

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4429902号  
(P4429902)

(45) 発行日 平成22年3月10日 (2010. 3. 10)

(24) 登録日 平成21年12月25日 (2009. 12. 25)

(51) Int. Cl.

F I

<b>C O 9 D 133/16</b>	<b>(2006. 01)</b>	C O 9 D 133/16	
C O 8 F 220/28	(2006. 01)	C O 8 F 220/28	
B O 5 D 5/06	(2006. 01)	B O 5 D 5/06	G
B O 5 D 7/24	(2006. 01)	B O 5 D 7/24	3 O 2 L
H O 5 K 3/28	(2006. 01)	H O 5 K 3/28	C

請求項の数 2 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2004-524485 (P2004-524485)  
 (86) (22) 出願日 平成15年5月20日 (2003. 5. 20)  
 (65) 公表番号 特表2005-533902 (P2005-533902A)  
 (43) 公表日 平成17年11月10日 (2005. 11. 10)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2003/015857  
 (87) 国際公開番号 W02004/011512  
 (87) 国際公開日 平成16年2月5日 (2004. 2. 5)  
 審査請求日 平成18年5月22日 (2006. 5. 22)  
 (31) 優先権主張番号 10/205, 764  
 (32) 優先日 平成14年7月26日 (2002. 7. 26)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

前置審査

(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 100081422  
 弁理士 田中 光雄  
 (74) 代理人 100101454  
 弁理士 山田 卓二  
 (74) 代理人 100088801  
 弁理士 山本 宗雄  
 (74) 代理人 100122297  
 弁理士 西下 正石

最終頁に続く

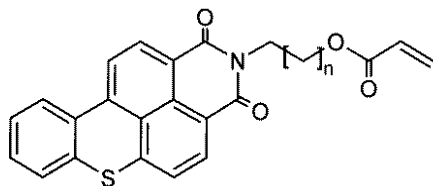
(54) 【発明の名称】 染色フルオロポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

( a ) ( i ) N - メチルパーフルオロブタンスルホンアミドエチルアクリレート、( i i ) N - メチルパーフルオロブタンスルホンアミドエチルメタクリレート、( i i i ) メタクリル酸、( i v ) メタクリル酸ブチル、( v ) メタクリル酸ラウリル、および ( v i )

【化 3】



10

( 式中、n = 4 である ) の反応生成物と、( b ) 1 つまたは複数のヒドロフルオロエーテルを含む溶媒とを含む染色フルオロポリマーを含む塗料組成物。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の塗料組成物でコートされた物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

## 【 0 0 0 1 】

本発明は、例えば、電子部品用の絶縁保護コーティングとして有用である染色フルオロポリマーに、ならびに他の態様では、該染色フルオロポリマーを含む塗料組成物、および該塗料組成物でコートされた物品に関する。

## 【 背景技術 】

## 【 0 0 0 2 】

絶縁保護コーティングは、基材または物品の表面にぴったり合う保護コーティング（例えば、電子部品および回路基板組立品上の誘電体コーティング）である。適切に塗布された絶縁保護コーティングは、その部品および基板そのものを保護することによって回路基板組立品の可使用時間を長くすることができる。絶縁保護コーティングは、例えば、応力解消衝撃および振動吸収材の機能を果たすだけでなく、湿気、化学薬品、ダスト、真菌類、紫外光、およびオゾンにバリヤーを与えることができる。

10

## 【 0 0 0 3 】

例えば、ポリウレタン、アクリル、エポキド、およびシリコンのような様々な材料が一般に絶縁保護コーティングに使用される。絶縁保護コーティング材料の選択は、一般に、具体的な用途向けの所望の性能および加工要件に基づく。例えば、シリコンは高温運転能力向けに公知であり、典型的には約 200 以下の運転温度で使用することができるが、多くの他の絶縁保護コーティング材料は、典型的には約 130 以下の運転温度で使用できるにすぎない。しかしながら、シリコンは、高い熱膨張係数および多くの材料への比較的不満足な粘着性を示す。一方、アクリルは一般に、取り扱うおよび再加工するのに最も容易なコーティング材料であり、典型的にはシリコンよりも良好な粘着性を与える。しかしながら、アクリルはしばしば上述の温度制限に苦しむ。

20

## 【 0 0 0 4 】

絶縁保護コーティング材料の選択での別の考慮事項は、材料によって必要とされる硬化機構である。材料のタイプに依存して、絶縁保護コーティングは、熱硬化、紫外（UV）光硬化、湿気硬化、または無硬化システムであってもよい。コートされている基材または物品は、材料によって必要とされる硬化機構に耐えることができなければならない。それ故、硬化機構を必要としない絶縁保護コーティング材料が典型的には最も望ましい。

## 【 0 0 0 5 】

組立品一面の絶縁保護コーティングの適切な被覆率および一様性は、組立品の効果的な保護にとって決定的に重要である。しかしながら、絶縁保護コーティングが組立品上にコートされる時、その完全性および一様性を測定することは時々困難であり得る。それ故、絶縁保護コーティング材料は、適切な被覆率についての組立品の品質保証検査に役立つための染料または「トレーサー」で時々ドーブされる。蛍光トレーサーは、多くの絶縁保護コーティング材料で使うと効果があるが、染料のポリマーマトリックスとの不満足な相溶性のために、フルオロポリマーでの蛍光染料の使用は限定される。これは、不満足な色品質および染料ブリードならびに生じたコーティング中へのほとんどないまたは無の色取込みをもたらす。

30

## 【 発明の開示 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

40

## 【 0 0 0 6 】

前述を考慮して、本発明者らは、高温用途で使用される絶縁保護コーティングでの使用に好適であり、かつ、有効なトレーサーを含む組成物を求める要求があることを認める。さらに、本発明者らは、絶縁保護コーティングを形成するのに何の硬化も必要としないことが塗料組成物にとって有利であることを認める。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 7 】

手短に言えば、一態様では、本発明は、絶縁保護コーティング材料として有用である染色フルオロポリマーを提供する。本明細書で用いるところでは、「染色フルオロポリマー」は、ポリマーに共有結合している染料を含むフルオロポリマーを意味し、染料がその中

50

に単に溶解されたまたはブレンドされたフルオロポリマーを除外する。本発明の染色フルオロポリマーは、1つまたは複数のフルオロケミカル(メタ)アクリレートモノマーと1つまたは複数のオレフィン系官能性染料(好ましくは、1つまたは複数の(メタ)アクリレート官能性染料)との反応生成物を含む。本明細書で用いるところでは、「(メタ)アクリレート」は、アクリレートおよびメタクリレートの両方を意味する。

#### 【0008】

絶縁保護コーティングで使用された場合に上に記載された染色フルオロポリマーが驚くべきことに、絶縁保護コーティングについてのIPC規格、IPC-CC-830「プリント基板組立品向け電子絶縁配合物の資格および性能(Qualification and Performance of Electronic Insulating Compound for Printed Board Assemblies)」の厚さ、柔軟性、および誘電耐力(dielectric withstand)要件を満たすことが見出された。

10

#### 【0009】

本発明の染色フルオロポリマーはまた、染料がフルオロケミカル(メタ)アクリレートモノマーに共有結合しているので、(メタ)アクリレート官能性染料の浸出またはブルーミングに高度に抵抗性でもある。さらに、本発明の染色フルオロポリマーは、ほとんどの絶縁保護コーティング材料よりも熱安定性であり、シリコンよりも僅かに少し安定でないにすぎない。さらに、それらはアクリル系であるので、本発明の染色フルオロポリマーは、シリコンよりもかなり良好な多くの材料への粘着性を有する。さらに、本発明の染色フルオロポリマーは硬化機構を必要としない。

20

#### 【0010】

このように、本発明の染色フルオロポリマーは、高温用途で 사용할 ことができ、かつ、有効な蛍光トレーサーを含む絶縁保護コーティング材料を求める当該技術における要求を満たす。

#### 【0011】

他の態様では、本発明はまた、本発明の染色フルオロポリマーを含む塗料組成物および、例えば、該塗料組成物でコートされた回路基板組立品のような物品をも提供する。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0012】

本発明の染色フルオロポリマーは、1つまたは複数のフルオロケミカル(メタ)アクリレートモノマーを含む。好適なフルオロケミカル(メタ)アクリレートモノマーには、例えば、1,1-ジヒドロパーフルオロブチル(メタ)アクリレート、1,1-ジヒドロペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、ヘキサフルオロイソプロピル(メタ)アクリレート、2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチル(メタ)アクリレート、2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロブチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、1,1-ジヒドロパーフルオロシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、1-ペンタフルオロエチル-2-(トリフルオロメチル)プロピル(メタ)アクリレート、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-ヘプタデカフルオロデシル(メタ)アクリレート、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(メタ)アクリレート、N-メチルパーフルオロオクタンスルホンアミドエチル(メタ)アクリレート、N-エチルパーフルオロヘキシルスルホンアミドエチル(メタ)アクリレート、およびN-メチルパーフルオロブタンスルホンアミドエチル(メタ)アクリレートが挙げられる。

30

40

#### 【0013】

好ましくは(メタ)アクリレートは、 $\text{CF}_3\text{CHF CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH(OH)CF(CF}_3)_2$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N(CH}_3\text{)CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、およびテトラフルオロエチレンのテロメリゼーションから誘導されたアルコールから選択されたアルコールから誘導さ

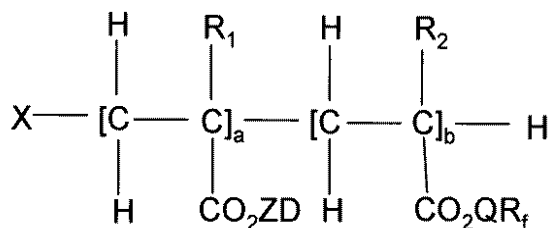
50

れる。好ましいフルオロケミカル（メタ）アクリレートモノマーは、N - メチルパーフルオロブタンスルホンアミドエチルアクリレートおよびN - メチルパーフルオロブタンスルホンアミドエチルメタクリレートである。好ましくは、本発明のフルオロポリマーに使用されるフルオロモノマーの少なくとも75パーセントは、N - メチルパーフルオロブタンスルホンアミドエチルアクリレートである。

#### 【0014】

本発明の染色フルオロポリマーは、次の一般式：

#### 【化1】



（式中、 $a + b$ の合計は、化合物がポリマーであるような数であり（ $a$ および $b$ は非整数値または存在する各モノマー単位の数の平均値である）、 $\text{R}_1$ は水素またはメチルであり、 $\text{R}_2$ は、1～約4個の炭素原子を含む直鎖または分枝鎖アルキルであり、 $\text{Z}$ は有機二価連結基であり、 $\text{D}$ は染料部分（すなわち、可視領域で光を吸収するおよび/または発する発色団を含む部分）であり、 $\text{Q}$ は共有結合または二価連結基であり、 $\text{R}_f$ は、12個以下の炭素原子を有する完全フッ素化末端基を含むフルオロ脂肪族基であり、かつ、 $\text{X}$ は水素原子またはフリーラジカル開始剤から誘導される基である）で表すことができるものを含む。

