

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5128958号
(P5128958)

(45) 発行日 平成25年1月23日(2013.1.23)

(24) 登録日 平成24年11月9日(2012.11.9)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 K 3/00 (2006.01)

C O 9 K 3/00 Z

C O 8 F 220/38 (2006.01)

C O 8 F 220/38

C O 8 F 290/06 (2006.01)

C O 8 F 290/06

請求項の数 3 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2007-549497 (P2007-549497)
 (86) (22) 出願日 平成17年12月22日(2005.12.22)
 (65) 公表番号 特表2008-527082 (P2008-527082A)
 (43) 公表日 平成20年7月24日(2008.7.24)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2005/046592
 (87) 国際公開番号 W02006/073866
 (87) 国際公開日 平成18年7月13日(2006.7.13)
 審査請求日 平成20年12月19日(2008.12.19)
 (31) 優先権主張番号 11/026,706
 (32) 優先日 平成16年12月30日(2004.12.30)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100111903
 弁理士 永坂 友康

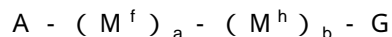
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フルオロケミカルポリマー界面活性剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

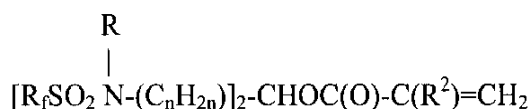
式：



(式中、A は開始剤の残基または水素であり、
 M^f はフッ素化モノマー単位であり、
 M^h は非フッ素化モノマー単位であり、
 G は連鎖移動剤の一価有機残基であり、
 a は 1 ~ 50 を表し、そして b は 1 ~ 50 を表す)
 のポリマー界面活性剤であって、

(a) 式

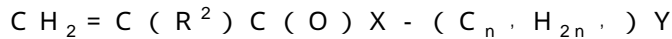
【化 1】



(式中、 R_f は $C_2 \sim C_5$ フルオロアルキル基であり、
 R はアルキルまたはアリールであり、

R^2 は水素または CH_3 であり、
 n は1～10の整数である）
 のフッ素化モノマー、および

(b)式



(式中、 X は O 、 $N(R^1)$ または S であり、

R^1 は水素または $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり、

R^2 は上に定義された通りであり、

n' は0～20の整数であり、そして

Y は、 $n' = 0$ のときは水素であるか、または $n' > 0$ のときは親水性基である）

の非フッ素化モノマー、および

(c)連鎖移動剤

の反応生成物を含む界面活性剤。

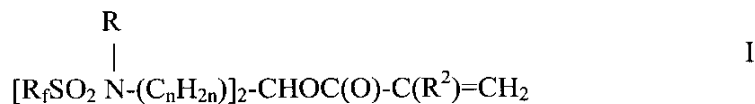
【請求項2】

請求項1に記載の界面活性剤を液体に加える工程を含む前記液体の表面張力の低下方法。

【請求項3】

式

【化2】



(式中、 R_f は $C_2 \sim C_5$ フルオロアルキル基であり、

R はアルキルまたはアリールであり、

R^2 は水素または CH_3 であり、

n は1～10の整数である）

のフッ素化モノマー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、短鎖パーフルオロアルキルスルホニルフルオリドから誘導された新規フルオロ界面活性剤であって、互いに近接した2つの短鎖パーフルオロアルキルスルホニル基を含有する界面活性剤に関する。本界面活性剤は、環境的に持続可能なシングルテール C_4 -ベースのフルオロ界面活性剤と比較して、有機溶媒および水の表面張力の低下により効率的で効果的であることが分かった。

【背景技術】

【0002】

フルオロ界面活性剤は公知であり、E.キッサ(E. Kissa)著、「フッ素化界面活性剤(Fluorinated Surfactants)」、界面活性剤科学シリーズ(Surfactants Science Series)、第50巻(ニューヨーク(New York)、マーセル・デッカー(Marcel Dekker)、1994年)に大まかに記載されている。 C_4 パーフルオロアルキル基から誘導されたものをはじめとするフルオロ界面活性剤はまた米国特許第4,167,639号明細書、同第3,906,027号明細書、同第5,342,986号明細書および同第5,502,251号明細書に記載されている。特に、ノナフルオロブタンスルホニルフルオリド(PBSF)から誘導されたフルオロケミカル界面活性剤は、PBSF由来界面活性剤がパーフルオロオクタンスルホニルフルオリド(POSF)から誘導された公知の最高級界面活性剤

10

20

30

40

50

とほとんど同じくらい有効であると述べる国際公開第 0 1 / 3 0 8 7 3 号パンフレットに最近記載された。さらに、かかる界面活性剤はより環境にやさしいと記載されてきた。かかる P B S F 由来フルオロ界面活性剤の有効性および効率を向上させる必要性は依然としてある。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 3 】

本発明者らは、モノマー単位当たり 2 つの短いパーフルオロアルキル・セグメントを有するポリマーフルオロケミカル界面活性剤、好ましくはパーフルオロブタンスルホニルフルオリド (P B S F) から誘導されたものが有機溶媒および水の表面張力の低下に非常に効果的で効率的であることを見いだした。

10

【 0 0 0 4 】

本発明の界面活性剤はペイント、ラッカー、インク、コーティング、消火剤などへの添加剤として使用することができる。それらはまた、床仕上げコーティングの優れた平滑化および濡れを提供する。

