

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5543344号
(P5543344)

(45) 発行日 平成26年7月9日 (2014.7.9)

(24) 登録日 平成26年5月16日 (2014.5.16)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 G 18/48 (2006.01)	C O 8 G 18/48 Z
C O 8 G 18/62 (2006.01)	C O 8 G 18/62
C O 8 G 18/65 (2006.01)	C O 8 G 18/65 Z
C O 9 D 175/04 (2006.01)	C O 9 D 175/04
C O 9 D 5/16 (2006.01)	C O 9 D 5/16

請求項の数 9 (全 36 頁)

(21) 出願番号	特願2010-518374 (P2010-518374)	(73) 特許権者	505005049
(86) (22) 出願日	平成20年7月24日 (2008.7.24)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65) 公表番号	特表2010-534742 (P2010-534742A)		ズ カンパニー
(43) 公表日	平成22年11月11日 (2010.11.11)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/070977		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開番号	W02009/015258		フィス ボックス 33427, スリーエ
(87) 国際公開日	平成21年1月29日 (2009.1.29)	(74) 代理人	100099759
審査請求日	平成23年6月23日 (2011.6.23)		弁理士 青木 篤
(31) 優先権主張番号	11/828, 642	(74) 代理人	100077517
(32) 優先日	平成19年7月26日 (2007.7.26)		弁理士 石田 敬
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100111903
			弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 側鎖シリル基を有するフルオロケミカルウレタン化合物

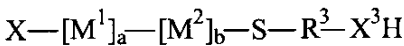
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フルオロケミカルウレタンであって、

- a) ポリイソシアネートと、
- b) イソシアネート反応性ペルフルオロポリエーテル化合物と、
- c) 式：

【化 1】



10

(式中、

X が、H、又は反応開始剤の残基であり、

M¹ が、側鎖シリル基を有する(メタ)アクリレートモノマーの残基であり、

M² が、(メタ)アクリレートエステルモノマーの残基であり、

R³ が、二価のアルキレン基若しくはアリーレン基、又はこれらの組み合わせであり、

前記アルキレン基が1個以上のカテナリー酸素原子を含有してもよく、

X³ が、-O-、-S-、又は-NR⁴- (式中、R⁴ が、H又はC₁~C₄アルキルである)であり、

a が、少なくとも2であり、b が、0であってよく、a + b が、2~20である)

20

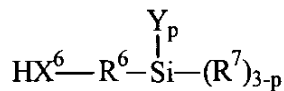
で表されるオリゴマーと、
 d) 任意にイソシアネート反応性化合物と、
 の反応生成物を含む、フルオロケミカルウレタン。

【請求項 2】

イソシアネート反応性シラン化合物をさらに含む、請求項 1 に記載のフルオロケミカルウレタンであって、

前記イソシアネート反応性シランが、式：

【化 2】



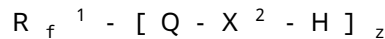
10

(式中、
 X^6 が、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 又は $-\text{NR}^5-$ (式中、 R^5 が、 H 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル又は
 $-\text{R}^6 - \text{Si}(\text{Y}_p)(\text{R}^7)_{3-p}$ である) であり、
 R^6 が、二価のアルキレン基であり、前記アルキレン基が 1 個以上のカテナリー酸素原子
 を含有してもよく、
 Y が、加水分解性基であり、
 R^7 が、一価のアルキル基又はアリール基であり、
 p が、1、2 又は 3 である)
 で表される、フルオロケミカルウレタン。

20

【請求項 3】

前記イソシアネート反応性ペルフルオロポリエーテル化合物が、式：



(式中、
 R_f^1 が、一価のペルフルオロオキシアルキル基又は二価のペルフルオロオキシアルキ
 レン基であり、
 Q が、共有結合、又は価数 z の多価アルキレン基であり、前記アルキレンが 1 個以上の
 カテナリー酸素原子を含有してもよく、
 X^2 が、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}^4-$ 又は $-\text{S}-$ (式中、 R^4 が、 H 又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル
 である) であり、
 z が、1 又は 2 である)
 で表される、請求項 1 のフルオロケミカルウレタン。

30

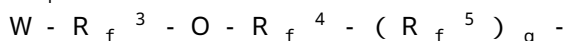
【請求項 4】

R_f^1 が、一価のペルフルオロオキシアルキル基、又は $-(\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{O})-$ 、 $-(\text{C}$
 $\text{F}(\text{Z})\text{O})-$ 、 $-(\text{CF}(\text{Z})\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{O})-$ 、 $-(\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{CF}(\text{Z})\text{O})-$ 、
 $-(\text{CF}_2\text{CF}(\text{Z})\text{O})-$ 、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される 1 つ以
 上のペルフルオロ化された反復単位を含む二価のペルフルオロオキシアルキレン基
 (式中、 n が、1 ~ 4 であり、 Z が、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアルコキ
 シ基、又はペルフルオロオキシアルキル基である)
 である、請求項 3 に記載のフルオロケミカルウレタン。

40

【請求項 5】

R_f^1 が、式：



(式中、
 W が、一価のペルフルオロオキシアルキルについては F であり、二価のペルフルオロオ
 キシアルキレンについては開放原子価 (「 $-$ 」) であり、
 R_f^3 が、ペルフルオロアルキレン基を表し、

50

R_f^4 が、1、2、3 若しくは 4 個の炭素原子を有するペルフルオロオキシアルキレン基又はこのようなペルフルオロオキシアルキレン基の混合物からなる、ペルフルオロアルキレンオキシ基を表し、

R_f^5 が、ペルフルオロアルキレン基を表し、

q が、0 又は 1 である)

の基を含む、請求項 3 に記載のフルオロケミカルウレタン。

【請求項 6】

前記ペルフルオロオキシアルキレン基が、 $-[CF_2-CF_2-O]_r-$ 、 $-[CF(CF_3)-CF_2-O]_s-$ 、 $-[CF_2CF_2-O]_r-[CF_2O]_t-$ 、 $-[CF_2CF_2CF_2CF_2-O]_u$ 及び $-[CF_2-CF_2-O]_r-[CF(CF_3)-CF_2-O]_s-$ (式中、r、s、t 及び u のそれぞれが、1 ~ 50 の整数である)

のうちの 1 つ以上から選択される、請求項 3 に記載のフルオロケミカルウレタン。

【請求項 7】

$-NH-C(O)-X^3-$ 基に対するシラン基のモル比が、1 を超える

(式中、 X^3 が、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-NR^4-$ (式中、 R^4 が、H 又は $C_1 \sim C_4$ アルキルである) である)、

請求項 1 に記載のフルオロケミカルウレタン。

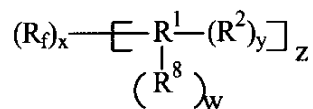
【請求項 8】

前記イソシアネート基の 5 ~ 50 モル% が、前記ペルフルオロポリエーテル化合物と反応し、前記イソシアネート基の 50 ~ 95 モル% が、前記オリゴマーと反応する、請求項 1 に記載のフルオロケミカルウレタン。

【請求項 9】

式：

【化 3】



30

(式中、

R_f が、一価のペルフルオロオキシアルキル含有基又は二価のペルフルオロオキシアルキレン含有基であり、

R^1 が、ポリイソシアネートの残基であり、

R^2 が、シラン含有(メタ)アクリレートオリゴマーであり、

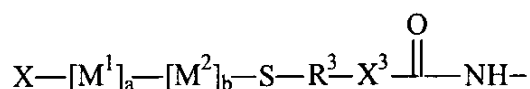
R^8 が、イソシアネート反応性シラン化合物の残基であり、

w が、0 であってよく、x 及び y が、それぞれ独立して、少なくとも 1 であり、z が、1 又は 2 である)

で表される、フルオロケミカル化合物であって、

R^2 が、式：

【化 4】



(式中、

X が、H、又は反応開始剤の残基であり、

M^1 が、側鎖シリル基を有する(メタ)アクリレートモノマーの残基であり、

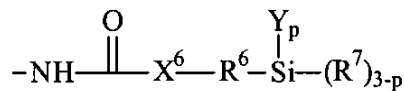
50

M² が、(メタ)アクリレートエステルモノマーの残基であり、
R³ が、多価のアルキレン基若しくはアリーレン基、又はこれらの組み合わせであり、
前記アルキレン基が1個以上のカテナリー酸素原子を含有してもよく、
X³ が、-O-、-S-又は-NR⁴- (式中、R⁴ が、H又はC₁~C₄のアルキル
である)である)

で表され、

R⁸ が、式：

【化5】



10

(式中、
X⁶ が、-O-、-S-又は-NR⁵- (式中、R⁵ が、H、C₁~C₄アルキル又は
-R⁶-Si(Y_p)(R⁷)_{3-p}である)であり、
R⁶ が、二価のアルキレン基であり、前記アルキレン基が1個以上のカテナリー酸素原
子含有してもよく、

Y が、加水分解性基であり、

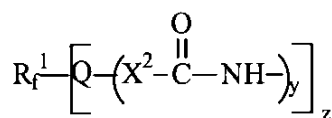
R⁷ が、一価のアルキル又はアリール基であり、

p が、1、2又は3である)

で表され、

R_f が、式：

【化6】



20

30

(式中、
R_f¹ が、一価のペルフルオロオキシアルキル基又は二価のペルフルオロオキシアルキ
レン基であり、

Q が、共有結合、又は価数 y + 1 の多価アルキレン基であり、前記アルキレンが1個以
上のカテナリー酸素原子を含有してもよく、

X² が、-O-、-NR⁴-又は-S- (式中、R⁴ が、H又はC₁~C₄のアルキル
である)であり、

y が、1又は2であり、

z が、1又は2である)

で表される、

フルオロケミカル化合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、フルオロケミカルウレタン化合物及びそれから誘導されるコーティング組成物に関し、これは基材、特にプラスチック、セラミック又はガラスなどの硬質面を有する基材の処理に使用され、それらに容易な洗浄のための耐摩耗性並びに持続的な撥水性、撥油性、防染性、及び防汚性を与えることができる。

【背景技術】

40

50

【 0 0 0 2 】

撥油性及び撥水性を与える基材処理のための多数のフッ素化組成物が当技術分野において既知であるが、基材処理、特に、プラスチック、セラミック、ガラス及び石などの硬質表面を有する基材に撥水性及び撥油性を付与し、容易に洗浄できるようにするために、更に改善された組成物を提供するという要望が引き続き存在する。ガラス及びプラスチックを、これらに持続的な耐摩耗性、耐薬品性及び耐溶媒性並びに耐染性、耐汚れ性及び耐塵性を付与するために硬質面として処理する必要性もまた、特に光学分野において存在する。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

10

【 0 0 0 3 】

望ましくは、かかる組成物及びそれらを使用する方法により、改善された特性を有するコーティングを得ることができる。具体的には、コーティングの摩耗耐性の改善を包含する、コーティングの耐久性が改善されることが望ましい。更に、より少量の洗剤、水、又はより少ない手作業でありながら、このような基材の洗浄をより容易に行うことは、最終消費者の要望であるだけでなく、環境に対してもプラスの効果をもたらす。また、コーティングは、特に良好な耐薬品性及び耐溶剤性を示すことが望ましい。組成物は、容易かつ安全な方法で簡便に適用され、また既存の製造方法への適合性を有するべきである。好ましくは、組成物は、処理される基材を作製するために実施される製造工程に容易に適合する。

20

【 課題を解決するための手段 】

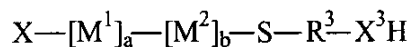
【 0 0 0 4 】

本開示は、

- a) ポリイソシアネート、
- b) イソシアネート反応性ペルフルオロエーテル化合物、
- c) 式：

【 0 0 0 5 】

【 化 1 】



30

【 0 0 0 6 】

(式中、

X は、H、又は反応開始剤の残基であり、

M¹ は、側鎖シリル基を有する(メタ)アクリレートモノマーの残基であり、

M² は、(メタ)アクリレートエステルモノマーの残基であり、

R³ は、二価のアルキレン基若しくはアリーレン基、又はこれらの組み合わせであり、そのアルキレン基は1個以上のカテナリー酸素原子を含有してもよく、

40

X³ は、-O、-S-、又は-NR⁴- (式中、R⁴ は、H又はC₁~C₄アルキルである)であり、

a は、少なくとも2であり、b は、0であってよく、a + b は、2 ~ 20であり、好ましくはa は、少なくとも3である)で表されるオリゴマーと、

d) 任意に、イソシアネート反応性シラン化合物と、の反応生成物を含むフルオロケミカルウレタン化合物を提供する。

【 0 0 0 7 】

フルオロケミカルウレタン化合物は、耐久性のある耐摩耗性コーティングを多数の基材に対して提供することができる。シラン官能基の数は、適合性(例えば、溶媒及び/又は基材との)をより良く制御するためのオリゴマー構成成分及び/又は任意のイソシアネー

50

ト反応性シラン化合物、並びにノあるいは低い表面エネルギー及び洗浄性能を生じるコーティングの品質の関数として変動しうる。更に、炭化水素セグメントのフルオロケミカルセグメントに対する比は、オリゴマーの分子量を制御することによって及びノ又は(メタ)アクリレートエステル基をオリゴマーに組み込むことによって、変動できる。