#### 【0015】

本発明の染色フルオロポリマーは、互いに近くの複数の $\text{R}_f$ 側基（典型的には2～約10）を含み、化合物の総重量を基準にして、好ましくは約5パーセント～約80重量パーセント、より好ましくは約20パーセント～約65重量パーセント、最も好ましくは約25パーセント～約55重量パーセントのフッ素を含み、フッ素の場所は本質的には $\text{R}_f$ 基中である。 $\text{R}_f$ は、疎油性および疎水性の両方である、安定で不活性な、非極性の、好ましくは飽和の一価部分である。 $\text{R}_f$ は好ましくは少なくとも約3個の炭素原子、より好ましくは約3～約6個の炭素原子、最も好ましくは約3または4個の炭素原子を含む。 $\text{R}_f$ は、直鎖もしくは分枝鎖であり得るまたは十分に大きい場合には環式であり得る。 $\text{R}_f$ は好ましくは重合性オレフィン不飽和を含まない。 $\text{R}_f$ は約35%～約78重量%、より好ましくは約40%～約78重量%フッ素を含むことが好ましい。 $\text{R}_f$ 基の末端部分は、例えば、 $-\text{CF}_3$ のような完全フッ素化末端基を含むか、または、例えば、 $\text{HCF}_2-$ のように部分フッ素化され得る。

#### 【0016】

$\text{Z}$ および $\text{Q}$ は、1～約15個の炭素原子を含む二価アルキレン（直鎖または分枝鎖）であり得る独立して選択される連結基である。アルキレンは、任意に1つまたは複数のカテナリーヘテロ原子含有基を含むことができる。本明細書で用いるところでは、用語「ヘテロ原子含有基」は、ヘテロ原子含有基が $\text{Z}$ または $\text{Q}$ 連結基の少なくとも2個の炭素原子と結合しているようなやり方で $\text{Z}$ または $\text{Q}$ 連結基の1個または複数の炭素原子と置き換わっているヘテロ原子（例えば、窒素、酸素、または硫黄）を含有する基を意味する。

#### 【0017】

$\text{Z}$ または $\text{Q}$ 連結基は、アルコール、アミン、もしくはチオールのような求核試薬とエステル、酸、酸ハロゲン化物、イソシアネート、ハロゲン化スルホニル、スルホニルエステルのような求電子試薬との縮合反応から生成する基、または求核試薬と脱離基との置換反応から生成することができる基であり得る。

#### 【0018】

好適な $\text{Z}$ および $\text{Q}$ 連結基の実例には、任意に、例えば、オキシ、オキソ、ヒドロキシ、

10

20

30

40

50

チオ、スルホニル、スルホキシ、アミノ、イミノ、スルホンアミド、カルボキサミド、カルボニルオキシ、ウレタニレン (urethaneylene)、ウリレン (urylene)、またはそれらの組合せ (例えば、スルホンアミドアルキレン) を含む直鎖、分枝鎖、または環式のアルキレン、アリーレン、およびアラルキレンが挙げられる。

【0019】

好適な Z および Q 連結基の代表例には下記が含まれる。

- SO<sub>2</sub>NR<sub>1</sub>'(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>O(O)C-
- CONR<sub>1</sub>'(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>O(O)C-
- (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>O(O)C-
- CH<sub>2</sub>CH(OR<sub>2</sub>')CH<sub>2</sub>O(O)C-
- (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>C(O)O-
- (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>SC(O)-
- (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>O(O)C-
- (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>O(O)C-
- (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>SO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>O(O)C-
- (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>OC(O)-
- (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>SO<sub>2</sub>NR<sub>1</sub>'(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>O(O)C-
- (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>SO<sub>2</sub>-
- SO<sub>2</sub>NR<sub>1</sub>'(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>O-
- SO<sub>2</sub>NR<sub>1</sub>'(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-
- (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>C(O)O-
- (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>SO<sub>2</sub>NR<sub>1</sub>'(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>C(O)O-
- (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>SO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>C(O)O-
- CONR<sub>1</sub>'(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>C(O)O-
- (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>C(O)O-
- CH<sub>2</sub>CH(OR<sub>2</sub>')CH<sub>2</sub>C(O)O-
- SO<sub>2</sub>NR<sub>1</sub>'(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>C(O)O-
- (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>O-
- (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>NR<sub>1</sub>'C(O)O-
- OC(O)NR<sub>1</sub>'(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-

10

20

30

式中、各 k は独立して 0 ~ 約 20 の整数であり、R<sub>1</sub>' は水素、フェニル、または 1 ~ 約 4 個の炭素原子を含むアルキルであり、R<sub>2</sub>' は 1 ~ 約 20 個の炭素原子を含むアルキルである。各構造は全方向性である、すなわち、-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>C(O)O- は -O(O)C(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>- と同等である。

【0020】

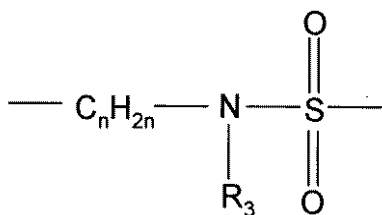
好ましくは、Z は、1 ~ 約 15 個の炭素原子を含み、任意に 1 つまたは複数のカテナリーヘテロ原子を含む二価アルキレン (直鎖または分枝鎖) である。より好ましくは Z は、n が 1 ~ 約 15 である -C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>- である。

【0021】

好ましくは、Q は、共有結合または

- C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>- または次式：

【化 2】



(式中、n は 1 ~ 約 15 (好ましくは 1 ~ 約 4) の整数であり、R<sub>3</sub> は水素または 1 ~ 約

50

6 個の炭素原子を含む直鎖もしくは分枝鎖アルキルである) の 1 つで表される二価連結基である。

【0022】

本発明で有用なフルオロケミカル(メタ)アクリレートおよびフルオロポリマーの製造は当該技術で公知であり、例えば、全体を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(アールブレヒト(Ahlbrecht)ら)および同第 2,841,573 号明細書(アールブレヒトラ)に記載されている。

【0023】

好ましくは、本発明の染色フルオロポリマーは(メタ)アクリル酸をさらに含む。少量(好ましくは 2 重量パーセント未満)の(メタ)アクリル酸をフルオロポリマー中へ組み込むと、例えば、プリント回路基板の金属表面のような極性基材へのコーティングの粘着性を改善する。本発明の好ましい染色フルオロポリマーは、フルオロアルキル基が 12 個以下(好ましくは 6 個以下)の炭素原子を有する(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸コポリマーを含む。

10

【0024】

好ましくは、本発明の染色フルオロポリマーはまた、1 つまたは複数の炭化水素モノマーをも含む。好適な炭化水素モノマーには、例えば、2 ~ 約 20 個の炭素原子を含む(メタ)アクリレートおよびビニルが含まれる。好ましい炭化水素モノマーには、メタクリル酸ブチルおよびメタクリル酸ラウリルが含まれる。

【0025】

20

本発明の染色フルオロポリマーは、1 つまたは複数のオレフィン系官能性染料を含む。好ましくは、本発明の染色フルオロポリマーは、1 つまたは複数の(メタ)アクリレート官能性染料を含む。(メタ)アクリレート官能基は付加か置換かのどちらかによって求核試薬と反応して共有結合を形成することができる。本発明の染色フルオロポリマーでは、染料の(メタ)アクリレート官能基はフルオロモノマーと共重合して染色フルオロポリマーを形成する。それ故、染色フルオロポリマーは高度に耐浸出性および耐ブルーミング性であり、それは、染料が吸着または機械的取込みによって固定されている染色ポリマーよりも有利な点である。

【0026】

(メタ)アクリレート官能性染料は基本的には 3 成分(染料部分、橋架または連結基、および(メタ)アクリレート官能基)よりなる。染料は蛍光性または非蛍光性であり得る。

30

【0027】

本発明で有用な蛍光染料には、例えば、クマリン、ナフタル酸誘導体、ペリレン、ベンズアントロン、ベンゾチオキサントン、ジケトピロロピロール、ローダミン、カチオン性メチン、およびアゾメチン染料クラスからの染料が含まれる。蛍光染料およびそれらの合成についての記載は、例えば、アール・エム・クリスティ(R.M.Christie)、Rev.Prog.Coloration、23(1993)、1-18 ページに見出すことができる。

【0028】

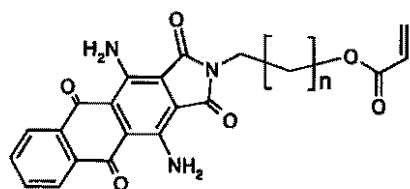
40

本発明で有用な非蛍光染料には、例えば、アゾ、アントラキノン、ベンゾジフラノン(furnanone)、インジゴイド、キノフタロン、および硫黄クラスの染料が含まれる。

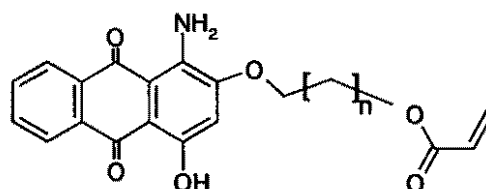
【0029】

本発明の染色フルオロポリマーで有用である(メタ)アクリレート官能性染料の代表例には、

## 【化3】

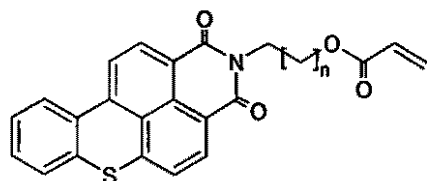


$n = 1 \sim \text{約} 15$

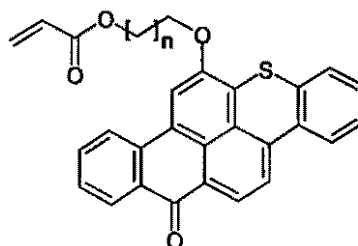


$n = 1 \sim \text{約} 15$

10



$n = 1 \sim \text{約} 15$



$n = 1 \sim \text{約} 15$

20

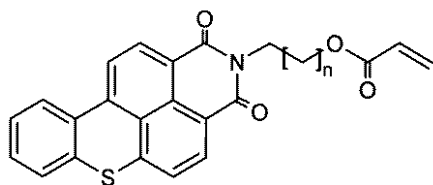
が挙げられる。

## 【0030】

好ましくは、(メタ)アクリレート官能性染料は蛍光性である。好ましい蛍光(メタ)アクリレート官能性染料は、例えば、アセトンおよびヒドロフルオロエーテルのような溶媒ならびにモノマー混合物に比較的より多く可溶性であるものである。好ましい蛍光(メタ)アクリレート官能性染料には、

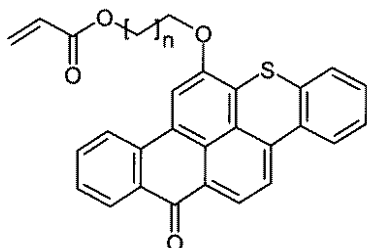
30

## 【化4】



$n = 4$  または  $5$  (より好ましくは  $n = 4$ )

## 【化5】



40

50

$n = 7$

が含まれる。

#### 【0031】

(メタ)アクリレート官能性染料は、一般に、当該技術で公知の方法を用いて製造することができる。例えば、先ず色原体が製造される。典型的には、色原体は、所望の吸光度/発光スペクトル特性を達成するのに適切な発色団を含む環式の縮合芳香族誘導体である。あるいはまた、例えば、1-アミノ-2-ブロモ-4-ヒドロキシアントロキノンのような商業的に入手可能な染料色原体を購入することができる。色原体を試薬と反応させてヒドロキシ官能化染料誘導体を製造することができる。次にヒドロキシ官能化染料誘導体は、例えば、アクリル酸もしくは塩化アクリロイルを用いるエステル化による、またはアクリル酸メチルを用いるエステル交換によるような当該技術で公知の方法によって相当する(メタ)アクリレート官能性染料に変換することができる。

