

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-531708

(P2013-531708A)

(43) 公表日 平成25年8月8日(2013.8.8)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
<b>C09D 201/04</b>	(2006.01)	C09D 201/04
<b>C09D 7/12</b>	(2006.01)	C09D 7/12
<b>C09D 167/08</b>	(2006.01)	C09D 167/08
<b>C09D 175/04</b>	(2006.01)	C09D 175/04
<b>C09D 167/06</b>	(2006.01)	C09D 167/06

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-512227 (P2013-512227)	(71) 出願人	390023674 イー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ ントン、マーケット・ストリート 100 7
(86) (22) 出願日	平成23年5月26日 (2011.5.26)	(72) 発明者	特許業務法人 谷・阿部特許事務所 ジェラルド オロンデ ブラウン 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
(85) 翻訳文提出日	平成24年11月27日 (2012.11.27)	(74) 代理人	110001243
(86) 國際出願番号	PCT/US2011/038022		
(87) 國際公開番号	W02011/150140		
(87) 國際公開日	平成23年12月1日 (2011.12.1)		
(31) 優先権主張番号	12/789,086		
(32) 優先日	平成22年5月27日 (2010.5.27)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】コーティング用のフルオロポリマー添加剤

## (57) 【要約】

本発明は、溶剤系フルオロポリマーを含む組成物及びコーティング添加剤としてのその使用、並びにフルオロポリマーを含むコーティング組成物に関する。溶剤系フルオロポリマーを含むコーティング組成物は、均一な拡がり、並びに洗浄性及び増大した接触角などの望ましい性質を、塗布された基材に与える。コーティング組成物を利用して基材を処理する方法もさらに提供される。

## 【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：

I : [ R<sub>f</sub> - X - Y - C ( O ) - C Z - C H<sub>2</sub> ]<sub>a</sub> -  
 II : [ R<sub>f</sub> - X - Y - C ( O ) - C H - C H<sub>2</sub> ]<sub>b</sub> -  
 III : [ C C l<sub>2</sub> - C H<sub>2</sub> ]<sub>c</sub> -  
 IV : [ R<sup>1</sup> - O - C ( O ) - C ( C H<sub>3</sub> ) - C H<sub>2</sub> ]<sub>d</sub> -  
 V : [ R<sup>1</sup> - O - C ( O ) - C H - C H<sub>2</sub> ]<sub>e</sub> -  
 VI : [ R<sup>2</sup> - Y - C ( O ) - C T - C H<sub>2</sub> ]<sub>g</sub> -

(式中、

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む、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<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>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<sup>1</sup>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；

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は正の整数であり；

eはゼロ又は正の整数であり；

gはゼロ又は正の整数であり；

Tは、H、約1～約10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<sup>2</sup>は、H、C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>、C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>、C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub> - C H ( O ) C H<sub>2</sub>、[ C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> O ]<sub>p</sub> R<sup>3</sup>、[ C H<sub>2</sub> C H ( C H<sub>3</sub> ) O ]<sub>p</sub> R<sup>3</sup>、[ C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub> ] N ( R<sup>3</sup> )<sub>2</sub>であり；

nは約8～約40であり；

mは1～約40であり；

各R<sup>3</sup>は、独立に、H、C H<sub>2</sub> O H、又はC<sub>q</sub>H<sub>2q+1</sub>であり；

pは1～約200であり；

qは0～約40であり；

但し、

1) 反復単位I、[ R<sub>f</sub> - X - Y - C ( O ) - C Z - C H<sub>2</sub> ]<sub>a</sub> - は、フルオロポリマー中に、最低で前記フルオロポリマーの約30重量%存在し、

2) 反復単位I、II、及びIII、[ R<sub>f</sub> - X - Y - C ( O ) - C Z - C H<sub>2</sub> ]<sub>a</sub> - 、[ R<sub>f</sub> - X - Y - C ( O ) - C H - C H<sub>2</sub> ]<sub>b</sub> - 、及び[ C C l<sub>2</sub> - C H<sub>2</sub> ]<sub>c</sub> - は、合わせた最低総計が前記フルオロポリマーの約50重量%で存在し；かつ

3) 全反復単位、I～VIと任意選択的なモノマーの総計が、前記フルオロポリマーの100重量%に等しい)

の反復単位を任意の順序で含むコーティング組成物。

## 【請求項 2】

R<sub>f</sub>が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、又はそ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】

