

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3602181号

(P3602181)

(45) 発行日 平成16年12月15日(2004.12.15)

(24) 登録日 平成16年10月1日(2004.10.1)

(51) Int.Cl.⁷

F I

C O 9 D 171/02

C O 9 D 171/02

C O 8 G 65/00

C O 8 G 65/00

C O 8 G 65/321

C O 8 G 65/32

請求項の数 11 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願平7-14740	(73) 特許権者	591004320
(22) 出願日	平成7年1月31日(1995.1.31)		アウシモン、ソチエタ、ペル、アツィオーニ
(65) 公開番号	特開平7-268280		イタリー国ミラノ、ピアツェッタ、マウリリオ、ボッシ、3
(43) 公開日	平成7年10月17日(1995.10.17)		
審査請求日	平成13年11月14日(2001.11.14)	(74) 代理人	100064285
(31) 優先権主張番号	MI94A000155		弁理士 佐藤 一雄
(32) 優先日	平成6年1月31日(1994.1.31)	(74) 代理人	100067079
(33) 優先権主張国	イタリア(IT)		弁理士 小野寺 捷洋
		(74) 代理人	100091487
			弁理士 中村 行孝
		(72) 発明者	クラウディオ、トネリ
			イタリー国ミラノ、コンコレツォ、ピア、バラグッサ、25

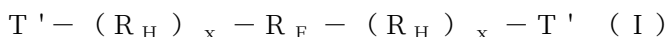
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フルオロポリエーテル系塗料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

塗装および被覆用の架橋可能なハイドライ配合物を製造する方法であって、前記配合物が20重量%未満の溶剤を含んでなり、前記方法が、
フッ素化部分 R_F 、および所望により水素化部分 R_H 、ならびに構造に2または多官能性を与える末端基 T' を含むフルオロポリエーテルを基剤としたフッ素化重合体であって、そのフッ素化重合体下記式によって表されるもの：



(式中、

 R_F は $O-CH_2-CF(Y')-OR_f-CF(Y)-CH_2-O$ であり、

ここで

R_f はフルオロポリエーテル鎖であり、 Y および Y' は、同一であるか、または互いに異なるものであって、 F または CF_3 であり、

 x は0または1～10の整数であり、

R_H は、直鎖脂肪族型 $-(CH_2)_m-$ [m は1～20の整数である] の、または(アルキレン)環状脂肪族型の、または(アルキレン)芳香族型の2価の結合基であり、所望により異原子をも有し、炭素原子数は環状脂肪族化合物では3～20個であり、芳香族化合物では5～30個であり、 R_H 基は上記の型の混合物でもよく、

T' は $-(CH_2CH_2O)_n-(R_H)_x-$ 、 $-T$ であり、 n は0または1～6の整数であり、

10

20

x' は 0 または 1 ～ 10 の整数であり、 x' は x と異なっていてよく、
T は水素であるか、または構造をイオン型およびラジカル型の両方の架橋剤に対して反応性にするために、構造に 2 または多官能性を付与できる末端基である。）

と、

溶剤および架橋剤（ここで、溶剤は、水素を含むフッ素化溶剤、ケトン、ヘテロアルコールのエステル、および芳香族溶剤からなる群から選択されるものである）を混合することを含んでなる、ハイドライ配合物を製造する方法。

【請求項 2】

末端基 T が、

H,

$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH}$ 、

$-\text{CH}(\text{COOH})_2$ 、

$-\text{CH}(\text{COOR})_2$ 、

$-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ 、

$-\text{CH}(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ 、

$-\text{CH}(\text{CN})_2$ 、

または

$-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ 、

の型の末端基であることを特徴とする、請求項 1 に記載のハイドライ配合物を製造する方法。

【請求項 3】

R_f が、反復単位として、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 、

$-\text{CR}_4\text{R}_5\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}-$ 、 $-\text{CF}(\text{Y})\text{O}-$

（式中、 R_4 および R_5 は、同一であるか、または互いに異なるものであって、H および Cl から選択され、Y は F または CF_3 である。）の型の 1 種以上のオキシフルオロアルキレン単位の配列を含む、フルオロポリエーテル鎖 2 官能性基を表わすことを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のハイドライ配合物を製造する方法。

【請求項 4】

請求項 1 の式 (I) に記載のフッ素化重合体の製造方法であって、ヒドロキシル末端基を有するフルオロポリエーテルを、フルオロポリエーテルの塩化およびアルキルまたはアリアル二ハロゲン化物または疑ハロゲン化物との求核反応によりエーテル化し、(I) に対応する式 [式中、 T' が X により置換されている] の、末端の X がその後の求核攻撃に敏感なフッ素化重合体 A') を形成し、続いてカルボアニオンを含む化合物による A') の求核攻撃により官能化し、T 末端基を含む化合物 (I) を形成し、次いで、所望により、化合物 I の末端基に応じて、還元またはポリオールによる鎖の延長反応、あるいはアンモノリシスまたは加水分解により、架橋性の官能基 T を変換することを特徴とする方法。

【請求項 5】

第 1 工程) ヒドロキシル末端基を有するフルオロポリエーテルを、カリウムアルコラートまたはナトリウムアルコラートの対応するアルコール溶液中に溶解させ、フルオロポリエーテルのアルコラートを形成し、続いて、大過剰のアルキルまたはアリアル二ハロゲン化物または疑ハロゲン化物を含む α -ブタノールまたは他の溶剤中で、反応温度 +30 ～ +90 °C、反応時間 1 ～ 8 時間で反応させ、次いで、アルキル化されたフルオロポリエーテルを、 H_2O 中に沈殿させ、濾過して分離し、式 (I) [式中、末端基は X (T の代わりに) であり、X はなお置換可能な反応性末端基である。] の化合物に対応する一般式 (A^1) の化合物を得る、ヒドロキシル末端基を有するフルオロポリエーテルの直接エーテル化、および

第 2 工程) マロン酸エチルまたはマロン酸メチルまたは 1, 1, 2-エタントリカルボン酸エチルまたは 1, 1, 2-エタントリカルボン酸メチルの様な活性メチレン化合物を使用し、反応を、付加物 (A^1) を、例えばナトリウム性またはカリウム性マロン酸塩のアルコール性溶液に、40 ～ 80 °C の温度で徐々に加え、2 ～ 8 時間加熱することにより

10

20

30

40

50

行ない、多官能化された付加物 I（式中、末端基 T が C O O R を含み、P F P E が上記の R_F であり、R_H がハロゲン化物のアルキレン残基であり、R がマロン酸塩の C H₂ C H₃ または C H₃ である。）を形成し、所望により、付加物 I から、例えば L i A l H₄ / T H F でカルボン酸エステルを還元することにより他の反応性官能基を放出する、官能化、を含んで成ることを特徴とする、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のフッ素化重合体、および 20 重量%迄の量の、水素を含むフッ素化溶剤、ケトン、ヘテロアルコールのエステル、および芳香族溶剤からなる群から選択される溶剤を含んで成る塗料用“ハイドライ”配合物であって、溶剤の上記重量百分率は溶剤重量および配合物重量間の比率に関するものであり、配合物は該不揮発成分および溶剤混合物の合計であることを特徴とする配合物。

10

【請求項 7】

溶剤が 10 重量%未満であることを特徴とする、請求項 6 に記載の配合物。

【請求項 8】

溶剤がケトンおよびアセテートから選択されることを特徴とする、請求項 6 または 7 に記載の配合物。

【請求項 9】

2 または多官能性水素化ポリオールが、水素化ポリオールのフッ素化重合体に対する当量比 0.1 ～ 5 で加えられることを特徴とする、請求項 6 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の配合物。

20

【請求項 10】

フッ素化重合体の架橋および溶剤の蒸発により、請求項 6 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の配合物から得られることを特徴とするコーティング膜。

