

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号  
特許第5943910号  
(P5943910)

(45) 発行日 平成28年7月5日(2016.7.5)

(24) 登録日 平成28年6月3日(2016.6.3)

(51) Int.Cl. F I

C O 9 D 133/16 (2006.01) C O 9 D 133/16

C O 9 D 167/06 (2006.01) C O 9 D 167/06

C O 9 D 167/08 (2006.01) C O 9 D 167/08

C O 9 D 175/04 (2006.01) C O 9 D 175/04

C O 8 F 220/10 (2006.01) C O 8 F 220/10

請求項の数 8 (全 20 頁) 最終頁に続く

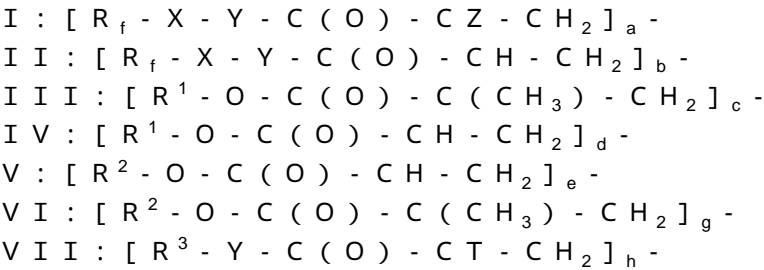
(21) 出願番号	特願2013-512229 (P2013-512229)	(73) 特許権者	390023674
(86) (22) 出願日	平成23年5月26日 (2011. 5. 26)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公表番号	特表2013-533331 (P2013-533331A)		アンド・カンパニー
(43) 公表日	平成25年8月22日 (2013. 8. 22)		E. I. DU PONT DE NEMO
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/038034		URS AND COMPANY
(87) 国際公開番号	W02011/150147		アメリカ合衆国デラウェア州19805.
(87) 国際公開日	平成23年12月1日 (2011. 12. 1)		ウィルミントン. センターロード974.
審査請求日	平成26年4月4日 (2014. 4. 4)		ピー・オー・ボックス2915. チェスナ
(31) 優先権主張番号	12/789, 059	(74) 代理人	110001243
(32) 優先日	平成22年5月27日 (2010. 5. 27)		特許業務法人 谷・阿部特許事務所
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	ジェラルド オロンデ ブラウン
前置審査			アメリカ合衆国 19803 デラウェア
			州 ウィルミントン プロスペクト アベ
			ニュー 104
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶剤系フルオロポリマー添加剤及びコーティング組成物におけるそれらの使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フルオロポリマー組成物及びコーティング基剤を含むコーティング組成物であって、前記フルオロポリマー組成物がフルオロポリマー及び有機溶剤を含み、さらに、前記フルオロポリマーが下記のポリマー単位の反復単位：



[式中、

R<sub>f</sub>は、任意選択的に少なくとも1個の酸素原子が介在してもよい、2～6個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐鎖のペルフルオロアルキル基、又はその2種以上の混合物であり；

Xは、トリアゾール、酸素、窒素、若しくは硫黄、又はこれらの組み合わせを任意選択的に含んでもよい、1～20個の炭素原子を有する有機の二価結合基であり；

Yは、O、S、又はN(R)であり、式中、RはH又はC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキルであり；

Zは、1～4個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基又はハライドであ

り；

$R^1$ は、12～22個の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖のアルキル基であり；

$R^2$ は、1～6個の炭素原子の鎖長を有するアルキル基であって、前記アルキル基は炭素分岐鎖をさらに有していてもよい；

aは正の整数であり；

bはゼロ又は正の整数であり；

cは正の整数であり；

dはゼロ又は正の整数であり；

eはゼロ又は正の整数であり；

gは正の整数であり；

10

hはゼロ又は正の整数であり；

Tは、H、1～10個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖、若しくは環式のアルキル基、又はハライドであり；

$R^3$ は、 $H$ 、 $C_nH_{2n+1}$ 、 $C_nH_{2n-1}$ 、 $C_mH_{2m}-CH(O)CH_2$ 、 $[CH_2CH_2O]_iR^4$ 、 $[CH_2CH(CH_3)O]_iR^4$ 、 $[C_mH_{2m}]N(R^4)_2$ であり；

nは8～40であり；

mは1～40であり；

各 $R^4$ は、独立に、 $H$ 、 $CH_2OH$ 、又は $C_jH_{2j+1}$ であり；

iは1～200であり；かつ

jは0～40であり；

20

但し、

1) 反復単位I、 $[R_f-X-Y-C(O)-CZ-CH_2]_a$ は、最低でも前記ポリマーの25重量%で存在し；

2) 反復単位I及びII( $[R_f-X-Y-C(O)-CZ-CH_2]_a$ 及び $[R_f-X-Y-C(O)-CH-CH_2]_b$ )は、最低でも合計で前記ポリマーの30重量%で存在し；かつ

3) 全反復単位、I～VIIと任意選択的なモノマーの総計が、前記ポリマーの100重量%に等しい]

を任意の順序で含み、

前記コーティング基剤が、アルキドコーティング、I型ウレタンコーティング、及び不飽和ポリエステルコーティングからなる群から選択され、

30

前記コーティング基剤が溶剤系塗料であり、

前記フルオロポリマーの乾燥重量は、前記溶剤系塗料の重量に対し、0.001重量%～1重量%の量である、

コーティング組成物。

【請求項2】

$R_f$ が、 $C_6F_{13}$ -であり、直鎖若しくは分岐鎖のフルオロアルキルであり、又はこれらの組み合わせである、請求項1に記載のコーティング組成物。

【請求項3】

前記フルオロポリマーが3,000～100,000の重量平均分子量(Mw)を有し、前記有機溶剤が、メチルイソブチルケトン、酢酸ブチル、テトラヒドロフラン、アセトン、イソプロパノール、酢酸エチル、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、シクロヘキサン、ヘキサン、ジオキサン、ヘキサフルオロイソプロパノール、又はその2種以上の混合物である、請求項1に記載のコーティング組成物。

40

【請求項4】

$R^1$ がステアシルであり、 $R^2$ が2-エチルヘキシルである、請求項1に記載のコーティング組成物。

【請求項5】

アルコール及びケトンからなる群から選択される塗布溶剤をさらに含む、請求項1に記載のコーティング組成物。

50

## 【請求項 6】

基材を請求項 1 又は 5 に記載のコーティング組成物と接触させること、及び前記基材上のコーティング組成物を乾燥又は硬化させることを含む、前記基材を前記コーティング組成物により処理する方法。

## 【請求項 7】

乾燥又は硬化の工程が、常温硬化、重合、又はエネルギー硬化により実施される、請求項 6 に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記基材が、請求項 1 又は 5 のコーティング組成物から製造された乾燥コーティングを含む、塗布された基材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、フルオロポリマーを含む組成物、及び耐久性のある表面効果を与えるためのアルキド塗料又はポリマー樹脂などのコーティング組成物への添加剤としてのその使用に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

フルオロアルキル（メタ）アクリレートコポリマーは、織布処理プロセスにおいて水性エマルジョン中に使用され、高レベルの撥水性、撥アルコール性、及び撥油性などの望ましい性質を布地に付与するコーティングを与えてきた。米国特許第 5,344,903 号に開示されるそのようなフルオロアルキル（メタ）アクリレートコポリマーの水性エマルジョンは、望ましい撥く特性を繊維に付与するために、塗布後に追加の熱硬化工程を要する。

## 【0003】

フッ化ポリマー組成物は、基材に表面効果を与える広範囲の表面処理材料の製造に使用されている。多くのそのような組成物は、望まれる性質を与えるために、ペルフルオロアルキル鎖中に 8 個以上の炭素を圧倒的に含むフッ化アクリレートポリマー又はコポリマーである。Honda らは、Macromolecules, 2005, 38, 5699-5705 において、9 個以上の炭素原子のペルフルオロアルキル鎖では、 $R_f$  基と称されるペルフルオロアルキル基の配向が平行な配置に維持されるが、6 個以下の炭素を有するそのような鎖では再配向が起こることを教示している。この再配向は、接触角などの表面の性質を低下させることが報告されている。そのため、短いペルフルオロアルキル鎖を含むポリマーは従来商業的成功を収めたことはなかった。

## 【0004】

或いは、特にアルキドコーティング及びウレタンコーティングの組成物用の溶剤系ポリマー系は、塗布後のそのような熱硬化工程を必要としない。しかし、溶剤系ポリマー系を使用して製造されるアルキド及びウレタンのコーティングは、乾燥後（常温硬化）に不均一でむらになり、油接触角が低くなり、洗浄性の評価が低くなる傾向がある。種々の界面活性剤及び他の化合物を加えることにより、これらの種類のコーティングの平坦性 / 均一性の欠如の問題を克服し、洗浄性並びに撥油性及び撥水性を高める試みがなされてきた。

