

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-508420
(P2005-508420A)

(43) 公表日 平成17年3月31日(2005.3.31)

(51) Int.C1.⁷

C08G 65/336
C08G 65/337
C09D 7/12
C09D 171/00
C09D 183/00

F 1

C08G 65/336
C08G 65/337
C09D 7/12
C09D 171/00
C09D 183/00

テーマコード(参考)

4 J 005
4 J 038

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 55 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-542252 (P2003-542252)
 (86) (22) 出願日 平成14年8月27日 (2002.8.27)
 (85) 翻訳文提出日 平成16年5月7日 (2004.5.7)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/027331
 (87) 国際公開番号 WO2003/040209
 (87) 国際公開日 平成15年5月15日 (2003.5.15)
 (31) 優先権主張番号 10/010,144
 (32) 優先日 平成13年11月8日 (2001.11.8)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 599056437
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 55144-
1000, セント ポール, スリーエム
センター
(74) 代理人 100099759
弁理士 青木 篤
(74) 代理人 100077517
弁理士 石田 敏
(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】フルオロケミカルポリエーテルシラン重縮合物を含むコーティング組成物、およびそれらの使用

(57) 【要約】

ポリフルオロポリエーテルセグメントと1分子当たり少なくとも2つのシラン基S i (Y)_{3-x}(R¹)_x(式中、R¹はアルキル基を表し、Yは加水分解性基を表し、かつxは0または1である)とを有する、少なくとも1つのフルオロケミカルポリエーテルシラン化合物と、1分子当たり少なくとも2つの加水分解性基を有する、1以上の非フッ素化化合物との縮合生成物、およびそれらの反応生成物を含む組成物が開示されている。この組成物は、耐久性のある撥水性、撥油性および防汚染性を基材に提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

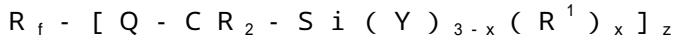
A. ポリフルオロポリエーテルセグメントと、1分子当たり少なくとも2つのシラン基-Si(Y)_{3-x}(R¹)_x（式中、R¹はアルキル基を表し、Yは加水分解性基を表し、かつxは0または1である）とを有する、少なくとも1つのフルオロケミカルポリエーテルシラン化合物と、

B. 1分子当たり少なくとも2つの加水分解性基を有する、Si、Ti、Zr、B、Al、Ge、V、Pb、SnおよびZnからなる群より選択される元素Mの、実質的な量の1以上の非フッ素化化合物と、

の実質的に完全な縮合反応後に得ることが可能な反応生成物を含む、組成物。 10

【請求項 2】

前記フルオロケミカルポリエーテルシラン化合物（A）が、次式：



（式中、R_fは多価ポリフルオロポリエーテルセグメントを表し、Qは有機二価連結基を表し、R¹はC₁～C₈アルキル基を表し、Yは加水分解性基を表し、Rは、水素、または1から4の炭素原子を有するアルキル基を表し、それによってR基は同一であっても異なってもよく、zは2、3または4であり、かつxは0または1である）に相当する、請求項1に記載の組成物。

【請求項 3】

前記成分（B）が、次式：



（式中、R²は非加水分解性基を表し、Mは、Si、Ti、Zr、B、Al、Ge、V、Pb、SnおよびZnからなる群より選択される元素を表し、pは、Mの原子価に依存して3または4であり、qは0、1または2であり、かつY¹は加水分解性基を表す）に従う化合物である、請求項1に記載の組成物。 20

【請求項 4】

前記反応生成物が、前記成分（A）および（B）と、さらなる架橋剤（C）との実質的に完全な縮合反応から得ることが可能な反応生成物である、請求項1に記載の組成物。

【請求項 5】

前記架橋剤（C）が、Si、Ti、Zr、B、Al、Ge、V、Pb、SnおよびZnからなる群より選択される元素M¹の化合物であり、前記架橋剤（C）が、1分子当たり、少なくとも1つの加水分解性基と、少なくとも1つの、架橋反応において連結可能な反応性官能基とをさらに有する、請求項4に記載の組成物。 30

【請求項 6】

成分（A）および（B）における前記加水分解性基が同一であっても異なっていてもよく、かつハライド基、アルコキシ基、アシロキシ基、アリールオキシ基またはポリオキシアルキレン基より独立して選択される、請求項1に記載の組成物。

【請求項 7】

前記ポリフルオロポリエーテルセグメントが、- (C_nF_{2n}O) - 、 - (CF(Z)O) - 、 - (CF(Z)C_nF_{2n}O) - 、 - (C_nF_{2n}CF(Z)O) - 、 - (CF₂CF(Z)O) - （式中、Zは、1から9の炭素原子および0から4の酸素原子を有する、直鎖、分枝鎖または環式であってもよい、ペルフルオロアルキル基、酸素置換ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアルコキシ基、または酸素置換ペルフルオロアルコキシ基であり、かつnは1から12までの数である）およびそれらの組み合わせからなる群より選択される過フッ素化繰返し単位を含む、請求項1に記載の組成物。 40

【請求項 8】

成分（A）と成分（B）との重量比が1：1から1：20である、請求項1に記載の組成物。

【請求項 9】

0.01重量%から5重量%の請求項1に記載の組成物と有機溶媒とを含む、コーティン 50

グ組成物。

【請求項 1 0】

請求項 1 に記載の組成物から誘導可能なコーティングを含む、被覆基材。

【請求項 1 1】

成分 (A)、(B) および任意に請求項 5 に記載の (C) を混合する工程と、反応の実質的な完了が検出されるまで前記成分を反応させる工程とを含む、ペルフルオロポリエーテル縮合生成物の調製方法。

【請求項 1 2】

前記成分 (A)、(B) および任意の (C) が、水および酸触媒または塩基触媒とさらに混合される、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

請求項 1 において定義されたようなコーティング組成物により、基材の表面の少なくとも一部をコーティングする工程を含む、基材の処理方法。

【請求項 1 4】

前記基材が、ガラス、セラミック、金属またはポリマー基材である、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 5】

前記被覆基材を、40 から 400 の範囲の高温にさらす工程をさらに含む、請求項 1 3 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリフルオロポリエーテルセグメントと 1 分子当たり少なくとも 2 つの加水分解性シラン基とを有する、少なくとも 1 つのフルオロケミカルポリエーテルシラン化合物と、1 分子当たり少なくとも 2 つの加水分解性基を有する、1 以上の非フッ素化化合物との縮合生成物を含む組成物に関する。また本発明は、耐久性のある撥水性、撥油性および防汚染性を基材に提供するための組成物の使用に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、基材に撥剤特性を提供するために様々な努力が行われてきた。例えば、米国特許第 4,687,707 号 (= EP-A-0166363 号) は、抗汚れ特性を有する低反射率、透明材料を記載しており、これは、ポリフッ素化または過フッ素化炭素鎖を有するフッ素含有ケイ素化合物の縮合生成物の薄層を含むコーティングを有する透明基材を含む。

【0003】

国際公開第 99/03941 号は、一般式 $R_a M Z_b$ ($a = 0$ から 3; $b = 1$ から 4; $a + b = 3, 4$) の少なくとも 1 つの化合物 (A) と、一般式 $R'_x M Z_y$ ($x = 1$ から 3; $y = 1$ から 3; $x + y = 3, 4$) の少なくとも 1 つの化合物 (B) との縮合物を含むコーティング材料 (式中、R は非加水分解性有機基であり、M は、元素周期表の主族 I II から V、または亜族 I II から I V より選択される元素であり、Z は加水分解性基であり、かつ少なくとも 1 つの R' は、少なくとも 2 つの原子により M から分離したペルフルオロポリエーテル構造を含有し、かつ少なくとも 1 つの R は、少なくとも 1 つの R' と同等ではない) に関する。組成物は、多孔性ポリマーのような基材に疎油性を提供するために使用される。

【0004】

米国特許第 5,739,369 号 (= EP-A-0738771 号) は、(A) フルオロアルキル基含有アルコキシシランと、(B) アミノ基含有アルコキシシランと、任意にさらに (C) アルキル基含有アルコキシシランとの反応生成物を含む水溶性表面処理剤に関する。ガラスおよび他の基材を処理して、それらに撥水性のような特性を付与する溶液を形成するために、この薬剤を水で希釈する。

【0005】

米国特許第5,919,886号は、エラストマーを得るために有用なフッ素含有有機ケイ素化合物、および同化合物を含有する室温硬化性ケイ素組成物に関する。

【0006】

米国特許第5,306,758号(=EP-A-0433070号)は、フルオロカーボンをベースとする、硬化性、架橋性組成物、および低表面エネルギークリースライナーを形成するために使用することができる、それらから調製されたコーティングを記載している。

【0007】

米国特許第5,922,787号(=EP-0797111号)は、ペルフルオロポリエーテル基を有するアルコキシラン化合物を含有する組成物に関する。抗汚損性フィルムを形成するために、この組成物を使用することができる。10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、我々の調査結果によると、従来から既知の幾つかの表面コーティングは、容認できるレベルの初期の撥剤特性を提供するが、コーティングの摩耗のため、しばしば撥剤特性の損失に遭遇することが指示される。また、非フッ素含有成分をコーティング組成物中で追加的に使用する場合、しばしば段階的な加水分解が必要とされ(例えば、米国特許第5644014号を参照のこと)、ここでは、第1の工程において、非フッ素化シランの予備縮合が実行され、そしてその後のみ、フッ素化シラン化合物が添加されてよい。20 1工程の加水分解が実行される場合、しばしば相分離が生じ、それによって、不十分な撥剤特性を有する不均質コーティングが導びかれる。

【0009】

従って、基材上に、非常に耐久性のある撥水性、撥油性および/または防汚染性コーティングを提供することが可能なコーティング組成物を提供することが望ましい。特に、摩耗条件下でさえ初期の撥剤特性が実質的に維持される、耐久性のあるコーティングを提供することが望ましい。さらに、好ましくは、コーティング組成物を環境的に好ましい方法で適用および使用することができ、そして確実で、都合が良く、かつコスト効率の良い方法で製造することができる。30

【課題を解決するための手段】

【0010】

1つの態様において、本発明は、(A)ポリフルオロポリエーテルセグメントと、1分子当たり少なくとも2つのシラン基-Si(Y)_{3-x}(R¹)_x(式中、R¹はアルキル基を表し、Yは加水分解性基を表し、かつxは0または1である)とを有する、1以上のフルオロケミカルポリエーテルシラン化合物と、(B)1分子当たり少なくとも2つの加水分解性基を有する、Si、Ti、Zr、B、Al、Ge、V、Pb、SnおよびZnからなる群より選択される元素Mの、実質的な量の1以上の非フッ素化化合物との実質的に完全な縮合反応後に得ることが可能な反応生成物を含む組成物を提供する。用語「実質的に完全な縮合反応」は、混合物中の加水分解性基の全部または少なくとも80%、好ましくは少なくとも90%が消滅する反応を意味する。赤外線分光法およびC¹³-NMRの使用により、反応の完了を監視することができる。40

【0011】

さらなる態様において、本発明は、縮合生成物の調製方法を提供する。なおさらなる態様において、本発明はまた、上記で定義されたような組成物を基材に適用する工程を含む、基材の処理方法を提供する。基材を処理するためにフルオロケミカル組成物を使用することができ、この組成物は、かかる基材を撥油性および撥水性にすることができ、かつ/またはそれらに防汚染性を提供する。

【0012】

この組成物は、低濃度の適用において一般的に有効であり、かつ良好な耐久性を有する。50

セラミック、金属、ポリマー基材およびガラスのような基材を撥水性および／または撥油性にさせるために、この組成物は特に有用である。

【0013】

1つの実施形態において、適切な溶媒中で、試薬水、および任意の触媒の存在下で、成分を単純に混合することにより、均質な反応生成物混合物を得ることができる。第1の工程において化合物(B)の予備縮合物が形成されて、第2の工程においてフルオロケミカルポリエーテルジシラン(A)が添加される、2工程反応は必要とされない。従って、容易かつ確実な方法で、本発明の反応生成物を製造することができる。

【0014】

本発明と関連する用語「均質な混合物」は、室温で、少なくとも24時間、好ましくは1カ月間、組成物が安定であることを意味する。しかしながら、実質的な沈殿または相分離が生じることなく、幾らかの曇りが生じてもよい。

【0015】

本発明と関連する用語「加水分解性基」は、適切な条件下で縮合反応を受けることが直接可能である基か、または適切な条件下で加水分解が可能であり、それによって、縮合反応を受けることが可能である化合物が得られる基のいずれかを指す。適切な条件としては、任意に縮合触媒の存在下で、酸性または塩基性水性条件が挙げられる。

【0016】

従って、本発明で使用される場合、用語「非加水分解性基」は、適切な条件下で縮合反応を直接受けることが不可能である基か、または加水分解性基を加水分解するための上記条件下で加水分解が不可能である基のいずれかを指す。

【0017】

本明細書で使用される場合、用語、化合物の「実質的な量」は、特定の反応(例えば、縮合反応)を促進するために必要とされる化合物の触媒量より多い化合物の量を指す。従って、その化合物の実質的な量を含む組成物は、一般的に、得られる生成物がその化合物の少なくとも一部から形成されるように、化合物が反応物として作用することを可能にする。

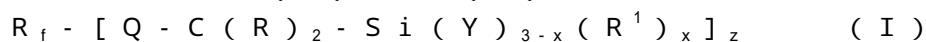
【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

成分(A)は、ポリフルオロポリエーテルセグメントと、1分子当たり少なくとも2つのシラン基-Si(Y)_{3-x}(R¹)_x(式中、R¹はアルキル基(例えば、C₁~C₈、好ましくはC₁~C₄第一級または第二級アルキル基)を表し、Yは加水分解性基を表し、かつxは0または1である)とを有する、少なくとも1つのフルオロケミカルポリエーテルシラン化合物を含む。

【0019】

好ましくは、成分(A)は、式(I):



(式中、R_fは多価ポリフルオロポリエーテルセグメントを表し、Qは有機二価架橋基を表し、R¹はアルキル基(好ましくは1から8、より好ましくは1から4の炭素原子を含有する)を表し、Yは加水分解性基を表し、Rは、水素、または1から4の炭素原子を有するアルキル基を表し、かつR基は同一であっても異なってもよく、xは0または1であり、かつzは2、3または4である)に従うフルオロケミカルポリエーテルシラン化合物である。好ましくは、両R基は水素である。

【0020】

加水分解性基Yは、同一であっても異なっていてもよく、かつ一般的に、適切な条件下で、例えば、酸性または塩基性水性条件下で加水分解が可能であり、次いで、フルオロケミカルシラン化合物は縮合反応を受けることができる。好ましくは、加水分解性基は加水分解時に、シラノール基のような、縮合反応を受けることが可能である基を生じる。

【0021】

加水分解性基の例としては、塩素、臭素、ヨウ素またはフッ素のようなハライド基、アル

10

20

30

40

50

コキシ基 - O R' (式中、R' は、好ましくは1から6、より好ましくは1から4の炭素原子を含有し、1以上のハロゲン原子により任意に置換されていてよい低級アルキル基を表す)、アシロキシ基 - O (CO) - R'' (式中、R'' は、好ましくは1から6、より好ましくは1から4の炭素原子を含有し、1以上のハロゲン原子により任意に置換されていてよい低級アルキル基を表す)、アリールオキシ基 - OR''' (式中、R''' は、好ましくは6から12、より好ましくは6から10の炭素原子を含有し、ハロゲン、および1以上のハロゲン原子により任意に置換されていてよいC₁~C₄アルキル基より独立して選択される1以上の置換基により任意に置換されていてよいアリール部分を表す)が挙げられる。上記式において、R'、R'' および R''' は、分枝構造を含んでもよい。

