

(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2016-533408

(P2016-533408A)

(43) 公表日 平成28年10月27日(2016.10.27)

(51) Int.Cl.

**C08G 77/385 (2006.01)**  
**C09J 7/02 (2006.01)**  
**C09D 183/10 (2006.01)**  
**C09D 7/12 (2006.01)**

F 1

C08G 77/385  
C09J 7/02  
C09D 183/10  
C09D 7/12

テーマコード(参考)

4 J 004  
4 J 038  
4 J 246

Z

(43) 公表日 平成28年10月27日(2016.10.27)

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2016-519759 (P2016-519759)  
(86) (22) 出願日 平成26年10月1日 (2014.10.1)  
(85) 翻訳文提出日 平成28年5月30日 (2016.5.30)  
(86) 國際出願番号 PCT/US2014/058529  
(87) 國際公開番号 WO2015/050928  
(87) 國際公開日 平成27年4月9日 (2015.4.9)  
(31) 優先権主張番号 61/886,829  
(32) 優先日 平成25年10月4日 (2013.10.4)  
(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 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 100107456  
弁理士 池田 成人  
(74) 代理人 100128381  
弁理士 清水 義憲  
(74) 代理人 100162352  
弁理士 酒巻 順一郎

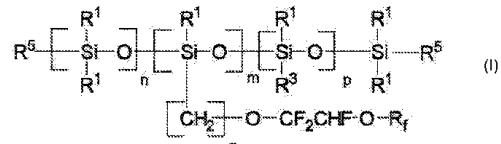
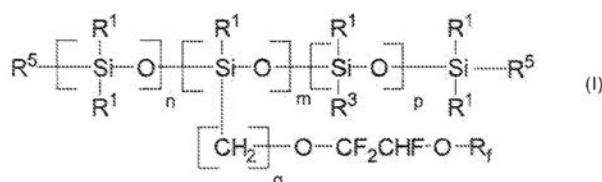
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】フルオロアルキルシリコーン組成物

## (57) 【要約】

以下の式で表されるフルオロアルキルシリコーンであ  
って、式 - (CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub> - O - CF<sub>2</sub>CHF - O - R<sub>f</sub>  
で表される少なくとも1つのフッ素化基を有する、フル  
オロアルキルシリコーンを提供する。

## 【化1】



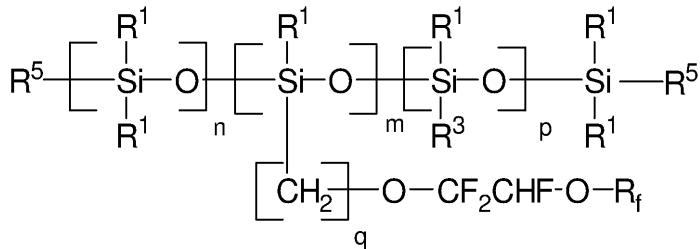
[式中、各R<sup>1</sup>は、独立して、アルキル又はアリールで  
あり、R<sub>f</sub>は、場合により1つ以上の鎖内-O-、-S  
-、又は-NR<sub>f</sub><sup>1</sup>-ヘテロ原子(式中、R<sub>f</sub><sup>1</sup>は、ペ  
ルフルオロアルキル、好ましくは、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>ペルフル  
オロアルキルである)によって置換されているペルフル  
オロアルキル基であり、R<sup>3</sup>は、-H、-OR<sup>4</sup>(式中  
、R<sup>4</sup>は、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルである。)であり、nは  
、0~2000であり、mは、0であってよく、pは、

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

以下の式で表されるフルオロアルキルシリコーンであって、

## 【化 1】



10

[式中、

各  $\text{R}^1$  は、独立して、アルキル又はアリールであり、

$\text{R}_f$  は、場合により 1 つ以上の鎖内 - O - 、 - S - 、又は - NR<sub>f</sub><sup>1</sup> - ヘテロ原子（式中、 R<sub>f</sub><sup>1</sup> は、ペルフルオロアルキル、好ましくは、 C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> ペルフルオロアルキルである）によって置換されているペルフルオロアルキル基であり、

$\text{R}^3$  は、 - H 、 - OR<sup>4</sup> (式中、 R<sup>4</sup> は、 C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキルである。) であり、

n は、 0 ~ 2000 であり、

m は、 0 であってよく、

p は、 0 であってよく、

n + m + p は、少なくとも 1 であり、

q は、少なくとも 3 であり、

20

$\text{R}^5$  は、 H 、アルキル、アリール、 - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - O - CF<sub>2</sub>CHF - O - R<sub>f</sub> 、又は R<sup>3</sup> である。] )

式 - (CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub> - O - CF<sub>2</sub>CHF - O - R<sub>f</sub> で表される少なくとも 1 つのフッ素化基を有する、フルオロアルキルシリコーン。

## 【請求項 2】

$\text{R}_f$  が、 C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> ペルフルオロアルキル基である、請求項 1 に記載のフルオロアルキルシラン。

30

## 【請求項 3】

$\text{R}_f$  が、 - CF<sub>3</sub> 、 - CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> 、 - C<sub>3</sub>F<sub>7</sub> 、 - C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> 、 - C<sub>5</sub>F<sub>11</sub> 、 - C<sub>6</sub>F<sub>13</sub> 、 CF<sub>3</sub>O(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CF<sub>2</sub> - 、 (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CF<sub>2</sub> - 、 - CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 、及び C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>OCCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub> - から選択される、請求項 1 に記載のフルオロアルキルシリコーン。

## 【請求項 4】

$\text{R}_f$  が、式 C<sub>r</sub>F<sub>2r+1</sub> - (O - C<sub>s</sub>F<sub>2s</sub>)<sub>t</sub> - (式中、 r は、少なくとも 1 であり、 s は、少なくとも 2 であり、 t は、 1 ~ 10 である。) で表される、請求項 1 に記載のフルオロアルキルシリコーン。

40

## 【請求項 5】

下付き文字 r 及び s が、それぞれ、 3 ~ 6 である、請求項 4 に記載のフルオロアルキルシリコーン。

## 【請求項 6】

$\text{R}_f$  が、式 C<sub>r</sub>F<sub>2r+1</sub>N(C<sub>r</sub>F<sub>2r+1</sub>) - C<sub>s</sub>F<sub>2s</sub> - (式中、 r は、少なくとも 1 であり、 s は、少なくとも 2 である。) で表される、請求項 1 に記載のフルオロアルキルシリコーン。

## 【請求項 7】

下付き文字 r 及び s が、それぞれ、 3 ~ 6 である、請求項 6 に記載のフルオロアルキルシリコーン。

## 【請求項 8】

50

mのpに対する比が、100:0~5:95である、請求項1~7のいずれか一項に記載のフルオロアルキルシリコーン。

【請求項9】

mのpに対する比が、50:50~20:80である、請求項1~8のいずれか一項に記載のフルオロアルキルシリコーン。

【請求項10】

少なくとも400のM<sub>w</sub>を有する、請求項1~9のいずれか一項に記載のフルオロアルキルシリコーン。

【請求項11】

mが、少なくとも2である、請求項1~10のいずれか一項に記載のフルオロアルキルシリコーン。

【請求項12】

R<sup>5</sup>が、-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-O-CF<sub>2</sub>CHF-O-R<sub>f</sub>(式中、qは、少なくとも3であり、R<sub>f</sub>は、場合により1つ以上の鎖内-O-、-S-、又は-NR<sub>f</sub><sup>1</sup>-ヘテロ原子によって置換されているペルフルオロアルキル基である。)である、請求項1~11のいずれか一項に記載のフルオロアルキルシリコーン。

【請求項13】

pが少なくとも1であり、R<sup>3</sup>がHである、請求項1~12のいずれか一項に記載のフルオロアルキルシリコーン。

【請求項14】

pが、少なくとも1であり、R<sup>3</sup>が、-O-R<sup>4</sup>(式中、R<sup>4</sup>は、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルである。)である、請求項1~12のいずれか一項に記載のフルオロアルキルシリコーン。

【請求項15】

pが、10~2000である、請求項1~14のいずれか一項に記載のフルオロアルキルシリコーン。

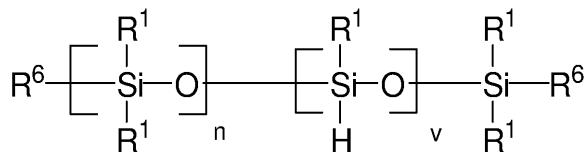
【請求項16】

以下の式で表されるペルフルオロアルキルアルケニルエーテルを、

R<sub>f</sub>-O-CHFCF<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>  
[式中、R<sub>f</sub>は、場合により1つ以上の鎖内-O-、-S-、又は-NR<sub>f</sub><sup>1</sup>-ヘテロ原子(式中、R<sub>f</sub><sup>1</sup>は、ペルフルオロアルキルである。)によって置換されているペルフルオロアルキル基である。]

以下の式で表されるヒドロシリコーンでヒドロシリル化する工程を含み、

【化2】



[式中、各R<sup>1</sup>は、独立して、アルキル又はアリールであり、

nは、0~2000であり、

vは、0であってよく、

R<sup>6</sup>は、H、アルキル、又はアリールである。]

前記ヒドロシリル化が、ヒドロシリル化触媒の存在下で実施され、

ただし、前記ヒドロシリコーンが、少なくとも1つのSi-H基を有する、請求項1に記載のフルオロアルキルシリコーンを製造する方法。

【請求項17】

前記ペルフルオロアルキルアルケニルエーテルが、式: R<sub>f</sub>-O-CF=CF<sub>2</sub>で表されるペルフルオロ(ビニルエーテル)を、

10

20

30

40

50

以下の式で表される化合物と塩基触媒の存在下で反応させることによって調製される、請求項16に記載の方法。

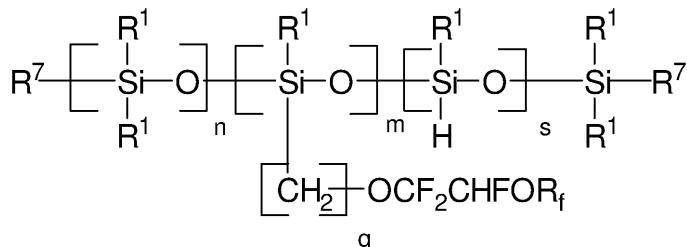


[式中、qは、少なくとも3であり、R<sub>f</sub>は、ペルフルオロアルキル基である。]

【請求項18】

前記ヒドロシリル化の生成物が、以下の式で表され、

【化3】



10

[式中、R<sup>1</sup>は、独立して、アルキル又はアリールであり、

nは、0~2000であり、

R<sup>7</sup>が-CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-O-CF<sub>2</sub>CHF-O-R<sub>f</sub>であるとき、mは、0であってよく、

R<sup>7</sup>がHであるとき、sは、0であってよく、

R<sup>7</sup>は、H、R<sup>1</sup>、又は-CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-O-CF<sub>2</sub>CHF-O-R<sub>f</sub>であり、

qは、少なくとも3であり、

R<sub>f</sub>は、ペルフルオロアルキル基である。]

20

ただし、前記シリコーンが、少なくとも1つのSi-H基及び少なくとも1つの-CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-O-CF<sub>2</sub>CHF-O-R<sub>f</sub>基を有する、請求項16に記載の方法。

