

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5715692号
(P5715692)

(45) 発行日 平成27年5月13日(2015.5.13)

(24) 登録日 平成27年3月20日(2015.3.20)

(51) Int.Cl.

F 1

C08L 71/00 (2006.01)
C09D 171/00 (2006.01)C08L 71/00
C09D 171/00

Z

請求項の数 3 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2013-516769 (P2013-516769)
 (86) (22) 出願日 平成23年6月23日 (2011.6.23)
 (65) 公表番号 特表2013-531718 (P2013-531718A)
 (43) 公表日 平成25年8月8日 (2013.8.8)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2011/041646
 (87) 國際公開番号 WO2011/163485
 (87) 國際公開日 平成23年12月29日 (2011.12.29)
 審査請求日 平成26年1月10日 (2014.1.10)
 (31) 優先権主張番号 13/111,504
 (32) 優先日 平成23年5月19日 (2011.5.19)
 (33) 優先権主張国 米国(US)
 (31) 優先権主張番号 61/358,505
 (32) 優先日 平成22年6月25日 (2010.6.25)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国、ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100088155
 弁理士 長谷川 芳樹
 (74) 代理人 100128381
 弁理士 清水 義憲
 (74) 代理人 100162640
 弁理士 柳 康樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】フッ素化組成物、その組成物をコーティングする方法、及びその方法による物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 51 ~ 95 重量部の下式 :

$$R_{f_a}O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)CH_2OZ^1Si(Y^1)_3$$
 により表される第1のポリフルオロポリエーテルシランと、

[式中、

$$Z^1 \text{ は、 } -R^1-S-R^2- \text{ 、 } -R^1-S(=O)-R^2- \text{ 、 又は } -R^1-S(=O)$$

$$-R^2- \text{ (式中、 } R^1 \text{ 及び } R^2 \text{ は、独立して、 } 1 \sim 12 \text{ 個の炭素原子を有するアルキレン基を表す。) を表し、}$$
各 Y^1 は、独立して加水分解性基を表し、
$$R_{f_a} \text{ は、 } 1 \sim 12 \text{ 個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基を表し、場合により少なくとも } 1 \text{ 個の鎖中連結された酸素原子又は } -NR^8- \text{ 基 (式中、 } R^8 \text{ は、パーフルオロアルキル基を表す。) で置換され、}$$
 p は、3 ~ 50 の範囲の数である。]

(b) 5 ~ 49 重量部の下式 :

$$R_{f_b}[R^5CH_2OZ^2Si(Y^2)_3]_2$$

により表される第2のポリフルオロポリエーテルシランと、

[式中、

$$Z^2 \text{ は、独立して、 } -R^3-S-R^4- \text{ 、 } -R^3-S(=O)-R^4- \text{ 、 又は } -R^3$$

$$S(=O)_2-R^4- \text{ を表し (式中、 } R^3 \text{ 及び } R^4 \text{ は、独立して、 } 1 \sim 12 \text{ 個の炭素原子$$

10

20

を有するアルキレン基を表す。)、

各 Y^2 は、独立して加水分解性基を表し、

各 R^5 は、独立して共有結合、又は $-(OR^7)_b-$ を表し(式中、各 R^7 は、独立して分枝したパーフルオロアルキレン基を表し、各 b は、独立して 1 以上の数を表す。)、

R_{f_b} は、少なくとも 3 個の炭素原子を有するパーフルオロアルキレン基を表し、場合により少なくとも 1 個の鎖中連結された酸素原子又は $-NR^6-$ 基(式中、 R^6 は、パーフルオロアルキル基を表す。)で置換されている。]

を含むフッ素化組成物。

【請求項 2】

基材を塗装する方法であって、請求項 1 に記載のフッ素化組成物を当該基材の表面の少なくとも一部に付着させることを含む方法。 10

【請求項 3】

請求項 2 に記載の方法にしたがって調製された塗装基材を含む物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、ポリフッ素化されたポリエーテルの混合物を含む組成物、その組成物をコーティングする方法、及びその方法によって製造された物品に関する。

【背景技術】

【0002】

いくつかのフッ素化化合物が基材の保護コーティングに使用されている。一般的にこうした保護コーティングによれば、基材は、例えば鉱質沈着物、油性及び/又はグリース沈着物(例えば指紋)、際付き(water damage)、並びに墨痕(ink mark)などの 1 種以上の環境物質によって汚された状態になりやすく、かつより簡単にきれいにすることができる。保護コーティングによって処理された基材の例としては、浴室用品、台所用品、家庭用品、鏡、及び自動車のホイール及びリムが挙げられる。

しかしながら、これまでに使用されている一部のフッ素化化合物、特にポリフルオロボリエーテル基を含みかつアミド結合を有するものは、加水分解しやすく、加水分解条件下では分解してその効果を失う場合がある。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0003】

一態様では、本開示は、

(a) 51 ~ 95 重量部の下式：

$R_{f_a}O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)CH_2OZ^1Si(Y^1)_3$

により表される第 1 のポリフルオロポリエーテルシランと、[式中、

Z^1 は、 $-R^1-S-R^2-$ 、 $-R^1-S(=O)-R^2-$ 、又は $-R^1-S(=O)R^2$ (式中、 R^1 及び R^2 は、独立して、1 ~ 12 個の炭素原子を有するアルキレン基を表す。)を表し、

各 Y^1 は、独立して加水分解性基を表し、

R_{f_a} は、1 ~ 12 個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基を表し、場合により少なくとも 1 個の鎖中連結された(catenated)酸素原子又は

$-NR^8$ 基(式中、 R^8 は、パーフルオロアルキル基を表す。)で置換され、

p は、3 ~ 50 の範囲の数である。]

(b) 5 ~ 49 重量部の下式：

$R_{f_b}[R^5CH_2OZ^2Si(Y^2)_3]_2$

により表される第 2 のポリフルオロポリエーテルシランと、[式中、

各 Z^2 は、独立して、 $-R^3-S-R^4-$ 、 $-R^3-S(=O)-R^4-$ を表し、又は

$-R^3S(=O)_2-R^4$ を表し(式中、 R^3 及び R^4 は、独立して、1 ~ 12 個の炭素原子を有するアルキレン基を表す。)、

20

30

40

50

各 Y² は、独立して加水分解性基を表し、

各 R⁵ は、独立して共有結合、又は - (O R⁷)_b - を表し（式中、各 R⁷ は、独立して分枝したパーフルオロアルキレン基を表し、各 b は、独立して 1 以上の数を表す。）、

R_f_b は、少なくとも 3 個の炭素原子を有するパーフルオロアルキレン基を表し、場合により少なくとも 1 個の鎖中連結された酸素原子又は

- N R⁶ - 基（式中、R⁶ は、パーフルオロアルキル基を表す。）

で置換されている。] と、を含むフッ素化組成物を提供する。

いくつかの実施形態では、第 2 のポリフルオロポリエーテルシランは下式：

(Y²)₃ Si Z² OCH₂ CF₂ R⁹ CF₂ CH₂ OZ² Si (Y²)₃

[式中、R⁹ は、1 ~ 50 個の - OCF₂ CF₂ - 基が 3 ~ 40 個の - OCF₂ - 基とランダムに混在して構成される 2 値の基である。] により表される。 10

【0004】

いくつかの実施形態では、Z¹ は、下式：

- R¹ - S - R² -

により表される 2 値の基であり、R¹ 及び R² のそれぞれは独立して、1 ~ 12 個の炭素原子を有するアルキレン基を表す。いくつかの実施形態では、Z¹ は、- CH₂ CH₂ CH₂ SCH₂ CH₂ CH₂ - である。

【0005】

いくつかの実施形態では、Z² は、下式：

- R³ - S - R⁴ -

20

により表される 2 値の基であり、R³ 及び R⁴ のそれぞれは独立して、1 ~ 12 個の炭素原子を有するアルキレン基を表す。いくつかの実施形態では、Z² は、- CH₂ CH₂ CH₂ SCH₂ CH₂ CH₂ - である。

【0006】

いくつかの実施形態では、フッ素化組成物は、第 1 のポリフルオロポリエーテルシラン及び第 2 のポリフルオロポリエーテルシランの合計重量に対して 60 ~ 96 重量部、又は 65 から 75 重量部の第 1 のポリフルオロポリエーテルシランを含む。