【 0 0 0 5 】

単一 P B S F セグメント界面活性剤と同様に本発明の界面活性剤は、生体からゆっくり排出されるフルオロケミカル化合物が実質的になく、それ故、より長い過フッ素化セグメントを含有する最も競争力のある界面活性剤と対比して環境的に持続可能であると考えられる。

20

【 0 0 0 6 】

多くのこれまで公知のフルオロケミカル材料はパーフルオロオクチル部分を含有する。これらの界面活性剤は最終的にパーフルオロオクチル含有化合物に分解する。ある種のパーフルオロオクチル含有化合物は生体中に生物蓄積する傾向があるかもしれないと報告されており、この傾向は幾つかのフルオロケミカル化合物に関する潜在的懸念として言及されてきた。例えば、米国特許第 5 , 6 8 8 , 8 8 4 号明細書 (ベーカー (B a k e r) ら) を参照されたい。結果として、所望の界面活性剤特性を提供するのに有効であり、かつ、身体からもっと効果的に排出されるフッ素含有組成物 (組成物およびその分解生成物を含めて) が求められている。

【 0 0 0 7 】

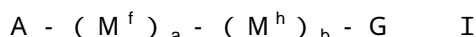
30

パーフルオロブチル部分を含有する本発明のフルオロケミカル材料は、環境に見いだされる生物学的な、熱的な、酸化的な、加水分解的な、および光分解的な条件にさらされたときに、様々な分解生成物に分解するであろうと予期される。例えば、パーフルオロブチルスルホンアミド部分を含む組成物は、少なくともある程度、最終的にはパーフルオロブチルスルホン酸塩に分解すると予期される。そのカリウム塩の形態で試験されたパーフルオロブチルスルホネートはパーフルオロヘキシルスルホネートよりはるかに効果的に、そしてパーフルオロオクチルスルホネートよりさらにより効果的に身体から排出されることが意外にも分かった。

【 0 0 0 8 】

40

従って、本発明の一態様は、式：



(式中、A は開始剤の残基または水素であり、

M^f はフッ素化モノマー単位であり、

M^h は非フッ素化モノマー単位であり、

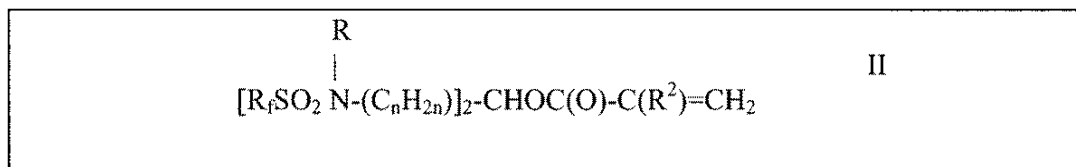
G は連鎖移動剤の一価有機残基であり、

a は 1 ~ 5 0 を表し、そして b は 1 ~ 5 0 を表す)

のポリマー界面活性剤であって、

(a) 式

【化 1】



10

(式中、 R_f は $\text{C}_2 \sim \text{C}_5$ フルオロアルキル基であり、

R はアルキルまたはアリールであり、

R^2 は水素または CH_3 であり、

n は1～10の整数である)

のフッ素化モノマー、および

(b)式



(式中、 X は O 、 $\text{N}(\text{R}^1)$ または S であり、

R^1 は水素または $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基であり、

R^2 は上に定義された通りであり、

n' は0～20の整数であり、そして

Y は、 $n' = 0$ のときは水素であるか、または $n' > 0$ のときは親水性基である)

の非フッ素化モノマー、および

(c) $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{SCH}_2\text{COOH}$ 、または $-\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}$

H などのような連鎖移動剤

の反応生成物を含む界面活性剤を提供する。

【0009】

本発明の別の態様は、上に定義されたようなポリマー界面活性剤を液体に加えることによる前記液体の表面張力の低下方法である。本発明のさらに別の態様は、上に定義されたようなポリマー界面活性剤をコーティング混合物に加えることによる基材上のコーティング混合物の濡れの増大方法である。

30

【0010】

本発明の一実施形態は、互いに近接した2つのパーフルオロブタンスルホンアミド・セグメントを有するポリマー化合物および約2,000～約100,000グラム/モル、または約3,000～約50,000グラム/モルの分子量を有するポリマー化合物から誘導された界面活性剤を液体に加えることによる前記液体の表面張力の低下方法である。

【0011】

本発明の別の実施形態は、互いに近接した2つのパーフルオロブタンスルホンアミド・セグメントを有するポリマー化合物および約2,000～約100,000グラム/モル、または好ましくは約3,000～約50,000グラム/モルの分子量を有するポリマー化合物から誘導された界面活性剤をコーティング混合物に加えることによる基材上のコーティング混合物の濡れの増大方法である。

40

【0012】

本発明のさらに別の実施形態は、上に定義された式IIIの新規フッ素化アクリルモノマーである。

【0013】

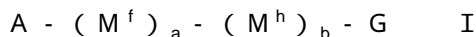
特定の実施形態をはじめとする本発明のより詳細な説明は本明細書で以下に記載される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

50

本発明は、一般式：

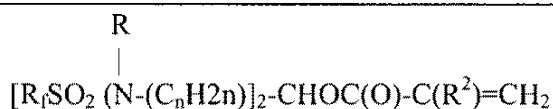


(式中、Aは開始剤の残基または水素であり、
M^fはフッ素化モノマー単位であり、
M^hは非フッ素化モノマー単位であり、
Gは連鎖移動剤の一価有機残基であり、
aは1～50を表し、そしてbは1～50を表す)
のポリマー界面活性剤であって、