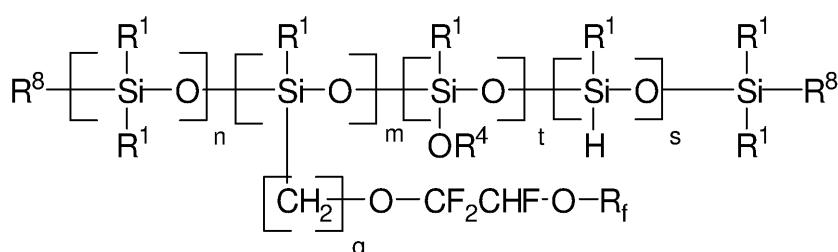
【請求項19】

式R<sup>4</sup>-OH(式中、R<sup>4</sup>は、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルである。)で表されるアルコールで前記Si-H基をアルコキシリル化する更なる工程を含む、請求項18に記載の方法。

【請求項20】

以下の式で表され、

【化4】



30

[式中、nは、0~2000であり、

qは、少なくとも3であり、

R<sup>8</sup>が-CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-O-CF<sub>2</sub>CHF-O-R<sub>f</sub>であるとき、mは、0であってよく、

sは、0であってよく、

R<sup>8</sup>がOR<sup>4</sup>であるとき、tは、0であってよく、

R<sup>8</sup>は、H、アルキル、又はアリール、又はOR<sup>4</sup>(式中、R<sup>4</sup>は、H又はC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルである。)、又は-CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-O-CF<sub>2</sub>CHF-O-R<sub>f</sub>であり、

R<sub>f</sub>は、ペルフルオロアルキル基である。]

ただし、前記シリコーンが、少なくとも1つ、好ましくは少なくとも2つのSi-OR<sup>4</sup>基及び少なくとも1つの-CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-O-CF<sub>2</sub>CHF-O-R<sub>f</sub>基を有する、請求

40

50

項 1 9 に記載の生成物。

【請求項 2 1】

裏材と、前記裏材の少なくとも 1 つの主表面上における請求項 1 ~ 1 5 のいずれか一項に記載のフルオロアルキルシリコーンの硬化したコーティングの層と、を含む、剥離ライナ。

【請求項 2 2】

前記フルオロアルキルシリコーンの  $R^5$  及び  $R^3$  のうちの少なくとも 1 つが、 - O R  $^4$  (式中、  $R^4$  は、  $C_1$  ~  $C_4$  アルキルである。) である、請求項 2 1 に記載の剥離ライナ。

【請求項 2 3】

前記フルオロアルキルシリコーンが、湿気硬化される、請求項 2 2 に記載の剥離ライナ。

【請求項 2 4】

前記フルオロアルキルシリコーンの  $R^5$  及び  $R^3$  のうちの少なくとも 1 つが H であり、ビニルシリコーンで硬化される、請求項 2 1 に記載の剥離ライナ。

【請求項 2 5】

前記フルオロアルキルシリコーンが、ヒドロシリル化触媒の存在下で、ヒドロシリル化硬化される、請求項 2 4 に記載の剥離ライナ。

【請求項 2 6】

前記フルオロアルキルシリコーンの  $R^5$  及び  $R^3$  のうちの少なくとも 1 つが H であり、前記フルオロアルキルシリコーンの  $R^5$  及び  $R^3$  のうちの少なくとも 1 つが - O R  $^4$  であり、ビニルシリコーンとのヒドロシリル化によって硬化され、 Si - O R  $^4$  から湿気又は光酸硬化される、請求項 2 4 に記載の剥離ライナ。

【請求項 2 7】

前記フルオロアルキルシリコーンが、光酸発生剤の存在下で、光照射硬化される、請求項 2 2 に記載の剥離ライナ。

【請求項 2 8】

( I ) 裏材、及び前記裏材の少なくとも 1 つの表面上の請求項 1 ~ 1 5 のいずれか一項に記載のフルオロアルキルシリコーンを含む硬化された剥離コーティングを含む剥離ライナと、( II ) 前記剥離ライナの表面と接触している感圧接着剤と、を含む、接着物品。

【請求項 2 9】

前記剥離ライナの反対表面上の接着面に接着された第 2 の裏材を更に含む、請求項 2 8 に記載の接着物品。

【請求項 3 0】

前記接着剤が、シリコーン接着剤を含む、請求項 2 8 又は 2 9 に記載の接着物品。

【請求項 3 1】

前記接着剤が、アクリレート接着剤を含む、請求項 2 8 又は 2 9 に記載の接着物品。

【請求項 3 2】

請求項 1 ~ 1 5 のいずれか一項に記載のフルオロアルキルシリコーンと、溶媒と、を含む、コーティング可能な剥離溶液。

【請求項 3 3】

非フッ素化オルガノポリシロキサンポリマーを更に含む、請求項 3 2 に記載のコーティング可能な剥離溶液。

【請求項 3 4】

直鎖状フルオロポリマーを更に含む、請求項 3 2 に記載のコーティング可能な剥離溶液。

【請求項 3 5】

前記直鎖状フルオロポリマーが、フルオロアルキルアクリレートポリマーである、請求項 3 4 に記載のコーティング可能な剥離溶液。

10

20

30

40

50

## 【発明の詳細な説明】

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## [背景]

感圧接着剤（P S A）は重要な材料の部類の1つである。一般的に、P S Aは軽い圧力（例えば、指圧）で基材に接着し、その最大接着強度を得る上で後硬化（例えば熱又は照射による）を通常は必要としない。P S Aの様々な化学的性質が利用可能である。P S A、特にシリコーンP S Aは、低表面エネルギー（L S E）表面への接着、短い保圧時間での速やかな接着、広範囲の使用温度（すなわち、高温側及び低温側の極値での性能）、耐水性、耐候性（紫外線（U V）放射、酸化及び湿度に対する耐性を含む）、応力変化（例えば、印加される応力の形態、頻度及び角度）に対する感受性が低い、皮膚に優しい、並びに化学薬品（例えば、溶媒及び可塑剤）及び生物学的物質（例えば、かび及び真菌）に対する耐性等の有用な特性のうちの1つ以上を提供する。

## 【0002】

望ましい剥離特性を与えるために、P S A、特にシリコーンP S Aとともにフッ素化剥離コーティングが使用されることが多い。幾つかの実施形態では、180°の引き剥がし角度及び230 cm / 分（90インチ / 分）における望ましい剥離力は、50 g / 25 mm以下、例えば、30 g / 25 mm以下である。しかし、特にウェットキャスト（例えば、溶媒ベース、水ベース、及びホットメルトコーティングされた）P S Aでは、望ましい剥離性能を得るために利用可能なフッ素化剥離コーティングの選択肢は限られている。例えば、接着剤を安定して一定に滑らかに剥離させる剥離材料はわずかしかない。

## 【0003】

最も一般的なフッ素化剥離コーティングは、R<sub>f</sub> - C H = C H<sub>2</sub>から作製されるペンドントR<sub>f</sub> C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> - 基を有するフルオロシリコーン材料（式中、R<sub>f</sub>は、通常、C F<sub>3</sub> - 又はC F<sub>3</sub> C F<sub>2</sub> C F<sub>2</sub> C F<sub>2</sub> - 基である。）である。しかしながら、市販のフルオロシリコーン剥離コーティングは、通常、より高価である。一般的に使用されているフルオロシリコーン剥離材料が高コストである理由は、a) R<sub>f</sub> C H = C H<sub>2</sub>の反応性が低いため、ヒドロシリル化反応の収率が低くなること、並びにb) i) エチレンに付加してR<sub>f</sub> - C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> - Iを形成し、ii) H Iを脱離させるという2工程で高価なR<sub>f</sub> - Iから調製されることに関連していると考えられる。

## 【0004】

本開示は、剥離材料として使用することができるか、又は本フルオロシリコーン材料の望ましい低剥離特性を維持しながら1つ以上の更なる低表面エネルギー材料（例えば、フルオロポリマー、ペンドントR<sub>f</sub>基を有するポリアクリレート、より低コストのフルオロアルキルシリコーン、及び非フッ素化シリコーン）とブレンドすることもできる、新規フルオロアルキルシリコーンを提供する。更に、幾つかの実施形態では、本フルオロシリコーンを含むブレンドされた剥離材料を除去した後の接着剤の再接着力に悪影響を与えることなく、高い配合比の低表面エネルギー材料を使用することができる。

## 【0005】

本出願人らは、（ヒドロシリコーンから）ヒドロシリル化生成物を高収率で得て、続いて、低コストで現在の生成物と同程度又はより高い性能を有する新規フルオロアルキルシリコーンを提供するために、高反応性フッ素化アルケンを同定した。

## 【0006】

## [概要]

本開示は、新規フルオロアルキルシリコーン及び剥離材料としてのその使用に関する。別の態様では、本開示は、基材と、基材の主表面に接合された本開示に係る剥離材料とを含む剥離ライナを提供する。別の態様では、本開示は、フルオロアルキルシリコーン剥離材料を含む架橋又は未架橋コーティングを提供する。

## 【0007】

更に別の態様では、本開示は、第1の主表面及び第2の主表面を有する接着剤を含む接

10

20

30

40

50

着物品であって、接着剤の第1の主表面が本開示に係る剥離材料と接触している、接着物品を提供する。幾つかの実施形態では、接着物品は、第1の主表面及び第2の主表面を有する第1の基材（すなわち裏材）を更に含み、剥離材料が、第1の基材の第1の主表面に接合されている。幾つかの実施形態では、接着剤の第2の主表面は、第1の基材の第2の主表面と接觸している。幾つかの実施形態では、接着剤の第2の主表面は、第1の基材の第2の主表面に接合された、第2の独立して選択される剥離材料と接觸している。幾つかの実施形態では、接着物品は、第2の基材を更に含み、接着剤の第2の主表面が、第2の基材の主表面と接觸している。

## 【0008】

幾つかの実施形態では、接着剤は、シリコーン接着剤を含む。幾つかの実施形態では、シリコーン接着剤は、ポリ（ジオルガノシロキサン）を含む。幾つかの実施形態では、シリコーン接着剤は、ポリジオルガノシロキサン-ポリ尿素プロックコポリマーを含む。幾つかの実施形態では、シリコーン接着剤は、ポリジオルガノシロキサン-ポリオキサミドコポリマーを含む。幾つかの実施形態では、シリコーン接着剤は、粘着付与剤を更に含む。他の実施形態では、接着剤は、アクリレート接着剤を含む。

10

## 【0009】

別の態様では、本開示は、ペルフルオロアルキルアルケニルエーテルとヒドロシリコーンとの間のヒドロシリル化反応によってフルオロアルキルシリコーンを製造する方法を提供する。

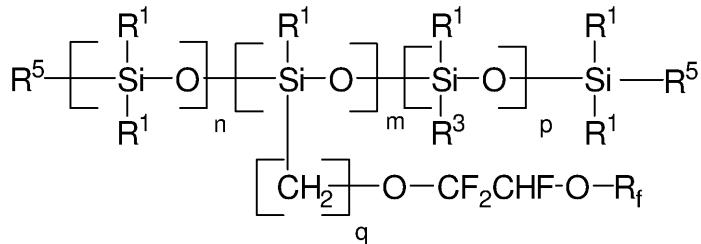
20

## 【0010】

## [詳細な説明]

本開示は、以下の式：

## 【化1】



I

30

## [式中、

各R<sup>1</sup>は、独立して、アルキル又はアリールであり、

R<sub>f</sub>は、場合により1つ以上の鎖内-O-、-S-、又は-NR<sub>f</sub><sup>1</sup>-ヘテロ原子（式中、R<sub>f</sub><sup>1</sup>は、ペルフルオロアルキル、好ましくは、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>ペルフルオロアルキルである）によって置換されているペルフルオロアルキル基であり、