10

【0022】

本明細書に参照として組み入れられる米国特許第5,274,159号に開示されるように、適切な加水分解性基としては、次式



[式中、Aは次式



(式中、qは、1から40、好ましくは2から10の値を有する数であり、R⁴は水素またはメチルであり、かつ少なくとも70%のR⁴は水素である)を有する二価親水性基(a)であり、かつR³は独立して、水素、または1から4の炭素原子を有する低級アルキル基である]のポリオキシアルキレン基も挙げられる。

20

【0023】

加水分解性基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基およびプロポキシ基、塩素、ならびにアセトキシ基が挙げられる。特に好ましい加水分解性基としては、メトキシ基およびエトキシ基のようなC₁~C₄アルコキシ基が挙げられる。

【0024】

フッ素化ポリエーテルシランを表す上記式(I)中の二価ポリフルオロポリエーテル基R_fは、直鎖、分枝鎖および/または環式構造を含み得、これは、飽和であっても不飽和であってもよく、かつ1以上のカテナリー酸素原子を含有する(すなわち、1以上の非隣接-CF₂-基が-O-基により置換されていてよい)。R_fは、好ましくは過フッ素化基である(すなわち、C-F結合により、全てのC-H結合が置換される)。より好ましくは、それは、-(C_nF_{2n}O)-、-(CF(Z)O)-、-(CF(Z)C_nF_{2n}O)-、-(C_nF_{2n}CF(Z)O)-、-(CF₂CF(Z)O)-およびそれらの組み合わせの群より選択される過フッ素化繰返し単位を含み、ここでは、繰返し単位は一般的に、ランダムに、ブロックに、または交互に配列され、かつ任意に、-(C_nF_{2n})-および-(CF(Z))-単位を含み得、ここでは、nは1から12まで、好ましくは1から4までの数である。また、R_fは、環式ペルフルオロ基、例えば、環式-C₆F₁₀-基を含んでもよい。

30

【0025】

これらの繰返し単位において、Zは、ペルフルオロアルキル基、酸素含有ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアルコキシ基、または酸素置換ペルフルオロアルコキシ基であり、これらは全て、直鎖、分枝鎖または環式であり得、かつ好ましくは約1から約9の炭素原子および0から約4の酸素原子を有する。これらの繰返し単位から製造されたポリマー部分を含有するポリフルオロポリエーテルの例は、米国特許第5,306,758号(ペレライト(Pelletite))に開示されている。

40

【0026】

1つの実施形態において、二価ペルフルオロポリエーテル基のおおよその平均構造としては、-CF₂O(CF₂O)_m(C₂F₄O)_pCF₂- (式中、mの平均値は0から約50であり、かつpの平均値は0から約50であるが、ただし、mとpとの両方が同時に0であることはない)、-CF(CF₃)-OCF₂CF(CF₃)_pO-R_f'-O(CF(CF₃)CF₂O)_pCF(CF₃)-、-CF₂O(C₂F₄O)_pCF₂-および-(CF₂)

50

$_3O(C_4F_8O)_p(CF_2)_3 -$ (式中、 R_f' は、1以上の炭素および任意にカテナリーオまたはNを含有する二価ペルフルオロアルキレン基である)が挙げられる。これらのおおよその平均構造中のmおよびpの値は変動し得る。好ましくは、mの平均値は、約1から約50の範囲内であり、そしてpの平均値は、約3から約40の範囲内である。これらはポリマー材料であるので、かかる化合物は合成時に混合物として存在し、これは使用のために適切である。繰返し単位は、一般的に、ランダム、ブロックまたは交互配列で位置してよい。

【0027】

合成時に、これらの構造は、典型的にポリマー単位の混合物を含む。おおよその平均構造は、構造の混合物のおおよその平均である。さらに、過フッ素化繰返し単位の分布は、規則的であってもランダムであってもよい。

【0028】

二価連結基Qは、同一であっても異なっていてもよく、直鎖、分枝鎖または環式構造を含み得、これは飽和であっても不飽和であってもよく、かつ好ましくは1から15の原子を含有する。基Qは、1以上のヘテロ原子(例えば、酸素、窒素またはイオウ)および/または1以上の官能基(例えば、カルボニル、アミド、ウレタンまたはスルホンアミド)を含み得る。1以上のハロゲン原子(好ましくは、フッ素原子)により置換することも可能であるが、これにより化合物の不安定性が導かれ得るため、あまり望ましくない。好ましくは、二価連結基Qは、加水分解に対して実質的に安定である。

【0029】

例えば、Qは、典型的に1から15の炭素原子を含む、飽和または不飽和炭化水素基であってよい。好ましくは、Qは、好ましくは1から10の炭素原子を含有し、かつ1から4のヘテロ原子および/または1から4の官能基を任意に含有し、より好ましくは、少なくとも1つの官能基を含有する、直鎖炭化水素基である。

【0030】

適切な連結基Qとしては、共有結合に加えて、以下の構造が挙げられる。このリストのために、各kは独立して0から約20の整数であり、 k' は独立して0から20、好ましくは2から12、そして最も好ましくは2から6の整数であり、 R_1' は、水素、フェニル、または1から約4の炭素原子を有するアルキルであり、かつ R_2' は、1から約20の炭素原子を有するアルキルである。

【0031】

【表1】

10

20

30

-SO ₂ NR ₁ '(CH ₂) _k O(O)C-	-CONR ₁ '(CH ₂) _k O(O)C-
-(CH ₂) _k O(O)C-	-CH ₂ CH(OR ₂ ')CH ₂ O(O)C-
-(CH ₂) _k C(O)O(CH ₂) _k -	-(CH ₂) _k SC(O)-
-(CH ₂) _k O(CH ₂) _k O(O)C-	-(CH ₂) _k S(CH ₂) _k O(O)C-
-(CH ₂) _k SO ₂ (CH ₂) _k O(O)C-	-(CH ₂) _k S(CH ₂) _k OC(O)-
-(CH ₂) _k SO ₂ NR ₁ '(CH ₂) _k O(O)C-	-(CH ₂) _k SO ₂ -
-SO ₂ NR ₁ '(CH ₂) _k O(CH ₂) _k -	-SO ₂ NR ₁ '(CH ₂) _k -
-(CH ₂) _k O(CH ₂) _k C(O)O(CH ₂) _k -	-(CH ₂) _k SO ₂ NR ₁ '(CH ₂) _k C(O)O(CH ₂) _k -
-(CH ₂) _k SO ₂ (CH ₂) _k C(O)O(CH ₂) _k -	-CONR ₁ '(CH ₂) _k C(O)O(CH ₂) _k -
-(CH ₂) _k S(CH ₂) _k C(O)O(CH ₂) _k -	-CH ₂ CH(OR ₂ ')CH ₂ C(O)O(CH ₂) _k -
-SO ₂ NR ₁ '(CH ₂) _k C(O)O(CH ₂) _k -	-(CH ₂) _k O(CH ₂) _k -
-OC(O)NR'(CH ₂) _k -	-(CH ₂) _k NR ₁ '-
-C _k H _{2k} -OC(O)NH-	-C _k H _{2k} -NR ₁ 'C(O)NH(CH ₂) _k -,
-(CH ₂) _k NR ₁ 'C(O)O(CH ₂) _k -, および	-(CH ₂) _k -

10

20

40

50

【0032】

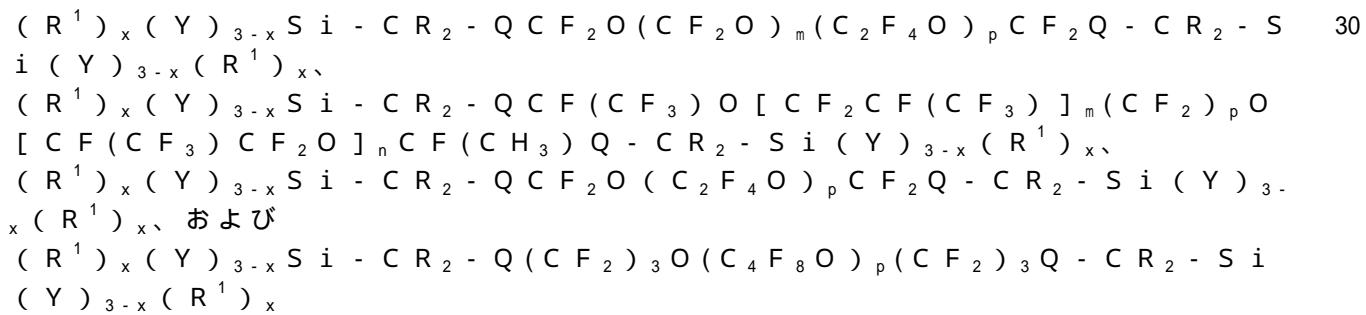
好みしい連結基Qは、-C(O)NH(CH₂)₂-および-OOC(O)NH(CH₂)₂-である。

【0033】

都合が良いことに、使用される式Iの化合物は、一般的に、少なくとも約650、そして好みしくは少なくとも約1000の平均分子量を有する。式Iの記載に関して、組成物が化合物の混合物、従って分子量の混合物を含むことは理解されるだろう。

【0034】

好みしいフッ素化ジシランの例としては、制限されないが、以下のとおよその平均構造が挙げられる。



【0035】

好みしくは、各フッ素化ポリエーテルシランにおいて、Qは窒素原子を含有する。より好みしくは、1分子あたり少なくとも1つのQ-CR₂-Si(Y)_{3-x}(R¹)_x基は、-C(O)NH(CH₂)₃Si(OR)₃または-OOC(O)NH(CH₂)₃Si(OR)₃(式中、Rは、メチル、エチル、ポリエチレンオキシまたはそれらの混合物である)である。

【0036】

標準技術を使用して、式(I)の化合物を合成することができる。例えば、米国特許第3,810,874号(Mitsch)に従って、市販品として入手可能または容易に合成されるペルフルオロポリエーテルエステル(またはそれらの官能基誘導体)を、3-アミノプロピルアルコキシシランのような官能化アルコキシシランと組み合わせることができる。ペルフルオロポリエーテル中にシラン基を組み入れることと同等に、エステル以外の官能基を容易に使用することは理解されるであろう。

【0037】

本発明の特定の実施形態に従って、かかるペルフルオロポリエーテルジエステルを、炭化水素ポリエーテルジエステルの直接フッ素化を通して調製することができる。直接フッ素化は、炭化水素ポリエーテルジエステルを F_2 と接触させる工程を含む。従って、炭化水素ポリエーテルジエステル上の水素原子はフッ素原子により置換され、それによって一般的に、相当するペルフルオロポリエーテルジエステルが得られる。直接フッ素化方法は、例えば、米国特許第 5,578,278 号および第 5,658,962 号に開示されており、それらは本明細書に参照として組み入れられる。

【0038】

フルオロケミカルポリエーテルシランの調製で使用するために適切な中間体の例は、一般式 $R_f - X_z$ (式中、 R_f は、式 I に関して以前に定義された通りであり、かつ z は 2、3 または 4 である) によって表される。特に有用な中間体は、一般式



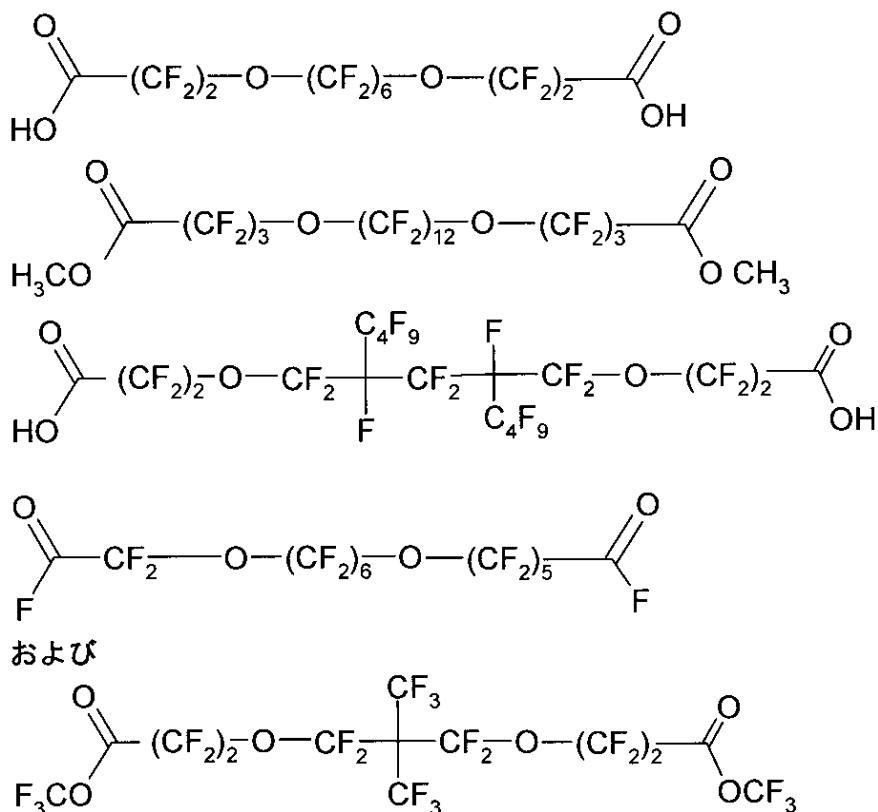
(式中、 n は、1から6の範囲、そして好ましくは1から3の範囲であり、 n' は、5から12の範囲、そして好ましくは5から7の範囲であり、 X は、-COOH、-COOM_{1/v}、-COONH₄、-COOR、-CH₂OH、-COF、-COC1、-COR、CONR'、R'、-CH₂NH₂、-CH₂NCO、-CN、-CH₂OSO₂R、-CH₂OCOR、-OC(O)CH₃、-CH₂OOCOCR' = CH₂、-CONH(CH₂)_mSi(OR)₃ および -CH₂O(CH₂)_mSi(OR)₃ からなる群より選択され、

M は、1から4の原子価「v」を有する金属原子であり、各 R は、1から14の炭素原子を有するアルキル基、1から14の炭素原子を有するフルオロアルキル基、6から10の環炭素原子を有するアリール基、および1から14の炭素原子を有するヘテロ原子含有基からなる群より独立して選択され、かつ m は1から11の範囲の整数であり、 R' は独立して H または R であるが、ただし、 R' はフルオロアルキル基ではない) により表される。

【0039】

具体的な構造は、以下により例示される。

【化1】



【0040】

上記の新規構造に関して、描写されたものに対して他の官能基が置換されてもよいことが理解されるだろう。例えば、-CO₂H基は、前記の通り、-COOM_{1/v}、-COONH₄、-COOR、-CH₂OH、-COF、-COC1、-COR、CONR'R'、-CH₂NH₂、-CH₂NCO、-CN、-CH₂OSO₂R、-CH₂OCONR、-OC(O)CH₃、-CH₂OCONCR'=CH₂、-CONH(CH₂)_mSi(OR)₃、および-CH₂O(CH₂)_mSi(OR)₃により置換されてよい。

【0041】

追加的な実施形態は、

X(CF₂)_n-O-(CF₂)_q-(C_{n'}F_{2n'+2})-(CF₂)_q-O-(CF₂)_nX
(式中、nは、1から6の範囲、そして好ましくは1から3の範囲であり、C_{n'}F_{2n'+2}は、シクロアルキレン部分を表し、n'は5から12の範囲、そして好ましくは6から8の範囲であり、Xは、-COOH、-COOM_{1/v}、-COONH₄、-COOR、-CH₂OH、-COF、-COC1、-COR'、CONR'R'、-CH₂NH₂、-CH₂NCO、-CN、-CH₂OSO₂R、-CH₂OCONR、-OC(O)CH₃、-CH₂OCONCR'=CH₂、-CONH(CH₂)_mSi(OR)₃、-CH₂O(CH₂)_mSi(OR)₃からなる群より選択され、Mは、1から4の原子価「v」を有する金属原子であり、各Rは、1から14の炭素原子を有するアルキル基、1から14の炭素原子を有するフルオロアルキル基、6から10の環炭素原子を有するアリール基、および1から14の炭素原子を有するヘテロ原子含有基からなる群より独立して選択され、qは0または1であり、かつmは1から11の範囲の整数であり、R'は独立してHまたはRであるが、ただし、R'はフルオロアルキル基ではない)を含む組成物である。