【0007】

本開示に基づくフッ素化組成物は、例えば基材上に保護コーティングを与えるうえで有用である。したがって、別の態様では、本開示は、基材をコーティングするための方法であって、本開示に基づくフッ素化組成物を基材の表面の少なくとも一部に塗布することを含む方法を提供する。いくつかの実施形態では、前記基材の表面は、プラズマ蒸着によって形成されたケイ素、酸素、及び水素を含む層を有する。いくつかの実施形態では、プラズマ蒸着はイオン支援型プラズマ蒸着を含む。いくつかの実施形態では、前記基材の表面は、ダイヤモンド様ガラスを含む。いくつかの実施形態では、前記少なくとも部分的にフッ素化された組成物は、熱蒸発及び凝縮によって前記基材の表面に付着される。いくつかの実施形態では、前記基材の表面の前記少なくとも一部は、金属、セラミック、及び／又はガラスを含む。いくつかの実施形態では、前記基材は、台所用品、浴室用品、又は家庭用品からなる群から選択される。 30

【0008】

更なる別の態様では、本開示は、本開示に基づく任意の方法にしたがって調製されコーティングされた基材を含む物品を提供する。

【0009】

有利な点として、本開示に基づくフッ素化組成物から調製された保護コーティングは、優れた性能及び耐加水分解性を示す。

【0010】

本明細書及び特許請求の範囲において、特に断らないかぎりは数値の範囲はそれらの端点を含む。

【0011】

本明細書及び特許請求の範囲において、加水分解性基なる用語は、pH が 1 ~ 10 の液 50

体の水及び大気圧(0.1~1 MPa)の作用により、それが結合した原子から容易に切断又は除去される基のことを指す。

【0012】

上記の実施形態は、本開示の教示を鑑みて明らかに誤った組み合わせでないかぎり、あらゆる組み合わせで実施することができる。本開示の特徴及び利点は、発明を実施するための形態、及び添付の特許請求の範囲を考慮することで更に深い理解が得られるであろう。

【0013】

本明細書において、パーフルオロアルキル基又はパーフルオロアルキレン基に関連して用いる、「鎖中連結された原子又は基で置換された」なる語句は、パーフルオロアルキル基又はパーフルオロアルキレン基の内部の炭素原子(すなわち末端ではない)及びそれに付随するフッ素原子が、それぞれの原子又は基によって置換されている化学構造のことを指す。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本開示による例示的な物品の概略側面図。本開示の原理の範囲及び趣旨の範囲内に含まれる他の多くの改変例及び実施形態が当業者によって考案されうる点は理解されるはずである。

【発明を実施するための形態】

【0015】

第1のポリフルオロポリエーテルシランは、下式：



により表される1種以上の化合物を含む。R_{f,a}は、1~12個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基を表し、場合により少なくとも1個の鎖中連結された酸素原子又は-NR⁸-基[式中、R⁸は、パーフルオロアルキル基(例えば1~6個の炭素原子又は1~4個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基)を表す。]で置換されている。いくつかの実施形態では、R_{f,a}は、2~6個の炭素原子、2~4個の炭素原子、又は3個の炭素原子を有する。代表的なR_{f,a}基としては、パーフルオロメチル、パーフルオロエチル、パーフルオロプロピル、パーフルオロブチル、パーフルオロペンチル、パーフルオロヘキシル、CF₃CF₂O CF₂CF₂CF₂-、CF₃O CF₂CF₂CF₂-、CF₃CF₂O CF₂CF₂CF₂-、CF₃CF₂CF₂(O CF₂CF₂)_x(式中、xは1~4の範囲である。)、CF₂CF₂N(CF₃)CF₂CF₂CF₂-、及びCF₃CF₂N(CF₂CF₂CF₂CF₃)CF₂CF₂CF₂-が挙げられる。

【0016】

各Y¹は、独立して加水分解性基を表す。例としては、1~3個の炭素原子を有する低級アルコキシ(例えばメトキシ、エトキシ、及びプロポキシ)、ハライド(例えばクロライド及びブロマイド)、及び2~4個の炭素原子を有する低級アルカノイルオキシ(例えばアセトキシ及びプロパノイルオキシ)が挙げられる。

【0017】

Z¹は、-R¹SR²-、-R¹S(=O)R²-、又は-R¹S(=O)₂R²-を表す。R¹及びR²は独立して、1~12個の炭素原子を有するアルキレン基を表す。いくつかの実施形態では、R¹及びR²は、独立して、1~8個、6個、又は4個の炭素原子を有するアルキレン基を表す。R¹及びR²アルキレン基の例としては、メチレン、エタン-1,2-ジイル(-CH₂CH₂-)、プロパン-1,2-ジイル、プロパン-1,3-ジイル、ブタン-1,4-ジイル、ヘキサン-1-6-ジイル、オクタン-1,8-ジイル、イソオクタン-1,7-ジイル、及びドデカン-1,10-ジイルが挙げられる。1つの特に有用なZ¹基として、-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-がある。

【0018】

pの値は3~50の範囲である。例としては、3~50、3~20、及び3~10の範

10

20

30

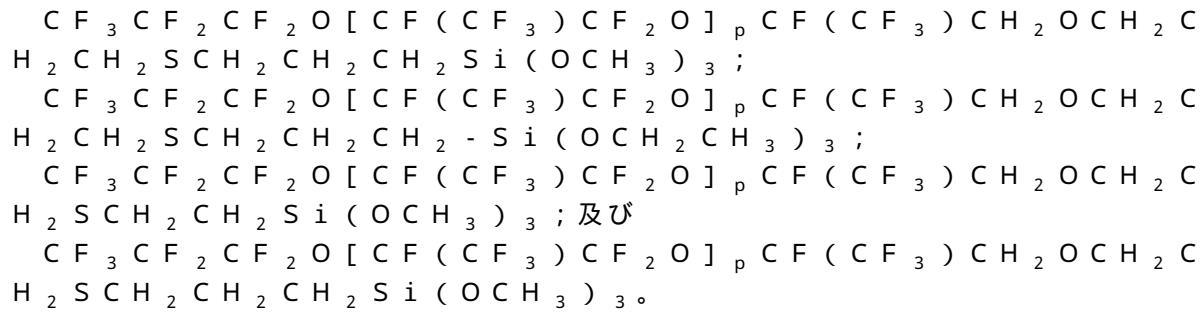
40

50

囲の p の値が挙げられる。

【0019】

有用な第1のポリフルオロポリエーテルシランの例としては、以下のとおおまかな平均的構造が挙げられる。すなわち、



【0020】

第2のポリフルオロポリエーテルシランは、下式：



により表される1種以上の化合物を含む。

【0021】

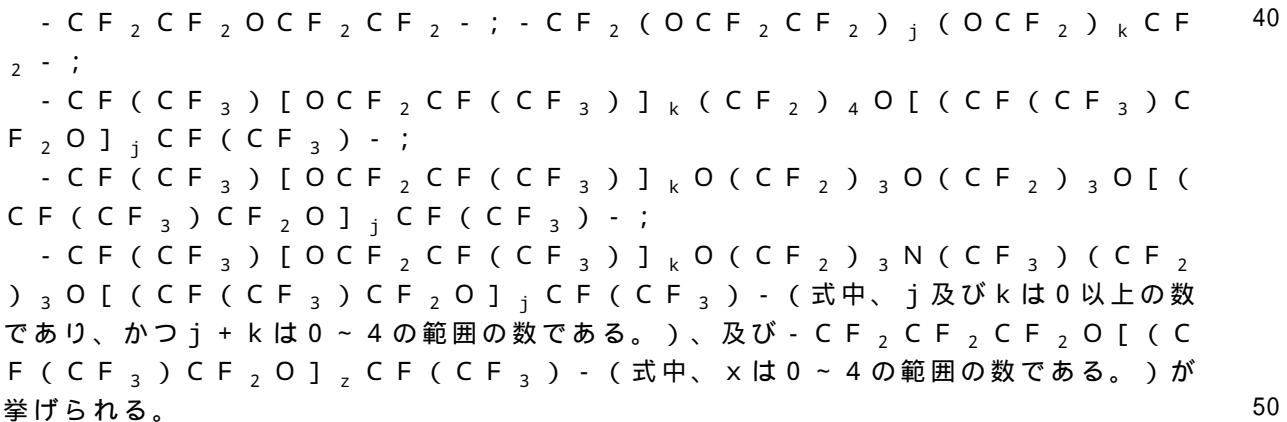
各 Y² は、独立して加水分解性基を表す。例としては、1~3個の炭素原子を有する低級アルコキシ（例えばメトキシ、エトキシ、及びプロポキシ）、ハライド（例えばクロライド及びプロマイド）、及び2~4個の炭素原子を有する低級アルカノイルオキシ（例えばアセトキシ及びプロパノイルオキシ）が挙げられる。 20