## 【発明の概要】

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

本発明は、炭素が 6 個以下の短鎖ペルフルオロアルキル基を有する溶剤系フルオロアルキル（メタ）アクリレートコポリマーから構成される組成物を導入することにより、上述の問題に取り組む。それらは、コーティング添加剤として利用され、均一な拡がり、水接触角及び油接触角の増大、洗浄性の増大などの予想外に望ましい表面効果を、塗布された膜及び常温硬化された塗布表面に付与する。

## 【0006】

本発明は、フルオロポリマー及び溶剤を含む、コーティング添加剤として有用なフルオロポリマー組成物を提供するが、フルオロポリマーは、下記の反復単位を任意の順序で含む：

I :  $[R_f - X - Y - C(O) - CZ - CH_2]_a -$

II :  $[R_f - X - Y - C(O) - CH - CH_2]_b -$

III :  $[R^1 - O - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_c -$

IV :  $[R^1 - O - C(O) - CH - CH_2]_d -$

V :  $[R^2 - O - C(O) - CH - CH_2]_e -$

VI :  $[R^2 - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_g -$

VII :  $[R^3 - Y - C(O) - CT - CH_2]_h -$

10

式中、

$R_f$  は、任意選択的に少なくとも1個の酸素原子が介在してもよい、2～6個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐鎖のペルフルオロアルキル基、又はその2種以上の混合物であり；

X は、トリアゾール、酸素、窒素、若しくは硫黄、又はこれらの組み合わせを任意選択的に含んでもよい、約1～約20個の炭素原子を有する有機の二価結合基であり；

Y は、O、S、又はN(R)であり、式中、RはH又は $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

Z は、約1～約4個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基又はハライドであり；

$R^1$  は、12～22個の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖のアルキル基であり；

20

$R^2$  は、炭素鎖が分岐していてもよい、1～6個の炭素原子の鎖長を有するアルキル基であり；

a は正の整数であり；

b はゼロ又は正の整数であり；

c は正の整数であり；

d はゼロ又は正の整数であり；

e はゼロ又は正の整数であり；

g は正の整数であり；

h はゼロ又は正の整数であり；

T は、H、約1～約10個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖、若しくは環式のアルキル基、又はハライドであり；

30

$R^3$  は、H、 $C_n H_{2n+1}$ 、 $C_n H_{2n-1}$ 、 $C_m H_{2m} - CH(O)CH_2$ 、 $[CH_2CH_2O]_i R^4$ 、 $[CH_2CH(CH_3)O]_i R^4$ 、 $[C_m H_{2m}]N(R^4)_2$ であり；

n は8～約40であり；

m は1～約40であり；

各 $R^4$ は、独立に、H、 $CH_2OH$ 、又は $C_j H_{2j+1}$ であり；

i は1～約200であり；かつ

j は0～約40であり；

但し、

1) 反復単位I、 $[R_f - X - Y - C(O) - CZ - CH_2]_a -$ は、最低でもポリマーの約25重量%で存在し；

40

2) 反復単位I及びII ( $[R_f - X - Y - C(O) - CZ - CH_2]_a$ 及び $[R_f - X - Y - C(O) - CH - CH_2]_b$ )は、最低でも合計でポリマーの約30重量%で存在し；かつ

3) 全反復単位、I～VIIと任意選択的なモノマーの総計が、ポリマーの100重量%に等しい。

【0007】

本発明は、フルオロポリマー組成物を含むコーティング組成物及び基材をコーティング組成物に接触させることを含む基材の処理方法をさらに提供する。

【発明を実施するための形態】

50

## 【 0 0 0 8 】

商標は全て、本明細書において大文字の使用により示される。本明細書における全ての  
場合で、用語「(メタ)アクリラート」は、アクリラート又はメタクリラートの一方又は  
両方を示すように使用される。

## 【 0 0 0 9 】

本発明は、フルオロポリマー及び溶剤を含むフルオロポリマー組成物であって、フルオ  
ロポリマーがフルオロアルキル(メタ)アクリラートコポリマーであるフルオロポリマー  
組成物を提供する。フルオロポリマーは、本明細書に述べられる反復単位 I ~ V I I を任  
意の順序で含む。フルオロポリマーは、ランダムコポリマーでも、統計コポリマーでも、  
ブロックコポリマーでも、マルチブロックコポリマーでも、グラジエントコポリマーでも  
、交互コポリマーでもよい。フルオロポリマーは、下記の反復単位を任意の順序で含む：

I :  $[R_f - X - Y - C(O) - CZ - CH_2]_a -$   
 I I :  $[R_f - X - Y - C(O) - CH - CH_2]_b -$   
 I I I :  $[R^1 - O - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_c -$   
 I V :  $[R^1 - O - C(O) - CH - CH_2]_d -$   
 V :  $[R^2 - O - C(O) - CH - CH_2]_e -$   
 V I :  $[R^2 - O - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_g -$   
 V I I :  $[R^3 - Y - C(O) - CT - CH_2]_h -$

式中、

$R_f$  は、任意選択的に少なくとも 1 個の酸素原子が介在してもよい、2 ~ 6 個の炭素原子  
を有する直鎖若しくは分岐鎖のペルフルオロアルキル基、又はその 2 種以上の混合物であ  
り；

X は、トリアゾール、酸素、窒素、若しくは硫黄、又はこれらの組み合わせを任意選択的  
に含んでもよい、約 1 ~ 約 20 個の炭素原子を有する有機の二価結合基であり；

Y は、O、S、又は N(R) であり、式中、R は H 又は  $C_1 \sim C_{20}$  アルキルであり；

Z は、約 1 ~ 約 4 個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基又はハライドで  
あり；

$R^1$  は、12 ~ 22 個の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖のアルキル基であり；

$R^2$  は、炭素鎖が分岐していてもよい、1 ~ 6 個の炭素原子の鎖長を有するアルキル基で  
あり；

a は正の整数であり；

b はゼロ又は正の整数であり；

c は正の整数であり；

d はゼロ又は正の整数であり；

e はゼロ又は正の整数であり；

g は正の整数であり；

h はゼロ又は正の整数であり；

T は、H、約 1 ~ 約 10 個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖、若しくは環式のアルキル基  
、又はハライドであり；

$R^3$  は、H、 $C_n H_{2n+1}$ 、 $C_n H_{2n-1}$ 、 $C_m H_{2m} - CH(O)CH_2$ 、 $[CH_2CH_2O]_i R^4$   
、 $[CH_2CH(CH_3)O]_i R^4$ 、 $[C_m H_{2m}]N(R^4)_2$  であり；

n は 8 ~ 約 40 であり；

m は 1 ~ 約 40 であり；

各  $R^4$  は、独立に、H、 $CH_2OH$ 、又は  $C_j H_{2j+1}$  であり；

i は 1 ~ 約 200 であり；かつ

j は 0 ~ 約 40 であり；

但し、

1) 反復単位 I、 $[R_f - X - Y - C(O) - CZ - CH_2]_a -$  は、最低でもポリマーの  
約 25 重量%で存在し；

2) 反復単位 I 及び I I ( $[R_f - X - Y - C(O) - CZ - CH_2]_a$  及び  $[R_f - X - Y$

10

20

30

40

50

- C ( O ) - C H - C H <sub>2</sub> ] <sub>b</sub> ) は、最低でも合計でポリマーの約 3 0 重量 % で存在し ; か  
つ

3 ) 全反復単位、I ~ V I I と任意選択的なモノマーの総計が、ポリマーの 1 0 0 重量 %  
に等しい。

【 0 0 1 0 】

単位 I 及び I I において、R<sub>f</sub> は、少なくとも 1 個の酸素原子により任意選択的に遮ら  
れている、2 ~ 6 個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐鎖のペルフルオロアルキル基、  
又はその 2 種以上の混合物である。好ましくは、R<sub>f</sub> は C<sub>6</sub> F<sub>13</sub> - であり、直鎖若しくは分  
岐鎖のアルキルであり、又はこれらの組み合わせである。

【 0 0 1 1 】

下付文字 a、c、及び g は、それぞれ独立に正の整数であり、好ましくは 1 ~ 約 1 0 ,  
0 0 0、より好ましくは約 5 ~ 約 2 0 0 0 である。下付文字 b、d、e、及び h は、それ  
ぞれ独立にゼロ又は正の整数であり、好ましくは 0 ~ 約 1 0 , 0 0 0、より好ましくは約  
0 ~ 約 2 0 0 0 である。