R<sup>3</sup>は、-H、-OR<sup>4</sup>（式中、R<sup>4</sup>は、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキルである。）であり、

nは、0～2000であり、

mは、0、好ましくは少なくとも2であってよく、

pは、0、好ましくは10～2000であってよく、

n+m+pは、少なくとも1であり、

qは、少なくとも3であり、

R<sup>5</sup>は、H、アルキル、アリール、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-CF<sub>2</sub>CHF-O-R<sub>f</sub>、又はR<sup>3</sup>である。]

40

で表される新規フルオロアルキルシリコーンであって、R<sup>5</sup>として及び/又は下付き文字mの付されたシロキサン単位中に、式-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-O-CF<sub>2</sub>CHF-O-R<sub>f</sub>で表される少なくとも1つのR<sub>f</sub>基、好ましくは、少なくとも2つのR<sub>f</sub>基を有する、フルオロアルキルシリコーンを提供する。幾つかの実施形態では、pは、少なくとも1、好ましくは少なくとも2である。R<sub>f</sub>は、1～8個、好ましくは1～6個、最も好ましくは3～6個の全フッ素化炭素原子を有し得る。

50

## 【0011】

幾つかの実施形態では、 $m$ の $p$ に対する比は、100:0~5:95、好ましくは、 $m$ の $p$ に対する比は、50:50~20:80である。

## 【0012】

開示するフルオロアルキルシリコーンは、 $R^5$ として及び/又は下付き文字 $p$ の付されたシロキサン単位中に、ペンダント又は末端- $(CH_2)_q-O-CF_2CHF-O-R_f$ 基を有し、これは更に、反応性ヒドロシラン基( $H-Si$ )、アルコキシシラン基( $R^4O-Si$ )、アルキルシラン基( $Si-R^1$ )を有し得る。幾つかの実施形態では、 $R^5$ としての及び/又は下付き文字 $p$ の付されたシロキサン単位中における、シリコーンのアルキル基及びアルコキシ基は、長鎖(例えば、 $C_{16} \sim C_{50}$ )であってよい。

10

## 【0013】

式Iで表される新規フルオロアルキルシリコーンは、以下の式：

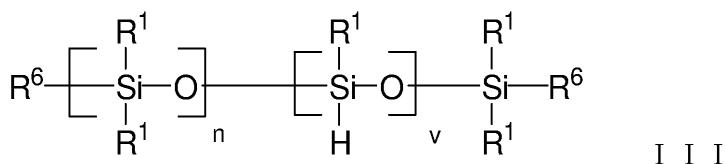


[式中、

$R_f$ は、場合により1つ以上の鎖内-O-、-S-、又は- $NR_f^1$ -ヘテロ原子(式中、 $R_f^1$ は、ペルフルオロアルキルである。)によって置換されているペルフルオロアルキル基である。]で表されるペルフルオロアルキルアルケニルエーテル化合物を、

以下の式：

## 【化2】



20

[式中、

各 $R^1$ は、独立して、アルキル又はアリールであり、

$n$ は、0~2000、好ましくは、少なくとも10であり、

$v$ は、0であってよく、

$R^6$ は、H、アルキル又はアリールである。]で表されるヒドロシリコーンで、ヒドロシリル化触媒の存在下で、ヒドロシリル化することによって調製することができ、

30

ただし、ヒドロシリコーンは、少なくとも1つの $Si-H$ 基、好ましくは少なくとも2つの $Si-H$ 基を有する。したがって、式IIIの下付き文字「 $v$ 」の付されたシリコーン単位は、少なくとも1つ、好ましくは少なくとも2つであり得、かつ/又は $R^6$ はHであり得る。

## 【0014】

ヒドロシリコーンの $Si-H$ 基の全て又は一部が、式IIで表されるアリルエーテルと反応し得る。幾つかの実施形態では、未反応のヒドロシリル( $Si-H$ )基は、本明細書に記載の通り、他の有用な官能基に変換し得る。

30

## 【0015】

式Iで表されるフルオロアルキルシリコーンは、少なくとも400、好ましくは少なくとも1000の $M_w$ を有する。幾つかの実施形態では、 $M_w$ は、2000以上であり得る。幾つかの実施形態では、 $M_w$ は、1,000,000以下、好ましくは、500,000以下に限定され得る。幾つかの実施形態では、 $n$ 、 $m$ 、及び $p$ は、それぞれ1超であり、 $n$ の $m$ に対する比が1超である場合、好ましくは、 $n$ の $m$ に対する比は10超である。幾つかの実施形態では、 $R^3$ は、Hであり、 $m$ の $p$ に対する比は、100:0~5:95である。幾つかの実施形態では、 $R^3$ は、OR<sup>4</sup>である(本明細書に記載の通り調製)。

40

## 【0016】

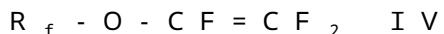
式Iで表されるフルオロアルキルシリコーンは、一部では、式IIIによって表される通り複数の $Si-H$ 基を有する少なくとも1つのヒドロシリコーンを用いて調製される。

50

有用な Si - H 基を有するシリコーンの例としては、式  $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{SiMe}_2\text{O})_n\text{SiMe}_2\text{H}$  (CAS 70900-21-9) を有するヒドリド末端ポリジメチルシリコサン；式  $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{SiMe}_2\text{O})_n(\text{SiMeHO})_q\text{SiMe}_2\text{H}$  (CAS 69013-23-6) を有するヒドリド末端メチルヒドロシリコサン - ジメチルシリコサンコポリマー；式  $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{SiMe}_2\text{O})_n(\text{SiMeHO})_q\text{SiMe}_3$  (CAS 63148-57-2) を有するトリメチルシリコサン末端ポリエチルヒドロシリコサン；式  $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{SiMe}_2\text{O})_n(\text{SiMeHO})_q\text{SiMe}_3$  (CAS 68037-59-2) を有するトリメチルシリコサン末端メチルヒドロシリコサン - ジメチルシリコサンコポリマー；式  $\text{Et}_3\text{SiO}(\text{SiEtHO})_q\text{SiEt}_3$  (CAS 24979-95-1) を有するトリエチルシリコサン末端ポリエチルヒドロシリコサン；式  $\text{HSiMe}_2\text{O}(\text{SiPh}(\text{OSiMe}_2\text{H})\text{O})_q\text{SiMe}_2\text{H}$  を有するヒドリド末端ポリ(フェニル - ジメチルヒドロシリコシシリコサン)が挙げられ、全て、例えば、様々な分子量で *Gel est, Inc.* 又は *Dow Corning Corp.* 等の供給メーカーから市販されている。

## 【0017】

式 II で表されるフルオロアルキル化合物の  $R_f$  基は、直鎖若しくは分枝鎖、又はこれらの組み合わせであってよいことが理解されるであろう。次に、式 II で表されるペルフルオロアルキルアルケニルエーテル化合物は、以下の式：



で表されるペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)化合物を、以下の式：



[式中、 $q$  及び  $R_f$  は、既に定義した通りである。] で表される化合物と反応させることによって調製することができる。

## 【0018】

化合物 IV と VI との反応は、参照により本明細書に組み込まれる米国特許出願公開第 2005/0113609 号 (Furakawa) に記載されている。次に、式 IV で表されるペルフルオロ(アルキルエーテル)は、参照により本明細書に組み込まれる米国特許第 6255536 号 (Worm) に記載されている技術に従って、全フッ素化酸フッ化物をヘキサフルオロプロピレンオキシドにフッ化物イオン触媒付加し、次いで、脱炭酸することによって調製することができる。全フッ素化酸フッ化物は、参照により本明細書に組み込まれる米国特許第 6482979 号 (Hintz) に記載されている通り、MF との反応によって又は電気化学的フッ素化プロセスによって、ヘキサフルオロプロペンオキシドから得ることができる。あるいは、全フッ素化酸フッ化物は、当該技術分野において公知である通り、アルコール、酸、又はエステルの電気化学的フッ素化によって調製することができる。

## 【0019】

式 IV で表される市販のペルフルオロビニルエーテルは、例えば、 $CF_3OCF = CF_2$ 、 $CF_3CF_2CF_2OCF = CF_2$  及び  $CF_3OCF_2CF_2CF_2OCF = CF_2$  である。

## 【0020】

ヒドロシリル化触媒の存在下で、式 II で表される化合物は、式 III で表されるヒドロシリコーンによってヒドロシリル化されて、式 I で表されるフルオロアルキルシリコーンを生成する。Si - H 基の全て又は一部が、式 II で表される化合物とヒドロシリル化し得る。以下のスキーム I では、下付き文字「 $q$ 」は、最初の鎖内ヒドロシラン単位の数を表し、 $m$  は、ヒドロシリル化によって置換された鎖内単位の数を表し、下付き文字  $s$  は、残留している鎖内 Si - H 基の数である。更に、 $R^6$  が H である場合、これら末端 Si - H 基の全て又は一部がヒドロシリル化されて、 $R^7$  における末端  $R_f$  基をもたらし得る。幾つかの実施形態では、末端であるか鎖内であるかにかかわらず、Si - H 基の全てが  $-(C_3H_6) - OCF_2CHFOR_f$  基に変換される。式 II で表されるフルオロアルキルアルケニルエーテルのヒドロシリル化によって、 $q = 3$  である場合、プロピレン (S

10

20

30

40

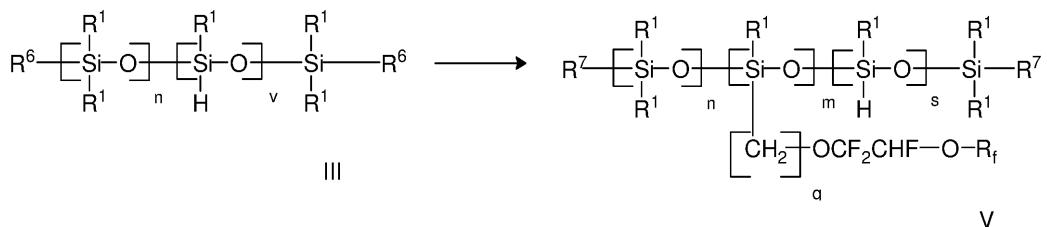
50

i - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> - ) 及びイソプロピレン (Si - CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub> - ) の 2 つのプロピル異性体が生じ得ることが更に理解されるであろう。これら 2 つの異性体は、一般的に、- (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> - の一部として、- C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> - として示される。

【 0 0 2 1 】

【化3】

## スキームI



10

「式中、

各 R<sup>1</sup> は、独立して、アルキル又はアリールであり、

$n$  は、0 ~ 2 0 0 0 であり、

mは、0、好ましくは少なくとも1であってよく、

$s$  は、0 であってよく、

$R_6$  は、H、アルキル又はアリールであり、

20

R<sup>7</sup> は、H、アルキル、アリール、又は - (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) - OCF<sub>2</sub>CHF - O - R<sub>f</sub> であり、

q は、少なくとも 3 であり、

$R_f$  は、場合により 1 つ以上の鎖内 - O - 、 - S - 、又は - NR<sub>f</sub><sup>1</sup> - ヘテロ原子（式中、 $R_f^1$  は、ペルフルオロアルキルである。）によって置換されているペルフルオロアルキル基であり、

ただし、式 I I I の出発物質は、少なくとも 1 つ、好ましくは少なくとも 2 つの Si - H 基を有し、また、式 V の生成物は、少なくとも 1 つ、好ましくは少なくとも 2 つの - ( C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> ) - OCF<sub>2</sub>CHFOR<sub>f</sub> 基を有し、下付き文字 m の付された単位によって表される鎖内及び / 又は R<sup>7</sup> 基の一方若しくは両方が、 - ( C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> ) - OCF<sub>2</sub>CHFOR<sub>f</sub> 基であってよい。更に、式 I I で表される化合物が部分的にヒドロシリル化される場合、スキーム I の生成物は、下付き文字 s の付された単位によって表される鎖内 Si - H 基を更に有する、かつ / 又は R<sup>7</sup> 基の一方又は両方が H であってよい。下付き文字「 s 」の付された単位は、ヒドロシリル化によって反応しなかった Si - H 基の比率を表す（すなわち、 m + s = v ）ことが理解されるであろう。】