【0022】

各 Z² は、独立して - R³ S R⁴ -、 - R³ S (=O) R⁴ -、又は - R³ S (=O) R⁴ - を表す。 R³ 及び R⁴ は、独立して、1~12個の炭素原子を有するアルキレン基を表す。いくつかの実施形態では、R³ 及び R⁴ は、独立して、1~8個、6個、又は4個の炭素原子を有するアルキレン基を表す。 R³ 及び R⁴ アルキレン基の例としては、メチレン、エタン-1,2-ジイル、プロパン-1,2-ジイル、プロパン-1,3-ジイル、ブタン-1,4-ジイル、ヘキサン-1-6-ジイル、オクタン-1,8-ジイル、イソオクタン-1,7-ジイル、及びドデカン-1,10-ジイルが挙げられる。1つの特定の有用な Z² 基として、- C H₂ C H₂ C H₂ S C H₂ C H₂ C H₂ - がある。 30

【0023】

R_{f,b} は、少なくとも3個の炭素原子を有するパーフルオロアルキレン基を表し、場合により少なくとも1個の鎖中連結された酸素原子又は - N R⁶ - 基（式中、R⁶ は、パーフルオロアルキル基（例えば1~6個の炭素原子、又は1~4個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基）で置換されている。少なくとも3個の炭素原子を有するパーフルオロアルキレン基の例としては、パーフルオロプロピレン-1,2-ジイル、パーフルオロプロピレン-1,3-ジイル、パーフルオロブチレン-1,4-ジイル、パーフルオロオクチレン-1,8-ジイルが挙げられる。少なくとも1個の鎖中連結された酸素原子又は - N R⁶ - 基によって置換されたパーフルオロアルキレン基の例としては、



【0024】

各 R^5 は、独立して共有結合、又は - (OR^7)_b - [式中、各 R^7 は、独立して、分枝したパーカルオロアルキレン基 (例えれば、1、2、3、又は4個の炭素原子 ~ 6、8、10、又は12個の炭素原子を有する分枝したパーカルオロアルキレン基) を表し、かつ各 b は、独立して1以上の数を表す (例えれば、1、2、3、4、6、8、及び / 又は12以上)] を表す。代表的な R^5 基としては、パーカルオロエチレン - 1, 2 - ディル、パーカルオロプロピレン - 1, 3 - ディル、パーカルオロブチレン - 1 - 4 - ディル、パーカルオロポリ (プロピレンオキシ) 基、及びパーカルオロポリ (オキシプロピレン) 基が挙げられる。

【0025】

いくつかの実施形態では、第2のポリフルオロポリエーテルシランを表す式は、より詳細に下記のように書き表すことができる。すなわち、



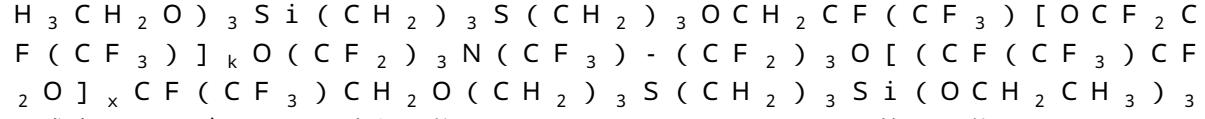
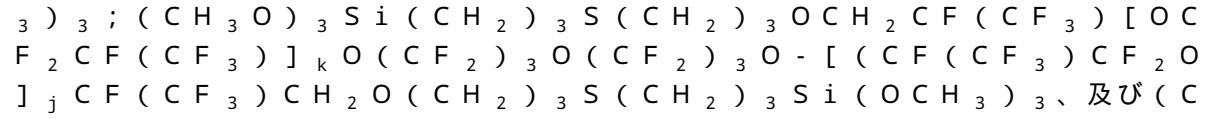
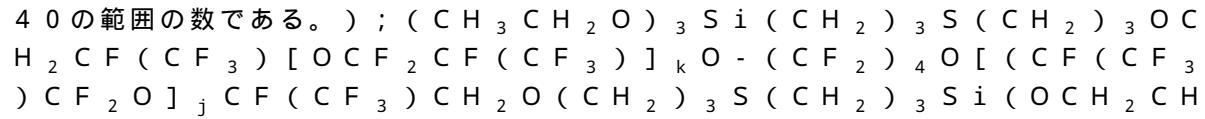
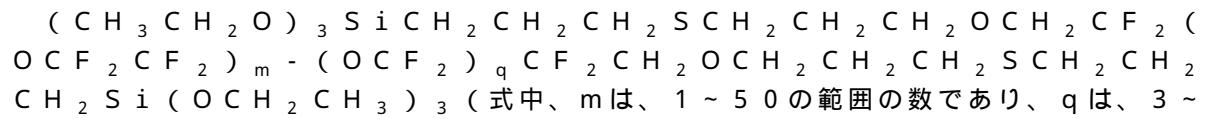
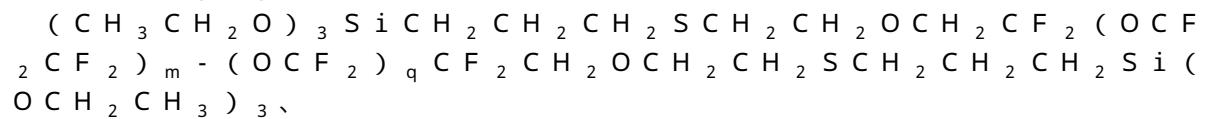
[式中、 R^9 は、1 ~ 50個 (例えば8 ~ 20個、8 ~ 15個、及び / 又は9 ~ 12個) の - $OCF_2 CF_2$ - 基が、3 ~ 40個 (例えば3 ~ 30個、1 ~ 20個、1 ~ 15個、及び / 又は1 ~ 12個) の - OCF_2 - 基とランダムに混在して構成される2価の基である]。

【0026】

個々の化合物においては (上記に定義したような) m 、 p 、及び q の (整数に対応した) 整数値のみが可能であるが、こうした化合物の混合物は非整数値 (整数に対応していない) を有しうるものであり、例えは本明細書における代表的な式と同様、本開示の範囲に含まれるものと考えられる点は認識されるであろう。

【0027】

有用な第2のポリフルオロポリエーテルシランの例としては、以下のとおおまかな平均的構造が挙げられる。すなわち、



【0028】

第1のポリフルオロポリエーテルシラン及び第2のポリフルオロポリエーテルシランは、従来の方法によって合成することができる。例えは、米国特許第7,294,731

B 1 号 (フリン (Flynn) ら) に述べられるような方法を、本開示の実施において使用されるポリフルオロポリエーテルシランを調製するために容易に適用することができる。更に例示的な技法を下記の実施例の項において示す。

【 0 0 2 9 】

ポリフルオロポリエーテルシランは、一般的にオリゴマー及び / 又はポリマーの分布を有している。望ましくは、こうした分布では、分布中のポリフルオロポリエーテルシランの全重量に対して、重量平均分子量が 750 未満であるポリフルオロポリエーテルセグメントを有するポリフルオロポリエーテルシランの量が、10 重量 % 以下、より望ましくは 5 重量 % 以下、より望ましくは 1 重量 % 以下、更により望ましくはほぼ 0 又は 0 重量 % である。

