

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6518355号
(P6518355)

(45) 発行日 令和1年5月22日(2019.5.22)

(24) 登録日 平成31年4月26日(2019.4.26)

(51) Int.Cl.		F I			
CO9K	3/18	(2006.01)	CO9K	3/18	102
CO8F	20/24	(2006.01)	CO8F	20/24	

請求項の数 6 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2018-18959 (P2018-18959)	(73) 特許権者	000135265 株式会社ネオス
(22) 出願日	平成30年2月6日(2018.2.6)		兵庫県神戸市中央区加納町6丁目2番1号
(62) 分割の表示	特願2013-73185 (P2013-73185) の分割	(74) 代理人	100100158 弁理士 鮫島 睦
原出願日	平成25年3月29日(2013.3.29)	(74) 代理人	100103115 弁理士 北原 康廣
(65) 公開番号	特開2018-95888 (P2018-95888A)	(72) 発明者	森岡 恭一 滋賀県湖南市大池町1番地1 株式会社ネ オス中央研究所内
(43) 公開日	平成30年6月21日(2018.6.21)	(72) 発明者	宮田 公二 滋賀県湖南市大池町1番地1 株式会社ネ オス中央研究所内
審査請求日	平成30年2月6日(2018.2.6)		

最終頁に続く

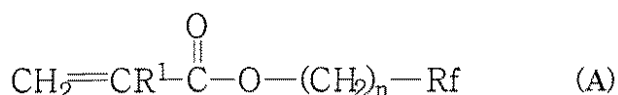
(54) 【発明の名称】 フッ素系重合体及びこれを含む表面処理剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも下記式(A)で表される含フッ素モノマーを重合してなるフッ素系重合体を、メタキシレンヘキサフルオライド、パラキシレンヘキサフルオロライド、ヒドロフルオロエーテル、パーフルオロカーボン、パーフルオロポリエーテル、ヒドロフルオロポリエーテルおよびそれらの2種以上の混合液からなるグループから選択される有機溶媒に溶解した有機溶媒溶液を含有する、表面処理剤であって、前記フッ素系重合体が表面処理剤全重量に対して0.7~30.0重量%で含有されている前記表面処理剤：

【化1】



[式中、R¹は水素原子又はメチル基である；nは5~12の整数である；Rfは炭素原子数6以下の直鎖状パーフルオロアルキル基である]。

【請求項2】

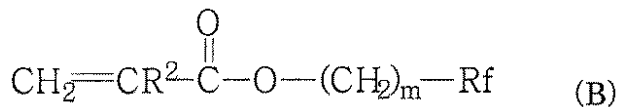
前記フッ素系重合体を構成する式(A)の含フッ素モノマーの全構成モノマーに対するモル比(M_A)が1~100モル%である請求項1に記載の表面処理剤。

【請求項3】

前記フッ素系重合体が、少なくとも前記式(A)で表される含フッ素モノマーおよび下記式(B)で表される含フッ素モノマーの共重合体である請求項1または2に記載の表面

処理剤：

【化 2】



[式中、R² は水素原子又はメチル基である；m は 1 ~ 4 の整数である；Rf は炭素原子数 6 以下の直鎖状パーフルオロアルキル基である]。

【請求項 4】

前記共重合体を構成する式 (A) の含フッ素モノマーおよび式 (B) の含フッ素モノマーそれぞれの全構成モノマーに対するモル比を M_A および M_B としたとき、M_A / (M_A + M_B) が 0.03 以上である請求項 3 に記載の表面処理剤。 10

【請求項 5】

M_A と M_B との和が 50 ~ 100 モル% である請求項 4 に記載の表面処理剤。

【請求項 6】

前記有機溶媒溶解液を、当該有機溶媒とは非相溶の有機溶媒に分散してなるか、または、当該有機溶媒とは非相溶の水系媒体に分散してなる、請求項 1 ~ 5 いずれかに記載の表面処理剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明はフッ素系重合体及びこれを含有する表面処理剤に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、離型性、撥水撥油性、低表面張力などの表面機能性を発揮させるために、炭素原子数が 8 以上のパーフルオロアルキル基を有する含フッ素モノマーが重合されてなる含フッ素（メタ）アクリル系重合体が用いられてきた（例えば、特許文献 1）。近年、炭素原子数が 8 以上のパーフルオロアルキル基を有する化合物は、廃棄後、分解により、パーフルオロオクタン酸（PFOA）やパーフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）等を生成することが問題となっている。詳しくは、生成された PFOA および PFOS は人体及び環境への蓄積が懸念されており、米国環境保護庁（EPA）は PFOA 及びその類縁物質ならびにこれらの前駆体物質の環境中への低減計画への参加を提唱している。 30

【0003】

より短鎖である炭素原子数が 6 以下のパーフルオロアルキル基を有する化合物の生体蓄積性は炭素原子数が 8 以上のパーフルオロアルキル基を有する化合物と比較して低いことから、炭素数が 6 以下のパーフルオロアルキル基を有する化合物への代替が進められている。しかしながら、炭素原子数が 6 以下になると炭素原子数 8 以上のパーフルオロアルキル基を有する化合物のような結晶性を示さないため、離型性、撥水撥油性、低表面張力等の表面機能性が劣ることが新たな問題となっている。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開平 03 - 256310 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、良好な離型性、撥水撥油性、低表面張力などの表面機能性を示し、且つ、生体及び環境への蓄積性が低い新規なフッ素系重合体および該フッ素系重合体を含有する表面処理剤を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

