル基および/または炭素数3以上のポリフルオロオキサアルキル基を有する開始剤の1モルに対して、PEGMA/共重合モノマーの仕込みモル比(2~10)/(2~10)で共重合させたものが好ましい。

【0010】

上記特定構造の含フッ素オリゴマーは、水および非水溶媒に両親媒性であるだけでなく、シリコンオイルにも可溶である。この含フッ素オリゴマーがシリコンオイルへの可溶性を示すのは、シリコンオイルと親和性の強い含フッ素基を有するためと考えられる。また含フッ素オリゴマーが、シリコンオイルの水への乳化能を発揮する原理は必ずしも明確ではないが、含フッ素オリゴマーは、親水性の高いPEGMA主鎖構造を有することによって、分子両末端にある含フッ素基同士が配向し、凝集することで、自己組織化して分子集合体を形成するためと考えられる。これにより、含フッ素基の凝集部分が疎水性の高いシリコンオイルに対する親和性を促進し、シリコンオイルを分子集合体内部に取り込むような形態で乳化能を発現すると考えられる。

40

【0011】

上記含フッ素オリゴマーは、シリコンオイルの乳化剤として有用である。

本発明における含フッ素オリゴマーは、主鎖を構成する全重合単位の合計繰り返し数が4

50

以上のオリゴマーであって、その分子量は、末端含フッ素基、主鎖単位構造の種類によっても異なるが、数平均分子量 M_N で 1000 ~ 20000 が好ましい。

【0012】

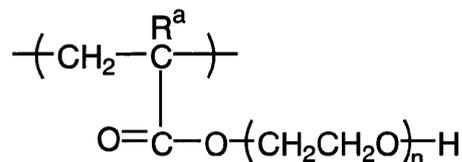
【発明の実施の形態】

以下、本発明を具体的に説明する。

本発明の界面活性剤は、両末端が含フッ素基からなり、主鎖単位として、下記に示す、PEGMAの単位を少なくとも2単位含む含フッ素オリゴマーからなる。なお本明細書において、アクリラートとメタクリラートを総称して(メタ)アクリラートと記す。

【化1】

PEGMA (ポリオキシエチレン (メタ) アクリラート) 単位:



(R^a は水素原子またはメチル基、 n は3~20の整数)

10

【0013】

本発明において、PEGMAの単位中、オキシエチレン($\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}$)単位の繰り返し数 n は3~20であり、好ましくは4~10である。

20

以下において、PEGMAの末尾に付された数値は、オキシエチレン単位の繰り返し数 n を示す。PEGMA-4は、 $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_4 - \text{H}$ のポリオキシエチレンを有する(メタ)アクリラートである。

【0014】

含フッ素オリゴマーは、同一 n 数のポリオキシエチレン側鎖を2個以上有していてもよく、 n 数の異なるポリオキシエチレン側鎖を2種以上含んでいてもよい。

PEGMAの単位を含む主鎖と、後述する含フッ素末端基とで構成される含フッ素オリゴマーは、水および非水溶媒(特に有機溶媒)に対し両親媒性を示し、界面活性剤として有用である。

30

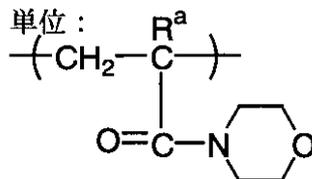
【0015】

本発明における含フッ素オリゴマーの好適な具体例として、前記PEGMAの単位とともに、(メタ)アクリロイルモルホリン(以下、ACMOとも記す。)およびN,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド(以下、DMAAとも記す。)から選ばれる共重合モノマーから導かれる単位を含むコオリゴマーが挙げられる。コオリゴマー中の、これら共重合モノマーから導かれる単位を、それぞれ下記に示す。

【0016】

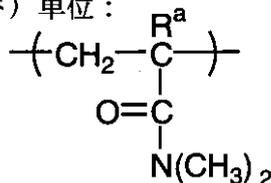
【化2】

ACMO ((メタ) アクリロイルモルホリン) 単位:



(R^aは水素原子またはメチル基)

DMAA (N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド) 単位:



