

(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.	F I	テーマコード (参考)
<b>C08G 77/385 (2006.01)</b>	C08G 77/385	4 J 0 0 4
<b>C09J 7/02 (2006.01)</b>	C09J 7/02	4 J 0 3 8
<b>C09D 183/10 (2006.01)</b>	C09D 183/10	4 J 2 4 6
<b>C09D 7/12 (2006.01)</b>	C09D 7/12	

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)	(71) 出願人	505005049
(86) (22) 出願日	平成26年10月1日 (2014. 10. 1)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85) 翻訳文提出日	平成28年5月30日 (2016. 5. 30)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/058529		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(87) 国際公開番号	W02015/050928		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開日	平成27年4月9日 (2015. 4. 9)		フィス ボックス 33427, スリーエ
(31) 優先権主張番号	61/886, 829		ム センター
(32) 優先日	平成25年10月4日 (2013. 10. 4)	(74) 代理人	100088155
(33) 優先権主張国	米国 (US)		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

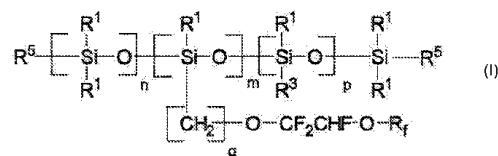
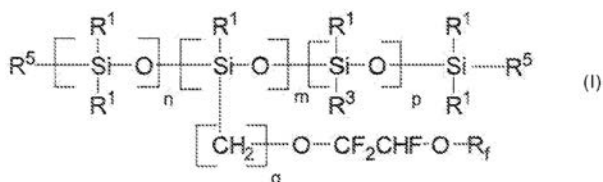
最終頁に続く

(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】



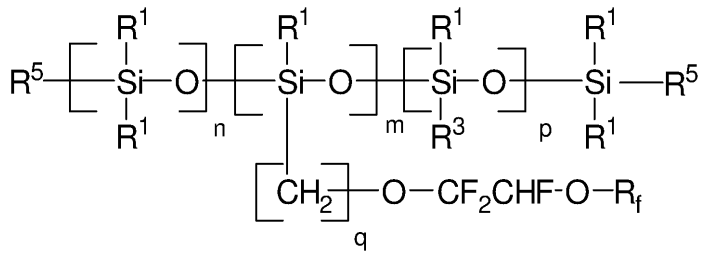
[式中、各 R<sup>1</sup> は、独立して、アルキル又はアリールであり、R<sub>f</sub> は、場合により1つ以上の鎖内 - O -、- S -、又は - NR<sub>f</sub><sup>1</sup> - ヘテロ原子 (式中、R<sub>f</sub><sup>1</sup> は、ペフルオロアルキル、好ましくは、C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> ペフルオロアルキルである) によって置換されているペフルオロアルキル基であり、R<sup>3</sup> は、- H、- OR<sup>4</sup> (式中、R<sup>4</sup> は、C<sub>1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

## 【化 1】



10

[ 式中、

各  $R^1$  は、独立して、アルキル又はアリールであり、

$R_f$  は、場合により 1 つ以上の鎖内 - O -、- S -、又は -  $N R_f^{11}$  - ヘテロ原子（式中、 $R_f^{11}$  は、ペルフルオロアルキル、好ましくは、 $C_1 \sim C_6$  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、

$R^3$  は、- H、-  $O R^4$ （式中、 $R^4$  は、 $C_1 \sim C_4$  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、

$R^5$  は、H、アルキル、アリール、-  $(CH_2)_n - O - CF_2CHF - O - R_f$ 、又は  $R^3$  である。]

式 -  $(CH_2)_q - O - CF_2CHF - O - R_f$  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ン。

## 【請求項 2】

$R_f$  が、 $C_1 \sim C_6$  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】

$R_f$  が、-  $CF_3$ 、-  $CF_2CF_3$ 、-  $C_3F_7$ 、-  $C_4F_9$ 、-  $C_5F_{11}$ 、-  $C_6F_{13}$ 、 $CF_3O(CF_2)_2CF_2-$ 、 $(CF_3)_2N(CF_2)_2CF_2-$ 、-  $CF_2CF(CF_3)_2$ 、及び  $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2-$  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ン。

## 【請求項 4】

$R_f$  が、式  $C_rF_{2r+1} - (O - C_sF_{2s})_t -$ （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ン。

## 【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ン。

40

## 【請求項 6】

$R_f$  が、式  $C_rF_{2r+1}N(C_rF_{2r+1}) - C_sF_{2s} -$ （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ン。