【請求項 11】

式 (I) のフッ素化重合体の官能性が 2、4 または 6 である請求項 1 に記載のハイドライ配合物を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、一般的に塗料および被覆を製造するための“ハイドライ”配合物に関する。特に、本発明はフッ素化重合体を基剤とする“ハイドライ”組成物に関する。“ハイドライ”とは、溶剤が最高で 20 重量%、好ましくは 10 重量%である配合物を意味する。より詳しくは、本発明の目的は、着色ベースに対する最適な密着性、高い硬度、保護および汚れ防止特性、耐引っ掻き性、耐候性および特に紫外線に対する耐性を付与した、特に自動車用トップコートに好適な組成物に関する。その上、この組成物は、野外用途、すなわち屋外で使用でき、高い光沢、映像の鮮明さ (DOI) の様な高い美的品質を保護機能と共に有し、使用する溶剤が少ないため環境に対する影響を低減している。ハイドライ配合物は、一般的に 10℃～50℃の温度範囲で使用する事ができる。

30

しかしこれは、良く知られている様に架橋系により異なり、例えばメラミンおよびブロックドジイソシアネートは高温を必要とする。

【0002】

40

塗料製造用のフッ素化重合体の使用は公知である。これらの重合体は、非常に良好な耐薬品性、耐熱性および耐 UV 性、および油および水をはじく性質を有する。公知のフッ素化重合体系塗料配合物は、例えばクロロトリフルオロエチレン (CTFE) と水素化ビニルエーテルまたはビニルエステルの共重合体、または VDF (フッ化ビニリデン) の重合体またはテトラフルオロエチレンおよび／またはヘキサフルオロプロペンとの共重合体である。前者には例えば LUMIFLON および CEFRAL があり、後者は例えば KYNAR および TECNOFLON として市販されている。これらのフッ素化重合体の主な欠点は、希釈度が高く、90 重量%の溶剤を含むものもある。このため、これらのフッ素化重合体配合物の製造に必要な溶剤は環境に対する影響が大きいので、溶剤除去にかかるコストが高くなる。

50

TECNOFLON 系塗料の場合、すべての国の法律により最早使用されなくなるクロロフルオロカーボン溶剤を現在使用している。結論として、これらのフッ素化重合体は、上記の優れた特性を有しているが、ハイドライ配合には使用できない。

【0003】

この分野では、部分的にフッ素化された共重合体、例えば、分子量により、およびフッ素化部分と水素化部分の比率により架橋可能な、エラストマー性またはフィルム形成型のペルフルオロポリエーテルの使用が知られている。

しかし、これらの製品は高希釈度で使用する必要がある。その上、安定性が良くない。したがって、これらの製品ではハイドライ配合物の製造は不可能である。

ペルフルオロポリエーテルに由来するポリエステル系の塗料およびアクリル基を含むペルフルオロポリエーテルを基剤とする塗料も公知である。本出願者の名前によるヨーロッパ特許出願第622353号および第622391号を参照するとよい。これらの製品は、良好な塗料を与え、上記の先行技術の製品よりも少ない溶剤を使用する。しかし、これらの製品は約50重量%の溶剤を必要とするので、これらの製品からハイドライ配合物を得ることは不可能である。

水性塗料の使用も公知である。これらの配合物は少量、約10%の溶剤を含み、したがってハイドライ配合物に入るが、耐薬品性が低く、その上、高品質塗料が有していなければならない光沢および硬度の様な、高度の美的および機械的特性を示さない。

無溶剤の区分に入る公知の塗料があるが、これは均質な2成分組成物であり、溶剤を含まない、または少量の溶剤を含み、従来の技術により塗布することができ、したがって環境に対する影響が少ない。エポキシ樹脂を挙げることができる。しかし、これらの樹脂から得られる塗料は美的観点からは劣っている（塗料の品質が劣っている）。例えば、この塗料の光沢はISO 2813標準により60℃で10～20のオーダーである。これらの組成物から、トップコートに要求される様な50μm未満の、小さな被覆厚を得ることはできない。さらに、これらの製品の仕上げはあまり良くない。

【0004】

本発明の目的は、上記特性の組合せ、すなわち非常に良好な化学的、機械的、熱的特性および屋外用途にも使用できる耐紫外線性、非常に良好な美的特性および耐久性、耐引っ掻き性および耐汚れ性を有する架橋したフィルムを形成できる、フッ素化重合体を基剤とする“ハイドライ”配合物を提供することである。

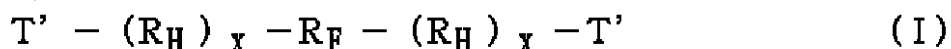
本発明者は、予期せぬことで、驚くべきことに、以下に定義する様な官能化されたフルオロポリエーテルを使用することにより、“ハイドライ”配合物を製造できることを発見した。

驚くべきことに、下記のフルオロポリエーテルを基剤とする重合体により、約10重量%、一般的に20重量%未満の少量の溶剤を必要とする“ハイドライ”配合物が得られることが分かった。

本発明の目的は、塗料および被覆を製造するためのフッ素化重合体のハイドライ配合物であって、フッ素化重合体が、フッ素化部分 R_F および所望により水素化部分 R_H を含むフルオロポリエーテルを基剤とし、フッ素化部分を水素化部分に接続している結合が簡単なエーテル性C-O型であり、末端基 T' が構造に2または多官能性を与え、それによって架橋反応を可能にし、水素化部分 R_H が、水素結合により塩基性受容体に結合できる基を含まないことを特徴とする配合物である。

【0005】

より詳しくは、式



(式中、 R_F は $O-CH_2-CF_2-OR_f-CF_2-CH_2-O$ であり、



10

20

30

40

50

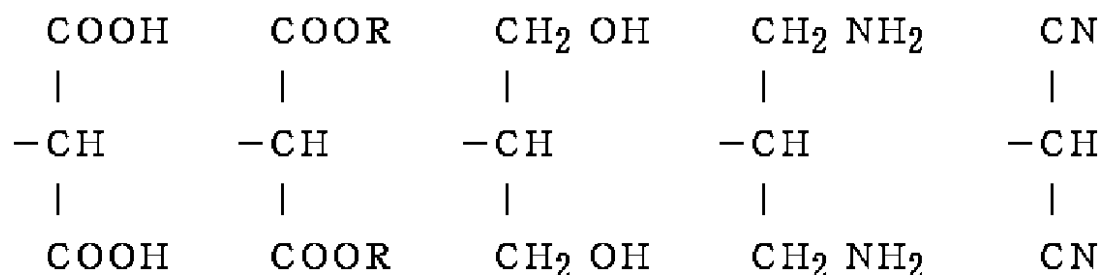
R_f はフルオロポリエーテル鎖であり、 Y および Y' は、同一であるか、または互いに異なるものであって、 F または CF_3 であり、 x は0または1～10、好ましくは1～3の整数であり、 R_H は、直鎖脂肪族型 $-(CH_2)_m-$ [m は1～20の整数である] の、または(アルキレン)環状脂肪族型の、または(アルキレン)芳香族型の2価の結合基であり、所望により環または鎖中に異原子をも有し、炭素原子数は環状脂肪族化合物では3～20個であり、芳香族化合物では5～30個であり、 R_H 基は上記の型の混合物でもよく、

T' は $-(CH_2-CH_2-O)_n-R_H-x'-T$ であり、 n は0または1～6、好ましくは1～2の整数であり、 x' は0または1～10、好ましくは1～3の整数であり、 x' は x と異なっていてよく、 T は水素であるか、または構造をイオン型およびラジカル型の両方の架橋剤に対して反応性にするために、構造に2または多官能性を付与できる末端基である。) で表わすことができるフッ素化生成物が好ましい。