10

#### 【0032】

本発明の染色フルオロポリマー中の染料使用量は、コーティングの最終用途に依存して一般に変わる。しかしながら、典型的には、本発明の染色フルオロポリマーは、組成物の総ポリマー含有量を基準にして約0.001~3.0重量パーセント(好ましくは約0.01~2.0重量パーセント)の(メタ)アクリレート官能性染料を含む。

#### 【0033】

本発明の染色フルオロポリマーは、フッ素化および非フッ素化溶媒の両方をはじめとする任意の通常溶媒中でのフルオロケミカル(メタ)アクリレートモノマーと(メタ)アクリレート官能性染料(および任意に(メタ)アクリル酸および/または他の炭化水素モノマー)とのフリーラジカル溶液重合によって製造することができる。典型的には、染料は、溶媒が加えられる前に溶融フルオロケミカルモノマーまたは、使用される場合には、炭化水素モノマー中へ溶解される。

20

#### 【0034】

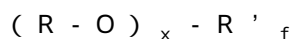
好ましくはフッ素化溶媒が使用される。より好ましくは、例えば、ヒドロクロロフルオロカーボン(HCCF)、ヒドロフルオロカーボン(HFC)およびヒドロフルオロエーテル(HFE)のような非オゾン層破壊性、非引火性、および速乾性の部分フッ素化(パーフッ素化よりむしろ)溶媒が使用される。本明細書で用いるところでは、用語「ヒドロフルオロカーボン」は、元素炭素、水素およびフッ素のみよりなる化合物を意味し、用語「ヒドロクロロフルオロカーボン」は、元素炭素、水素、フッ素および塩素のみよりなる化合物を意味し、用語「ヒドロフルオロエーテル」は、炭素、水素、フッ素、および少なくとも1個のエーテル酸素を含み、塩素、臭素および沃素を含まない化合物を意味する。

30

#### 【0035】

最も好ましくは、1つまたは複数のヒドロフルオロエーテルまたは1つもしくは複数のヒドロフルオロエーテルと1つもしくは複数の、例えば、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ のような他のヒドロフルオロカーボンとの混合物が使用される。本発明で有用なヒドロフルオロエーテルは、周囲温度および圧力で典型的には液体であり、非オゾン層破壊性であり、そして非引火性であり得る。非引火性ヒドロフルオロエーテル(すなわち、米国材料試験協会(ASTM)D56-87に従って行われる密閉式引火点試験で試験された場合に引火点を示さないヒドロフルオロエーテル)が好ましい。特に好ましいヒドロフルオロエーテルはパーフルオロアルキルアルキルエーテルであり、より好ましくは、ヒドロフルオロエーテルは次の一般式:

40



(式中、 $x$ は1または2であり、 $\text{R}$ は1~約4個の炭素原子を有するアルキル基であり、 $\text{R}'_f$ はフルオロ脂肪族基である)に相当する。

#### 【0036】

$\text{R}'_f$ は好ましくは約2~約9個の炭素原子を含む。 $x$ が1である場合、 $\text{R}'_f$ は、線状または分枝パーフルオロアルキル基、パーフルオロシクロアルキル基含有パーフルオロアルキル基、パーフルオロシクロアルキル基、1つまたは複数のカテナリーヘテロ原子を

50



有する線状または分枝パーフルオロアルキル基、1つまたは複数のカテナリーヘテロ原子を有するパーフルオロシクロアルキル基含有パーフルオロアルキル基、および1つまたは複数のカテナリーヘテロ原子を有するパーフルオロシクロアルキル基よりなる群から好ましくは選択される。 $x$ が2である場合、 $R'_f$ は、線状または分枝パーフルオロアルキレン基、パーフルオロシクロアルキル基含有パーフルオロアルキレン基、パーフルオロシクロアルキレン基、1つまたは複数のカテナリーヘテロ原子を有する線状または分枝パーフルオロアルキレン基、1つまたは複数のカテナリーヘテロ原子を有するパーフルオロシクロアルキル基含有パーフルオロアルキレン基、および1つまたは複数のカテナリーヘテロ原子を有するパーフルオロシクロアルキレン基よりなる群から好ましくは選択される。

#### 【0037】

10

本発明での使用に好適なヒドロフルオロエーテルの代表例には、 $n-C_4F_9OCH_3$ 、 $n-C_4F_9OCH_2CH_3$ 、 $CF_3CF(CF_3)CF_2OCH_3$ 、 $CF_3CF(CF_3)CF_2OC_2H_5$ 、 $C_8F_{17}OCH_3$ 、 $CH_3O-(CF_2)_4-OCH_3$ 、 $C_5F_{11}OC_2H_5$ 、 $C_3F_7OCH_3$ 、 $CF_3OC_2F_4OC_2H_5$ 、 $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCH_3$ 、 $(CF_3)_2CFOCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2F_4OC_2F_4OC_2H_5$ 、および $C_4F_9O(CF_2)_3OCH_3$ が挙げられる。

#### 【0038】

典型的には、開始剤が重合を開始するのに使用される。広範囲の分子（例えば、モノペルオキシカーボネートおよびペルオキシジカーボネート、過イソノナン酸エステル、第三アミルおよび第三ブチル過酸エステル、第三アミルおよび第三ブチルパーケタール、ビスペルオキシド、ジアゾ化合物など）を、重合開始のためのフリーラジカル源として使用することができる。

20

#### 【0039】

本発明の染色フルオロポリマーは塗料組成物に使用することができる。本発明の染色フルオロポリマーを含む塗料組成物は溶媒をさらに含むことができる。それに染色フルオロポリマーが好適な程度溶解し、基材に悪影響を及ぼさず、かつ、有害な残渣を残さない任意の溶媒を使用することができる。しかしながら、重合反応に使用されたものと同じ溶媒を使用することが好ましい。それ故、コーティング溶媒にとっての好ましさは、重合溶媒について述べられた好ましさと同じである。

#### 【0040】

30

典型的には、塗料組成物は、約50重量パーセント以下（好ましくは約35重量パーセント以下、最も好ましくは約28重量パーセント以下）の染色フルオロポリマーを含む。生じたコーティングは一般に約3ミル（0.08mm）未満の厚さであるが、所望の厚さは具体的な用途に依存する。典型的には溶媒（例えば、 $C_4F_9OCH_3$ ）の選択および/または塗料組成物中のフルオロポリマーの濃度によって、必要ならば、より厚いまたはより薄いコーティングを作ることができる。塗料組成物は、例えば、刷毛塗り、浸し塗り、吹き付け塗り、および流し塗りのような当該技術で公知の任意の好適な方法を用いて基材または物品に塗布することができる。本発明の利点は、塗料組成物でコートされた基材または物品を風乾するに任せることができ、何の硬化機構も必要とされないことである。

#### 【0041】

40

本発明の塗料組成物はIPC-CC-830の厚さおよび誘電耐力要件を満たし、電子部品および回路基板組立品用の絶縁保護コーティングとして使用できることが見出された。本発明の染色フルオロポリマーを含む絶縁保護コーティングは、化学的に安定であり、多くの一般的な絶縁保護コーティング材料よりも耐熱性である。それ故、それらは、シリコン絶縁保護コーティングが伝統的に使用されてきた高温用途に好適であり、本発明の少なくとも幾つかの塗料組成物は、シリコンよりも良好な粘着性を有するようになる。

#### 【0042】

回路基板部品および組立品は、本発明の塗料組成物でコートしてそれらを異物から隔離し、それらの電子機能を保つことができる。回路基板組立品は、部品が取り付けられる前

50

または取り付けられた後にコートすることができるが、それらは、それらが完全に組み立てられハンダ付けされた後に典型的には絶縁保護コートされる。

【0043】

組立品一面の絶縁保護コーティングの適切な被覆率および一様性は、組立品の効果的な保護にとって決定的に重要である。本発明の塗料組成物の(メタ)アクリレート官能性染料は、コーティングの適切な被覆率についての回路基板組立品の品質保証検査に役立つ。

【0044】

本発明の蛍光染色フルオロポリマーは、例えば、「暗光」を用いて人間の眼によってまたは電気光学デバイス付きオンラインで容易に観察することができる。蛍光(メタ)アクリレート官能性染料が使用される場合、コーティング厚さ(またはコーティング重量)は、染料が光学放射によって励起され、コーティングの厚さが放出蛍光放射線の大きさによって測定される技法を用いてオンラインで測定することができる。

【0045】

本発明の塗料組成物はまた、多くの他の耐食性、非移行性、非静摩擦、および例えば、フラットパネル・ディスプレイ、薄膜、半導体チップ、ウェーハ、および部品、微小電気機械システム(MEMS)、ファイバー光学部品、携帯電話部品、医療呼吸マスクのような撥微粒子保護用途にも、ならびに感受性材料がそれらの環境からの保護を必要とする任意の用途にも使用することができる。

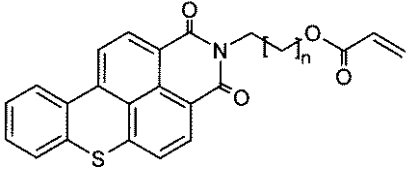
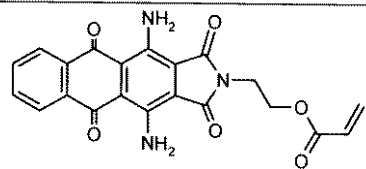
【実施例】

【0046】

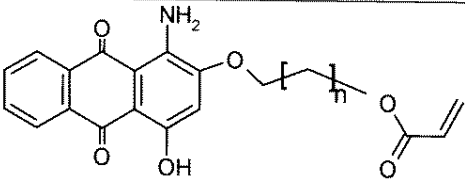
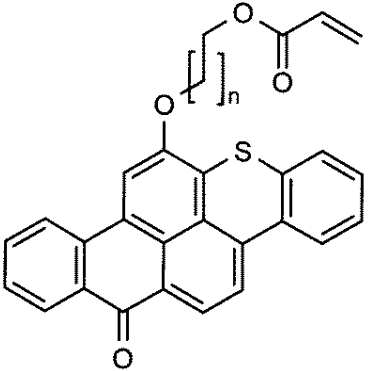
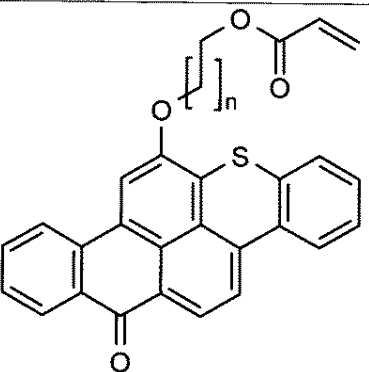
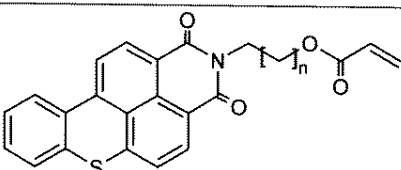
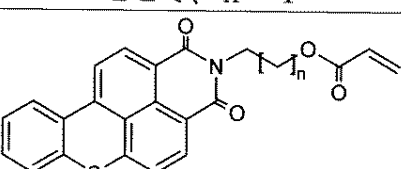
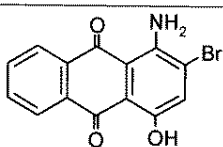
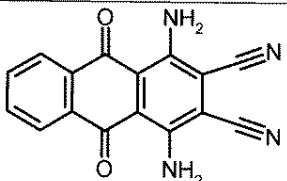
本発明は、非限定的であることが意図される次の例示的な実施例によってさらに説明される。