10

【 0 0 3 0 】

第 1 のポリフルオロポリエーテルシランの量は、第 1 のポリフルオロポリエーテルシラン及び第 2 のポリフルオロポリエーテルシランの合計重量に対して 51 ~ 95 重量部である。いくつかの実施形態では、第 1 のポリフルオロポリエーテルシランの量は、第 1 のポリフルオロポリエーテルシラン及び第 2 のポリフルオロポリエーテルシランの合計重量に対して 60 ~ 95 重量部、又は 65 ~ 75 重量部の範囲である。同様に、第 2 のポリフルオロポリエーテルシランの量は、第 1 のポリフルオロポリエーテルシラン及び第 2 のポリフルオロポリエーテルシランの合計重量に対して 5 ~ 49 重量部の範囲である。いくつかの実施形態では、第 2 のポリフルオロポリエーテルシランの量は、第 1 のポリフルオロポリエーテルシラン及び第 2 のポリフルオロポリエーテルシランの合計重量に対して 20 ~ 40 重量部、又は 25 ~ 35 重量部である。

20

【 0 0 3 1 】

いくつかの実施形態では、フッ素化組成物は少なくとも 1 種類の有機溶媒を更に含む。任意の有機溶媒又は有機溶媒の混合物は、1 種以上のポリフルオロポリエーテルシランを少なくとも約 0.01 重量 % で溶解又は懸濁できるものであることが望ましい。いくつかの実施形態では、溶媒又は溶媒の混合物は、水に対する溶解度が少なくとも約 0.1 重量 % であり、これらの実施形態の特定のものでは、酸に対する溶解度が少なくとも約 0.01 重量 % であることが望ましい。

【 0 0 3 2 】

好適な有機溶媒又は溶媒の混合物は、例えばメタノール、エタノール、及びイソプロパノールなどの脂肪族アルコール；アセトン及びメチルエチルケトンなどのケトン；酢酸エチル及びギ酸メチルなどのエステル；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチル *t* - ブチルエーテル及びジプロピレングリコールモノメチルエーテル (DPM) などのエーテル、例えばヘプタン、デカン、及びパラフィン溶剤などのアルカンのような炭化水素溶媒；パーカルオロヘキサン及びパーカルオロオクタンなどのフッ素化炭化水素；ペンタフルオロブタンなどの部分フッ素化炭化水素；メチルパーカルオロブチルエーテル及びエチルパーカルオロブチルエーテルなどのヒドロフルオロエーテルから選択することができる。

30

【 0 0 3 3 】

これらの実施形態の特定のものでは、フッ素化溶媒はヒドロフルオロエーテルである。これらの実施形態の特定のものでは、ヒドロフルオロエーテルは、メチルパーカルオロブチルエーテルである。

40

【 0 0 3 4 】

フッ素化組成物は、1 種以上の酸を更に含んでもよい。代表的な酸としては、酢酸、クエン酸、ギ酸、トリフルオロメタンスルホン酸、パーカルオロ酪酸、硫酸、塩酸、及びこれらの混合物が挙げられる。

【 0 0 3 5 】

フッ素化組成物を基材の表面の少なくとも一部に塗布することによって本開示に基づく物品を得ることができる。例えば、図 1 を参照すると、物品 100 は基材 120 上に層 110 を有する。

50

【0036】

フッ素化組成物は、各種のコーティング法を使用して基材の表面に塗布することができる。このような方法としては、これらに限定されるものではないが、噴霧、浸漬、ロールコーティング、刷毛塗り、延展、フローコーティング、及び蒸着が挙げられる。一般的にフッ素化組成物は、必要に応じて乾燥を行った後にフッ素化組成物の単一層が形成されるように基材上にコーティングされる。一般的にこうした単一層は、厚さ約0.001～約1μm、より一般的には厚さ約0.001～約0.010μmである。

【0037】

処理しようとする基材は、当該技術分野では周知の方法によって前洗浄することによってフッ素化組成物を塗布するのに先立って汚れを除去することができる。有用な前洗浄法の1つとして酸素プラズマへの曝露がある。この前洗浄を行うには、チャンバ内の圧力を1.3Pa(10mTorr)～27Pa(200mTorr)に維持する。プラズマは、500W～3000Wの高周波出力レベルで発生される。アセトン若しくはエタノールのような有機溶媒による溶媒洗浄工程、又は酸エッチング処理を酸素プラズマへの曝露に先立って行うこともできる。

10

【0038】

蒸着を用いる場合、化学気相成長の際にフッ素化組成物が気化される条件は、ポリフルオロポリエーテルシランの構造及び分子量に応じて変わりうる。特定の実施形態では、気化は約1.3Pa(約0.01torr)よりも低い圧力、約0.013Pa(約10⁻⁴torr)よりも低い圧力、又は更には0.0013Pa(約10⁻⁵torr)～約0.00013Pa(約10⁻⁶torr)の圧力で起こりうる。これらの実施形態の特定のものでは、気化は、少なくとも約80、少なくとも約100、少なくとも約200、又は少なくとも約300の温度で起こりうる。気化工程では、例えば伝導加熱、対流加熱、マイクロ波照射加熱などによりエネルギーを付与してもよい。

20

【0039】

例えばプラズマ蒸着によって表面が形成されるようないくつかの実施形態では、蒸着法によって、更なる取り扱い及び環境への曝露によって基材の表面が汚染される機会が低減され、それに応じて収量低下の低減につながりうる。更に、層がプラズマ蒸着によって形成される際、フッ素化組成物を同じチャンバ内又は接続された真空チャンバ内でコーティングすることがより効率的でありうる。更に、フッ素化組成物は、硬化を行うために酸条件及び/又は更なる加熱を必要としない場合もある。有用な真空チャンバ及び装置は当該技術分野では周知のものである。例としては、PLASMA THERMモデル3032(ニュージャージー州クレッソン所在のプラズマサーモ社(Plasmatherm)より販売される)及び900 DLS(オハイオ州グローブポート所在のサティスバキューム・オブ・アメリカ社(Satis Vacuum of America)より販売される)が挙げられる。

30

【0040】

蒸着によってフルオロケミカル組成物を塗布するには、通常、組成物及び基材をチャンバ内に置き、チャンバ内の圧力を低下させ、フルオロケミカル組成物を加熱する。フルオロケミカル組成物は通常は、るつぼ中に維持されるが、いくつかの実施形態では、組成物をセラミックペレット又は金属メッシュなどの多孔質マトリックス中に吸収させ、ペレットをチャンバ内で加熱する。

40

【0041】

フルオロケミカル組成物を蒸気の状態に変化させるのに充分なエネルギーを組成物に加え、次いでこの蒸気は、他の成分としばしば混ぜ合わせた後、基材上に膜形態で置かれるようになる。ソース材料を蒸気相に転換するプロセス、及びコーティング粒子を基材の方向に向けさせるプロセスにおいて静電場及び/又は電磁場を用いることができる。有用な蒸着法としては、例えば、スパッタリング、反応性スパッタリング、蒸発法、反応性蒸発法、イオン支援反応性蒸発法、イオンビーム支援蒸着法、陰極アーク蒸発法、非平衡マグネットロニクスパッタリング、高出力インパルスマグネットロニクスパッタリング(HIPIMS)、並びに熱及び電子ビーム(eビーム)蒸発法が挙げられる。米国特許第4,556,

50

471号(バーグマン(Bergman)ら)に開示される装置のような当該技術分野では周知の蒸着装置を使用することができる。

【0042】

フッ素化組成物は、基材の表面、例えば、-SiOH基を有する基材表面上のケイ素、酸素、及び水素を含む層と反応して、Si-O-Si基中の結合を含む共有結合を形成することによって耐久性コーティングを形成する。耐久性コーティングを調製するには、Si-O-Si基を形成する縮合が起こり、それによって硬化が起こるように、一般的には上記に述べた加水分解性基の加水分解を引き起こすに充分な水が存在しなくてはならない。この水は例えば、コーティング組成物中に存在するか、基材表面に吸着されているか、又は周囲雰囲気に由来するものであってよい。一般的には、コーティング法が、室温で、水分を含む雰囲気中、例えば相対湿度が約30%~約50%の雰囲気中で行われる場合には、耐久性コーティングの調製に充分な水分が存在する。