30

[ 0 0 2 2 ]

あるいは、式 I で表されるフルオロアルキルシリコーンは、式 II で表されるペルフルオロアルキルアルケニルエーテル化合物を  $H - Si(R^1)X_2$  でヒドロシリル化して、  $R_f - O - CHFCF_2 - O - (CH_2)_q SiR^1X_2$  (式中、  $X$  は、加水分解性基 ( 例えば、  $Cl$  、  $CH_3C(O)O - CH_3O -$  、及び  $CH_3CH_2O -$  ) である。 ) を形成し、次いで、加水分解縮合重合させるか ; 又は報告されている文献から公知である通り、環状ヒドロシラン -  $[O - SiR^1H]_w$  - でヒドロシリル化して、  $R_f - O - CHFCF_2 - O - (CH_2)_q -$  (式中、  $w$  は、 3 又は 4 である。 ) で置換されている環状シランを形成し、次いで、開環重合させることによって製造することができる。

40

[ 0 0 2 3 ]

ヒドロシリル化反応に関しては、多くの特許によって、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、又は白金の様々な錯体をヒドロシリル化反応用の触媒として使用することが教示されている。例えば、米国特許第4,288,345号(Ashbyら)には、ヒドロシリル化反応用の触媒として、白金-シロキサン錯体が開示されている。米国特許第3,715,334号、同第3,775,452号、及び同第3,814,730号(K

50

arstedtら)には、更なる白金-シロキサン錯体が、ヒドロシリル化反応用の触媒として開示されている。米国特許第3,470,225号(Knorrら)には、実験式PtX<sub>2</sub>(RCOCR'COR")<sub>2</sub>(式中、Xはハロゲンであり、Rはアルキルであり、R'は水素又はアルキルであり、R"はアルキル又はアルコキシである。)で表される白金化合物を用いて、ケイ素結合水素を含有する化合物を、少なくとも1つの非芳香族の炭素-炭素二重又は三重結合を有する有機化合物に付加することによる、有機ケイ素化合物の生成について開示されている。

#### 【0024】

上記特許に開示されている触媒は、その高い触媒活性を特徴とする。前述の熱活性化付加反応を促進するための他の白金錯体としては、式(PtCl<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>を有するプラチナシクロブタン錯体(米国特許第3,159,662号、Ashby)；白金塩及びオレフィンの錯体(米国特許第3,178,464号、Pierpoint)；塩化白金酸をアルコール、エーテル、アルデヒド又はこれらの混合物と反応させることにより調製される白金含有錯体(米国特許第3,220,972号、Lamoreaux)；ヨウ化トリメチル白金及びヘキサメチル二白金から選択される白金化合物(米国特許第3,313,773号、Lamoreaux)；ヒドロカルビル又はハロヒドロカルビルニトリル-白金(II)ハロゲン化物錯体(米国特許第3,410,886号、Joy)；ヘキサメチル-ジピリジン-二白金ヨウ化物(米国特許第3,567,755号、Seyfriedら)；塩化白金酸及び15個以下の炭素原子を有するケトンの反応から得られる白金硬化触媒(米国特許第3,814,731号、Nitzscheら)；一般式(R')PtX<sub>2</sub>(式中、R'は、環状炭化水素ラジカル、又は2つの脂肪族炭素-炭素二重結合を有する置換環状炭化水素ラジカルであり、Xは、ハロゲン又はアルキルラジカルである。)を有する白金化合物(米国特許第4,276,252号、Kreisら)；白金アルキン錯体(米国特許第4,603,215号、Chandraratna)；白金アルケニルシクロヘキセン錯体(米国特許第4,699,813号、Cavezza)；並びに、水素化ケイ素又は水素化シロキサンと白金(0)又は白金(II)錯体との反応により提供されるコロイド状ヒドロシリル化触媒(米国特許第4,705,765号、Lewis)が挙げられる。

#### 【0025】

これら白金錯体及び他の多くがヒドロシリル化を加速させるプロセスにおける触媒として有用であるが、場合によっては、これら化合物間の紫外線又は可視線活性化付加反応を促進するためのプロセスが、好ましい場合もある。紫外線活性化ヒドロシリル化反応を開始させるために用いることができる白金錯体が開示されており、例えば、白金アゾ錯体(米国特許第4,670,531号、Eckberg)；(⁴-シクロオクタジエン)ジアリール白金錯体(米国特許第4,530,879号、Drahnak)；及び(⁵-シクロペンタジエニル)トリアルキル白金錯体(米国特許第4,510,094号、Drahnak)である。紫外線によって硬化し得る他の組成物としては、米国特許第4,640,939号及び同第4,712,092号、並びに欧州特許出願第0238033号に記載されているものが挙げられる。米国特許第4,916,169号(Boardmanら)には、可視線によって活性化されるヒドロシリル化反応が記載されている。米国特許第6,376,569号(Oxmanら)には、ケイ素結合水素を含有する化合物と脂肪族不飽和を有する化合物との化学線活性化付加反応のためのプロセスが記載されており、かかる付加は、ヒドロシリル化と呼ばれ、その改良点としては、(⁵-シクロペンタジエニル)トリ(-脂肪族)白金錯体を白金ヒドロシリル化触媒として、また、化学線、すなわち約200nm～約800nmの範囲の波長を有する光を、吸収可能なフリーラジカル光反応開始剤を反応促進剤として使用することが含まれる。このプロセスでは、化学線に曝露されるとヒドロシリル化反応が開始するように、化学線を吸収しつつ上記の白金錯体又は白金錯体/フリーラジカル光反応開始剤の組み合わせにエネルギーを伝達することが可能な化合物を増感剤として使用してもよい。このプロセスは、低分子量化合物の合成、及び高分子量化合物(すなわち、ポリマー)の硬化の両方に適用可能である。

10

20

30

40

50

## 【0026】

ヒドロシリル化触媒と光触媒との組み合わせ及び／又は硬化方法を使用することもできる。

## 【0027】

触媒は、典型的に、ヒドロシリル化反応を触媒するのに有効な量で存在する。より典型的には、触媒は、シリコーンポリマーのSi-H基100万部当たり1部以下というわずかな量の触媒を提供するのに充分な量で存在する。他方、シリコーンポリマーのSi-H基1,000部当たり1~10部以上という多量の触媒を提供するのに充分な触媒の量を用いてもよい。Si-H基の全て又は一部が、ペルフルオロアルキル基で官能化され得る。

10

## 【0028】

ヒドロシリル化触媒の存在下では、式IIで表される化合物による式IIIで表されるヒドロシリコーンのヒドロシリル化によって、式Iで表されるフルオロアルキルシリコーンが、室温等の穏やかな条件下で高収率で容易に生成される。式IIで表されるフルオロアルキルアリルエーテルは、ヒドロシリコーンに対する高い反応性を示したが、その反応は、溶媒の有無にかかわらずフルオロアルキルアリルエーテル及び触媒の溶液中にヒドロシリコーンをゆっくり添加することによって制御することができる。これに対して、同様の条件下でC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CH=CH<sub>2</sub>からの生成物はほとんど認められず、これは、ペルフルオロアルキルエチレンと比較してペルフルオロアルキルアルケニルエーテルの反応性が著しく高いことを示す。

20

## 【0029】

スキームIの式Vで表される生成物に関しては、Si-H官能性フルオロアルキルシリコーンを架橋剤として使用して、例えば、複数のエチレン性不飽和結合を有するシリコーン又はフッ素化シリコーンと後続のヒドロシリル化反応において熱架橋させることができる。幾つかの実施形態では、フルオロアルキルシリコーンは、ビニル置換シリコーン（すなわち、複数のビニル基を有するシリコーン）によって後で架橋することができる。

## 【0030】

平均少なくとも2つのエチレン性不飽和有機基を含む非フッ素化オルガノポリシロキサンポリマー（ビニルシリコーン）は、式Vで表されるフルオロアルキルシリコーンを用いて組み立てられ得る。幾つかの実施形態では、非フッ素化オルガノポリシロキサンポリマーは、1当量当たり60,000グラム以下、例えば、1当量当たり20,000以下、又は更には1当量当たり10,000グラム以下のビニル当量を有する。幾つかの実施形態では、非フッ素化オルガノポリシロキサンポリマーは、1当量当たり2000~5000グラム、例えば、1当量当たり2000~4000グラム、又は更には1当量当たり2500~3500グラムのビニル当量を有する。

30

## 【0031】

例示的な非フッ素化オルガノポリシロキサンポリマーとしては、トリオルガノシロキシ末端封鎖ポリジオルガノシロキサンポリマーを含むものが挙げられる。幾つかの実施形態では、非フッ素化オルガノポリシロキサンポリマーは、R<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>/<sub>2</sub>単位（すなわち、「D」単位）及びR<sub>3</sub>SiO<sub>1</sub>/<sub>2</sub>単位（すなわち、「M」単位）を含み、式中、各R基は、独立して、飽和又はエチレン性不飽和の、置換又は非置換の炭化水素ラジカルを表し、ただし、少なくとも2つのR基が末端エチレン性不飽和を有する。

40

## 【0032】

エチレン性不飽和ラジカルは、独立して、ビニルラジカル、及び式-R'-CH=CH（式中、R'は、-(CH<sub>2</sub>)<sub>w</sub>-を意味し、wは1~48の値を有する。）によって表される高級アルケニルラジカルからなる群から選択される。

## 【0033】

幾つかの実施形態では、微量の非直鎖シロキサン単位、すなわち、SiO<sub>4</sub>/<sub>2</sub>単位（すなわち、「Q」単位）及びRSiO<sub>3</sub>/<sub>2</sub>単位（すなわち、「T」単位）（式中、Rは、上記の通りである。）が存在し得る。幾つかの実施形態では、ヒドロキシリル及びアルコ

50

キシリ等の微量の他のケイ素結合ラジカルが存在してもよい。

【0034】

平均少なくとも2つのエチレン性不飽和有機基を含む例示的な非フッ素化オルガノポリシロキサンポリマーとしては、式 $M^{v^i}D_xM^{v^i}$ （式中、MはM単位を表し、DはD単位を表し、上付き文字「 $v^i$ 」はビニル官能基の存在を示し、 $x$ は重合度である。）を有するものが挙げられる。市販の $M^{v^i}D_xM^{v^i}$ 非フッ素化オルガノポリシロキサンポリマーとしては、Gelest Inc. から商品名DMS-Vとして入手可能なものが挙げられる（例えば、DMS-V03、DMS-V05、DMS-V21、DMS-V22、DMS-V25、DMS-V35及びDMS-V41）。