(a)式

【化2】

10



(式中、R_fはC₂～C₅フルオロアルキル基であり、
Rはアルキルまたはアリールであり、
R²は水素またはCH₃であり、
nは1～10の整数である)
のフッ素化モノマー、および

(b)式



(式中、XはO、N(R¹)またはSであり、
R¹は水素またはC₁～C₄アルキル基であり、
R²は上に定義された通りであり、
n'は0～20の整数であり、そして
Yは水素または親水性基である)
の非フッ素化モノマー、および

(c)連鎖移動剤

の反応生成物を含む界面活性剤を提供する。

【0015】

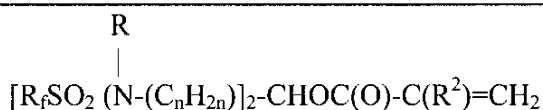
本発明のポリマー界面活性剤は、フルオロモノマーおよび非フルオロモノマー単位から製造される。フルオロモノマー単位は、その特徴が生成したポリマーに保持される、互いに近接した2つのC₂～C₅パーフルオロアルキル・セグメントを含有する。

【0016】

フルオロモノマー単位M^fは式

【化3】

40



50

(式中、 R_f は $C_2 \sim C_5$ フルオロアルキル基であり、
 R はアルキルまたはアリールであり、
 R^2 は水素または CH_3 であり、そして
 n は1～10の整数である)
 のものである。

【0017】

好ましいフルオロモノマー単位は、式中 R_f が C_4F_9 -であるものである。他の好ましい単位は、 R が CH_3 -または $-CH_2CH_3$ であるものである。 R はまた、非置換であってもまたは $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、ハロ、ヒドロキシ、アミノ、ニトロなどをはじめとする5つ以下の置換基で置換されていてもよいフェニルなどのアリール基であってもよい。好ましい置換基には、メチル、エチル、フルオロ、クロロ、プロモまたはヨードが含まれる。

10

【0018】

非フッ素化モノマー単位 M^h は式



(式中、 X は O 、 $N(R^1)$ 、または S であり、
 R^1 は水素または $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり、
 R^2 は上に定義された通りであり、
 n は0～20の整数であり、そして
 Y は水素または親水性基である)
 のものである。

20

【0019】

親水性基 Y は界面活性剤の非フルオロポリマー鎖の一部を形成する。非フルオロモノマー単位の部分として、それらには、無制限に $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-COOM$ 、 $-N(R^1)_3Z$ 、 $-N^+(R^1)_2O^-$ 、 $-N(R^1)_2-(CH_2)_nCOOH$ 、 $-N(R^1)_2-(CH_2)_nSO_3H$ 、 $-(EO)_p(PO)_q(EO)_p-R^1$ 、または $-(PO)_q(EO)_p(PO)_q-R^1$ (式中、 M は水素、金属イオン、 NH_4^+ 、またはプロトン化第三級アミンであり； R^1 は水素または $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり； EO はオキシエチレンであり； PO はオキシプロピレンであり； p は1～約128の整数であり、 q は0～約54の整数であり、 Z はハライド(クロライド、ヨージド、またはブロマイド)またはアセテートなどの対イオンであり、そして n は1～20の整数である)などの基が含まれる。

30

【0020】

本発明のポリマー界面活性剤は、上記のような非フッ素化ポリマーおよびフッ素化ポリマー部分を含有する。反応生成物は、ポリアクリレートもしくはメタクリレートもしくはポリ(アルキレンオキシ)部分またはそれらのコポリマーの互いに近接した少なくとも2つのパーフルオロ- $C_2 \sim C_5$ -アルキル・セグメントを含む。本発明は、アクリレートもしくはメタクリレート誘導体のフルオロモノマーおよび非フッ素化モノマーの上記単位の混合物を含む。本発明は、アクリレートもしくはメタクリレート誘導体のフルオロモノマーおよび非フッ素化モノマーの上記単位の混合物ならびに相当するポリアルキレンオキシアクリレートもしくはメタクリレートコポリマーを含む。

40

【0021】

本発明の $C_2 \sim C_5$ パーフルオロアルキルスルファミド含有界面活性剤は、その中で複数のパーフルオロアルキルスルホンアミド・セグメントが例えばポリマー鎖を通してポリアルキレンオキシ部分に連結されているものである。ポリアルキレンオキシ部分は、それらが広範囲の極性にわたって可溶性であり、炭素-酸素比の変更によって、任意の特定のマトリックスに対して合わせることができるので特に有用である。これらのコポリマー界面活性剤は非イオン性であるか、またはイオン性セグメントの包含によりイオン性である。普通は液体または低融点固体であるが、コポリマー界面活性剤は溶媒の不存在下にゲルの形態にあることができる。それらは極性溶媒および合成樹脂状組成物に可溶であり、コポリマーの重量を基準にして約5～30重量%、好ましくは10～25%の炭素結合フッ素

50

を有する。

【0022】

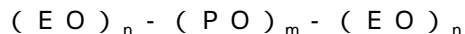
ポリアルキレンオキシ部分は、2～6個の炭素原子、好ましくは2～4個の炭素原子、最も好ましくはエチレンオキシもしくはプロピレンオキシなどの2または3個の炭素原子を有する少なくとも1もしくはそれ以上の直鎖または分岐アルキレンオキシ基である。エチレンオキシおよびプロピレンオキシ単位が一緒に連結されるとき、それらはポリエチレンオキシもしくはポリプロピレンオキシ・ブロックまたはブロックの混合物を形成する。オキシプロピレン単位は分岐または線状であることができる。