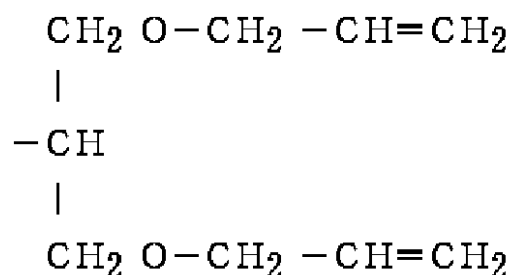
10

【0006】

特に、末端基 T は、好ましくは H 、 $-CH-CH_2OH$



20



30

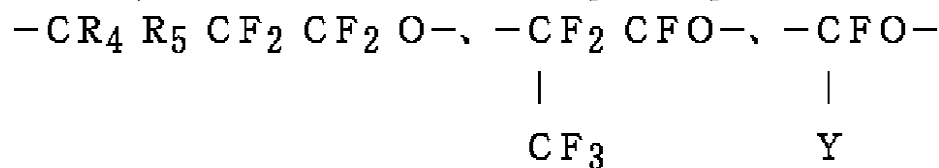
の型の末端基である。

特に、 $-COOH$ 、 $-NH-COO-$ 、 $-NH-CO-NH-$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NH-$ 、 $CO-NH-$ の基は水素化部分 R_H に存在してはならない。

【0007】

数平均分子量 M_n が好ましくは500～5000、より好ましくは700～1500である基 R_f は、反復単位として、 $-CF_2-CF_2-O-$ 、

40



(式中、 R_4 および R_5 は以下に記載する意味を有する。)

の型の1種以上のオキシフルオロアルキレン単位の配列を含む、フルオロポリエーテル鎖2官能性基を表わす。

予期せぬことに、本発明のフッ素化重合体は、少量の溶剤を加えることにより、一般的に室温で50～300cPのオーダーの、極めて低い粘度を有する溶液を形成する

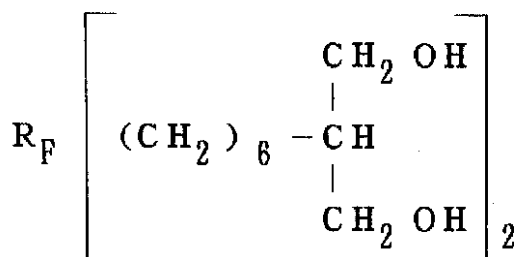
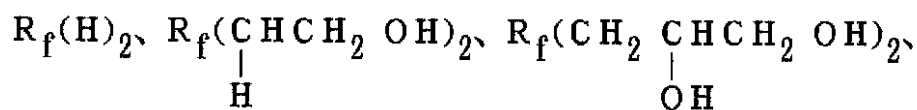
50

ことが分かった。

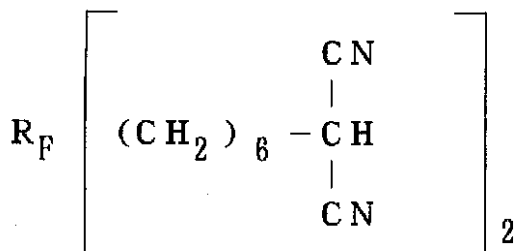
さらに驚くべきことに、約 2 ～ 3 重量 % の、一般的に塗料の分野で使用されているものから選択した溶剤で、容易に使用できる、非常に低い粘度の溶液を得るのに十分である。

式 I の、下記の化合物が好ましい。

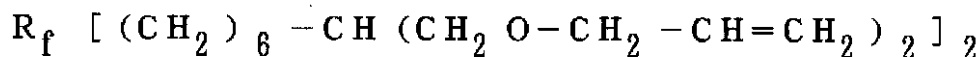
【化 1】



10



20



【0008】

30

一般的に使用可能な溶剤は、塗料分野で広く使用されている溶剤である。これらの溶剤は、水素を含むフッ素化溶剤、ケトン、ヘテロアルコールのエステル、芳香族溶剤である。メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチルまたはブチル、酢酸セロソルブ、酢酸プロピレングリコールメチルエーテル、キシレンが好ましい。水素を含まないクロロフルオロカーボンとは溶剤としては除外する。

使用する架橋剤は市販の架橋剤であるが、架橋性官能基の架橋に良く知られている架橋剤である。例えば、式 (I) のポリヒドロキシル化生成物は、メラミン樹脂で、ポリヒドロキシル化合物のメラミンに対する重量比 70 : 30 ～ 90 : 10、好ましくは 80 : 20 で架橋させることができ、架橋温度は約 130 ～ 150 °C である。

得られるフィルムは均質、透明で、良好な硬度および耐加水分解性を有する。あるいは、ポリヒドロキシル化重合体は、イソシアヌレート化された環を含むポリイソシアネートで、またはイソホロンジイソシアネート (IPDI)、トルエンジイソシアネート (TDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート (HMDI) 等を基剤とする好適なポリイソシアネ酸重合体を使用し、金属またはアミン性触媒の存在下、室温以上で、例えば 1 / 1 ～ 1.5 / 1 の NCO / OH 比を使用して架橋させることができる。

40

上記のポリイソシアネートから、例えばフェノールまたはケトキシムとの反応により得られるブロックドポリイソシアネートも使用できる。他の種類の架橋は、通常の有機過酸化化物、例えば過酸化ジ-tert-ブチル、過酸化ラウロイル、過酸化ベンゾイルを使用する過酸化物型である。

過酸化物型ではない他のラジカル開始剤、例えば AIBN (アザビスイソブチロニトリル

50

）も使用できる。

【0009】

優れた粘度特性と共に、塗料の分野で現在使用されている溶剤および様々な塗料用架橋剤との良好な相容性があるために、本発明のペルフルオロポリエーテル性重合体は、良好な光学および機械的特性を有するハイドライ塗料の配合に好適である。

最適な熱的、化学的および加水分解に対する耐性に加えて、高い光沢、高い映像の鮮明さ、様々な種類の支持体に対する高い密着性、良好な高度および弾性を挙げることができる。

本発明の組成物で得られる利点は、使用する溶剤が非常に少量なので、環境に対する影響が低減し、溶剤除去およびその回収にかかるコストが著しく低減することである。

10

本発明のフッ素化生成物は、非常に良好な架橋密度、したがって非常に良好な機械的特性および耐膨潤性を有する。

【0010】

特に、本発明で使用できる R_f 型のフルオロポリエーテルは、下記の鎖の反復単位を有する物質でよい。

a) $-(C_3F_6O)_m \cdot (CFXO)_n-$ [式中、単位 (C_3F_6O) および $(CFXO)$ は、鎖に沿って統計的に分布したペルフルオロオキシアルキレン単位であり、 m' および n' は上記の分子量を与える様な整数であり、 m'/n' は、 n' が0でない場合 $5 \sim 40$ であり、 X は F または CF_3 であり、 n' は0でもよい]

b) $-(C_2F_4O)_{p'}(CFO)_{q'}-(C_3F_6O)_{t'}-$

20



(式中、 p' および q' は、 p'/q' が $5 \sim 0.3$ 、好ましくは $2.7 \sim 0.5$ になり、上記の分子量になる様な整数であり、 t' は m' と同義の整数であり、 $Y = F$ または CF_3 であり、 t' は0でよく、 $q'/q' + p' + t'$ は $1/10$ 以下であり、 t'/p' の比は $0.2 \sim 6$ である)

c) $-CR_4R_5CF_2CF_2O-$ (式中、 R_4 および R_5 は、同一であるか、または互いに異なるものであって、 H および Cl から選択され、分子量は上記の分子量であり、ペルフルオロメチレン単位のフッ素原子は H 、 Cl またはペルフルオロアルキルにより置換されていることができる)

30

【0011】

上記のフルオロポリエーテルは、この分野で良く知られている方法により、例えば米国特許第3,665,041号、第2,242,218号、第3,715,378号およびヨーロッパ特許第239,123号に記載された方法により得られる。官能化されたフルオロポリエーテルは、例えばヨーロッパ特許第148,482号および米国特許第3,810,874号により得られる。