50

【 0 0 0 6 】

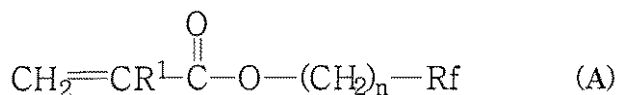
本発明の発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討の結果、炭素原子数が比較的少ないパーフルオロアルキル基と炭素原子数が比較的多い炭化水素鎖とを有するフッ素系（メタ）アクリレートを用いると、良好な離型性などの表面機能性を示すフッ素系重合体が得られることを見出した。本明細書において（メタ）アクリレートとは、アクリレート及び／又はメタクリレートを意味する。

【 0 0 0 7 】

本発明は、少なくとも下記式（A）で表される含フッ素モノマーを重合してなるフッ素系重合体に関する：

【 0 0 0 8 】

【化1】



[式中、R¹ は水素原子又はメチル基である；n は 5 ~ 12 の整数である；Rf は炭素原子数 6 以下のパーフルオロアルキル基である]。

【 0 0 0 9 】

本発明はまた、上記のフッ素系重合体を含有する表面処理剤、特に離型剤に関する。

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

本発明は新規なフッ素系重合体を提供した。本発明の新規なフッ素系重合体は、離型性、撥水撥油性、低表面張力等の表面機能性に優れている。また本発明のフッ素系重合体は、パーフルオロアルキル基の炭素原子数が比較的少ないため、炭素原子数が比較的多いパーフルオロアルキル基を含有する化合物と比較して生体蓄積性が低い。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 1 】

【フッ素系重合体】

本発明に係るフッ素系重合体は、少なくとも後述する式（A）で表される含フッ素モノマー（以下、「含フッ素モノマーA」という）を重合してなる重合体である。本発明のフッ素系重合体は、モノマー成分として、含フッ素モノマーAを含有していれば特に制限されるものではなく、例えば、含フッ素モノマーAの単独重合体であってもよいし、または含フッ素モノマーAと他のモノマーとの共重合体であってもよい。

以下、含フッ素モノマーAおよび他のモノマーについて詳しく説明する。

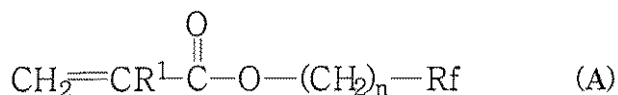
【 0 0 1 2 】

（含フッ素モノマーA）

含フッ素モノマーAは下記一般式（A）で表されるモノマーである。

【 0 0 1 3 】

【化2】



【 0 0 1 4 】

式（A）においてR¹ は水素原子又はメチル基であり、好ましくは水素原子である。

n は 5 ~ 12、好ましくは 6 ~ 11 の整数であり、より好ましくは 6 又は 11 である。

Rf は炭素原子数が 6 以下、特に 1 ~ 6、好ましくは 4 ~ 6 のパーフルオロアルキル基である。Rf の具体例として、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基）等が挙げられる。Rf は直鎖状であっても、または分枝鎖状であってもよいが、通常は直鎖状である。Rf としては、- (CF₂)₂F、- (CF₂)₄F、- (CF₂)₆F、好ましくは - (CF₂)₄F、- (CF₂)₆F、最も好ましくは - (CF₂)₆

10

20

30

40

50

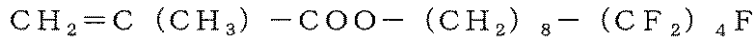
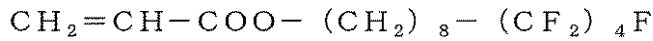
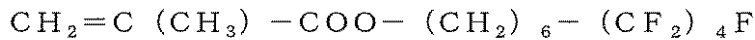
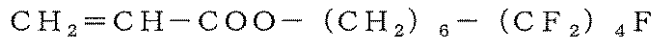
Fを挙げることができる。

【0015】

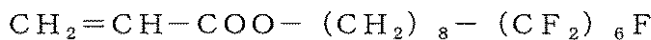
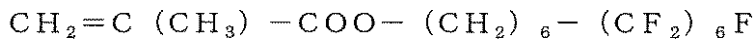
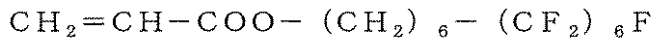
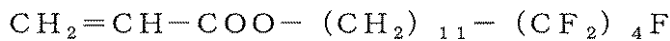
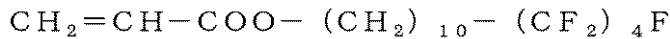
含フッ素モノマーAの好ましい具体例として、以下のモノマーを挙げることができる。

【0016】

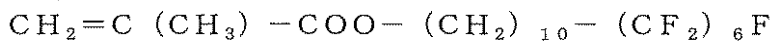
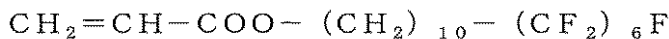
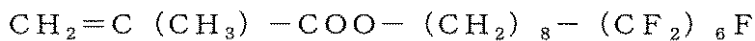
【化3】