【0023】

1つのポリオキシプロピレンを含有する、そしてポリオキシプロピレン・ブロックに結合したポリオキシエチレンの少なくとも1つの他のブロックを有するものがこれらのうち特に好ましい。ポリオキシエチレンまたはポリオキシプロピレンの追加のブロックが分子中に存在することができる。約500～約15,000の範囲の平均分子量を有するこれらの材料は、バスフ・コーポレーション(BASF Corporation)によって製造されるプルロニック(PLURONIC)(登録商標)として市販されており、他の化学薬品供給業者から様々な他の商標で入手可能である。加えて、プルロニック(登録商標)R(逆プルロニック構造)と呼ばれるポリマーもまた本発明で有用である。

【0024】

特に有用なポリオキシプロピレン・ポリオキシエチレン・ブロックポリマーは、ポリオキシプロピレン単位の中心ブロックと中心ブロックの両側へのポリオキシエチレン単位のブロックとを含むものである。これらのコポリマーは下に示される式：



(式中、mは約21～約54の整数であり、nは約7～約128の整数である)

を有する。追加の有用なブロックコポリマーは、ポリオキシエチレン単位の中心ブロックと中心ブロックの両側へのポリオキシプロピレン単位のブロックとを有するブロックポリマーである。これらのコポリマーは下に示されるような式：



(式中、mは約14～約164の整数であり、nは約9～約22の整数である)

を有する。

【0025】

近接して2つのC₂～C₅-パーフルオロアルキルスルホンアミド・セグメントを含有する本発明のコポリマーで有用な別の好ましいポリアルキレンオキシ部分は、約200～約10,000の分子量を有するポリエチレングリコールから誘導されたものである。好適な市販のポリエチレングリコールは、商品名カーボワックス(CARBOWAX)(登録商標)でユニオン・カーバイド(Union Carbide)から入手可能である。

【0026】

本発明のコポリマー界面活性剤の別の必要な部分は、最終ポリアクリレート生成物だけでなく出発モノマーの一部を形成するアクリレートおよび/またはメタクリレート部分である。C₂～C₅-パーフルオロアルキルスルホンアミド・アクリレート出発原料またはモノマーは、ポリアルキレンオキシ部分を含有するモノマーと共重合させて界面活性剤を形成することができる。このように、本発明のポリアクリレート界面活性剤は、例えば、C₂～C₅-パーフルオロアルキルスルホンアミド基含有アクリレートとポリアルキレンオキシアクリレート、例えば、モノアクリレートもしくはジアクリレートまたはそれらの混合物とのフリーラジカル開始共重合によって製造することができる。開始剤の濃度および活性、モノマーの濃度、温度、ならびに連鎖移動剤を調節すると、ポリアクリレートコポリマーの分子量を制御することができる。かかるポリアクリレートの製造の記載は、例えば、参照により本明細書に援用される米国特許第3,787,351号明細書に記載されている。上記の出発ノナフルオロブタンスルホンアミド・アクリレートはまた、当該技術、例えば、参照により本明細書に援用される米国特許第2,803,615号明細書で公知である。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 7 】

上記のフリーラジカル重合は、Aが水素以外であるとき、開始剤を用いてもよい。用語「フリーラジカル開始剤」は、ホモリシスでラジカルの開始を提供する有機アゾ化合物、有機過酸化物（例えば、ジアシルペルオキシド、ペルオキシエステル、ジアルキルペルオキシド）などのような通常の化合物のいずれかを意味する。

【 0 0 2 8 】

ポリマー界面活性剤はまた重合で連鎖移動剤を含む。連鎖移動剤は、官能化された、すなわち(a)および(b)のモノマーと反応してポリマー鎖中に部分を提供することができるものである。一実施形態では、連鎖移動剤は、ヒドロキシ、アミノ、またはカルボキシ基を含むがそれらに限定されない、1つもしくはそれ以上の官能基を含むメルカプタン連鎖移動剤である。例には、2-メルカプトエタノール、3-メルカプト-2-ブタノール、3-メルカプト-2-プロパノール、3-メルカプト-1-プロパノール、3-メルカプト-1-プロピオン酸、2-メルカプト酢酸、3-メルカプト-1,2-プロパンジオール、2-メルカプトエチルアミン、ジ-(2-メルカプトエチル)スルフィド、オクチルメルカプタンおよびドデシルメルカプタンが挙げられる。

10

【 0 0 2 9 】

上記の製造に使用されるポリアルキレンオキシアクリレートは、例えば、プルロニック（登録商標）またはカーボワックス（登録商標）ポリマーなどの市販のヒドロキシポリエーテルまたはポリオキシアルキレンヒドロキシ化合物から製造することができる。かかるヒドロキシ材料は、既知の方法でアクリル酸、メタクリル酸、塩化アクリロイルまたはアクリル酸無水物と反応させられる。あるいはまた、モノアクリレートと類似の既知の方法で製造されたポリアルキレンオキシジアクリレートは、ノナフルオロブタンスルホンアミド・アクリレートと共重合させて本発明のポリアクリレートコポリマーを得ることができる。