【0008】

特に記述しない限り、本明細書及び特許請求の範囲に使用される次の用語は以下に与えられる意味を有する。

【0009】

「アルキル」は、例えば、メチル、エチル、1-プロピル、2-プロピル、ペンチルなどの、1～約12個の炭素原子を有する、直鎖又は分枝鎖、環式又は非環式の、飽和一価炭化水素ラジカルを意味する。

10

【0010】

「アクリロイル」は、アクリレート、チオアクリレート又はアクリルアミドを意味する。

【0011】

「アルキレン」は、1～約12個の炭素原子を有する直鎖状で飽和の2価の炭化水素基又は3～約12個の炭素原子を有する分枝状で飽和の2価の炭化水素基を意味し、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、2-メチルプロピレン、ペンチレン、ヘキシレンなどである。

【0012】

20

「アルコキシ」は、例えば、 $\text{CH}_3-\text{O}-$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-$ などの、末端に酸素原子を有するアルキルを意味する。

【0013】

「アラルキレン」は、アルキレンラジカルに結合する芳香族基を有する、上記で定義されるアルキレンラジカル、例えば、ベンジル、1-ナフチルエチルなどを意味する。

【0014】

「硬化化学組成物」は、化学組成物が乾燥すること、又は溶媒が化学組成物から、周辺温度又はより高い温度で、乾燥するまで蒸発していることを意味する。組成物を、ウレタン化合物間に形成されたシロキサン結合の結果として更に架橋してよい。

【0015】

30

「求核ペルフルオロエーテル化合物」は、1又は2個の求核性イソシアネート反応性官能基を有する化合物を意味し、例えば $\text{C}_2\text{F}_5\text{O}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_3\text{CF}_2\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{OH}$ などである。

【0016】

「フルオロケミカルウレタン化合物」は、式Iの化合物を指し、それ自体がウレタン結合を有する、あるいは、尿素及びノ又はチオ尿素結合を有するものを含む。

【0017】

「硬質基材」は、その形状を維持するいずれかの剛体材料を意味し、例えば、ガラス、セラミック、コンクリート、天然石、木材、金属、プラスチックなどである。

【0018】

40

「ハードコート層」は、対象物の外部表面上に位置する層又はコーティングを意味し、その層又はコーティングは少なくとも対象物を摩耗から保護するように設計されている。

【0019】

「(メタ)アクリレート」は、メタクリレート及びアクリレートの両方を指す。

【0020】

「オリゴマー」は、ほんの僅か、即ち平均20まで、しかし好ましくは平均10まで、の反復(重合)又は反復可能単位からなる高分子を意味する。

【0021】

「オキシアルコキシ」は、1個以上の酸素原子がアルキル鎖に存在していてもよく、存

50

在する炭素原子の総数が50個まででもよいことを除いて、アルコキシとして上記で与えられた意味を本質的に有し、例えば $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{1\sim100}\text{H}$ などである。

【0022】

「オキシアルキル」は、1つ以上の酸素ヘテロ原子がアルキル鎖に存在してもよく、これらのヘテロ原子が、少なくとも1個の炭素によって互いに分離してされてることを除いて、アルキルとして上記で与えられた意味を本質的に有し、例えば、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ などである。

【0023】

「オキシアルキレン」は、1個以上の酸素ヘテロ原子がアルキレン鎖に存在してもよいこと及びこれらのヘテロ原子が少なくとも1個の炭素により互いに分離されていることを除いて、アルキレンとして上記に与えられた意味を本質的に有し、例えば、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ などである。

【0024】

「ハロ」とは、フルオロ、クロロ、ブロモ又はヨードを意味するが、フルオロ及びクロロが好ましい。

【0025】

「ペルフルオロアルキル」は、アルキルラジカルの水素原子の全て又は本質的に全てがフッ素原子で置き換えられ、炭素原子の数が1～約12であることを除いて「アルキル」として上記で与えられた意味を本質的に有し、例えばペルフルオロプロピル、ペルフルオロブチル、ペルフルオロオクチルなどである。

【0026】

「ペルフルオロアルキレン」は、アルキレンラジカルの水素原子の全て又は本質的に全てがフッ素原子で置き換えられていることを除いて「アルキレン」として上記で与えられた意味を本質的に有し、例えば、ペルフルオロプロピレン、ペルフルオロブチレン、ペルフルオロオクチレンなどである。

【0027】

「ペルフルオロオキシアルキル」は、オキシアルキルラジカルの水素原子の全て又は本質的に全てがフッ素原子で置き換えられ、炭素原子の数が3～約100個であることを除いて、「オキシアルキル」として上記で与えられた意味を本質的に有し、例えば $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_s\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 、(式中、sは、(例えば)約1～約50である)などである。

【0028】

「ペルフルオロオキシアルキレン」は、オキシアルキレンラジカルの水素原子の全て又は本質的に全てがフッ素原子で置き換えられ、炭素原子の数が3～約100個であることを除いて、「オキシアルキレン」として上記で与えられた意味を本質的に有し、例えば、 $-\text{CF}_2\text{OCF}_2-$ 、又は $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{O}-$ 、(式中、r及びsは、(例えば)1～50の整数である)である。

【0029】

「ペルフルオロ化基」とは、炭素に結合した水素原子の全て又は本質的に全てがフッ素原子で置き換えられている有機基、例えばペルフルオロアルキル、ペルフルオロオキシアルキルなどを意味する。

【0030】

「多官能性イソシアネート化合物」又は「ポリイソシアネート」は、多価有機基に結合している平均して1個超の、好ましくは2個以上の、イソシアネート基、即ち $-\text{NCO}$ 、を有する化合物を意味し、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、ビウレット及びヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレートなどである。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 1 】

「残基」は、反応後に残る最初の有機分子の一部を意味する。例えば、ヘキサメチレンジイソシアネートの残基は $-C_6H_{12}-$ である。

【 0 0 3 2 】

終点による数値範囲の引用は、化合物の混合物が得られたとき、当該範囲に従属するすべての数字及び分数を包含することは理解されるべきである（例えば、1～3は、1、1.5、2、2.75、及び3を包含する）。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 3 3 】

本発明は、ポリイソシアネートと、イソシアネート反応性ペルフルオロポリエーテル化合物と、側鎖シリル基を有するエチレン不飽和モノマー単位から誘導されるイソシアネート反応性オリゴマー好ましくは（メタ）アクリレートオリゴマーと、任意に、求核性の、イソシアネート反応性シラン化合物との反応生成物を提供する。

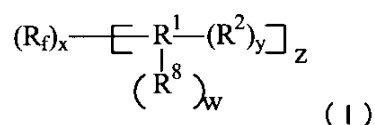
10

【 0 0 3 4 】

いくつかの実施形態において、本開示は、式：

【 0 0 3 5 】

【化2】



20

【 0 0 3 6 】

（式中、

R_f は、一価のペルフルオロオキシアルキル含有基又は二価のペルフルオロオキシアルキレン含有基であり、

R^1 は、ポリイソシアネートの残基であり、

R^2 は、シラン含有（メタ）アクリレートオリゴマーであり、

30

R^8 は、イソシアネート反応性シラン化合物の残基であり、

w は、0、1又は2であり、 x 及び y は、それぞれ独立して少なくとも1であり、 z は、1又は2である）で表されるフルオロケミカルウレタン化合物を提供する。

【 0 0 3 7 】

本開示は、式 I のフルオロケミカルウレタン化合物のコーティング組成物及び溶媒も提供する。特定のハードコート用途では、コーティングはより耐久性及び耐摩耗性でなければならず、コーティング組成物は、シルセスキオキサンを含有するシリカのようなシリコンハードコートを更に含んでよい。

【 0 0 3 8 】

一実施形態において、本開示は、式 I の化合物と、溶媒と、所望により水及び酸とを含む、コーティング組成物を提供する。別の実施形態において、コーティング組成物は、化合物の水性懸濁液又は分散液を包含する。多くの基材、例えばセラミックに対して、良好な耐久性を得るためには、本開示の組成物は、好ましくは水を含む。したがって、本開示は、基材を、式 I の化合物を含むコーティング組成物及び溶媒と接触させる工程を含むコーティングの方法を提供する。コーティング組成物は、水及び酸を更に含んでよい。一実施形態では、本方法は、基材を式 I のシランを含むコーティング組成物及び溶媒と接触させる工程と、続いて基材を水性酸と接触させる工程とを含む。

40

【 0 0 3 9 】

本開示のフルオロケミカル化合物の調製において有用であるポリイソシアネート化合物は、多価の脂肪族、脂環式、又は芳香族部分；又はビウレット、イソシアヌレート、若し

50

くはウレトジオン、又はこれらの混合物に結合する多価の脂肪族、脂環式、又は芳香族部分を含み得る、多価の有機基（ R^1 、ポリイソシアネートの「残基」）に結合する、イソシアネートラジカルを含有する。好ましい多官能性イソシアネート化合物は、平均で少なくとも2つのイソシアネート（ $-NCO$ ）ラジカルを含有する。少なくとも2つの $-NCO$ ラジカルを含有する化合物は、好ましくは、 $-NCO$ ラジカルが結合する、二価又は三価の脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、又は芳香族基を含む。脂肪族の二価又は三価の基が好ましい。

【0040】

好適なポリイソシアネート化合物の代表的な例としては、本明細書で定義したポリイソシアネート化合物の、イソシアネート官能性誘導体が挙げられる。誘導体の例としては、イソシアネート化合物の、尿素、ビウレット、アロファネート、2量体及び3量体（ウレトジオン及びイソシアヌレートなど）、及びこれらの混合物からなる群から選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、又は芳香族ポリイソシアネートのようなあらゆる適した有機ポリイソシアネートが、単独であるいは2種以上の混合物として用いられてよい。

【0041】

脂肪族ポリイソシアネート化合物は一般に芳香族化合物よりも、よりよい光安定性を提供する。一方で芳香族ポリイソシアネート化合物は一般に、脂肪族ポリイソシアネート化合物よりも、経済性に、及び求核性物質に対する反応性に富む。好適な芳香族ポリイソシアネート化合物としては、2,4-トルエンジイソシアネート（TDI）、2,6-トルエンジイソシアネート、TDIとトリメチロールプロパンとの付加体（バイエル社（Bayer Corporation）（ペンシルベニア州ピッツバーグ（Pittsburgh））からデスモデュア（Desmodur）（商標）CBとして入手可能）、TDIのイソシアヌレートトリマー（バイエル社（Bayer Corporation）（ペンシルベニア州ピッツバーグ（Pittsburgh））からデスモデュア（Desmodur）（商標）ILとして入手可能）、ジフェニルメタン4,4'-ジイソシアネート（MDI）、ジフェニルメタン2,4'-ジイソシアネート、1,5-ジイソシアナト-ナフタレン、1,4-フェニレンジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、1-メトキシ-2,4-フェニレンジイソシアネート、1-クロロフェニル-2,4-ジイソシアネート、及びこれらの混合物からなる群から選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

【0042】

有用な脂環式ポリイソシアネート化合物の例としては、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（ H_{12} MDI、バイエル社（Bayer Corporation）（ペンシルベニア州ピッツバーグ（Pittsburgh））から入手可能なデスモデュア（Desmodur）（商標）として市販）、4,4'-イソプロピル-ビス（シクロヘキシルイソシアネート）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、シクロブタン-1,3-ジイソシアネート、シクロヘキサン1,3-ジイソシアネート、シクロヘキサン1,4-ジイソシアネート（CHDI）、1,4-シクロヘキサンプス（メチレンジイソシアネート）（BDI）、ダイマー酸ジイソシアネート（バイエル（Bayer）から入手可能）、1,3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（ H_6 XDI）、3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、及びこれらの混合物からなる群から選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

【0043】

有用な脂肪族ポリイソシアネート化合物の例には、テトラメチレン1,4-ジイソシアネート、ヘキサメチレン1,4-ジイソシアネート、ヘキサメチレン1,6-ジイソシアネート（HDI）、オクタメチレン1,8-ジイソシアネート、1,12-ジイソシアナトドデカン、2,2,4-トリメチル-ヘキサメチレンジイソシアネート（TMDI）、2-メチル-1,5-ペンタメチレンジイソシアネート、ジイソシアネート二量体、ヘキサメチレンジイソシアネートの尿素、ヘキサメチレン1,6-ジイソシアネート（HDI）のビウレット（バイエル社（Bayer Corporation）、ペンシルバニア州ピッツバーグ（P

10

20

30

40

50

ittsburgh)からのデスモデュア(Desmodur)(商標)N-100及びN-3200)、HDIのイソシアヌレート(バイエル社(Bayer Corporation))(ペンシルバニア州ピッツバーグ(Pittsburgh))からデスモデュア(Desmodur)(商標)N-3300及びデスモデュア(Desmodur)(商標)N-3600として入手可能)、HDIのイソシアヌレートとHDIのウレトジオンのブレンド(デスモデュア(Desmodur)(商標)N-3400としてバイエル社(Bayer Corporation)、ペンシルバニア州ピッツバーグ(Pittsburgh)から入手可能)、及びこれらの混合物からなる群から選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