【0043】

コーティングする基材は、一般的に室温で(一般的に約15~約30、より一般的には約20~約25)コーティング組成物と接触させればよい。また、コーティング組成物を、例えば60~150の温度に予熱した基材に塗布することもできる。フッ素化組成物の塗布後、コーティングした基材を乾燥し、得られたコーティングを周囲温度(例えば、約15~約30)、又は昇温状態(例えば、約40~約300)で、硬化が起こるのに充分な時間、硬化させることができる。

【0044】

コーティング可能な表面を有するあらゆる基材を使用することができる。一般的に基材は固体である。代表的な基材には、金属、セラミック、合成及び/若しくは天然ポリマー、並びに/又はガラスが含まれる。効果を最も高めるには、基材は、例えば水酸基などの前記第1及び第2のポリフルオロポリエーテルシランと共有結合を形成することが可能な基を有する表面を有さなければならない。

【0045】

有用な金属は、例えば、クロム、鉄、アルミニウム、銅、ニッケル、亜鉛、スズ、ステンレス鋼、黄銅、並びにこれらの合金及び組み合わせから選択することができる。

【0046】

基材の例としては、これらに限定されるものではないが、台所及び浴室の蛇口、飲み口、取っ手、注ぎ口、シンク、配水管、手すり、タオル掛け、カーテンレール、食器洗い機のパネル、冷蔵庫のパネル、ストーブの天板、ストーブのパネル、オープンのパネル、電子レンジのパネル、排気フード、グリル、金属ホイール又はリム、ハサミの刃、ペーパーカッター、ペーパーシュレッダー、カミソリの刃、切削工具、スタンピングダイ、金型、窓、鏡、眼鏡のレンズ、タイル、タブ、トイレ、及びシンクが挙げられる。

【0047】

いくつかの実施形態では、プライマーの付着、又は他の何らかの表面の物理的又は化学的改質法によって基材の表面の適合性を高めることができる。プラズマ蒸着法を使用することができる。例えば、いくつかの実施形態では、当該技術分野においてダイヤモンド様ガラスとして知られる、ケイ素、酸素、及び水素を含む層を、基材の表面をフルオロケミカル組成物でコーティングする前に基材の表面に付着させる。

【0048】

ダイヤモンド様ガラス層(例えば、ケイ素、酸素、及び水素)を基材の表面の少なくとも一部にプラズマ蒸着によって形成することは、RF(高周波)源を電源とする少なくとも1個の電極及び少なくとも1個の接地電極を有する容量結合型システムを有する好適な反応チャンバ内で行うことができる。ダイヤモンド様ガラス層を調製するための材料及び方法に関する詳細は、例えば米国特許第6,696,157号(デビッド(David)ら)及び同第6,878,419号(デビッド(David)ら)に見ることができる。

【0049】

以下の非限定的な実施例によって本開示の目的及び利点を更に例示するが、これらの実

10

20

30

40

50

施例に記載する特定の材料及びその量、並びに他の条件及び詳細は、本開示を不当に限定するものと解釈されるべきではない。

【実施例】

【0050】

特に断らないかぎり、本実施例及び本明細書の残りの部分における部、百分率、比などはすべて重量に基づいたものである。特に断らないかぎり、すべての化学物質は例えばウイスコンシン州ミルウォーキー所在のアルドリッヂ・ケミカル社 (Aldrich Chemical Company) などの化学物質の供給元より入手したものであり、これらの供給元より販売されているものである。

【0051】

10

調製例 1

以下の説明では、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_m(\text{OCF}_2)_q\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (PE1)の調製について説明する。

【0052】

熱電対、添加漏斗、及びオーバヘッドスターーラーを備えた1Lの3つ口丸底フラスコ中で、FOMBLIN Z DOLパーカーフルオロポリエーテルジオール(157g、当量=950g/当量、m及びqは当量平均が950となるように変わる。ソルベイ・ソレクシス社 (Solvay Solexis) (テキサス州ヒューストン)より入手)を、3M NOVEC HFE 7100ヒドロフルオロエーテル(150mL, スリーエム社 (3M Company) (ミネソタ州セントポール)よりNOVEC ENGINEERED FLUID HFE 7100の商品名のものを入手)とジメトキシエタン(100mL)との混合物に溶解した。この混合物に、水酸化カリウム(14.0gを9mLの水に溶かしたもの)を加え、混合物を攪拌しながら40~50に1時間加熱した。テトラブチルアンモニウムブロミド(3.0gを1mLの水に溶かしたもの)を加えた後、添加漏斗より臭化アリル(31g)を約1時間かけて滴下した。次いで反応混合物を45で16時間攪拌した。蒸留ヘッドを取り付け、ポット温度が約120に達するまで溶媒と水を蒸留した。この後、反応混合物を冷却し、0.02atm(2kPa)の真空をかけて温度を再び約120に昇温した。混合物をこの温度に約1時間保った。室温にまで冷却した後、250mLの3M NOVEC HFE 7100ヒドロフルオロエーテルを加え、混合物を真空下で焼結ガラスヌッチャに通して濾過して固形分を除去した。固形分を更に75mLの3M NOVEC HFE 7100ヒドロフルオロエーテルで洗浄した。濾液を1%塩酸で1回洗い、下層のフッ素化物相を分離し、回転蒸発によって溶媒を除去することによって158gのFOMBLIN Z DOLのビス(アリルエーテル)を琥珀色の透明な液体として得た。赤外線分析により、パーカーフルオロポリエーテルジオールのO-H吸収バンドが完全に消失したことが示された。

20

【0053】

このビス(アリルエーテル)(35.8g、0.017mol)、13.5gのHS($\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (0.067mol)、100gの酢酸エチル、及び0.16gの2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)(イー・アイ・デュポン・ド・ネムール社 (E.I. du Pont de Nemours and Co.) (デラウェア州ウィルミントン)よりVAZO 64として入手したもの)を、熱電対温度プローブ、磁気攪拌棒、及び水で満たされた凝縮器を備えた250mLの丸底フラスコ中、窒素雰囲気下で混ぜ合わせた。この混合物を、水アスピレータで真空引きし、Firestoneバルブを用いて乾燥窒素ガスで真空を破壊することを交互に行うことによって4回脱気してから、混合物を70に16時間加熱した。回転蒸発により溶媒を除去し、余分なメルカプトシラン開始物質を0.002atm(0.2kPa)で真空蒸留を行って除去することにより39.6gの $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_m(\text{OCF}_2)_q\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ を得た($M_n = 2372\text{ g/mol}$)。

30

このビス(アリルエーテル)(35.8g、0.017mol)、13.5gのHS($\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (0.067mol)、100gの酢酸エチル、及び0.16gの2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)(イー・アイ・デュポン・ド・ネムール社 (E.I. du Pont de Nemours and Co.) (デラウェア州ウィルミントン)よりVAZO 64として入手したもの)を、熱電対温度プローブ、磁気攪拌棒、及び水で満たされた凝縮器を備えた250mLの丸底フラスコ中、窒素雰囲気下で混ぜ合わせた。この混合物を、水アスピレータで真空引きし、Firestoneバルブを用いて乾燥窒素ガスで真空を破壊することを交互に行うことによって4回脱気してから、混合物を70に16時間加熱した。回転蒸発により溶媒を除去し、余分なメルカプトシラン開始物質を0.002atm(0.2kPa)で真空蒸留を行って除去することにより39.6gの $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_m(\text{OCF}_2)_q\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ を得た($M_n = 2372\text{ g/mol}$)。

40

50

【0054】

調製例2

以下の説明では、 $\text{C}_3\text{F}_3\text{C}_2\text{F}_2\text{O}[\text{C}_2\text{F}(\text{C}_3\text{F}_3)\text{C}_2\text{F}_2\text{O}]_p\text{C}_2\text{F}(\text{C}_3\text{F}_3)\text{C}_2\text{H}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3(\text{PE}2)$ の調製について説明する。