本発明のフルオロポリエーテル、特に式(I)のフッ素化重合体は、官能化された物質から、特にヒドロキシル末端基を有する物質から、以下に記載する方法により得られる。

40

本発明の官能化されたフルオロポリエーテルは、水素化された2または多官能性ポリオール、例えばブタンジオール、トリメチロールプロパンおよびペンタエリトリールと、様々な比率で混合することができる。水素化ポリオールの、本発明のフッ素化重合体に対する当量の比は、水素化ポリオールが配合物中に可溶であるとして、 $0.1 \sim 5$ である。この様にして、所望の、特定の型の塗料に応じて、特定の特性を有する混合物が得られる。

【0012】

本発明の官能化されたペルフルオロポリエーテルの製造方法では、ヒドロキシル末端基を有するフルオロポリエーテルを、フルオロポリエーテルの塩化およびアルキルまたはアールの二ハロゲン化物または疑ハロゲン化物との求核反応によりエーテル化し、(I)に対応する式[式中、 T' が X]により置換されている]の、末端の X がその後の求核攻

50

撃に敏感なフッ素化重合体A')を形成し、続いてカルボアニオンを含む化合物によるA')の求核攻撃により官能化し、T末端基を含む、(I)に対応する式の化合物を得る。次いで、所望によりエステル型の官能性T基を、良く知られている反応により、アルコール、アミンおよび酸の様な他の基に変換する。

例えばZ²、P²およびA²型(以下に記載する)のヒドロキシル末端基を有するフルオロポリエーテルは、公知の方法により得られる。例えば、Z²は、米国特許第3,810,874号により対応するジエステルの還元により、A²はZ²の塩化およびエチレンオキシドとの反応により得られる。同様にZ²、P²およびA²型の生成物すべてに関して上記のフルオロオキシアルキレン単位を含む化合物を得ることができる。

10

【0013】

特に、上記方法は以下の工程を含んで成る。

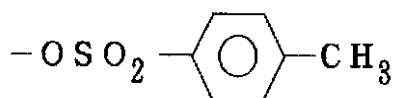
第1工程) Williamson型の求核性置換基のパターンによる、ヒドロキシル末端基を有するフルオロポリエーテルの直接エーテル化。

実際には、ヒドロキシル末端基を有するフルオロポリエーテル(PFPE)を、カリウムまたはナトリウムアルコラートの対応するアルコール溶液中に溶解させ、フルオロポリエーテルのアルコラートを得る。これを、大過剰のアルキルまたはアリール二ハロゲン化物または疑ハロゲン化物を含むt-ブタノール、または他の溶剤(例えばジオキサン)に徐々に加える。一般的にこの段階では、1,4-ジブロモブタン、1,5-ジブロモペンタン、1,6-ジブロモヘキサン、1,8-ジブロモオクタン、1,10-ジブロモデカン、および他の、臭化物または塩化物末端基を有する高級または低級の類似化合物を反応物として使用できる。1,4-ジブロモシクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノールジメシレートまたはジトシレート、α,α'-ジブロモまたはジクロロキシレンまたはそれらの純粋な異性体の混合物も使用できる。反応温度は、ハロゲン化物の反応性に依りて、+30~+90℃であり、反応時間は1~8時間である。100%に近い転化率でアルキル化されたフルオロポリエーテルを、H₂O中に沈殿させ、濾過するか、あるいは副生成物および過剰の反応物を蒸留することにより、分離する。残留物または濾液は一般式(A¹) (以下に定義するA³型の特定生成物)に対応するが、これは末端基がX(Tの代わりに)である(I)と同じである。Xは、-Br、-Cl、-OSO₂-CH₃、

20

30

【化2】



型、等のなお反応性で、置換可能な末端基である。

【0014】

第2工程) 官能化。

活性メチレン化合物、例えばマロン酸エチルまたはメチル、またはより高い最終的な官能性が望ましい場合には1,1,2-エタントリカルボン酸エチルまたはメチル、あるいはグリセロールホルマールの様な部分的に保護されたポリオールを使用して行なう。工程1で得た式A¹のPFPE付加物と活性メチレン化合物の反応は容易に、高収率で起こる。付加物(A¹)を、例えばナトリウム性またはカリウム性マロン酸塩のアルコール溶液に、40~80℃の温度で徐々に加え、2~8時間加熱する。多官能化された付加物I(以下に定義するB²型の特定生成物)は、式(I)(式中、末端基TがCOORを含み、PFPEが上記の様にR_Fであり、R_Hがハロゲン化物のアルキレン残基であり、Rがマロン酸塩のCH₂-CH₃またはCH₃である)の生成物である。この付加物Iは、H₂Oで抽出し、溶剤および過剰の反応物を蒸留することにより、実用的な収量で分離される。所望により、付加物Iから、一般的に例えばLiAlH₄/THFで

40

50

カルボン酸エステルを還元することにより、または水素化により、あるいは立体障害ジアルコール（例えばネオペンチルグリコール）でカルボキシルを延長することにより、アンモノリシスおよび還元によりポリアミンを形成することにより、あるいは簡単に加水分解によりポリ酸を形成することにより、他の反応性官能基を放出することができる。

【0015】

部分的に保護されたポリオールで多官能化することにより得られる（I）の型の付加物は、例えば鉱酸で熱処理し、アセタールを放出することにより、PFPEポリオールを形成することができる。

そうして得られた、アルコール官能性、アミン官能性、酸官能性、等を有する部分的にフッ素化された樹脂は、例えばフェニルイソシアネート法により、またはアルコール性HClまたはアルコール性KOHにより滴定し、当量および官能性を測定することができる。そうして得られた式（I）の樹脂の最終的な官能価は、いずれの場合も2以上、例えば4および6である。

【0016】

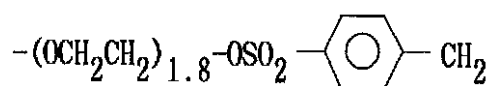
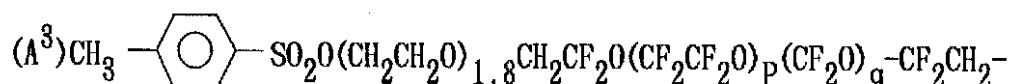
以下に説明のために幾つかの実施例を示すが、本発明の範囲を制限するものではない。

実施例1

式 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_p\text{—}(\text{CF}_2\text{O})_q\text{CF}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (A²)

を有し、 $p/q = 1$ 、 $n = 1.8$ であり、数平均分子量Mnが1250で、官能価が1.95であるペルフルオロポリオキシアルキレン20gをDELIFRENE LSおよびトルエンの1/1混合物100mlに溶解させる。該溶液にカリの50重量%水溶液20mlおよび硫酸水素テトラブチルアンモニウム200mgを加え、混合物全体を20℃で15分間強く攪拌し、A² アルコラートを得る。次いで、塩化トシル6.20gをトルエン10mlに溶解させた溶液を30分間かけて滴下する。反応に続いて、塩化トシルが消失するまで（約1時間）TLC（薄液クロマトグラフィー）を行ない、その後、各相を分離し、有機相を蒸発させ、NMRにより測定して下記の式