【0044】

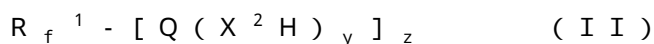
有用な芳香脂肪族ポリイソシアネートの例としては、m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート(m-TMXDI)、p-テトラメチルキシリレンジイソシアネート(p-TMXDI)、1,4-キシリレンジイソシアネート(XDI)、1,3-キシリレンジイソシアネート、p-(1-イソシアナトエチル)フェニルイソシアネート、m-(3-イソシアナトブチル)フェニルイソシアネート、4-(2-イソシアナトシクロヘキシル-メチル)フェニルイソシアネート、及びこれらの混合物からなる群から選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

【0045】

好ましいポリイソシアネートは、一般に、テトラメチレン1,4-ジイソシアネート、ヘキサメチレン1,4-ジイソシアネート、ヘキサメチレン1,6-ジイソシアネート(HDI)、オクタメチレン1,8-ジイソシアネート、1,12-ジイソシアネートドデカン等、及びこれらの混合物からなる群から選択されるものが挙げられる。好ましいポリイソシアネートで作製された化合物又はオリゴマーを含む本開示のフルオロケミカル組成物は、水及びヘキサデカンの両方に高い動的後退接触角を付与する。典型的には、高い水後退動的接触角は、高いヘキサデカン後退動的接触角と共に、良好な撥水性及び撥油性を予測するものである。

【0046】

フルオロケミカルウレタンは、一部分において、一官能性又は二官能性のペルフルオロ化基と、少なくとも1個の求核性のイソシアネート反応性官能基とを有する、求核性ペルフルオロポリエーテル化合物の反応生成物を含む。このような化合物には、式：



(式中、

R_f^{1-} は、一価のペルフルオロオキシアルキル基(z は1である)、又は二価のペルフルオロオキシアルキレン基(z は2である)であり、

Q は、共有結合又は価数 $y+1$ の多価アルキレン基であり、そのアルキレンは1個以上のカテナリー(鎖中)窒素又は酸素原子を含有してもよく、1個以上のスルホンアミド基、アルボキシアミド基又はカルボキシ官能基を含有してもよく、

X^2H は、イソシアネート反応性基であり、 X^2 は、 $-O-$ 、 $-NR^4-$ 、又は $-S-$ から選択され、 R^4 は、 H 又は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、

y は、1又は2であり、並びに

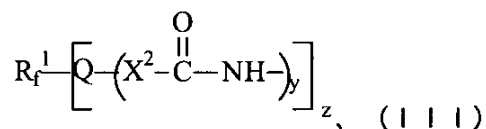
z は、1又は2である)が挙げられる。

【0047】

式I及びIIについて、求核性フルオロケミカル化合物(II)と、ポリイソシアネートのイソシアネート基との反応により、尿素結合又はウレタン結合フッ素含有基が生成する。したがって、式Iの R_f は、式III：

【0048】

【化 3】



【0049】

(式中、

R_f^1 は、一価のペルフルオロアルキル若しくはペルフルオロオキシアルキル基 (z は 1 である)、又は二価のペルフルオロアルキレン若しくはペルフルオロオキシアルキレン基 (z は 2 である) であり、

Q は、共有結合又は価数 $y + 1$ の多価アルキレン基であり、そのアルキレンは 1 個以上のカテナリー (鎖中) 窒素又は酸素原子を含有してもよく、1 個以上のスルホンアミド基、アルボキシアミド基又は、カルボキシ官能基を含有してもよく、

X^2 は、 $-O-$ 、 $-NR^4-$ 、又は $-S-$ であり、 R^4 は、 H 又は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、

y は、1 又は 2 であり、並びに

z は、1 又は 2 である) が挙げられる。

【0050】

式 I ~ III の R_f^1 基は、直鎖、又は分枝鎖又はペルフルオロオキシアルキレン基若しくはペルフルオロオキシアルキル基又はこれらのいかなる組み合わせも含有することができる。 R_f^1 基は、一価又は二価であることができ、全フッ素化された基が一般に好ましいが、水素又はその他のハロ原子も、いずれかの 1 個を超えない原子が炭素 2 個毎に対して存在するという条件で、置換基として存在できる。

【0051】

いずれかの R_f^1 基が、少なくとも約 40 重量%のフッ素、より好ましくは少なくとも約 50 重量%のフッ素を含有するのが更に好ましい。一価の R_f^1 基の末端部分は、一般に完全にフッ素化されており、好ましくは、少なくとも 3 個のフッ素原子を含有する、例えば、 CF_3- 、 CF_3CF_2- 、 $CF_3CF_2CF_2-$ 、 $(CF_3)_2N-$ 、 $(CF_3)_2CF-$ 、 SF_5CF_2- である。

【0052】

有用なペルフルオロオキシアルキル及びペルフルオロオキシアルキレン R_f^1 基は、式



(式中、

W は、一価のペルフルオロオキシアルキルについては F であり、二価のペルフルオロオキシアルキレンについては開放原子価 ($-$) であり、

R_f^3 は、ペルフルオロアルキレン基を表し、 R_f^4 は、1、2、3 又は 4 個の炭素原子を有するペルフルオロアルキレンオキシ基、又はかかるペルフルオロアルキレンオキシ基の混合物からなるペルフルオロアルキレンオキシ基を表し、 R_f^5 は、ペルフルオロアルキレン基を表し、 q は、0 又は 1 である) に相当する。式 (IV) におけるペルフルオロアルキレン基 R_f^3 及び R_f^5 は、直鎖又は分枝鎖であってよく、1 ~ 10 個の炭素原子、好ましくは 1 ~ 6 個の炭素原子を含んでよい。典型的な一価のペルフルオロアルキル基は、 $CF_3-CF_2-CF_2-$ であって、典型的な二価のペルフルオロアルキレンは、 $-CF_2-CF_2-CF_2-$ 、 $-CF_2-$ 又は $-CF(CF_3)CF_2-$ である。ペルフルオロアルキレンオキシ基 R_f^4 の例としては、 $-CF_2-CF_2-O-$ 、 $-CF(CF_3)-CF_2-O-$ 、 $-CF_2-CF(CF_3)-O-$ 、 $-CF_2-CF_2-CF_2-O-$ 、 $-CF_2-O-$ 、 $-CF(CF_3)-O-$ 、及び $-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-$

- O - が挙げられる。

【0053】

ペルフルオロアルキレンオキシ基 R_f^4 は、同一のペルフルオロオキシアルキレン単位、又は異なるペルフルオロオキシアルキレン単位の混合物から、構成されてよい。ペルフルオロオキシアルキレン基が、異なるペルフルオロアルキレンオキシ単位で構成される場合、それらは、ランダム構成、交互構成にて存在でき、又はそれらはブロックとして存在できる。ペルフルオロ化ポリ(オキシアルキレン)基の典型例としては、 $-[CF_2 - CF_2 - O]_r -$ 、 $-[CF(CF_3) - CF_2 - O]_s -$ 、 $-[CF_2CF_2 - O]_r - [CF_2O]_t -$ 、 $-[CF_2CF_2CF_2CF_2 - O]_u$ 、及び $-[CF_2 - CF_2 - O]_r - [CF(CF_3) - CF_2 - O]_s -$ が挙げられ、 r 、 s 、 t 及び u のそれぞれは、1 ~ 50、好ましくは2 ~ 25の整数である。式(IV)に相当する好ましいペルフルオロオキシアルキル基は、 $CF_3 - CF_2 - CF_2 - O - [CF(CF_3) - CF_2O]_s - CF(CF_3)CF_2 -$ (式中、 s は2 ~ 25の整数である) である。

10

【0054】

ペルフルオロオキシアルキル及びペルフルオロオキシアルキレン化合物は、末端フッ化カルボニル基をもたらず、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る。このフッ化カルボニルは、当業者に周知の反応によって、酸、エステル又はアルコールに転化させることができる。次に、カルボニルフルオリド若しくはカルボニル酸、それらから誘導されるエステル又はアルコールを更に反応させて、既知の手順に従って、所望のイソシアネート反応性基を導入してよい。

20

【0055】

式I ~ IIIに関して、 y 又は z は1であり、フルオロケミカル官能性化合物、好ましくはモノアルコール及びモノアミンが考えられる。有用なフルオロケミカル官能性化合物の代表的な例としては、 $C_4F_9OC_2F_4OCF_2CH_2OCH_2CH_2OH$ 、 $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_{1-3}CF(CF_3)C(O)N(H)CH_2CH_2OH$ など、及びこれらの混合物が挙げられる。所望により、その他のイソシアネート反応性官能基が、記載されたものの代わりに使用されてよい。

【0056】

式I ~ IIIに関して、 y 又は、 z は2であり、フッ素化ポリオールが好ましい。好適なフッ素化ポリオールの代表例としては、 $R_f^1SO_2N(CH_2CH_2OH)_2$ 、 $R_f^1OC_6H_4SO_2N(CH_2CH_2OH)_2$ 、 $R_f^1SO_2N(R')CH_2CH(OH)CH_2OH$ 、 $R_f^1CH_2CON(CH_2CH_2OH)_2$ 、 $CF_3CF_2(OCF_2CF_2)_3OCF_2CON(CH_3)CH_2CH(OH)CH_2OH$ 、 $R_f^1OCH_2CH(OH)CH_2OH$ 、 $R_f^1CH_2CH_2SC_3H_6OCH_2CH(OH)CH_2OH$ 、 $R_f^1CH_2CH_2SC_3H_6CH(CH_2OH)_2$ 、 $R_f^1CH_2CH_2SCH_2CH(OH)CH_2OH$ 、 $R_f^1CH_2CH_2SCH(CH_2OH)CH_2CH_2OH$ 、 $R_f^1CH_2CH_2CH_2SCH_2CH(OH)CH_2OH$ 、 $R_f^1CH_2CH_2CH_2OCH_2CH(OH)CH_2OH$ 、 $R_f^1CH_2CH_2CH_2OC_2H_4OCH_2CH(OH)CH_2OH$ 、 $R_f^1CH_2CH_2(CH_3)OCH_2CH(OH)CH_2OH$ 、 $R_f^1(CH_2)_4SC_3H_6CH(CH_2OH)CH_2OH$ 、 $R_f^1(CH_2)_4SCH_2CH(CH_2OH)_2$ 、 $R_f^1(CH_2)_4SC_3H_6OCH_2CH(OH)CH_2OH$ 、 $R_f^1CH_2CH(C_4H_9)SCH_2CH(OH)CH_2OH$ 、 $R_f^1CH_2OCH_2CH(OH)CH_2OH$ 、 $R_f^1CH_2CH(OH)CH_2SCH_2CH_2OH$ 、 $R_f^1CH_2CH(OH)CH_2SCH_2CH_2OH$ 、 $R_f^1CH_2CH(OH)CH_2OCH_2CH_2OH$ 、 $R_f^1CH_2CH(OH)CH_2OH$ 、 $R_f^1R''SCH(R''')OH$ 、 $CH(R''')OH$ 、 $SR''R_f^1$ 、 $(R_f^1CH_2CH_2SCH_2CH_2SCH_2)_2C(CH_2OH)_2$ 、 $((CF_3)_2CFO(CF_2)_2(CH_2)_2SCH_2)_2C(CH_2OH)_2$ 、 $(R_f^1R''SCH_2)_2C(CH_2OH)_2$ 、

30

40

1, 4 - ビス(1 - ヒドロキシ - 1, 1 - ジヒドロペルフルオロエトキシエトキシ)ペルフルオロ - n - ブタン($HOCH_2CF_2OC_2F_4O(CF_2)_4OC_2F_4OCF$

50

$_2\text{CH}_2\text{OH}$)、1,4-ビス(1-ヒドロキシ-1,1-ペルフルオロプロポキシ)ペルフルオロ-n-ブタン($\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$)、Poly-3-Fox(商標)(オハイオ州アクロン(Akron)のオムノバソリューションズ(Omnova Solutions, Inc.)より入手可能)のようなフッ素化オキセタンの開環重合によって生成するフッ素化オキセタンポリオール、米国特許第4,508,916号(ニューウェル(Newell)ら)に記載されているような、エポキシドが少なくとも2個のヒドロキシル基を含有する化合物で置換されたフッ素化有機基の開環付加重合によって調製されるポリエーテルアルコール、及びフォンブリン(Fomblin)(商標)ZDOL($\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_{8-12}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{8-12}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、オーシモント(Ausimont)より入手可能)のようなペルフルオロポリエーテルジオール及びその誘導体(式中、 R_f^1 は3~50個の炭素原子を有するペルフルオロオキシアルキル基であり、存在するすべてのペルフルオロ炭素鎖が6個以下の炭素原子を有する)、及びその混合物、 R' は、炭素が1~4個のアルキルであり、 R'' は、炭素が1~12個の分枝又は直鎖アルキレン、炭素が2~12個のアルキレンチオ-アルキレン、炭素が2~12個の、アルキレン-オキシアルキレン、又は炭素が2~12個のアルキレンイミノアルキレンであり、窒素は第3の置換基として水素又は炭素1~6個のアルキルを含有し、 R''' は、炭素が1~12個の直鎖又は分枝鎖アルキレン又は式 $\text{C}_r\text{H}_{2r}(\text{OC}_s\text{H}_{2s})_t$ のアルキレン-ポリオキシアルキレン(式中、 r は、1~12であり、 s は、2~6であり、 t は、1~40である)が挙げられる。