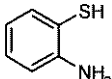
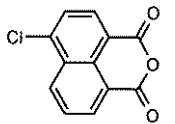
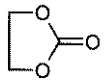
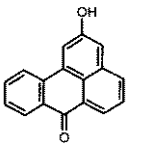
【0047】

用語解説表

記述子	説明、式および/または構造	入手先
塩化アクリロイル	$\text{CH}_2=\text{CHCOCl}$	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)
AD-1	 <p>ここで、<math>n = 4</math></p>	下の製造を参照されたい
AD-2		下の製造を参照されたい

【0048】

AD-3	 <p>ここで、<math>n = 5</math></p>	下の製造を参照されたい
AD-4	 <p>ここで、<math>n = 1</math></p>	下の製造を参照されたい
AD-5	 <p>ここで、<math>n = 7</math></p>	下の製造を参照されたい
AD-6	 <p>ここで、<math>n = 1</math></p>	下の製造を参照されたい
AD-7	 <p>ここで、<math>n = 5</math></p>	下の製造を参照されたい
1-アミノ-2-ブロモ-4-ヒドロキシアントロキノン		アセト・ケミカル社 (Aceto Chemical Co.) ニューヨーク州サクセス湖 (Lake Success, NY)
1,4-ジアミノ-2,3-ジシアノアントラキノ		アセト・ケミカル社 ニューヨーク州サクセス湖

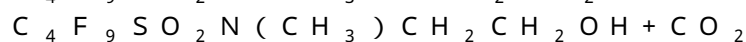
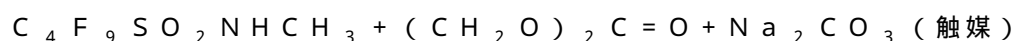
5-アミノ-1-ヘンタノール	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{OH}$	シグマ-アルドリッチ
2-アミノ-1-エタノール	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	シグマ-アルドリッチ
6-アミノ-1-ヘキサノール	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{OH}$	シグマ-アルドリッチ
2-アミノチオフェノール		シグマ-アルドリッチ
BMA	メタクリル酸ブチル	シグマ-アルドリッチ
4-クロロナフタル酸無水物		アクロス・オーガニクス (Acros Organics)、 ペンシルバニア州ピッツバーグ (Pittsburgh, PA)
8-クロロ-1-オクタノール	$\text{Cl}(\text{CH}_2)_8\text{OH}$	シグマ-アルドリッチ
CYTA	コナップ (Conap) <sup>TM</sup> CE-1170 アクリル絶縁保護コーティング	サイテック (Cytec)、 ニューヨーク州オリオン (Olean, NY)
DMF	ジメチルホルムアミド $(\text{CH}_3)_2\text{NC(O)H}$	シグマ-アルドリッチ
DOWS	ダウ (Dow) <sup>TM</sup> 3-1765 シリコン絶縁保護コーティング	ダウ・コーニング (Dow Corning)、 ミシガン州ミッドランド (Midland, MI)
エチレンカーボネート		シグマ-アルドリッチ
HAS	フミール (HumiSeal) <sup>TM</sup> 1B-31 アクリル絶縁保護コーティング	フミール (HumiSeal)、 ニューヨーク州ウッドサイド (Woodside, NY)
HFE-7100	3M <sup>TM</sup> ノベック (NOVEC) <sup>TM</sup> HFE-7100; $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ パーフルオロブチルメチルエーテル	3M カンパニー (3M Company)、 ミネソタ州セントポール (St. Paul, MN)
HFE-7200	3M <sup>TM</sup> ノベック <sup>TM</sup> 流体 (FLUID) HFE-7200; $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$ パーフルオロブチルエチルエーテル	3M カンパニー
HFE-72DE	3M <sup>TM</sup> ノベック <sup>TM</sup> HFE-72DE (HFE-7100 (10%)、HFE-7200 (20%)、 およびトランス-ジクロロエチレン (70%))	3M カンパニー
2-ヒドロキシ ベンズアントロン		米国特許第 4,036,859 号明 細書 (実施例 1 および 2) に 従って製造できる
LMA	メタクリル酸ラウリル	シグマ-アルドリッチ
ルペロックス (LUPEROX)	ルペロックス <sup>TM</sup> 26M50、 過オクタン酸 トーブチル (50%)	アトフィナ・ケム (Atofina Chem.)、 ペンシルバニア州フィラデルフィア (Philadelphia, PA)
MAA	メタクリル酸	シグマ-アルドリッチ
NBS	N-ブロモスクシンイミド	シグマ-アルドリッチ
亜硝酸ナトリウム	$\text{NaNO}_2$	シグマ-アルドリッチ
沃化テトラエチルアンモニウム	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$	シグマ-アルドリッチ
トリエチルアミン	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	シグマ-アルドリッチ

## 【 0 0 5 0 】

製造 1 : MeFBSEA の合成

エチレンカーボネートでの MeFBSA のエトキシ化

反応 :



10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 1 】

装入物：

- A . 1 0 0 g M e F B S A (  $C_4 F_9 S O_2 N H C H_3$ 、MW = 3 1 3、0 . 3 2 モル )
- B . 2 . 8 g  $N a_2 C O_3$  ( 0 . 0 2 6 モル )
- D 1 . 5 0 のオープン中で熔融した 8 g エチレンカーボネート ( MW = 8 8 ) ( シグマ - アルドリッチ、ウィスコンシン州ミルウォーキー ( S i g m a - A l d r i c h , M i l w a u k e e , W I ) から入手可能な )
- D 2 . 8 g エチレンカーボネート
- D 3 . 8 g エチレンカーボネート
- D 4 . 1 0 g エチレンカーボネート ( 合計重量 = 3 4 g、0 . 3 8 モル )
- E . 3 0 0 m L 水
- F . 3 0 0 m L 水
- G . 3 0 0 m L 3 重量 % 硫酸
- H . 3 0 0 m L 水
- I . 3 0 0 m L 水
- J . 3 0 0 m L 水

10

## 【 0 0 5 2 】

手順：

1 . 装入物 A および B を、オーバーヘッド攪拌機、熱電対、滴下漏斗、および還流冷却器付きの 1 リットル 3 首フラスコに入れた。

20

2 . バッチを 6 0 ( 1 4 0 ° F ) に加熱し、その時点でバッチは熔融し、攪拌を開始した。設定値を 1 2 0 ( 2 4 8 ° F ) に上げた。

3 . バッチが 1 2 0 に達した時に、装入物 D 1 をオープンから取り出し、滴下漏斗に移した。次に装入物 D 1 を 1 0 分間にわたって徐々に滴加した。ガス放出 ( 二酸化炭素 ) が観察された。ガス放出の速度が減少したと気づくまでに 3 0 分が経過した。

4 . 次に装入物 D 2 を滴下漏斗に移し、5 分間にわたって加えた。2 5 分後に、ガス放出の速度が遅くなり、装入物 D 3 を 5 分間にわたって加えた。3 0 分後に、装入物 D 4 をオープンから取り出し、滴下漏斗に加え、5 分間にわたってバッチに加えた。

5 . 設定値を 1 1 0 ( 2 3 0 ° F ) に下げ、一晩中攪拌するに任せた。

30

6 . 朝、バッチを 9 0 ( 1 9 4 ° F ) に冷却し、バッチをサンプリングした。ガスクロマトグラフ ( G C ) 分析は、物質が 9 6 . 1 % 所望の生成物であり、何のアミドも含まないことを示した。装入物 E を加えた。バッチを 3 0 分間攪拌し、相分離するに任せ、上方の水相を真空デカンテーションで吸い取った。該操作を、装入物 F について 6 3 ( 1 4 5 ° F ) で繰り返した。

7 . 次にバッチを装入物 G と共に 6 3 ( 1 4 5 ° F ) で 3 0 分間攪拌し、次に相分離し、真空デカンテーションした。水層の pH を検査し、2 未満であることが分かった。

8 . 次にバッチを 6 3 ( 1 4 5 ° F ) で水装入物 H、I、および J で引き続いて洗浄した。

9 . バッチを熔融させ、フラスコからボトル中へ注ぎ出し、凝固するに任せた。生じた固体の表面上の少量の水を捨て、ジャー中に残った固形物は 1 2 4 g の重さがあることが分かった。

40

1 0 . 固形物を 2 首 5 0 0 m L フラスコ中へ融かし入れた。融点は 5 7 ( 1 3 5 ° F ) であることが分かった。

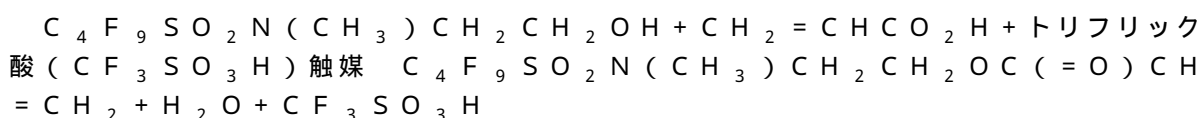
1 1 . 生じた液状物 ( 1 1 3 g ) を 6 6 7 ~ 9 3 3 P a ( 5 ~ 7 トル H g ) で蒸留した。1 0 4 g ( 未蒸留物の 9 2 % ) が 1 3 0 ~ 1 3 7 ( 2 6 6 ~ 2 7 9 ° F ) のヘッド温度および 1 3 6 ~ 1 5 2 ( 2 7 7 ~ 3 0 6 ° F ) のポット温度で留出した。ポット温度の 1 7 0 ( 3 3 8 ° F ) へのさらなる上昇は、何のさらなる物質の留出ももたらさなかった。

## 【 0 0 5 3 】

50

MeFBSE A (N - メチル - (パーフルオロブタンスルホンアミド) エチルアクリレート) の製造

反応：



【0054】

装入物：

A . 112 g MeFBSE アルコール ( $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、0.313 モル)

10

B . 0.07 g フェノチアジン (シグマ - アルドリッチ、ウィスコンシン州ミルウォーキーから入手可能な)

C . 0.11 g メトキシヒドロキノン (MEHQ) (シグマ - アルドリッチ、ウィスコンシン州ミルウォーキーから入手可能な)

D . 100 g ヘプタン

E . 27.5 g アクリル酸 (0.38 モル)

F . 1 g 無水トリフリック (トリフルオロメタンスルホン) 酸 (3 M、ミネソタ州セントポール (St. Paul, MN) から FC - 24 として入手可能な)

G . 300 mL 水

H . 300 mL 水

20

【0055】

手順：

1. 装入物 A、B、C、D、E および F を、正の窒素圧下に、デカンター組立品、オーバーヘッド攪拌機、および熱電対を備え付けた 3 首フラスコに加えた。

2. フラスコを 60 に暖め、攪拌を開始した。最初は 96 であり、反応の終わりまでに 102 まで昇温した還流でバッチを攪拌した。デカンター中に集められるべき理論水は 6.3 mL であった。還流の 15 分後に、2 mL が集まった。1 時間 15 分後に、還流温度は 99 であり、5 mL が集まった。5 時間 15 分後に、還流温度は 102 であり、5.4 mL が集まった。試料をバッチから抜き取り、GC 分析は未反応アルコールなし、92.6 % 所望生成物および 7.4 % 高沸点物を示した。