【0042】

具体的な過フッ素化シクロアルキレン含有構造は、以下により例示される。

30

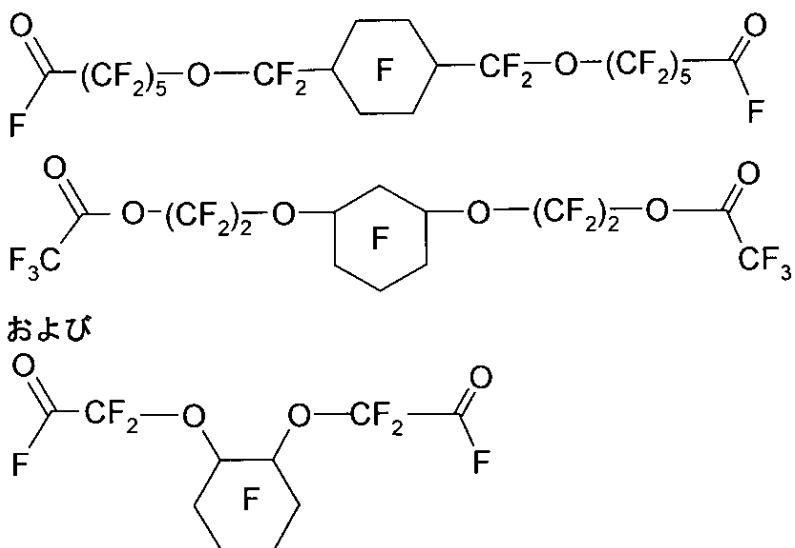
40

50

40

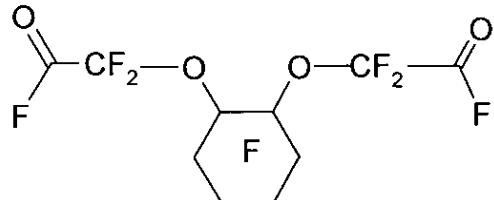
50

【化2】



10

および



20

【0043】

別の方法において、ペルフルオロポリエーテルジオールを、3-トリメトキシシリルプロピルイソシアネートのような官能化アルコキシシランと反応させることができる。この方法の修正は、実施例に記載されている。かかる材料は、処理組成物中で使用される前に、精製が必要とされてもされなくてもよい。

【0044】

本発明において、化合物(A)および/または(B)の混合物が使用されてもよい。

【0045】

本発明において使用される場合、成分(B)は、1分子当たり少なくとも2つの加水分解性基を有する、Si、Ti、Zr、B、Al、Ge、V、Pb、SnおよびZnからなる群より選択される元素Mの、1以上の非フッ素化化合物を含む。好ましくは、加水分解性基は、元素Mに直接結合している。

30

【0046】

本発明の1つの実施形態において、成分(B)は、次式(I I)

$$(R^2)_q M (Y^1)_{p-q} \quad (I I)$$

(式中、R²は非加水分解性基を表し、Mは、Si、Ti、Zr、B、Al、Ge、V、Pb、SnおよびZnからなる群より選択される原子価p+qの元素を表し、pは、Mの原子価に依存して3または4であり、qは0、1または2であり、かつY¹は加水分解性基を表す)に従う化合物を含む。

30

【0047】

成分(B)に存在する加水分解性基は、同一であっても異なっていてもよく、かつ一般的に、適切な条件下で、例えば、酸性または塩基性水性条件下で加水分解が可能であり、成分(B)は縮合反応を受けることができる。好ましくは、加水分解性基は加水分解時に、ヒドロキシル基のような、縮合反応を受けることが可能である基を生じる。

40

【0048】

加水分解性基の典型的および好ましい例としては、成分(A)に関して記載されたものが挙げられる。好ましくは、成分(B)としては、テトラ-、トリ-またはジアルコキシ(好ましくは、1から4の炭素原子を含有する)化合物が挙げられる。

【0049】

非加水分解性基R²は、同一であっても異なっていてもよく、かつ一般的に、上記条件下で加水分解が不可能である。例えば、非加水分解性基R²は、炭化水素基、例えば、直鎖

50

または分枝鎖であってよく、かつ1以上の脂肪族環式炭化水素構造を含んでよいC₁～C₃アルキル基、C₆～C₃₀アリール基(ハロゲンおよびC₁～C₄アルキル基より選択される1以上の置換基によって任意に置換されている)、またはC₇～C₃₀アラルキル基から独立して選択されてよい。

【0050】

1つの実施形態において、非加水分解性基R²は、炭化水素基、例えば、C₁～C₃₀アルキル基およびC₆～C₂₀アリール基(ハロゲンおよびC₁～C₄アルキル基より選択される1以上の置換基によって任意に置換されている)より独立して選択される。

【0051】

好みしい化合物(B)としては、MがTi、Zr、SiおよびAlであるものが挙げられる。成分(B)の代表例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、メチルトリクロロシラン、テトラ-メチルオルトチタネート、テトラエチルオルトチタネート、テトラ-イソ-プロピルオルトチタネート、テトラ-n-プロピルオルトチタネート、テトラエチルジルコネート、テトラ-イソ-プロピルジルコネート、テトラ-n-プロピルジルコネート等が挙げられる。より好みしい化合物としては、Si、TiおよびZrのC₁～C₄アルコキシ誘導体が挙げられる。特に好みしい化合物(B)としては、テトラエトキシシランが挙げられる。単一化合物または化合物(B)の混合物を使用してよい。

10

20

【0052】

任意に、コーティングの耐久性をさらに増加させるために、組成物は1以上の架橋剤(C)を含んでよい。成分(C)は、成分(A)および(B)のものから、追加的な官能性を有する化合物より選択されてよい。例えば、成分(C)は、1分子当たり、少なくとも1つの加水分解性基と、少なくとも1つの、架橋反応において連結可能な反応性官能基とを有する、Si、Ti、Zr、B、Al、Ge、V、Pb、SnおよびZnからなる群より選択される元素M¹の化合物を含んでよい。好みしくは、前記少なくとも1つの加水分解性基は、元素M¹に直接結合している。

30

【0053】

適切および好みしい加水分解性基としては、成分(A)に関して記載された基が挙げられる。成分(C)が1以上の加水分解性基を含む場合、これらは同一であっても異なっていてもよい。特に好みしい加水分解性基は、メトキシ、エトキシ、イソ-および(好みしくは)n-プロポキシ、またはイソ-および(好みしくは)n-ブトキシ基のようなC₁～C₄アルコキシ基より選択される。

40

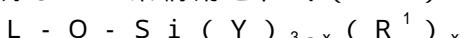
【0054】

反応性官能基は、成分(A)、(B)および(C)より得ることができる重縮合生成物にさらなる架橋官能性を提供するために、架橋反応において連結可能な基である。架橋反応は、例えば、照射、加熱またはそれらの組み合わせを含んでよい。成分(C)が、1以上の反応性官能基を含む場合、これらの基は同一であっても異なっていてもよい。これらの中で、ビニル、アクリレートまたはメタクリレート基のようなフリーラジカル重合性基は、特に好みしい反応性官能基である。

40

【0055】

好みしい架橋剤を、式(IV)：



Lは、アミノ基、エポキシ基、メルカプタンまたは無水物基のような縮合または付加反応により反応し得る反応性官能基、あるいはフリーラジカル重合により反応し得る反応性官能基を表し、かつ

Q、YおよびR¹は、式Iに関して記載された通りであり、かつxは0、1または2である)によって表すことができる。

【0056】

50

式Ⅴに関して、好ましくは、Qは、アルキレン（好ましくは1から10、より好ましくは1から6の炭素原子を含有する）、アリーレン（好ましくは6から20の炭素原子を含有し、1以上のC₁～C₄アルキル基、ハロゲン原子またはそれらの混合物によって置換されていてよい）、式(-O-R-)_nのオキシアルキレン基（式中、Rは、二価、直鎖または分枝鎖低級アルキル基（好ましくは1から6の炭素原子を含有する）より独立して選択され、かつnは、1から20の整数である）である。

【0057】

式Ⅴに関して、好ましくは、R¹は独立して、アルキル基、好ましくは、C₁～C₈アルキル基（例えば、メチル、エチルもしくはプロピル）または環式炭化水素構造を含有するC₁～C₈アルキル基（例えば、シクロヘキシルまたはシクロペンチルのようなシクロアルキル）、アリール基（フェニルのように、好ましくは、6から20の炭素原子を含有し、これは、1以上のC₁～C₄アルキル基またはハロゲンもしくはそれらの混合物によって任意に置換されていてよい）、アルキルアリール基（好ましくは、7から12の炭素原子を含有する）、あるいはアラルキル基（好ましくは、7から12の炭素原子を含有する）を表す。10

【0058】

式Ⅴに関して、Yは加水分解性基である。加水分解性基の適切および好ましい例としては、式Ⅰの成分(A)に関して記載された基が挙げられる。特に好ましい加水分解性基としては、メトキシおよびエトキシ基のようなアルコキシ基（好ましくは、1から4の炭素原子を含有する）が挙げられる。20

【0059】

反応性官能基Lが、付加または縮合反応により反応する基である、式(IV)に従う特に好ましい反応性化合物としては、エポキシプロピルトリメトキシシラン、ビス(3-アミノプロピルトリメトキシシリル)アミンおよびアミノプロピルトリメトキシシランが挙げられる。

【0060】

あるいは、Lは、フリーラジカル重合を受けることが可能であるエチレン系不飽和基を典型的に含有するフリーラジカル重合性基である反応性官能基であってよい。適切なフリーラジカル重合性基Lとしては、例えば、ビニルエーテル、ビニルエステル、アリルエステル、ビニルケトン、スチレン、ビニルアミド、アクリルアミド、マレート、フマレート、アクリレートおよびメタクリレートから誘導された部分を含む。これらの内で、アクリレートおよびメタクリレートのようなアルファ、ベータ不飽和酸のエステルおよびアミドが好ましい。30

【0061】

Lがフリーラジカル重合性基である場合、有機二価連結基Qは、1から約20、好ましくは1から10の炭素原子を含有し得る。Qは、酸素、窒素または硫黄含有基またはそれらの組み合わせを任意に含み得る。適切な連結基Qの例としては、直鎖、分枝鎖または環式の、アルキレン（好ましくは、2から20の炭素原子を含有する）、アリーレン（好ましくは、6から20の炭素原子を含有する）、アラルキレン（好ましくは、7から20の炭素原子を含有する）、オキシアルキレン、カルボニルオキシアルキレン、オキシカルボキシアルキレン、カルボキシアミドアルキレン、ウレタニレンアルキレン、ウレイレンアルキレンおよびそれらの組み合わせが挙げられる。40

【0062】

式Ⅴに関して好ましい連結基Qは、アルキレン（好ましくは2から20、より好ましくは2から10の炭素原子を含有する）、オキシアルキレン（好ましくは2から20の炭素原子および1から10の酸素原子を含有する）およびカルボニルオキシアルキレン（好ましくは3から20の炭素原子を含有する）からなる群より選択される。

【0063】

Lがフリーラジカル重合性基である、式(IV)に従う化合物の例としては、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、およびアルコキ

10

20

30

40

50

シシラン官能化アクリレートまたはメタクリレート、例えば、メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランが挙げられる。

【0064】

相当する重縮合物における、かかる反応性官能基、好ましくは反応性不飽和基の存在は、基材上への組成物のコーティングに続いて、二倍の硬化、すなわち、ラジカル重合を通して不飽和有機ラジカルの熱または光化学誘導連結、ならびに重縮合の熱による完了（例えば、まだ存在する基M-OHから水の除去）を実行することができるという点で有利である。不飽和化合物が使用される場合、加えて、触媒は、適切な基材上へ適用されたコーティング組成物の熱および／または光化学的に誘導される硬化のために、典型的に存在するべきである。光重合開始剤の添加が特に好ましい。かかる開始剤は市販品として入手可能であり、例えば、チバ・ガイギー（Ciba-Geigy）から入手可能な、イルガキュア（Irgacure）（登録商標）184（1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン）、イルガキュア（Irgacure）（登録商標）500（1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾフェノン）およびイルガキュア（Irgacure）（登録商標）型の他の光開始剤；メルク（Merck）から入手可能な、ダロカ（Daro cur）（登録商標）型光開始剤、ベンゾフェノン等が挙げられる。
10

【0065】

任意に利用される熱開始剤の例は当業者に既知であり、中でも、ジアシルペルオキシド、ペルオキシジカルボネート、アルキルペルエステル、ジアルキルペルオキシド、ペルケタール、ケトンペルオキシドおよびアルキルヒドロペルオキシドの形態の有機ペルオキシドが挙げられる。かかる熱開始剤の具体例は、ジベンゾイルペルオキシド、第三級ブチルペルベンゾエートおよびアゾビスイソブチロニトリルである。これらの開始剤は、当業者に既知の量でコーティング組成物に添加される。開始剤は、典型的に、架橋剤の量に基づいて、0.1重量%と2重量%との間の量で添加される。
20

【0066】

組成物は、抗微生物性のような追加特性を有するコーティングを提供する添加剤をさらに含有してもよい。例として、 $[C_{18}H_{37}N(CH_3)_2(CH_2)_3Si(OCH_3)_3]^+Cl^-$ が挙げられる。しかしながら、組成物の撥水性に不利な影響を及ぼさないように、イオン系添加剤の添加は、好ましくは約10重量%未満に保持される。
30

【0067】

本発明の組成物に含まれる反応生成物は、成分（A）、（B）および任意に（C）を反応させることにより得ることができる。典型的に、反応生成物は重縮合生成物である。適切な反応工程は、少なくとも部分的な縮合を含む。

【0068】

重縮合反応は、加水分解性基の加水分解を引き起こすために十分な水の存在下で、好ましくは室温で有機溶媒中で出発成分を混合することによって、都合良く実行される。好ましくは、水の量は、全組成物の0.1重量%と20重量%との間、より好ましくは1重量%と10重量%との間である。水に加えて、好ましくは、有機または無機酸もしくは塩基触媒が使用されるべきである。

【0069】

反応生成物の調製において、化合物（A）と化合物（B）との重量比が1:1から1:20であることが好ましく、特に好ましくは1:1から1:10である。反応生成物を調製するための組成物は、実質的な量の成分（B）、すなわち、触媒量より多い量を含む。典型的に、成分（B）は、使用される成分の総重量に基づいて、10重量%より多く、より好ましくは25重量%より多く含まれる。特に好ましい実施形態において、成分（B）は、使用される成分の総重量に基づいて、50重量%より多く含まれる。化合物（C）は、使用される成分の総重量に基づいて、0重量%と50重量%との間、好ましくは0重量%と35重量%との間で使用され得る。
40

【0070】

成分AおよびB（任意にCと）を反応させることによる利益は、広範囲の組成物に及ぶが
50

、反応生成物の製造に関するフルオロケミカルポリエーテルシラン（成分A）が比較的低濃度であるにもかかわらず、コーティングに関して良好な初期撥剤性が達成される。従って、本発明の好ましい組成物は、比較的高価なフルオロシランを5重量%～20重量%で含み、他のフッ素化コーティング以上に、本発明の組成物に経済的な利点を与える。加えて、被覆表面の摩耗後における撥剤性の維持について、5重量%～20重量%の成分Aから得られる組成物は、驚くほど耐久性があった。

【0071】

水および任意に酸または塩基触媒の存在下で、溶媒中で、成分を混合することによって、均質な反応混合物を得ることができる。特に、第1の工程において化合物（B）の予備縮合物が形成され、そして第2の工程においてフルオロケミカルポリエーテルジシランが添加される、2工程反応は必要とされない。混合時に均質な混合物が得られ、ここでは実質的に相分離が生じない。