【0057】

好ましいフッ素化ポリオールとしては、Poly-3-Fox(商標)(オハイオ州アクロン(Akron)のオムノバソリューションズ(Omnova Solutions, Inc.)より入手可能)のようなフッ素化オキセタンの開環重合によって生成するフッ素化オキセタンポリオール、米国特許第4,508,916号(ニューウェル(Newell)ら)に記載されているような、エポキシドが少なくとも2個のヒドロキシル基を含有する化合物で置換されたフッ素化有機基の開環付加重合によって調製されるポリエーテルアルコール、フォンブリン(Fomblin)(商標)ZDOL($\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_{8-12}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{8-12}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 及び $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_{8-12}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{8-12}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、オーシモント(Ausimont)より入手可能)のようなペルフルオロポリエーテルジオール、1,4-ビス(1-ヒドロキシ-1,1-ジヒドロペルフルオロエトキシエトキシ)ペルフルオロ-n-ブタン($\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{OC}_2\text{F}_4\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{OC}_2\text{F}_4\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{OH}$)、及び1,4-ビス(1-ヒドロキシ-1,1-ジヒドロペルフルオロプロポキシ)ペルフルオロ-n-ブタン($\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$)及び $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-[CF(CF}_3\text{)CF}_2\text{O]}_n\text{-CF(CF}_3\text{)-}$ (式中 n は3~25の整数である)が挙げられる。このペルフルオロ化ポリエーテル基は、ヘキサフルオロプロピレンオキシドのオリゴマー化から誘導できる。かかるペルフルオロ化ポリエーテル基は、環境に優しい特性を有しているため、特に好ましい。

【0058】

フルオロケミカルウレタンは、一部には、側鎖シリル基を有するエチレン不飽和モノマー単位(「シランモノマー」)から誘導されるオリゴマーの反応生成物を含み、オリゴマーは更に、少なくとも1つの末端、求核性、イソシアネート反応性官能基を有する。オリゴマーは、2~20個の反復単位、炭素-炭素主鎖を有し、a)エチレン不飽和単位、好ましくは側鎖シリル基を有する(メタ)アクリロイルモノマー単位と、b)任意にエチレン不飽和モノマー単位、好ましくは、基材に依存して、コーティングの品質及び機能変更のためのその他の官能基あり又はなしの側鎖アルキル基を有する(メタ)アクリロイルモノマー単位とから誘導される。(メタ)アクリロイルモノマー単位の任意の官能基としては、例えば、ヒドロキシ、カルボキシ、チオール、アミノ官能基が挙げられる。

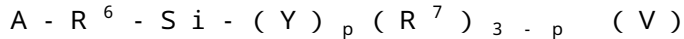
【0059】

分子量及びオリゴマー内の反復単位の数、オリゴマー化中のモノマー単位と連鎖移動

剤（イソシアネート反応性官能基を有する）とのモル比によって制御される。側鎖シラン基を有するモノマーの反復単位のオリゴマー内の数は、フルオロケミカルウレタン（I）が、コーティングの最適性能のためのバランスのとれた溶解性、適合性、コーティングの品質及び架橋度を与えるための R_f の分子量に対応するよう調節されてよい。

【0060】

好ましいシランモノマーとしては、式：



（式中、

A は、ビニル、アリル、ビニルオキシ、アリルオキシ、及び（メタ）アクリロイルを含むエチレン性不飽和重合性基であり、

R^6 は、共有結合又は価数多価炭化水素架橋基であり、一実施形態において、 R^6 は、約 1 ~ 20 個の炭素原子の多価炭化水素架橋基であり、アルキレン及びアリーレン並びにそれらの組み合わせを含み、任意に - O - 基、- C (O) - 基、- S - 基、- SO₂ - 基及び - NR⁴ - 基（及び - C (O) - O - のようなそれらの組み合わせ）（式中、 R^4 は、水素である）、又は C₁ ~ C₄ のアルキル基からなる群から選択される 1 ~ 5 個の部分の主鎖内に含む）が挙げられる。別の実施形態において、 R^6 は、式：- (OCH₂CH₂ -)_n (OCH₂CH (R⁷))_m -、（式中、n は、少なくとも 5 であり、m は、0、好ましくは少なくとも 1 であってよく、n : m のモル比は、少なくとも 2 : 1（好ましくは少なくとも 3 : 1）である）のポリ（アルキレンオキシド）部分である。好ましくは、 R^6 は、二価のアルキレンである。

【0061】

Y は、加水分解性基であり、

R^7 は、一価のアルキル基又はアリール基であり、

p は、1、2 又は 3、好ましくは 3 である。

【0062】

有用なシランモノマーとしては、例えば、3 - （メタクリロイルオキシ）プロピルトリメトキシシラン、3 - アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3 - アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3 - （メタクリロイルオキシ）プロピルトリエトキシシラン、3 - （メタクリロイルオキシ）プロピルメチルジメトキシシラン、3 - （アクリロイルオキシプロピル）メチルジメトキシシラン、3 - （メタクリロイルオキシ）プロピルジメチルエトキシシラン、3 - （メタクリロイルオキシ）プロピルジエチルエトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、ビニルトリ - t - ブトキシシラン、ビニルトリス - イソブトキシシラン、ビニルトリイソプロペノキシシラン、ビニルトリス（2 - メトキシエトキシ）シラン、及びそれらの混合物が挙げられる。

【0063】

オリゴマーの調製に有用な任意の（メタ）アクリレートエステルモノマーは、非三級アルコールの単量体（メタ）アクリルエステルであり、そのアルコールは 1 ~ 20 個の炭素原子、好ましくは平均で 4 ~ 12 個の炭素原子を含有し、任意に他の官能基を有する。

【0064】

アクリレートエステルモノマーとして用いるのに好適なモノマーの例としては、非三級アルコール、例えばエタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール、1 - ブタノール、2 - ブタノール、1 - ペンタノール、2 - ペンタノール、3 - ペンタノール、2 - メチル - 1 - ブタノール、1 - ヘキサノール、2 - ヘキサノール、2 - メチル - 1 - ペンタノール、3 - メチル - 1 - ペンタノール、2 - エチル - 1 - ブタノール、3, 5, 5 - トリメチル - 1 - ヘキサノール、3 - ヘプタノール、1 - オクタノール、2 - オクタノール、イソオクチルアルコール、2 - エチル - 1 - ヘキサノール、1 - デカノール、1 - ドデカノール、1 - トリデカノール、1 - テトラデカノール、モノ - アルキル末端ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコールなどと、アクリル酸又はメタクリル酸とのエス

テルが挙げられる。いくつかの実施形態において、2つ以上の異なるアクリレートエステルモノマーの組み合わせが好ましいが、好ましいアクリレートエステルモノマーは、ブチルアルコール又はイソオクチルアルコール、又はこれらの組み合わせとアクリル酸とのエステルである。

【0065】

アクリレートエステルモノマーとしての使用に好適な官能化アクリレートモノマーの代表例としては、2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、2-(ジメチルアミノ)エチルアクリレート、2-(ジエチルアミノ)エチルメタクリレート、2-(ジエチルアミノ)エチルアクリレート、2-(ジイソプロピルアミノ)エチルメタクリレート、N-(アクリルオキシエチル)スクシンイミド、2-(1-アジリジニル)-エチルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート、2-(メタクリルオキシ)エチルアセトアセタート及び2-アリルオキシエチルアクリレート、又はこれらの組み合わせが挙げられる。

【0066】

モノマーは、分子量及び反復単位の数制御するため、官能化連鎖移動剤の存在下で重合される。連鎖移動剤は一般に、少なくとも1つのメルカプト基(-SH)及び少なくとも1つの求核性、イソシアネート反応性官能基を有し、これはヒドロキシ基、アミノ基及び/又はメルカプト基を包含する。フルオロケミカルオリゴマーの調製に有用なヒドロキシ-官能化又はアミノ-官能化された連鎖移動剤は、好ましくは式：

$\text{HS}-\text{R}^3-\text{X}^3-\text{H}$ (VI) (式中、

R^3 は、多価のアルキレン基若しくはアリーレン基、又はこれらの組み合わせであり、そのアルキレン基は1個以上のカテナリー酸素原子を含有してもよく、

X^3 は、-O-又は-NR⁴- (式中、R⁴ は、H又はC₁~C₄のアルキルである)に相当する。

【0067】

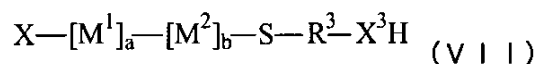
有用な官能化連鎖移動剤としては、2-メルカプトエタノール、3-メルカプト-2-ブタノール、3-メルカプト-2-プロパノール、3-メルカプト-1-プロパノール、3-メルカプト-1,2-プロパンジオール、2,3-ジメルカプトプロパノール、4-メルカプト-1-ブタノール、6-メルカプト-1-ヘキサノール、8-メルカプト(mercapo)-1-オクタノール、11-メルカプト-1-ウンデカノール、16-メルカプト-1-ヘキサデカノール、ヒドロキシエチルチオグリコレート、2-ヒドロキシエチル3-メルカプトプロピオネート、1-(9-メルカプトノニル)-3,6,9-トリオキサウンデカン-11-オール、(11-メルカプトウンデシル)トリ(エチレングリコール、2-[2-(2-メルカプトエトキシ)エトキシ]エタノール、及び2-(ブチルアミノ)エタンジオールから選択されるものが挙げられる。単一化合物又は異なった連鎖移動剤の混合物を使用してよい。好ましい連鎖移動剤は、2-メルカプトエタノールである。

【0068】

いくつかの実施形態で、オリゴマーは、式：

【0069】

【化4】



【0070】

(式中、

X は、H、又は反応開始剤の残基であり、
 M^1 は、側鎖シリル基を有するエチレン不飽和モノマー、好ましくは(メタ)アクリロイルモノマーの残基であり、
 M^2 は、(メタ)アクリレートエステルモノマーの残基であり、
 R^3 は、二価のアルキレン若しくはアリーレン基、又はこれらの組み合わせであり、そのアルキレン基が、1つ以上のカテナリー酸素原子を含有してもよく、
a は、少なくとも2であり、b は、0であってよく、好ましくはa は、少なくとも3であり、 $a + b$ は3 ~ 20であり、
 X^3 は、 $-O-$ 又は $-NR^4-$ (式中、 R^4 は、H又は $C_1 \sim C_4$ のアルキルである)である。オリゴマーの混合物が一般に得られることから、a 及びb は、非整数値であってよいことが理解されるであろう。

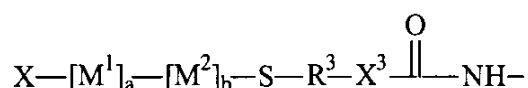
10

【0071】

式I及びVIIに関して、 R^2 は、式：

【0072】

【化5】



20

【0073】

(式中、

X は、H、又は反応開始剤の残基であり、
 M^1 は、側鎖シリル基を有する(メタ)アクリレートモノマーの残基であり、
 M^2 は、(メタ)アクリレートエステルモノマーの残基であり、
 R^3 は、二価のアルキレン基、若しくはアリーレン基又はこれらの組み合わせであり、そのアルキレン基は1個以上のカテナリー酸素原子を含有してもよく、
 X^3 は、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-NR^4-$ (式中、 R^4 は、H又は $C_1 \sim C_4$ アルキルである)である。

30

【0074】

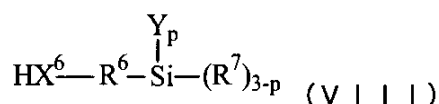
官能化フルオロケミカルオリゴマーを調製するため、フリーラジカル反応開始剤が通常は存在する。こうしたフリーラジカル反応開始剤は、当該技術分野において既知であり、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、アゾビス(2-シアノ吉草酸)などのアゾ化合物、クメン、t-ブチル、及びt-アミルヒドロペルオキシドのようなヒドロペルオキシド、ジ-t-ブチル及びジクミルペルオキシドのようなジアルキルペルオキシド、t-ブチルペルベンゾエート及びジ-t-ブチルペルオキシフタレートのようなペルオキシエステル、ベンゾイルペルオキシド及びラウロイルペルオキシドのようなジアシルペルオキシドが挙げられる。

【0075】

フルオロケミカルウレタンは、一部には、ポリイソシアネートと式：

【0076】

【化6】



【0077】

50

(式中、
 X^6 は、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-NR^5-$ (式中、 R^5 は、 H 、 $C_1 \sim C_4$ アルキル又は
 $-R^6-Si(Y_p)(R^7)_3$ である) であり、
 R^6 は、二価のアルキレン基であり、そのアルキレン基は 1 個以上のカテナリ-酸素原
 子を含むとしてもよく、
 Y は、加水分解性基であり、
 R^7 は、一価のアルキル基又はアリール基であり、
 p は、1、2 又は 3、好ましくは 3 である) で表わされる求核性シラン化合物との反応
 生成物を含んでよい。好ましくは、求核性シラン化合物はアミノシランである。