10



20



【0017】

含フッ素モノマーAは、例えば以下の工程を含む方法により製造することができる：

(a1) ポリフルオロアルキルアルコールを製造する工程；および

30

(a2) ポリフルオロアルキルアルコールを(メタ)アクリレート化して含フッ素モノマーAを得る工程。

【0018】

(a1) ポリフルオロアルキルアルコールの製造工程；

ポリフルオロアルキルアルコールは式： $\text{Rf}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ で表されるアルコールであり、当該式中、Rfおよびnはそれぞれ、前記一般式(A)におけるRfおよびnと同様である。

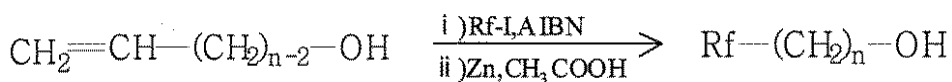
【0019】

ポリフルオロアルキルアルコールは、例えば、下記反応式に従って製造することができる。

40

【0020】

【化4】



【0021】

詳しくは、上記反応式に示したように、出発物質であるアルケノールをフルオロアルキルハライドと反応させ(i)、還元(ii)することにより二段階の反応を経てポリフルオロアルキルアルコールを得ることができる。

【0022】

50

アルケノールとフルオロアルキルハライドとの反応 (i) は、アルケノールにおける二重結合へのフルオロアルキルハライドの付加反応である。当該反応は、アゾビスイソブチロニトリル等のラジカル発生剤の存在下、60 ~ 100 で6 ~ 10時間行う。

【0023】

還元反応 (i i) は、付加されたハロゲン原子を水素原子で置換させる反応である。例えば、亜鉛存在下、酢酸を添加し、40 ~ 80 で5 ~ 10時間攪拌する。

【0024】

(a 2) ポリフルオロアルキルアルコールの (メタ) アクリレート化工程 ;

ポリフルオロアルキルアルコールの (メタ) アクリレート化は、例えば、塩化 (メタ) アクリロイルなどのハロゲン化アクリロイルとポリフルオロアルキルアルコールとの脱ハロゲン化水素を伴うエステル化反応により達成されてもよいし、または (メタ) アクリル酸とポリフルオロアルキルアルコールとの脱水を伴うエステル化反応により達成されてもよい。

10

【0025】

例えば、塩化 (メタ) アクリロイルとポリフルオロアルキルアルコールとの脱ハロゲン化水素を伴うエステル化反応により、含フッ素モノマー A を得る場合、塩化 (メタ) アクリロイルおよびポリフルオロアルキルアルコールを氷浴下で混合した後、5 ~ 20 で2 ~ 5時間攪拌する。

【0026】

(他のモノマー)

20

他のモノマーは、前記含フッ素モノマー A とともに共重合可能なモノマーであれば特に制限されず、例えば、含フッ素モノマー A 以外の他の含フッ素モノマー、エチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニリデン、ヨウ化ビニリデン、スチレン、m - メチルスチレン、p - メチルスチレン、(メタ) アクリル酸エステル (含フッ素モノマーを除く)、アクリルイミド、メタクリルイミド、ビニルアルキルエーテル、ビニルアルキルケトン、グリシジルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、N - ビニルカルバゾールなどが挙げられる。

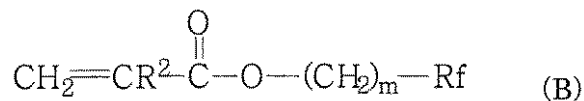
【0027】

他の含フッ素モノマーとして、例えば、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、下記一般式 (B) で表されるモノマー (以下、単に「含フッ素モノマー B 」という) が挙げられる :

30

【0028】

【化5】



【0029】

式 (B) において R² は水素原子又はメチル基であり、好ましくはメチル基である。

m は 1 ~ 4 の整数であり、好ましくは 1 又は 2 である。

R f は炭素原子数が 6 以下、特に 1 ~ 6、好ましくは 4 ~ 6 のパーフルオロアルキル基である。R f の具体例として、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基等が挙げられる。R f は直鎖状であっても、または分枝鎖状であってもよいが、通常は直鎖状である。R f としては、- (C F₂)₂ F、- (C F₂)₄ F、- (C F₂)₆ F、好ましくは - (C F₂)₄ F、- (C F₂)₆ F、最も好ましくは - (C F₂)₆ F を挙げることができる。

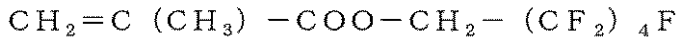
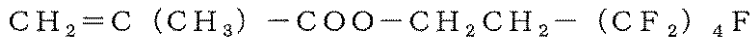
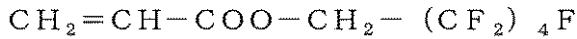
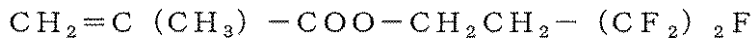
40