【0035】

複数のビニル基を有する有用なシリコーンの例としては、式 $H_2C=CHSiMe_2O(SiMe_2O)_nSiMe_2CH=CH_2$ を有するビニル末端ポリジメチルシロキサン（CAS 68083-19-2）；式 $H_2C=CHSiMe_2O(SiMe_2O)_n(SiPh_2O)mSiMe_2CH=CH_2$ を有するビニル末端ジメチルシロキサン-ジフェニルシロキサンコポリマー（CAS：68951-96-2）；式 $H_2C=CHSiMePhO(SiMePhO)_nSiMePhCH=CH_2$ を有するビニル末端ポリフェニルメチルシロキサン（CAS：225927-21-9）；ビニル-フェニルメチル末端ビニルフェニルシロキサン-メチルフェニルシロキサンコポリマー（CAS：8027-82-1）；式 $H_2C=CHSiMePhO(SiMe_2O)_n(SiMe(CH_2CH_2CF_3)O)mSiMePhCH=CH_2$ を有するビニル末端トリフルオロプロピルメチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー（CAS：68951-98-4）； $H_2C=CHSiMe_2O-(SiMe_2O)_n(SiMe(CH_2CH_2CF_3)O)mSiMe_2CH=CH_2$ 、 $H_2C=CHSiMe_2O-(SiMe_2O)_n(SiMe(CH_2CH_2C_4F_9)O)mSiMe_2CH=CH_2$ 、式 $H_2C=CHSiMe_2O(SiMe_2O)_n(SiEt_2O)_nSiMe_2CH=CH_2$ を有するビニル末端ジメチルシロキサン-ジエチルシロキサンコポリマー；トリメチルシロキシ末端ビニルメチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー-Me<sub>3</sub>SiO(SiMe<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>(SiMe(CH=CH<sub>2</sub>)O)mSiMe<sub>3</sub>（CAS：67762-94-1）；式 $H_2C=CH(SiMe_2O)_n(SiMeCH=CH_2O)mSiMe_2CH=CH_2$ を有するビニル末端ビニルメチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー（CAS：68063-18-1）；式 $Me_3SiO(SiMe(CH=CH_2)O)_nSiMe_3$ を有するビニルメチルシロキサンホモポリマー（環状及び直鎖状）；及び式 $MeSi[O(SiMe_2O)mSiMe_2CH=CH_2]_3$ を有するビニルT構造ポリマーが挙げられ、全て、例えば、Gelest, Inc. (Morristown, Pa.) 又はDow Corning Corp. (Midland, Mich.) 等の供給メーカーから市販されている。複数のビニル基を有する更なる有用なシリコーンとしては、Dow Corning Corp. から商品名「SYL-OFF Q2-7785」及び「SYL-OFF Q2-7786」として市販されているビニル末端フルオロシリコーンが挙げられる。

【0036】

幾つかの実施形態では、スキームIの式VのSi-H基は、続いて、ヒドロシリル化触媒の存在下で、式： $CH_2=CHCH_2-R^4$ （式中、 $R^4$ は、H又はC<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>アルキルである。）で表されるオレフィンをヒドロシリル化することによってアルキル基に変換することができる。

【0037】

再びスキームIの式Vで表されるシリコーンについて、Si-H基は、アルコキシド基（Si-H Si-OR<sup>4</sup>）に変換することができ、アルコキシ官能性フルオロアルキルシリコーンは、続いて、シロキサン形成によって加水分解縮合架橋することができる。一般的に、加水分解を容易にするために、水素化物を式 $R^4-OH$ で表されるアルコールと反応させて、Si-H基の全て又は一部をSi-OR<sup>4</sup>基（式中、 $R^4$ は、C<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>アルキル、好ましくは、短鎖アルキル基である）に変換する。このように、本開示は、以

10

20

30

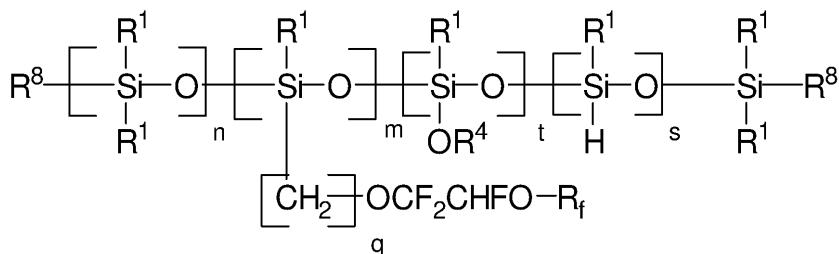
40

50

下の式：

【0038】

【化4】



10

〔式中、

nは、0～2000であり、

mは、0、好ましくは少なくとも1であってよく、

sは、0であってよく、

tは、0、好ましくは少なくとも1であってよく、

R<sup>8</sup>は、H、アルキル、又はアリール、-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-OCF<sub>2</sub>CHFO-R<sub>f</sub>、又はOR<sup>4</sup>（式中、R<sup>4</sup>は、C<sub>1</sub>～C<sub>50</sub>アルキルである。）であり、

qは、少なくとも3であり、

R<sub>f</sub>は、場合により1つ以上の鎖内-O-、-S-、又は-NR<sub>f</sub><sup>1</sup>-ヘテロ原子（式中、R<sub>f</sub><sup>1</sup>は、ペルフルオロアルキルである。）によって置換されているペルフルオロアルキル基である。〕で表される架橋性フルオロアルキルシリコーンを提供し、

ただし、シリコーンは、少なくとも1つ、好ましくは少なくとも2つのSi-OR<sup>4</sup>基を有し、シリコーンは、少なくとも1つの-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-O-CF<sub>2</sub>CHFO-O-R<sub>f</sub>基を有する。式IVでは、下付き文字tの付された単位は、少なくとも1つ、好ましくは少なくとも2つであってよく、及び/又はR<sup>8</sup>は-OR<sup>4</sup>であってよい。更に、Si-H基の一部のみがアルコキシラン基(Si-OR<sup>4</sup>)に変換される場合、sは、少なくとも1つであってよく、及び/又はR<sup>8</sup>の一部がHであってよい。更に、下付き文字mの付された単位は、少なくとも1つであってよく、及び/又はR<sup>8</sup>の一部が-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-O-CF<sub>2</sub>CHFO-O-R<sub>f</sub>であってよい。幾つかの実施形態では、R<sup>4</sup>は、より低級鎖のアルキルである(C<sub>1</sub>～C<sub>16</sub>、好ましくはC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)。他の実施形態では、R<sup>4</sup>は、長鎖アルキルである(C<sub>18</sub>～C<sub>50</sub>)。

20

30

【0039】

続いて、これらアルコキシド基(Si-OR<sup>4</sup>)を湿気によって加水分解し、次いで、酸によって、又は光照射によって開始される光酸発生剤(PAG)から若しくは加熱によって開始される熱酸発生剤から得られる酸によって触媒され得る脱水反応によって架橋して、シロキサンSi-O-Si架橋ポリマーを形成する。酸発生剤は、アミン又はアンモニウム化合物を含まないことが好ましい。PAGの存在下における光照射によるアルコキシド置換シリコーンの架橋については、参照により本明細書に組み込まれる米国特許第6129980号又は国際公開第9840439号(Liul)に記載されている。

40

【0040】

シリコーン中のSi-H基の全て又は一部は、参照により本明細書に組み込まれる2012年12月19日出願の米国特許出願第61/739277号(Rathoreら)の方法に従って、Pd(0)及びPt(0)触媒のうちの少なくとも一方の存在下でヒドロポリシロキサンをアルコールと反応させることによって、アルコキシド基に変換される。

【0041】

スルホニウム塩及びヨードニウム塩等のオニウム塩を含む広範な酸発生物質を、湿気硬化反応を触媒するために本発明の実施において使用することができる。酸発生物質の活性化により酸が遊離し、これが、Si-O-Si架橋の形成を通して湿気硬化性組成物の架橋を開始及び促進させる。活性化は、例えば紫外線、可視光、電子線、又はマイクロ波を

50

組成物に照射することによって行うことができる。酸発生物質を活性化するために熱を用いてもよいが、本発明の組成物は、有利なことにこれを必要としないので、したがって、熱感受性基材の不要な破損を避けることができる。

【0042】

上記酸発生物質は、それによって硬化性が制御されるため好ましいが、強有機酸、弱ルイス酸、弱有機塩基、及び金属キレート等の縮合触媒を新規シリコーン感圧性接着剤の調製において使用してもよいことが見出された。縮合触媒の別の好ましいクラスは、米国特許第5,286,815号に記載されている、pKa値が約3未満である強有機酸、並びにその無水物及びアンモニウム塩である。有用な強有機酸及び誘導体の例としては、トリクロロ酢酸、シアノ酢酸、マロン酸、ニトロ酢酸、ジクロロ酢酸、ジフルオロ酢酸、無水トリクロロ酢酸、無水ジクロロ酢酸、無水ジフルオロ酢酸、トリエチルアンモニウムトリクロロアセタート、トリメチルアンモニウムトリクロロアセタート、及びこれらの混合物が挙げられる。

10

【0043】

縮合触媒又は酸発生物質は、アルコキシ官能性シリコーンの100重量部に基づいて約0.5～約20重量部の量で用いられる。

【0044】

Si-OR<sup>4</sup>官能基及びSi-H官能基の両方を有する、式IVで表されるフルオロアルキルシリコーンは、二重硬化性であり、最初にビニルシリコーンによりSi-Hを介して制御可能に硬化され、次いでSi-OR<sup>4</sup>から湿気若しくは光酸硬化されてもよく、又はその逆でもよい。

20

【0045】

式Iで表されるフルオロアルキルシリコーン剥離材料は、更なる低表面エネルギー材料自体が剥離材料でない場合でさえも、フルオロシリコーン材料の所望の低剥離特性は維持しながら、1つ以上の更なる低表面エネルギー材料（例えば、フルオロポリマー又はシリコーン）とブレンドしてもよい。更に、幾つかの実施形態では、本開示のブレンド剥離材料を除去した後の接着剤の再接着力に悪影響を与えることなく、高い配合比率を用いることができる。

【0046】

式Iで表されるフルオロアルキルシリコーン剥離ポリマーとブレンドすることができる例示的な低表面エネルギー材料としては、本明細書に記載するものを含む更なるフルオロシリコーンポリマー、並びに非フッ素化シリコーン及びフルオロポリマーが挙げられる。

30

【0047】

フルオロポリマーは、広範なフッ素化エチレン及び非フッ素化モノマーから調製することができる。本明細書で使用するとき、「フッ素化された」という用語は、全フッ素化材料及び部分フッ素化材料の両方を含む。

【0048】

一般的に、任意の公知のフルオロシリコーン剥離ポリマーを使用してよい。「フルオロシリコーン」という用語は、ペンダント基（すなわちフルオロアルキル）上に少なくとも幾つかのフッ素原子を含むシリコーン材料を意味する。例示的なフルオロシリコーン剥離コーティングとしては、フッ素含有有機基及びアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン、有機水素シロキサン架橋剤、及び白金含有触媒から得られる剥離コーティング組成物が挙げられる。他のフルオロシリコーン剥離コーティングは、例えば、フッ素含有有機基及びケイ素結合水素基を有するオルガノポリシロキサン、アルケニル官能性オルガノポリシロキサン、及び白金含有触媒から得ることができる。

40

【0049】

多くの有用な市販のフルオロシリコーンポリマーが、Dow Corning Corp. (Midland, Mich.) から、例えば、商品名SYL-OFF-Q2-7785及びSYL-OFF-Q2-7786を含むSYL-OFF及びSYL-OFF ADVANTAGEシリーズとして市販されている。これらフルオロシリコーンポリマーは

50

、好適な架橋剤と組み合わせたとき、剥離コーティング組成物の形成において特に有用である。有用な架橋剤の1つは、SYL-OFF Q2-7560の商品名でDow Corning Corp.から入手可能である。他の有用な架橋剤は、米国特許第5,082,706号(Tangney)及び同第5,578,381号(Hamadaら)に開示されている。他のフルオロシリコーンポリマーは、General Electric Co.(Albany, N.Y.)、Wacker Chemie(Germany)、Akrosil(Menasha, Wis.)、及びLoparex(Willowbrook, Ill.)から市販されている。他のフルオロシリコーンポリマーは、Momentive(FSR2000)及びSiliconature(Scotchkpak 9741及びM117)から入手可能である。