【化3】



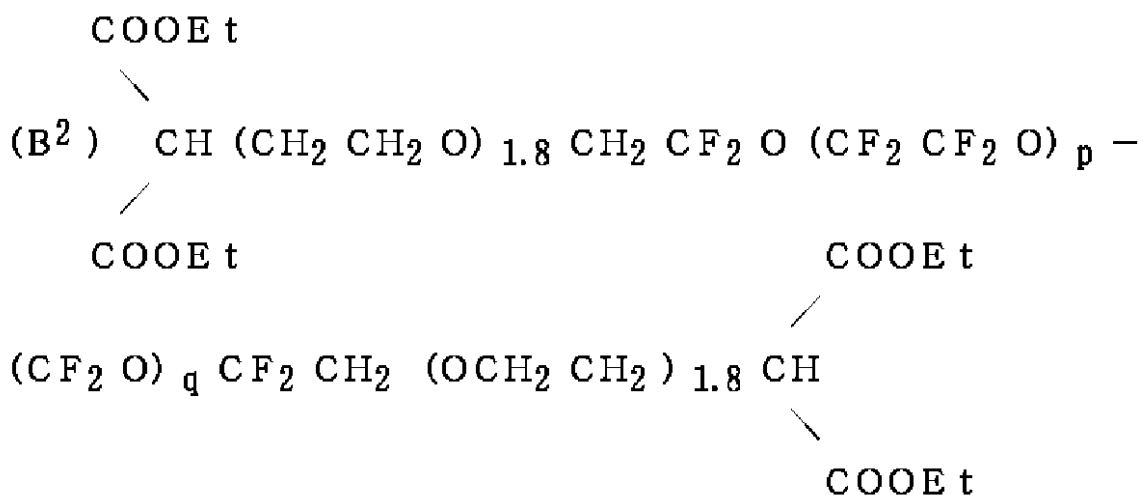
に対応するオイル23gを回収する。

類似の結果は、フルオロポリエーテルをピリジンに0℃で溶解させ、固体の塩化トシルを加える（24時間）ことにより得られる。

その後、無水エタノール200mlおよび金属ナトリウム3.98gを、還流冷却器および窒素バルブ、プラグおよび250ml滴下漏斗を取り付けた500mlの3つ口フラスコに入れる。

ナトリウムが溶解した後、マロン酸エチル25.62mlを加え、5分後に80℃に加熱する。次いで、式（A³）のフルオロポリエーテル100gを滴下漏斗から加える。4時間後、低温のアルコール溶液をH₂O中に注ぎ込み、フッ素化オイルを沈殿として回収し、過剰のマロン酸エステルを留別して精製する。

式



10

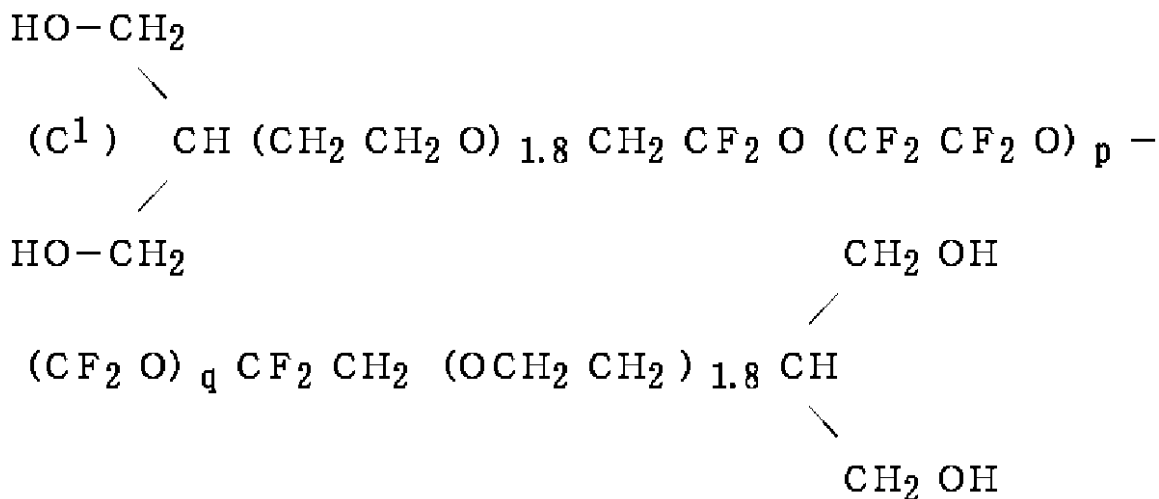
の化合物 90 g が分離される。

【0017】

機械的攪拌機、還流冷却器、窒素バルブおよび 250 ml の滴下漏斗を取り付けた 1 リットルの 3 口フラスコ中に、LiAlH₄ 1 mol の THF 溶液 200 ml を入れる。この LiAlH₄ 溶液に、無水 THF 200 ml に化合物 (B²) 80 g を溶解させた溶液を 50～60℃ で徐々に加える。

20

12 時間後に反応は終了し、溶剤および副生成物を酸性 H₂O で抽出することによりオイルを回収する。式



30

の化合物 68 g が得られる。

このポリオールをフェニルイソシアネート法で滴定し、当量 385 を得た。

温度および溶剤の百分率に応じた粘度レオロジー特性を表 1 に示す。

ポリオール (C¹) を、PTS (パラトルエンスルホン) 酸の触媒作用により、メラミン樹脂タイプ CYMEL 303 (Cyanamid 製) で、重量比 70:30 で架橋させ、均質で透明なフィルムを形成した。この場合ポリオールおよび架橋剤を含んで成る配合物の粘度を下げ、2 つの成分を均質化させるのに必要な溶剤の量は、MIBK 5 重量%であった。

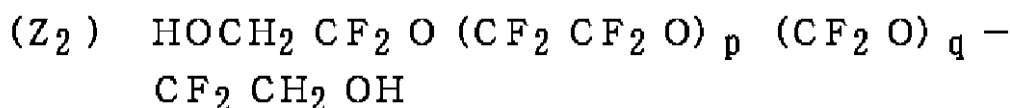
40

【0018】

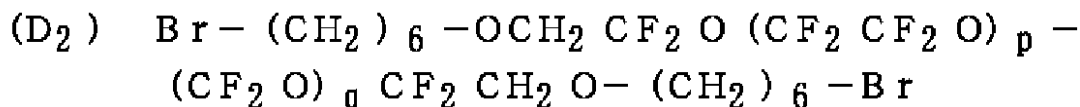
実施例 2

磁気攪拌機を取り付けた 2 リットルの 2 口フラスコ (窒素フラスコを備えた還流冷却器および 1 リットルの滴下漏斗) 中に、1, 6-ジブロモヘキサン 280 ml および t-ブタノール 100 ml を入れる。カリウム t-ブチラート 40 g を t-ブタノール 700 ml に溶解させ、式

50



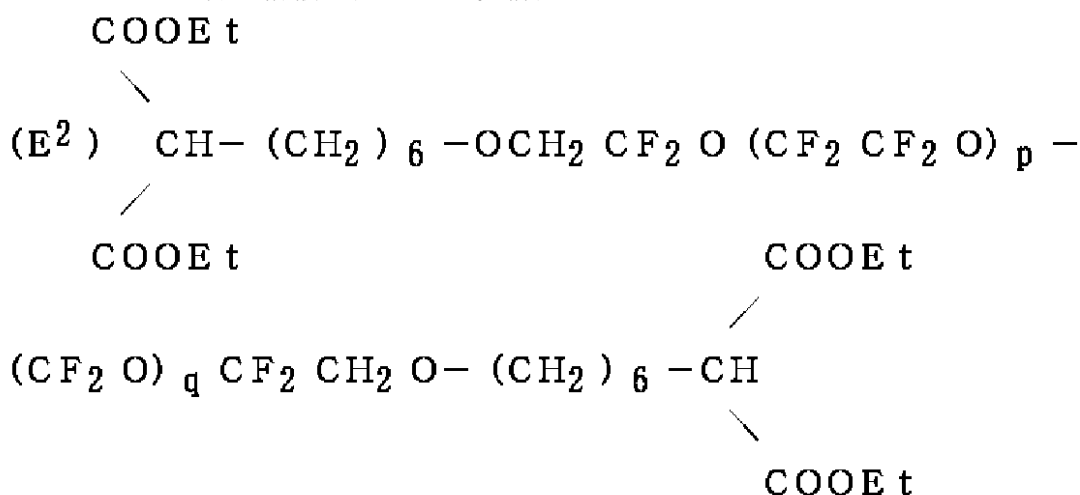
の、 $p/q = 0.77$ 、数平均分子量 $M_n 1000$ および官能価 1.96 のフルオロポリエーテル 150 g を含む溶液を、 80°C に維持したフラスコ中の溶液に 4 時間かけて滴下した。滴下終了の 2 時間後、溶液の pH は中性になる。次いで副生成物の塩 (KBr) を濾過し、過剰の t -ブタノールおよび $1,6$ -ジブロモヘキサンを蒸留により回収する。構造