30

3. 103 で何の追加ヘプタンもデカンター中に集まらなくなるまで、バッチから大気圧でデカンターへ除去した。

4. バッチを 64 に冷却し、徐々に真空中に引いた。5 トルで何の追加液体も留出するのが観察されなくなるまで追加ヘプタンを除去した。

5. 真空中を破り、装入物 G を加えた。バッチを 64 で 15 分間攪拌し、相分離するに任せ、上層を真空中で吸い取った。

6. この操作を装入物 H で繰り返し、次にバッチを室温に放冷し、その時点で生成物は固体であった。残りの水を捨て、生成物を容器からジャー中へ融かし出した。生成物の重量は 125 g であった (理論量 129 g)。GC 分析は、物質が 92.64 % 所望アクリレートおよび 7.36 % アクリル酸マイケル (Michael) 付加体であることを示した。

40

【0056】

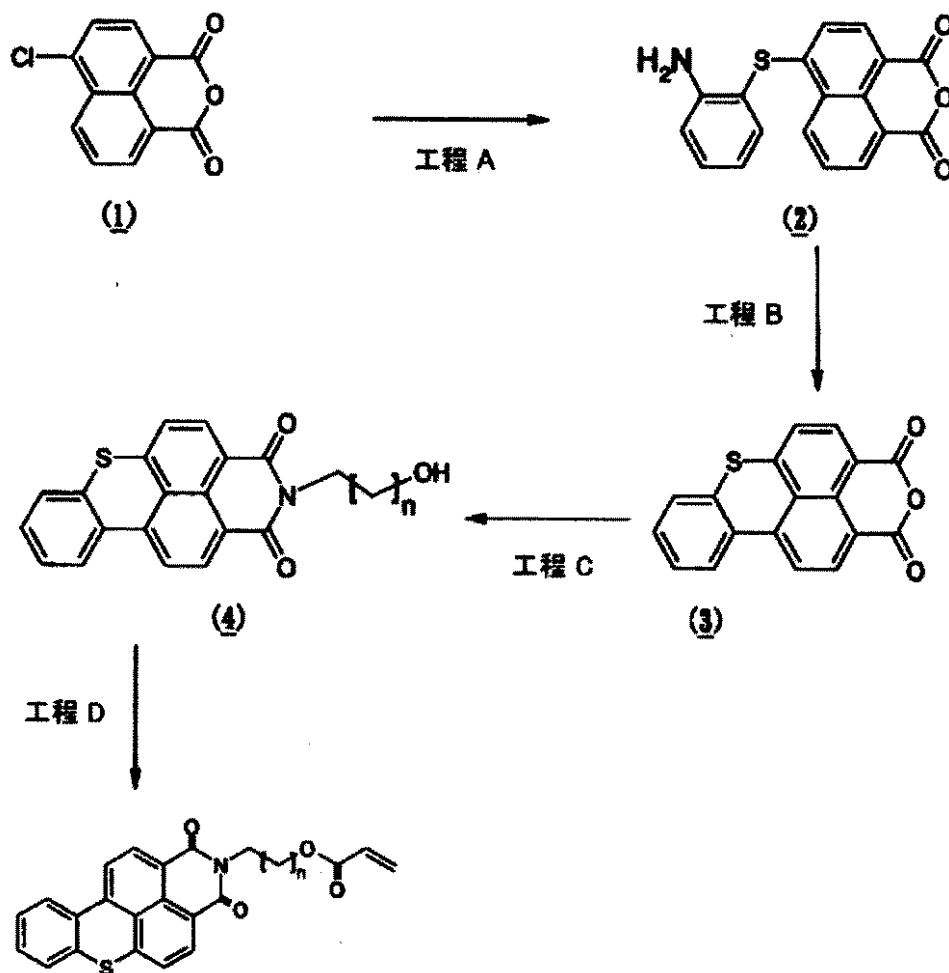
製造 2 : MeFBSEMA の合成

MeFBSEMA (N - メチル - (パーフルオロブタンスルホンアミド) エチルメタクリレート) は、アクリル酸の代わりにメタクリル酸を使用することを除いて、上の製造 1 に記載したように製造した。

【0057】

製造 3 : AD - 1 の合成

## 【化 6】



ここで、 $n = 4$

**AD-1**

## 【0058】

## 工程 A : (2) の製造

加熱マントル、攪拌機および滴下漏斗を備え付けた 1000 mL 丸底フラスコに、4-クロロナフタル酸無水物 (1)、125 g、0.54 モル)、炭酸カリウム (36.9 g、0.27 モル)、215 g イソプロピルアルコール、および 322 g スルホランを装入し、約 50 に加熱した。2-アミノチオフェノール (73.9 g モル) を、温度が 80 より下に維持されるように滴加した。次に混合物を 90 に加熱し、3 時間保持した。混合物を 15 に冷却し、生じた橙色沈殿をブフナー (Buchner) 漏斗での濾過によって回収した。固体を DI 水 (470 g) に再懸濁し、次にブフナー漏斗を用いて濾過した。固体を乾燥し、 $^{13}\text{C}$  NMR による分析は構造 (2) を確認した。

## 【0059】

## 工程 B : (3) の製造

滴下漏斗を備えた、氷水冷却浴中に浸けた 5000 mL 丸底フラスコに、(2) (241.0 g、0.75 モル) および 3600 g DMF を装入した。温度を 15 より下に保持しながら、HCl (600 g、濃塩酸) を徐々に滴加した。亜硝酸ナトリウム (52.5 g、21%) の水溶液を加え、温度を 5 より下に維持しながら、反応混合物を 2 時間攪拌した。 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (3.0 g、0.012 モル) を加え、穏和な発熱が起こった。次に冷却浴を加熱マントルに置き換え、温度を徐々に 100 まで上げ、3 時間保持した時に窒素ガスが発生した。混合物を周囲温度 (約 25) に冷却し、ブフナー漏

斗を用いて濾過した。得られた固体をD I 水 ( 1 0 0 0 g ) に再懸濁し、ブフナー漏斗を用いて再び濾過した。固体 ( 3 ) を乾燥して 1 7 1 g ( 理論物質の 7 5 % ) をもたらした。

【 0 0 6 0 】

工程 C : ( 4 ) の製造

冷却器を備えた 1 0 0 0 m L 丸底フラスコに、( 3 ) ( 4 0 . 0 g 、 0 . 1 3 モル ) 、 5 - アミノ - 1 - ペンタノール ( 1 3 . 5 g 、 0 . 1 3 モル ) および D M F ( 2 4 0 g ) を装入し、結果として生じた混合物を還流 ( 約 1 5 5 ) に 3 時間加熱した。何の出発原料も残っていないことを ( 酢酸エチルでの薄層クロマトグラフィー ( T L C ) により ) 測定した後、混合物を 8 0 に冷却し、水すべてを加えるまで 7 0 ~ 8 0 の温度を保持しながら、4 0 0 g D I 水を加えた。生じた懸濁液を次にブフナー漏斗を用いて濾過し、固形物を 5 0 0 g D I 水に再懸濁し、ブフナー漏斗を用いて再び濾過した。得られた物質 ( 4 ) の収量は 4 1 g であった。

10

【 0 0 6 1 】

工程 D : A D - 1 の製造

オーバーヘッド攪拌機および滴下漏斗を備えた 1 リットル 3 首丸底フラスコに、( 4 ) ( 2 5 . 0 g 、 0 . 0 6 2 モル ) 、ジメチルホルムアミド ( 3 1 0 . 0 g ) およびトリエチルアミン ( 8 . 1 5 g 、 0 . 0 8 モル ) を装入した。生じた混合物を攪拌し、4 0 に加熱し、その時点で、温度をおおよそ 4 0 に保持しながら、塩化アクリロイル ( 6 . 4 4 g 、 0 . 0 7 モル ) を 3 0 分にわたって混合物に滴加した。2 時間後に、追加のトリエチルアミン ( 3 . 0 g ) および塩化アクリロイル ( 2 . 2 g ) を加えた。生じた混合物をさらに 1 時間攪拌し、次に 2 0 に冷却した。脱イオン ( D I ) 水 ( 5 0 0 . 0 g ) を冷却した混合物に加え、ブフナー漏斗での濾過によって固体 A D - 1 を単離した。A D - 1 を D I 水 ( 7 0 0 . 0 g ) に再懸濁し、ブフナー漏斗を用いて濾過し、風乾した ( 2 4 . 7 g 、 9 6 % 純度の A D - 1 をもたらした ) 。構造および純度は、 $^{13}\text{C}$  核磁気共鳴 ( N M R ) 分析によって確認した。

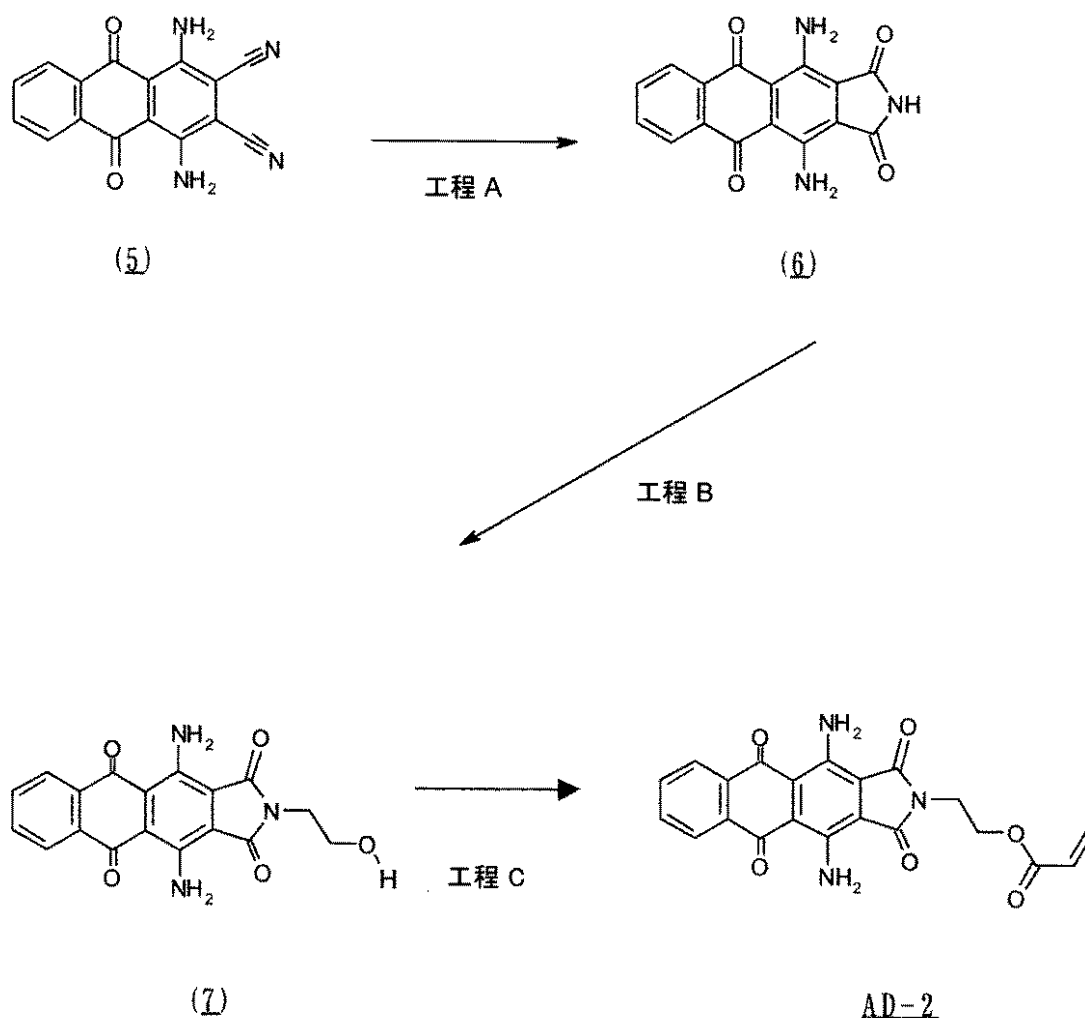
20

【 0 0 6 2 】

製造 4 : A D - 2 の合成



## 【化 7】



## 【 0 0 6 3 】

## 工程 A : ( 6 ) の製造

1 リットル 3 首丸底フラスコに、630 g 硫酸を装入した。溶液を攪拌し、80 に加熱した。水浴および加熱マントルを用いて反応温度を140 ~ 150 にコントロールしながら、1, 4 - ジアミノ - 2, 3 - ジシアノアントラキノン ( ( 5 ) 123.4 g、0.43 モル ) をフラスコに加えた。いったんアントラキノンのすべてを加えると、反応温度を150 に1時間保持した。次に反応混合物を40 に冷却し、冷却を用いて発熱を50 より下にコントロールしながら、255 g 水を加え、次に室温に冷却した。