前記下付文字a、c、及びdが、それぞれ独立に、1～約10,000であり、前記下

10

20

30

40

50

付文字 b、e、g、及びhが、それぞれ独立に、0～約10,000である、請求項1に記載のコーティング組成物。

【請求項4】

$R^1$ がステアリル(オクタデシル)、 $C H_3 (C H_2)_{17}$ である、請求項1に記載のコーティング組成物。

【請求項5】

$R^2$ が、8～20個の炭素原子を含むアルキル基である、請求項1に記載のコーティング組成物。

【請求項6】

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、請求項1に記載のコーティング組成物。

10

【請求項7】

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、請求項1に記載のコーティング組成物。

【請求項8】

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。

20

【請求項9】

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、請求項1に記載のコーティング組成物。

【請求項10】

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、請求項1に記載のコーティング組成物。

【請求項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、0.01重量%～約0.5重量%の量で前記塗料に加えられる、請求項10に記載のコーティング組成物。

30

【請求項12】

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、請求項10に記載のコーティング組成物。

【請求項13】

$R_f$ が $C_6 F_{13}^-$ であり、直鎖若しくは分岐鎖のアルキルであり、又はその組み合わせであり； $R^1$ がステアリル(オクタデシル)、 $C H_3 (C H_2)_{17}$ であり； $R^2$ 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、請求項1に記載のコーティング組成物。

40

【請求項14】

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：

I : [  $R_f - X - Y - C(O) - CZ - CH_2$  ] <sub>a</sub> -

II : [  $R_f - X - Y - C(O) - CH - CH_2$  ] <sub>b</sub> -

50

I I I : [ C C l<sub>2</sub> - C H<sub>2</sub> ]<sub>c</sub> -

I V : [ R<sup>1</sup> - O - C ( O ) - C ( C H<sub>3</sub> ) - C H<sub>2</sub> ]<sub>d</sub> -

V : [ R<sup>1</sup> - O - C ( O ) - C H - C H<sub>2</sub> ]<sub>e</sub> -

V I : [ R<sup>2</sup> - Y - C ( O ) - C T - C H<sub>2</sub> ]<sub>g</sub>

(式中、

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む、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；

10

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、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<sup>1</sup>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；

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は正の整数であり；

eはゼロ又は正の整数であり；

gはゼロ又は正の整数であり；

20

Tは、H、約1～約10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<sup>2</sup>は、H、C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>、C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>、C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub> - C H (O) C H<sub>2</sub>、[ C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> O ]<sub>p</sub> R<sup>3</sup>、[ C H<sub>2</sub> C H (C H<sub>3</sub>) O ]<sub>p</sub> R<sup>3</sup>、[ C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub> ] N (R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>であり；

nは約8～約40であり；

mは1～約40であり；

各R<sup>3</sup>は、独立に、H、C H<sub>2</sub> O H、又はC<sub>q</sub>H<sub>2q+1</sub>であり；

pは1～約200であり；

qは0～約40であり；

但し、

30

1) 反復単位I、[ R<sub>f</sub> - X - Y - C (O) - C Z - C H<sub>2</sub> ]<sub>a</sub> - は、フルオロポリマー中に、最低で前記フルオロポリマーの約30重量%存在し、

2) 反復単位I、I I 、及びI I I 、[ R<sub>f</sub> - X - Y - C (O) - C Z - C H<sub>2</sub> ]<sub>a</sub> - 、[ R<sub>f</sub> - X - Y - C (O) - C H - C H<sub>2</sub> ]<sub>b</sub> - 、及び[ C C l<sub>2</sub> - C H<sub>2</sub> ]<sub>c</sub> - は、合わせた最低総計が前記フルオロポリマーの約50重量%で存在し；かつ

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

の反復単位を任意の順序で含む方法。

#### 【請求項15】

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、請求項14に記載の方法。

#### 【請求項16】

前記接触させる工程が、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、又はキャスティングによる工程である、請求項14に記載の方法。

#### 【請求項17】

乾燥又は硬化の工程が、空気硬化、重合、又はエネルギー硬化により実施される、請求項14に記載の方法。

#### 【請求項18】

コーティングされた基材であって、本発明のコーティング組成物から製造された乾燥コ

40

50

ーティングを含み、

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：

I :  $[ R_f - X - Y - C(O) - CZ - CH_2 ]_a -$   
 II :  $[ R_f - X - Y - C(O) - CH - CH_2 ]_b -$   
 III :  $[ CCl_2 - CH_2 ]_c -$   
 IV :  $[ R^1 - O - C(O) - C(CH_3) - CH_2 ]_d -$   
 V :  $[ R^1 - O - C(O) - CH - CH_2 ]_e -$   
 VI :  $[ R^2 - Y - C(O) - CT - CH_2 ]_g$