10

に対応するフッ素化オイル (180 g) が残留物として得られる。

実施例 1 におけるマロン酸エステル化反応に関して記載したのと同様に、オイル (D_2) 100 g を、ナトリウム 5 g を無水エタノール 300 ml に溶解させ、マロン酸エチル 44.5 ml を含む溶液で処理する。構造

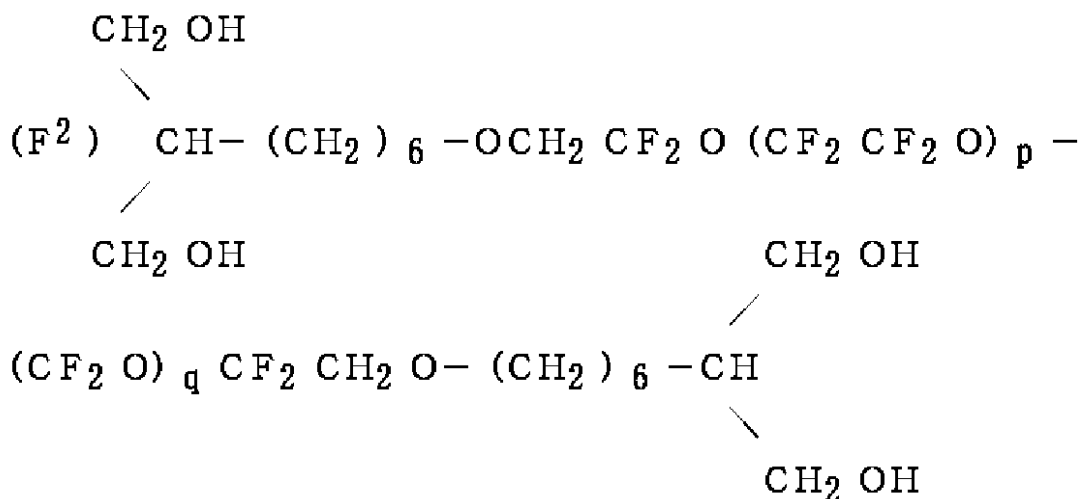


20

を有するオイル 103 g が回収される。

実施例 1 と同様に、テトラエステル (E^2) 100 g を、 1 M の LiAlH_4 の THF 溶液 200 ml をさらに THF 200 ml で希釈した溶液で還元する。式

30



40

の、当量 388 を有する化合物 80 g が回収される。

粘度および溶解度特性を表 1 に示す。

【0019】

50

架橋試験 1

ポリオール (F²) を、ジラウリン酸ジブチルスズ DBTDL 100 ppm を触媒として、酢酸ブチル中、トリメチロールプロパン 1 mol およびイソホロンジイソシアネート 3 mol で構成される、NCO/OH 比が約 1.1/1 であるイソシアネ酸系のプレポリマー性架橋剤 (プレポリマー TMP/IPDI) で、90℃、1 時間で架橋させた。酢酸ブチル溶剤は、フッ素化重合体および架橋剤からなる配合物に対して 10 重量% になる量で使用した。

得られた均質で透明なフィルムの特性は下記の通りである。

Al に対する密着性 (ISO 2409)	100%	
硬度 (Bucholtz, ISO 2815)	70	10
光沢 (ISO 2813, 60°)	78	
耐折り曲げ性 (MU 515)	< 3.17 mm	
MEK 試験 (架橋の検査)	> 100 往復	

【0020】

架橋試験 2

ポリオール (F²) を、前と同じ条件下で、トリメチロールプロパンおよび 2,4-トルエンジイソシアネートを基剤とするプレポリマー (プレポリマー TMP/TDI) の、配合物に対して 18 重量% の、酢酸ブチルおよび PMA (酢酸プロピレングリコールメチルエーテル) の混合物からなる溶剤を含む溶液で架橋させた。

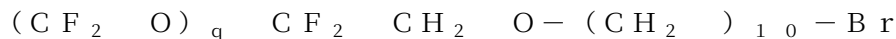
フィルムは前の試験と同様の外観を呈し、下記の特性を有する。

Al に対する密着性 (ISO 2409)	100%	
硬度 (ISO 2815)	75	
光沢 (ISO 2813)	80	
折り曲げ性 (MU 515)	< 3.17 mm	
MEK 試験	> 100 往復	

【0021】

実施例 3

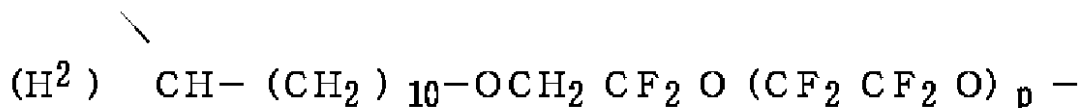
実施例 2 に準じて、フルオロポリエーテル (Z²) 150 g を 1,10-ジブロモデカン 450 g、カリウム t-ブチラート 40 g および t-ブタノール 800 ml で処理する。185 g の付加物



が回収される。

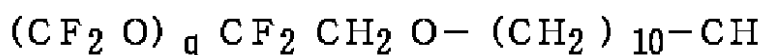
(G₂) 100 g を、マロン酸ジエチル 29 g、ナトリウム 3.85 g およびエタノール 200 ml で処理し、

COOE t



COOE t

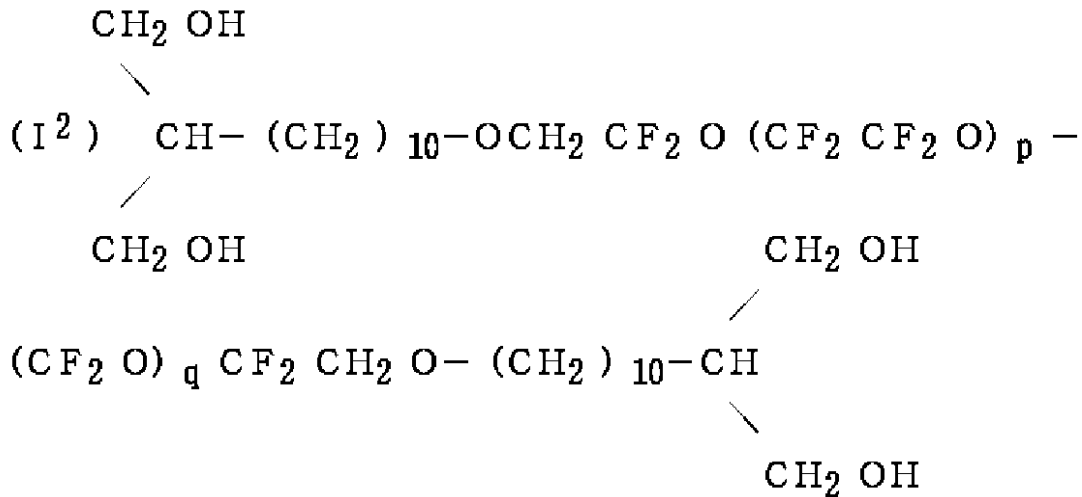
COOE t



COOE t

のテトラエステル 105 g を形成する。

最後にテトラエステル (H^2) 100 g を、通常の条件により $LiAlH_4$ / THF で還元し、式



10

のテトラオール 82 g が得られるが、この化合物は、フェニルイソシアネートで滴定することにより、当量が 358 であることが分かる。

このポリオールは室温で固体ワックス状であり (DSC で確認される様に約 +30℃ で融解する)、水素化およびフッ素化された鎖の混合組成物であるため、通常のほとんどの有機溶剤に可溶である (表 1 参照)。この物質は、水素化されたポリオール (例えばトリメチロールプロパン)、および Z^2 が誘導される、ヒドロキシル末端基を有するペルフルオロポリエーテルの様なフッ素化ジオールの両方と混和し得る。この様にして下記の混合物が得られる。