【 0 0 1 2 】

単位 I 及び I I 中の好適な結合基 X の例には、アルキレン、アリーレン、アラルキレン  
、スルホニル、スルホキシ、スルホンアミド、カルボンアミド、カルボニルオキシ、ウレ  
タニレン、ウレイレンの直鎖、分岐鎖、又は環式の構造、及びスルホンアミドアルキレン  
などの結合基の組み合わせがある。

【 0 0 1 3 】

単位 I、I I、及び V I I 中の基 Y の例は、O、S、又は N ( R ) であり、式中、R は  
、H 又は C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> アルキルである。好ましくは、R は、H 又は C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキルである  
。

【 0 0 1 4 】

Z は、1 ~ 4 個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基であるか、又は Z  
はハライドである。有用なハライド、又はフルオリド、クロリド、及びヨージド。

【 0 0 1 5 】

本発明において単位 I を与えるための使用に好適なフッ化 ( メタ ) アクリラートモノマ  
ーは、一般式 R<sub>f</sub> - X - Y - C ( O ) - C ( Z ) = C H <sub>2</sub> を有し、式中、R<sub>f</sub>、X、Y、及  
び Z は本明細書に定義されるとおりである。同様に、本発明において単位 I I を与えるた  
めの使用に好適なフッ化 ( メタ ) アクリラートモノマーは、一般式 R<sub>f</sub> - X - Y - C ( O  
) - C H ) = C H <sub>2</sub> を有し、式中、R<sub>f</sub>、X、及び Y は本明細書に定義されるとおりである  
。

【 0 0 1 6 】

R<sup>1</sup> は、1 2 ~ 2 2 個の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖のアルキル基である。好まし  
くは、R<sup>1</sup> は、ステアリル ( オクタデシル )、C H <sub>3</sub> ( C H <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> である。単位 I I I 及び  
I V を与えるのに有用な、具体的なアルキル ( メタ ) アクリラートモノマーには、ステア  
リル ( メタ ) アクリラート、トリデシル ( メタ ) アクリラート、及びラウリル ( メタ ) ア  
クリラートが含まれ、ステアリル ( メタ ) アクリラートが好ましい。

【 0 0 1 7 】

R<sup>2</sup> は、炭素鎖が分岐していてもよい、1 ~ 6 個の炭素原子の鎖長を有するアルキル基  
である。好ましくは、R<sup>2</sup> は、2 - エチルヘキシル、C H <sub>3</sub> ( C H <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> C H ( C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) C H  
<sub>2</sub> である。単位 V 及び V I を与えるのに有用な、具体的なアルキル ( メタ ) アクリラート  
モノマーには、2 - エチルヘキシル ( メタ ) アクリラート、シクロヘキシル ( メタ ) アク  
リラート、及びヘキシル ( メタ ) アクリラートがあり、好ましくは 2 - エチルヘキシル ( メ  
タ ) アクリラートが含まれる。

【 0 0 1 8 】

本発明において単位 V I I を与えるための使用に好適な非フッ化 ( メタ ) アクリラート  
モノマーには、1 種以上のアルキル ( メタ ) アクリラートが含まれ、式中、各アルキル ( メ  
タ ) アクリラートのアルキル基 R<sup>3</sup> は、独立に、8 ~ 4 0 個の炭素原子を含む直鎖又は

10

20

30

40

50

分岐鎖である。２種以上のアルキル（メタ）アクリラートを使用できる。好ましくは、アルキル（メタ）アクリラート中のアルキル基は、８～２０個の炭素原子を含む。アルキル（メタ）アクリラートは、直鎖でも、分岐鎖でもよい。好適なアルキル（メタ）アクリラートの例には、アルキル基が、オクチル、２－エチルヘキシル、デシル、イソデシル、ラウリル、セチル、又はステアリルであるアルキル（メタ）アクリラートが含まれるが、これらに限定されない。単位ⅤⅠⅠを与えるのに好ましいアルキル（メタ）アクリラートは、２－エチルヘキシルアクリラート、ラウリルアクリラート、及びステアリルアクリラートである。

#### 【００１９】

本明細書において単位ⅤⅠⅠを与えるための使用に好適な他の非フッ化（メタ）アクリラートモノマーには、下記の１種以上が含まれる：Ｎ－メチロール（メタ）アクリラート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリラート、アルキルオキシ（メタ）アクリラート、グリシジル（メタ）アクリラート、ステアリルアクリラート、アミノアルキルメタクリラート塩酸塩、アクリルアミド、及びアルキルアクリルアミド。Ｎ－メチロールモノマーには、Ｎ－メチロールアクリルアミド及びＮ－メチロールメタクリルアミドが含まれるが、これらに限定されない。好適なヒドロキシアルキル（メタ）アクリラートは、２～４個の炭素原子のアルキル鎖長を有し、２－ヒドロキシエチルアクリラート及び２－ヒドロキシエチルメタクリラートを含む。好適なアルキルオキシ（メタ）アクリラートは、２～４個の炭素原子のアルキル鎖長を有し、分子あたり１～１２個のオキシアルキレン単位、好ましくは分子あたり４～１０個のオキシアルキレン単位、最も好ましくは分子あたり６～８個のオキシアルキレン単位を含む。

#### 【００２０】

本明細書に記載されるフルオロポリマーの製造に使用される好適な任意選択的なモノマーには、酢酸ビニル、ステアリン酸ビニル、アルキルビニルスルホン、スチレン、ビニル安息香酸、アルキルビニルエーテル、無水マレイン酸、塩化ビニル、及びオレフィンが含まれる。

#### 【００２１】

本発明中のフルオロポリマーは、フッ化及び非フッ化の（メタ）アクリラートモノマーの重合により製造される。重合プロセスは、不活性雰囲気中で、フリーラジカル開始剤の存在下で有機溶剤において、先に定義されたフッ化及び非フッ化の（メタ）アクリラートモノマー及び任意選択的に他のモノマーを接触させることを含む。例えば、攪拌装置を備えた好適な反応容器中で、モノマー類を混合できる。必要に応じて、加熱源及び冷却源が与えられる。典型的なプロセスにおいて、フッ化及び非フッ化のモノマーは溶剤と合わせられて反応混合物を与え、反応混合物は、例えば７０の適切な温度に加熱される。例えば、有機溶剤の選択及びフリーラジカル開始剤の選択によって、２０～９０の範囲の温度が好適になり得る。フリーラジカル開始剤は、典型的には、反応混合物が適切な温度に達してから加えられる。

#### 【００２２】

好適なフリーラジカル開始剤には、有機過酸化物及びアゾ化合物がある。特に有用な有機過酸化物の例は、ベンゾイルペルオキシド、ｔ－ブチルペルオキシド、アセチルペルオキシド、及びラウリルペルオキシドである。特に有用なアゾ化合物の例には、２，２’－アゾビス（２－アミジノプロパン二塩酸塩、２，２’－アゾビス（イソブチルアミジン）二塩酸塩、及びアゾジイソブチロニトリルが含まれる。アゾ開始剤は、「VAZO」の名称で、本件特許出願人から市販されている。

#### 【００２３】

フリーラジカル開始剤は、一般的に、反応モノマーが溶剤に溶解した後、かつ／又は反応混合物が所望の温度になった後に、ある期間にわたって加えられる。フリーラジカル開始剤は有効な量加えられる。フリーラジカル開始剤の「有効な量」とは、モノマー類の間の反応を開始するのに十分であり、好ましくはポリマー生成物の収量を最大にするのに十分な期間反応を持続させる量を意味する。開始剤の有効な量は、実際の組成物及び利用さ

10

20

30

40

50

れる反応条件により様々であろう。ある一組の条件に対する開始剤の有効な量は、当業者により、実験的に容易に決定される。

【 0 0 2 4 】

フルオロポリマーを製造するプロセスは、重合調節剤（連鎖移動剤とも呼ばれる）を反応混合物に加えることもさらに含み得る。重合調節剤は、フルオロポリマーに組み込まれることがある。重合調節剤は、フルオロポリマーの分子量を制限する目的で加えることができる。好適な重合調節剤の例には、酢酸、アセトン、*n*-ブチルアルコール、クロロホルム、ジ-*n*-ブチルジスルフィド、四塩化炭素、四臭化炭素、トリエチルアミン、*n*-ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタンが含まれる。好ましくは、重合調節剤が使用される場合、重合調節剤はドデシルメルカプタンである。