(式中、

$R_f$  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む、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  $C_1 - C_{20}$  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；

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 は正の整数であり；

e はゼロ又は正の整数であり；

g はゼロ又は正の整数であり；

T は、H、約 1 ~ 約 10 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；

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

n は約 8 ~ 約 40 であり；

m は 1 ~ 約 40 であり；

各  $R^3$  は、独立に、H、 $CH_2OH$ 、又は  $C_qH_{2q+1}$  であり；

p は 1 ~ 約 200 であり；

q 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、フルオロポリマー中に、最低でフルオロポリマーの約 30 重量 % 存在し、

2) 反復単位 II、III、及び IV、 $[ R_f - X - Y - C(O) - CZ - CH_2 ]_a -$ 、 $[ R_f - X - Y - C(O) - CH - CH_2 ]_b -$ 、及び  $[ CCl_2 - CH_2 ]_c -$  は、合わせた最低総計がフルオロポリマーの約 50 重量 % で存在し；かつ

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

の反復単位を任意の順序で含む基材。

#### 【請求項 19】

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、請求項 18 に記載の基材。

#### 【請求項 20】

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、又はその組み合わせであり； $R^1$  がステアリル(オクタデシル)、 $CH_3(CH_2)_7CH_2O^-$

<sub>2</sub>)<sub>17</sub>であり；R<sup>2</sup>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、請求項19に記載の基材。

【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。 10

【背景技術】

【0002】

フルオロアルキル(メタ)アクリラートコポリマーは、織布処理プロセスにおいて水性エマルション中に使用され、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)アクリラートコポリマーの水性エマルションは、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ラ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<sub>f</sub>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。 20

【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。 30

【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)アクリラ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。 40

【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であるフルオロポリマー組成物を提供し、フルオロポリマーは、任意の順序で下記の反復単位を含む：

I : [ R<sub>f</sub> - X - Y - C (O) - CZ - CH<sub>2</sub> ]<sub>a</sub> -

II : [ R<sub>f</sub> - X - Y - C (O) - CH - CH<sub>2</sub> ]<sub>b</sub> -

III : [ CCl<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> ]<sub>c</sub> -

10

20

30

40

50

I V : [ R<sup>1</sup> - O - C ( O ) - C ( C H<sub>3</sub> ) - C H<sub>2</sub> ]<sub>d</sub> -

V : [ R<sup>1</sup> - O - C ( O ) - C H - C H<sub>2</sub> ]<sub>e</sub> -

V I : [ R<sup>2</sup> - Y - C ( O ) - C T - C H<sub>2</sub> ]<sub>g</sub>

(式中、

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む、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<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>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<sup>1</sup>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；

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は正の整数であり；

eはゼロ又は正の整数であり；

gはゼロ又は正の整数であり；

Tは、H、約1～約10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<sup>2</sup>は、H、C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>、C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>、C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub> - C H (O) C H<sub>2</sub>、[ C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> O ]<sub>p</sub> R<sup>3</sup>、[ C H<sub>2</sub> C H (C H<sub>3</sub>) O ]<sub>p</sub> R<sup>3</sup>、[ C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub> ] N (R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>であり；

nは約8～約40であり；

mは1～約40であり；

各R<sup>3</sup>は、独立に、H、C H<sub>2</sub> O H、又はC<sub>q</sub>H<sub>2q+1</sub>であり；

pは1～約200であり；

qは0～約40であり；

但し、

1) 反復単位I、[ R<sub>f</sub> - X - Y - C (O) - C Z - C H<sub>2</sub> ]<sub>a</sub> - は、フルオロポリマー中に、最低でフルオロポリマーの約30重量%存在し、

2) 反復単位I、II、及びIII、[ R<sub>f</sub> - X - Y - C (O) - C Z - C H<sub>2</sub> ]<sub>a</sub> - 、[ R<sub>f</sub> - X - Y - C (O) - C H - C H<sub>2</sub> ]<sub>b</sub> - 、及び[ C C l<sub>2</sub> - C H<sub>2</sub> ]<sub>c</sub> - は、合わせた最低総計がフルオロポリマーの約50重量%で存在し；かつ