20

【 0 0 3 0 】

上記のポリマー界面活性剤はまた、必要ならば、陰イオン性、非イオン性、陽イオン性または両性であってもよい水可溶化極性基を含有してもよい。好ましい陰イオン性基には、スルホネート（例えば、 $-SO_3M$ ）、スルフェート（例えば、 $-OSO_3M$ ）、およびカルボキシレート（例えば、 $-C(=O)OM$ ）（式中、Mは水素、アルカリもしくはアルカリ土類金属陽イオン（例えば、ナトリウム、カリウム、カルシウムもしくはマグネシウムなど）のような金属陽イオン、または、例えば、アンモニウムもしくはプロトン化第三級アミン（例えば、

30

【 化 4 】



などの窒素ベースの陽イオンである）が含まれるが、それらに限定されない。

【 0 0 3 1 】

好ましい陽イオン基には、第四級アミン、例えば、 $-N^+(R^1)_3$ 2-（式中、 R^1 および2は上記の通りである）が含まれるが、それらに限定されない。好ましい両性基には、双性イオン性化学種、例えば、 $-N(R^1)_2(CH_2)_nCOON$ 、 $-N(R^1)_2(CH_2)_nSO_3H$ （式中、 R^1 およびnは上に定義された通りである）が含まれるが、それらに限定されない。

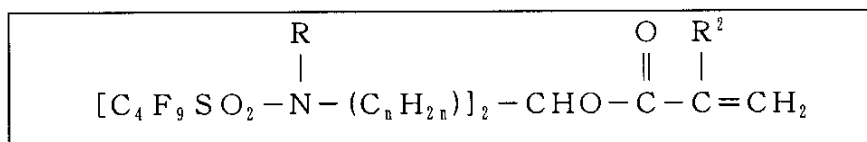
40

【 0 0 3 2 】

別の一般態様での本発明は、次のモノマーまたはオリゴマー：

(a) 式

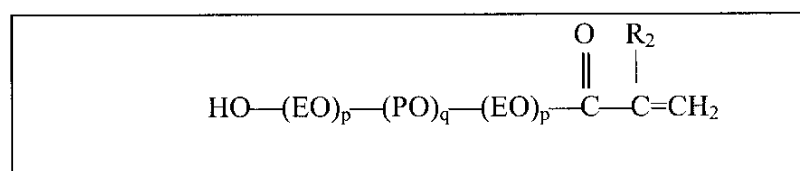
【化 5】



の化合物と、

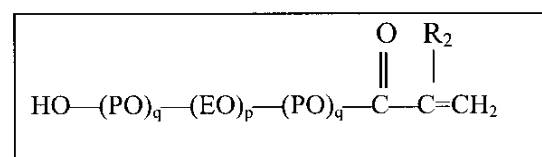
(b)

【化 6】

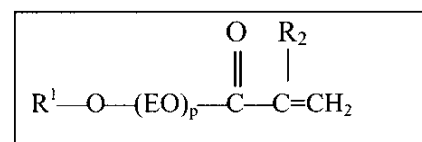


および

【化 7】



【化 8】



からなる群から選択された化合物

(式中、R はアルキルまたはアリールであり、R₁ は水素または 1 ~ 4 個の炭素原子のアルキルであり、R₂ は水素または C H₃ であり、n は 1 ~ 10 の整数であり、p は 1 ~ 約 128 の整数であり、q は 0 ~ 約 55 の整数である)

との反応生成物から製造されるポリマー界面活性剤を含む。

【0033】

多くの接着剤およびバインダー・システムに見いだされる様々な成分との相溶性を高めるために、界面活性剤に長鎖アルキル化合物を含めることが望ましいかもしれない。例えば、界面活性剤は、式 R_n - O - C(=O)C(R₂)=CH₂ (式中、R_n は 12 ~ 20 個の炭素原子のアルキルである) の化合物を組み入れて製造されてもよい。

【0034】

界面活性剤の特殊な一態様では、ポリアルキレンオキシ基は、式 A または B :

10

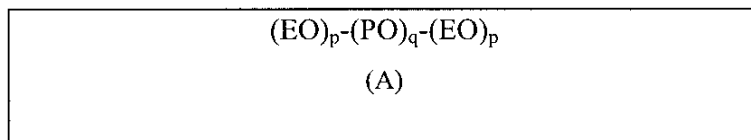
20

30

40

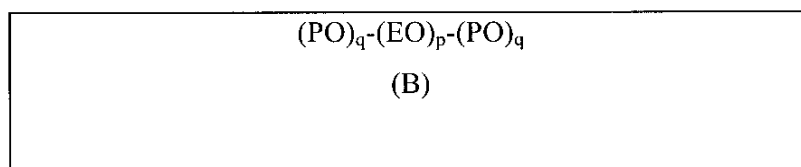
50

【化 9】



または

【化 10】



(式中、p は 1 ~ 約 128 の整数であり、q は 0 ~ 約 54 の整数である)
のものである。

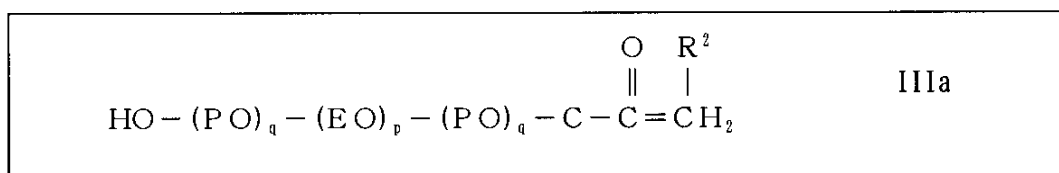
【0035】

あるいはまた、別の実施形態は、ポリアルキレンオキシ部分が、q が約 9 ~ 約 22 の整数であり、そして p が約 14 ~ 約 128 の整数である式 A のポリアルキレンオキシドから誘導されるコポリマー界面活性剤である。オキシエチレン部分がプロピレンオキシドとのブロックコポリマーの外側にあり、p が約 7 ~ 約 128 の整数であり、そして q が約 21 ~ 約 54 の整数であるコポリマー界面活性剤が好ましい。別の好ましい実施形態は、p が約 11 であり、そして q が約 21 である式 A の部分を含有するコポリマー界面活性剤である。