【0030】

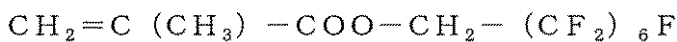
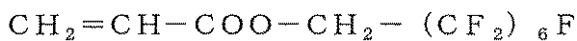
含フッ素モノマー B の好ましい具体例として、以下のモノマーを挙げることができる。

【0031】

【化6】



10



【0032】

20

含フッ素モノマーBは、市販品として入手することもできるし、公知の方法により製造することもできる。

含フッ素モノマーBの市販品として、例えば、CHEMINOX FAMAC-6(ユニマテック社製)、CHEMINOX FAMAC-4(ユニマテック社製)、CHEMINOX FAAC-6(ユニマテック社製)、CHEMINOX FAAC-4(ユニマテック社製)等が挙げられる。

【0033】

[フッ素系重合体の構成]

本発明のフッ素系重合体を構成する含フッ素モノマーAの全構成モノマーに対するモル比(M_A)は、特に制限されないが、離型性などの表面機能性の観点から好ましくは1~100モル%、より好ましくは2~100モル%、さらに好ましくは3~100モル%である。含フッ素モノマーAは前記した範囲内で構造が異なる2種類以上のモノマーが使用されてよく、その場合、それらの合計モル比を M_A とする。本発明のフッ素系重合体が共重合体である場合、当該フッ素系重合体において各モノマーの繰り返し単位の配置は特に制限されず、ランダム重合体であってもよいし、またはブロック共重合体であってもよい。

30

【0034】

本発明のフッ素系重合体の分子量は溶媒に溶解可能な分子量であれば特に制限されるものではなく、例えば、重量平均分子量が好ましくは2000~20000、より好ましくは3000~10000である。重量平均分子量はゲル濾過クロマトグラフィー(GPC)で測定された値であり、詳しくは実施例に記載の方法により測定された値を用いている。

40

【0035】

製造コストが比較的高い含フッ素モノマーAの使用量を低減しつつ、良好な離型性などの表面機能性を維持または向上させる観点から好ましい実施態様において、本発明のフッ素系重合体は、少なくとも含フッ素モノマーAおよび前記他の含フッ素モノマーの共重合体である。同様の観点から、本発明のフッ素系重合体は、より好ましくは少なくとも含フッ素モノマーAおよび含フッ素モノマーBの共重合体であり、さらに好ましくは含フッ素モノマーAおよび含フッ素モノマーBのみの共重合体である。

【0036】

50

本発明のフッ素系重合体がモノマー成分として含フッ素モノマー A および含フッ素モノマー B を含有する場合、当該フッ素系重合体を構成する含フッ素モノマー A および含フッ素モノマー B それぞれの、全構成モノマーに対するモル比（モル％）を M_A および M_B としたとき、 $M_A / (M_A + M_B)$ は、通常 0.03 以上、特に 0.03 ~ 0.99 であり、離型性などの表面機能性と製造コストの観点から好ましくは 0.03 ~ 0.80、より好ましくは 0.03 ~ 0.60 である。この場合、 M_A と M_B との和は特に制限されないが、同様の観点から好ましくは 50 ~ 100 モル％、より好ましくは 70 ~ 100 モル％、さらに好ましくは 90 ~ 100 モル％である。またこの場合、 M_B は特に制限されず、通常 1 ~ 97 モル％であるが、同様の観点から好ましくは 20 ~ 97 モル％、より好ましくは 40 ~ 97 モル％である。含フッ素モノマー B は前記した範囲内で構造が異なる 2 種類以上のモノマーが使用されてよく、その場合、それらの合計モル比を M_B とする。

10

【0037】

[フッ素系重合体の製造方法]

本発明のフッ素系重合体は、所定のモノマーを公知の方法で重合させることにより製造することができる。重合方法は特に制限されないが、具体例として、例えば、溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法等が挙げられる。溶液重合法が特に好ましい。

【0038】

例えば、溶液重合法を採用する場合、各モノマーを所望の比率で混合し、適量の開始剤を加え、溶媒の存在下に 85 程度、例えば、75 ~ 100 の温度で 3 ~ 7 時間攪拌することにより、重合を行う。

20

【0039】

重合開始剤としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、ジベンゾイルパーオキシライド、ジ-*t*-ブチルパーオキシライド、ジラウロイルパーオキシライド、クメンヒドロパーオキシライド、*t*-ブチルパーオキシピバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート等が使用できる。

【0040】

溶媒は、フッ素系重合体を溶解可能な溶媒であれば、特に限定されないが、例えば、メタキシレンヘキサフルオライド、パラキシレンヘキサフルオロライド、ヒドロフルオロエーテル、パーフルオロカーボン、パーフルオロポリエーテル、ヒドロフルオロポリエーテル等を挙げることができる。溶媒は 1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を混合して使用してもよい。

30

【0041】

[フッ素系重合体の有用性]

本発明のフッ素系重合体は、表面処理剤、例えば、金型の離型剤、樹脂付着防止剤、フラックス這い上がり防止剤、撥水撥油剤、防汚剤、防湿剤、オイルバリア剤として有用である。本発明のフッ素系重合体は、特に金型の離型剤として有用である。