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

【発明を実施するための形態】

【0007】

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。

【0008】

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～VI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<sub>f</sub> - X - Y - C (O) - C Z - C H<sub>2</sub> ]<sub>a</sub> -

II : [ R<sub>f</sub> - X - Y - C (O) - C H - C H<sub>2</sub> ]<sub>b</sub> -

10

20

30

40

50

I I I : [ C C l<sub>2</sub> - C H<sub>2</sub> ]<sub>c</sub> -

I V : [ R<sup>1</sup> - O - C ( O ) - C ( C H<sub>3</sub> ) - C H<sub>2</sub> ]<sub>d</sub> -

V : [ R<sup>1</sup> - O - C ( O ) - C H - C H<sub>2</sub> ]<sub>e</sub> -

V I : [ R<sup>2</sup> - Y - C ( O ) - C T - C H<sub>2</sub> ]<sub>g</sub>

(式中、

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む、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；

10

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、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<sup>1</sup>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；

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は正の整数であり；

eはゼロ又は正の整数であり；

gはゼロ又は正の整数であり；

20

Tは、H、約1～約10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<sup>2</sup>は、H、C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>、C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>、C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub> - C H (O) C H<sub>2</sub>、[ C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> O ]<sub>p</sub> R<sup>3</sup>、[ C H<sub>2</sub> C H (C H<sub>3</sub>) O ]<sub>p</sub> R<sup>3</sup>、[ C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub> ] N (R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>であり；

nは約8～約40であり；

mは1～約40であり；

各R<sup>3</sup>は、独立に、H、C H<sub>2</sub> O H、又はC<sub>q</sub>H<sub>2q+1</sub>であり；

pは1～約200であり；

qは0～約40であり；

但し、

30

1) 反復単位I、[ R<sub>f</sub> - X - Y - C (O) - C Z - C H<sub>2</sub> ]<sub>a</sub> - は、フルオロポリマー中に、最低でフルオロポリマーの約30重量%存在し、

2) 反復単位I、II、及びIII、[ R<sub>f</sub> - X - Y - C (O) - C Z - C H<sub>2</sub> ]<sub>a</sub> - 、[ R<sub>f</sub> - X - Y - C (O) - C H - C H<sub>2</sub> ]<sub>b</sub> - 、及び[ C C l<sub>2</sub> - C H<sub>2</sub> ]<sub>c</sub> - は、合わせた最低総計がフルオロポリマーの約50重量%で存在し；かつ

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

#### 【0009】

単位I及びIIにおいて、式R<sub>f</sub>は、好ましくは、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の混合物である。より好ましくは、R<sub>f</sub>は直鎖又は分岐鎖のC<sub>6</sub>F<sub>13</sub>-である。

40

#### 【0010】

下付文字a、c、及びdは、それぞれ独立に、正の整数であり、好ましくは1～約10,000、より好ましくは約5～約2000である。下付文字b、e、及びg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10,000、より好ましくは約0～約2000である。

#### 【0011】

単位I及びII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

50

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。

【0012】

単位I、II、及びVII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。

【0013】

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。

【0014】

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)=CH<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II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)-CH=CH<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。

【0015】

R<sup>1</sup>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る。好ましくは、R<sup>1</sup>は、ステアリル(オクタデシル)、CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>である。単位III及びIV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。

【0016】

本発明において単位VIII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>2</sup>は、独立に、8~40個の炭素原子を含む直鎖又は分岐鎖である。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VIII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。

【0017】

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。

【0018】

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。

【0019】

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。

10

【0020】

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-アミジノプロパンニ塩酸塩、2,2'-アゾビス(イソブチルアミジン)ニ塩酸塩、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、「V A Z O」の名称で、E. I. du Pont de Nemours and Company、Wilmington、DEから市販されている。

20

【0021】

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。

30

【0022】

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。

【0023】

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。

40

【0024】

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：

I : [R<sub>f</sub> - X - Y - C(O) - CZ - CH<sub>2</sub>]<sub>a</sub> -

II : [R<sub>f</sub> - X - Y - C(O) - CH - CH<sub>2</sub>]<sub>b</sub> -

III : [CCl<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub>]<sub>c</sub> -