## 【 0 0 6 4 】

反応混合物をガラスフリット漏斗によって濾過した。得られた固体濾過物を水で洗浄した。約500 g の追加水を加え、固体を再び濾過した。得られた固体 ( 6 ) を風乾し、次工程で使用した。

## 【 0 0 6 5 】

## 工程 B : ( 7 ) の製造

1 リットル 3 首丸底フラスコに、60 g ( 0.22 モル ) の ( 6 )、320 g 1, 2 - ジクロロベンゼンおよび26.6 g ( 0.44 モル ) 2 - アミノ - 1 - エタノール ( 両方ともアルドリッチから入手可能 ) を装入した。ディーン - スターク ( Dean - Stark ) トラップおよび冷却器、ならびに機械攪拌機を用いた。バッチを約120 に加熱し、少量の溶媒および水を留去した。徐々にバッチ温度を150 に上げ、3時間保持した。TLC ( 酢酸エチルで ) は何の残存 ( 6 ) も示さなかった。

## 【 0 0 6 6 】

バッチを室温に冷却し、約 4 0 0 g メタノールを加えた。生じた混合物をブフナー漏斗によって濾過した。約 5 0 0 g 水および 2 5 g 濃 H C l を得られた固体に加えた。混合物を攪拌し、濾過し、次に繰り返した。得られた青色固体 ( 7 ) を風乾し、次工程で使用した。

## 【 0 0 6 7 】

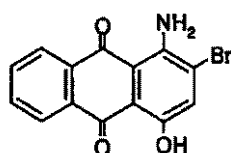
工程 C : A D - 2 の製造

A D - 2 の製造のために、4 を 7 ( 0 . 0 6 2 モル ) で置き換えて、製造 3 ( 工程 D : A D - 1 の製造 ) で記載した手順に本質的に従った。

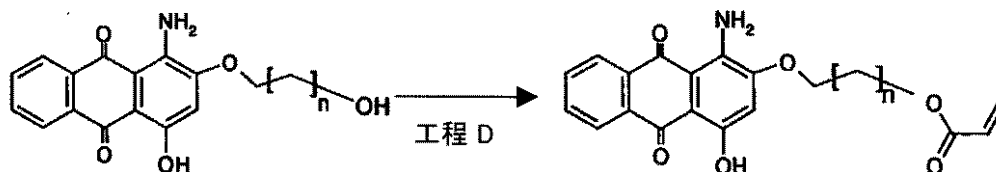
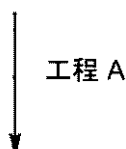
## 【 0 0 6 8 】

製造 5 : A D - 3 の合成

## 【 化 8 】



(8)



(9)

ここで、 $n = 5$

**AD-3**

## 【 0 0 6 9 】

工程 A : ( 9 ) の製造

3 首 2 5 0 m L 丸底フラスコに、2 5 g ( 0 . 0 7 9 モル ) の 1 - アミノ - 2 - ブロモ - 4 - ヒドロキシアントラキノン ( 8 )、5 4 . 5 g ( 0 . 5 5 モル ) の 1 - メチル - 2 - ピロリジノン、9 2 g ( 0 . 7 8 モル ) 1 , 6 - ヘキサンジオール、8 . 8 g ( 0 . 9 4 モル ) フェノール、および 1 2 g ( 0 . 0 8 6 モル ) 炭酸カリウム (すべてアルドリッチから入手可能) を装入了。バッチを 1 2 5 に加熱し、1 2 時間保持した。T L C (酢酸エチルで) は何の残存出発原料も見つかなかった。

## 【 0 0 7 0 】

反応を 5 0 に冷却し、1 5 0 g メタノールを加えた。次に反応を室温に冷却し、ブフナー漏斗で濾過した。3 0 0 g メタノールを得られた固体に加え、次に攪拌し、濾過した。得られた固体生成物を 1 0 0 のオープン中で乾燥した。収量は 1 9 . 8 g であった。

$^{13}\text{C}$  NMR 分析は該物質が 94% 純度の (9) であったことを示す。

【0071】

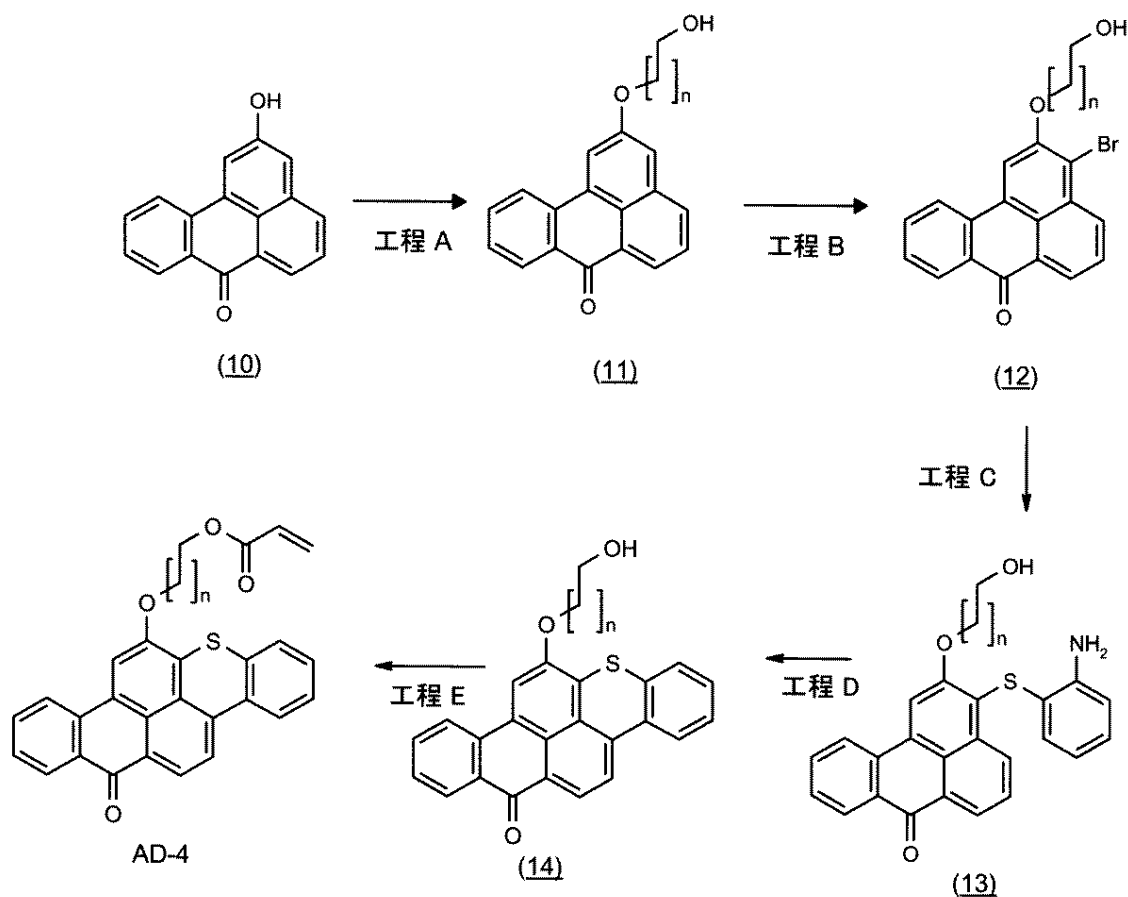
工程 B : AD-3 の製造

AD-3 の製造のために、(4) を (9) (0.062 モル) で置き換えて、上で製造 3 (工程 D : AD-1 の製造) で記載した手順に本質的に従った。

【0072】

製造 6 : AD-4 の合成

【化 9】



【0073】

工程 1 : (11) の製造

機械攪拌機および温度計を備え付けた 1 L の 3 首丸底フラスコに、2-ヒドロキシベンズアントロン (10)、75.0 g、0.3 モル)、エチレンカーボネート (35.0 g、0.4 モル)、沃化テトラエチルアンモニウム (18.0 g、0.07 モル) およびジメチルホルムアミド (300.0 g) を装入した。結果として生じた混合物を還流で 15 時間、そして追加のエチレンカーボネート (25.0 g、0.3 モル) および沃化テトラエチルアンモニウム (8.0 g、0.03 モル) を加熱した。生じた混合物を周囲温度に冷却し、DI 水を加えた (200.0 g)。沈殿を濾過し、風乾するに任せ、イソプロピルアルコールで再結晶した (70 g の (11) をもたらした)。

【0074】

工程 2 : (12) の製造

機械攪拌機および冷却器を備え付けた 1 L の 3 首丸底フラスコに、11 (70.0 g、0.24 モル)、NBS (53.0 g、0.3 モル) およびジメチルホルムアミド (500.0 g) を装入した。結果として生じた攪拌混合物を約 55 °C に 3 時間加熱し、周囲温度に冷却し、DI 水 (500.0 g) を加えた。水性混合物をクロロホルム (250.0

10

20

30

40

50

g) で抽出した。次にこの有機抽出物を D I 水 ( 5 0 0 . 0 g アリコート ) で 3 回洗浄し、ロータリーエバポレーターを用いてクロロホルムを除去し、生じた黄色物質 ( 1 2 ) をオープン乾燥した ( 7 5 g、8 8 % 収率 )。

【 0 0 7 5 】

工程 3 : ( 1 3 ) の製造

機械攪拌機および冷却器を備え付けた 5 0 0 m L の 3 首丸底フラスコに、1 2 ( 7 3 . 0 g、0 . 2 モル )、炭酸ナトリウム ( 1 4 . 4 g、0 . 1 3 モル )、2 - アミノチオフェノール ( 2 7 . 5 g、0 . 2 2 モル ) およびジメチルホルムアミド ( 3 0 0 . 0 g ) を装入した。結果として生じた混合物を攪拌し、還流に 3 時間加熱し、周囲温度に冷却し、濾過した。黄色固形物を D I 水 ( 2 0 . 0 g ) で洗浄し、濾過し、オープン乾燥して ( 1 3 ) をもたらした ( 2 2 . 0 g、2 2 % 収率 )。