【0036】

本発明の一実施形態では、界面活性剤は式 II の化合物と式 III a

【化 11】



(式中、R² は水素またはメチルである)
の化合物とを含む混合物または反応生成物である。

【0037】

好ましい一実施形態では、R は -CH₃ または -CH₂CH₃ であり、R² は CH₃ であり、q は 0 であり、p は約 4 ~ 約 10 である。別の好ましい実施形態は、q が約 9 ~ 約 22 であり、p が約 14 ~ 約 128 である界面活性剤である。

【0038】

使用方法

本発明の界面活性剤は類似の有益な特性を有し、単一基パーフルオロブタンスルホンアミド界面活性剤および相当するパーフルオロオクタンスルホンアミド界面活性剤などの最

10

20

30

40

50

高級界面活性剤と同じ目的のために使用することができる。本発明の界面活性剤は、有機溶媒および水の表面張力を低下させるのに意外なほど効率的で効果的である。同様に、本発明の界面活性剤は、他のフルオロ界面活性剤と匹敵する程度に基材上の液体またはコーティング混合物の濡れを向上させることができる。

【 0 0 3 9 】

本発明の界面活性剤は、所望の表面張力低下または濡れ改善をもたらすために個別にまたは組み合わせて使用することができる。

【 0 0 4 0 】

本発明のフルオロケミカル界面活性剤は、多くの用途で意外なほど有効であることが分かった。例えば、本フルオロケミカル界面活性剤は、基材表面へのコーティングのより良好な濡れ、または、例えば、増粘剤の濡れ特性を高める、コーティング調合物内の成分のより良好な濡れを提供するためにコーティング添加剤として使用される。水性コーティングでの使用時に、本フルオロケミカル界面活性剤は、溶液または分散系の重量を基準にして約 0 . 0 0 1 ~ 約 0 . 1 重量パーセントの最終濃度で水性溶液または分散系へ調合される。調合生成物は、床磨き剤および仕上げ剤、木の床をはじめとする様々な基材用のワニス、写真フィルムの製造に適用される水性ゲル、自動車トップコート、および船舶用塗装などの多くのコーティング用途で使用することができる。本フルオロケミカル界面活性剤は、界面活性剤、粉末、または有機溶媒との液体混合物、フィラー、およびエポキシ、ウレタン、アクリルなどを含むがそれらに限定されない樹脂を含有する調合物を調製することによって、他の保護薄層コーティングにも同様に使用することができる。典型的には、界面活性剤濃度は、調合物の重量を基準にして約 0 . 1 ~ 約 0 . 5 重量パーセントである。これらの保護コーティングについての具体的な用途には、例えば、コンピューターおよび電気通信産業用のエレクトロニック構成部品での耐腐食性コーティング、標識、オフィス刷毛塗り、吹き付け、床コーティングなどが含まれる。コーティングは典型的には塗布され、乾燥させられ、硬化させられ、固体コーティング付き仕上げ製品を残す。例として、本界面活性剤は、油状の表面などの、濡らすことが困難である表面上にコーティング欠陥なしに滑らかな無色透明ポリウレタンコーティングを提供するのに極めて有効であることが分かった。

【 0 0 4 1 】

さらに他の用途では、本発明のフルオロケミカル界面活性剤は、エレクトロニック材料の製造でフォトレジスト、顕色剤、およびクリーニング液で湿潤剤または添加剤として使用することができる。フォトレジストに使用されるとき、本界面活性剤は欠陥密度の劇的な減少を提供する。本界面活性剤は、溶液の重量を基準にして約 0 . 0 1 ~ 約 0 . 1 重量パーセントの最終濃度へ溶媒溶液に混合され、混合物は典型的にはスピンコーティングによって、エレクトロニック部品上へコートされる。例えば、混合物は、ウェハーが回転しながらウェハー上へ落とされ、ウェハー上に一様なコーティングを形成する。その次の処理で、ウェハー上のコーティングの一部はアルカリ性クリーナーで剥ぎ取られ、強酸化ガスでエッチングされ、またはアセトンなどの溶媒で除去される。残ったコーティングは物品上で硬化させられる。顕色剤およびクリーニング液に使用されるとき、本フルオロケミカル界面活性剤は、解像度に影響を及ぼしそしてデバイス操作に決定的に重要である、マイクロチャネルからの汚染物質の除去を可能にする。本界面活性剤は、低い表面エネルギーおよび化学的/熱的安定性を提供し、向上したプロセッサ速度および製造可能性だけでなく製品でより小さな臨界寸法（増加した解像度）を可能にする。本フルオロケミカル界面活性剤は、顕色剤またはクリーニング液の重量を基準にして約 0 . 0 0 5 ~ 約 0 . 5 重量パーセントの最終濃度に水性溶液に混合される。混合物は浴に移され、エレクトロニック部品は浸漬されるか、コンベヤベルト上で浴に通されるかのどちらかである。