10

## 【0050】

フルオロポリマーの1つの部類は、テトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、フッ化ビニル(VF)、フッ化ビニリデン(vinylidene and fluoride)(VDF)等のフッ素化オレフィン性モノマーに基づいている。幾つかの実施形態では、フルオロオレフィン系フルオロポリマーは、フッ素化オレフィンモノマーのホモポリマー又はコポリマーであってよい。幾つかの実施形態では、フルオロオレフィン系フルオロポリマーは、1つ以上のフッ素化オレフィンモノマーと、例えば、エチレン等の非フッ素化オレフィン、クロロトリフルオロエチレン等の塩素化オレフィン、及びトリフルオロメチルビニルエーテル等のフッ素化ビニルエーテルを含む1つ以上の他のモノマーとのコポリマーであってよい。

20

## 【0051】

幾つかの実施形態では、フルオロオレフィン系ポリマーは、非晶質フルオロポリマーであってよい。本明細書で使用するとき、非晶質フルオロポリマーとは、本質的に結晶性を示さないか、又は例えば示差走査熱量計(DSC)によって測定したときに有意な融点を持たない材料である。幾つかの実施形態では、非晶質フルオロポリマーは、エラストマ性である。幾つかの実施形態では、エラストマ性フルオロポリマーは、例えば、VDF、HFP、及び場合によりTFEモノマーから得られる共重合体化単位を含み得る。これらの例は、3M Companyから商品名Dyneon(商標)フルオロエラストマ-FC 2145及びFT 2430として市販されている。更なる非晶質フルオロポリマーとしては、例えば、3M Companyから商品名Kef-F(商標)3700として市販されている、VDF-クロロトリフルオロエチレンコポリマーが挙げられる。

30

## 【0052】

幾つかの実施形態では、フルオロオレフィン系ポリマーは、結晶融点を示すホモポリマー及びコポリマーであり得る。例示的な結晶性フルオロポリマーとしては、TFE若しくはVDF等のフッ素化モノマーに基づくもの、例えば、3M CompanyからDyneon(商標)PVDFとして市販されているポリフッ化ビニリデン(PVDF)、又はTFE-HFP-VDFの結晶性ミクロ構造に基づくもの等のTFEの熱可塑性コポリマー、例えば、商品名Dyneon(商標)Fluoroplastic THV(商標)220として3Mから市販されているものが挙げられる。

40

## 【0053】

幾つかの実施形態では、フルオロオレフィン系ポリマーは、極めて低いモル濃度のHFを有するPVDF含有フッ素プラスチック材料、例えば、Dyneon LLC(St. Paul, Minn.)から入手可能な商品名Dyneon(商標)PVDF 6010又は3100として販売されているもの、及びElf Atochem North America Inc.から入手可能なKynar(商標)740、2800、9301を挙げることができる。

## 【0054】

本開示の幾つかの実施形態において有用な別の部類のフルオロポリマーは、ペンダントフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレート(すなわち、アクリレート及び/又はメタクリレート)に基づくフルオロアクリレートポリマーである。フルオロアクリレート

50

モノマー、及びポリエチレングリコールジアクリレート(PEGDA)又は1,6-ヘキサンジオールジアクリレート(HDDA)等の多(メタ)アクリレートから得られるフルオロアクリレートポリマーは、非直鎖状(例えば、分枝状及び/又は架橋)フルオロポリマーを形成する。フルオロアクリレートモノマー、及びC<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>アクリレート等のモノ(メタ)アクリレート(例えば、ブチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、及びオクタデシルアクリレート等のC<sub>4</sub>~C<sub>20</sub>アクリレート)から得られるフルオロアクリレートポリマーは、直鎖状フルオロポリマーを形成する。

#### 【0055】

米国特許第7199197号(Caldwellら)及び同第7297210号(Quillard)に記載されている通り、このようなフルオロアクリレートモノマーを重合してフッ素化アクリルポリマーを生成することができる。フルオロアクリレートモノマーを1つ以上のコモノマー、例えば、モノ(メタ)アクリレートモノマーと共に重合させて、本開示の幾つかの実施形態に係る直鎖状フルオロポリマーを生成することができる。幾つかの実施形態では、コモノマーは、アルキルモノ(メタ)アクリレートであってよい。幾つかの実施形態では、アルキルモノ(メタ)アクリレートは、C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>、例えば、C<sub>4</sub>~C<sub>2</sub>アルキルモノ(メタ)アクリレートである。有用なアルキルモノ(メタ)アクリレートの代表例としては、メチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、及び2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートが挙げられる。

#### 【0056】

フルオロポリマー(例えば、直鎖フルオロアクリレートポリマー又はフルオロオレフィンポリマー)に対するフルオロアルキルシリコーン剥離組成物の比は、広く変動し得る。例えば、幾つかの実施形態では、式Iで表されるフルオロアルキルシリコーン剥離ポリマーの直鎖状フルオロポリマーに対する重量比は、10:1以下、5:1以下、又は更には3:1以下である。幾つかの実施形態では、必要な剥離性及び再接着性を保持しながら、比較的高価な式Iで表されるフルオロアルキルシリコーン剥離ポリマーの量を最小限にすることが望ましい場合がある。幾つかの実施形態では、式Iで表されるフルオロアルキルシリコーン剥離ポリマーの直鎖状フルオロポリマーに対する重量比は、1:1以下、1:5以下、1:10以下、又は更には1:20以下である。例えば、幾つかの実施形態では、式Iで表されるフルオロアルキルシリコーン剥離ポリマーの直鎖状フルオロポリマーに対する重量比は、10:1~1:20、例えば、3:1以上1:20以下、2:1以上1:10以下(例えば、1:1以上1:10以下)、又は更には2:1~1:3である。

#### 【0057】

他の実施形態では、式Iで表されるフルオロアルキルシリコーンは、ビニル置換(上記)、水素(Si-H)置換シリコーンポリマー、及び非官能性シリコーンポリマーを含む非フッ素化シリコーンポリマーとブレンドしてよい。ビニル置換シリコーンポリマーについて既に記載した通り、水素置換及び非官能性シリコーンポリマーは、M、D、T及びQ単位を含んでよい。ビニル置換及び水素置換(Si-H)シリコーンポリマーについては、本明細書に参照により組み込まれる米国特許第7279210号(Quillard)に記載されている。

#### 【0058】

##### コーティング

本開示は、好適な溶媒中に式Iで表されるフルオロアルキルシリコーンを含むコーティング組成物を更に提供する。幾つかの実施形態では、本開示は、安定な溶媒中に式Iで表されるフルオロアルキルシリコーン及び架橋剤を含む架橋性コーティング組成物を提供する。他の実施形態では、加水分解性Si-O-R<sup>4</sup>基を有する式IVで表されるフルオロアルキルシリコーンは、シロキサン結合の形成によって自己架橋する。

#### 【0059】

10

20

30

40

50

「コーティング可能な」又は「コーティング可能な組成物」という用語は、溶媒又は水中に可溶であるか又は分散可能であり、実質的にゲルを含まず、標準的なコーティング方法を用いて基材に塗布することが可能であり、かつ加熱又は硬化時にフィルムを形成する組成物を意味する。本発明のコーティング可能な組成物を使用して、広範な基材に剥離特性を付与することができる。

【0060】

コーティング可能な組成物は、基材にコーティングする前に、液体（例えば、水及び／又は有機溶媒）に希釈するか又は分散させるのが好ましい。好ましくは、コーティング組成物は、コーティング組成物の重量に基づいて、約5～約15%の固形分（より好ましくは、約2～約10%）を含有する。

10

【0061】

コーティング可能な組成物は、撥水及び撥油性を付与するために、纖維質の基材（例えば、織布、編物、及び不織布、織物、カーペット、皮革、又は紙）に塗布してよい。コーティング可能な組成物は、例えば、噴霧、パディング、浸漬、ロールコーティング、はけ塗り、又は染着（exhaustion）等の標準的な方法によって基材（又は基材を含む物品）に塗布することができる。

【0062】

次いで、組成物を乾燥させて、残留水又は溶媒を全て除去することができる。コーティングされた組成物は、約100～約175の温度に加熱することが好ましい。コーティング可能な組成物は、剥離コーティングとして有用であり、接着剤からの剥離特性を必要とする表面に塗布することができる。驚くべきことに、乾燥した本発明のコーティング可能な組成物は、著しい耐溶媒性を示す。したがって、コーティング可能な組成物は、溶液流延接着剤用の剥離コーティングとして使用することができる。

20

【0063】

剥離コーティングに好適な基材としては、例えば、紙、金属シート、箔、不織布、ポリオレフィンコーティングされた紙、並びに、ポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリカーボネート、及びポリ塩化ビニル等の熱可塑性樹脂のフィルムが挙げられる。剥離コーティング組成物は、例えば、巻線ロッド、直接グラビア、オフセットグラビア、リバースロール、エアーナイフ、及びトレイリングブレードコーティング等の従来のコーティング技術によって好適な基材に塗布することができる。得られた剥離コーティング組成物は、例えば、天然ゴム系接着剤、シリコーン系接着剤、アクリル系接着剤、及び他の合成フィルム形成エラストマー性接着剤等の、広範な感圧性接着剤の有効な剥離をもたらすことができる。

30

【実施例】

【0064】

材料：

$C_3F_7OCHFCF_2OCH_2CH=CH_2$ （PE5）は、1,2-ジメトキシエタン（GFS Chemicals, Inc. 製）を溶媒として用いたことを除いて、米国特許出願公開第2005/0113609号に記載されているのと同様の手順によって、 $C_3F_7OCH_2CH=CH_2$ 及び $HOCH_2CH=CH_2$ から作製した。

40

【0065】

1,2-ジメトキシエタンは、GFS Chemicals, Inc. (Powell, OH) から入手した。

【0066】

「Syl-OFF 7048」は、Dow Corning Corporation (Midland, MI) から商品名「Syl-OFF (登録商標) 7048」として入手した、H-Si当量が60である100重量%固形分のシラン架橋剤（メチル水素シクロシロキサンを含むと言われる、粘度-30センチストークス）である。

【0067】

「P-Cat」（カールシュテット触媒）は、Gelest Inc. (Morri

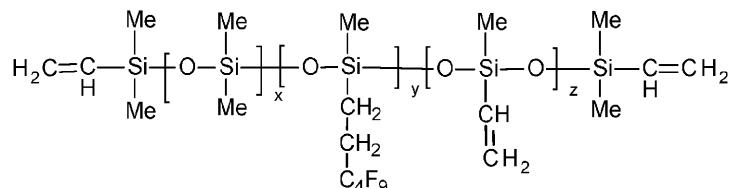
50

s v i l l e , P A ) から購入したビス ( 1 , 3 - ジビニル - 1 , 3 , 3 - テトラメチルジシロキサン ) 白金 ( 0 ) ( キシレン中 2 重量 % 白金 ) であり、使用前に暗所で保管した。

【 0 0 6 8 】

「 Q 2 - 7 7 8 5 」は、以下の構造を有する、Dow Corning Corporation ( Midland , Michigan ) から商品名「 Syl-Off ( 登録商標 ) Q 2 - 7 7 8 5 」として入手した、ヘプタン中に分散しているフルオロシリコーンポリマーの 80 重量 % 溶液である。

【 化 5 】

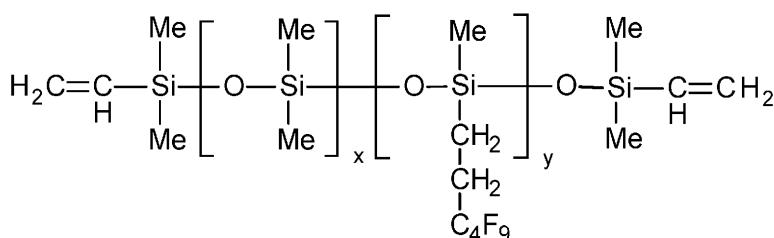


( X = 490 ; Y = 210 ; Z = 3 )