10

【 0 0 7 6 】

工程 4 : ( 1 4 ) の製造

機械攪拌機および滴下漏斗を備え付けた 1 L の 3 首丸底フラスコに、( 1 3 ) ( 2 0 . 6 g、0 . 0 5 モル ) およびジメチルホルムアミド ( 3 0 0 . 0 g ) を装入した。結果として生じた混合物を、氷浴を用いて 2 0 °C に冷却し、温度を 2 0 °C 以下に保持しながら、H C l ( 5 5 . 0 g、濃塩酸 ) を徐々に滴加した。引き続き冷却して、温度を 5 °C 以下に保持しながら、亜硝酸ナトリウム ( 2 4 . 0 g、1 6 . 6 % ) の水溶液を 1 時間にわたって滴加した。滴加が完了すると、冷却した混合物をさらに 2 時間攪拌した。冷却浴を取り除き、加熱マントルに置き換えた。C u ( S O <sub>4</sub> )<sub>2</sub> ( 0 . 3 g ) を混合物に加え、1 3 0 °C の温度を 3 時間維持した。次に混合物を周囲温度に冷却し、濾過した。濾過した固体を D I 水 ( 2 0 0 . 0 g ) で再スラリー化し、濾過し、オープン乾燥して ( 1 4 ) をもたらした ( 1 4 . 0 g、7 1 % 収率、m p 3 0 1 ~ 3 0 3 °C )。構造および純度 ( > 9 0 % ) は、<sup>13</sup>C N M R を用いて確認した。

20

【 0 0 7 7 】

工程 5 : A D - 4 の製造

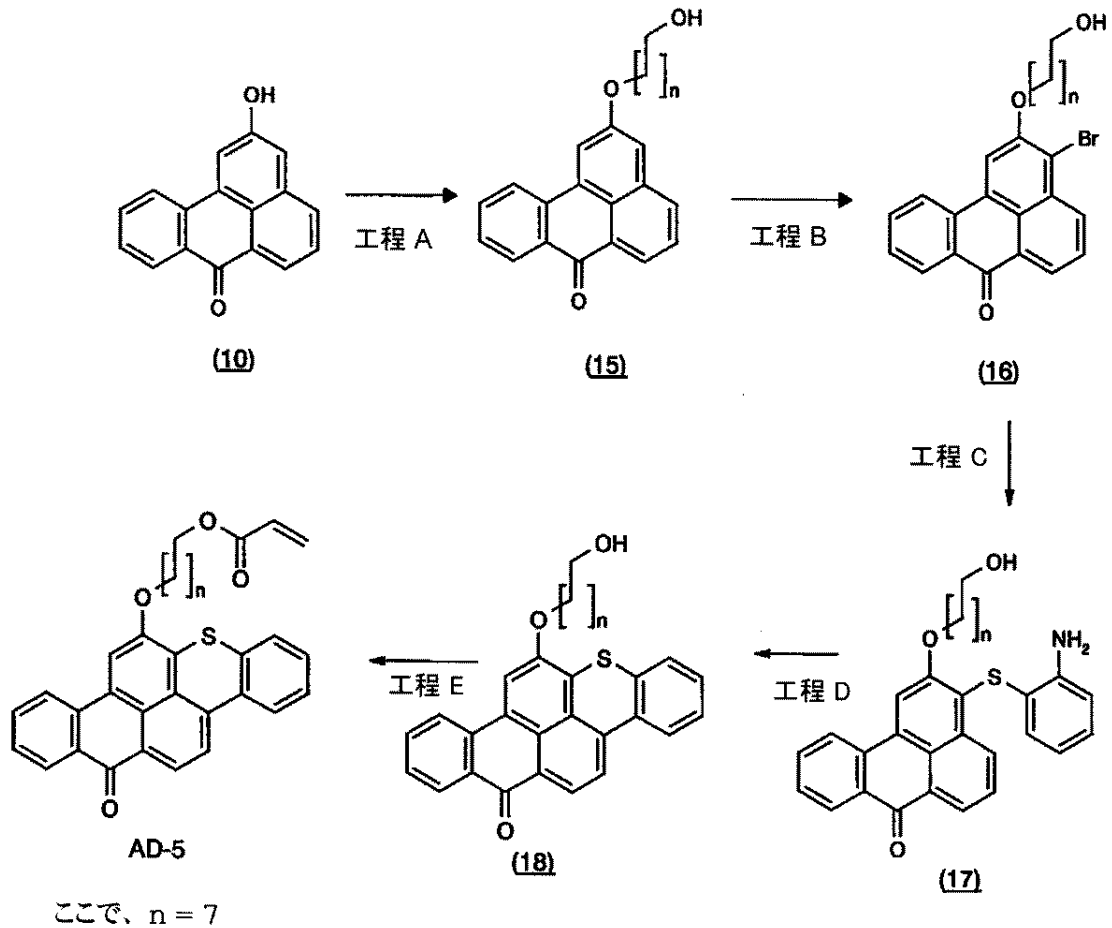
機械攪拌機および滴下漏斗を備え付けた 1 L の 3 首丸底フラスコに、( 1 4 ) ( 2 5 . 0 g、0 . 0 6 3 モル )、ジメチルホルムアミド ( 6 9 0 g ) およびトリエチルアミン ( 7 . 6 5 g、0 . 0 7 5 モル ) を装入した。結果として生じた攪拌混合物を 4 0 °C に加熱し、塩化アクリロイル ( 6 . 3 g、0 . 0 7 モル ) を 0 . 5 時間にわたって滴加した。生じた混合物を 4 0 °C に 3 時間維持し、氷浴中で 2 0 °C に冷却し、D I 水 ( 5 0 0 . 0 g ) を加えた。プフナー漏斗を用いて沈殿を濾液から濾過し、固体を D I 水 ( 5 0 0 . 0 g 各アリコート ) で 3 回洗浄して A D - 4 ( 3 5 . 0 g ) をもたらした。構造および純度 ( > 9 5 % ) は、<sup>13</sup>C N M R を用いて確認した。

30

【 0 0 7 8 】

製造 7 : A D - 5 の合成

## 【化 10】



AD-5 (ここで、 $n = 7$ ) の製造は、工程 A を下記で置き換えたことを除いて上の AD-4 (ここで、 $n = 1$ ) についての製造の記載に本質的に従う。

## 【0079】

機械攪拌機、冷却器および滴下漏斗を備え付けた 500 mL の 3 首丸底フラスコに、1 (30.0 g、0.12 モル)、DI 水 (200 g)、NaI (1.8 g、0.12 モル) および NaOH (19.4 g、50%) 水溶液を装入した。攪拌混合物を還流に加熱し、8-クロロ-1-オクタノール (40.1 g、0.24 モル) を 1.5 時間にわたって滴加した。温度をさらに 2 時間維持し、次に周囲温度に冷却し、濾過し、得られた固体 (15) を風乾した (35.8 g)。次にこの物質の化学量論的等量を、上に概略を説明した後続の工程で使用する究極的に AD-5 (ここで、 $n = 7$ ) をもたらした。