【0055】

オーバヘッドスターーラー、温度センサ、及び添加漏斗を備えた2Lの3つ口フラスコにイソプロピルアルコール(300mL)を入れ、水/氷浴により10℃未満に冷却した。水素化ホウ素ナトリウム(34g、0.9mol)を少量ずつ複数に分けて加えた。ヘキサフルオロプロピレンオキシドをオリゴマー化するための米国特許第3,350,808号に述べられるようにして基本的に調製したオリゴマー性アシルフルオリドのメタノリシスによって調製した $\text{C}_3\text{F}_3\text{C}_2\text{F}_2\text{O}[\text{C}_2\text{F}(\text{C}_3\text{F}_3)\text{C}_2\text{F}_2\text{O}]_p\text{C}_2\text{F}(\text{C}_3\text{F}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$ (979g, $M_n = 1379$, 0.71mol)を、窒素下で攪拌しながら滴下した。温度は0℃～10℃に維持した。エステル付加はほぼ1時間で完了した。エステルの付加が完了した後、攪拌を継続しながら、温度を0℃～10℃に維持して反応を更に3時間行った。この後、反応混合物を室温にまで昇温させ、一晩攪拌した。

【0056】

この時点で粘稠となった混合物に塩化アンモニウムの水溶液(20重量%水溶液を600mL)を室温でゆっくりと滴下した。温度は冷却浴を用いて35℃以下に維持した。塩化アンモニウム溶液をすべて加えた後、混合物を約1時間室温で攪拌した。この時間の最後に攪拌を停止して各相を分離させた。上側の水層をサイホンで吸引して除去し、下側のアルコール相を500mLの脱イオン水によって更に2回洗浄した。残渣を3M NOVEC HFE 7100ヒドロフルオロエーテルに溶解し、塩酸で酸性にした水でもう一度洗浄した。相分離の後、残留溶媒をロータリーエバポレーターにより減圧下60℃で蒸留して除去してアルコールである $\text{C}_3\text{F}_3\text{C}_2\text{F}_2\text{O}[\text{C}_2\text{F}(\text{C}_3\text{F}_3)\text{C}_2\text{F}_2\text{O}]_p\text{C}_2\text{F}(\text{C}_3\text{F}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ ($M_n = 1350$ g/mol)を無色の油状物として得た。

【0057】

上記で調製したアルコール(503.8g、0.373mol)を、オーバヘッドスターーラー、熱電対、添加漏斗、及び凝縮器を備えた2Lの3つ口丸底フラスコに入れた。このフラスコに、3M NOVEC HFE 7100ヒドロフルオロエーテル(475mL)、ジメトキシエタン(320mL)、及び水酸化カリウム(31.6gを30mLの水に溶かしたもの)を加え、混合物を攪拌しながら40℃～50℃に1時間加熱した。テトラブチルアンモニウムプロミド(14.2gを約5mLの水に溶かしたもの)を加えた後、添加漏斗より臭化アリル(74.2g、0.61mol)を約1時間かけて滴下した。次いで反応混合物を16時間、45℃で攪拌した。蒸留ヘッドを取り付け、ポット温度が約120℃に達するまで溶媒と水を蒸留した。この後、反応混合物を冷却し、0.02atm(2kPa)の真空をかけて、温度を再び約120℃に昇温した。混合物をこの温度に約1時間保った。室温にまで冷却した後、500mLの3M NOVEC HFE 7100ヒドロフルオロエーテルを加え、混合物を真空下で焼結ガラスヌッチャに通して濾過して固形分を除去した。固形分を更に75mLの3M NOVEC HFE 7100ヒドロフルオロエーテルで洗浄した。濾液を2Nの塩酸で1回洗い、下層のフッ素化物相を分離し、回転蒸発によって溶媒を除去することによって496gの対応するアリルエーテルを琥珀色の透明な液体として得た。赤外線分析により、アルコールのO-H吸収バンドが完全に消失したことが示された。

【0058】

このアリルエーテル(25g、0.018mol、 $M_n = 1390$ g/mol)、HS(C_2H_2)₃Si(OCH₃)₃(14.5g、0.074mol)、50gの酢酸エチル、50gの3M NOVEC HFE 7100ヒドロフルオロエーテル、及び0.1gの2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)(イー・アイ・デュポン・ド・ヌーブール社(E.I. du Pont de Nemours and Co.) (デラウェア州ウィルミントン)よりV

10

20

30

40

50

A Z O 64 として入手したもの)を、熱電対温度プローブ、磁気攪拌棒、及び水で満たされた凝縮器を備えた 250 mL の丸底フラスコ中、窒素雰囲気下で混ぜ合わせた。次いでこの混合物を、水アスピレータから真空を引き、Firestone バルブを用いて乾燥窒素ガスで真空を破壊することを交互に行うことによって 4 回脱気し、混合物を 70 に 16 時間加熱した。溶媒を回転蒸発により除去し、残渣を、過フッ素化した液体(スリーエム社(3M Company)(ミネソタ州セントポール)より PERFORMANCE FLUID PF-5060 として入手したもの)に溶解し、溶液をメチルエチルケトンで洗浄した後、相分離及びフッ素化物相のメチルエチルケトンによる更なる洗浄を行って、余分な 3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン出発材料を除去した。溶媒を回転蒸発により除去して 20 g のメルカプトシラン付加物である $C_3F_5O[C(F(CF_3)CF_2O)]_pCF(CF_3)CH_2O(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ ($M_n = 1590 g/mol$)を得た。 10

【0059】

調製例 3

以下の説明では、 $C_3CF_2CF_2O[C(F(CF_3)CF_2O)]_pCF(CF_3)CH_2O(CH_2)_3S(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ (PE3) の調製について説明する。

【0060】

$C_3CF_2CF_2O[C(F(CF_3)CF_2O)]_pCF(CF_3)CO_2H$ (75 g)、0.013 mol、イー・アイ・デュポン・ド・ネムール社(E.I. du Pont de Nemours and Co.)より KRYPTON PERFORMANCE LUBRICANT 157 FSH として入手したもの、 $M_n = 5692$ 、及び塩化チオニル(156 g、1.3 mol)を、熱電対及び凝縮器を備えた 250 mL の丸底フラスコ中、窒素雰囲気下で混ぜ合わせた。この混合物に、約 2 mL のジメチルホルムアミドを加え、混合物を 75 に約 18 時間加熱した。反応混合物を冷却し、フッ素化された液体(スリーエム社(3M Company)より FLUORINERT ELECTRONIC LIQUID FC-600 3 として入手したもの)及び少量の 3 M NOVEC HFE 7100 ヒドロフルオロエーテルを混合物に加え、各相に分離させた。次に下側のフッ素化物相を分液漏斗に加え、過剰量のメタノールで直接処理することによって酸塩化物をメチルエステルに転換した。メタノールを除去し、エステルをメタノールでもう一度洗った。メタノールを回転蒸発によって除去することにより 73.2 g のメチルエステルである $C_3CF_2CF_2O[C(F(CF_3)CF_2O)]_pCF(CF_3)CO_2CH_3$ を得た。 30

【0061】

中間体のアルコール $C_3CF_2CF_2O[C(F(CF_3)CF_2O)]_pCF(CF_3)CH_2OH$ は、以下の物質、すなわち、73.2 g の上記で調製したメチルエステル(0.013 mol)、2.0 g の水素化ホウ素ナトリウム(0.053 mol)、50 mL のイソプロパノール、及び 50 mL の 3 M NOVEC HFE 7100 ヒドロフルオロエーテルを用いて調製例 2 で述べた方法に基本的にしたがって調製した。冷浴を使用する代わりに室温で反応を行った。反応物を 16 時間攪拌した後、50 mL の塩化アンモニウム溶液(20 重量% 水溶液)を加えてから約 200 mL の 3 M NOVEC HFE 7100 ヒドロフルオロエーテルの追加分を加えた。フッ素化物相を分離し、少量の食塩水を加えた等容積の水で 1 回洗った。次いで回転蒸発により溶媒を除去し、生成物を更なる精製を行わずに使用した。 40

【0062】

中間体のアリルエーテルである $C_3CF_2CF_2O[C(F(CF_3)CF_2O)]_pCF(CF_3)CH_2OCH_2CH=CH_2$ は、調製例 2 の方法を改変したものにより調製した。オーバヘッドスターーラー、熱電対、添加漏斗、及び凝縮器を備えた 500 mL の 3 つ口丸底フラスコにアルコール $C_3CF_2CF_2O[C(F(CF_3)CF_2O)]_pCF(CF_3)CH_2OH$ (42 g、 $M_n = 5628 g/mol$ 、0.0075 mol) を入れた。このフラスコに、225 mL の 3 M NOVEC HFE 7200 ヒドロフルオ 50