【0078】

10

本開示の実用で有用ないくつかのアミノシランが米国特許第 4, 378, 250 号に記
 載されており、アミノエチルトリエトキシシラン、 $-$ アミノエチルトリメトキシシラン
 $-$ アミノエチルトリエトキシシラン、 $-$ アミノエチルトリプロボキシシラン、 $-$ ア
 ミノエチルトリプロボキシシラン、 $-$ アミノエチルトリメトキシシラン、 $-$ アミノ
 エチルトリエトキシシラン、 $-$ アミノプロピルトリメトキシシラン、 $-$ アミノプロピ
 ルトリメトキシシラン、 $-$ アミノプロピルトリエトキシシラン、 $-$ アミノプロピルト
 リプロボキシシラン、 $-$ アミノプロピルトリプロボキシシラン、 $-$ アミノプロピルトリ
 メトキシシラン、 $-$ アミノプロピルトリエトキシシラン、 $-$ アミノプロピルトリプロ
 ボキシシラン、 $-$ アミノプロピルトリプロボキシシラン、 $-$ アミノプロピルトリメトキ
 シシラン、 $-$ アミノプロピルトリエトキシシラン、 $-$ アミノプロピルトリプロボキシシ
 ラン、 $-$ アミノプロピルトリプロボキシシランを包含する。

20

【0079】

少量 (< 20 モルパーセント) のカテナリ-窒素含有アミノシランも使用してもよく、
 これは米国特許第 4, 378, 250 号に記載されている、 $N-($ $-$ アミノエチル) $-$
 $-$ アミノエチルトリメトキシシラン、 $N-($ $-$ アミノエチル) $-$ $-$ アミノエチルト
 リエトキシシラン、 $N-($ $-$ アミノエチル) $-$ $-$ アミノエチルトリプロボキシシラン
 $-$ アミノエチル) $-$ $-$ アミノエチルトリメトキシシラン、 $N-($ $-$ アミノ
 エチル) $-$ $-$ アミノエチルトリエトキシシラン、 $N-($ $-$ アミノエチル) $-$ $-$ アミ
 ノエチルトリプロボキシシラン、 $N-($ $-$ アミノエチル) $-$ $-$ アミノプロピルトリメ
 トキシシラン、 $N-($ $-$ アミノエチル) $-$ $-$ アミノプロピルトリエトキシシラン、 $N-$
 $-$ ($-$ アミノエチル) $-$ $-$ アミノプロピルトリプロボキシシラン、 $N-($ $-$ アミノ
 エチル) $-$ $-$ アミノプロピルトリメトキシシラン、 $N-($ $-$ アミノエチル) $-$ $-$ ア
 ミノプロピルトリエトキシシラン、 $N-($ $-$ アミノエチル) $-$ $-$ アミノプロピルトリ
 プロボキシシラン、 $N-($ $-$ アミノプロピル) $-$ $-$ アミノエチルトリメトキシシラン
 $-$ アミノプロピル) $-$ $-$ アミノエチルトリプロボキシシラン、 $N-$ メチルアミノプロピルトリ
 メトキシシラン、 $-$ アミノプロピルメチルジエトキシシラン、及び $-$ ジエチレントリ
 アミンプロピルトリエトキシシランを包含する。

30

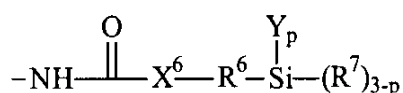
【0080】

式 I 及び V I I に関して、 R^8 は、式：

40

【0081】

【化 7】



【0082】

(式中、

50

X^6 は、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-NR^5-$ (式中、 R^5 は、 H 、 $C_1 \sim C_4$ アルキル又は $-R^6-Si(Y_p)(R^7)_3-p$ である) であり、

R^6 は、二価のアルキレン基であり、そのアルキレン基は 1 個以上のカテナリー酸素原子を含有してもよく、

Y は、加水分解性基であり、

R^7 は、一価アルキル又はアリール基であり、 p は、1、2 又は 3 である) である。

【0083】

水又は水分の存在下では、 Y 基は $-OH$ 基に加水分解することがあり、その結果、基材表面と $-OH$ 基の反応又は脱水による自己架橋によってシロキサン結合を生じることが理解されるであろう。こうして形成された結合、特に $Si-O-Si$ 結合は耐水性であり、本開示の化学組成物によって付与される染み放出特性の耐久性を向上できる。

10

【0084】

フルオロケミカル化合物は、求核性オリゴマー(類) VII 、求核性ペルフルオロポリエーテル化合物(類) II 、任意に求核性シラン化合物類 $VIII$ 、及びポリイソシアネート化合物(類)を単に混合し、式 I のウレタン化合物を生成することで作成できる。

【0085】

一般に、ポリイソシアネート、求核性ペルフルオロポリエーテル化合物(類) II 、触媒及び溶媒は、乾燥した反応容器に窒素下で添加される。反応混合物は、十分に混合しながら、ある温度で、反応が生じるのに十分な時間、加熱される。続いて、予め調製された求核性オリゴマー(類)を硬化性シラン VII 、任意に求核性シラン化合物類 $VIII$ と共に添加し、イソシアネート官能基が消費されるまで反応を継続させた。反応の進行は、 IR で約 2100 cm^{-1} のイソシアネートピークの消失を観測することによって判断できる。

20

【0086】

反応条件(例えば、使用される反応温度及び/又はポリイソシアネート)によって、イソシアネートとの縮合反応を達成するために、反応混合物の約 0.5 重量%までの濃度の触媒を使用してもよいが、典型的には約 0.0005 ~ 約 0.5 重量%が使用されてよく、0.02 ~ 0.1 重量%が好ましい。一般に、求核基がアミン基である場合、触媒は不要である。

【0087】

30

好適な触媒としては、三級アミン及びスズ化合物が挙げられるが、これらに限定されない。有用なスズ化合物の例としては、オクチル酸スズ、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセタート、ジブチルスズジ-2-エチルヘキサノエート、及びジブチルスズオキシドなどの、スズ II 及びスズ IV 塩が挙げられる。有用な三級アミン化合物の例としては、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエチレンジアミン、トリプロピルアミン、ビス(ジメチルアミノエチル)エーテル、モルホリン化合物、例えばエチルモルホリン、及び 2, 2'-ジモルホリノジエチルエーテル、1, 4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO、ウィスコンシン州ミルウォーキー(Milwaukee)のアルドリッチ・ケミカル社(Aldrich Chemical Co.))、及び 1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン(DBU、ウィスコンシン州ミルウォーキー(Milwaukee)のアルドリッチ・ケミカル社(Aldrich Chemical Co.))が挙げられる。スズ化合物が好ましい。酸触媒が使用される場合、それは反応後に生成物から除去されるか、中和されるのが好ましい。触媒が存在することで、接触角性能に悪影響を及ぼす可能性があることが分かっている。

40

【0088】

求核性ペルフルオロポリエーテル化合物 $R_f^{1-Q}(X^2H)_z(II)$ は、利用可能な全イソシアネート官能基の 1 ~ 約 50% モル当量の量で使用される。求核性オリゴマー(VII) は、利用可能な全イソシアネート官能基の 33 ~ 約 90% 量の量で使用される。求核性シラン化合物($VIII$) は、利用可能な全イソシアネート官能基の 0 ~ 約 33% (好ましくは 1 ~ 10%) 当量の量で使用される。

50

【 0 0 8 9 】

本開示は、式Ⅰのフルオロケミカルウレタン化合物のコーティング組成物及び溶媒も提供する。特定のハードコート用途では、コーティングがより耐久性及び耐摩耗性である必要があり、コーティング組成物はシルセスキオキサン系ハードコートのような、シリコンハードコートを更に含んでよい。

【 0 0 9 0 】

本開示の組成物は、プライマーコーティングあり又はなしで基材上にコーティングされてよく、少なくとも部分的に硬化してコーティングされた物品を提供してもよい。いくつかの実施形態では、重合したコーティングは、耐摩耗性、耐擦傷性、耐落書き性、耐汚れ性、接着剤剥離、低屈折率、耐候性並びに撥水及び撥油性の少なくとも1つ、又は1つを超える機能の組み合わせを提供する保護コーティングを形成してよい。本開示によるコーティングされた物品としては、例えば、眼鏡レンズ、フェースマスク、呼吸用マスク、鏡、窓、接着剤剥離ライナー、及び落書き防止フィルムが挙げられる。

10

【 0 0 9 1 】

好適な基材としては、例えば、ガラス（例えば、窓並びにレンズ及び鏡などの光学素子）、セラミック（例えば、セラミックタイル）、セメント、石、塗装表面（例えば、車体パネル、ボートの表面）、金属（例えば、建築用の支柱）、紙（例えば、接着剤剥離ライナー）、厚紙（例えば、食品容器）、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂（例えば、ポリカーボネート、アクリル、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、フェノール樹脂、セルロースジアセタート、セルローストリアセタート、ポリスチレン、及びスチレン-アクリロニトリルコポリマー）、並びにこれらの組み合わせが挙げられる。この基材はフィルムやシートであるか、何らかの他の形態であってよい。基材は、所望によりセラマーハードコートを上に有する、透明又は半透明のディスプレイ要素を含んでよい。

20

【 0 0 9 2 】

いくつかの実施形態では、フルオロケミカルウレタン化合物の混合物と溶媒とを含むコーティング組成物が提供される。本開示のコーティング組成物は、本開示のフルオロケミカル化合物の溶媒又は水への懸濁液、分散液又は溶液を含む。コーティング材として適用する際、コーティング組成物は、多種多様な任意の基材に、撥油性及び撥水性、並びに/又は汚染放出性及び防染性を提供する。

30

【 0 0 9 3 】

式Ⅰの化合物を包含するコーティング組成物から調製されるコーティングは、それ自体の化合物を包含し、加えて、予め選択された基材の表面への結合、及びシロキサン形成による分子間架橋から生じたシロキサン誘導体を包含する。コーティング材はまた、未反応又は未縮合の「Si-Y」基も含むことができる。組成物は、オリゴマーペルフルオロオキシアルキルモノハイドライド、出発原料、並びにペルフルオロオキシアルキルアルコール及びエステルなどの、非シラン系材料を更に含有してよい。

【 0 0 9 4 】

本発明者らは理論に束縛されることを望むものではないが、上式Ⅰの化合物は、基材表面との縮合反応を経て、式Ⅰの加水分解性「Y」基の加水分解又は置換を介してシロキサン層を形成すると考えられている。本文中、「シロキサン」は、式Ⅰの化合物に結合する-Si-O-Si-結合を指す。水の存在下で、「Y」基は「Si-OH」基へと加水分解され、更にシロキサンに縮合する。

40

【 0 0 9 5 】

フルオロケミカル化合物は、種々の溶媒中に溶解、懸濁、又は分散して、基材上のコーティングに用いるのに好適なコーティング組成物を形成できる。一般に、溶媒溶液は、総重量を基準にして約0.1重量%～約50重量%、又は更に約90重量%までの固体構成成分を含有することができる。コーティング組成物は、好ましくは、総固形分を基準にして、約0.1～約10重量%のフルオロケミカルウレタン化合物を含有する。好ましくは、コーティングに使用されるフルオロケミカルウレタン化合物の量は、総固形分の約0.1

50

1 ~ 約 5 重量%、最も好ましくは約 0 . 2 ~ 約 1 重量%である。好適な溶媒としては、アルコール、エステル、エーテル、アミド、ケトン、炭化水素、ヒドロフルオロカーボン、ヒドロフルオロエーテル、塩化炭化水素、クロロカーボン、及びこれらの混合物が挙げられる。

【 0 0 9 6 】

製造容易性のため及びコストの理由から、本開示の組成物は、式 I の化合物の 1 つ以上の濃縮物を希釈することによって、使用直前に調製できる。濃縮物は、一般に、有機溶媒中にフルオロケミカルウレタンの濃縮溶液を含むであろう。濃縮物は、数週間、好ましくは少なくとも 1 ヶ月間、より好ましくは少なくとも 3 ヶ月間安定であるべきである。化合物は、有機溶媒内に高濃度で速やかに溶解させることができるということが見出された。

【 0 0 9 7 】

本開示のコーティング組成物は任意にシルセスキオキサンを、ハードコート組成物の調製のために含有する。シルセスキオキサンは、コーティング組成物とブレンドしてもよく、あるいは式 I の化合物のコーティングを、予め適用したシルセスキオキサンのコーティングの上にコーティングしてもよい。有用なシルセスキオキサンには、例えば、トリアルコキシシラン（又はその加水分解物）の縮合物及びコロイドシリカ、式 $R^{10}_2 Si(O R^{11})_2$ のジオルガノオキシシラン（又はその加水分解物）とトリアルコキシシラン（又はその加水分解物）との共縮合物及びコロイドシリカ、並びにこれらの混合物が挙げられる。縮合物及び共縮合物は、式 $R^{10} Si O_3 / 2$ （式中、それぞれの R^{10} は、炭素原子 1 ~ 6 個のアルキル基又はアリール基である）であり、 R^{11} は、炭素原子 1 ~ 4 個のアルキルラジカルを表わす。好適なシルセスキオキサンは、組成物に添加する前には、中性又はアニオン性のシルセスキオキサンである。