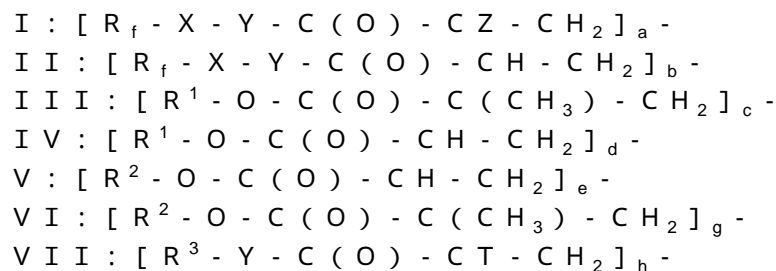
10

【 0 0 2 5 】

フルオロポリマーの製造に有用な好適な有機溶媒には、メチルイソブチルケトン、酢酸ブチル、テトラヒドロフラン、アセトン、イソプロパノール、酢酸エチル、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、シクロヘキサン、ヘキサン、ジオキサン、ヘキサフルオロイソプロパノール、及びこれらの2種以上の混合物が含まれる。シクロヘキサン又はメチルイソブチルケトンが好ましい。

【 0 0 2 6 】

重合プロセスの生成物は、有機溶剤中のフルオロポリマー、より詳細には下記の反復単位を任意の順序で含むフッ化（メタ）アクリラートコポリマーである：



20

式中、

$R_f$ は、任意選択的に少なくとも1個の酸素原子が介在してもよい、2～6個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐鎖のペルフルオロアルキル基、又はその2種以上の混合物であり；

30

$X$ は、トリアゾール、酸素、窒素、若しくは硫黄、又はこれらの組み合わせを任意選択的に含んでもよい、約1～約20個の炭素原子を有する有機の二価結合基であり；

$Y$ は、 $O$ 、 $S$ 、又は $N(R)$ であり、式中、 $R$ は $H$ 又は $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

$Z$ は、約1～約4個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基又はハライドであり；

$R^1$ は、12～22個の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖のアルキル基であり；

$R^2$ は、炭素鎖が分岐していてもよい、1～6個の炭素原子の鎖長を有するアルキル基であり；

$a$ は正の整数であり；

$b$ はゼロ又は正の整数であり；

40

$c$ は正の整数であり；

$d$ はゼロ又は正の整数であり；

$e$ はゼロ又は正の整数であり；

$g$ は正の整数であり；

$h$ はゼロ又は正の整数であり；

$T$ は、 $H$ 、約1～約10個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖、若しくは環式のアルキル基、又はハライドであり；

$R^3$ は、 $H$ 、 $C_n H_{2n+1}$ 、 $C_n H_{2n-1}$ 、 $C_m H_{2m} - CH(O)CH_2$ 、 $[CH_2CH_2O]_i R^4$ 、 $[CH_2CH(CH_3)O]_i R^4$ 、 $[C_m H_{2m}]N(R^4)_2$ であり；

$n$ は8～約40であり；

50



m は 1 ~ 約 40 であり ;

各  $R^4$  は、独立に、H、 $CH_2OH$ 、又は  $C_jH_{2j+1}$  であり ;

i は 1 ~ 約 200 であり ; かつ

j は 0 ~ 約 40 であり ;

但し、

1) 反復単位 I、 $[R_f - X - Y - C(O) - CZ - CH_2]_a -$  は、最低でもポリマーの約 25 重量% で存在し ;

2) 反復単位 I 及び I I ( $[R_f - X - Y - C(O) - CZ - CH_2]_a$  及び  $[R_f - X - Y - C(O) - CH - CH_2]_b$ ) は、最低でも合計でポリマーの約 30 重量% で存在し ; かつ

3) 全反復単位、I ~ V I I と任意選択的なモノマーの総計が、ポリマーの 100 重量% に等しい。

#### 【0027】

上述のとおり製造されたフルオロポリマー組成物はコーティング組成物に直接使用できるが、添加される溶剤(「塗布溶剤」)を加えて所望の固形分を得ることもできる。濾過又は溶剤の留去により回収される。塗布溶剤は、典型的には、アルコール及びケトンからなる群から選択される溶剤である。

#### 【0028】

フルオロポリマー組成物はコーティング添加剤として有用であり、その場合、フルオロポリマー組成物はコーティング基剤に加えることができ、それが基材に塗布される。そのため、本発明は、フルオロポリマー、有機溶剤、及びコーティング基剤を含み、1 種以上の塗布溶剤を任意選択的にさらに含むコーティング組成物であって、フルオロポリマーが下記の反復単位を任意の順序で含むコーティング組成物を提供する :

I :  $[R_f - X - Y - C(O) - CZ - CH_2]_a -$

I I :  $[R_f - X - Y - C(O) - CH - CH_2]_b -$

I I I :  $[R^1 - O - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_c -$

I V :  $[R^1 - O - C(O) - CH - CH_2]_d -$

V :  $[R^2 - O - C(O) - CH - CH_2]_e -$

V I :  $[R^2 - O - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_g -$

V I I :  $[R^3 - Y - C(O) - CT - CH_2]_h -$

式中、

$R_f$  は、任意選択的に少なくとも 1 個の酸素原子が介在してもよい、2 ~ 6 個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐鎖のペルフルオロアルキル基、又はその 2 種以上の混合物であり ;

X は、トリアゾール、酸素、窒素、若しくは硫黄、又はこれらの組み合わせを任意選択的に含んでもよい、約 1 ~ 約 20 個の炭素原子を有する有機の二価結合基であり ;

Y は、O、S、又は N(R) であり、式中、R は H 又は  $C_1 \sim C_{20}$  アルキルであり ;

Z は、約 1 ~ 約 4 個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基又はハライドであり ;

$R^1$  は、12 ~ 22 個の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖のアルキル基であり ;

$R^2$  は、炭素鎖が分岐していてもよい、1 ~ 6 個の炭素原子の鎖長を有するアルキル基であり ;

a は正の整数であり ;

b はゼロ又は正の整数であり ;

c は正の整数であり ;

d はゼロ又は正の整数であり ;

e はゼロ又は正の整数であり ;

g は正の整数であり ;

h はゼロ又は正の整数であり ;

T は、H、約 1 ~ 約 10 個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖、若しくは環式のアルキル基

10

20

30

40

50

、又はハライドであり；

$R^3$ は、 $H$ 、 $C_nH_{2n+1}$ 、 $C_nH_{2n-1}$ 、 $C_mH_{2m}-CH(O)CH_2$ 、 $[CH_2CH_2O]_iR^4$ 、 $[CH_2CH(CH_3)O]_iR^4$ 、 $[C_mH_{2m}]N(R^4)_2$ であり；

$n$ は8～約40であり；

$m$ は1～約40であり；

各  $R^4$ は、独立に、 $H$ 、 $CH_2OH$ 、又は  $C_jH_{2j+1}$  であり；

$i$ は1～約200であり；かつ

$j$ は0～約40であり；

但し、

1) 反復単位  $I$ 、 $[R_f-X-Y-C(O)-CZ-CH_2]_a$  は、最低でもポリマーの約25重量%で存在し；

2) 反復単位  $I$  及び  $II$  ( $[R_f-X-Y-C(O)-CZ-CH_2]_a$  及び  $[R_f-X-Y-C(O)-CH-CH_2]_b$ ) は、最低でも合計でポリマーの約30重量%で存在し；かつ

3) 全反復単位、 $I \sim VII$  と任意選択的なモノマーの総計が、ポリマーの100重量%に等しい。

#### 【0029】

本明細書では、用語「コーティング基剤」は、基材表面に永続的な膜を作る目的で基材に塗布される、典型的には溶剤系塗料である組成物である。コーティング基剤は、アルキドコーティング、I型ウレタンコーティング、及び不飽和ポリエステルコーティングからなる群から選択できる。これらのコーティング基剤には、塗料、ステイン、及び類似のコーティングがある。

#### 【0030】

本発明のコーティング組成物は、広範囲の基材に保護コーティング及び/又は化粧コーティングを与えるのに有用である。そのような基材には、主に、建築材及び硬面(hard surfaces)が含まれる。基材は、好ましくは、木、金属、壁板、メーソンリー、コンクリート、繊維板、及び紙からなる群から選択される。他の材料も基材として使用できる。

#### 【0031】

本発明は、基材を処理する方法であって、基材を、フルオロポリマー及び有機溶剤、並びにコーティング基剤を含むフルオロポリマー組成物を含むコーティング組成物と接触させることを含む方法をさらに提供し、フルオロポリマー、有機溶剤、及びコーティング基剤は本明細書中で先に記載されており、本方法は、基材をコーティング組成物と接触させること及び基材上のコーティング組成物を乾燥又は硬化させることを含む。本発明の方法は、基材に、向上した撥油性、撥水性、洗浄性を付与する。コーティング組成物を基材と接触させるどのような方法も利用できる。そのような方法は当業者に周知であり、ブラシ、スプレー、ローラー、ドクターブレード、塗りつけ、浸し、泡、液体噴射、浸漬、又はキャストイングによる。