【 0 0 6 9 】

「 Q 2 - 7 7 8 6 」は、以下の構造を有する、Dow Corning Corporation ( Midland , Michigan ) から商品名「 Syl-Off ( 登録商標 ) Q 2 - 7 7 8 6 」として入手した、100 重量 % フルオロシリコーンポリマーである。

【 化 6 】



20

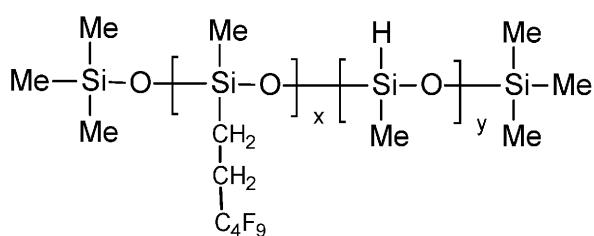
30

( X = Y = 45 )

【 0 0 7 0 】

「 Q 2 - 7 5 6 0 」は、以下の構造を有する、Dow Corning Corporation ( Midland , Michigan ) から商品名「 Syl-Off ( 登録商標 ) Q 2 - 7 5 6 0 」として入手した、100 重量 % 架橋剤である。

【 化 7 】



40

( X = 12 , Y = 28 )

【 0 0 7 1 】

試験法

抽出可能なシリコーンの百分率 ( % ) の試験方法

EDXRF 分光光度計 ( 商品名 OXFORD LAB X 3000 として Oxford 50

Instruments (Elk Grove Village, IL) から入手) を用いて、コーティングされた基材及びコーティングされていない基材のサンプルを比較することによって、コーティングされた基材の直径 3.69 センチメートルのサンプルのシリコーンコーティング重量を求めた。

【0072】

未反応のシリコーン抽出物を、下記実施例及び比較例のサンプルの硬化薄膜配合で測定して、コーティングが硬化した直後のシリコーン架橋の程度を確認した。剥離ライナ上におけるシリコーン硬化の程度の尺度である、抽出可能なシリコーン（すなわち、未反応シリコーン抽出可能物）の百分率を、以下の方法によって測定した：コーティングされた基材サンプルを硬化させ、次いで、メチルイソブチルケトン (MIBK) に浸漬し、5 分間振盪し、取り出し、そして、乾燥させた。シリコーンコーティング重量を再び測定した。シリコーン抽出可能物は、以下の式を用いて、MIBK による抽出前後のシリコーンコーティング重量の重量差から、百分率 (%) として求めた。

抽出可能なシリコーンの百分率 (%) =  $(a - b) / a * 100\%$   
式中、a = 初期コーティング重量 (MIBK 抽出前) であり、  
b = 最終コーティング重量 (MIBK による抽出後) である。

【0073】

全ての数は、少なくとも 2 回の試験の平均である。

【0074】

剥離試験方法

剥離試験：

IMass SP2000 滑り引き剥がし試験機 (IMASS, Inc. (Accord, MA) から入手) を全ての剥離試験で使用した。試験は、21%、50% RH で行った。幅 2.54 cm の 3M テープ 610 (3M Company (St. Paul, MN) から商品名「Scotch (登録商標) Premium Cellophane Tape 610」として市販) の小片を 2 kg のゴムローラーを用いてサンプルコーティングにラミネートし、次いで、180° の角度、2.29 m / 分の速度で 5 秒間引き剥がした。典型的には、3 回の測定を行い、平均を報告した。

【0075】

ステンレス鋼での再接着試験

剥離試験において引き剥がした 3M テープ 610 のストリップを、2 kg のゴムローラーを用いて鋼板にラミネートした。IMass SP2000 滑り引き剥がし試験機を使用して、テープを 180° の角度、30 cm / 分の速度で 10 秒間引き剥がした。典型的には、3 回の測定を行い、平均を報告した。サンプルについての再接着を測定するとき、剥離コーティングと接触していない 3M テープ 610 の未使用サンプルの再接着値も（内部対照として）求め、対照のデータを、対応するサンプルのデータとともに報告した。

【0076】

接触角の測定方法

下記実施例及びコーティングされた実施例で調製したコーティングされたフィルムをイソプロパノール (IPA) 沿中で手で揺すって 1 分間すすいだ後、水及びヘキサデカン (HD) による接触角を測定した。測定は、VCA-2500XE ビデオ接触角分析装置 (AST Products (Billerica, MA) から入手可能) を用いて行った。報告した値は、少なくとも 3 滴の平均である。各滴について 2 回測定した。液滴体積は、静的測定では 5 μL であり、前進及び後退では 1 ~ 3 μL であった。HD では、静止接触角の値と前進接触角の値とがほぼ等しいことが見出されたので、前進接触角及び後退接触角のみを記録している。

【0077】

調製例 1 (PE1)

- [SiMe(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OCHFCF<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)n-O] - [SiMeH-O]m  
- (n / m = 33 / 67) の調製：

10

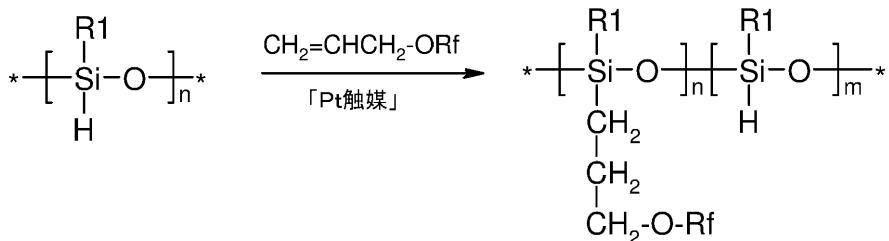
20

30

40

50

## 【化8】



## 【0078】

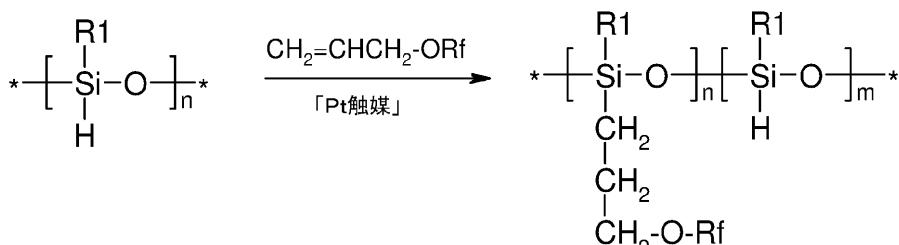
Pt-Cat [40 ppm] と  $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}_2\text{CHFOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  (8.3 g) とを 100 mL 丸底フラスコ内で混合した後、室温で滴下漏斗を通して SYL-Of f 7048 (5 g) を滴下した。 Sy1-Of f 7048 の添加により、20~60 秒間の攪拌後に熱が発生した。混合物を更に 30 分間攪拌した後、FT-IR (約 2160  $\text{cm}^{-1}$  で Si-H が低下) 及び  $^1\text{H}$ -NMR (約 4.5 ppm で Si-H が低下) によって混合物を分析した。生成物を単離するために、次いで、真空を用いて未反応 / 残留  $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}_2\text{CHFOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  を全て蒸発させた。収率は 99 % であり、n:m の比は 33:67 であった。 $^1\text{H}$ -NMR の化学シフト: 5.8~5.9 (broad, split peak); 4.57 (-SiH); 3.9 (b); 1.76 (b), 1.47 (b), 1.02 (broad), 0.63 (broad); 0.24 (broad, -SiCH<sub>3</sub>) ppm。

## 【0079】

## 調製例 2 (PE2)

- [SiMe(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OCCHFCF<sub>2</sub>OC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)<sub>n</sub>-O] - [SiMeH-O]<sub>m</sub> - (n/m = 100/0) の調製:

## 【化9】



## 【0080】

Pt-Cat [40 ppm] と  $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}_2\text{CHFOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  (28 g) とを 100 mL 丸底フラスコ内で混合した後、室温で滴下漏斗を通して Sy1-Of f 7048 (5 g) を滴下したことを除いて、PE1 と同様に PE2 を調製した。収率は 99 % であり、n:m の比は 100:0 である。 $^1\text{H}$ -NMR の化学シフト: 5.8~5.9 (broad, split peak); 3.9 (b); 1.76 (b), 1.47 (b), 1.02 (broad), 0.63 (broad); 0.24 (broad, -SiCH<sub>3</sub>) ppm。

## 【0081】

## 調製例 3 (PE3)

- [SiMe(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OCCHFCF<sub>2</sub>OC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)<sub>n</sub>-O] - [SiMeH-O]<sub>m</sub> - (n/m = 33/67) の調製:

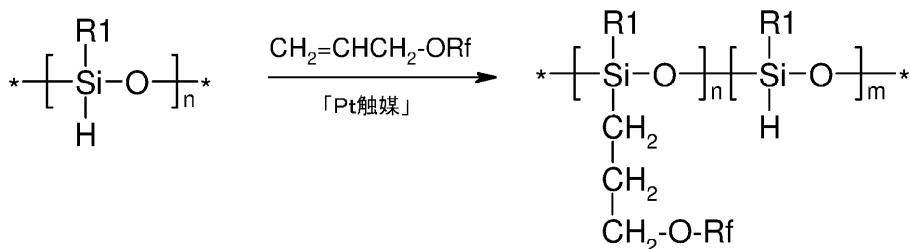
10

20

30

40

## 【化10】



## 【0082】

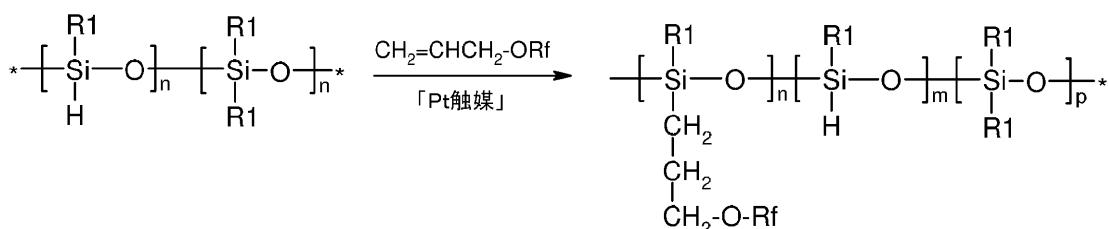
Pt-Cat [40 ppm] と  $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}_2\text{CHFOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  (16 g 10) を 100 mL 丸底フラスコ内で混合した後、室温で滴下漏斗を通して Sy1-O ff 7048 (5 g) を滴下したことを除いて、PE1 と同様に PE3 を調製した。収率は 99% であり、n : m の比は 67 : 33 である。 $^1\text{H-NMR}$  の化学シフト : 5.8 ~ 5.9 (broad split peak) ; 4.57 (-SiH) ; 3.9 (b) ; 1.76 (b) , 1.47 (b) , 1.02 (broad) , 0.63 (broad) ; 0.24 (broad, -SiCH<sub>3</sub>) ppm。

## 【0083】

調製例4 (PE4)

- [SiMe(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OCCHFCF<sub>2</sub>OC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)n-O] - [SiMeH-O]m  
- [SiMe<sub>2</sub>-O]<sub>p</sub> - (n/m/p = 0.3/0.37/0.33) の調製 : 20