【 0 0 4 2 】

さらなる用途では、本発明のフルオロケミカル界面活性剤は、硬い表面および除去されるべき汚染物質の改善された濡れを提供するための硬い表面クリーニング液に有用である。クリーニング液は、クリーニング液の重量を基準にして約 0 . 0 0 5 ~ 約 0 . 5 重量パ

10

20

30

40

50

ーセント界面活性剤を含むように調合される。クリーニング液は、スプレーボトルなどの小出し容器またはスプレーボトル用の補充容器に入れられる。使用時に、クリーニング液は、窓ガラス、ミラー、またはセラミックタイルなどの硬い表面に吹き付けられ、または別のやり方で塗布され、表面は紙または布ワイプできれいに拭かれる。

【 0 0 4 3 】

さらに別の用途では、本発明のフルオロケミカル界面活性剤は、増粘剤の濡れ特性を高めて医療廃棄物を凝固させるまたはカプセル化するためのゲルを形成するのに有用である。本界面活性剤はエタノールと混合され、典型的には約 5 0 0 ~ 8 0 0 ミクロンの平均粒度を有する、部分中和されたポリアクリル酸樹脂に塗布される。他の原料が生物学的危害を排除し、そして生物学的廃棄物を無害の廃棄物へ変形するために添加されてもよい。エタノールは蒸発させられ、粉末形態の処理された樹脂（樹脂の重量を基準にして約 0 . 5 ~ 約 1 . 5 重量パーセント界面活性剤）は包装され、使用できる状態になる。生じた製品は、例えば、手術室で発生した生体液の吸収、および数多くの医療手順で発生した中針のカプセル化をはじめとする、様々な方法で使用されてもよい。粉末が、樹脂粒子を濡らし、ゲル化を起こさせる生体液に加えられてもよい。中針は、例えば、粉末を含有する容器に入れることができ、水が加えられたときに粉末は中針の周りでゲル化する。両方の場合とも、容器は固体無害廃棄物として廃棄処分される。

10

【 0 0 4 4 】

本発明のフルオロケミカル界面活性剤は、エレクトロニクスおよび半導体用の様々なレジストインクのための、グラビアコート、スクリーン印刷および感熱印刷などのインクのための、ウェハー（Wafer）研磨およびウェハーCMP液用の接着層のための、プラスチックレンズ用のハードコートのための、ならびに滑剤スプレーコーティングのための平滑添加剤として使用されてもよい。本界面活性剤は、フィルムコンデンサー、マイクロフィルム、医療X線フィルム、およびAPSフィルムなどのフィルム用の平滑または湿潤添加剤として使用されてもよい。本発明の界面活性剤はまた、メトン、ウレタン、エポキシ、アクリル、ポリイミド、および他の材料用の湿潤および潤滑添加剤として、泡ブローイング添加剤として、ドライクリーニング用の仕上げ添加剤として、ペンインク用の平滑添加剤として、グリースコーティングおよびグリース/P T F E 滑剤用の増粘/オイルバリア添加剤として、ならびに温室フィルム用の平滑または湿潤添加剤として使用されてもよい。

20

30

【 0 0 4 5 】

上記用途は限定的であることを意図せず、例示であるにすぎない。次のセクションは本発明を具体的におよび例として記載する実施例を提供する。これらの実施例は例示的なものとして提供され、本発明を限定するものと見なされるべきではない。

【 実施例 】

【 0 0 4 6 】

【表 1】

用語解説

呼称	名称、構造および/または式	入手先
AIBN	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})\text{N}=\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$	シグマ・アルドリッチ (Sigma-Aldrich)、 ウィスコンシン州ミルウォーキー (Milwaukee, WI)
塩化アクリロイル	$\text{ClC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$	シグマ・アルドリッチ
BuEAc	酢酸2-ブトキシエチル $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	シグマ・アルドリッチ
$\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{H}$		米国特許第6,664,354号明細書 (サヴ (Savu) ら) 実施例1, パートAに 記載されているように 製造されてもよい
CW750-A	「カーボ・ワックス750」アクリレート	米国特許第3,728,151号明細書 実施例17に記載されているように 製造されてもよい
1,3-ジクロロ-2-プロパノール	$\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$	シグマ・アルドリッチ
DMF	N,N-ジメチルホルムアミド $\text{HC}(\text{O})\text{NMe}_2$	シグマ・アルドリッチ
DPM	「ダウanol (DOWANOL) DPM」; ジプロピレングリコールメチルエーテル	シグマ・アルドリッチ
MEHQ	ヒドロキノンモノメチルエーテル	シグマ・アルドリッチ
MEK	メチルエチルケトン; $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$	シグマ・アルドリッチ
3-メルカプト-1,2- プロパンジオール	$\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	シグマ・アルドリッチ
フェナジン		シグマ・アルドリッチ
「フルロニック44A」		バースフ・コーポレーション (BASF Corp.), ニュージャージー州フロアム・パーク (Florham Park, NJ)
TEGME	トリエチレングリコールメチルエーテル	シグマ・アルドリッチ

【0047】

試験方法

表面張力測定

表面張力は、クルス GmbH、独国ハンブルグ (Krus GmbH, Hamburg, Germany) から入手可能な、クルス K10ST 張力計 (mN/m; 25 で)