#### 【0032】

本明細書での用語「アルキドコーティング」は、アルキド樹脂に基づく液体コーティング、典型的には、塗料、透明コーティング、又はステインを意味する。アルキド樹脂は、不飽和脂肪酸基を含む、複雑に分岐した架橋ポリエステルである。アルキド樹脂は、結合剤又は塗膜形成成分として、硬化性又は乾燥性アルキド樹脂を使用する。アルキド樹脂は、乾性油から誘導される不飽和脂肪酸基を含む。これらの樹脂は、酸素又は空気の存在下で自然に重合し、固体の保護膜が生じる。重合は、「乾燥」又は「硬化」と称され、大気中の酸素による、脂肪酸成分中の不飽和炭素-炭素結合の自動酸化の結果として起こる。処方されたアルキドコーティングの薄い液体層として表面に塗布されると、生成する硬化した膜は、比較的硬く、非溶解性で、未酸化のアルキド樹脂又は乾性油の溶剤又はシンナーとして作用する多くの有機溶剤に実質的に不溶性である。

#### 【0033】

本明細書で以下に使用される用語「ウレタンコーティング」は、I型ウレタン樹脂に基づく液体コーティングを意味し、典型的には、塗料、クリアコーティング、又はステインである。ウレタンコーティングは、典型的には、ポリイソシアナート、通常トルエンジイソシアナートと、乾性油酸の多価アルコールエステルとの反応生成物を含む。ウレタンコーティングは、ASTM D-1により5つのカテゴリーに分類される。I型ウレタンコーティングは、予備反応した自動酸化性結合剤を含む。これらは、ウラルキド、ウレタン変性アルキド、油変性ウレタン、ウレタン油、又はウレタンアルキドとしても知られている。I型ウレタンコーティングは、ポリウレタンコーティングの最大体積のカテゴリーであり、塗料、クリアコーティング、又はステインがある。I型ウレタンコーティングの硬化したコーティングは、結合剤中の不飽和乾性油基の空気酸化及び重合により形成される。

10

#### 【0034】

本明細書で以下に使用される用語「不飽和ポリエステルコーティング」は、モノマーに溶解しており必要に応じて開始剤及び触媒を含んでいる、塗料、クリアコーティング、又はゲルコート製剤としての不飽和ポリエステル樹脂に基づく液体コーティングを意味する。不飽和ポリエステル樹脂は、不飽和プレポリマーとして、1,2-プロピレングリコール又は1,3-ブチレングリコールなどのグリコールと、酸若しくは無水物形態のマレイン酸などの不飽和酸又は酸若しくは無水物形態のフタル酸などの飽和酸との縮重合から得られる生成物を含む。不飽和プレポリマーは、鎖の中に不飽和性を含む直鎖ポリマーである。これは、例えばスチレンなどの好適なモノマーに溶解して、最終樹脂を生成する。このフィルムは、フリーラジカル機構による、直鎖ポリマーとモノマーとの共重合により製造される。フリーラジカルは、熱によって発生させることができるが、より普通には、別に包装され用時に加えられるベンゾイルペルオキシドなどの過酸化物の添加により、発生させることができる。そのようなコーティング組成物は、「ゲルコート」仕上塗料と称されることが多い。室温でのコーティングの硬化には、過酸化物のフリーラジカルへの分解が、特定の金属イオン、通常コバルトにより触媒される。過酸化物の溶液及びコバルト化合物の溶液は、別々に配合物に加えられ、塗布前によく攪拌される。フリーラジカル機構により硬化する不飽和ポリエステル樹脂は、例えば紫外線を利用する照射硬化にも適している。この形態の硬化は、熱が全く発生せず、木又は板の上の膜に特に好適である。他の照射源、例えば、電子線硬化も利用できる。

20

30

#### 【0035】

本発明は、基材が、本発明のコーティング組成物から生じた乾燥コーティングを含む塗布された基材をさらに提供する。本明細書での用語「乾燥コーティング」は、コーティング組成物が乾燥、固化、又は硬化した後で得られる最終的な化粧膜及び/又は保護膜を意味する。そのような最終的な膜は、例えば、常温硬化、重合、又はエネルギー硬化(energy curing)により得ることができる。

#### 【0036】

コーティング基剤への添加剤として使用される場合、本明細書に記載されるフルオロポリマー組成物は、完全な接触、例えばフルオロポリマー組成物をコーティング基剤と混合することにより、コーティング基剤に効果的に導入される。フルオロポリマーとコーティング基剤との接触は、例えば簡便には、周囲温度で実施できる。より入念な接触又は混合の方法は、機械的振盪機の使用又は熱の提供などにより利用できる。そのような方法は一般的には不要であり、一般に最終コーティング組成物を著しく向上させることはない。

40

#### 【0037】

溶剤系の塗料であるコーティング基剤への添加剤として使用される場合、本発明のフルオロポリマー組成物は、一般的に、ウェット塗料の重量に対するフルオロポリマーの乾燥重量基準で、約0.001重量%~約1重量%で加えられる。好ましくは、約0.01重量%~約0.5重量%、より好ましくは約0.05重量%~約0.25重量%のフルオロポリマーが塗料に加えられる。

#### 【0038】

50

本発明の方法において、本発明のフルオロポリマー組成物はコーティング添加剤として使用され、基材に塗布されて、フルオロポリマーを含むコーティング組成物の望ましい均一な拡がり、塗布された基材の洗浄性、及び塗布された基材の接触角の増大などの優れた表面効果を与えてきた。均一な拡がり特性は、処理された基材表面に、非常に薄いコーティング膜を塗布するのに必要なフルオロポリマーの量を減少させる。

#### 【0039】

さらに、本明細書に記載されるフルオロポリマーは、短いペルフルオロアルキル鎖を含み、洗浄性効果を与えるより長いペルフルオロアルキル鎖から誘導されるコポリマーのモル質量と対照的に、比較的低い分子量、すなわち3,000~100,000の重量平均モル質量(Mw)を有する。したがって、両者がコーティング添加剤として使用される場合、所望の効果に必要な本発明のフルオロポリマーの重量パーセントの量は、より長いペルフルオロアルキル鎖を有するフルオロポリマーにより与えられる類似の効果に必要な量より少ない。ペルフルオロアルキル物質は高価であるので、フッ素含量の低下によりコストを低減できる。したがって、同じ又はより高い性能をもたらすのと同時にフッ素含量を低下させることが、本発明により達成される。本発明の組成物は、外装コーティング及び塗料への添加剤としての使用に特に好適である。

#### 【実施例】

#### 【0040】

##### 試験方法

##### 方法1 - 接触角測定

接触角は液滴法により測定するが、この方法はA. W. AdamsonによりThe Physical Chemistry of Surfaces、Fifth Edition、Wiley & Sons、New York、NY、1990に記載されている。接触角を測定する装置及び手順についての追加の情報は、R. H. DettreらによりWettability、J. C. Berg編、Marcel Dekker、New York、NY、1993に与えられている。

#### 【0041】

液滴法において、Rame-Hart光学台(Rame-Hart Inc.、43 Bloomfield Ave.、Mountain Lakes、NJから市販)を使用して、基材を水平位置に保持する。同じ製造業者から市販の伸縮式角度計により所定の温度で接触角を測定する。被験液体の1滴を表面に置き、液滴と表面の接触点でタンジェントを正確に測定する。液滴の大きさを増すことにより前進角を測定し、液滴の大きさを減らすことにより後退角を測定する。データを、典型的には前進接触角及び後退接触角として表す。

#### 【0042】

##### 方法2 - レネタオイルステイン(Leneta Oil Stain)試験

本明細書に記載される試験法は、引用により本明細書に具体的に組み込まれるASTM 3450-00、Standard Test Method for Washability Properties of Interior Architectural Coatingsを変更したものである。

#### 【0043】

ドロダウンの調製は、BYK-Gardner自動ドロダウン機(BYK-Gardner、Silver Spring、MD)及び5ミル(0.127mm)Birdアプリークータードロダウンブレード(BYK-Gardner、Silver Spring、MD)を利用して、コーティング組成物の膜をLeneta Black MYLARカード(The Leneta Company、Mahwah、NJ)に塗布して行った。ドロダウン速度を十分に遅く設定して、生じるコーティング中のピンホールや塗り落ちができるのを防いだ。塗料と添加剤の各組み合わせに対して、いくつかのドロダウンを調製した。塗布されたカードを7日間乾燥させ、洗浄性の試験に供した。

#### 【0044】

汚染媒体の調製は、VASELINE NURSERY石油ゼリー (Marietta Corporation, Cortland, NY) 及び Leneta Carbon Black Dispersion in Mineral Oil (ST-1) (The Leneta Company, Mahwah, NJ) を使用して行った。石油ゼリーを、70 に設定したオープン中で清浄なガラス容器中で、30 分間溶かした。次いで、石油ゼリーを、その重量の 5 % の Leneta Carbon Black と混合した。例えば、95 g の石油ゼリーを、5 g の Leneta Carbon Black と混合して 100 g の汚染媒体をつくった。混合した汚染媒体を、4 の冷蔵庫で数時間冷却した。