(R^aは水素原子またはメチル基)

10

【0017】

コオリゴマーは、上記共重合モノマーから導かれる単位として、ACMOの単位またはDMAAの単位のいずれかを含んでいてもよく、両者を含んでいてもよい。コオリゴマーの共重合形態は問わないが、ランダム共重合体が好ましい。

【0018】

本発明において、含フッ素オリゴマーは、末端R^f基の疎水性効果を相対的に減少させず、オリゴマーに親媒性を十分に発現させることを考慮すれば、主鎖を構成する全重合単位の合計繰り返し数が4~20のオリゴマーであることが好ましい。またオリゴマーが溶剤中で形成する自己組織化による分子集合体の最終的なコンフォメーションを考慮すれば、全重合単位数は6以上が好ましく、8以上がより好ましい。

【0019】

含フッ素オリゴマーの実質的に線状の上記主鎖単位からなる分子両末端は、含フッ素基(以下、R^f基とも記す。)からなる。

具体的に、両末端のR^f基は、それぞれ独立に、炭素数3以上のポリフルオロアルキル基および/または炭素数3以上のポリフルオロオキサアルキル基である。これら各基の炭素数は、好ましくは3~18、より好ましくは3~12である。本明細書において、ポリフルオロアルキル基とは、基本的に直鎖状、分岐状または環状骨格を有するアルキル基内の炭素原子に結合する水素原子の全部または一部がフッ素原子に置換された基をいう。また、ポリフルオロオキサアルキル基とは、上記ポリフルオロアルキル基中の炭素-炭素結合の間に、エーテル性酸素原子を少なくとも1個有する基をいう。

【0020】

末端R^f基は、フッ素原子以外の他のハロゲン原子を含んでいてもよい。他のハロゲン原子としては、塩素原子が好ましい。また含フッ素末端基中の炭素-炭素結合の間には、チオエーテル性硫黄原子が挿入されていてもよい。

【0021】

末端R^f基中のフッ素原子数は、[(R^f基中のフッ素原子数)/(R^f基と同一炭素数の対応するアルキル基中に含まれる水素原子数)]×100(%)として求められるフッ素置換率が、60%以上であることが好ましく、さらには80%以上であることがより好ましい。

特に末端R^f基の末端の炭素原子にはフッ素原子が結合していることが好ましく、全フッ素置換ペルフルオロ態様が特に好ましい。

【0022】

50

該末端 R^f 基は、通常、後述のラジカル重合開始剤から導かれる基であるが、たとえば次の基が挙げられる。

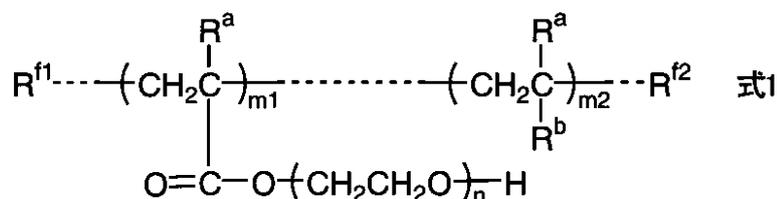
- $CF_2CF_2CF_3$ 、
- $CF_2CF_2CF_2CF_2CF_3$ 、
- $CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$ 、
- $CF(CF_3)OC_6F_{13}$ 、
- $CF(CF_3)OC_8F_{17}$ 、
- $CF(CF_3)OC_9F_{19}$ 、
- $CF(CF_3)OC_{10}F_{21}$ 、
- $[CF(CF_3)OCF_2]_x CF_2CF_3$ (x は正の整数)。

10

【0023】

本発明における含フッ素オリゴマーが、PEGMAの単位とともに共重合単位を有するコオリゴマーの場合の具体例は、下式1で示される。

【化3】



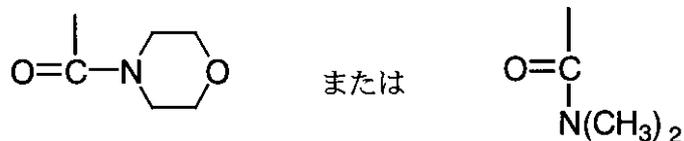
20

(n は3~20の整数)