【0072】

有機酸触媒としては、酢酸、クエン酸、ギ酸、トリフリック酸（triflic acid）、ペルフルオロ酷酸等が挙げられる。無機酸の例としては、硫酸、塩酸等が挙げられる。有用な塩基触媒の例として、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよびトリエチルアミンが挙げられる。酸または塩基触媒は、全組成物の約0.01重量%と10重量%との間の量で、より好ましくは0.05重量%と5重量%との間で一般的に使用される。

【0073】

本発明の組成物は、1以上の有機溶媒を含んでよい。使用される有機溶媒または有機溶媒のブレンドは、化合物（A）、（B）および任意に（C）の混合物、ならびに反応後に形成するフッ素化重縮合物を溶解することが可能でなければならない。好ましくは、使用される有機溶媒または有機溶媒のブレンドは、フルオロケミカル重縮合物の少なくとも0.01%を溶解することが可能である。さらに、溶媒または溶媒の混合物は、好ましくは、少なくとも0.1重量%、好ましくは1重量%の水に対する溶解性を有し、そして少なくとも0.01重量%、好ましくは0.1重量%の酸または塩基触媒に対する溶解性を有する。有機溶媒または有機溶媒の混合物がこれらの基準を満たさない場合、フッ素化重縮合物、溶媒、水および触媒の均質な混合物を得ることは不可能である。

【0074】

適切な有機溶媒または溶媒の混合物を、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールのような脂肪族アルコール（好ましくは、1から6の炭素原子を含有する）；アセトンまたはメチルエチルケトンのようなケトン；酢酸エチル、ギ酸メチルのようなエステル、およびジエチルエーテルのようなエーテルから選択することができる。特に好ましい溶媒としては、エタノールおよびアセトンが挙げられる。

【0075】

出発化合物および/またはフルオロケミカル重縮合物の溶解性を改善するために、有機溶媒と組み合わせてフッ素化溶媒を使用してよい。かかるフッ素化溶媒は、それらが C_2F_3 、 $C_2H_2O_2$ のような親水基を追加的に含有しない限り、一般的に、水および酸または塩基に対する溶解性の必要条件を満たさないため、一般的に、単独で使用するためには適切ではない。

【0076】

フッ素化溶媒の例としては、3Mから入手可能なペルフルオロヘキサンまたはペルフルオロオクタンのようなフッ素化炭化水素；ソルベー（Solvay）から入手可能なペンタフルオロブタン、またはデュポン（DuPont）から入手可能な $C_2F_3CFHCFC$ 、 F_2CF_3 のような部分的フッ素化炭化水素；3Mから入手可能なメチルペルフルオロブチルエーテルまたはエチルペルフルオロブチルエーテルのようなヒドロフルオロエーテルが挙げられる。これらの材料と有機溶媒との様々なブレンドを使用することができる。

【0077】

本発明に従うフルオロケミカル重縮合物の調製から化合物の混合物が得られることは、当業者によってさらに認識されるだろう。縮合結果については、アルクレス（Arkles

10

20

30

40

50

) (ケムテック (CHEMTECH) (1977)、第7巻、第766-78頁)に記載されている。

【0078】

本発明のフッ素化重縮合物を含む組成物は、一般的に、撥水性および撥油性であるコーティングを製造するために十分な量で基材に適用される。このコーティングは、非常に薄く、例えば、1から50分子の層であり得るが、実施において有用なコーティングはより厚くてもよい。

【0079】

本発明のフッ素化重縮合物の混合物により特に有効な方法で処理することができる適切な基材としては、好ましくはフッ素化重縮合物との反応が可能である基を有する硬質表面を有する基材が挙げられる。特に好ましい基材としては、セラミックス、ガラス、金属、天然および人工石、ポリマー材料(例えば、ポリ(メタ)アクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、スチレンアクリロニトリルコポリマーのようなスチレンコポリマー、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート)、塗料(例えば、アクリル樹脂のもの)、粉末コーティング(例えば、ポリウレタンまたはハイブリッド粉末コーティング)および木材が挙げられる。その上に撥水性および撥油性コーティングを提供するために、本発明のフルオロケミカル溶液で、様々な物品を有效地に処理することができる。例としては、セラミックタイル、浴槽またはトイレ、ガラスシャワーパネル、構造ガラス、車両の様々な部品(例えば、ミラーまたはフロントガラス)、ガラスおよびセラミックまたはエナメル陶器材料が挙げられる。

10

20

30

【0080】

基材の処理により、処理表面は、汚染保持力がより低くなり、処理表面の撥油性および撥水性のため、より容易に清浄化可能である。本発明の組成物により得ることができるような処理表面の高度の耐久性のため、延長された暴露または使用、および繰返しの清浄化にもかかわらず、これらの望ましい特性は維持される。

【0081】

基材の処理を実行するために、好ましくは、上記で開示されたような溶媒組成物の形態で、フルオロケミカル重縮合物を基材に適用する。基材上にコーティングされるフルオロケミカル重縮合物の量は、一般的に、コーティングを乾燥および硬化後に測定した場合に、コーティングが、20°で少なくとも80°の蒸留水との接触角、および少なくとも40°のn-ヘキサデカンとの接触角を有するように、撥水性および撥油性であるコーティングを製造するために十分な量である。

【0082】

好ましくは、基材は、最適な特性、特に耐久性を得るために、本発明の組成物を適用する前に清浄化されなければならない。すなわち、コーティング前に、コーティングされる基材の表面には有機汚染物が実質的に存在するべきではない。清浄化技術は基材の種類に依存し、例えば、アセトンまたはエタノールのような有機溶媒による溶媒洗浄工程を含む。

【0083】

コーティング組成物は、典型的に、相対的に希釈された溶液であり、0.01重量%と5重量%との間のフルオロケミカル重縮合物、より好ましくは、0.03重量%と3重量%との間のフルオロケミカル重縮合物、そして最も好ましくは、0.05重量%と2重量%との間のフルオロケミカル重縮合物を含有する。好ましい実施形態に従って、基材への適用のための組成物は、有機溶媒または溶媒混合物を添加することにより、有機溶媒中少なくとも25重量%のフルオロケミカル重縮合物を含む濃縮物を希釈することによって調製される。

【0084】

本発明の組成物を適用するために、刷毛引き、吹付け、浸漬、ローリング、延展等のような多種多様なコーティング方法を使用することができる。本発明のフルオロケミカル重縮合物の適用のための好ましいコーティング方法としては、吹付け適用が挙げられる。コーティングされる基材を、典型的に、室温(典型的に、約20°から約25°)で処理組成

40

50

物と接触させることができる。あるいは、例えば、60と150との間の温度で予熱される基材に、混合物を適用することができる。これは工業生産のために特に興味深く、例えば、生産ラインの終わりで焼成オーブンの直後にセラミックタイルを処理することができる。適用に続いて、処理された基材を、周囲温度または高温で、例えば、40から300で、乾燥および硬化するために十分な時間、乾燥および硬化することができる。あるいは、熱処理に加えて、それぞれ開始剤の種類および存在に依存して、当業者に既知の様式で照射により（例えば、UV照射、レーザー等の手段により）、コーティング組成物を硬化することができる。またこのプロセスは、過剰な材料を除去するために研磨工程を必要としてもよい。

【0085】

10

好ましくは、基材上に得られたコーティングは、一般的に、40から300の高温で硬化される。この硬化工程を、適用プロセスの開始（熱基材への組成物の適用）または終了時に実行することができる。別の方針において、式（IV）で表される材料の光化学的活性化により、コーティングを硬化することができる。

【0086】

以下の実施例は本発明をさらに説明するが、本発明はそれらに制限されない限り、全ての部は重量による。

【0087】

20

1. フッ素化ポリエーテルジシランの合成

A. フルオロポリエーテルジシラン FES-1 :

米国特許第3,810,874号（ミッチ（Mitsch）ら）、表1、第6行に教示されるように、フォムブリン（Formblin）（登録商標）Z-ディール（Z-DEAL）の商品名で、イタリア、オーシモント（Ausimont）から市販品として入手可能なペルフルオロポリエーテルジエステル $\text{CH}_3\text{O}\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_{9-11}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{9-11}\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ （約2000の平均分子量）と、ウィスコンシン州、ミルウォーキー（Milwaukee, WI）のアルドリッヂカンパニー（Aldrich Co.）から入手可能な3-アミノプロピルトリメトキシシリルプロピルイソシアネートとを反応させることにより、FES-1を調製した。出発材料を単純に混合することにより、発熱反応が室温で容易に進行した。反応の進行を赤外線分析により監視した。

【0088】

30

B. ヘキサフルオロプロピレンオキシドジウレタンジシラン FES-2 :

酢酸エチル中で、80で、16時間、窒素雰囲気下で、ジブチルスズジラウレートの存在下で、ペルフルオロポリエーテルジオール（ $\text{HOCH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_x(\text{CF}_2)_4\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_y\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ （約1300の平均分子量、 $x+y$ は約6~7である）と、2当量の3-トリメトキシシリルプロピルイソシアネートとを反応させることにより、FES-2を調製した。IR分析によって示されるように反応が完了した後、酢酸エチルを蒸発させた。

【0089】

40

C. FES-3の調製：

米国特許第3,810,874号に記載の通り、フォムブリン（Formblin）Z-ディール（Z-DEAL）と、ウィスコンシン州、ミルウォーキー（Milwaukee, WI）のアルドリッヂ（Aldrich）から入手可能な2当量のビス（3-（トリメトキシシリル）プロピル）アミンとを反応させることにより、FES-3を調製した。80で6時間、窒素雰囲気下で反応を実行した。IR分析により、反応の進行を監視した。

【0090】

40

D. FES-4の調製：

米国特許第3,810,874号に記載の通り、式 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_3$ （nは5まで）を有するHFP-Oオリゴマーの混合物と、ウィスコンシン州、ミルウォーキー（Milwaukee, WI）のアルドリッヂ（Aldrich）から入手可能な1当量のビス（3-（トリメトキシシリル）

50

プロピル)アミンとを反応させることにより、FES-4を調製した。80で6時間、窒素下で反応を実行した。ガスクロマトグラフィー分析により、反応の進行を監視した。

【0091】

2. フルオロケミカル重縮合物FESG-1の合成

表1に示される幾つかのフルオロケミカル重縮合物をFESG-1の合成と同様に調製した。

【0092】

冷却器、攪拌器および温度計を備えた250mlの三口フラスコに、10gのFES-1、10gのTEOS(テトラエトキシシラン；ウィスコンシン州、ミルウォーキー(Milwaukee, WI)のアルドリッヂカンパニー(Aldrich Co.)から入手可能)、20gのエタノール、2.0gのDI-H₂Oおよび1.0gの酢酸を加えた。室温で16時間、透明混合物を攪拌した。溶媒のエバボレーション後に、赤外線分析およびC¹³-NMR分析によりアルコキシシラン基の転換率を決定した。転換率は約96%であった。次いで、エタノール中0.1%フルオロケミカル固体となるまで、わずかに曇った反応混合物を希釈した。

【0093】

フルオロケミカル重縮合物FESG-5およびFESG-8の調製は、2.0gのDI-H₂Oの代わりに0.1gのDI-H₂Oを添加したことを除き、上記されたものと同様の様式で調製した。

【0094】

【表2】

表1:
フルオロケミカル重縮合物の組成

FESG	化合物	重量比
FESG-1	FES-1/TEOS	1/1
FESG-2	FES-1/TEOS/オクタデシルトリメトキシシラン	2/2/1
FESG-3	FES-1/TEOS/アミノプロピルトリメトキシシラン	2/2/1
FESG-4	FES-1/TEOS/C ₁₈ H ₃₇ N ⁺ (CH ₃) ₂ (CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃ Cl ⁻ I	10/10/1
FESG-5	FES-1/テトラエトキシジルコネート	1/1
FESG-6	FES-1/TEOS/アミノプロピルトリメトキシシラン	1/1/1
FESG-7	FES-1/TEOS	1/10
FESG-8	FES-1/テライソプロピルオキシチタネット	1/1
FESG-9	FES-2/TEOS	1/1
FESG-10	FES-2/TEOS/エポキシプロピルトリメトキシシラン	2/2/1
FESG-11	FES-3/TEOS	1/1
FESG-12	FES-4/TEOS	1/1

10

20

30

40

【0095】

基材

本発明に従うフルオロケミカル重縮合物混合物を、以下に示される様々な基材上で試験した。

【0096】

【表3】

基材	供給元
白色グレーズド壁タイル	ドイツ、ビレロイ アンド ボック (Villeroy and Boch)
ポリメチルメタクリレート (PMMA) シート	スペイン、ヌーデック (NUDEC)
リノリウム	オランダ、フォルボークロメリ (Forbo-Krommerie)
エナメルプレート	スペイン、ロカ (ROCA)
エポキシ粉末コーティング	ドイツ、ルーア プルファーラック (Rühr Pulverlack) GmbH
木材	ベルギー、ブリコ (BRICO)
クロメート化スチール	ドイツ、アイディール スタンダード (Ideal Standard)

10

20

30

40

50

【0097】

試験方法

接触角

オリンパス (Olympus) TGHM角度計を使用して、水 (W) およびn-ヘキサデカン (O) に対する接触角に関して、処理された基材を試験した。特記されない限り、摩耗前 (初期) および直後 (摩耗) に接触角を測定した。値は、4回の測定の平均値であり、度で報告される。接触角の最少測定値は20であった。20未満の値は、表面上に液体が延展することを意味する。

【0098】

摩耗試験

AATCCクロックメーター (Crockmeter)、20サイクルを使用して、紙やすり、nr600 (3Mから入手可能) を使用して、処理された基材を摩耗した。あるいは、エリクセン (Erichsen) クリーニングマシン、3Mハイパフォーマンスクロス (3M High Performance Cloth) (3Mから入手可能) およびCIFクリーナー (レバー (Lever) から入手可能) を使用して、40サイクルを使用して、摩耗試験を達成した。

【実施例】

【0099】

実施例1から12および比較例C-1からC-3

実施例1から12において、一般手順に従って調製された0.1%フルオロケミカル重縮合物混合物を、室温に保持して白色ビレロイ&ボック (Villeroy & Boch) タイル上に延展し、続いて、150で30分間硬化した。50まで冷却後、紙ワイプにより過剰量の生成物を除去した。エリクセン (Erichsen) クリーニングマシンによる摩耗前および後に、接触角を測定した。比較例C-1は、重量比1/1のフルオロケミカルシラン組成物 (GB2218097号、実施例25に従う) とTEOSとの混合物により製造された。比較例C-2は、重量比1/1の、オーシモン (Ausimont) から入手可能な、オーシモン (Ausimont) MF 407、ペルフルオロポリエーテルモノシランとTEOSとの混合物により製造された。比較例C-3は、米国特許第6,054,601号、実施例1に従って調製された混合物により製造された。結果を表2に示す。

【0100】

【表4】

表 2:
フルオロケミカル重縮合物混合物によって処理された壁タイルの接触角

実施例	フルオロケミカル 重縮合物	接触角 (°)			
		初期 水	初期 n-ヘキサデカン	摩耗後 水	摩耗後 n-ヘキサデカン
1	FESG-1	108	65	90	52
2	FESG-2	102	58	85	45
3	FESG-3	109	58	95	54
4	FESG-4	98	57	85	45
5	FESG-5	104	63	85	54
6	FESG-6	105	60	85	47
7	FESG-7	105	60	92	55
8	FESG-8	100	60	85	52
9	FESG-9	106	62	80	45
10	FESG-10	103	60	85	47
11	FESG-11	105	65	90	50
12	FESG-12	100	58	80	45
C-1	GB 2 218097, 実施例 25/TEOS 1/1	100	65	58	32
C-2	MF407/TEOS 1/1	93	52	55	20
C-3	US 6,054,601 の 実施例 1	95	50	50	20