#### 【0045】

洗浄媒体の調製は、JOY ULTRA CONCENTRATED COUNTRY LEMON 食器用液体洗剤 (The Procter & Gamble Company, Cincinnati, OH) を使用して行った。食器用液体洗剤を脱イオン水と、水 99 g に対して 1 g の食器用液体洗剤の割合で混合した。

#### 【0046】

各ドロウダウンを同じ方法で汚染した。汚染用テンプレートの調製は、MYLAR Leneta カードから 3 インチ × 1 インチ (7.6 cm × 2.5 cm) のストリップを、カードの内側から切り抜いて行った。テンプレートを、汚染すべき塗布済みドロウダウンカードに載せた。ドロウダウンカードが全く見えなくなるように、汚染媒体を、スパチュラを使ってドロウダウン及びテンプレートに拡げた。余分な汚染物質をスパチュラで除いた。汚染されたカードを、60 分間硬化、乾燥させた。

#### 【0047】

洗浄の準備の際に、廃 MYLAR を使用して、洗浄領域及び非洗浄領域の両方とも、カードの汚染された領域から、余分な乾燥した汚染物質をやさしく削り落とした。同様に、V 字型に折った洗浄なペーパータオルを使用して、洗浄領域及び非洗浄領域の両方とも、カード全体から未硬化汚染物質を除いた。次いで、カードを BYK - Gardner Abrasion 試験器 (BYK - Gardner, Silver Spring, MD) 又は他の方法にしっかりと取り付けた。一片のチーズクロス (VWR International, San Diego, CA) を摩耗試験器の洗浄ブロックに取り付けた。チーズクロスを、接触表面が 8 層の厚さになるように、折って取り付けた。先に詳述したとおりに調製した洗剤溶液 10 mL を、チーズクロスの接触表面に塗布した。摩耗試験器を、ドロウダウンカードの汚染領域上に 5 サイクル (10 回の拭き取り) 動かしたが、これを以下で汚染・洗浄と称する。余分な洗剤溶液を脱イオン水で数秒間すすぎ落とし、次いで、2 時間又は目視で完全に乾燥するまで乾燥させた。各汚染ドロウダウンカードの 1 領域をこのように洗浄した。

#### 【0048】

洗浄性は、ドロウダウンカードの汚染・洗浄された塗布済み部分を、カードの非汚染の塗布済み部分及びカードの汚染・未洗浄の塗布済み部分の両方と比べて評価することにより、決定した。Hunter Lab ULTRASCAN Pro 色彩計 (Hunter Associates Laboratory, Inc, Reston, VA) を使用して、ドロウダウンカードの指定された塗布済み部分、汚染・洗浄、非汚染、汚染・未洗浄のそれぞれに対して 3 回の異なる測定をした。測定値を平均化して、その領域の平均値を得て、それを利用して、後述されるとおりそのカードの洗浄性等級を評価した。L\* 関数を読むように色彩計を設定し、開口部は 3 / 4 インチ (1.9 cm) 以下であった。

#### 【0049】

0 を洗浄性なしとし、10 を完全な洗浄性ありとする 0 ~ 10 の範囲で、洗浄性スコアを計算した。1 ~ 9 の値は、直線の傾き上で、0、10、及び互いから等距離で番号順に確立した。上記の説明は以下の式と合致する： 
$$\left[ \left( \text{汚染・洗浄の塗布済み領域の平均 } L^* \text{ 値} \right) - \left( \text{汚染・未洗浄の塗布済み領域の平均 } L^* \text{ 値} \right) \right] / \left[ \left( \text{非汚染・塗布済み領域の平均 } L^* \text{ 値} \right) - \left( \text{汚染・未洗浄の塗布済み領域の平均 } L^* \text{ 値} \right) \right] \times 10 = \text{洗浄性等級}。$$

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 0 】

## 実施例 1

4 - メチル - 2 - ペンタノン (「MIBK」, 90 g)、2 - プロペン酸、2 - メチル - 、 3 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 , 6 , 6 , 7 , 7 , 8 , 8 , 8 - トリデカフルオロオクチル エステル ( 1 8 . 3 6 g )、ポリ ( オキシ - 1 , 2 - エタンジイリル )、 - ( 2 - メチル - 1 - オキシ - 2 - プロペニル ) - - ヒドロキシ - ( 0 . 5 1 g )、2 - プロペン酸、2 - メチル - 、オクタデシルエステル ( 4 . 0 9 g )、2 - プロペンアミド、N - ( ヒドロキシメチル ) - ( 1 . 4 g )、2 - プロペン酸、2 - メチル - 、2 - ヒドロキシエチルエステル ( 0 . 1 7 g )、2 - メチル - 2 - プロペン酸、2 - エチルヘキシルエステル ( 2 5 . 8 1 g )、及び 1 - ドデカンチオール ( 0 . 1 8 g ) を、コンデンサー、オーバ 10  
ーヘッドスターラー、及び窒素スパージを備えた 2 5 0 ミリリットルの四つ口丸底フラスコに入れた。混合物を、7 0 に加熱しながら窒素スパージした。反応混合物が 7 0 に達すると、窒素スパージングを停止し、窒素ブランケットを導入した。次いで、2 , 2 ' - アゾピス ( 2 - メチルブチロニトリル ) ( V A Z O 6 7 ) の M I B K 溶液を加え ( 1 . 0 0 g の M I B K 中 0 . 1 4 5 g の V A Z O 6 7 )、次いで、1 時間後に第二の添加 ( 1 . 0 0 g の M I B K 中 0 . 0 9 7 g の V A Z O 6 7 ) をし、3 時間後に最後の添加 ( 1 . 0 0 g の M I B K 中に 0 . 0 9 7 g の V a z o 6 7 ) を行った。次いで、溶液を 7 0 でさらに 1 2 時間攪拌し、フルオロポリマー混合物を製造した。室温に冷却した後、フルオロポリマー混合物をミルクフィルターに通して濾過し、固形分のパーセントを測定した ( 粗固形分 = 3 5 % )。最終生成物を、M I B K により固形分 3 0 % に希釈した。 20

## 【 0 0 5 1 】

## 実施例 2

実施例 1 の生成物 ( 添加剤 A ) を、市販の半光沢アルキド塗料に、ウェット塗料の約 0 . 0 5 重量 % の有効成分で添加し、方法 1 に基づき接触角性能を評価した。ブランク塗料 ( 無添加 ) を対照試料として評価した。塗布された塗料の硬化時間は周囲温度で 1 0 日であった。得られた、濡れている塗料膜の厚さは約 1 0 0 ~ 1 5 0 ミクロンであり、硬化し乾燥した膜の厚さは約 5 0 ~ 6 0 ミクロンであった。結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 5 2 】

## 【表 1】

表 1. 半光沢アルキド塗料上の水及び油の接触角データ

添加剤	前進角、水	前進角、油
	3-6 回の試験の平均	3-6 回の試験の平均
ブランク(対照)	78.4	0.0
0.05%添加剤 A	106.5	64.9

## 【 0 0 5 3 】

## 実施例 3

実施例 1 の生成物 ( 添加剤 A ) を、市販のアルキドサテン塗料 ( a l k y d s a t i n p a i n t ) に、ウェット塗料の約 0 . 0 5 重量 % の有効成分で添加し、方法 1 に基づき接触角性能を評価した。ブランク塗料 ( 無添加 ) を対照試料として評価した。塗布された塗料の硬化時間は周囲温度で 1 0 日であった。得られた、濡れている塗料膜の厚さは約 1 0 0 ~ 1 5 0 ミクロンであり、硬化し乾燥した膜の厚さは約 5 0 ~ 6 0 ミクロンであった。結果を表 2 に示す。

## 【 0 0 5 4 】

10

20

30

40

## 【表 2】

表 2. アルキドサテン塗料上の水及び油の接触角データ

添加剤	前進角、水	前進角、油
	3-6 回の試験の平均	3-6 回の試験の平均
ブランク(対照)	89.2	11.7
0.05% 添加剤 A	111.4	64.3

10

## 【0055】

## 実施例 4

実施例 1 の生成物（添加剤 A）を市販の高光沢アルキド塗料に、ウェット塗料の約 0.025 重量%の有効成分で添加し、方法 1 に基づき接触角性能を評価した。ブランク塗料（無添加）を対照試料として評価した。別な試料において、添加剤 A に加え、非フッ化塗料添加剤（添加剤 B）を、約 0.6%の有効成分で高光沢アルキド塗料に添加した。塗布された塗料の硬化時間は周囲温度で 10 日であった。得られた、濡れている塗料膜の厚さは約 120 ~ 150 ミクロンであり、硬化し乾燥した膜の厚さは約 50 ~ 70 ミクロンであった。結果を表 3 に示す。