【0042】

離型剤は、プラスチックの成形分野において、金型表面に塗布されて、プラスチックと金型との融着を防止するための処理剤である。

樹脂付着防止剤は、金属、電子部品などの分野において、材料表面に塗布されて、樹脂の付着を防止するための処理剤である。

40

フラックス這い上がり防止剤は、半田の分野において、半田付けが不必要な部分に塗布されて、フラックスの浸透や付着を防止するための処理剤である。

撥水撥油処理剤は、繊維や紙、ガラス、プラスチック、金属の分野において、材料表面に撥水撥油性を付与するための処理剤である。

防汚剤は、繊維、ガラス、プラスチック、金属の分野において、材料表面に塗布されて、塵や埃の付着を防止するための処理剤である。

防湿剤は、電子部品の分野において、電子基板に塗布されて、防水性、耐腐食性、電気絶縁性を付与するための処理剤である。

オイルバリア剤は、機械、電子部品の分野において、部品表面に塗布されて、オイルや

50

グリースの付着を防止するための処理剤である。

【0043】

本発明はまた、有機溶液、有機分散液あるいは水性分散液の状態では表面処理剤、好ましくは有機溶液状態の表面処理剤を提供する。

【0044】

有機溶液の状態の本発明の表面処理剤は、前記フッ素系重合体を有機溶媒に溶解してなる。

有機分散液の状態の本発明の表面処理剤は、前記フッ素系重合体の有機溶媒溶液を、当該有機溶媒とは非相溶の有機溶媒に分散してなる。

水性分散液の状態の本発明の表面処理剤は、前記フッ素系重合体の有機溶媒溶液を、当該有機溶媒とは非相溶の水系媒体に分散してなる。

【0045】

フッ素系重合体を溶解可能な有機溶媒の具体例として、例えば、メタキシレンヘキサフルオライド、パラキシレンヘキサフルオロライド、ヒドロフルオロエーテル、パーフルオロカーボン、パーフルオロポリエーテル、ヒドロフルオロポリエーテル等を挙げることができる。溶媒は1種単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

上記有機溶媒に非相溶の有機溶媒としては、例えば、メタノール、エチレングリコールが挙げられる。

【0046】

水性分散液の状態の表面処理剤を構成する水系媒体としては、水、および水に対して相溶性を有する1種以上の有機溶媒例えば、アルコール類、ケトン類と水との混合液が挙げられる。水に対して相溶性を有する有機溶媒として、例えば、エタノール、イソプロパノール、アセトンが挙げられる。

【0047】

本発明の表面処理剤において、フッ素系重合体の配合量は、表面処理剤全重量に対して、通常0.1~50.0重量%であり、好ましくは0.7~30.0重量%である。本発明において、表面処理剤は、前記フッ素系重合体のうち、組成または分子量の異なる2種以上のフッ素系重合体を含有してもよく、その場合、それらの合計量が上記範囲内であればよい。

【0048】

本発明の表面処理剤は、本発明の目的を阻害しない範囲内において、フッ素を含有しないポリマー、防錆剤、触媒、抗菌剤、難燃剤、界面活性剤等を適宜配合してもよい。

【0049】

本発明の表面処理剤は、樹脂の付着を望まない領域などの表面処理剤が処理されるべき領域に対して、塗布し、乾燥させておくことにより、使用することができる。塗布方法としては、特に制限されず、例えば、スプレー塗布法、刷毛塗布法、ロールコート塗布法、ディッピング塗布法などが挙げられる。乾燥方法としては、風乾または加熱により溶媒を蒸発させて皮膜を形成する方法が挙げられる。本発明の表面処理剤を含む皮膜の乾燥厚みは通常、0.1~15 μm であり、好ましくは0.2~5.0 μm である。

【実施例】

【0050】

[合成例1]

(アルケノールのポリフルオロアルキル化)

冷却管を備えた三つ口フラスコ(50mL)内に、パーフルオロヘキシルアイオダイド14.3g(32.1mmol)、5-ヘキセノール3.2g(32.1mmol)、アゾビスイソブチロニトリル1.05g(6.39mmol)を入れた。反応溶液中に窒素ガスを導入し、反応容器内を窒素置換した。窒素置換後、反応溶液を攪拌しながら80まで加熱し、加熱・攪拌を7時間続行した。

【0051】

(還元)

10

20

30

40

50

反応溶液を室温まで冷却し、亜鉛粉末 10.5 g (161.0 mmol)、酢酸 5.8 g (96.1 mmol)、エタノール 15 g を加え、反応溶液を攪拌しながら 60 まで加熱し、加熱・攪拌を 7 時間続行した。

反応溶液中の未反応の亜鉛粉末を濾別した後、濾液にジエチルエーテル 50 g を加え、水、5%炭酸水素ナトリウム水溶液、水および飽和食塩水を順に用いて洗浄処理をおこなった。洗浄処理後の溶液を減圧下脱水することにより、フッ素化アルコールとして $C_6F_{13}-(CH_2)_6-OH$ を 11.5 g 得た。

【0052】

(アクリレート化)