式1において、 R^{f1} および R^{f2} は、それぞれ独立に、上記で例示される R^f 基であり、 R^a は、それぞれ独立に水素原子またはメチル基であり、 R^b はACMOまたはDMAA由来の下記の基である。該式1は、単にコオリゴマー中に含まれる共重合単位を説明するためのものであり、限定的にブロック共重合体を意味するものではない。

【0024】

【化4】



30

【0025】

PEGMAの繰り返し単位数 $m1$ および共重合モノマー (ACMOおよび/またはDMAA)の繰り返し単位数 $m2$ は、PEGMA/共重合モノマー (ACMOおよびDMAAの合計量)の仕込みモル比で、(2~10)/(2~10)が好ましく、(3~6)/(3~6)がより好ましい。

40

【0026】

本発明における含フッ素オリゴマーの分子量は、末端 R^f 基、主鎖単位構造の種類によっても異なるが、界面張力の低下および末端 R^f 基部分の凝集特性等をより顕著に発現させるために、数平均分子量 (M_N) で1000~20000が好ましい。 M_N が20000以下であると製造が容易であり、末端 R^f 基の凝集効果が相対的に増加し、自己組織化による分子集合体を構築できるため、疎水性の高いシリコンオイル等をゲスト分子として取り込むことができ、極性の低い有機溶剤への親和性が充分となるため好ましい。

【0027】

50

本発明における含フッ素オリゴマーは、 R^f 基を含む有機過酸化物（以下、フッ素含有有機過酸化物という。）をラジカル重合開始剤として、 $(CH_2-CR^a-R^b)$ 単位に対応するエチレン性モノマーを重合して得られる。

該フッ素含有有機過酸化物としては、上記例示した分子両末端にある2つの R^f 基同士を $-OO-$ 過酸化結合した化合物、 $R^f-CO-OO-OC-R^f$ などが使用できる。これらの $-OO-$ または $-CO-OO-OC-$ を介して結合される R^f 基は互いに同一でもよく、異なってもよい。

【0028】

より具体的には、

$\{-OC(=O)CF_2CF_2CF_3\}_2$ 、
 $\{-OC(=O)CF_2CF_2CF_2CF_2CF_3\}_2$ 、
 $\{-OC(=O)CF(CF_3)OC_3F_7\}_2$ 、
 $\{-OC(=O)CF(CF_3)OC_6F_{13}\}_2$ 、
 $\{-OC(=O)CF(CF_3)OC_8F_{17}\}_2$ 、
 $\{-OC(=O)CF(CF_3)OC_9F_{19}\}_2$ 、
 $\{-OC(=O)CF(CF_3)OC_{10}F_{21}\}_2$ 、
 $\{-OC(=O)[CF(CF_3)OCF_2]_x-CF_2CF_3\}_2$ （ x は正の整数）
 等が挙げられる。

なお該ポリフルオロオキサアルキル基を含む有機過酸化物および該基を分子末端とする含フッ素オリゴマーは、特願2001-351493に記載された合成方法に準じて合成することができ、該明細書の記載を引用することにより本明細書にも記載されているものとする。ことができる。

【0029】

含フッ素オリゴマーの重合において、フッ素含有有機過酸化物と、重合モノマーとの仕込み量は任意の割合でよく、フッ素含有有機過酸化物/重合モノマー全量の高分子比で、 $1/(0.1 \sim 5000)$ が好ましく、 $1/(0.1 \sim 3000)$ がより好ましく、 $1/(0.1 \sim 1000)$ が最も好ましい。

なお原料モノマーの仕込み高分子比が0.1以上の場合には、フッ素含有有機過酸化物の自己分解に起因する生成物の生成が少なく、5000以下の場合には、含フッ素オリゴマーの収率が高いため好ましい。

【0030】

フッ素含有有機過酸化物の仕込み高分子比を調節することにより、得られる含フッ素オリゴマーの平均分子量を調節できる。すなわち、フッ素含有有機過酸化物の仕込み高分子比を重合モノマーに対して大きくすれば、数平均分子量の小さい含フッ素オリゴマーが得られ、仕込み高分子比を小さくすれば、数平均分子量の大きい含フッ素オリゴマーが得られる。