## 【0056】

20

## 【表 3】

表 3. 高光沢アルキド塗料上の水及び油の接触角データ

添加剤	前進角、水	前進角、油
ブランク(対照)	95	32
0.025% 添加剤 A	98	40
0.025% 添加剤 A +0.6% 添加剤 B	99	39

30

## 【0057】

上記の試料を、方法 2 に従ってレネタ（L e n e t a）オイルステイン試験でも評価した。結果を表 4 に示す。

## 【0058】

## 【表 4】

表 4. 高光沢アルキド塗料上のレネタオイルステイン試験

添加剤	等級	目視
ブランク対照	7.1	9.0
0.025% 添加剤 A	8.1	10.0
0.025% 添加剤 A +0.6% 添加剤 B	8.9	10.0

40

## 【0059】

表 1 ~ 3 に与えられた接触角データから分かるとおり、本発明のフルオロポリマー及びコーティング組成物が塗布された表面は、非常に低い使用量（0.025% ~ 0.05%）で、高光沢、サテン、及び半光沢アルキド塗料の両方で著しく向上した油接触角を示し

50

た。

【 0 0 6 0 】

さらに、表 4 に示されるレネタ洗浄性データは、本発明のフルオロポリマー及びコーティング組成物が塗布された表面が、有機的な汚れ及び汚い指紋を模した油性の汚染に対して向上した洗浄性を有することを示した。

以下に、本発明の好ましい態様を示す。

[ 1 ] フルオロポリマー組成物及びコーティング基剤を含むコーティング組成物であって、前記フルオロポリマー組成物がフルオロポリマー及び有機溶剤を含み、さらに、前記フルオロポリマーが下記のポリマー単位の反復単位：

I :  $[ R_f - X - Y - C(O) - CZ - CH_2 ]_a -$

II :  $[ R_f - X - Y - C(O) - CH - CH_2 ]_b -$

III :  $[ R^1 - O - C(O) - C(CH_3) - CH_2 ]_c -$

IV :  $[ R^1 - O - C(O) - CH - CH_2 ]_d -$

V :  $[ R^2 - O - C(O) - CH - CH_2 ]_e -$

VI :  $[ R^2 - O - C(O) - C(CH_3) - CH_2 ]_g -$

VII :  $[ R^3 - Y - C(O) - CT - CH_2 ]_h -$

[ 式中、

$R_f$  は、任意選択的に少なくとも 1 個の酸素原子が介在してもよい、2 ~ 6 個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐鎖のペルフルオロアルキル基、又はその 2 種以上の混合物であり；

X は、トリアゾール、酸素、窒素、若しくは硫黄、又はこれらの組み合わせを任意選択的に含んでもよい、約 1 ~ 約 20 個の炭素原子を有する有機の二価結合基であり；

Y は、O、S、又は N(R) であり、式中、R は H 又は  $C_1 \sim C_{20}$  アルキルであり；

Z は、約 1 ~ 約 4 個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基又はハライドであり；

$R^1$  は、12 ~ 22 個の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖のアルキル基であり；

$R^2$  は、炭素鎖が分岐していてもよい、1 ~ 6 個の炭素原子の鎖長を有するアルキル基であり；

a は正の整数であり；

b はゼロ又は正の整数であり；

c は正の整数であり；

d はゼロ又は正の整数であり；

e はゼロ又は正の整数であり；

g は正の整数であり；

h はゼロ又は正の整数であり；

T は、H、約 1 ~ 約 10 個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖、若しくは環式のアルキル基、又はハライドであり；

$R^3$  は、H、 $C_n H_{2n+1}$ 、 $C_n H_{2n-1}$ 、 $C_m H_{2m} - CH(O)CH_2$ 、 $[CH_2CH_2O]_i R^4$ 、 $[CH_2CH(CH_3)O]_i R^4$ 、 $[C_m H_{2m}] N(R^4)_2$  であり；

n は 8 ~ 約 40 であり；

m は 1 ~ 約 40 であり；

各  $R^4$  は、独立に、H、 $CH_2OH$ 、又は  $C_j H_{2j+1}$  であり；

i は 1 ~ 約 200 であり；かつ

j は 0 ~ 約 40 であり；

但し、

1) 反復単位 I、 $[ R_f - X - Y - C(O) - CZ - CH_2 ]_a -$  は、最低でも前記ポリマーの約 25 重量% で存在し；

2) 反復単位 I 及び II ( $[ R_f - X - Y - C(O) - CZ - CH_2 ]_a$  及び  $[ R_f - X - Y - C(O) - CH - CH_2 ]_b$ ) は、最低でも合計で前記ポリマーの約 30 重量% で存在し；かつ

10

20

30

40

50



3) 全反復単位、I ~ V I I と任意選択的なモノマーの総計が、前記ポリマーの100重量%に等しい]

を任意の順序で含む、コーティング組成物。

[2]  $R_f$  が、 $C_6F_{13}$ -であり、直鎖若しくは分岐鎖のアルキルであり、又はこれらの組み合わせである、[1]に記載のコーティング組成物。

[3] 前記フルオロポリマーが、3,000~100,000の重量平均分子量(Mw)を有する、[1]に記載のコーティング組成物。

[4]  $R^1$  がステアリル(オクタデシル)、 $CH_3(CH_2)_{17}$ であり、 $R^2$  が2-エチルヘキシル、 $CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2$ である、[1]に記載のコーティング組成物。

10

[5] 前記有機溶剤が、メチルイソブチルケトン、酢酸ブチル、テトラヒドロフラン、アセトン、イソプロパノール、酢酸エチル、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、シクロヘキサン、ヘキサン、ジオキサン、ヘキサフルオロイソプロパノール、又はこれらの2種以上の混合物である、[1]に記載のコーティング組成物。

[6] 前記有機溶剤が、シクロヘキサン又はメチルイソブチルケトンである、[1]に記載のコーティング組成物。

[7] アルコール及びケトンからなる群から選択される塗布溶剤をさらに含む、[1]に記載の組成物。

[8] 前記コーティング基剤が、アルキドコーティング、I型ウレタンコーティング、及び不飽和ポリエステルコーティングからなる群から選択される、[1]に記載のコーティング組成物。

20

[9] 前記コーティング基剤が溶剤系塗料であり、前記フルオロポリマー組成物が、ウェット塗料の重量に対する前記フルオロポリマーの乾燥重量基準で、0.001重量%~約1重量%の量で前記塗料に加えられる、[1]に記載のコーティング組成物。

[10] 前記フルオロポリマー組成物が、前記ウェット塗料の重量に対する前記フルオロポリマーの乾燥重量基準で、0.01重量%~約0.5重量%の量で前記塗料に加えられる、[9]に記載のコーティング組成物。

[11] 前記フルオロポリマー組成物が、前記ウェット塗料の重量に対する前記フルオロポリマーの乾燥重量基準で、0.05重量%~約0.25重量%の量で前記塗料に加えられる、[9]に記載のコーティング組成物。

30

[12]  $R_f$  が、 $C_6F_{13}$ -であり、直鎖若しくは分岐鎖のアルキルであり、又はこれらの組み合わせであり； $R^1$  がステアリル(オクタデシル)、 $CH_3(CH_2)_{17}$ であり； $R^2$  が2-エチルヘキシル、 $CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2$ であり； $R^3$  が、8~20個の炭素原子を含むアルキル基であり；前記溶剤がシクロヘキサン又はメチルイソブチルケトンであり、前記コーティング基剤が、アルキドコーティング、I型ウレタンコーティング、及び不飽和ポリエステルコーティングからなる群から選択される、[1]に記載のコーティング組成物。

[13] 基材をコーティング組成物と接触させること及び前記基材上の前記コーティング組成物を乾燥又は硬化させることを含む、前記基材を前記コーティング組成物により処理する方法であって、前記コーティング組成物がフルオロポリマー組成物及びコーティング基剤を含み、前記フルオロポリマー組成物がフルオロポリマー及び有機溶剤を含み、さらに、前記フルオロポリマーが、下記のポリマー単位の反復単位：

40

I:  $[R_f - X - Y - C(O) - CZ - CH_2]_a -$

II:  $[R_f - X - Y - C(O) - CH - CH_2]_b -$

III:  $[R^1 - O - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_c -$

IV:  $[R^1 - O - C(O) - CH - CH_2]_d -$

V:  $[R^2 - O - C(O) - CH - CH_2]_e -$

VI:  $[R^2 - O - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_g -$

VII:  $[R^3 - Y - C(O) - CT - CH_2]_h -$

[式中、

50

$R_f$  は、任意選択的に少なくとも 1 個の酸素原子が介在してもよい、2 ~ 6 個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐鎖のペルフルオロアルキル基、又はその 2 種以上の混合物であり；