滴下ポートおよび塩化カルシウム管を備えた三口フラスコ (50 mL) 内に、前記フッ素化アルコール 11.5 g (27.4 mmol)、トリエチルアミン 3.6 g (35.4 mmol)、N,N-ジメチル-4-アミノピリジン 0.10 g (0.819 mmol)、ジエチルエーテル 17.8 g を入れ、氷浴にて溶液を冷却した。フラスコ内の溶液を攪拌しながら、滴下ポートで塩化アクリロイル 3.0 g (32.7 mmol) を約 30 分かけて徐々に滴下した。滴下終了後、室温で攪拌を 3 時間続行した。反応の終了を、 1H -NMR のアルコール特有のピークの消失で確認した。

反応溶液に対し、水、0.5 N 塩酸、5%炭酸水素ナトリウム水溶液、水および飽和食塩水を順に用いて洗浄処理をおこなった。洗浄処理後の溶液を減圧下脱水することにより、6-(パーフルオロヘキシル)ヘキシルアクリレート 6.6 g を得た (収率 51%)。得られた 6-(パーフルオロヘキシル)ヘキシルアクリレートの 1H -NMR のデータを表 1 に示す。

【0053】

【表 1】

6-(パーフルオロヘキシル)ヘキシルアクリレートの 1H -NMR のデータ

1H -NMR (ppm) (溶媒 ; $CDCl_3$ 内部標準; テトラメチルシラン)	δ 1.43–1.71 (8H, $-CH_2-$)
	δ 1.99–2.11 (m, 2H, $-CF_2CH_2-$)
	δ 4.17 (t, $J=6.8$ Hz, 2H, $-CH_2O-$)
	δ 5.82 (dd, $J=0.8$ and 8.1 Hz, 1H, vinyl)
	δ 6.12 (dd, $J=13.2$ and 8.1 Hz, 1H, vinyl)
	δ 6.31 (dd, $J=0.8$ and 13.2 Hz, 1H, vinyl)

【0054】

[合成例 2]

(アルケノールのポリフルオロアルキル化)

冷却管を備えた三口フラスコ (50 mL) 内に、パーフルオロヘキシルアイオダイド 11.0 g (24.7 mmol)、10-ウンデセノール 4.2 g (24.7 mmol)、アゾビスイソブチロニトリル 0.788 g (4.8 mmol) を入れた。反応溶液中に窒素ガスを導入し、反応容器内を窒素置換した。窒素置換後、反応溶液を攪拌しながら 80 まで加熱し、7 時間加熱・攪拌を続行した。

【0055】

(還元)

反応溶液を室温まで冷却し、亜鉛粉末 8.1 g (123.0 mmol)、酢酸 4.5 g (74.1 mmol)、エタノール 15 g を加え、反応溶液を攪拌しながら 60 まで加熱し、7 時間加熱・攪拌を続行した。

反応溶液中の未反応の亜鉛粉末を濾別した後、濾液にジエチルエーテル 50 g を加え、水、5%炭酸水素ナトリウム水溶液、水および飽和食塩水を順に用いて洗浄処理をおこなった。洗浄処理後の溶液を減圧下脱水することにより、フッ素化アルコールとして $C_6F_{13}-(CH_2)_{11}-OH$ を 10.2 g 得た。

【0056】

10

20

30

40

50

(アクリレート化)

滴下ロートおよび塩化カルシウム管を備えた三口フラスコ(50 mL)内に、前記フッ素化アルコール10.0 g(20.4 mmol)、トリエチルアミン2.7 g(26.6 mmol)、N,N-ジメチル-4-アミノピリジン0.08 g(0.614 mmol)、アセトニトリル20.0 gを入れ、氷浴にて溶液を冷却した。フラスコ内の溶液を攪拌しながら、滴下ロートで塩化アクリロイル2.2 g(24.5 mmol)を約30分かけて徐々に滴下した。滴下終了後、室温で攪拌を3時間続行した。反応の終了を、¹H-NMRのアルコール特有のピークの消失で確認した。

反応溶液を水中に投入し、得られた沈殿物を酢酸エチル50 gに再溶解させ、水、0.5 N塩酸、5%炭酸水素ナトリウム水溶液、水および飽和食塩水を順に用いて洗浄処理をおこなった。洗浄処理後の溶液を減圧下脱水することにより、11-(パーフルオロヘキシル)ウンデシルアクリレート5.1 gを得た(収率46%)。得られた11-(パーフルオロヘキシル)ウンデシルアクリレートの¹H-NMRのデータを表2に示す。

【0057】

【表2】

11-(パーフルオロヘキシル)ウンデシルアクリレートの¹H-NMRのデータ

$^1\text{H-NMR (ppm)}$ (溶媒 ; CDCl_3 内部標準; テトラメチルシラン)	$\delta 1.29-1.70(18\text{H}, -\text{CH}_2-)$
	$\delta 1.98-2.12(\text{m}, 2\text{H}, -\text{CF}_2\text{CH}_2-)$
	$\delta 4.15(\text{t}, J=6.8\text{Hz}, 2\text{H}, -\text{CH}_2\text{O}-)$
	$\delta 5.81(\text{dd}, J=1.6 \text{ and } 10.4\text{Hz}, 1\text{H}, \text{vinyl})$
	$\delta 6.12(\text{dd}, J=10.4 \text{ and } 12.9\text{Hz}, 1\text{H}, \text{vinyl})$
	$\delta 6.39(\text{dd}, J=1.6 \text{ and } 12.9\text{Hz}, 1\text{H}, \text{vinyl})$