IV : [R<sup>1</sup> - O - C(O) - C(CH<sub>3</sub>) - CH<sub>2</sub>]<sub>d</sub> -

50

V : [ R<sup>1</sup> - O - C ( O ) - C H - C H<sub>2</sub> ]<sub>e</sub> -

V I : [ R<sup>2</sup> - Y - C ( O ) - C T - C H<sub>2</sub> ]<sub>g</sub> -

(式中、

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む、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<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> 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<sup>1</sup> 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；

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 は正の整数であり；

e はゼロ又は正の整数であり；

g はゼロ又は正の整数であり；

T は、H、約 1 ~ 約 10 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<sup>2</sup> は、H、C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>、C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>、C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub> - C H ( O ) C H<sub>2</sub>、[ C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> O ]<sub>p</sub> R<sup>3</sup>、[ C H<sub>2</sub> C H ( C H<sub>3</sub> ) O ]<sub>p</sub> R<sup>3</sup>、[ C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub> ] N ( R<sup>3</sup> )<sub>2</sub> であり；

n は約 8 ~ 約 40 であり；

m は 1 ~ 約 40 であり；

各 R<sup>3</sup> は、独立に、H、C H<sub>2</sub> O H、又は C<sub>q</sub>H<sub>2q+1</sub> であり；

p は 1 ~ 約 200 であり；

q は 0 ~ 約 40 であり；

但し、

1) 反復単位 I、[ R<sub>f</sub> - X - Y - C ( O ) - C Z - C H<sub>2</sub> ]<sub>a</sub> - は、フルオロポリマー中に、最低でフルオロポリマーの約 30 重量 % 存在し、

2) 反復単位 I I 、I I I 、[ R<sub>f</sub> - X - Y - C ( O ) - C Z - C H<sub>2</sub> ]<sub>a</sub> - 、[ R<sub>f</sub> - X - Y - C ( O ) - C H - C H<sub>2</sub> ]<sub>b</sub> - 、及び [ C C l<sub>2</sub> - C H<sub>2</sub> ]<sub>c</sub> - は、合わせた最低総計がフルオロポリマーの約 50 重量 % で存在し；かつ

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

#### 【0025】

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。

#### 【0026】

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：

I : [ R<sub>f</sub> - X - Y - C ( O ) - C Z - C H<sub>2</sub> ]<sub>a</sub> -

I I : [ R<sub>f</sub> - X - Y - C ( O ) - C H - C H<sub>2</sub> ]<sub>b</sub> -

I I I : [ C C l<sub>2</sub> - C H<sub>2</sub> ]<sub>c</sub> -

I V : [ R<sup>1</sup> - O - C ( O ) - C ( C H<sub>3</sub> ) - C H<sub>2</sub> ]<sub>d</sub> -

10

20

30

40

50

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

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

(式中、

$R_f$  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む、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；

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 は正の整数であり；

e はゼロ又は正の整数であり；

g 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；

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

n は約 8 ~ 約 40 であり；

m は 1 ~ 約 40 であり；

各  $R^3$  は、独立に、H、 $CH_2OH$ 、又は  $C_q H_{2q+1}$  であり；

p は 1 ~ 約 200 であり；

q 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、フルオロポリマー中に、最低で前記フルオロポリマーの約 30 重量 % 存在し、

2) 反復単位 I、II、及び III、 $[R_f - X - Y - C(O) - CZ - CH_2]_a -$ 、 $[R_f - X - Y - C(O) - CH - CH_2]_b -$ 、及び  $[CCl_2 - CH_2]_c -$  は、合わせた最低総計が前記フルオロポリマーの約 50 重量 % で存在し；かつ

3) 全反復単位、I ~ VI と任意選択的なモノマーの総計が、前記フルオロポリマーの 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を提供する。

### 【0027】

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。

### 【0028】

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。

### 【0029】

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

10

20

20

30

40

40

50

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、又はキャスティングによる。

## 【0030】

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、非溶融性で、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。

## 【0031】

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。

## 【0032】

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。

10

20

30

40

50

## 【0033】

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。

## 【0034】

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。

10

## 【0035】

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。

20

## 【0036】

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。

30

## 【0037】

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( $M_w$ )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でき、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。

30

## 【実施例】

## 【0038】

## 試験方法

## 方法1-接触角測定

40

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。

## 【0039】

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

50

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。

【0040】

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。

10

【0041】

ドローダウンの調製は、BYK-Gardner自動ドローダウン機 (BYK-Gardner, Silver Spring, MD) 及び5ミル (0.127mm) Bird アブリケータードローダウンブレード (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。ドロー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、いくつかのドローダウンを調製した。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。