X は、トリアゾール、酸素、窒素、若しくは硫黄、又はこれらの組み合わせを任意選択的に含んでもよい、約 1 ~ 約 20 個の炭素原子を有する有機の二価結合基であり；

Y は、O、S、又は N (R) であり、式中、R は H 又は  $C_1 \sim C_{20}$  アルキルであり；

Z は、約 1 ~ 約 4 個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基又はハライドであり；

$R^1$  は、12 ~ 22 個の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖のアルキル基であり；

$R^2$  は、炭素鎖が分岐していてもよい、1 ~ 6 個の炭素原子の鎖長を有するアルキル基であり；

a は正の整数であり；

b はゼロ又は正の整数であり；

c は正の整数であり；

d はゼロ又は正の整数であり；

e はゼロ又は正の整数であり；

g は正の整数であり；

h はゼロ又は正の整数であり；

T は、H、約 1 ~ 約 10 個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖、若しくは環式のアルキル基、又はハライドであり；

$R^3$  は、H、 $C_n H_{2n+1}$ 、 $C_n H_{2n-1}$ 、 $C_m H_{2m} - CH(O)CH_2$ 、 $[CH_2CH_2O]_i R^4$ 、 $[CH_2CH(CH_3)O]_i R^4$ 、 $[C_m H_{2m}] N(R^4)_2$  であり；

n は 8 ~ 約 40 であり；

m は 1 ~ 約 40 であり；

各  $R^4$  は、独立に、H、 $CH_2OH$ 、又は  $C_j H_{2j+1}$  であり；

i は 1 ~ 約 200 であり；かつ

j は 0 ~ 約 40 であり；

但し、

1) 反復単位 I、 $[R_f - X - Y - C(O) - CZ - CH_2]_a -$  は、最低でも前記ポリマーの約 25 重量% で存在し；

2) 反復単位 I 及び II ( $[R_f - X - Y - C(O) - CZ - CH_2]_a$  及び  $[R_f - X - Y - C(O) - CH - CH_2]_b$ ) は、最低でも合計で前記ポリマーの約 30 重量% で存在し；かつ

3) 全反復単位、I ~ V II と任意選択的なモノマーの総計が、前記ポリマーの 100 重量% に等しい]

を任意の順序で含む方法。

[14] 前記コーティング基剤が、アルキドコーティング、I 型ウレタンコーティング、及び不飽和ポリエステルコーティングからなる群から選択される、[13] に記載の方法。

[15] ブラシ、スプレー、ローラー、ドクターブレード、塗りつけ、浸し、泡、液体噴射、浸漬、又はキャストイングによる接触工程、[13] に記載の方法。

[16] 乾燥又は硬化の工程が、常温硬化、重合、又はエネルギー硬化により実施される、[14] に記載の方法。

[17] 本発明のコーティング組成物から製造された乾燥コーティングを含む塗布された基材であって、前記コーティング組成物がフルオロポリマー組成物及びコーティング基剤を含み、前記フルオロポリマー組成物がフルオロポリマー及び有機溶剤を含み、さらに、前記フルオロポリマーが、下記のポリマー単位の反復単位：

I :  $[R_f - X - Y - C(O) - CZ - CH_2]_a -$

II :  $[R_f - X - Y - C(O) - CH - CH_2]_b -$

III :  $[R^1 - O - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_c -$

$IV: [R^1 - O - C(O) - CH - CH_2]_d -$   
 $V: [R^2 - O - C(O) - CH - CH_2]_e -$   
 $VI: [R^2 - O - C(O) - C(CH_3) - CH_2]_g -$   
 $VII: [R^3 - Y - C(O) - CT - CH_2]_h -$

[式中、

$R_f$ は、任意選択的に少なくとも1個の酸素原子が介在してもよい、2～6個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐鎖のペルフルオロアルキル基、又はその2種以上の混合物であり；

Xは、トリアゾール、酸素、窒素、若しくは硫黄、又はこれらの組み合わせを任意選択的に含んでもよい、約1～約20個の炭素原子を有する有機の二価結合基であり；

Yは、O、S、又はN(R)であり、式中、RはH又は $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであり；

Zは、約1～約4個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基又はハライドであり；

$R^1$ は、12～22個の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖のアルキル基であり；

$R^2$ は、炭素鎖が分岐していてもよい、1～6個の炭素原子の鎖長を有するアルキル基であり；

aは正の整数であり；

bはゼロ又は正の整数であり；

cは正の整数であり；

dはゼロ又は正の整数であり；

eはゼロ又は正の整数であり；

gは正の整数であり；

hはゼロ又は正の整数であり；

Tは、H、約1～約10個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖、若しくは環式のアルキル基、又はハライドであり；

$R^3$ は、H、 $C_nH_{2n+1}$ 、 $C_nH_{2n-1}$ 、 $C_mH_{2m} - CH(O)CH_2$ 、 $[CH_2CH_2O]_iR^4$ 、 $[CH_2CH(CH_3)O]_iR^4$ 、 $[C_mH_{2m}]N(R^4)_2$ であり；

nは8～約40であり；

mは1～約40であり；

各 $R^4$ は、独立に、H、 $CH_2OH$ 、又は $C_jH_{2j+1}$ であり；

iは1～約200であり；かつ

jは0～約40であり；

但し、

1) 反復単位I、 $[R_f - X - Y - C(O) - CZ - CH_2]_a -$ は、最低でも前記ポリマーの約25重量%で存在し；

2) 反復単位I及びII( $[R_f - X - Y - C(O) - CZ - CH_2]_a$ 及び $[R_f - X - Y - C(O) - CH - CH_2]_b$ )は、最低でも合計で前記ポリマーの約30重量%で存在し；かつ

3) 全反復単位、I～VIIと任意選択的なモノマーの総計が、前記ポリマーの100重量%に等しい]

を任意の順序で含む、塗布された基材。

[18] 前記基材が、木、金属、壁板、メーソンリー、コンクリート、繊維板、及び紙からなる群から選択される、[17]に記載の基材。

[19] 前記フルオロポリマーにおいて、 $R_f$ が $C_6F_{13}$ -であり、直鎖若しくは分岐鎖のアルキルであり、又はこれらの組み合わせであり； $R^1$ がステアリル(オクタデシル)、 $CH_3(CH_2)_{17}$ であり； $R^2$ が2-エチルヘキシル、 $CH_3(CH_2)_3CH(CH_2CH_2)$ であり； $R^3$ が、8～20個の炭素原子を含むアルキル基であり；前記有機溶剤がシクロヘキサン又はメチルイソブチルケトンであり、前記コーティング基剤が、アルキドコーティング、I型ウレタンコーティング、及び不飽和ポリエステルコーティングからなる群から選択される、[18]に記載の基材。

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<i>C 0 8 F 220/68</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 F 220/68</i>	
<i>C 0 8 F 220/22</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 F 220/22</i>	
<i>B 0 5 D 7/24</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 5 D 7/24</i>	<i>3 0 3 E</i>
<i>B 0 5 D 5/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 5 D 5/00</i>	<i>H</i>
<i>B 3 2 B 27/18</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 3 2 B 27/18</i>	<i>Z</i>

(72)発明者 シャンジュン メン  
 アメリカ合衆国 1 9 7 0 7 デラウェア州 ホッケシン ウェストウッズ ブールバード 6 7

審査官 増永 淳司

(56)参考文献 特開 2 0 1 0 - 1 0 6 2 4 0 ( J P , A )  
 特表 2 0 1 0 - 5 1 3 7 2 9 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 9 - 1 0 8 2 9 6 ( J P , A )  
 特表 2 0 0 1 - 5 2 4 5 7 3 ( J P , A )  
 国際公開第 2 0 0 6 / 0 2 2 1 2 2 ( W O , A 1 )  
 特開昭 6 1 - 0 4 3 6 6 7 ( J P , A )  
 特開昭 6 1 - 0 4 3 6 6 8 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
 C 0 9 D 1 3 3 / 1 6  
 B 0 5 D 5 / 0 0  
 B 0 5 D 7 / 2 4  
 B 3 2 B 2 7 / 1 8  
 C 0 8 F 2 2 0 / 1 0  
 C 0 8 F 2 2 0 / 2 2  
 C 0 8 F 2 2 0 / 6 8  
 C 0 9 D 1 6 7 / 0 6  
 C 0 9 D 1 6 7 / 0 8  
 C 0 9 D 1 7 5 / 0 4