【0031】

重合反応は常圧で行なうことができ、反応温度は、 $-20 \sim 150$ が好ましく、 $0 \sim 100$ がより好ましい。反応温度が -20 以上であると反応時間を短くでき、 150 以下であると反応時の圧力が高くなりすぎず、反応操作が容易である。

反応時間は30分間～20時間が好ましく、実用的には1～10時間となるように条件を設定することが好ましい。

【0032】

前記種々の反応条件下において、フッ素含有有機過酸化物と重合モノマーとを反応させることにより、含フッ素オリゴマーを直接1段階反応により得られる。反応においては、反応をより円滑に行うために、反応溶媒として有機溶媒を用いることが好ましい。

【0033】

該有機溶媒としては、ハロゲン化脂肪族炭化水素系溶媒、ハロゲン化芳香族炭化水素系溶媒が好ましく、具体的には、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン、1,2-ジクロロエタン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、2-クロロ-1,2-ジブromo-1,1,2-トリフルオロエタン、1,2-ジブromoヘキ

10

20

30

40

50

サフルオロプロパン、1, 2 - ジブロモテトラフルオロエタン、1, 1 - ジフルオロテトラクロロエタン、1, 2 - ジフルオロテトラクロロエタン、フルオロトリクロロメタン、ヘプタフルオロ - 2, 3, 3 - トリクロロブタン、1, 1, 1, 3 - テトラクロロテトラフルオロプロパン、1, 1, 1 - トリクロロペンタフルオロプロパン、1, 1, 2 - トリクロロトリフルオロエタン、1, 1, 1, 2, 2 - ペンタフルオロ - 3, 3 - ジクロロプロパン、1, 1, 2, 2, 3 - ペンタフルオロ - 1, 3 - ジクロロプロパン、トリデカフルオロヘキサン、1, 1, 1, 2, 2, 3, 4, 5, 5, 5 - デカフルオロペンタン、ノナフルオロブチルメチルエーテル、ノナフルオロブチルエチルエーテル、ヘプタフルオロシクロペンタン、ベンゾトリフルオリド、ヘキサフルオロキシレン、ペンタフルオロベンゼン等が挙げられる。

10

【0034】

特に工業的には、1, 1, 1, 2, 2 - ペンタフルオロ - 3, 3 - ジクロロプロパン、1, 1, 2, 2, 3 - ペンタフルオロ - 1, 3 - ジクロロプロパン、トリデカフルオロヘキサン、1, 1, 1, 2, 2, 3, 4, 5, 5, 5 - デカフルオロペンタン、ノナフルオロブチルメチルエーテル、ノナフルオロブチルエチルエーテル、ヘプタフルオロシクロペンタン、ベンゾトリフルオリド等が好ましい。該溶媒は単独で使用してもよく、任意の割合で混合して使用してもよい。

【0035】

溶媒を使用する場合は、溶媒中のフッ素含有有機過酸化物の濃度は0.1 ~ 30質量%であることが好ましい。

20

反応終了後に得られる含フッ素オリゴマーは、再沈澱法、カラムクロマトグラフィー、透析等の公知の方法で精製できる。

【0036】

本発明における含フッ素オリゴマーは、両末端にR^f基が導入されたオリゴマーとともに、重合工程で生じる重合体の片末端のみに上記R^f基が導入されたオリゴマーを任意の割合で含んでもよく、さらに、ラジカルの連鎖移動により溶媒などに由来する基や不均化反応によるラジカル停止反応に由来する基が片末端に導入されたものを含んでもよい。

【0037】

本発明における含フッ素オリゴマーは、両親媒性であって、水に可溶であるとともに非水溶媒に可溶である。

30

なお本明細書において、可溶の語は、溶質が溶媒中に溶解し、目視により透明（清澄）な均一溶液を形成することのみならず、これらが互いに相分離せず、ミセルなどの微細な分子レベルで互いに混りあったものであれば、白濁などの不透明溶液を形成することも含む意味で使用される。