【0048】

[$\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$] $_2\text{CHOH}$ の製造

攪拌機、加熱マントル、冷却器、窒素注入口、ディーン・スターク (Dean-Stark) トラップおよび温度計を備え付けた 3 口丸底 1000 mL フラスコに $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{H}$ (313.0 g; 1 モル)、ジメチルホルムアミド (100.0 g) およびヘプタン (40.0 g) を装入した。混合物を還流で加熱し、共沸蒸留によって乾燥させた。混合物を窒素パージ下に約 30 に冷却し、 NaOCH_3 (メタノール中 30%; 180.0 g、1 モル) を加えた。混合物を 50 で 1 時間加熱し、アスピレーターからの減圧下にメタノールを取り除いた。1,3-ジクロロ-2-プロパノール (65.0 g

； 0.5 モル）をフラスコに加え、温度を 80 に上げ、一晩保持した。結果として生じた混合物を DI 水（300 mL 80 で）で 3 回洗浄し、残った有機層を分離し、オーブン中 120 で 1 時間乾燥させた。得られた黄褐色固体の分析は、 $[C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2]_2CHOH$ および主成分としての $C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH(OH)CH_2Cl$ と一致した。150 ~ 180（0.1 mmHg で）での真空蒸留は $[C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2]_2CHOH$ （250.0 g）をもたらした。

【0049】

FC - 1； $[C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2]_2CHOC(O)CH=CH_2$ の製造

冷却器、攪拌機、窒素注入口、クーラーおよび温度計を備え付けた 3 口丸底 500 mL フラスコに窒素パージ下に $[C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2]_2CHOH$ （204.6 g；0.30 モル）および MEK（250.0 g）を装入した。フラスコを加熱し、おおよそ 50 mL の MEK を溶液から蒸留させた。結果として生じた溶液を、氷浴を用いて 5 に冷却し、トリエチルアミン（30.3 g；0.30 モル）を加えた。塩化アクリロイル（27.3 g；0.30 モル）を約 1 時間にわたって、引き続き MEHQ およびフェノチアジンを滴加した。これらの滴加中にフラスコの温度を 40 より下に保持した。混合物の温度を 1 時間で 50 に上げ、次に約 30 に冷却し、DI 水（3 × 150 mL アリコート）で洗浄した。得られた琥珀色溶液の分析は、構造：

$[C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2]_2CHOC(O)CH=CH_2$ と一致した。

【0050】

実施例 1；FC - 1 / プルロニック 44A；30 / 70 の製造

冷却器、攪拌機、窒素注入口、クーラーおよび温度計を備え付けた 3 口丸底 500 mL フラスコに $[C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2]_2CHOC(O)CH=CH_2$ （30.0 g）、「プルロニック 44A」（70.0 g）、3 - メルカプト - 1, 2 - プロパンジオール（5.0 g）、トルエン（100.0 g）および「AIBN」（0.5 g）を装入した。結果として生じた混合物を、真空 / 窒素サイクルを用いて 3 回脱ガスし、窒素パージ下に 70 に 6 時間加熱した。追加の「AIBN」（0.10 g）を加え、フラスコを 70 に一晩保った。翌日トルエンをロータリーエバポレーターを用いて除去し、粘稠な液体をもたらした。

【0051】

実施例 2；FC - 1 / CW750A / AA；55 / 35 / 10 の製造

冷却器、攪拌機、窒素注入口、クーラーおよび温度計を備え付けた 3 口丸底 500 mL フラスコに $[C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2]_2CHOC(O)CH=CH_2$ （55.0 g）、「CW750A」（35.0 g）、アクリル酸（10.0 g）、3 - メルカプトプロパンジオール（3.0 g）、酢酸エチル（100.0 g）および「AIBN」（0.75 g）を装入した。結果として生じた混合物を、真空 / 窒素サイクルを用いて 3 回脱ガスし、窒素パージ下に 70 に 6 時間加熱した。追加の「AIBN」（0.10 g）を加え、フラスコを 70 に一晩保った。翌日無色透明な溶液が生じた。

【0052】

【表 2】

表 1 表面張力値

例	溶媒	界面活性剤の濃度 (重量%)	表面張力 (mN/m)
実施例1	DPM	0.5	25.4
実施例1	水	0.1	21.5
実施例1	水	0.01	22.8
C-1	DPM	---	28.2
実施例2	TEGME	0.5	19.6
C-2	TEGME	---	36.0
C-3	トルエン	---	27.5
実施例2	トルエン	0.5	21.6
C-4	BuEAc	---	26.1
実施例2	BuEAc	0.5	22.1
C-5 (実施例1 米国特許 第5,342,986号明細書)	水	0.1	28.4
C-6 (実施例13米国特許 第4,167,639号明細書)	水	0.1	27.6

10

20

【0053】

上記の明細書、実施例およびデータは、本発明の組成物の製造および使用の完全な説明を提供する。本発明の多くの実施形態は本発明の趣旨および範囲から逸脱することなく行われ得るので、本発明は、本明細書の冒頭に添付される特許請求の範囲に存在する。

フロントページの続き

- (72)発明者 テラザス, マイケル エス.
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター
- (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, スリーエム センター
- (72)発明者 シーラカウスキ, マイケル 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, スリーエム センター
- (72)発明者 ダムス, ルドルフ イェー.
ベルギー国, ベー - 1831 ディーゲム, ヘルメスラーン 7

審査官 木村 拓哉

- (56)参考文献 特表2003-513123(JP, A)
特開昭61-101507(JP, A)
特開2001-235831(JP, A)
欧州特許出願公開第01329548(EP, A1)
特表2004-506784(JP, A)
特表2006-509110(JP, A)
特開2000-306603(JP, A)
特開昭64-050844(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 3/00
C08F 220/38
C08F 290/06
CA/REGISTRY(STN)