20

【0042】

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に設定したオーブ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、95gの石油ゼリーを、5gのLeneta Carbon Blackと混合して100g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。

30

【0043】

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99gに対して1gの食器用液体洗剤の割合で混合した。

【0044】

各ドロー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 (7.6cm×2.5cm) 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ーダウンカードに載せた。ドロー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ー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。

40

【0045】

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。一片のチーズクロース (VWR International, San Diego, CA) を摩耗試験器の洗浄ブロックに取り付けた。チーズクロースを、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

50

たとおりに調製した洗剤溶液 10 mL を、チーズクロースの接触表面に塗布した。摩耗試験器を、ドロー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。各汚染ドローダウンカードの 1 領域をこのように洗浄した。

#### 【0046】

洗浄性は、ドロー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、ドロー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。

10

#### 【0047】

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：[（汚染・洗浄の塗布済み領域の平均 L\* 値）-（汚染・未洗浄の塗布済み領域の平均 L\* 値）] / [（非汚染・塗布済み領域の平均 L\* 値）-（汚染・未洗浄の塗布済み領域の平均 L\* 値）] × 10 = 洗浄性等級。

20

#### 【0048】

##### 実施例 1

4 - メチル - 2 - ペンタノン (MIBK、300.00 g)、2 - プロパン酸、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 (150.70 g)、ポリ (オキシ - 1 , 2 - エタンジイル)、- (2 - メチル - 1 - オキソ - 2 - プロペニル) - - ヒドロキシ - (3.10 g)、2 - プロパン酸、2 - メチル - 、オクタデシルエステル (75.40 g)、2 - プロパンアミド、N - (ヒドロキシメチル) - (5.00 g)、2 - プロパン酸、2 - メチル - 、2 - ヒドロキシエチルエステル (3.40 g)、及び 1 - ドデカンチオール (1.20 g) を、コンデンサー、オーバーヘッドスターーラー、及び窒素スパージを備えた 2 リットルの四つ口丸底フラスコに入れた。混合物を、室温で 20 分間窒素スパージした。20 分後、窒素スパージングを、窒素プランケットに替えた。エテン、1 , 1 - ジクロロ - (25.10 g) を加え (30 未満の温度で)、混合物を 15 分間攪拌した。15 分後、4 - メチル - 2 - ペンタノン中の 2 , 2 ' - アゾビス (2 - メチルブチロニトリル) (VAZO 67、2.30 g、23.00 g の MIBK 中) の混合物を加えた。次いで、混合物を 30 分間 70 に加熱し、次いでこの温度で 12 時間保った。室温に冷却後、最終ポリマー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 = 45 %)。最終生成物を、MIBK により固形分 40 % に希釈した。

30

#### 【0049】

##### 実施例 2

実施例 1 の生成物 (添加剤 A) は、フルオロポリマーの 40 重量 % の固形分を含むが、これを市販の半光沢アルキド塗料に、ウェット塗料の約 0.05 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 10 日であった。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 1 に列記する。

40

#### 【0050】

【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	111.4	74.6

10

【0051】

## 実施例3

実施例1の生成物（添加剤A）、フルオロポリマーの40重量%の固形分を含むが、これを市販のアルキドサテン塗料（alkyd satin paint）に、ウェット塗料の約0.05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10日であった。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2に列記する。

20

【0052】

【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	116.0	76.4

30

【0053】

## 実施例4

実施例1の生成物を、フルオロポリマーの50重量%の固形分を含むように調整して、添加剤Bを与えた。添加剤B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Bに加え、非フッ化塗料添加剤（添加剤C）を、ウェット塗料の約0.6重量%の有効成分で試料塗料に添加した。塗布された塗料の硬化時間は周囲温度で10日であった。濡れている塗料膜の厚さは約150ミクロンであり、硬化し乾燥した膜の厚さは約50～60ミクロンであった。結果を表3に列記する。

40

【0054】

## 【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
プランク対照	95	32
0.025% 添加剤 B	104	66
0.025% 添加剤 B +0.6% 添加剤 C	104	61