【0101】

この結果は、本発明に従うフルオロケミカル重縮合物組成物を使用することにより、高い撥油性および撥水性を有するタイルを製造することができるることを示す。初期、そして特に摩耗後も高い接触角が測定されたことは、非常に耐久性のあるコーティングが製造されたことを意味している。それとは対照的に、比較例は、摩耗後、撥油性および/または撥水性に関する必要条件を満たさなかった。

【0102】

実施例 13 から 18

実施例 13 から 18 において、室温に保持された異なる基材を吹付け適用により F E S G - 1 で処理した。処理された基材を、80 で 30 分間乾燥させた。40 まで冷却後、紙ワイプを使用して過剰量の生成物を除去した。A A T C C クロックメーター (C r o c k m e t e r) を使用して、摩耗試験を実行した。摩耗の前後で、処理基材の接触角と同様に、未処理基材の接触角を記録した。結果を表 3 に示す。

【0103】

【表 5】

10

20

30

40

表 3:
フルオロケミカル重縮合物混合物によって処理された基材の接触角

実施 例	基材	接触角(°)					
		未処理 初期		FESG-1 初期		FESG-1 摩耗	
		W	0	W	0	W	0
13	リノリウム	92	<20	120	60	108	55
14	PMMA	70	<20	90	60	78	45
15	エポキシ	65	<20	92	62	85	55
16	木材	<20	<20	120	56	65	43
17	エナメル	40	<20	96	58	90	50
18	クロメート化 スチール	72	<20	95	60	85	50

10

【0104】

表3の結果は、本発明に従う、フルオロケミカル重縮合物の0.1%混合物の適用は、異なる基材の撥水性および撥油性を著しく改善することを示す。全ての場合において、処理の高い耐久性が観察された。

20

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
15 May 2003 (15.05.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/040209 A1

(51) International Patent Classification: C08G 65/00, 65/336, C09D 171/02, C03C 17/30, C08J 7/04

(21) International Application Number: PCT/US02/27331

(22) International Filing Date: 27 August 2002 (27.08.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 10/010,144 8 November 2001 (08.11.2001) US

(71) Applicant: 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY [US/US], 3M Center, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

(72) Inventors: MOORE, George G.L.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US), DAMS, Rudolf J.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US), FIEUWS, Francois M.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US), PIJSESENS, Guido P.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

(74) Agents: KOKKO, Kent, S. et al.; Office of Intellectual Property Counsel, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

(81) Designated States (national): AF, AG, AI, AM, AT (utility model), AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CI, CN, CO, CR, CU, CZ (utility model), CZ, DE (utility model), DL, DK (utility model), DK, DM, DZ, EC, IE (utility model), EL, ES, FI (utility model), FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PL, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK (utility model), SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (regional): AR IPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AL, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, BE, IS, FI, IR, GB, GR, IE, IL, LU, MC, NL, PT, SI, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declarations under Rule 4.17:

as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii)) for all designations

— as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii)) for all designations

Published:
with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 03/040209 A1

(54) Title: COATING COMPOSITION COMPRISING FLUOROCHEMICAL POLY(ETHER SILANE) POLYCONDENSATE AND USE THEREOF

(55) Abstract: A composition comprising the condensation product of at least one fluorocheical poly(ether silane) compound having a polyfluoropolycarbonate segment and at least two silane groups $\text{Si}(Y)_{2x}(R^1)_2$, wherein R^1 represents an alkyl group, Y represents a hydrolysable group and x is 0 or 1 per molecule, with one or more non-fluorinated compounds having at least two hydrolysable groups per molecule, and the reaction product thereof, is disclosed. The composition provides durable water, oil and stain repellency to a substrate.

WO 03/040209

PCT/US02/27331

**COATING COMPOSITION COMPRISING FLUOROCHEMICAL POLYETHER
SILANE POLYCONDENSATE AND USE THEREOF**

5 The present invention relates to a composition comprising the condensation product of at least one fluorocchemical polyether silane compound having a polyfluoropolyether segment and at least two hydrolysable silane groups per molecule with one or more non-fluorinated compounds having at least two hydrolysable groups per molecule. The present invention also relates to the use of the composition for providing
10 durable repellency to water, oil and stain to a substrate.

In the past, various efforts have been made to provide repellent properties to a substrate. For example, U.S. 4,687,707 (=EP-A-0 166 363) describes a low reflectance, transparent material having anti-soiling properties, which comprises a transparent substrate having a coating comprising a thin layer of a condensation product of a fluorine containing silicon compound having a polyfluorinated or perfluorinated carbon chain.
15

WO 99/03941 relates to a coating material comprising condensates of at least one compound (A) of the general formula $R_a M Z_b$ ($a = 0$ to 3 ; $b = 1$ to 4 ; $a + b = 3, 4$), and at least one compound (B) of the general formula $R'_x M Z_y$ ($x = 1$ to 3 ; $y = 1$ to 3 ; $x + y = 3, 4$), wherein R is a non-hydrolysable organic group, M is an element selected from the main groups III to V or from the subgroups II to IV of the periodic table of elements, Z is a hydrolysable group, and at least one R' contains a perfluoropolyether structure separated from M by at least two atoms, and at least one R is not equal to at least one R'. The composition is used to provide oleophobic properties to substrates, such as porous polymers.
20

U.S. 5,739,369 (=EP-A-0 738 771) relates to a water-soluble surface treating agent comprising the reaction product of (A) a fluoroalkyl group-containing alkoxy silane with (B) an amino-group-containing alkoxy silane and optionally further with (C) an alkyl group-containing alkoxy silane. The agent is diluted with water to form a solution for treating glass and other substrates to impart thereto properties, such as water repellency.
25

US-A-5,919,886 relates to a fluorine-containing organo-silicon compound useful for obtaining elastomers and to room temperature curable silicon compositions containing the same compound.
30

WO 03/040209

PCT/US02/27331

U.S. 5,306,758 (=EP-A-0 433 070) describes fluorocarbon based, curable, crosslinkable compositions and coatings prepared therefrom that can be used to form low-surface energy release liners.

5 U.S. 5,922,787 (=EP-0 797 111) relates to a composition containing an alkoxy-silane compound having a perfluoropolyether group. The composition may be used for forming an anti-fouling film.

10 However, our findings indicate that while some of the previously known surface coatings may be capable of providing acceptable levels of initial repellent properties, a loss of repellency is often encountered due to abrasion of the coating. Also, if non-fluorine containing components are additionally employed in the coating composition, a step-wise hydrolysis is often required (see for example US5644014), wherein in a first step a precondensation of the non-fluorinated silane is carried out and only subsequently the fluorinated silane compound may be added. If a one-step hydrolysis is carried out, often phase separation occurs thereby leading to non-homogenous coatings having insufficient repellent properties.

15 Accordingly, it is desirable to provide a coating composition capable of providing a highly durable water, oil and/or stain repellent coating on a substrate. In particular, it is desirable to provide a durable coating wherein the initial, repellent properties are substantially maintained, even under abrading conditions. Further, the coating compositions preferably can be applied and used in an environmental friendly way and can be produced in a reliable, convenient and cost effective way.

Summary of the Invention

20 In one aspect, the present invention provides a composition comprising the reaction product obtainable after a substantially complete condensation reaction of (A) one or more fluorochemical polyether silane compound(s) having a polyfluoropolyether segment and at least two silane groups $-Si(Y)_{3-x}(R^1)_x$ per molecule, wherein R^1 represents an alkyl group, Y represents a hydrolysable group and x is 0 or 1; and (B) a substantial amount of one or more non-fluorinated compounds of an element M selected from the group consisting of Si, Ti, Zr, B, Al, Ge, V, Pb, Sn and Zn and having at least two hydrolysable groups per molecule. By the term "substantially complete condensation reaction" is meant that the reaction is either complete or at least 80% of the hydrolysable

WO 03/040209

PCT/US02/27331

groups in the mixture have disappeared, preferably at least 90%. Completion of the reaction can be monitored through the use of infrared spectroscopy and C¹³-NMR.

In a further aspect, the present invention provides a method for preparation of the condensation product. In a still further aspect, the present invention also provides a 5 method for treating a substrate, comprising the step of applying to the substrate the composition as defined above. The fluorochemical compositions can be used to treat substrates and are capable of rendering such substrates oil and water repellent and/or to provide stain repellency thereto.

The compositions are generally effective at low levels of application and have 10 good durability. The compositions are particularly useful for rendering substrates such as ceramics, metal, polymeric substrates and glass repellent to water and/or oil.

In one embodiment, a homogeneous reaction product mixture can be obtained by 15 simply mixing the components in a suitable solvent, in the presence of reagent water, and optionally of a catalyst. There is no need for a two-step reaction; where in a first step a precondensate of compound (B) is formed and in a second step, the fluorochemical polyether disilane (A) is added. Accordingly, the reaction product of the invention can be produced in an easy and reliable way.

By the term "homogeneous mixture" in connection with the present invention is 20 meant that the composition is stable, for at least 24 hours, preferably 1 month, at room temperature. Some haziness may occur, however without substantial precipitation or phase separation occurring.

The term "hydrolysable group" in connection with the present invention refers to a 25 group which either is directly capable of undergoing condensation reactions under appropriate conditions or which is capable of hydrolyzing under appropriate conditions, thereby yielding a compound, which is capable of undergoing condensation reactions. Appropriate conditions include acidic or basic aqueous conditions, optionally in the presence of a condensation catalyst.

Accordingly, the term "non-hydrolysable group" as used in the present invention 30 refers to a group not capable of either directly undergoing condensation reactions under appropriate conditions or of hydrolyzing under the conditions listed above for hydrolyzing the hydrolyzable groups.

WO 03/040209

PCT/US02/27331

The term "substantial amount" of a compound as used herein refers to an amount of a compound greater than a catalytic amount of that compound necessary for promoting a certain reaction (e.g., condensation reactions). Accordingly, a composition comprising a substantial amount of that compound generally allows the compound to act as a reactant such that the resulting product is formed of at least part of that compound.

Detailed Description

Component (A) comprises at least one fluorochemical polyether silane compound having a polyfluoropolyether segment and at least two silane groups $-Si(Y)_{3-x}(R^1)_x$ per molecule, wherein R^1 represents an alkyl group (for example a C_1-C_8 , preferably C_1-C_4 primary or secondary alkyl group), Y represents a hydrolysable group and x is 0 or 1.

Preferably, component (A) is a fluorochemical polyether silane compound according to formula (I)

15 $R_f[Q-C(R)_2-Si(Y)_{3-x}(R^1)_x]_z \quad (I)$
wherein R_f represents a multivalent polyfluoropolyether segment, Q represents an organic divalent linking group, R^1 represents an alkyl group (preferably containing 1 to 8, more preferably 1 to 4 carbon atoms), Y represents a hydrolysable group; R represents hydrogen or an alkyl group of 1 to 4 carbon atoms and the R groups may be the same or different, x is 0 or 1 and z is 2, 3 or 4. Preferably both R groups are hydrogens.

20 The hydrolysable groups Y may be the same or different and are generally capable of hydrolyzing under appropriate conditions, for example under acidic or basic aqueous conditions, such that the fluorochemical silane compound can then undergo condensation reactions. Preferably, the hydrolysable groups upon hydrolysis yield groups capable of undergoing condensation reactions, such as silanol groups.

25 Examples of hydrolysable groups include halide groups, such as chlorine, bromine, iodine or fluorine, alkoxy groups $-OR'$ (wherein R' represents a lower alkyl group, preferably containing 1 to 6, more preferably 1 to 4 carbon atoms and which may optionally be substituted by one or more halogen atoms), acyloxy groups $-O(CO)-R''$
30 (wherein R'' represents a lower alkyl group, preferably containing 1 to 6, more preferably 1 to 4 carbon atoms, which may be optionally substituted by one or more halogen atoms), aryloxy groups $-OR'''$ (wherein R''' represents an aryl moiety, preferably containing 6 to 12, more preferably containing 6 to 10 carbon atoms, which may be optionally substituted

WO 03/040209

PCT/US02/27331

by one or more substituents independently selected from halogens, and C₁-C₄ alkyl groups which may optionally be substituted by one or more halogen atoms). In the above formulae R', R'', and R''' may include branched structures.

Suitable hydrolysable groups also include polyoxyalkylene groups of the formula
5 -O-A-R³
wherein A is a divalent hydrophilic group (a) having the formula
(CHR⁴-CH₂O-)_q
wherein q is a number having a value of 1 to 40, preferably 2 to 10, R⁴ is hydrogen or methyl, and at least 70% of R⁴ is hydrogen, and R³ independently is hydrogen or a lower
10 alkyl group having 1 to 4 carbon atoms, such as disclosed in U.S.Pat. No. 5,274,159,
incorporated herein by reference.

Specific examples of hydrolysable groups include methoxy, ethoxy and propoxy groups, chlorine and an acetoxy group. Particularly preferred hydrolysable groups include C₁-C₄ alkoxy groups, such as methoxy and ethoxy groups.

15 The divalent polyfluoropolyether group R_f in the above formula (I), representing the fluorinated polyether silane, can include linear, branched, and/or cyclic structures, that may be saturated or unsaturated, and containing one or more ternary oxygen atoms (i.e. one or more non-adjacent -CF₂- groups may be replaced by -O- groups). R_f preferably is a perfluorinated group (i.e., all C-H bonds are replaced by C-F bonds). More preferably, it
20 includes perfluorinated repeating units selected from the group of -(C_nF_{2n}O)-, -(CF(Z)O)-, -(CF(Z)C_nF_{2n}O)-, -(C_nF_{2n}CF(Z)O)-, -(CF₂CF(Z)O)-, and combinations thereof, wherein the repeating units generally may be randomly, blocky or alternating arranged, and
25 optionally can include -(C_nF_{2n})- and -(CF(Z))- units and wherein n is a number from 1 to 12 inclusive, preferably from 1 to 4 inclusive. R_f may also comprise cyclic perfluoro groups, for example cyclic -C₆F₁₀- groups.

In these repeating units Z is a perfluoroalkyl group, an oxygen-containing perfluoroalkyl group, a perfluoroalkoxy group, or an oxygen-substituted perfluoroalkoxy group, all of which can be linear, branched, or cyclic, and preferably have about 1 to about 9 carbon atoms and 0 to about 4 oxygen atoms. Examples of polyfluoropolymers
30 containing polymeric moieties made of these repeating units are disclosed in U.S. Pat. No. 5,306,758 (Pellerite).

WO 03/040209

PCT/US02/27331

In one embodiment, approximate average structures for a divalent perfluoropolyether group include $-CF_2O(CF_2O)_m(C_2F_4O)_pCF_2-$, wherein an average value for m is 0 to about 50 and an average value for p is 0 to about 50, with the proviso that both m and p are not simultaneously 0, $-CF(CF_3)-(OCF_2CF(CF_3))_pO-R'_2-$

5 $O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)-$, $-CF_2O(C_2F_4O)_pCF_2-$, and $-(CF_2)_3O(C_4F_8O)_p(CF_2)_3-$, wherein R'₂ is a divalent, perfluoroalkylene group containing one or more carbons and optionally catenary O or N. The values of m and p in these approximate average structures can vary. Preferably, an average value of m is within a range of about 1 to about 50, and an average value of p is within a range of about 3 to about 40. As these are polymeric materials, such 10 compounds exist as mixtures upon synthesis, which are suitable for use. The repeat units generally may be positioned in a random, blocked or alternating arrangement.

As synthesized, these structures typically include a mixture of polymeric units. The approximate average structure is the approximate average of the mixture of structures. Further, the distribution of perfluorinated repeating units may be regular or random.

15 The divalent linking group Q may be the same or different and can include linear, branched, or cyclic structures, that may be saturated or unsaturated, and preferably contains 1 to 15 atoms. The group Q can contain one or more heteroatoms (e.g., oxygen, nitrogen, or sulfur) and/or one or more functional groups (e.g., carbonyl, amide, urethane or sulfonamide). It can also be substituted with one or more halogen atoms (preferably, 20 fluorine atoms), although this is less desirable, as this might lead to instability of the compound. The divalent linking group Q preferably is substantially stable against hydrolysis.