## 【化11】



## 【0084】

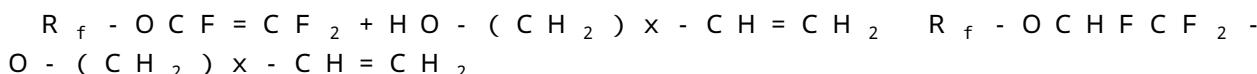
Pt-Cat [40 ppm] と  $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}_2\text{CHFOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  (5.4 g 30) を 100 mL 丸底フラスコ内で混合した後、室温で滴下漏斗を通して Sy1-O ff 7048 (5 g) を滴下したことを除いて、PE1 と同様に PE4 を調製した。収率は 99% であり、n / m / p の比は 0.30 / 0.37 / 0.33 である。 $^1\text{H-NMR}$  の化学シフト : 5.8 ~ 5.9 (broad split peak) ; 4.57 (-SiH) ; 3.9 (b) ; 1.76 (b) , 1.47 (b) , 1.02 (broad) , 0.63 (broad) ; 0.24 (broad, -SiCH<sub>3</sub>) ppm。

## 【0085】

調製例5 ~ 13 (PE5 ~ PE13)

フッ素化アルケンの調製 :

1, 2 - ジメトキシエタン (GFS Chemicals, Inc.) を溶媒として用いたことを除いて、米国特許出願公開第2005/0113609号に記載の類似の手順によって、以下に示す通り様々な R<sub>f</sub> 及び様々な空間結合を用いて、以下の反応に従って PE5 ~ PE13 フッ素化アルケンを製造した。したがって、PE5 ~ PE13 フッ素化アルケンは、様々なフッ素化シリコーンを製造するために有用であった。



## 【0086】

## 【表1】

PE5:	$C_3F_7OCHFCF_2OCH_2CH=CH_2$ ,	沸点112~115°C
PE6:	$C_3F_7OCHFCF_2O(CH_2)_2CH=CH_2$ ,	沸点136~139°C
PE7:	$C_3F_7OCHFCF_2O(CH_2)_3CH=CH_2$ ,	沸点70~72.5°C/ 39mmHg
PE8:	$C_3F_7OCHFCF_2O(CH_2)_4CH=CH_2$ ,	沸点93~94°C/ 26mmHg
PE9:	$C_3F_7OCHFCF_2O(CH_2)_7CH=CH_2$ ,	沸点95~97°C/ 5.3mmHg
PE10:	$C_3F_7OCHFCF_2O(CH_2)_9CH=CH_2$ ,	沸点101~103°C/ 3.2mmHg
PE11:	$CF_3O(CF_2)_3OCHFCF_2O(CH_2)_2CH=CH_2$ ,	沸点151~154°C
PE12:	$CF_3O(CF_2)_3OCHFCF_2O(CH_2)_4CH=CH_2$ ,	沸点92~94°C/ 26mmHg
PE13:	$C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCHFCF_2O(CH_2)_2CH=CH_2$ ,	沸点75~78°C/ 16mmHg

10

20

30

40

## 【0087】

実施例1~19(EX1~EX19)及び比較例1~12(CE1~CE12) まずPE1、Q2-7785、及びQ2-7786をヘプタン/酢酸エチルの混合物(80:20(重量)混合物)に十分に溶解させて10又は20重量%溶液を得て、次いで、PE1溶液をQ2-7785溶液又はQ2-7786溶液と十分に混合することによって、EX1~EX19コーティング溶液を調製した。コーティング溶液中のPE1/Q2-7785混合物又はPE1/Q2-7786混合物の濃度は、10又は20重量%であった。

## 【0088】

まずQ2-7560、Q2-7785、及びQ2-7786をヘプタン/酢酸エチルの混合物(80:20(重量)混合物)に十分に溶解させて10又は20重量%溶液を得て、次いで、Q2-7560溶液をQ2-7785溶液又はQ2-7786溶液と十分に混合することによって、CE1~CE12コーティング溶液を調製した。コーティング溶液中のQ2-7560/Q2-7785混合物又はQ2-7560/Q2-7786混合物の濃度は、10又は20重量%であった。

## 【0089】

次いで、様々なコーティング重量用の様々なサイズのマイヤーバーを使用して、厚さ2mm(0.058ミリメートル(mm))のポリエステルテレフタレート(PET)フィルム(Mitsubishi Polyester Film(Greer, SC))から商品名「Hostaphan(商標)3SAB」として入手、シリコーンコーティングの接着性を高めるために片側が化学的に処理されているか又は下塗りされている)に、得られたEX1~EX19及びCE1~CE12コーティング溶液をコーティングした。全てのコーティングを、溶媒排気装置を備えたオープン内で、120で2分間硬化させた。以下の表1に、コーティングを調製するために用いたコーティング溶液の組成及びマイヤーバーのサイズ数を要約する。

## 【0090】

【表2】

表1

実施例	コーティング溶液中における成分比 (重量部)				溶液濃度 (重量%)	使用した マイヤーバー
	PE1	Q2-7560	Q2-7785	Q2-7786		
EX1	1	0	16	0	10	6
EX2	1	0	8	0	20	6
EX3	1	0	16	0	20	12
EX4	1	0	0	16	10	6
CE1	0	1	32	0	10	6
CE2	0	1	32	0	20	6
CE3	0	1	32	0	20	12
CE4	0	1	0	16	10	6
CE5	0	1	32	0	20	6
CE6	0	1	32	0	20	12
EX5	1	0	8	0	20	3
EX6	1	0	8	0	20	6
EX7	1	0	8	0	20	12
CE7	0	1	0	15	10	6
CE8	0	1	0	15	10	3
EX8	1	0	0	8	20	6
EX9	1	0	0	8	20	12
CE9	0	1	32	0	20	6
CE10	0	1	32	0	20	12
EX10	1	0	16	0	10	6
EX11	1	0	8	0	10	6
EX12	1	0	16	0	20	6
EX13	1	0	16	0	20	12
EX14	1	0	8	0	20	6
EX15	1	0	8	0	20	12
EX16	1	0	0	8	20	6
EX17	1	0	0	8	20	12
EX18	1	0	0	15	10	6
EX19	1	0	0	15	10	3
CE11	0	1	0	15	10	6
CE12	0	1	0	15	10	3

10

20

30

40

## 【0091】

上記方法を用いて、EX1～4及びCE1～CE4サンプルについて、抽出可能なシリコーンの百分率試験を実施した。結果を以下の表2に要約する。

## 【0092】

表3

表2

実施例	初期コーティング重量 (gsm)	抽出後のコーティング重量 (gsm)	抽出可能なシリコーンの 百分率(%)
EX1	0.309	0.282	8.6
EX2	0.627	0.601	4.1
EX3	1.245	1.137	8.7
EX4	0.238	0.232	2.5
CE1	0.318	0.298	6.2
CE2	0.638	0.607	4.8
CE3	1.240	1.197	3.4
CE4	0.239	0.226	5.4

## 【0093】

上記方法を用いて、EX5～EX9及びCE5～CE8サンプルについて、水及びヘキサデカン接触角測定を行った。結果を以下の表3に要約する。

## 【0094】

【表4】

表3

実施例	水接触角(°)						ヘキサデカン接触角(°)					
	前進		後退		静的		前進		後退		静的	
	左	右	左	右	左	右	左	右	左	右	左	右
CE5	121.2	121.2	108.0	108.0	118.4	118.4	49.0	49.0	35.2	35.2	45.0	45.0
CE6	121.7	121.7	109.2	109.2	117.5	117.5	49.8	49.8	36.3	36.3	44.7	44.7
EX5	122.9	122.9	100.9	100.9	118.8	118.8	47.4	47.4	33.8	33.8	43.5	43.5
EX6	117.3	117.3	105.7	105.7	115.8	115.8	46.6	46.6	35.0	35.0	42.6	42.6
EX7	118.4	118.4	105.0	105.0	114.2	114.2	47.7	47.7	36.1	36.1	42.0	42.0
CE7	114.3	114.3	100.7	100.7	111.1	111.1	49.2	49.2	41.8	41.8	46.4	46.4
CE8	114.9	114.9	99.7	99.7	110.4	110.4	50.1	50.1	42.0	42.0	47.8	47.8
EX8	116.3	116.3	103.6	103.6	112.7	112.7	45.5	45.5	36.9	36.9	40.2	40.2
EX9	117.2	117.2	102.8	102.8	113.2	113.2	46.0	46.0	37.6	37.6	40.5	40.5

## 【0095】

上記方法を用いて、EX10～EX19及びCE9～CE12の剥離試験を行った。結果を以下の表4に要約する。

## 【0096】

【表5】

表4

実施例	コーティング重量 (g)	剥離 (g/cm)	再接着 (g/cm)	剥離タイプ
CE9～CE10についての 対照テープ	N/A	N/M	344.17	N/M
CE9	0.638	2.68	319.8	滑らか
CE10	1.240	3.07	329.6	滑らか
EX10～EX11についての 対照テープ	N/A	N/M	341.3	N/M
EX10	0.324	5.55	285.3	滑らか
EX11	0.309	4.45	313.1	滑らか
EX12～EX17についての 対照テープ	N/A	N/M	331.3	N/M
EX12	0.631	4.88	290.2	滑らか
EX13	1.245	4.84	289.7	滑らか
EX14	0.627	3.38	304.9	滑らか
EX15	1.294	3.07	314.1	滑らか
EX16	0.613	1.54	281.2	滑らか
EX17	1.290	1.65	275.2	滑らか
EX18～EX19及び CE11～CE12についての 対照テープ	N/A	N/M	262.0	N/M
EX18	N/M	1.30	143.5	滑らか
EX19	N/M	1.42	168.4	滑らか
CE11	N/M	1.46	187.5	滑らか
CE12	N/M	2.01	207.1	滑らか

N/Aは不適用を意味し、N/Mは、未測定を意味する。

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/US2014/058529									
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C08G77/385 C08L83/08 C09J7/02 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) C08G C08L C09J											
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 practicable, search terms used)  EPO-Internal, WPI 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;">US 2005/113609 A1 (FURUKAWA YUTAKA [JP]) 26 May 2005 (2005-05-26) cited in the application paragraphs [0064] - [0065]; examples 1-3</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-3,16, 17</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">A</td> <td style="text-align: left; padding: 2px;">-----</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">4-15, 18-35</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 2005/113609 A1 (FURUKAWA YUTAKA [JP]) 26 May 2005 (2005-05-26) cited in the application paragraphs [0064] - [0065]; examples 1-3	1-3,16, 17	A	-----	4-15, 18-35
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
X	US 2005/113609 A1 (FURUKAWA YUTAKA [JP]) 26 May 2005 (2005-05-26) cited in the application paragraphs [0064] - [0065]; examples 1-3	1-3,16, 17									
A	-----	4-15, 18-35									
<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 application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts 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  8 December 2014		Date of mailing of the international search report  12/12/2014									
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 6818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Dalet, Pierre									

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No  
PCT/US2014/058529

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2005113609	A1 26-05-2005	NONE	

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,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,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,D0,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(72)発明者 チュウ, ザイ ミン

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 ラソール, ジテンドラ

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

F ターム(参考) 4J004 AA10 AA11 AB01 DA04 DB03

4J038 DL031 DL131 KA06 MA13 PA06 PC02 PC08 PC09 PC10

4J246 AA03 AB01 BA020 BA02X BB020 BB021 BB02X CA010 CA01U CA01X

CA240 CA24X CA470 CA47M CA47X CA560 CA56M CA56X FA222 GD08

HA23 HA45

【要約の続き】

0 であってよく、n + m + p は、少なくとも 1 であり、q は、少なくとも 3 であり、R<sup>5</sup> は、H、アルキル、アリール、- (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>n</sub> - O - CF<sub>2</sub>CHF - O - R<sub>f</sub>、又は R<sup>3</sup> である。】

【選択図】なし