【0038】

非水溶媒としては有機溶媒として汎用のものが使用でき、たとえば炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、エーテル・アセタール類、ケトン・アルデヒド類、エステル類、多価アルコールとその誘導体、カルボン酸、フェノール類、含窒素化合物、含硫黄化合物等が挙げられる。

40

具体的には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、デカン、ドデカン、デカリン、ミネラルスピリット、灯油などの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、前記含フッ素オリゴマーの製造において説明したものと同様のハロゲン化脂肪族炭化水素、ハロゲン化芳香族炭化水素、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、2 - エチルヘキサノール、シクロヘキサノール、ジアセトンアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコールグリセリンなどの脂肪族アルコール、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどの脂肪族エステル、フェノール類、ジメチルホルムアミド、ピリジンなどの含窒素化合物、ジメ

50

チルスルホキシドなどの含硫黄化合物等が挙げられる。

【0039】

たとえば実施例でオリゴマー(3)として後述する含フッ素オリゴマーは、水、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、アセトン、酢酸エチル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ベンゼン、トルエン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロ-3, 3-ジクロロプロパンまたは1, 1, 2, 2, 3-ペンタフルオロ-1, 3-ジクロロプロパン、およびこれらの混合溶媒などに可溶であることが確認されている。

【0040】

また本発明における含フッ素オリゴマーは、シリコーンオイルに対して溶解または可溶性がある。実施例で後述するように、たとえば、フッ素含有有機過酸化物の1モルに対してオキシエチレン繰り返し数nが8のPEGMA-8とACMOとを3:5の仕込みモル比で共重合させたオリゴマー(3)は、室温でメチルフェニルシリコーンオイルに溶解し、透明な溶液が得られることが確認されている。

本発明の含フッ素オリゴマーは、その構造および溶媒によっても異なるが、たとえば水に対して、50g/L以上溶解することができる。

このため、本発明に係る含フッ素オリゴマーは、界面活性剤として、シリコーンオイルの乳化剤、特に分散媒が水系の乳化剤として有用である。

【0041】

【実施例】

以下、本発明を実施例(例1~4が実施例、例5~8が比較例。)により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

以下の合成例に基づいて、表1に示すオリゴマーを合成した。

(オリゴマーの合成例)

開始剤である $(R^f \text{ COO})_2$ [R^f : $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$]の8.84mモルを含むフッ素系溶剤(旭硝子社製アサヒクリン「AK-225」:1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロ-3, 3-ジクロロプロパンおよび1, 1, 2, 2, 3-ペンタフルオロ-1, 3-ジクロロプロパンの混合溶媒)の400g中に、PEGMA-4の26.6mモルおよびアクリロイルモルホリン(A'CMO)の50mモルを加え、窒素気流中、45℃で5時間反応させた。反応後、得られた粗生成物を、大過剰のヘキサンにて再沈殿により精製して、真空下にて乾燥させることにより、17.4gの含フッ素オリゴマー(表1中のオリゴマー(2))を得た。

【0042】

表1に示すPEGMA、共重合モノマー、その仕込みモル比(開始剤の1モルに対する比)、および分子末端基である R^f 基に相当する $(R^f \text{ COO})_2$ を用いた以外は、上記と同様にして他のオリゴマー(1)および(3)~(8)を合成した。

得られたオリゴマー(1)~(8)のTHF(ポリスチレン標準GPC)中で測定した数平均分子量 M_N を表1に示す。

【0043】

【表1】

10

20

30

40

表 1

オリゴマー	PEGMA	共重合モノマ-	仕込みモル比 m1/m2	分子末端基 R ^f	平均分子量 M _N	
(1)	PEGMA-4	A'CMO	0.6	-CF(CF ₃)OC ₆ F ₁₃	4830	
(2)	PEGMA-4		0.53		4190	
(3)	PEGMA-8	DMA'A	0.6	-CF(CF ₃)OCF ₂ CF(CF ₃)OC ₃ F ₇	9480	
(4)			0.6		3800	
(5)	PEGMA-2	0.07	4230			
(6)	PEGMA-2	0.07	4880			
(7)	PEGMA-4	DOBAA	0.07		-CF(CF ₃)OC ₃ F ₇	4800
(8)			0.6			5760