【0058】

[実施例1]

冷却管を備えた三口フラスコ(50 mL)内に、6-(パーフルオロヘキシル)ヘキシルアクリレート6.58 g(13.90 mmol)、メタキシレンヘキサフルオライド4.61 g、ジベンゾイルパーオキサイド0.051 g(0.211 mmol)を入れた。反応溶液中に窒素ガスを導入し、反応容器内を窒素置換した。窒素置換後、反応溶液を攪拌しながら反応溶液を85℃まで加熱し、反応を開始した。その後、85℃で攪拌を3.5時間続行した。反応の終了を¹H-NMRのアクリレート特有のピークの消失で確認した。反応混合物をメタノール中に投入し、得られた沈殿物をさらにメタノールで2回洗浄した後、減圧乾燥することによって、6-(パーフルオロヘキシル)ヘキシルアクリレートの単独重合体を6.06 g得た(収率92%)。

【0059】

[実施例2]

冷却管を備えた三口フラスコ(50 mL)内に、11-(パーフルオロヘキシル)ウンデシルアクリレート2.06 g(3.78 mmol)、メタキシレンヘキサフルオライド4.07 g、ジベンゾイルパーオキサイド0.041 g(0.169 mmol)を入れた。反応溶液中に窒素ガスを導入し、反応容器内を窒素置換した。窒素置換後、反応溶液を攪拌しながら85℃まで加熱し、反応を開始した。その後、85℃で攪拌を3.5時間続行した。反応の終了を¹H-NMRのアクリレート特有のピークの消失で確認した。反応混合物をメタノール中に投入し、得られた沈殿物をさらにメタノールで2回洗浄した後、減圧乾燥することによって、11-(パーフルオロヘキシル)ウンデシルアクリレートの単独重合体を1.67 g得た(収率81%)。

【0060】

[実施例3]

冷却管を備えた三口フラスコ(50 mL)内に、11-(パーフルオロヘキシル)ウンデシルアクリレート5.00 g(9.18 mmol)、2-(パーフルオロヘキシル)

10

20

30

40

50

エチルメタクリレート 3.97 g (9.19 mmol)、メタキシレンヘキサフルオライド 9.02 g、ジベンゾイルパーオキサイド 0.056 g (0.231 mmol) を入れた。反応溶液中に窒素ガスを導入し、反応容器内を窒素置換した。窒素置換後、反応溶液を攪拌しながら 85 °C まで加熱し、反応を開始した。その後、85 °C で攪拌を 4 時間続行した。反応の終了を ¹H-NMR のアクリレート特有のピークの消失で確認した。反応混合物をメタノール中に投入し、得られた沈殿物をさらにメタノールで 2 回洗浄した後、減圧乾燥することによって、1,1-(パーフルオロヘキシル)ウンデシルアクリレートと 2-(パーフルオロヘキシル)エチルメタクリレートの共重合体(モノマーモル比 50:50)を 7.89 g 得た(収率 88%)。

【0061】

[実施例 4]

冷却管を備えた三口フラスコ(50 mL)内に、1,1-(パーフルオロヘキシル)ウンデシルアクリレート 0.88 g (1.62 mmol)、2-(パーフルオロヘキシル)エチルメタクリレート 22.70 g (52.5 mmol)、メタキシレンヘキサフルオライド 23.5 g、ジベンゾイルパーオキサイド 0.164 g (0.678 mmol) を入れた。反応溶液中に窒素ガスを導入し、反応容器内を窒素置換した。窒素置換後、反応溶液を攪拌しながら 85 °C まで加熱し、反応を開始した。その後、85 °C で攪拌を 4 時間続行した。反応の終了を ¹H-NMR のアクリレート特有のピークの消失で確認した。反応混合物をメタノール中に投入し、得られた沈殿物をさらにメタノールで 2 回洗浄した後、減圧乾燥することによって、1,1-(パーフルオロヘキシル)ウンデシルアクリレートと 2-(パーフルオロヘキシル)エチルメタクリレートの共重合体(モノマーモル比 3:97)を 19.70 g 得た(収率 84%)。

【0062】

[比較例 1]

冷却管を備えた三口フラスコ(50 mL)内に、2-(パーフルオロヘキシル)エチルメタクリレート 11.70 g (27.10 mmol)、メタキシレンヘキサフルオライド 12.0 g、ジベンゾイルパーオキサイド 0.114 g (0.471 mmol) を入れた。反応溶液中に窒素ガスを導入し、反応容器内を窒素置換した。窒素置換後、反応溶液を攪拌しながら 85 °C まで加熱し、反応を開始した。その後、85 °C で攪拌を 4 時間続行した。反応の終了を ¹H-NMR のアクリレート特有のピークの消失で確認した。反応混合物をメタノール中に投入し、得られた沈殿物をさらにメタノールで 2 回洗浄した後、減圧乾燥することによって、2-(パーフルオロヘキシル)エチルメタクリレートの単重合体を 10.60 g 得た(収率 91%)。

【0063】

[比較例 2]