20

テトラオール (I^2)、トリメチロールプロパンおよび Z^2 型のフルオロポリエーテルジオールを含む配合物から形成されるフィルムの特性を以下に記載する。

【0022】

混合物 1

テトラオール (I^2) をフルオロポリエーテルジオール (Z^2) と、ヒドロキシル当量比 1 : 1 で混合する。これを、配合物に対して 15 重量%の酢酸ブチルおよび DBTL (触媒) 100 ppm を含む溶液中で、架橋性プレポリマー TMP/IPDI (NCO/OH 当量比を約 1.1 / 1 に維持) と混合し、架橋させる。この透明な溶液は、90℃、60 分間で架橋した。

30

得られた均質で透明なフィルムの特性は下記の通りである。

Al に対する密着性 (ISO 2409)	100 %
硬度 (ISO 2815)	60
光沢 (ISO 2813)	75
折り曲げ性 (MU 515)	< 3.17 mm
MEK 試験	> 100

40

【0023】

混合物 2

テトラオール (I^2) をトリメチロールプロパンと、ヒドロキシル当量比 1 : 1 で混合した。これを、酢酸ブチル (配合物に対して 19 重量%) 中で、架橋性プレポリマー TMP/IPDI (NCO/OH 1.1 / 1) で処理し、90℃で 1 時間架橋させる。

得られた均質で透明なフィルムの特性は下記の通りである。

Al に対する密着性 (ISO 2409)	100 %
硬度 (ISO 2815)	85
光沢 (ISO 2813)	82
折り曲げ性 (MU 515)	< 3.17 mm

50

MEK試験

> 100

【0024】

配合物自体1)

テトラオール (I^2) を、DBTL 100 ppmを含み、酢酸ブチル19重量%を含む配合物中で、NCO/OH比1.1/1に維持したプレポリマーTMP/IPDIで架橋させた。

上記の様にして得たフィルムの特性は下記の通りである。

Alに対する密着性 (ISO 2409) 100%

硬度 (ISO 2815) 70

光沢 (ISO 2813) 75

折り曲げ性 (MU 515) < 3.17 mm

MEK試験 > 100

10

【0025】

配合物自体2)

テトラオール (I^2) を、TMP 1 molおよび2,4-トルエンジイソシアネート3 molから形成された、NCO/OH比が1.1/1で、配合物中に合計19重量%の溶剤 (酢酸ブチルPMA混合物) を含むプレポリマー (プレポリマーTMP/TDI) で架橋させた。

フィルムは上記と同様の外観を有し、特性は下記の通りである。

Alに対する密着性 (ISO 2409) 100%

硬度 (ISO 2815) 83

光沢 (ISO 2813) 84

折り曲げ性 (MU 515) < 3.17 mm

MEK試験 > 100

20

【0026】

配合物自体3)

テトラオール (I^2) を、溶剤なしに (配合物に対する溶剤0重量%) CYMEL 303 と重量比8:2で混合し、p-トルエンスルホン酸の触媒作用により、130℃で30分間架橋させた。

フィルムは均質で透明であり、下記の特性を有する。

Alに対する密着性 (ISO 2409) 100%

硬度 (ISO 2815) 63

光沢 (ISO 2813) 78

折り曲げ性 (MU 515) < 3.13 mm

MEK試験 > 100

30

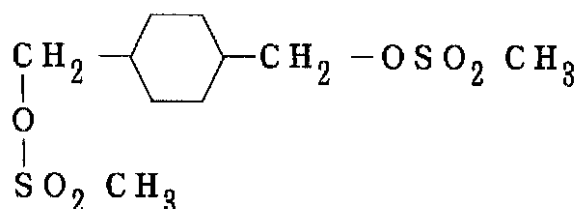
【0027】

実施例4

上記の実施例と同様に、式 (Z^2) のフルオロポリエーテルジオール100gをカリウムt-ブチラート34gと共にt-ブタノール600ml中に溶解させ、次いで、文献 (Haggis-Owen, "J. Chem. Soc.", 1953, 404~407頁) に記載されている方法により得た1,4-シクロヘキサジメタノールジメシレート

40

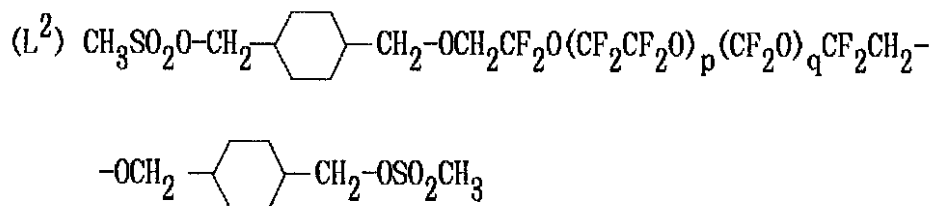
【化4】



50

100 g をジオキサン 400 ml に溶解させた溶液に 85℃ で加える。
冷却し、塩および過剰のジメシレートを経過した後、蒸発により、式

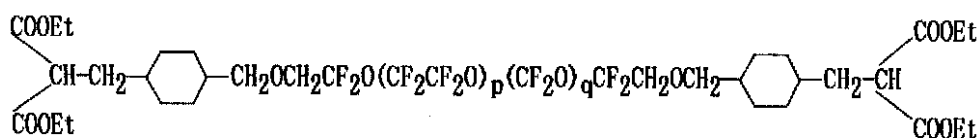
【化 5】



10

の化合物 105 g が回収される。ジメシレート (L^2) 100 g を、ナトリウム 4.25 g を無水エタノール 250 ml に溶解させ、マロン酸ジエチル 29.1 ml を含む溶液に加え、95 g のテトラエステル (M^2)

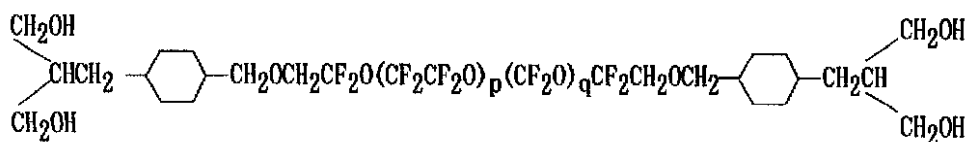
【化 6】



20

を得る。テトラエステル (M^2) 90 g を、1 M の LiAlH_4 を THF に溶解させた溶液 150 ml を無水 THF 300 ml で希釈した溶液で 55℃ で還元し、構造 (N^2)

【化 7】



30

に対応するオイル 82 g が得られるが、これはフェニルイソシアネート法で滴定することにより、ヒドロキシル当量が 640 であることが分かった。レオロジーおよび溶解度特性を表 1 に示す。

【0028】

架橋試験 1

テトラオール (N^2) を、配合物中に溶剤として酢酸ブチル 15 重量% および触媒として DBTDL 100 ppm を含むプレポリマー TMP/IPDI (NCO/OH 比 1.1/1) で、90℃、1 時間で架橋させ、下記の特性を有する均質で透明なフィルムを得た。

40

Al に対する密着性 (ISO 2409)	100%
硬度 (Bucholtz, ISO 2815)	60
光沢 (ISO 2813, 60°)	75
折り曲げ性 (MU 515)	< 3.17 mm
MEK 試験	> 100