For example, Q may be a saturated or unsaturated hydrocarbon group typically 25 including 1 to 15 carbon atoms. Preferably Q is a linear hydrocarbon group preferably containing 1 to 10 carbon atoms, and optionally containing 1 to 4 heteroatoms and/or 1 to 4 functional groups, and more preferably, containing at least one functional group.

Suitable linking groups Q include the following structures in addition to a covalent bond. For the purposes of this list, each k is independently an integer from 0 to about 20, 30 k' is independently an integer from 0 to 20, preferably from 2 to 12 and most preferably from 2 to 6, R'₁ is hydrogen, phenyl, or alkyl of 1 to about 4 carbon atoms, and R'₂ is alkyl of 1 to about 20 carbon atoms

-SO ₂ NR ₁ '(CH ₂) _k O(O)C-	-CONR ₁ '(CH ₂) _k O(O)C-
-(CH ₂) _k O(O)C-	-CH ₂ CH(OR ₂ ')CH ₂ O(O)C-
-(CH ₂) _k C(O)O(CH ₂) _k -	-(CH ₂) _k SC(O)-
-(CH ₂) _k O(CH ₂) _k O(O)C-	-(CH ₂) _k S(CH ₂) _k O(O)C-
-(CH ₂) _k SO ₂ (CH ₂) _k O(O)C-	-(CH ₂) _k S(CH ₂) _k OC(O)-
-(CH ₂) _k SO ₂ NR ₁ '(CH ₂) _k O(O)C-	-(CH ₂) _k SO ₂ -
-SO ₂ NR ₁ '(CH ₂) _k O(CH ₂) _k -	-SO ₂ NR ₁ '(CH ₂) _k -
-(CH ₂) _k O(CH ₂) _k C(O)O(CH ₂) _k -	-(CH ₂) _k SO ₂ NR ₁ '(CH ₂) _k C(O)O(CH ₂) _k -
-(CH ₂) _k SO ₂ (CH ₂) _k C(O)O(CH ₂) _k -	-CONR ₁ '(CH ₂) _k C(O)O(CH ₂) _k -
-(CH ₂) _k S(CH ₂) _k C(O)O(CH ₂) _k -	-CH ₂ CH(OR ₂ ')CH ₂ C(O)O(CH ₂) _k -
-SO ₂ NR ₁ '(CH ₂) _k C(O)O(CH ₂) _k -	-(CH ₂) _k O(CH ₂) _k -
-OC(O)NR'CH ₂ k-	-(CH ₂) _k NR'-
-C _k H _{2k} -OC(O)NH-	-C _k H _{2k} -NR ₁ 'C(O)NH(CH ₂) _k -,
-(CH ₂) _k NR ₁ 'C(O)O(CH ₂) _k -, and	-(CH ₂) _k -

Preferred linking groups Q are -C(O)NH(CH₂)₂- and -OC(O)NH(CH₂)₂.

Conveniently, the compounds of formula I used, generally have an average molecular weight of at least about 650, and preferably, at least about 1000. It will be understood, with respect to the description of formula I, that the composition comprises mixtures of compounds and therefore mixtures of molecular weights.

Examples of preferred fluorinated disilanes include, but are not limited to, the following approximate average structures:

- 10 (R¹)_x (Y)_{3-x} Si-CR₂-QCF₂O(CF₂O)_m(C₂F₄O)_pCF₂Q-CR₂-Si(Y)_{3-x}(R¹)_x,
(R¹)_x (Y)_{3-x} Si-CR₂-Q CF(CF₃)O[CF₂CF(CF₃)]_m(CF₂)_pO[CF(CF₃)CF₂O]_nCF(CH₃)Q-CR₂-Si(Y)_{3-x}(R¹)_x
(R¹)_x (Y)_{3-x} Si-CR₂-Q CF₂O(C₂F₄O)_pCF₂ Q-CR₂-Si(Y)_{3-x}(R¹)_x, and
(R¹)_x (Y)_{3-x} Si-CR₂-Q (CF₂)₃O(C₄F₈O)_p(CF₂)₃ Q-CR₂-Si(Y)_{3-x}(R¹)_x,

15 Preferably, in each fluorinated polyether silane, Q contains a nitrogen atom. More preferably, at least one Q-CR₂-Si(Y)_{3-x}(R¹)_x group per molecule is -C(O)NH(CH₂)₂Si(OR)₃ or -OC(O)NH(CH₂)₂Si(OR)₃ (wherein R is methyl, ethyl, polyethyleneoxy or mixtures thereof).

WO 03/040209

PCT/US02/27331

The compounds of formula (I) can be synthesized using standard techniques. For example, commercially available or readily synthesized perfluoropolyether esters (or function derivatives thereof) can be combined with a functionalized alkoxy silane, such as a 3-aminopropylalkoxysilane, according to US-A-3,810,874 (Mitsch et al.). It will be
5 understood that functional groups other than esters may be used with equal facility to incorporate silane groups into a perfluoropolyether.

In accordance with a particular embodiment of the present invention, such perfluoropolyether diesters may be prepared through direct fluorination of a hydrocarbon polyether diester. Direct fluorination involves contacting the hydrocarbon polyether
10 diester with F₂. Accordingly, the hydrogen atoms on the hydrocarbon polyether diester will be replaced with fluorine atoms thereby generally resulting in the corresponding perfluoropolyether diester. Direct fluorination methods are disclosed in, for example, US Patent Nos. 5,578,278 and 5,658,962, which are incorporated herein by reference.

Examples of intermediates suitable for use in the preparation of fluorochemical
15 polyether silanes may be represented by the general formula R_fX_z, wherein R_f is as previously defined for Formula I and z is 2, 3 or 4. A particularly useful intermediate may be represented by the general formula

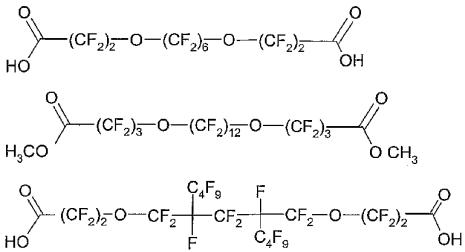


20 where n is in the range of 1 to 6, and preferably in the range of 1 to 3; n' is in the range of 5 to 12, and preferably in the range of 5 to 7, X is selected from the group consisting of -COOH, -COOM_{1/v}, -COONH₄, -COOR, -CH₂OH, -COF, -COCl, -COR, CONR'R', -CH₂NH₂, -CH₂NCO, -CN, -CH₂OSO₂R, -CH₂OCOR, -OC(O)CH₃, -CH₂OCOCR'=CH₂, -
25 CONH(CH₂)_mSi(OR)₃, and -CH₂O(CH₂)_mSi(OR)₃, where M is a metal atom having a valence "v" of 1 to 4, each R is independently selected
30 from the group consisting of alkyl groups having from 1 to 14 carbon atoms, fluoroalkyl groups having from 1 to 14 carbon atoms, aryl groups having from 6 to 10 ring-carbon atoms, and heteroatom-containing groups having from 1 to 14 carbon atoms, and m is an integer in the range from 1 to 11; R' is independently H or R with the proviso R' is not a fluoroalkyl group.

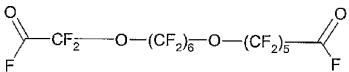
WO 03/040209

PCT/US02/27331

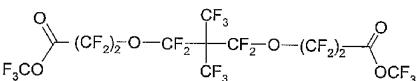
Specific structures are exemplified by:



5



and



- 10 It will be understood with respect to the above novel structures, that other functional groups may be substituted for those depicted. For examples, the -CO₂H group may be substituted by -COOM_{1/n}, -COONH₄, -COOR, -CH₂OH, -COF, -COCl, -COR, CONR'R', -CH₂NH₂, -CH₂NCO, -CN, -CH₂OSO₂R, -CH₂OCOR, -OC(O)CH₃, -CH₂OOCOR'=CH₂, -CONH(CH₂)_mSi(OR)₃, and -CH₂O(CH₂)_mSi(OR)₃ as previously described.
- 15 An additional embodiment is a composition comprising



- 20 where n is in the range of 1 to 6, and preferably in the range of 1 to 3; C_{n'}F_{2n'-2} represents a cycloalkylene moiety where n' is in the range of 5 to 12, and preferably in the range of 6 to 8, X is selected from the group consisting of -COOH, -COOM_{1/n}, -COONH₄, -COOR,

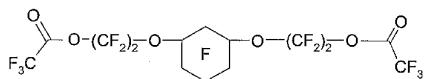
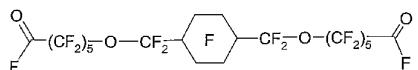
WO 03/040209

PCT/US02/27331

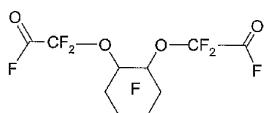
-CH₂OH, -COF, -COCl, -COR', CONR'R', -CH₂NH₂, -CH₂NCO, -CN, -CH₂OSO₂R,
 -CH₂OCOR, -OC(O)CH₃, -CH₂OCOCR'=CH₂, -CONH(CH₂)_mSi(OR)₃,
 -CH₂O(CH₂)_nSi(OR)₃; where M is a metal atom having a valence "v" of 1 to 4, each R is
 independently selected from the group consisting of alkyl groups having from 1 to 14
 5 carbon atoms, fluoroalkyl groups having from 1 to 14 carbon atoms, aryl groups having
 from 6 to 10 ring-carbon atoms, and heteroatom-containing groups having from 1 to 14
 carbon atoms, q is 0 or 1, and m is an integer in the range from 1 to 11; R' is
 independently H or R with the proviso R' is not a fluoroalkyl group.

Specific perfluorinated cycloalkylene-containing structures are exemplified by:

10



and



15

In an alternative method, perfluoropolyetherdiols can be reacted with a functionalized alkoxysilane, such as 3-trimethoxysilylpropylisocyanate. Modifications of this method are described in the Examples. Such materials may or may not need to be purified before use in a treatment composition.

20 In the present invention, mixtures of compounds (A) and/or (B) may be used.

Component (B) as used in the present invention comprises one or more non-fluorinated compounds of an element M selected from the group consisting of Si, Ti, Zr, B, Al, Ge, V, Pb, Sn and Zn having at least two hydrolysable groups per molecule.

Preferably, the hydrolysable groups are directly bonded to the element M.

WO 03/040209

PCT/US02/27331

In one embodiment of the present invention, component (B) comprises a compound according to the formula (II)

$$(R^2)_q M(Y^1)_{p-q} \quad (II)$$

wherein R² represents a non-hydrolysable group, M represents an element of valency p+q, selected from the group consisting of Si, Ti, Zr, B, Al, Ge, V, Pb, Sn and Zn, p is 3 or 4 depending on the valence of M, q is 0,1 or 2, and Y¹ represents a hydrolysable group.

The hydrolysable groups present in component (B) may be the same or different and are generally capable of hydrolyzing under appropriate conditions, for example under acidic or basic aqueous conditions, such that component (B) can undergo condensation reactions. Preferably, the hydrolysable groups upon hydrolysis yield groups capable of undergoing condensation reactions, such as hydroxyl groups.

Typical and preferred examples of hydrolysable groups include those as described with respect to component (A). Preferably, component (B) includes tetra-, tri- or dialkoxy (preferably containing 1 to 4 carbon atoms) compounds.

15 The non-hydrolysable groups R² may be the same or different and are generally not capable of hydrolyzing under the conditions listed above. For example, the non-hydrolysable groups R² may be independently selected from a hydrocarbon group, for example a C₁-C₃₀ alkyl group, which may be straight chained or branched and may include one or more aliphatic, cyclic hydrocarbon structures, a C₆-C₃₀ aryl group (optionally 20 substituted by one or more substituents selected from halogens and C₁-C₄ alkyl groups), or a C₇-C₃₀ aralkyl group.

In one embodiment the non-hydrolysable groups R² are independently selected from a hydrocarbon group, for example a C₁-C₃₀ alkyl group and a C₆-C₂₀ aryl group (optionally substituted by one or more substituents selected from halogens and C₁-C₄ alkyl groups).

25 Preferred compounds (B) include those in which M is Ti, Zr, Si and Al. Representative examples of component (B) include tetramethoxysilane, tetra ethoxysilane, methyl triethoxysilane, dimethyl diethoxysilane, octadecyltriethoxysilane, methyl trichlorosilane, tetra-methyl orthotitanate, tetra ethyl orthotitanate, tetra-iso-propyl 30 orthotitanate, tetra-n-propyl orthotitanate, tetraethyl zirconate, tetra-iso-propyl zirconate tetra-n-propyl zirconate and the like. More preferred compounds include C₁-C₄ alkoxy

WO 03/040209

PCT/US02/27331

derivatives of Si, Ti and Zr. Particularly preferred compounds (B) include tetraethoxysilane. Single compounds or mixtures of compounds (B) may be used.

5 Optionally, the composition may comprise one or more crosslinking agents (C), in order to further increase the durability of the coating. Component (C) may be selected from compounds with additional functionality from those of components (A) and (B). For example, component (C) may comprise a compound of an element M¹ that is selected from the group consisting of Si, Ti, Zr, B, Al, Ge, V, Pb, Sn and Zn having at least one hydrolysable group and at least one reactive functional group per molecule that is capable of engaging in a crosslinking reaction. Preferably, said at least one hydrolysable group is 10 directly bonded to the element M¹.

Suitable and preferred hydrolysable groups include those groups mentioned with respect to component (A). If component (C) includes more than one hydrolysable groups, these may be the same or different. Particularly preferred hydrolysable groups are selected from C₁-C₄ alkoxy groups, such as methoxy, ethoxy, iso- and (preferably) n-propoxy, or 15 iso- and (preferably) n-butoxy groups.

15 The reactive functional group is a group which is capable of engaging in a crosslinking reaction so as to provide further crosslinking functionality to the polycondensation product that can be obtained from components (A), (B) and (C). The crosslinking reaction may involve for example irradiation, heating or a combination 20 thereof. If component (C) includes more than one reactive functional groups, these groups may be the same or different. Of these, free radically polymerizable groups, such as vinyl, acrylate or methacrylate groups, are particularly preferred reactive functional groups.

A preferred crosslinking agent can be represented by formula (IV) :
25 L-Q-Si(Y)_{3-x}(R¹)_x
wherein
L represents a reactive functional group that may react by condensation or addition reactions such as an amino group, an epoxy group, a mercaptan or an anhydride group or by free-radical polymerization; and
Q, Y and R¹ are as described for formula I, and x is 0, 1 or 2.
30 For formula V, preferably Q is an alkylene (preferably containing 1 to 10, more preferably containing 1 to 6 carbon atoms), an arylene (preferably containing 6 to 20 carbon atoms which may be substituted by one or more C₁-C₄ alkyl groups, halogen atoms

WO 03/040209

PCT/US02/27331

or mixtures thereof), an oxyalkylene group of the formula $(-O-R-)_n$, wherein R is independently selected from a divalent, straight chained or branched lower alkyl group (preferably containing 1 to 6 carbon atoms) and n is an integer from 1 to 20.

For formula IV, preferably R¹ independently represents an alkyl group, preferably a C₁-C₈ alkyl group (such as methyl, ethyl or propyl) or an C₁-C₈ alkyl group containing a cyclic hydrocarbon structure (such as cycloalkyl such as cyclohexyl or cyclopentyl), an aryl group (preferably containing 6 to 20 carbon atoms which may optionally be substituted by one or more C₁-C₄ alkyl groups or halogens or mixtures thereof, such as phenyl), an alkylaryl group (preferably containing 7 to 12 carbon atoms) or an aralkyl group (preferably containing 7 to 12 carbon atoms).

For formula IV, Y is hydrolysable group. Suitable and preferred examples of hydrolysable groups include those groups as mentioned with respect to component (A), formula I.

Particularly preferred hydrolysable groups include alkoxy groups (preferably containing 1 to 4 carbon atoms), such as methoxy and ethoxy groups.