ロエーテル (475 mL)、及び5 mLの水に溶かした0.7 gの水酸化カリウムを加え、混合物を攪拌しながら40℃に1時間加熱した。テトラブチルアンモニウムプロミド (1.0 gを1 mLの水に溶かしたもの)を加えてから、臭化アリル (6.5 g、0.054 mol)を加えた。次いで反応混合物を16時間、40℃で攪拌した。蒸留ヘッドを取り付け、ポット温度が約120℃に達するまで溶媒と水を蒸留した。この後、反応混合物を冷却し、0.02 atm (2 kPa)の真空をかけ、温度を再び約120℃に昇温した。混合物をこの温度に約1時間保った。室温にまで冷却した後、100 mLの3 M NOVEC HFE 7100ヒドロフルオロエーテルを加え、混合物を真空下で焼結ガラスヌッチャに通して濾過し固形物を除去した。固形物を更に75 mLの3 M NOVEC HFE 7100ヒドロフルオロエーテルで洗浄した。濾液を約10 gのシリカゲル及び20 gの濾過助剤で処理してから再濾過してわずかな曇りを除去することによって37.5 gの対応するアリルエーテル $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_p\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ を透明な油状物として得た。

【0063】

このアリルエーテル (10.4 g、0.0018 mol、 $M_n = 5668 \text{ g/mol}$)、1.3 gの $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (0.007 mol)、10 gの酢酸エチル、25 gの3 M NOVEC HFE 7200ヒドロフルオロエーテル、及び0.1 gの2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル) (イー・アイ・デュポン・ド・ヌムール社 (E.I. du Pont de Nemours.) より VAZO 64 として入手したもの、0.1 g)を、熱電対温度プローブ、磁気攪拌棒、及び水で満たされた凝縮器を備えた100 mLの丸底フラスコ中、窒素雰囲気下で混ぜ合わせた。次いでこの混合物を、水アスピレータから真空を引き、Firestone バルブを用いて乾燥窒素ガスで真空を破壊することを交互に行う標準的な方法によって4回脱気し、混合物を75℃に16時間加熱した。溶媒を回転蒸発により除去し、残渣を、過フッ素化した液体 (スリーエム社 (3M Company) より PERFORMANCE FLUID PF-5060 として入手したもの) に溶解し、PF-5060溶液をメチルエチルケトンで洗浄した後、相分離を行うことにより余分なメルカプトシラン出発材料を除去した。溶媒を回転蒸発により除去して9.6 gの $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_p\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ($M_n = 5860 \text{ g/mol}$)を得た。

【0064】

調製例4

以下の説明では、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_n\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{O} - [\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_m\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ の調製について説明する。

【0065】

このシランは、以下の投入材料を使用し、以下のように溶媒を変更した以外は、基本的に実施例1と同様にして調製した。すなわち、中間体のフルオロケミカルジオールはテトラフルオロスクシニルフルオライドとヘキサフルオロプロピレンオキシドとの反応から得られた、異性体の混合物からなるものであり ($m+n=0 \sim 2$)、基本的に米国特許第3,574,770号 (スタンプ (Stump, Jr.) ら) に述べられるようにして調製したものである。中間体のビス(アリル)エーテルは、以下のようにしてこのジオールから調製した。オーバヘッドスターラー、熱電対、添加漏斗、及び凝縮器を備えた500 mLの3つ口丸底フラスコにジオール (100 g、 $M_n = 1220 \text{ g/mol}$ 、0.082 mol) を入れた。このフラスコに、150 mLの3 M NOVEC HFE 7200ヒドロフルオロエーテル、100 mLのジメトキシエタン、及び9 mLの水に溶かした14 gの水酸化カリウム (0.21 mol) を加えた後、混合物を40℃～50℃に加熱して1時間攪拌した。テトラブチルアンモニウムプロミド (3 gを約1 mLの水に溶かしたもの) を加えた後、添加漏斗より31 gの臭化アリル (0.256 mol) を約1時間かけて滴下

10

20

30

40

50

した。次いで反応混合物を16時間、45℃で攪拌した。蒸留ヘッドを取り付け、ポット温度が約120℃に達するまで溶媒と水を蒸留した。この後、反応混合物を冷却し、0.02 atm (2 kPa) の真空をかけ、温度を再び約120℃に昇温した。混合物をこの温度に約1時間保った。室温にまで冷却した後、250 mL の3 M NOVEC HFE-7100 ヒドロフルオロエーテルを加え、混合物を真空下で焼結ガラスヌッチャに通して濾過して固体物を除去した。固体物を更に75 mL の3 M NOVEC HFE-7100 ヒドロフルオロエーテルで洗浄した。濾液を1重量%の塩酸で1回洗い、下側のフッ素化物相を分離して更なる精製を行わずに使用し、92 g の対応するビス(アリルエーテル) ($M_n = 1302 \text{ g/mol}$)を得た。

【0066】

10

このビス(アリルエーテル) (25 g, 0.019 mol)、18.3 g の $\text{H}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ (0.078 mol)、100 g の酢酸エチル、及び0.1 g の2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)(イー・アイ・デュポン・ド・ヌムール社(E.I. du Pont de Nemours and Co.)よりVAZO-64として入手したもの)を、熱電対温度プローブ、磁気攪拌棒、及び水で満たされた凝縮器を備えた250 mL の丸底フラスコ中、窒素雰囲気下で混ぜ合わせた。次いでこの混合物を、水アスピレータから真空を引き、Firestoneバルブを用いて乾燥窒素ガスで真空を破壊することを交互に行う標準的な方法によって4回脱気し、混合物を65℃に16時間加熱した。溶媒を回転蒸発により除去し、残渣を、過フッ素化した液体(スリーエム社(3M Company)よりPERFORMANCE FLUID PF-5060として入手したもの)に溶解し、混合物をメタノールで洗浄することによって余分なメルカプトシラン出発材料を除去した。溶媒を回転蒸発により除去して12.9 g の対応するメルカプトシラン生成物 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_n\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{O} - [\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_m\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ($M_n = 1774 \text{ g/mol}$)を得た。

20

【0067】

調製例5

以下の説明では、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_p\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$ (13.79 g, $M_n = 1379$, 0.01 mol)と、4 g の $\text{H}_2\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (2モル当量の過剰量)とを混合し、窒素でバージした後、室温で24時間攪拌した。次いで得られた透明な反応混合物を別の漏斗中でメタノール(5×50 gの分量)で洗浄した。下側の部分を回収し、真空ポンプにより3時間室温で乾燥して $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_p\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (1510 g/mol)を得た。

30

【0068】

ケイ素含有層のプラズマ蒸着方法

1.34 m の高出力電極及び中央部ガスポンプ排気を備え、反応性イオンエッティング(RIE)用に構成された Plasma-Therm Model 3032 バッチャリアクター(プラズマサークル社(Plasma-Therm, LLC)(フロリダ州セントピーターズバーグ)より入手したもの)を使用してケイ素含有層を蒸着した。チャンバは、乾式燥機械ポンプ(アブソルート・バキューム・プロダクツ社(Absolute Vacuum Products Limited)(英国、ウェストサセックス)より入手した Edwards Model iQDP80)によって支援されたルーツプロワ(アブソルート・バキューム・プロダクツ社(Absolute Vacuum Products Limited)(英国、ウェストサセックス)より入手した Edwards Model EH1200)によって排気した。RF出力は、インピーダンス整合ネットワークを通じて 5 kW、13.56 MHz の固体素子発振器(アドバンスド・エアジー・インダストリー社(Advanced Energy Industries)(コロラド州フォートコリンズ)より

40

50

入手した R F P P Model R F 5 0 S 0) によって供給した。このシステムの公称ベース圧力は 0 . 6 6 6 P a であった。ガス流量は、 M K S 流量調整装置 (エム・ケー・エス・インスツルメンツ社 (M K S Instruments) (マサチューセッツ州アンドーバー) より入手したもの) によって制御した。