【 0 0 9 8 】

シルセスキオキサン系ハードコート組成物を作製する有用な方法としては、コロイドシリカ分散液の存在下及び水及びアルコール溶媒の混合物中でのアルコキシシランの加水分解が挙げられる。コロイドシリカ分散液は、好ましくは 5 nm ~ 150 nm、又は 10 nm ~ 30 nm の粒径を有する。有用なコロイドシリカ分散液は、種々の商標表記で E . I . デュポン（duPont）及びナルコケミカル（Nalco Chemical）から市販されており、例えば E . I . デュポン・デ・ヌムール社（duPont de Nemours and Co., Inc.）（デラウェア州ウィルミントン（Wilmington）からの商標表記ルドックス（LUDOX）及びナルコケミカル社（Nalco Chemical Co.）（イリノイ州オークブルック（Oak Brook）からの商標表記ナルコ（NALCO）である。有用なシルセスキオキサンは、米国特許第 3 , 9 8 6 , 9 9 7 号（クラーク（Clark））、同第 4 , 6 2 4 , 8 7 0 号（アンソニー（Anthony））及び同第 5 , 4 1 1 , 8 0 7 号（パテル（Patel）ら）に記載されている技術を含む種々の技術によって作製できる。シルセスキオキサン系ハードコート組成物は、ハードコート組成物の総固形分を基準にして約 9 0 重量% ~ 約 9 9 . 9 重量%の量でハードコート組成物中に存在する。

【 0 0 9 9 】

シルセスキオキサン系ハードコート組成物を調製する別の有用な方法としては、加水分解可能なシランをコロイドシリカ分散液、水及び任意に表面活性剤及び有機水混和性溶媒のような物質の混合物に添加し、その間、混合物を酸性又は塩基性条件下で攪拌することが挙げられる。加えることができるシランの正確な量は、置換基 R、及び使用した界面活性剤がアニオン性であるか、若しくはカチオン性であるかによって変化する。シルセスキオキサンの共縮合物は、その中の単位の分布がブロック状であってもランダムであってもよいが、シランの同時加水分解によって形成される。存在するテトラオルガノシラン（例えば、テトラアルコキシシラン及びその加水分解物（例えば、式 $Si(OH)_4$ のテトラアルコキシシラン、及びそのオリゴマー）は、シルセスキオキサン系ハードコート組成物の固体を基準にして 1 0 重量%未満、5 重量%未満、又は更には約 2 重量%未満である。加水分解完了後、生成物を追加の溶媒で希釈し、例えば、UV 吸収剤、緩衝剤（例えば、メチルトリアセトキシシラン（例えば、塩基性コロイドシリカを用いて作製されたシルセ

スキオキサン系ハードコート組成物用)、酸化防止剤、硬化触媒(例えば、エチルアミンカルボキシレートのようなアミンカルボキシレート及びベンジルトリメチルアンモニウムアセタートのような四級アンモニウムカルボキシレート)、及びこれらの組合わせを包含する添加剤を添加してよい。

【0100】

シルセスキオキサン系ハードコート組成物の調製に有用なシランとしては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシオキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、2-エチルブチルトリエトキシシラン、2-エチルブトキシトリエトキシシラン、及びこれらの組み合わせが挙げられる。本開示に使用してよい市販のシリコンハードコート組成物としては、GEパリエルシリコンズ(GE Bayer Silicones)(ニューヨーク州ウォーターフォード(Waterford))からのSHC-1200(商標)、SHC-5020(商標)及びASS4000(商標)ハードコートが挙げられる。

【0101】

組成物は、従来技術、例えば、スプレー法、ナイフコーティング法、ノッチコーティング法、リバースロールコーティング法、グラビアコーティング法、ディップコーティング法、バーコーティング法、フラッドコーティング法、ディップコーティング法又はスピンコーティング法などによって、基材に適用してよい組成物は、所望のレベルの撥水性、撥油性、防染性、及び防汚性を与えるためのいかなる厚さにも適用されてよい。一般に、組成物は、約40nm~約60nmの範囲の厚さを有する乾燥硬化層を生じる比較的薄い層として基材に適用されるが、より薄い又は厚い(例えば、100マイクロメートルまで又はそれ以上の厚さを有する)層を使用してもよい。次に、いかなる任意の溶媒も、典型的には、少なくとも部分的に除去され(例えば、強制空気炉を使用して)、次に組成物は、少なくとも部分的に硬化されて、耐久性コーティングが形成される。

【0102】

本開示のフルオロケミカルウレタンシランの適用のための好ましいコーティング方法としては、ディップコーティングが挙げられる。コーティングされるべき基材は、典型的には室温(通常、約20~約25)にて、処理組成物と接触させることができる。あるいは、混合物は、例えば60~150の温度に予熱された基材に適用できる。これは、工業生産で特に関心があり、この場合、例えば、セラミックタイルを生産ラインの終わりで焼成オープンの直後に処理することができる。適用に続いて、処理した基材を周囲温度又は高温、例えば40~300で、乾燥に十分な時間乾燥させ、硬化させることができる。このプロセスは、過剰な材料を除去するための研磨工程も必要とする場合がある。

【0103】

本開示は、比較的耐久性があり、汚染に対してより耐性があり、かつ基材表面自体よりも洗浄がより容易な保護コーティングを基材上に提供する。1つの実施形態では、本開示は、好ましくは硬質基材である基材、及び単層よりも厚い防汚性コーティング(典型的には、約15オングストロームを超える厚みで堆積される)を含むコーティング物品の調製に使用される方法及び組成物を提供する。好ましくは、本開示の防汚性コーティングは、少なくとも約20オングストローム厚であり、より好ましくは少なくとも約30オングストローム厚である。一般的には、コーティングの厚さは、10マイクロメートル未満、好ましくは5マイクロメートル未満である。コーティング材料は、典型的には、物品の外観及び光学特性を実質的に変更しない量で存在する。

【実施例】

【0104】

本開示の目的及び利点は以下の実施例によって更に例証されるが、これらの実施例に引用された特定の物質及び量、並びにその他の条件及び詳細は、本開示を過度に制限すると解釈されるべきではない。これらの実施例は、単に例証のみを目的とし、追記された請求項の範囲を制限するものではない。

【 0 1 0 5 】

本明細書の実施例及びその他の部分におけるすべての部、百分率、比などは特に注記がない限り、重量による。使用される溶媒及び他の試薬は、特に記載のない限り、アルドリッチケミカル社 (Aldrich Chemical Company) (ウィスコンシン州ミルウォーキー (Milwaukee)) から入手した。

【 0 1 0 6 】

試験方法

I R 分光法 (I R)

I R スペクトルは、マサチューセッツ州ウォルサム (Waltham) のサーモ・エレクトロン社 (Thermo Electron Corporation) から入手可能なサーモ・ニコレー、アバター 3 7 0 F T I R (Thermo-Nicolet, Avatar 370 FTIR) で測定される。

10

【 0 1 0 7 】

接触角測定：

コーティングされたパネル (下記) を、イソプロパノール中で手動攪拌により 1 分間すすいだ後、水及びヘキサデカン接触角を測定した。マサチューセッツ州ビルリカ (Billerica) のミリポア・コーポレーション (Millipore Corporation) から得られた濾過システムを通して濾過した、受け取ったままの状態での試薬グレードのヘキサデカン (アルドリッチ (Aldrich)) 及び脱イオン水を用い、マサチューセッツ州ビルリカ (Billerica) の A S T プロダクツ (AST Products) から商品番号 V C A - 2 5 0 0 X E として入手可能なビデオ接触角分析計により、測定を行った。報告される値は、滴の右側及び左側で測定された少なくとも 3 滴の測定値の平均である。滴下量は、静的測定については 5 μ L、前進及び後退接触角については 1 ~ 3 μ L である。

20

【 0 1 0 8 】

撥マーカー性試験：

この試験は、コーティングの撥インク性を測定するために使用した。上記のようにして、コーティングされたブランクを調製した。シャープピー (Sharpie) (商標) ファインポイント (Fine Point) 、シリーズ (Series) 3 0 0 0 0 パーマネントマーカー、ビザビ (Vis-a-vis) パーマネントオーバーヘッドプロジェクトペン (Permanent Overhead Project Pen) 又はキングサイズ (KING SIZE) パーマネントマーカー (Permanent Marker) (サンフォード (Sanford) (ニューウェル・ラバーメイド (Newell Rubbermaid) の一部門) から入手可能) を用いて、コーティングされたブランクの表面を横切るように 1 本の線を描いた。試料の外観を、マーカーをはじく能力について下記のように評価した。

30

【 0 1 0 9 】

【表 1】

撥インク性試験の評価	
評価	説明
1	インクが点状の小滴になる
2	インクが短い線状の小滴になる
3	多少小滴がある
4	ほとんど小滴なし
5	小滴なし

40

【 0 1 1 0 】

耐溶媒試験：

コーティング及び硬化したフィルム上で、直径約 1 . 2 7 c m (約 0 . 5 インチ) の溶媒 (下記) の液滴をコーティング表面上に適用した。溶媒が室温で蒸発して乾燥した後、コーティングの外観を目視評価し、記録した。表で、「C」はクリア (コーティング外観に変化なし) を意味する。撥マーカー性試験は、シャープピー (Sharpie) (商標) ファイ

50

ンポイント (Fine Point)、シリーズ (Series) 3 0 0 0 0 パーマネントマーカーを用いて溶媒乾燥箇所上で実施し、試料を上記の尺度に従って 1 ~ 5 で評価した。報告値は、3 回の評価の平均である。

【 0 1 1 1 】

スチールウール耐久性試験

コーティング基材の摩耗耐性は、スタイラスに固定されているスチールウールシートを、フィルム表面を横断するように振動させることができる機械装置を用いることによって、コーティング方向に対して垂直に試験した。スタイラスは、3 1 5 mm / 秒 (3 . 5 回の拭取り / 秒) の速度において 9 0 mm の掃引幅にわたって振動させ、そこで 1 回の「拭取り」は、1 回の 9 0 mm の移動として定義される。スタイラスは、直径が 3 . 2 c m の平坦で円筒形のベース形状を有した。スタイラスは、フィルム表面に垂直なスチールウールによって作用される力を増大するために追加のおもりを取り付けることができるよう設計された。試料は、4 0 0 g の荷重で 5 0 回拭取り試験される。# 0 0 0 0 スチールウールシートは、「マジックサンド - サンディングシート (Magic Sand-Sanding Sheets)」(ハットプロダクツ (Hut Products)、ミズーリ州フルトン (Fulton)) である。# 0 0 0 0 は、6 0 0 ~ 1 2 0 0 グリットのサンドペーパーの規定グリットと等価である。3 . 2 c m のスチールウールディスクを、サンディングシートからダイカットし、3 . 2 c m スタイラスベースに、3 M ブランド・スコッチ永久粘着転写テープ (3M Brand Scotch Permanent Adhesive Transfer tape) (3 M、ミネソタ州セントポール (St. Paul)) で接着する。コーティングの外観は、耐久性試験の後で目視評価される (引掻き傷があるかないか)。接触角は、スチールウール摩耗後の摩耗跡、及びスチールウール跡の影響を受けない摩耗跡に隣接するブランクの区域で (即ち、スチールウール試験前に) 測定した。接触角測定は、「接触角測定」の測定を用いて行う。特に記載のない限り、データは 3 回の測定の平均に基づいて報告される。それぞれのブランクに 3 滴を落とす。接触角は、それぞれの液滴の右側及び左側で測定する。

【 0 1 1 2 】

クリーニングティッシュ耐久性試験

コーティングされたポリカーボネートを、サイトサーバーズ・プレモイステッド・レンズクリーニングティッシュ (Sight Savers Pre-moistened Lens Cleaning Tissue) (ボシュロム (Bausch & Lomb)) で、特に記載のない限り、前後に 1 0 0 回、清浄にした。続いて、清浄にした領域を乾燥させ、シャープビー (Sharpie) マーカーを用いて試験し、撥マーカー性試験に従って評価した。

【 0 1 1 3 】

材料:

特に記載のない限り、実施例のように使用する:

「H E P O -」は、メチルエステル $F(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)C(O)OCH_3$ の末端基 $F(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)-$ を指し、その分子量は $> 1000 \text{ g/mol}$ であり、米国特許第 3, 250, 808 号 (ムーア (Moor e) ら) に報告された方法に従って調製できる。

【 0 1 1 4 】

H E P O - C (O) N (H) C H ₂ C H ₂ O H (H E P O - O H 又は H E P O) は、米国特許第 7, 094, 829 号 (オーデネルト (Audenaert) ら) に記載された方法と類似の方法で調製した。

【 0 1 1 5 】

「A - 174」は、 $CH_2 = C(CH_3)C(O)OCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ であり、ユニオンカーバイド (Union Carbide) から入手できる。

【 0 1 1 6 】

3 モルの 1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネートを 1 モルの水と反応させることで誘導される、デスモデュア (Desmodur) (商標) N - 100 ポリイソシアネート - トリイソシアネート官能ピウレット (ペンシルバニア州ピッツバーグ (Pittsburgh) のバイエルボ

10

20

30

40

50

リマーズ社 (Bayer Polymers LLC)) より入手可能)。

【 0 1 1 7 】

3 モルの 1 , 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート ((ペンシルバニア州ピッツバーグ (Pittsburgh) のバイエルポリマーズ社 (Bayer Polymers LLC)) より入手可能) の三量体化から誘導される、デスモデュア (Desmodur) (商標) N - 3 3 0 0 イソシアネート - トリイソシアネート官能イソシアヌレート。