10

20

30

40

【 0 0 4 4 】

表 1 中、重合モノマーの略称は下記を意味する。

PEGMA : ポリオキシエチレンアクリレート

(PEGMA 末尾に付された数値はオキシエチレン単位の繰り返し数)

A'CMO : アクリロイルモルホリン

DMA'A : N , N - ジメチルアクリルアミド

DOBAA : N - (1 , 1 - ジメチル - 3 - オキソブチル) アクリルアミド

【 0 0 4 5 】

(例 1 ~ 8)

50

1) 含フッ素オリゴマーの溶解性を評価した。

上記のように合成した表 1 に示すオリゴマー (1) ~ (8) のそれぞれ 0 . 5 g を、1 0 m L の水、メタノール、クロロホルム、ベンゼンまたはシリコーンオイル (信越シリコーン社製「KF - 5 6」メチルフェニルシリコーン) に混合し、室温で 1 時間攪拌した後、各溶媒またはシリコーンオイルに対する溶解性を目視で下記のように評価した。結果を表 2 に示す。

：透明溶液

：白濁溶液

x : 不溶 (相分離)

【 0 0 4 6 】

10

2) シリコーンオイルの乳化

上記 1) で得られたオリゴマー (1) ~ (8) のシリコーンオイル溶液の 1 m L を各ビーカーに入れ、これに水の 9 m L を加えて、攪拌棒を用いて室温下で 3 分間手で攪拌した後、静置し、相分離までの所要時間を測定した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 7 】

【 表 2 】

表 2

	オリゴマー	溶媒				シリコンオイル	相分離時間
		水	メタノール	CHCl ₃	ベンゼン		
例1	(1)	○	○	○	○	△	60分
例2	(2)	○	○	○	○	△	50分
例3	(3)	○	○	○	○	○	7日
例4	(4)	○	○	○	○	△	30分
例5	(5)	○	○	○	○	×	乳化せず
例6	(6)	○	○	○	○	×	乳化せず
例7	(7)	○	○	○	○	×	乳化せず
例8	(8)	×	○	○	○	△	乳化せず

10

20

30

40

【0048】

表2に示すように、オリゴマー(1)~(4)(例1~4)は、水および各種有機溶媒に溶解し、シリコンオイルとも均質な白濁溶液を形成し、可溶性を示した。特にオリゴマー(3)は、水、各種有機溶媒およびシリコンオイルのいずれにも溶解した。一方、オリゴマー(5)~(7)(例5~7)は、水および各種有機溶媒に溶解するが、シリコンオイルには不溶であり、オリゴマー(8)(例8)は、各種有機溶媒に溶解し、シリコンオイルにも可溶性を示したが、水には不溶であった。

【0049】

50

オリゴマー(1)~(4)/シリコーンオイル/水系(例1~4)は、攪拌により乳化した液が再び相分離するまで30分以上を要し、特に例3のオリゴマー(3)を用いた乳化液は、相分離まで7日を要し、極めて安定であった。一方、オリゴマー(5)~(8)/シリコーンオイル/水系(例5~8)は、攪拌しても乳化せず、相分離したままであった。

【0050】

【発明の効果】

本発明によれば、水、有機溶媒およびシリコーンオイルに対して可溶性があり、シリコーンオイルの乳化剤として好適な含フッ素オリゴマーからなる界面活性剤が提供される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

F I

テーマコード(参考)

A 6 1 K 7/00

N

Fターム(参考) 4D077 AA09 AB11 AC01 BA03 BA07 DC39X DC48X DD09X DD18X DE07X
DE08X DE09X DE12X DE16X DE24X DE35X
4H006 AA01 AB68 BM10 BM71 BP10 BR10 BV22
4J027 AC03 AC06 AJ02 BA13 CB03 CC02 CD00
4J100 AL08P AL08Q AM19Q BA03P BA08P BC79Q CA04 CA27 DA02 DA36
FA03 JA15