【 0 0 6 9 】

各基材の試料を、上記に述べたバッチ式プラズマ装置の電力供給された電極上に置いた。一連の処理工程でプラズマ処理を行った。先ず、酸素ガスを 5 0 0 標準状態 c m ³ / 分の流量及び 5 0 0 W のプラズマ出力で 6 0 秒間流すことによって基材を酸素プラズマで処理した。酸素プラズマ処理の後、テトラメチルシランガスを 1 5 0 標準状態 c m ³ / 分の流量、 5 0 0 W のプラズマ出力で 4 秒間流すことによってダイヤモンド様ガラスのフィルムを蒸着した。ダイヤモンド様ガラスの膜の蒸着後、基材を、 5 0 0 標準状態 c m ³ / 分の流速、 5 0 0 W のプラズマ出力で 6 0 秒間、酸素プラズマに曝露した。

【 0 0 7 0 】

コーティング組成物によるステンレス鋼金具のコーティング方法

D L G コーティングを蒸着するのに先立って、基材 (コーラー社 (Kohler Company) (ウィスコンシン州コーラー) より入手したステンレス鋼金具) を、最初にイソプロピルアルコール (I P A) 中に浸漬し、次いで、コットンワイプ (アイ・ティー・ダブリュー・テックスワイプ社 (I T W Texwipe Company) (ノースカロライナ州カーナーズウィル) より T E X W I P E T X 3 0 9 として入手したもの) で擦ることによってコーティング組成物でコーティングするための前処理を行った。次いで、上記に述べたケイ素含有層のプラズマ蒸着方法にしたがって、試験基材をダイヤモンド様ガラス (D L G) コーティングでコーティングした。 D L G の蒸着後、各物品を各コーティング配合物中に浸漬し、それ自体を 2 5 0 のオープン中、大気圧で約 3 0 分間乾燥した。次いで、各物品を室温にまで冷却し、 T E X W I P E S T X 3 0 9 コットンワイプで 3 回拭いた。

【 0 0 7 1 】

洗浄容易性 (easy cleanability) の試験方法

コーティングした基材の洗浄容易性を、以下のようなシャーピー (Sharpie) 試験を用いて試験した。すなわち、青い油性マジック (サンフォード社 (SanfordCorporation) (イリノイ州オークブルック) より S H A R P I E として入手したもの) をこの目的で使用して物品の同じ位置に 3 回印をつけた。洗浄容易性の評価が 1 である場合、印がビーズ状になって物品上に書くことができなかったことを意味する。洗浄容易性の評価が 5 である場合、印を拭き取ることが極めて困難であったことを意味する。中間の評価は 1 ~ 5 のスケールで評価した。示した評価は 3 回の試験の平均である。コーティングした試料を、蒸留水を満たした 5 0 0 m L のガラスボトル中に浸漬し、 7 5 に設定したオープン中に 1 0 0 時間置くことによって水処理した。この手順をこれらの水処理した試料で繰り返し、結果に応じて評価した。水処理後の洗浄容易性の評価が 1 又は 2 である場合には満足する効果を意味し、 3 ~ 5 の評価は許容できない効果を意味する。

【 0 0 7 2 】

実施例 1 ~ 6 及び比較実施例 1 ~ 1 2

表に示したシラン化合物を 3 M N O V E C H F E 7 1 0 0 ヒドロフルオロエーテルに加えて表に示した濃度とすることによって実施例 1 ~ 6 のコーティング組成物及び比較例 1 ~ 1 4 のコーティング組成物を調製した。比較例 1 0 は、 4 . 5 g の上記に述べたようにして調製した調製例 5 のシラン化合物 C F ₃ C F ₂ C F ₂ O [C F (C F ₃) C F ₂ O] _p C F C (= O) N H C H ₂ C H ₂ C H ₂ S i (O C H ₃) ₃ 、及び 0 . 5 g の E C C - 1 0 0 0 E A S Y C L E A N C O A T I N G 溶液 (スリーエム社 (3 M Company) より入手したもの) を、 9 5 g の 3 M N O V E C H F E 7 1 0 0 ヒドロフルオロエーテルに混合することによって調製した。比較例 1 1 は、 5 g の E C C - 1 0 0 0 E A S Y C L E A N C O A T I N G 溶液を 9 5 g の 3 M N O V E C H F E 7 1 0 0 ヒドロフルオロエーテルに混合することによって調製し、比較例 1 2 は、 5 g の N O V E C E G C - 1 7 2 0 E L E C T R O N I C C O A T I N G 溶液 (スリーエム社 40 50

(3M Company)より入手したもの)を95gの3M NOVEC HFE 7100ヒドロフルオロエーテルに混合することによって調製した。次いで実施例1~6並びに比較例1~12及び14の組成物を、上記に述べたコーティング組成物によるステンレス鋼金具のコーティング方法にしたがって、ステンレス鋼金具の試料にコーティングした。比較例13は、D L Gによってコーティングしていないが、その他の点では他の試料と同様に処理したステンレス鋼金具の試料にコーティングした。次いでコーティングした各試料を、上記に述べた洗浄容易性の試験方法にしたがって洗浄容易性について試験した。実施例1~6及び比較例1~12のそれぞれについて、温水処理の前後における洗浄容易性を表1に示す。表1(下記)において、「wt%」とは重量%を意味する。

【0073】

10

【表1】

表1

	HFE-7100中のシラン化合物の濃度	洗浄容易性の評価	水処理後の洗浄容易性の評価
実施例1	4.5wt%のPE2 0.5wt%PE4	1	1
実施例2	4.5wt%のPE2 0.5wt%PE1	1	1
実施例3	4.5wt%のPE3 0.5wt%PE1	1	2
実施例4	4.5wt%のPE3 0.5wt%PE4	1	2
実施例5	0.3wt%のPE2 0.2wt%PE1	1	1
実施例6	0.475wt%のPE3 0.025wt%PE1	1	1
比較例1	0.1wt%のPE1	1	3
比較例2	0.5wt%のPE1	1	4
比較例3	0.2wt%のPE2	1	5
比較例4	1wt%のPE2	1	3
比較例5	5wt%のPE2	1	4
比較例6	0.2wt%のPE3	1	3
比較例7	1wt%のPE3	1	2
比較例8	5wt%のPE3	1	3
比較例9	5wt%のPE5	1	5
比較例10	4.5wt%のPE5 0.5wt%のECC-1000	1	3
比較例11	5wt%のECC-1000	1	2
比較例12	0.1wt%のECG-1720	1	3
比較例13	4.5wt%のPE2 0.5wt%PE1	1	5
比較例14	0.25wt%のPE3 0.25wt%PE4	1	3

本明細書において引用した特許及び刊行物はすべて、それらの全容を本明細書に援用するものである。当業者であれば本開示の範囲及び趣旨から逸脱することなく本開示の様々

50

な改変及び変更を行うことが可能であり、また、本開示は上記に記載した例示的な実施形態に不要に限定されるべきではない点は理解されるべきである。

【図1】

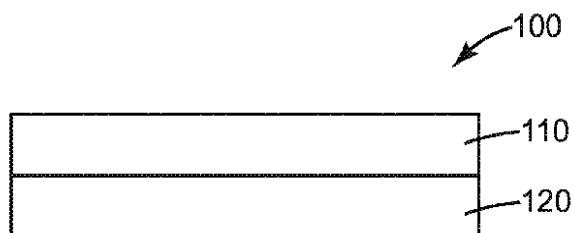


Fig. 1

フロントページの続き

- (72)発明者 アイヤー, スレーシュ エス.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター
- (72)発明者 フリン, リチャード エム.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター
- (72)発明者 デイヴィッド, モーゼズ エム.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, 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

審査官 大木 みのり

- (56)参考文献 特表2010-502784(JP, A)
特表2010-503020(JP, A)
特開2007-009216(JP, A)
特表2002-506887(JP, A)
米国特許第07294731(US, B1)
米国特許出願公開第2008/0050600(US, A1)
米国特許第06277485(US, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 08 G	65 / 00	-	67 / 04
C 08 L	71 / 00	-	71 / 14
C 09 D	1 / 00	-	10 / 00
C 09 D	101 / 00	-	201 / 10