冷却管を備えた三口フラスコ(50 mL)内に、2-(パーフルオロオクチル)エチルアクリレートを 22.2 g (42.8 mmol)、メタキシレンヘキサフルオライド 20.0 g、ジベンゾイルパーオキサイド 0.116 g (0.479 mmol) を入れた。反応溶液中に窒素ガスを導入し、反応容器内を窒素置換した。窒素置換後、反応溶液を攪拌しながら 80 °C まで加熱し、反応を開始した。その後、80 °C で攪拌を 2 時間続行した。反応の終了を ¹H-NMR のアクリレート特有のピークの消失で確認した。反応混合物をメタノール中に投入し、得られた沈殿物をさらにメタノールで 2 回洗浄した後、減圧乾燥することによって、2-(パーフルオロオクチル)エチルアクリレートの単重合体を 20.10 g 得た(収率 91%)。

【0064】

[分子量の測定]

実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 2 で得られたフッ素系重合体の重量平均分子量(M_w)を、以下の装置を用いて以下の条件により測定した。測定結果を以下の表 3 に示した。

装置: ACQUITY UPLC H-Class (Waters)

検出器: ACQUITY UPLC ELS 検出器 (Waters)

10

20

30

40

50

カラム：TSK gel - 5000 (7.8 mm × 30 cm) (東ソー)

ガードカラム：TSK guard (6.0 mm × 4 cm) (東ソー)

溶媒：テトラヒドロフラン (関東化学)

流速：0.6 ml / min

カラム温度：40

試料濃度：0.05 ~ 0.1 wt %

注入量：0.01 ml

分子量校正：単分散ポリエチレングリコール (東ソー)

【 0065】

[離型性試験]

実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 2 で得られたフッ素系重合体 0.2 g をメタキシレンヘキサフルオライド 9.8 g に溶解させ、離型剤組成物とした。

得られた離型剤組成物 10 g をスプレーガン (イワタ社製「カップガン W - 101」 ; 口径 1 mm) を用い、鉄製の金型 (成形品形状 : 幅 50 mm × 50 mm、高さ 40 mm、厚み 5 mm の上部が開放した箱型形状) の内壁に塗布および乾燥した。皮膜の乾燥厚みは 1.0 μm であった。その後、ゴム原料 (丸紅テクノラバー社製 EPDM ゴム、EP 配合 1) 80 g を金型に設置し、170 で 5 分間、17 MPa で加硫し、金型開放時の荷重を測定することにより、離型性能を評価した。以降、同様の成形工程を繰り返し、該成形工程を 3 回行った。

金型の開放に要した荷重の平均値が 25 N 未満の場合の離型性を「○」で表示し、該平均値が 25 N 以上であるか、又は成形品が金型に張り付いた場合の離型性を「×」で表示した。測定結果を以下の表 3 に示す。

【 0066】

【表 3】

	含フッ素モノマーA [n,Rf の C の数]	含フッ素モノマーB [m,Rf の C の数]	A:B (モル比)	Mw	離型性 試験
実施例 1	6-(パーフルオロヘキシル) ヘキシルアクリレート [n=6,Rf の C=6]	—	100:0	8000	○
実施例 2	11-(パーフルオロヘキシル) ウンデシルアクリレート [n=11,Rf の C=6]	—	100:0	7000	○
実施例 3	11-(パーフルオロヘキシル) ウンデシルアクリレート [n=11,Rf の C=6]	2-(パーフルオロヘキシル) エチルメタクリレート [m=2,Rf の C=6]	50:50	9000	○
実施例 4	11-(パーフルオロヘキシル) ウンデシルアクリレート [n=11,Rf の C=6]	2-(パーフルオロヘキシル) エチルメタクリレート [m=2,Rf の C=6]	3:97	6000	○
比較例 1	—	2-(パーフルオロヘキシル) エチルメタクリレート [m=2,Rf の C=6]	0:100	6000	×
比較例 2	—	2-(パーフルオロオクチル) エチルアクリレート [m=2,Rf の C=8]	0:100	7000	○

【産業上の利用可能性】

【 0067】

本発明のフッ素系重合体は、良好な離型性などの表面機能性を示し、例えば金型の離型剤、樹脂付着防止剤、フラックス這い上がり防止剤、撥水撥油剤、防汚剤、防湿剤、オイルバリア剤などの表面処理剤として有用である。

フロントページの続き

- (72)発明者 寺内 俊二
滋賀県湖南市大池町1番地1 株式会社ネオス中央研究所内
- (72)発明者 成松 信輔
滋賀県湖南市大池町1番地1 株式会社ネオス中央研究所内
- (72)発明者 梅田 隆彦
滋賀県湖南市大池町1番地1 株式会社ネオス中央研究所内

審査官 井上 恵理

- (56)参考文献 特開2010-174174(JP,A)
特開2004-294049(JP,A)
特開2005-120072(JP,A)
特開2002-234854(JP,A)
特開昭54-081263(JP,A)
国際公開第2008/143093(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 3/18
C09K 3/00
C08C 19/00 - 19/44
C08F 6/00 - 301/00
C09D 1/00 - 201/10
B05D 1/00 - 7/26
C07C 69/653
C07C 69/54
C07C 67/29
CAplus/REGISTRY(STN)