【 0 1 1 8 】

「 I P D I 」は、イソホロンジイソシアネート、9 8 % (MW=2 2 2 . 2 9) で、アルドリッチ (Aldrich) より入手した。

【 0 1 1 9 】

「 A P T M S 」はアミノプロピルトリメトキシシランで、ウィスコンシン州ミルウォーキー (Milwaukee) のシグマ - アルドリッチ (Sigma-Aldrich) より入手した。

【 0 1 2 0 】

「 S H P 4 0 1 プライマー」は、ポリ (メチルメタクリレート) の約 2 % 溶液で、ニューヨーク州ウォーターフォード (Waterford) の G E シリコンズ (GE Silicones) より入手した。

【 0 1 2 1 】

「 D B T D L 」は、ジ - n - ブチルジラウレートで、アルドリッチ (Aldrich) より入手した。

【 0 1 2 2 】

試験に使用したポリカーボネートのプラークは、G E (イリノイ州マウントバーノン (Mount Vernon)) の G E レクサン (Lexan) 1 0 1 から、ミネソタ・モールド & エンジニアリング (Minnesota Mold & Engineering) (ミネソタ州バドナイスヘイツ (Vadnais Heights)) により成型された。

【 0 1 2 3 】

試験に使用したガラスマイクロスライド (Glass Micro Slides) は、コーニング・グラスワークス (Corning Glass Works) 科学用ガラス器具事業部 (Scientific Glassware Dept.) (ニューヨーク州コーニング (Corning) 1 4 8 3 0) からの N o . 2 9 4 7 ; 7 5 × 5 0 mm 平板である。

【 0 1 2 4 】

「 S H - 1 」は、G E S H C 1 2 0 0 (商標) 光学グレード耐摩耗性シリコンハードコートで、ニューヨーク州ウォーターフォード (Waterford) の G E シリコンズ (GE Silicones) より入手した。

【 0 1 2 5 】

「 S H - 2 」は、G E S H C 5 0 2 0 (商標) 光学グレード耐摩耗性シリコンハードコートで、ニューヨーク州ウォーターフォード (Waterford) の G E シリコンズ (GE Silicones) より入手した。

【 0 1 2 6 】

「 S H - 3 」は、G E A S 4 0 0 0 (商標) 耐候性耐摩耗性シリコンハードコートで、ニューヨーク州ウォーターフォード (Waterford) の G E シリコンズ (GE Silicones) より入手した。

【 0 1 2 7 】

「 T E O S 」は、テトラエトキシシランで、アルドリッチ (Aldrich) より入手した。

【 0 1 2 8 】

「 V a z o - 6 7 」は、2 , 2 ' - アゾビス (2 - メチルブチロニトリル) で、(デラウェア州ウィルミントン (Wilmington) のデュポンケミカルカンパニー (DuPont Chemical Company)) より入手した。

【 0 1 2 9 】

S A O - 1 シランアクリレートオリゴマーアルコールの調製 :

【 0 1 3 0 】

10

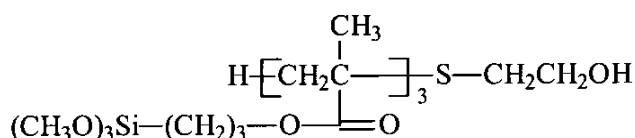
20

30

40

50

【化 8】



【0131】

約237mL(8oz)のボトルに、14.90gのA-174(MW=248.4、60mmol)、1.56gのHSC₂H₂OH(MW=78、20mmol)、38.4gの酢酸エチル及び0.3gのVazo-67を添加した。溶液に窒素を1分間バブリングした後、封をしたボトルを70の油浴中で、磁気攪拌しながら24時間重合し、固形分30%の透明な溶液を得た。FTIR分析から、CH₂=CMeC(O)-シグナルは観察されず、完全にオリゴマー化(平均分子量=822)したことが示された。

10

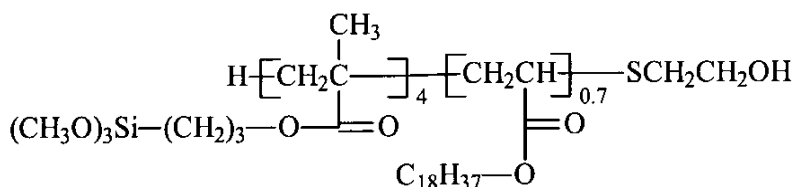
【0132】

SAO-2、シランアクリレートオリゴマーアルコールの調製：

【0133】

【化 9】

20



【0134】

約237mL(8oz)のボトルに、39.74gのA-174(MW=248.4、160mmol)、8.70gのオクタデシルアクリレート(MW=324、26.8mmol)、3.12gのHSC₂H₂OH(MW=78、40mmol)、103.3gの酢酸エチル及び10.9gのVazo-67を添加した。溶液に窒素を1分間バブリングした後、封をしたボトルを70の油浴中で、磁気攪拌しながら10時間重合した。追加の0.70gのVazo-67を添加し、更に14時間オリゴマー化を継続し、固形分33%の透明な溶液を得た。FTIR分析から、CH₂=CMeC(O)-シグナルは観察されず、完全にオリゴマー化(平均分子量=1294)したことが示された。

30

【0135】

ペルフルオロポリエーテルウレタンの調製：

FA-1、HEPO-OH/N100/SAO-1/APTMS(当量比1/3/1/1)：

40

約237mL(8oz)のボトルに、5.73gのN100(EW=190、30mmol)、13.14gのHEPO-OH(MW=1314、10mmol)、27.4gの30%SAO-1(固体8.22g、10mmol)、49.5gのEtOAc溶媒及び5滴のDBTDL触媒を添加した。封をしたボトルを70の油浴中で、磁気攪拌しながら4時間反応させた。続いて、2.21gのAPTMS(10mmol)を室温で添加し、混合物を室温で0.5時間反応させた後、70で更に4時間反応させた。固形分30%の透明な溶液を得た。FTIR分析から、未反応の-NCOシグナルは観察されず、完全に反応したことが示された。

【0136】

FA-2、HEPO-OH/N3300/SAO-1/APTMS(当量比1/3/1

50

/ 1) :

F A - 2 は、N 1 0 0 の代わりに 5 . 7 6 g の N 3 3 0 0 を用いて、F A - 1 と類似の方法で調製した。

【 0 1 3 7 】

F A - 3、H E P O - O H / N 1 0 0 / S A O - 2 (当量比 1 / 3 / 2) :

約 2 3 7 m L (8 o z) のボトルに、2 . 9 3 g の N 1 0 0 (E W = 1 9 0、1 5 . 3 4 m e q)、6 . 7 1 g の H E P O - O H (M W = 1 3 1 4、5 . 1 m e q)、3 8 . 9 0 g の 3 3 % S A O - 2 (固体 1 2 . 9 9 g、1 0 m e q O H)、2 2 . 5 g の酢酸エチル及び 4 滴の D B T D L 触媒を添加した。封をしたボトルを 7 0 の油浴中で、磁気撹拌しながら 8 時間反応させた。F T I R 分析から、未反応の - N C O シグナルは観察されず、完全に反応したことが示された。

10

【 0 1 3 8 】

F A - 4、H E P O - O H / N 1 0 0 / S A O - 2 (当量比 0 . 7 0 / 3 / 2 . 2 5) :

約 2 3 7 m L (8 o z) のボトルに、2 . 5 5 g の N 1 0 0 (E W = 1 9 0、1 3 . 3 5 m e q N C O)、4 . 2 0 g の H E P O - O H (M W = 1 3 4 4、3 . 1 2 m e q)、3 8 . 9 0 g の 3 3 % S A O - 2 (固体 1 2 . 9 9 g、1 0 m e q O H)、2 0 g の E t O A c 溶媒及び 4 滴の D B T D L 触媒を添加した。封をしたボトルを 7 0 の油浴中で、磁気撹拌しながら 8 時間反応させた。F T I R 分析から、未反応の - N C O シグナルは観察されず、完全に反応したことが示された。

20

【 0 1 3 9 】

F A - 5、H E P O - O H / I P D I / S A O - 2 (当量比 1 / 2 / 1) :

約 2 3 7 m L (8 o z) のボトルに、2 . 0 4 g の I P D I (M W = 2 2 2 . 2 9、9 . 1 7 m m o l)、1 2 . 0 5 g の H E P O - O H (M W = 1 3 4 4、9 . 1 7 m m o l)、3 3 g の M E K 溶媒及び 4 滴の D B T D L 触媒を添加した。封をしたボトルを 7 0 の油浴中で、磁気撹拌しながら 2 時間反応させ、透明な溶液を得た。続いて、3 6 . 0 g の 3 3 % S A O - 2 (1 1 . 8 8 g 固体、9 . 1 7 m m o l) を室温で添加し、混合物を 7 0 で更に 4 時間反応させた。F T I R 分析から、未反応の - N C O シグナルは観察されず、完全に反応したことが示された。

30

【 0 1 4 0 】

ポリカーボネート (P C) 上へのコーティング :

ポリカーボネート基材 (1 0 c m x 1 0 c m) に、ハードコートコーティング組成物をディップコーティングプロセスを用いてコーティングした。プライマー (S H P 4 0 1) 及びシリコンハードコート (S H - 1、S H - 2 及び S H - 3) は、受け取ったままの状態で使用した。フルオロケミカル添加剤の 3 0 % 酢酸エチル溶液を、最初にメタノールで 0 . 5 % に希釈し、続いて約 1 8 % S H C 1 2 0 0 ハードコートに 0 . 3 重量% ~ 0 . 5 重量% で添加した。コーティングを形成するため、それぞれのポリカーボネートプラークを最初に S H P 4 0 1 プライマーの溶液に 9 0 c m / 分の速度で浸漬した。基材全体がプライマーに浸漬されると、基材をプライマーから 9 0 c m / 分の速度で取り出し、室温で 1 0 分間、空気乾燥した。乾燥した基材を、続いてシリコンハードコートの溶液又は 0 . 3 ~ 0 . 5 重量% のフッ素化ウレタンアクリレートシランオリゴマーを含有するシリコンハードコートの溶液に (特に記載のない限り)、9 0 c m / 分の速度で浸漬し、1 9 c m / 分の速度で引き出した後、室温で 2 0 分間空気乾燥し、最後にオープン内で 3 0 分、1 3 0 で加熱した。

40

【 0 1 4 1 】

コーティングされた硬化ポリカーボネートプラークを、表 1 に示すように、コーティングされたポリカーボネートのコーティングの品質及び撥マーカ性について試験した。コーティングの品質は、目視判断した。欠陥のないコーティングは非常によいと評価し、小さな欠陥のあるものは良好と評価した。

【 0 1 4 2 】

50

【表 2】

表 1 : コーティングの品質及び撥マーカ－性試験

処方番号	処方	コーティングの品質	撥マーカ－性		
			シャープピー (Sharpie)	ビザビ (Vis-a-Vis)	キングサイズ (King Size)
1	0. 3 %FA-1、SH-1 溶液	非常に良い	1	1	3
2	0. 5 %FA-1、SH-1 溶液	良好	1	1	1
3	0. 3 %FA-1、SH-2 溶液	非常に良い	1	1	1
4	0. 3 %FA-1、SH-3 溶液	非常に良い	1	1	1
5	0. 3 %FA-2、SH-1 溶液	非常に良い	1	2	3
6	0. 5 %FA-2、SH-1 溶液	良好	1	1	1
7	0. 3 %FA-3、SH-1 溶液	非常に良い	1	1	1
8	0. 5 %FA-3、SH-1 溶液	良好	1	1	1
9	0. 3 %FA-4、SH-1 溶液	非常に良い	1	1	2
10	0. 5 %FA-4、SH-1 溶液	非常に良い	1	1	1
11	0. 3 %FA-5、SH-2 溶液	非常に良い	1	1	1
12	0. 3 %FA-5、SH-3	非常に良い	1	1	1
C-1	PC (コーティングなし)	非常に良い	5	5	5
C-2	SH-1	非常に良い	5	5	5
C-3	SH-2	非常に良い	5	5	5
C-4	SH-3	非常に良い	5	5	5

【 0 1 4 3 】

表 1 から、上記すべてのフッ素化ウレタンアクリレートシランオリゴマーがシリコンハードコートと優れた適合性を持ち、種々のマーカ－に対する良好な撥性を与えており、低い表面エネルギー及び染み及び塗料に対する低い接着性を示す。

【 0 1 4 4 】

表 2 は、表 1 のコーティングされたプラークからの前進、後退、及び静的接触角データ

10

20

30

40

50

を示す。報告データは、少なくとも2回の測定の平均である。

【0145】

【表3】

表2：水及びヘキサデカン（HD）接触角測定

処方番号	処方	H ₂ O			HD		
		前進	後退	静的	前進	後退	静的
1	0.3%FA-1、SH-1溶液	108	84	106	73	63	71
2	0.5%FA-1、SH-1溶液	114	83	106	72	63	70
3	0.3%FA-1、SH-2溶液	111	68	102	69	56	67
4	0.3%FA-1、SH-3溶液	119	75	111	73	57	71
5	0.3%FA-2、SH-1溶液	111	76	109	72	53	70
7	0.3%FA-3、SH-1溶液	109	78	106	70	43	67
9	0.3%FA-4、SH-1溶液	105	84	104	64	42	61
11	0.3%FA-5、SH-2溶液	114	75	105	73	57	71
12	0.3%FA-5、SH-3溶液	118	76	106	76	50	74