Particularly preferred reactive compounds according to formula (IV), in which the reactive functional group L is one that reacts by addition or condensation reactions, include epoxypropyltrimethoxysilane, bis(3-aminopropyltrimethoxysilyl)amine and aminopropyltrimethoxysilane.

Alternatively L may be a reactive functional group that is a free radically polymerizable group that typically contains an ethylenically unsaturated group capable of undergoing a free radical polymerization. Suitable free radically polymerizable groups L include, for example, moieties derived from vinyl ethers, vinyl esters, allyl esters, vinyl ketones, styrene, vinyl amide, acrylamides, maleates, fumarates, acrylates and methacrylates. Of these, the esters and amides of alpha, beta unsaturated acids, such as the acrylates and methacrylates are preferred.

Where L is a free radically polymerizable group the organic divalent linking group Q may contain from 1 to about 20, preferably from 1 to 10 carbon atoms. Q can optionally contain oxygen, nitrogen, or sulfur-containing groups or a combination thereof. Examples of suitable linking groups Q include straight chain, branched chain or cyclic alkylene (preferably containing 2 to 20 carbon atoms), arylene (preferably containing 6 to 20 carbon atoms), aralkylene (preferably containing 7 to 20 carbon atoms), oxyalkylene,

WO 03/040209

PCT/US02/27331

carbonyloxyalkylene, oxycarboxyalkylene, carboxyamidoalkylene, urethanylenecalkylene, ureylenealkylene and combinations thereof.

Preferred linking groups Q for Formula IV are selected from the group consisting of alkylene (preferably containing 2 to 20, more preferably 2 to 10 carbon atoms),

5 oxyalkylene (preferably containing 2 to 20 carbon atoms and 1 to 10 oxygen atoms) and carbonyloxyalkylene (preferably containing 3 to 20 carbon atoms).

Examples of compounds according to formula (IV), wherein L is a free radically polymerizable group include vinyltrichlorosilane, vinyltrimethoxysilane, vinyltriethoxysilane and alkoxy silane functionalised acrylates or methacrylates, such as

10 methacryloyloxypropyl trimethoxysilane.

The presence of such reactive functional groups, preferably reactive unsaturated groups in the corresponding polycondensates is advantageous in that following the coating of the composition onto a substrate a two-fold curing can be carried out, i.e. a thermal or photochemically induced linking of the unsaturated organic radicals through radical

15 polymerization and a thermal completion of the polycondensation (e.g. by elimination of water from groups M-OH still present). In the case an unsaturated compound is used, additionally a catalyst should typically be present for the thermal and/or photochemically induced curing of the coating composition applied onto a suitable substrate. Particularly preferred is the addition of a photopolymerization initiator. Such initiators are

20 commercially available and include e.g. Irgacure® 184 (1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone), Irgacure®500 (1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone, benzophenone), and other photo-initiators of the Irgacure®-type available from Ciba-Geigy ; Darocur®-type photo-initiators, available from Merck, benzophenone and the like.

Examples of optionally employed thermal initiators are known to those skilled in the art and include, among others, organic peroxides in the form of diacyl peroxides, peroxydicarbonates, alkyl peresters, dialkyl peroxides, perketals, ketone peroxides and alkyl hydroperoxides. Specific examples of such thermal initiators are dibenzoyl peroxide, tert-butyl perbenzoate and azobisisobutyronitrile. These initiators are added to the coating composition in amounts known to one skilled in the art. Typically the initiator will be

30 added in an amount between 0.1 and 2% by weight, based on the amount of crosslinking agent..

WO 03/040209

PCT/US02/27331

The compositions may further contain additives that provide the coating with additional properties, such as antimicrobial properties. Examples include $[C_{18}H_{37}N(CH_3)_2(CH_2)_3Si(OCH_3)_3]^+Cl^-$. However, the addition of ionic additives is preferably kept below about 10% by weight, in order not to adversely affect the water repellency properties of the composition.

The reaction product comprised in the composition of the present invention is obtainable by reacting components (A), (B), and optionally (C). Typically, the reaction product is a polycondensation product. Suitable reacting steps include at least partially condensation.

The polycondensation reaction is conveniently carried out by mixing the starting components in an organic solvent preferably at room temperature, in the presence of sufficient water to effect hydrolysis of the hydrolysable groups. Preferably, the amount of water will be between 0.1 and 20 % by weight of the total composition, more preferably between 1 and 10% by weight. In addition to water, an organic or inorganic acid or base catalyst should preferably be used.

It is preferred that the weight ratio of compounds (A) to compounds (B) in the preparation of the reaction product is 1:1 to 1:20 and particularly preferred 1:1 to 1:10. The composition to prepare the reaction product comprises a substantial amount of component (B), i.e. an amount greater than a catalytic amount. Typically, component (B) comprises more than 10 weight percent and more preferably more than 25 weight percent based on the total weight of the components used. In a particularly preferred embodiment, component (B) comprises more than 50 weight percent based on the total weight of the components used. Compound (C) can be used between 0 and 50%, preferably between 0 and 35% by weight, based on the total weight of the components used.

While the benefits of reacting components A and B (optionally with C) extend over a wide range of compositions, good initial repellency is achieved for coatings despite relatively low levels of the fluorochemical polyether silane (component A) involved in producing the reaction product. Therefore a preferred composition of this invention comprises the relatively expensive fluorosilane at 5-20% wt.%, giving an economic advantage to the compositions of this invention over other fluorinated coatings. Additionally, compositions obtained from 5-20 wt. % component A were quite surprisingly more durable in maintaining repellency after abrasion of a coated surface.

WO 03/040209

PCT/US02/27331

A homogeneous reaction mixture can be obtained by mixing the components in solvent, in the presence of water, and optionally an acid or base catalyst. In particular, there is no need for a two step reaction, where in a first step a precondensate of compound (B) is formed and in a second step, the fluorochemical polyether disilane is added. Upon 5 mixing, a homogenous mixture is obtained wherein substantially no phase separation occurs.

Organic acid catalysts include acetic acid, citric acid, formic acid, triflic acid, perfluorobutyric acid and the like. Examples of inorganic acids include sulphuric acid, hydrochloric acid and the like. Examples of useful base catalysts include sodium 10 hydroxide, potassium hydroxide and triethylamine. The acid or base catalyst will generally be used in amounts between about 0.01 and 10%, more preferably between 0.05 and 5% by weight of the total composition.

The composition of the present invention may include one or more organic 15 solvents. The organic solvent or blend of organic solvents used must be capable of dissolving a mixture of compounds (A), (B) and optionally (C) and the fluorinated polycondensate formed after reaction. Preferably, the organic solvent or blend of organic solvents used is capable of dissolving at least 0.01% of the fluorochemical polycondensate. Furthermore, the solvent or mixture of solvents preferably has a solubility 20 for water of at least 0.1%, preferably 1% by weight and a solubility for the acid or base catalyst of at least 0.01%, preferably 0.1% by weight. If the organic solvent or mixture of organic solvents do not meet these criteria, it may not be possible to obtain a homogeneous mixture of the fluorinated polycondensate, solvent(s), water and catalyst.

Suitable organic solvents, or mixtures of solvents can be selected from aliphatic 25 alcohols (preferably containing 1 to 6 carbon atoms), such as methanol, ethanol, isopropylalcohol ; ketones such as acetone or methyl ethyl ketone ; esters, such as ethyl acetate, methylformate and ethers, such as diethyl ether. Particularly preferred solvents include ethanol and acetone.

Fluorinated solvents may be used in combination with the organic solvents in order 30 to improve solubility of the starting compounds and/or the fluorochemical polycondensate. Such fluorinated solvents will generally not be suitable for use on their own because they will generally not meet the requirements of solubility for water and acid or base unless they additionally contain hydrophilic groups such as CF₃CH₂OH.

WO 03/040209

PCT/US02/27331

Examples of fluorinated solvents include fluorinated hydrocarbons, such as perfluorohexane or perfluorooctane, available from 3M; partially fluorinated hydrocarbons, such as pentafluorobutane, available from Solvay, or $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$, available from DuPont; hydrofluoroethers, such as methyl perfluorobutyl ether or ethyl perfluorobutyl ether, available from 3M. Various blends of these materials with organic solvents can be used.

It will further be appreciated by one skilled in the art that the preparation of fluorochemical polycondensates according to the present invention results in a mixture of compounds. A condensation sequence is described by Arkles (CHEMTECH (1977), v. 7 pp 766-78).

The composition comprising the fluorinated polycondensates of the present invention is generally applied to the substrate in amounts sufficient to produce a coating that is water and oil repellent. This coating can be extremely thin, e.g. 1 to 50 molecular layers, though in practice a useful coating may be thicker.

Suitable substrates that can be treated in a particularly effective way with the fluorinated polycondensate mixture of this invention include substrates having a hard surface that preferably has groups capable of reacting with the fluorinated polycondensate. Particularly preferred substrates include ceramics, glass, metal, natural and man-made stone, polymeric materials (such as poly(meth)acrylate, polycarbonate, polystyrene, styrene copolymers, such as styrene acrylonitrile copolymers, polyesters, polyethylene terephthalate), paints (such as those on acrylic resins), powder coatings (such as polyurethane or hybrid powder coatings), and wood. Various articles can be effectively treated with the fluorochemical solution of the present invention to provide a water and oil repellent coating thereon. Examples include ceramic tiles, bathtubs or toilets, glass shower panels, construction glass, various parts of a vehicle (such as the mirror or windscreens), glass, and ceramic or enamel pottery materials.

Treatment of the substrates results in rendering the treated surfaces less retentive of soil and more readily cleanable due to the oil and water repellent nature of the treated surfaces. These desirable properties are maintained despite extended exposure or use and repeated cleanings because of the high degree of durability of the treated surface as can be obtained through the compositions of this invention.

WO 03/040209

PCT/US02/27331

To effect the treatment of a substrate, the fluorochemical polycondensate, preferably in the form of a solvent composition as disclosed above, is applied to the substrate. The amount of fluorochemical polycondensate to be coated on the substrate will generally be that amount sufficient to produce a coating which is water and oil repellent, 5 such a coating having at 20°C a contact angle with distilled water of at least 80°, and a contact angle with n-hexadecane of at least 40°, measured after drying and curing of the coating.

Preferably, the substrate should be clean prior to applying the compositions of the invention so as to obtain optimum characteristics, particularly durability. That is, the 10 surface of the substrate to be coated should be substantially free of organic contamination prior to coating. Cleaning techniques depend on the type of substrate and include, for example, a solvent washing step with an organic solvent, such as acetone or ethanol.

The coating composition is typically a relatively diluted solution, containing 15 between 0.01 and 5 percent by weight of the fluorochemical polycondensate, more preferably, between 0.03 and 3 percent by weight of the fluorochemical polycondensate, and most preferably, between 0.05 and 2 percent by weight of the fluorochemical polycondensate. In accordance with a preferred embodiment, compositions for application to a substrate are prepared by diluting a concentrate comprising a solution of at least 25% by weight of a fluorochemical polycondensate in an organic solvent, by adding to the 20 concentrate an organic solvent or mixture of solvents.

A wide variety of coating methods can be used to apply a composition of the present invention, such as brushing, spraying, dipping, rolling, spreading, and the like. A preferred coating method for application of a fluorochemical polycondensate of the present invention includes spray application. A substrate to be coated can typically be 25 contacted with the treating composition at room temperature (typically, about 20°C to about 25°C). Alternatively, the mixture can be applied to substrates that are preheated at a temperature of for example between 60°C and 150°C. This is of particular interest for industrial production, where e.g. ceramic tiles can be treated immediately after the baking oven at the end of the production line. Following application, the treated substrate can be 30 dried and cured at ambient or elevated temperature, e.g. at 40° to 300°C and for a time sufficient to dry and cure. Alternatively, in addition with a thermal treatment, the coating composition may be cured by irradiation (e.g. by means of UV-irradiators, a laser, etc.) in

WO 03/040209

PCT/US02/27331

a manner known per se, depending on the type and presence, respectively of an initiator.
The process may also require a polishing step to remove excess material.

Preferably, the obtained coating on the substrate is cured, generally at an elevated temperature of 40 to 300°C. This curing step can be done at the beginning (application of the composition to a hot substrate) or at the end of the application process. In an alternative method, the coating can be cured by photochemical activation of materials represented in formula (IV).

The following examples further illustrate the invention without the intention however to limit the invention thereto. All parts are by weight unless indicated otherwise.

1. Synthesis of fluorinated polyether disilanes

A. Fluoropolyetherdisilane FES-1:

FES-1 was prepared by reacting perfluoropolyetherdiester $\text{CH}_3\text{OC(O)CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_{9-11}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{9-11}\text{CF}_2\text{C(O)OCH}_3$ (with average molecular weight of about 2000), commercially available from Ausimont, Italy, under the trade designation Fomblin™ Z-DEAL, with 3-aminopropyltrimethoxysilane, available from Aldrich Co., Milwaukee, WI, as taught in US 3,810,874 (Mitsch et al.), table 1, line 6. The exothermic reaction proceeded readily at room temperature, simply by mixing the starting materials. The progress of the reaction was monitored by infrared analysis.

B. Hexafluoropropyleneoxide diurethanedisilane FES-2:

FES-2 was prepared by reacting a perfluoropolyetherdiol $(\text{HOCH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_x(\text{CF}_2)_y\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_y\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ (with average molecular weight of about 1300 ; $x+y$ is about 6-7) with two equivalents of 3-trimethoxysilylpropylisocyanate in ethylacetate, at 80°C during 16 hours under nitrogen atmosphere and in the presence of dibutylindilaureate. After the reaction was completed, as indicated by IR-analysis, the ethylacetate was evaporated.

WO 03/040209

PCT/US02/27331

C. Preparation of FES-3:

FES-3 was prepared by reacting Fomblin Z-DEAL with 2 equivalents of bis(3-(trimethoxysilyl)propyl)amine, available from Aldrich, Milwaukee, WI as described in US Pat. No. 3,810,874. The reaction was performed under nitrogen atmosphere at 80°C for 6 hrs. Reaction progress reaction was monitored by IR analysis.

D. Preparation of FES-4:

FES-4 was prepared by reacting a mixture of HFPO-oligomers with formula CF₃CF₂CF₂₀ (CF(CF₃)CF₂₀)_n)CF(CF₃)COOCH₃ (with n ~ 5), with one equivalent of bis (3-(trimethoxysilyl)propyl)amine, available from Aldrich, Milwaukee, WI as described in US Pat. No.3,810,874. The reaction was carried out under nitrogen at 80°C for 6 hrs. Reaction progress was monitored by gas chromatographic analysis.

2. Synthesis of fluorochemical polycondensate FESG-1

Several fluorochemical polycondensates as given in table 1 were prepared similar to the synthesis of FESG-1:

In a three-necked flask of 250 ml, fitted with a condenser, stirrer and thermometer, were placed 10 g of FES-1, 10 g TEOS (tetraethoxysilane; available from Aldrich Co., Milwaukee, WI), 20 g ethanol, 2.0 g DI-H₂O and 1.0 g acetic acid. The clear mixture was stirred at room temperature for 16 hrs. Conversion of alkoxy silane groups was determined, after solvent evaporation, using infrared and C¹³-NMR analysis. Conversion was about 96%. The slightly hazy reaction mixture was then diluted to 0.1% fluorochemical solids in ethanol.

The preparation of the fluorochemical polycondensates FESG-5 and FESG-8 were prepared in a similar manner to that noted above with the exception that 0.1 g of DI-H₂O was added instead of 2.0 g of DI-H₂O.