【0029】

架橋試験 2

テトラオール (N^2) を、架橋性メラミン樹脂 (CYMEL 303, Cyanamid) と重量比 8:2 で混合し、p-トルエンスルホン酸を触媒として 130℃ で 30 分

50

間架橋させた。その様にして得た配合物には溶剤を使用しなかった。得られた均質で透明なフィルムの特性を以下に示す。

A1に対する密着性 (ISO 2409)	100%
硬度 (ISO 2815)	63
光沢 (ISO 2813)	75
折り曲げ性 (MU 515)	< 3.13 mm
MEK試験	> 100

【0030】

架橋試験3

テトラオール (N^2) を、配合物中に溶剤として酢酸ブチル18重量%および触媒として DBTDL 100 ppm を含む架橋性プレポリマー TMP / TDI (NCO / OH 比約 1.2 / 1) と混合し、90℃、1時間で架橋させ、均質で透明なフィルムを得た。

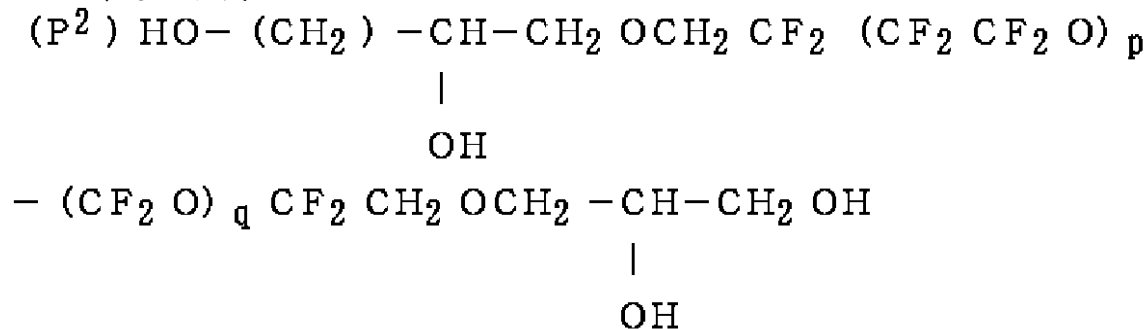
A1に対する密着性 (ISO 2409)	100%
硬度 (Bucholtz, ISO 2815)	70
光沢 (ISO 2813, 60°)	83
折り曲げ性 (MU 515)	< 3.13 mm
MEK試験	> 100

【0031】

実施例5

実施例2の同じフルオロポリエーテルジオール (Z^2) を架橋性プレポリマー TMP / IPDI (NCO / OH 1.1 / 1) および酢酸ブチル20%と混合し、透明な溶液を得る。触媒としてジラウリン酸ジブチルスズ100 ppm を含むその様な溶液を、90℃で60分間架橋させ、様々な基材 (アルミニウム、ガラス、プラスチック、等) に対する良好な密着性および高い弾性 (耐折り曲げ性および50%までの伸長) 有する、均質で透明なフィルムを得る。

0~10%の様々な量の、実施例3に示すポリオールのような、上記の多官能性水素化ポリオール、または式



のテトラオールを混合することにより、Bucholtz 尺度で極めて低い値から70~80までのフィルム硬度が得られる。 P^2 化合物は、有機化学の通常の製法により、例えばトブタノール中のカリウムトブチラートで塩形成したフルオロポリエーテルジオール (Z^2) をグリシドールのトブタノール溶液に70℃で加え、続いて中和することにより得られる。

P^2 のレオロジーおよび溶解度特性を表1に示す。

【0032】

実施例6

ブロックダイソシアネートによる混合物 Z-DOL (Z^2) / Z-テトラオール (P^2) の架橋の実施例。

$Z^2 + P^2$ の等量混合物 (3g) を、配合物中、触媒として DBTDL (NCO 基で 0.5 重量%) および溶剤として酢酸ブチル20重量%の存在下で、ケトキシムでブロックした IPDI (Huels から市販の VESTANAT B 1358) からのイソシアヌレート 2.8g で、150℃で30分間架橋させる。

10

20

30

40

50

下記の特性を有する均質で透明なフィルムが得られる。

A 1 に対する密着性 (I S O 2 4 0 9)	1 0 0 %
硬度 (I S O 2 8 1 5)	8 0
光沢 (I S O 2 8 1 3)	7 8
M E K 試験	> 1 0 0

【 0 0 3 3 】

比較例

ポリウレタン樹脂の比較合成

1 リットルの反応器中に、酢酸ブチル 1 5 0 m l、イソホロンジイソシアネート (I P D I) 1 m o l、次いでジラウリン酸ジブチルスズ (D B T D L) 1 m o l の 5 重量 % 10
酢酸ブチル溶液を入れる。この溶液を 7 0 ° C に加熱し、その中に式 Z² の Z - D O L 0 . 5 m o l を 2 時間かけて滴下する。滴下が終了した後、この溶液を 7 0 ° C でさらに 2 時間放置し、次いで、その様にして得たプレポリマーを、酢酸ブチル 1 5 0 m l およびトリメチロールプロパン (T M P) 1 m o l を含む第二の反応器中に入れる。

入れ終わった後、反応混合物を N₂ 中、7 0 ° C で、イソシアン酸基が消失 (I . R . 分析により) するまで放置する。

乾燥含有量 7 0 % で粘度 1 7 0 0 c P のフッ素化樹脂が得られる。

その様にして得られた、酢酸ブチル中の乾燥含有量 7 0 % のフッ素化ポリウレタン 1 0 g をさらに溶剤混合物 (P M A : 酢酸ブチル = 3 : 7) 8 g で希釈し、架橋性ポリイソシアネート (B a y e r の製品 D E S M O D U R N 3 3 0 0) 3 . 4 8 g と混合し、上 20
記の溶剤混合物 8 g に溶解させ、溶剤の最終濃度を 6 5 % にし、9 0 ° C で 1 時間架橋させた。

乾燥含有量の濃度をより高くすると、この配合物には最早塗料としてのレオロジー特性がなくなる。

【 0 0 3 4 】

表 1

実施 例	フッ素 化 重合体	ヒドロ キシル 当量	η (cP, 20℃)	*	** η 10%	溶剤 ケトン、 アル コール エステル 炭化 水素		
						アル コール	エステ ル	炭化 水素
1	A ²	630	144	4.1%	31	+	+	-
	C ¹	385	960	2.6%	123	+	+	-
2	Z ²	500	103	3.5%	17	+	+	-
	F ²	388	3500	2.2%	280	+	+	-
3	I ²	358	2370***	2.1%***	140***	+	+	+
4	N ²	640	2000	2.2%	130	+	+	-
5	P ²	300	2970	2.5%	240	+	+	-

* C_{1/2} は、オイル（“ドライ”）の粘度が半分になる濃度である（基準溶剤 MIBK、+20℃）、

** η 10%（MIBK 溶剤 10 重量%）は、MIBK 中の“ドライ”が 90 重量%である溶液の粘度 cP である（T=+20℃）、

*** +32℃、すなわちテトラオール I² の融点より 2℃高い温度で行なわれた粘度測定試験

+ オイル（本発明の“ドライ”）が記載する種類の溶剤に可溶であることを意味する。

- オイルが記載する種類の溶剤に不溶であることを意味する。

+ オイルが部分的に可溶である、すなわち溶解性に相違があることを意味する

。

10

20

30

フロントページの続き

- (72)発明者 ステファアーノ、トゥルリ
イタリア国ミラノ、ピア、カンディアーニ、10
(72)発明者 マッシモ、シッチターノ
イタリア国ミラノ、ピア、デル、ダヌービオ、6

審査官 藤原 浩子

- (56)参考文献 特開昭59-191721 (JP, A)
特開昭62-270019 (JP, A)
特開平02-049026 (JP, A)
特開平03-025720 (JP, A)
特開平07-025997 (JP, A)
特開平06-329787 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C09D171/02
C08G 65/00 - 65/48