## 【0080】

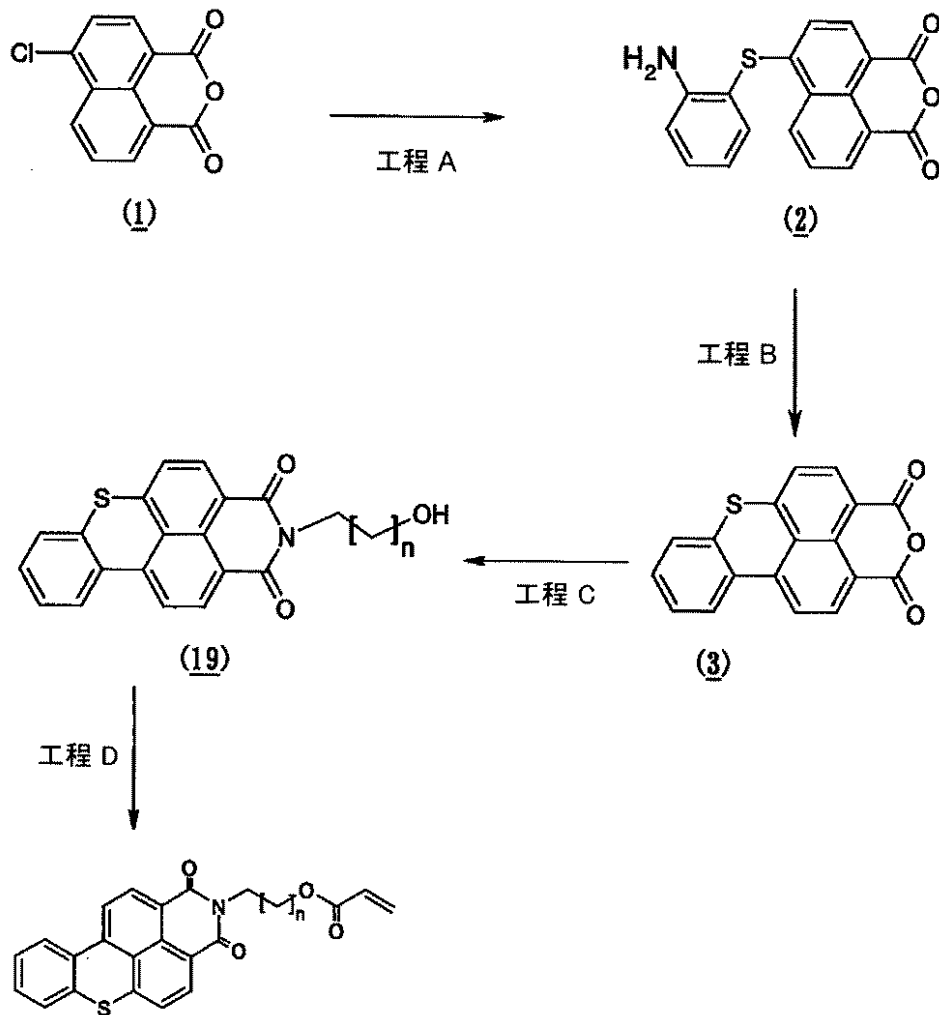
製造 8 : AD-6 の合成

10

20

30

## 【化 1 1】



ここで、 $n = 1$

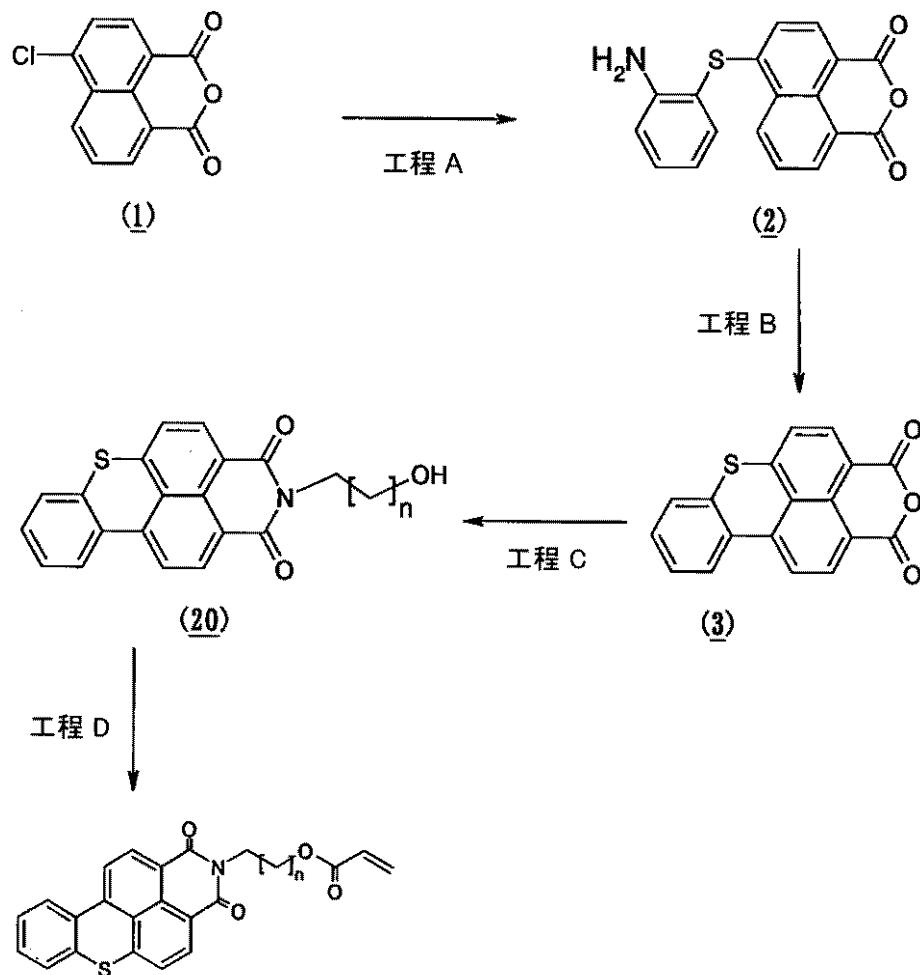
**AD-6**

AD-7は、本質的には、工程Cで5-アミノ-1-ペンタノールの代わりに2-アミノ-1-エタノール(0.13モル)を使用したことを除いてAD-1の合成のために従った製造によって製造した。アクリレート染料、AD-6の合成では、化学量論的等量の19を使用した。

## 【0081】

製造9：AD-7の合成

## 【化 1 2】



ここで、 $n = 5$

**AD-6**

AD-7は、本質的には、工程Cで5-アミノ-1-ペンタノールの代わりに6-アミノ-1-ヘキサノール(0.13モル)を使用したことを除いてAD-1の合成のために従った製造によって製造した。アクリレート染料、AD-6の合成では、化学量論的等量の20を使用した。

## 【0082】

コーティングおよび試験方法

浸し塗り

各基材(下に記載される)を、キムワイプ(Kimwipe)<sup>TM</sup>シート(キンバリー・クラーク、ジョージア州ロズウェル(Kimberly Clark, Roswell, GA)から入手可能な)を用いてエタノールで拭き、次にHFE-72DEの温浴中で約5分間超音波処理し、取り出し、周囲条件で風乾するに任せた。次に基材を、試験されるべきフルオロポリマーの溶液中へ浸漬し、5.3インチ/分(13.46cm/分)の一定速度で引き出した。各コートした基材を次に周囲温度(約72°F(約22°C))で風乾し、一様な、傷なしコーティングについて視覚的に検査した。

## 【0083】

コーティング厚さ試験方法

コーティング厚さは、各コートした基材の前面および背面(両方)に関して6点(最上部1/3、中間部1/3および底部1/3)でマイクロメーターを使って測定した。平均

10

20

30

40

50

値を表 1 で下に報告する。

#### 【 0 0 8 4 】

##### 柔軟性試験方法

錫コートしたスチールパネル（ 3 インチ（ 7 . 6 c m ） × 5 インチ（ 1 2 . 7 c m ）、 0 . 0 1 0 7 インチ（ 0 . 0 2 7 c m ）厚さ）を、上に記載したようにフルオロポリマーの溶液でコートした。コートしたパネルを、 0 . 1 2 5 インチ（ 0 . 3 2 c m ）直径マンドレル上で 1 8 0 ° 曲げた。次に各パネル上のコーティングを視覚的に検査し、 6 × 拡大ルーペを用いてクラック、ひび割れ、または層間剥離について評価した。いかなるクラック、ひび割れ、または層間剥離でも観察された場合には、コーティングはこの試験に不合格であった。結果を表 1 で下に報告する。

10

#### 【 0 0 8 5 】

##### 誘電体耐電圧試験方法

I P C - B - 2 5 A テストボード（ T . R . C . サーキット社、ミネソタ州ミネアポリス（ T . R . C . C i r c u i t s , I n c . , M i n n e a p o l i s , M N ）から入手可能な）を、上に記載したようにフルオロポリマーの溶液でコートした。各 I P C - B - 2 5 A テストボード上の D パターンを、 1 5 秒にわたって 0 ~ 1 5 0 0 V の増加するバイアスにさらし、次に 1 5 0 0 V で 1 分間保持した。該ボードがフラッシュオーバー、火花連絡またはブレイクダウンを示した場合には、コーティングはこの試験に不合格であった。結果を表 1 で下に報告する。

#### 【 0 0 8 6 】

##### コーティング様性についての目視試験

コーティング様性を、上に記載したようにコートした基材を暗光（ 2 つの 1 8 インチ（ 4 5 c m ） G E 1 5 W 暗光を備えた標準蛍光卓ランプ）下に置き、フィッシュアイまたは他のコーティング欠陥について検査することによって定性的に測定した。

20

#### 【 0 0 8 7 】

##### 熱重量分析（ T G A ）

各絶縁保護コーティング材料の熱分解を、パーキンエルマー熱重量分析計（ P e r k i n E l m e r T h e r m o g r a v i m e t r i c A n a l y z e r ） T G A 7 （パーキンエルマー・インスツルメンツ、コネチカット州ノーウォーク（ P e r k i n E l m e r I n s t r u m e n t s , N o r w a l k , C T ））を用いて 1 0 毎分の昇温を用いる不活性窒素下の熱重量分析（ T G A ）によって測定した。

30

#### 【 0 0 8 8 】

##### アセトン中の溶解度

アセトン中の染料の溶解度を、ジャー中へ少量の染料を量り取り、何の未溶解染料も残らなくなるまで小アリコートのアセトンを加えることによって測定した。結果を表 2 で下にリストする。

#### 【 0 0 8 9 】

##### アクリレートモノマー中の溶解度

染料の溶解度を、標準蛍光測定技術（スペックス・フルオロログ - 3 分光光度計（ S P E X F l u o r o l o g - 3 S p e c t r o p h o t o m e t e r ））、スペックス・インダストリーズ、ニュージャージー州エジソン（ S P E X I n d u s t r i e s , E d i s o n , N J ））を用いて様々なアクリレートモノマー中で測定した。結果を表 3 で下にリストする。

40

#### 【 0 0 9 0 】

##### 比較例 C 1 ~ C 3

比較例 C 1 ~ C 3 は、商業的に入手可能な絶縁保護コーティング材料（ C 1 は H A S であり、 C 2 は C Y T A であり、 C 3 は D O W S である）を用いて製造した。商業的試料をオーブン中 8 0 で 2 時間乾燥し、得られた固体を皿に入れ、 2 0 0 で T G A にかけた。

#### 【 0 0 9 1 】

50



## 実施例 1

600mLパー(Parr)反応器(パー・インスツルメント社、イリノイ州モリン(Parr Instrument Co., Moline, IL)から入手可能な)に、MeFBSEA(146.30g、0.36モル)、MeFBSEMA(10.03g、0.023モル)、BMA(3.34g、0.023モル)、LMA(5.85g、0.023モル)、MAA(1.67、0.020モル)およびAD-1(0.011g)を装入した。装入物が溶解するとすぐに、ルペロックス(LUPEROX)(9.24g)およびHFE-7100(440.80g)を加えた。次に反応器を密封し、5~10psig(34~68kPa)の真空に引き、次に窒素でパージすることによって4回ガス抜きした。次に反応器温度を上げ、80℃に約24時間保持した。生じた反応混合物を濾過した。得られた濾過溶液を試験のために基材をコートするのに使用した。

10

【0092】

## 実施例 2

実施例2の製造については、AD-1をAD-2で置き換え、AD-2/ポリマー装入物をオープン中で80℃まで穏やかに加熱したことを除いて、実施例1について記載した手順に従った。

【0093】

## 実施例 3

実施例3の製造については、AD-1をAD-3で置き換えたことを除いて、実施例1について記載した手順に従った。

20

【0094】

## 比較例 C 4

AD-1の滴加を省略したことを除いて、実施例1について記載した手順に従って比較例C4を製造した。

【0095】

表 1

実施例	染料	コーティング厚さ(mm)	柔軟性試験	誘電耐力試験	目視試験
1	AD-1	0.0464	合格	合格	合格
2	AD-2	0.0474	合格	合格	合格
3	AD-3	0.0489	合格	合格	合格
C4	染料なし	0.0468	合格	合格	合格

30

【0096】

表 2

アセトン中の染料の溶解度

染料	溶解度(gアセトン/染料のmg)
AD-1	0.83
AD-4	11.0
AD-5	0.65
AD-6	11.6
AD-7	0.83

40

【0097】

表 3  
アクリレートモノマー中の染料の溶解度

染料	アクリレートモノマー	溶解度 ( $\mu\text{g}$ 染料/アクリレートモノマーのmL)
AD-6	LMA	227
AD-7	LMA	114
AD-1	LMA	816
AD-6	BMA	559
AD-7	BMA	301
AD-1	BMA	1217

10

【図面の簡単な説明】

【0098】

【図1】比較例C1～C3および実施例1に記載される一連の塗料組成物についての残留重量パーセント対時間のプロットである。

【図1】

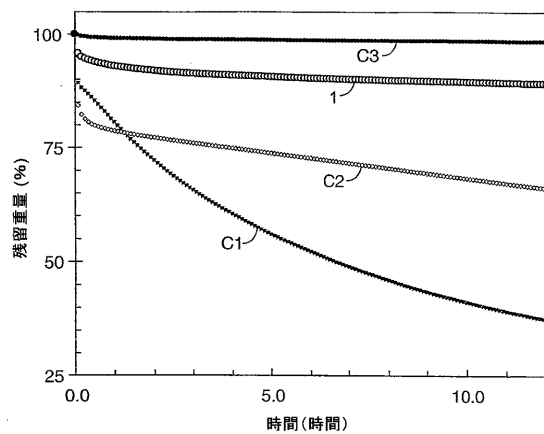


FIG. 1

---

フロントページの続き

(74)代理人 100126789

弁理士 後藤 裕子

(72)発明者 マイケル・ジェイ・ペアレント

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3 4 2 7

(72)発明者 パトリシア・エム・サブ

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3 4 2 7

(72)発明者 ハリー・イー・ジョンソン

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3 4 2 7

(72)発明者 デイビッド・ピー・オルソン

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3 4 2 7

審査官 久保田 英樹

(56)参考文献 特開平 0 2 - 0 0 3 4 0 7 ( J P , A )

特表 2 0 0 1 - 5 2 1 0 5 4 ( J P , A )

特表 2 0 0 1 - 5 1 8 5 3 8 ( J P , A )

特表 2 0 0 4 - 5 2 5 2 1 7 ( J P , A )

特開平 0 1 - 1 3 3 0 2 2 ( J P , A )

特開昭 5 1 - 0 3 1 7 9 0 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08F 20/00- 20/70

C09D 133/00-133/26

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)