Table 1:
Composition of fluorochemical polycondensates

FESG	Compounds	Weight ratio
FESG-1	FES-1/TEOS	1/1
FESG-2	FES-1/TEOS/Octadecyltrimethoxysilane	2/2/1
FESG-3	FES-1/TEOS/aminopropyltrimethoxysilane	2/2/1
FESG-4	FES-1/TEOS/C ₁₈ H ₃₇ N ⁺ (CH ₃) ₂ (CH ₂) ₉ Si(OCH ₃) ₃ ClI	10/10/1
FESG-5	FES-1/tetraethoxyzirconate	1/1
FESG-6	FES-1/TEOS/aminopropyltrimethoxysilane	1/1/1
FESG-7	FES-1/TEOS	1/10
FESG-8	FES-1/tetraisopropoxytitanate	1/1
FESG-9	FES-2/TEOS	1/1
FESG-10	FES-2/TEOS/epoxypropyltrimethoxysilane	2/2/1
FESG-11	FES-3/TEOS	1/1
FESG-12	FES-4/TEOS	1/1

Substrates

5 The fluorochemical polycondensate mixtures according to the invention were tested on various substrates as given below :

Substrate	Supplier
White glazed wall tiles	Villeroy and Boch, Germany
Polymethylmethacrylate (PMMA) sheet	NUDEC, Spain
Linoleum	Forbo-Krommerie, Netherlands
Enamel plate	ROCA, Spain
Epoxy powder coating	Ruhr Pulverlack GmbH, Germany
Wood	BRICO, Belgium
Chromated steel	Ideal Standard, Germany

Methods of testingContact Angles

10 The treated substrates were tested for their contact angles versus water (W) and n-hexadecane (O) using an Olympus TGHM goniometer. The contact angles were measured before (initial) and directly after abrasion (abrasion), unless otherwise indicated. The values are the mean values of 4 measurements and are reported in degrees. The

WO 03/040209

PCT/US02/27331

minimum measurable value for a contact angle was 20. A value <20 meant that the liquid spread on the surface.

Abrasion Test

5 The treated substrates were abraded using an AATCC Crockmeter, 20 cycles using sandpaper nr. 600 (available from 3M). Alternatively, abrasion testing was accomplished using an Erichsen cleaning machine, 3M High Performance Cloth (available from 3M) and CIF cleaner (available from Lever), using 40 cycles.

10

Examples

Examples 1 to 12 and comparative examples C-1 to C-3

In examples 1 to 12, 0.1% fluorochemical polycondensate mixtures prepared according to the general procedure, were sprayed onto white Villeroy & Boch tiles, kept at room temperature, followed by curing at 150°C during 30 minutes. After cooling to 50°C, excess product was polished off with a paper wipe. Contact angles were measured before and after abrasion with an Erichsen cleaning machine. Comparative example C-1 was made with a mixture of a fluorochemical silane composition (according to GB 2 218 097, example 25) and TEOS in a weight ratio 1/1. Comparative example C-2 was made with a mixture of Ausimont MF 407, a perfluoropolyether monosilane, available from Ausimont and TEOS in a ratio weight 1/1. Comparative example C-3 was made with a mixture, prepared according to US 6,054,601, example 1. The results are given in table 2.

Table 2:
Contact angles of wall tiles treated with fluorochemical polycondensate mixtures.

Ex	Fluorochemical polycondensates	Contact angles (°)			
		Initial Water	Initial n-hexadecane	After abrasion Water	After abrasion n-hexadecane
1	FESG-1	108	65	90	52
2	FESG-2	102	58	85	45
3	FESG-3	109	58	95	54
4	FESG-4	98	57	85	45
5	FESG-5	104	63	85	54
6	FESG-6	105	60	85	47
7	FESG-7	105	60	92	55

WO 03/040209

PCT/US02/27331

8	FESG-8	100	60	85	52
9	FESG-9	106	62	80	45
10	FESG-10	103	60	85	47
11	FESG-11	105	65	90	50
12	FESG-12	100	58	80	45
C-1	GB 2 218097, ex 25/TEOS 1/1	100	65	58	32
C-2	MF407/TEOS 1/1	93	52	55	20
C-3	Example 1 in US 6,054,601	95	50	50	20

The results indicated that tiles with high oil- and water-repellency could be made by using fluorochemical polycondensate compositions according to the invention. High contact angles were measured, initially, but especially also after abrasion, indicating that 5 highly durable coatings were made. To the contrary, the comparative examples did not meet the requirements for oil and/or water repellency after abrasion.

Examples 13 to 18

In examples 13 to 18, different substrates, which were kept at room temperature, 10 were treated with FESG-1 by spray application. The treated substrates were dried at 80°C for 30 min. After cooling to 40°C, the excess product was polished off using a paper wipe. Abrasion test was done using the AATCC Crockmeter. The contact angles of untreated substrates were recorded as well as the contact angles of the treated substrates, before and after abrasion. The results are given in table 3.

15

Table 3:

Contact angles of substrates treated with fluorochemical polycondensate mixtures.

Ex	Substrate	Contact angles (°)					
		Untreated initial		FESG-1 initial		FESG-1 Abrasion	
		W	O	W	O	W	O
13	Linoleum	92	<20	120	60	108	55
14	PMMA	70	<20	90	60	78	45
15	Epoxy	65	<20	92	62	85	55
16	Wood	<20	<20	120	56	65	43

WO 03/040209

PCT/US02/27331

17	Enamel	40	<20	96	58	90	50
18	Chromated steel	72	<20	95	60	85	50

The results in table 3 show that the application of a 0.1% mixture of fluoroochemical polycondensate, according to the invention, improved the water and oil repellency of the different substrates considerably. In all cases, high durability of the treatment was observed.

WO 03/040209

PCT/US02/27331

Claims:

1. A composition comprising the reaction product obtainable after a substantially complete condensation reaction of:

- A. at least one fluorochemical polyether silane compound having a polyfluoropolyether segment and at least two silane groups $-Si(Y)_{3-x}(R^1)_x$ per molecule,
 5 wherein R^1 represents an alkyl group, Y represents a hydrolysable group and x is 0 or 1;
 and
 B. a substantial amount of one or more non-fluorinated compounds of an element M selected from the group consisting of Si, Ti, Zr, B, Al, Ge, V, Pb, Sn
 10 and Zn and having at least two hydrolysable groups per molecule.

2. A composition according to claim 1 wherein said fluorochemical polyether silane compound (A) corresponds to the formula:

- 15 $R_4-[Q-CR_2-Si(Y)_{3-x}(R^1)_x]_z$
 wherein R_4 represents a multivalent polyfluoropolyether segment, Q represents an organic divalent linking group, R^1 represents a C₁-C₈ alkyl group, Y represents a hydrolysable group, R represents hydrogen or an alkyl group of 1 to 4 carbon atoms whereby the R groups may be the same or different, z is 2, 3 or 4 and x is 0 or 1.

- 20 3. A composition according to claim 1 wherein said component (B) is a compound according to the formula:

$$(R^2)_qM(Y^1)_{p-q}$$

 wherein R^2 represents a non-hydrolysable group, M represents an element selected from the group consisting of Si, Ti, Zr, B, Al, Ge, V, Pb, Sn and Zn, p is 3 or 4 depending on the valence of M, q is 0,1 or 2, and Y^1 represents a hydrolysable group.
 25

4. A composition according to claim 1 wherein said reaction product is a reaction product obtainable from a substantially complete condensation reaction of said components (A) and (B) and further a crosslinking agent (C).
 30

WO 03/040209

PCT/US02/27331

5. A composition according to claim 4 wherein the crosslinking agent (C) is a compound of an element M¹ that is selected from the group consisting of Si, Ti, Zr, B, Al, Ge, V, Pb, Sn and Zn, said crosslinking agent (C) further having at least one hydrolysable group and at least one reactive functional group per molecule that is capable of engaging 5 in a crosslinking reaction.

6. The composition according to claim 1, wherein the hydrolysable groups in components (A) and (B) may be the same or different and are independently selected from a halide group, an alkoxy group, an acyloxy group, an aryloxy group or a polyoxyalkylene group. 10

7. The composition according to claim 1, wherein the polyfluoropolyether segment includes perfluorinated repeating units selected from the group consisting of -(C_nF_{2n}O)-, -(CF(Z)O)-, -(CF(Z)C_nF_{2n}O)-, -(C_nF_{2n}CF(Z)O)-, -(CF₂CF(Z)O)-, and combinations 15 thereof, wherein Z is a perfluoroalkyl group, an oxygen-substituted perfluoroalkyl group, a perfluoroalkoxy group, or an oxygen-substituted perfluoroalkoxy group, all of which can be linear, branched, or cyclic, and have 1 to 9 carbon atoms and 0 to 4 oxygen atoms and wherein n is a number from 1 to 12 inclusive.

20 8. The composition according to claim 1, wherein the weight ratio of component (A) to component (B) is 1:1 to 1:20.

9. A coating composition comprising 0.01 to 5 weight percent of the composition of 25 claim 1 and an organic solvent.

25 10. A coated substrate comprising a coating derivable from the composition of claim 1.

11. Process for the preparation of a perfluoropolyether condensation product, the process comprising the steps of admixing components (A), (B), and optionally (C) of 30 claim 5; and reacting the components until substantial completion of the reaction is detected.

WO 03/040209

PCT/US02/27331

12. Process according to claim 11 wherein said components (A), (B) and optionally (C) are further admixed with water and an acid or base catalyst.

13. Method of treating a substrate, comprising the steps of coating at least part of the
5 surface of said substrate with a coating composition as defined in claim 1.

14. Method according to claim 13 wherein said substrate is glass, ceramic, metal or a
polymeric substrate.

10 15. Method according to claim 13 wherein said method further involves the step of
subjecting the coated substrate to an elevated temperature in the range of 40 to 400°C.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		In al Application No PCT/US 02/27331
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G5/00 C08G5/336 C09D171/02 C03C17/30 C08J7/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched: (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08G C09D C03C C09K C08J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data, EPO-Internal, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 059 320 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 13 December 2000 (2000-12-13) page 1, line 3 - line 6 page 3, line 17 - line 45 page 4, line 13 - line 29 page 5, line 2 - line 25 claims; examples ---	1-15
X	EP 0 844 265 A (DAIKIN IND LTD) 27 May 1998 (1998-05-27) page 1, line 5 - line 9 page 4, line 44 -page 6, line 24 page 9, line 1 -page 10, line 17 page 11, line 32 -page 12, line 40; claims; examples ---	1-15 -/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search: 22 November 2002	Date of mailing of the international search report: 06/12/2002	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5616 Patenttaan 2 NL - 2290 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Masson, P	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		In Application No PCT/US 02/27331
C(continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 37720 A (MINNESOTA MINING & MFG) 29 July 1999 (1999-07-29) the whole document ---	1-15
X	US 5 919 886 A (SAKAMOTO TAKAFUMI ET AL) 6 July 1999 (1999-07-06) cited in the application column 2, line 50 ~ line 63 column 3, line 4 ~ line 47 column 5, line 7 ~ column 8, line 60 column 11, line 17 ~ line 37 column 12, line 3 ~ column 13, line 17; claims; examples ---	1-8
P,X	WO 02 30848 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO) 18 April 2002 (2002-04-18) example 42 ---	1-15
X	US 5 274 159 A (PELLERITE MARK J ET AL) 28 December 1993 (1993-12-28) column 1, line 7 ~ line 12 column 2, line 65 ~ column 3, line 27 column 4, line 12 ~ column 5, line 36 column 8, line 45 ~ column 9, line 36 claims; examples 7,8 ---	1-15
A	EP 0 978 524 A (DAIKIN IND LTD) 9 February 2000 (2000-02-09) the whole document ---	1-15
X	US 4 614 667 A (LARSON JAMES M ET AL) 30 September 1986 (1986-09-30) column 1, line 12 ~ line 17 column 2, line 51 ~ line 61 column 4, line 3 ~ column 8 column 9, line 22 ~ line 26 column 10, line 1 ~ line 4; claims ---	1-10, 12-15
A	WO 99 03941 A (GORE W L & ASS GMBH ;STEFFL RUDOLF (DE); KASEMANN REINER (DE); BUE) 28 January 1999 (1999-01-28) cited in the application the whole document ---	1-15
A	EP 0 937 748 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 25 August 1999 (1999-08-25) the whole document ---	1-15
A	EP 0 738 771 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 23 October 1996 (1996-10-23) cited in the application the whole document ---	1-15
		-/-

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		In - Application No PCT/US 02/27331
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 9403 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1994-023106 XPO02222120 & JP 05 331455 A (SHINETSU CHEM IND CO LTD) abstract & JP 05 331455 A 14 December 1993 (1993-12-14) '0005!, '0006!, '0014!, '0016!, '0018!, '0019!, '0020! examples 6,7 -----	1-15

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In Application No
PCT/US 02/27331

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 1059320	A	13-12-2000	JP EP US	2000327772 A 1059320 A2 6200684 B1	28-11-2000 13-12-2000 13-03-2001
EP 0844265	A	27-05-1998	JP JP JP JP JP US WO JP JP JP JP JP	2860979 B2 9202648 A 9194795 A 9235142 A 0844265 A1 6183372 B1 9707155 A1 9157582 A 2874715 B2 9157388 A 9263728 A	24-02-1999 05-08-1997 29-07-1997 09-09-1997 27-05-1998 06-02-2001 27-02-1997 17-06-1997 24-03-1999 17-06-1997 07-10-1997
WO 9937720	A	29-07-1999	US AU AU CA CN EP JP WO	6277485 B1 739635 B2 7959398 A 2317613 A1 1284105 T 1051448 A1 2002506887 T 9937720 A1	21-08-2001 18-10-2001 09-08-1999 29-07-1999 14-02-2001 15-11-2000 05-03-2002 29-07-1999
US 5919886	A	06-07-1999	JP JP JP JP US EP JP US	3121245 B2 9077777 A 3232221 B2 9077944 A 6020450 A 0745604 A2 3183624 B2 9137027 A 5705591 A	25-12-2000 25-03-1997 26-11-2001 25-03-1997 01-02-2000 04-12-1996 09-07-2001 27-05-1997 06-01-1998
WO 0230848	A	18-04-2002	AU WO	1189002 A 0230848 A1	22-04-2002 18-04-2002
US 5274159	A	28-12-1993	AU AU CA EP JP	663241 B2 5488794 A 2113759 A1 0611771 A1 6296850 A	28-09-1995 25-08-1994 19-08-1994 24-08-1994 25-10-1994
EP 0978524	A	09-02-2000	EP US WO	0978524 A1 6337135 B1 9849218 A1	09-02-2000 08-01-2002 05-11-1998
US 4614667	A	30-09-1986	US	4567073 A	28-01-1986
WO 9903941	A	28-01-1999	DE AU WO EP JP US	19730245 A1 9065798 A 9903941 A1 0996691 A1 2001510224 T 6361870 B1	21-01-1999 10-02-1999 28-01-1999 03-05-2000 31-07-2001 26-03-2002
EP 0937748	A	25-08-1999	JP	11236509 A	31-08-1999

Form PCT/ISA210 (patent family annex) (July 1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT			Int'l Application No PCT/US 02/27331		
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date		
EP 0937748	A	EP US	0937748 A2 6218499 B1	25-08-1999 17-04-2001	
EP 0738771	A	23-10-1996	JP JP DE DE EP US	3196621 B2 9003403 A 69613623 D1 69613623 T2 0738771 A1 5739369 A	06-08-2001 07-01-1997 09-08-2001 08-05-2002 23-10-1996 14-04-1998
JP 5331455	A	14-12-1993	JP	2877616 B2	31-03-1999

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ F I テーマコード(参考)
C 0 9 D 185/00 C 0 9 D 185/00

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N0,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 ムーア,ジョージ ジー.アイ.

アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セントポール,ポストオフィスボックス 33427

(72)発明者 ダムス,ルドルフ ジェイ.

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

(72)発明者 ヒューズ,フランチスカ エム.

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

(72)発明者 パイソンズ,ガイド ピー.

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

F ターム(参考) 4J005 AA04 BD04 BD08

4J038 DF002 DL021 DL031 DL072 DM021 GA15 JA19 JA23 JA24 JA33
JA35 JA56 JC32 KA03 KA04 KA06 NA05 NA07 NA11 PA19
PC02 PC03