10

【0146】

【表4】

20

表3：表1のコーティングされたブランクからの耐溶媒性能

処方番号	IPA	トルエン	MIBK	アセトン	EtOAc	MEK	DMF
1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1
3	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1
4	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1
5	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1
7	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1
8	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1
9	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1
11	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1
12	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1	C/1
C-2	C/5	C/5	C/5	C/5	C/5	C/5	C/5

30

【0147】

コーティングされたポリカーボネートを、サーバーズ・プレモイステッド・レンズクリーニングティッシュ（Savers Pre-moistened Lens Cleaning Tissue）（ボシュロム（Bausch & Lomb）で、前後に100回、清浄にした。続いて、清浄にした部分を乾燥し、シャープ（Sharpie）マーカーで試験し。その評価結果を表4に記録する。これはIPA含有レンズクリーニングティッシュで100回清浄にした後で撥マーカー性に影響がないことを示す。

40

【0148】

【表 5】

表 4 : サイトセーバーズ (Sight Savers) (商標) レンズクリーニング
ティッシュ (Lens Cleaning Tissue) での耐久性

処方番号	コーティング外観	シャープピー (Sharpie) 撥性、評価
1	変化なし	あり、1
2	変化なし	あり、1
3	変化なし	あり、1
4	変化なし	あり、1
5	変化なし	あり、1
7	変化なし	あり、1
8	変化なし	あり、1
9	変化なし	あり、1
10	変化なし	あり、1

10

【0149】

スチールウール試験の結果を表 5 にまとめる (荷重 400 g で 50 回拭き取り) スチールウール試験前の結果と比較して、これらのハードコートはスチールウール摩耗に対して良好な耐久性を示した。

20

【0150】

【表 6】

表 5 : スチールウール試験での耐久性

処方番号	コーティング表面	シャープピー (Sharpie) 撥性	スチールウール試験後	
			H ₂ O前進/後退/静的	H ₂ O前進/後退/静的
1	引っ掻き傷なし	あり	108/70/104	72/60/69
3	引っ掻き傷なし	あり	108/74/106	66/50/63
4	引っ掻き傷なし	あり	98/71/98	70/53/69
5	引っ掻き傷なし	あり	110/70/105	71/54/70
7	引っ掻き傷なし	あり	96/68/90	71/49/63
9	引っ掻き傷なし	あり	104/69/101	66/39/66
11	引っ掻き傷なし	あり	101/72/100	69/49/68
12	引っ掻き傷なし	あり	116/81/108	73/59/70

【0151】

ポリ(メチルメタクリレート)シート、PMMAへのコーティング:

ポリカーボネートと類似のコーティングプロセスを使用して、フルオロケミカル添加剤を用いたシリコンハードコートを用いたポリ(メチルメタクリレート)シートにコーティングして硬化した、ただしプライマーは不要であった。代表的な結果を表6(処方、コーティングの品質及び撥マーカ性)及び表7(接触角)に示す。

【0152】

10

20

30

40

【表 7】

表 6 : コーティングの品質及び機マーカー性試験

処方番号	処方	コーティングの品質	機マーカー性		
			シャープ (Sharpie)	ビザビ (Vis-a-Vis)	キングサイズ (King Size)
1	0. 3%FA-1、SH-1 溶液	普通	1	1	1
3	0. 3%FA-1、SH-2 溶液	非常に良い	1	3	2
5	0. 3%FA-2、SH-1 溶液	普通	1	1	2
7	0. 3%FA-3、SH-1 溶液	良好	2	1	3
9	0. 3%FA-4、SH-1 溶液	非常に良い	2	1	2
12	0. 3%FA-5、SH-3 溶液	非常に良い	1	2	2
C-2	SH-1 (FAなし)	良好	5	5	5
C-5	PMMA	非適用	5	5	5

【 0 1 5 3 】

10

20

30

40

【表 8】

表 7 : 接触角

処方番号	処方 (F A)	H ₂ O			H D		
		前進	後退	静的	前進	後退	静的
1	0. 3 % F A - 1、S H - 1 溶液	1 2 0	8 0	1 0 7	6 9	6 0	6 8
3	0. 3 % F A - 1、S H - 2 溶液	1 0 5	7 8	9 9	5 6	3 8	5 4
5	0. 3 % F A - 2、S H - 1 溶液	1 1 7	7 8	1 0 9	7 1	5 3	6 9
7	0. 3 % F A - 3、S H - 1 溶液	1 0 8	7 4	1 0 1	6 7	3 9	6 3
9	0. 3 % F A - 4、S H - 1 溶液	1 0 9	7 8	1 0 4	6 3	3 4	6 1
1 2	0. 3 % F A - 5、S H - 3 溶液	1 1 5	7 9	1 0 4	6 3	3 3	6 3

【 0 1 5 4 】

耐溶媒性試験の結果を表 8 にまとめた。

【 0 1 5 5 】

【表 9】

表 8 : 耐溶媒性能

処方番号	I P A	トルエン	M I B K	アセトン	E t O A c	MEK	DMF
1	C / 1	C / 1	C / 1	C / 1	C / 1	C / 1	C / 1
3	C / 1	C / 1	C / 1	C / 1	C / 1	C / 1	C / 1
5	C / 1	C / 1	C / 1	C / 1	C / 1	C / 1	C / 1
7	C / 1	C / 1	C / 1	C / 1	C / 1	C / 1	C / 1
9	C / 1	C / 1	C / 1	C / 1	C / 1	C / 1	C / 1
1 2	C / 1	C / 1	C / 1	C / 1	C / 1	C / 1	C / 1
C - 2	C / 5	C / 5	C / 5	C / 5	C / 5	C / 5	C / 5

【 0 1 5 6 】

コーティングされたポリ (メチルメタクリレート) (PMMA) シートを、サーバーズ・プレモイステッド・レンズクリーニングティッシュ (Savers Pre-moistened Lens Cleaning Tissue) (ボシュロム (Bausch & Lomb) で、前後に 1 0 0 回、清浄にした。乾燥後、清浄にした領域をシャープイー (Sharpie) マーカーで試験した。その評価結果を表 9 に記録する。

【 0 1 5 7 】

【表 1 0】

表 9 : サイトサーバーズ・レンズクリーニングティッシュ (Sight Savers Lens Cleaning Tissue) での耐久性

処方番号	処方	コーティング 外観	撥シャープイー (Sharpie) 性、 評価
1	0. 3 % F A - 1、S H - 1 溶液	変化なし	あり、1
5	0. 3 % F A - 2、S H - 1 溶液	変化なし	あり、1
7	0. 3 % F A - 3、S H - 1 溶液	変化なし	あり、1
9	0. 3 % F A - 4、S H - 1 溶液	変化なし	あり、1

10

20

30

40

50

【 0 1 5 8 】

コーティングされたポリカーボネートを、3.17 cm (1.25 インチ) スタイラスを用いて、400 g のおもりで50回こすることにより試験した。スチールウール試験後の結果を表10にまとめ、表7のスチールウール試験前と比較する。

【 0 1 5 9 】

【表11】

表10：スチールウール試験での耐久性

処方番号	コーティング表面	撥シャーピー (Sharpie) 性	接触角 (前進/後退/静的) スチールウール試験後	
			H ₂ O	HD
1	引っ掻き傷なし	あり	109/75/101	72/57/71
5	引っ掻き傷なし	あり	112/76/108	68/51/70
7	引っ掻き傷なし	あり	97/70/92	64/36/62
9	引っ掻き傷なし	あり	105/71/102	63/34/63

10

【 0 1 6 0 】

ガラスへのコーティング：

フルオロケミカル添加剤 (0.3 重量%) を用いたシリコンハードコートを選択した処方を、これまでと類似のプロセスによってガラス上にディップコーティングした。ディップコーティング後、ガラススライドを100 で10分間硬化した。コーティングされたガラスの代表的な接触角データを表11にまとめる。

20

【 0 1 6 1 】

【表12】

表11：接触角

処方番号	コーティングの品質	撥シャーピー (Sharpie) 性	H ₂ O			HD		
			前進	後退	静的	前進	後退	静的
1	OK	4	115	70	105	75	68	70
7	OK	4	111	73	103	65	40	61
9	OK	4	106	73	101	63	37	58

30

【 0 1 6 2 】

妥当な水及び油接触角の結果が得られたが、コーティングは全体的に普通の撥マーカ性及び耐久性を示した。撥マーカ性及び耐久性は、より多くの添加剤がより薄いコーティングに使用されたときに改良できることが見出された。表12は、異なるコーティング濃度で、異なる量のFA-1を用いたSH-1の代表的なコーティング処方の対応する撥マーカ性及び接触角をまとめた。

40

【 0 1 6 3 】

【表 1 3】

表 1 2 : 接触角及び撥マーカ一性試験

処方番号	処方	コーティング％*	コーティングの品質	H ₂ O 前進／後退／静的	HD 前進／後退／静的	撥マーカ一性**
13	0.3%FA-1、SH-1 溶液	9.00%	非常に良い	105 76 101	49 36 48	4/4/3
14	0.9%FA-1、SH-1 溶液	9.00%	非常に良い	113 69 107	73 54 71	2/1/1
15	1.7%FA-1、SH-1 溶液	9.00%	非常に良い	111 72 106	71 55 69	1/1/1
16	0.3%FA-1、SH-1 溶液	4.50%	非常に良い	100 74 91	45 32 44	5/4/3
17	3.8%FA-1、SH-1 溶液	4.50%	非常に良い	110 75 99	72 54 70	1/1/1
18	7.3%FA-1、SH-1 溶液	4.50%	非常に良い	112 73 102	68 52 68	1/1/1
19	10%FA-1、SH-1 溶液	4.50%	非常に良い	106 77 101	71 53 70	1/1/1

* : メタノールで希釈、** 撥マーカ一性の順序、シャープピー (Sharpie) / ビザビ (Vis-à-vis) / キングサイズ (KingSize)

【0164】

一般的用途には、室温での硬化がコーティング基材の良好な性能を与える。2%コーティング溶液でのガラスへのコーティング及び室温で24時間の硬化を実施した。コーティングされたガラスを評価し、良好な耐久性を示した。サーパスフェイシャルティッシュ (Surpass facial tissue) (キンバリー・クラーク (Kimberly-Clark)) を用いた20回拭き取り耐久性試験後、コーティング外観の変化は観察されなかった。表13に、耐久性試

10

20

30

40

50

験前後の接触角データを示す。

【 0 1 6 5 】

【 表 1 4 】

表 1 3 : 耐久性及び接触角

処方番号	処方 (2%)	拭取り前			拭取り後		
		H ₂ O前進/後退/静的			H ₂ O前進/後退/静的		
C-2	SH-1	98	64	94	44	27	43
20	5%FA-1、SH-1溶液	117	65	104	110	48	103
21	7%FA-1、SH-1溶液	116	62	102	107	47	100
22	9%FA-1、SH-1溶液	116	59	105	108	45	101
23	11%FA-1、SH-1溶液	113	60	102	95	35	89
24	13%FA-1、SH-1溶液	115	43	107	106	37	99
25	16%FA-1、SH-1溶液	115	59	105	113	48	103
26	20%FA-1、SH-1溶液	112	55	106	78	44	73

【 0 1 6 6 】

フルオロケミカルウレタンシラン、FA-1及びFA-4(MEKで1%に希釈)を、1% HCl-H₂O触媒を用い、TEOS(MEK中1%)あり及びなしでも処方し、清浄にしたガラスライド上にディップコーティングし、室温で24時間硬化した。測定された静的接触角を表14にまとめた。

【 0 1 6 7 】

【 表 1 5 】

表 1 4 : 接触角

処方番号	処方*	硬化	静的H ₂ O接触角	静的HD接触角
27	FA-1/HCl-H ₂ O (重量比1/1)	室温24時間	85	71
28	FA-4/HCl-H ₂ O (重量比1/1)	90℃30分	90	42
29	FA-4/HCl-H ₂ O (重量比5/1)	室温24時間	94	55
30	FA-1/TEOS/HCl-H ₂ O (重量比1/4/1)	室温24時間	96	71
31	FA-4/TEOS/HCl-H ₂ O (重量比1/4/1)	室温24時間	83	34

*: FA-1、FA-4及びTEOSをMEKで1%まで希釈した; HCl-H₂Oは、1% HCl水溶液であった; 配合されたコーティング溶液は、ディップコーティングの前に室温で30分静置した。

フロントページの続き

(74)代理人 100102990

弁理士 小林 良博

(74)代理人 100160543

弁理士 河野上 正晴

(72)発明者 キウ, ツァイ - ミン

アメリカ合衆国, ミネソタ 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

審査官 武貞 亜弓

(56)参考文献 特開2005-213502(JP, A)

特表2010-530465(JP, A)

特開昭63-046271(JP, A)

特開平07-206973(JP, A)

特表2005-527674(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 18/00 - 18/87