10

## 【0055】

上記の試料を、方法2に従ってレネタオイルステイン試験でも評価した。結果を表4に列記する。

## 【0056】

## 【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

20

添加剤	等級	目視
プランク対照	7.1	9.0
0.025% 添加剤 B	10.0	10.0
0.025% 添加剤 B +0.6% 添加剤 C	11.9	10.0

30

## 【0057】

表1~3に与えられた接触角データから分かることあり、本発明のフルオロポリマー及びコーティング組成物に塗布された表面は、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の油接触角を著しく高めた。対照的に、多くのシリコーン系添加剤がアルキド塗料の撥水性を高めるが、撥油性は高めないことが知られている。この二重の性能は有利であり、高光沢、サテン、及び半光沢アルキド塗料において見られた。

## 【0058】

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す。

40

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/US2011/038022												
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C09D133/16 ADD.														
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC														
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09D														
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched														
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data														
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="text-align: left; padding: 2px;">WO 00/53676 A1 (DU PONT [US]) 14 September 2000 (2000-09-14) examples 1,5 -----</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-20</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">A</td> <td style="text-align: left; padding: 2px;">WO 2008/022985 A1 (CLARIANT INT LTD [CH]; GOETZ HANS [DE]; BAUERS FLORIAN [DE]; KNAUP WOL) 28 February 2008 (2008-02-28) claims; examples -----</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-20</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">A</td> <td style="text-align: left; padding: 2px;">US 5 344 903 A (RAIFORD KIMBERLY G [US] ET AL) 6 September 1994 (1994-09-06) cited in the application the whole document -----</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-20</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	WO 00/53676 A1 (DU PONT [US]) 14 September 2000 (2000-09-14) examples 1,5 -----	1-20	A	WO 2008/022985 A1 (CLARIANT INT LTD [CH]; GOETZ HANS [DE]; BAUERS FLORIAN [DE]; KNAUP WOL) 28 February 2008 (2008-02-28) claims; examples -----	1-20	A	US 5 344 903 A (RAIFORD KIMBERLY G [US] ET AL) 6 September 1994 (1994-09-06) cited in the application the whole document -----	1-20
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X	WO 00/53676 A1 (DU PONT [US]) 14 September 2000 (2000-09-14) examples 1,5 -----	1-20												
A	WO 2008/022985 A1 (CLARIANT INT LTD [CH]; GOETZ HANS [DE]; BAUERS FLORIAN [DE]; KNAUP WOL) 28 February 2008 (2008-02-28) claims; examples -----	1-20												
A	US 5 344 903 A (RAIFORD KIMBERLY G [US] ET AL) 6 September 1994 (1994-09-06) cited in the application the whole document -----	1-20												
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.												
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed														
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report												
29 August 2011		02/09/2011												
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040 Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Baekelmans, Didier												

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No  
PCT/US2011/038022

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0053676	A1	14-09-2000	CN 1343235 A EP 1165686 A1 JP 2002538277 U US 6353051 B1 US 2002033468 A1	03-04-2002 02-01-2002 12-11-2002 05-03-2002 21-03-2002
WO 2008022985	A1	28-02-2008	CN 101506257 A EP 2057201 A1 ES 2336722 T3 JP 2010501656 A KR 20090076898 A RU 2009110974 A US 2009325849 A1	12-08-2009 13-05-2009 15-04-2010 21-01-2010 13-07-2009 27-09-2010 31-12-2009
US 5344903	A	06-09-1994	AU 675845 B2 AU 6622594 A CA 2160341 A1 CN 1120847 A DE 69405730 D1 DE 69405730 T2 EP 0698047 A1 JP 3202990 B2 JP 8509034 T KR 100249866 B1 WO 9424179 A1	20-02-1997 08-11-1994 27-10-1994 17-04-1996 23-10-1997 02-04-1998 28-02-1996 27-08-2001 24-09-1996 15-03-2000 27-10-1994

## フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
**B 3 2 B 27/30 (2006.01)** B 3 2 B 27/30 D

(81) 指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72) 発明者 シャンジュン メン

アメリカ合衆国 19707 デラウェア州 ホッケシン ウエストウッズ ブールバード 67

F ターム(参考) 4F100 AB01B AE00B AK17A AK44A AK51A AP00B BA02 DG10B DH00B EH462

EJ08A EJ822 EJ86A JB06 JB14A JL06

4J038 DD181 DD231 DG001 GA12 NA01 NA03 NA04 PA17 PA18 PC02

PC03 PC04 PC06 PC10