【請求項10】

少なくとも400の $M_w$ 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ン。

10

【請求項12】

$R^5$ が、 $-(CH_2)_q-O-CF_2CHF-O-R_f$  (式中、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 $-NR_f^{1-}$ 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ン。

【請求項13】

pが少なくとも1であり、 $R^3$ 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ン。

【請求項14】

pが、少なくとも1であり、 $R^3$ が、 $-O-R^4$  (式中、 $R^4$ は、 $C_1 \sim C_4$ 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ン。

20

【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、

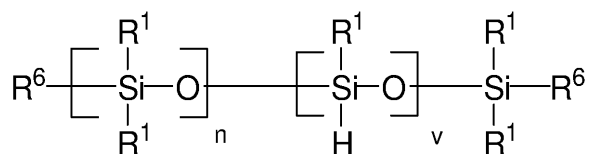


[式中、 $R_f$ は、場合により1つ以上の鎖内-O-、-S-、又は $-NR_f^{1-}$ ヘテロ原子(式中、 $R_f^{1-}$ は、ペルフルオロアルキルである。)によって置換されているペルフルオロアルキル基である。]

30

以下の式で表されるヒドロシリコンでヒドロシリル化する工程を含み、

【化2】



40

[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。]

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、

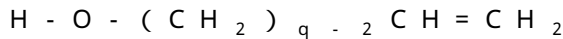
ただし、前記ヒドロシリコンが、少なくとも1つのSi-H基を有する、請求項1に記載のフルオロアルキルシリコンを製造する方法。

【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： $R_f-O-CF=CF_2$ で表されるペルフルオロ(ビニルエーテル)を、

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。

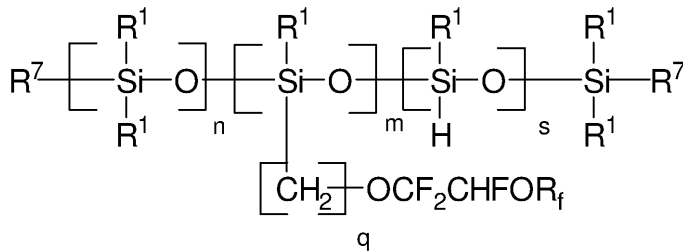


[ 式中、q は、少なくとも 3 であり、 $\text{R}_f$  は、ペルフルオロアルキル基である。 ]

【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、 $\text{R}^1$  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、

$\text{R}^7$  が  $-(\text{CH}_2)_q - \text{O} - \text{CF}_2\text{CHF} - \text{O} - \text{R}_f$  であるとき、m は、0 であってよく、

、

$\text{R}^7$  が H であるとき、s は、0 であってよく、

$\text{R}^7$  は、H、 $\text{R}^1$ 、又は  $-(\text{CH}_2)_q - \text{O} - \text{CF}_2\text{CHF} - \text{O} - \text{R}_f$  であり、

q は、少なくとも 3 であり、

$\text{R}_f$  は、ペルフルオロアルキル基である。 ]

20

ただし、前記シリコンが、少なくとも 1 つの Si - H 基及び少なくとも 1 つの  $-(\text{CH}_2)_q - \text{O} - \text{CF}_2\text{CHF} - \text{R}_f$  基を有する、請求項 16 に記載の方法。

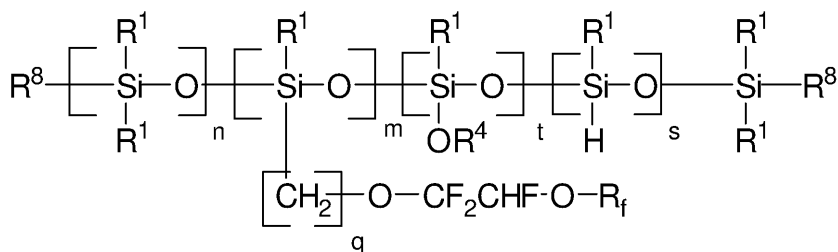
【請求項 19】

式  $\text{R}^4 - \text{OH}$  ( 式中、 $\text{R}^4$  は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキルである。 ) で表されるアルコールで前記 Si - H 基をアルコキシ化し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、

$\text{R}^8$  が  $-(\text{CH}_2)_q - \text{O} - \text{CF}_2\text{CHF} - \text{O} - \text{R}_f$  であるとき、m は、0 であってよく、

s は、0 であってよく、

$\text{R}^8$  が  $\text{OR}^4$  であるとき、t は、0 であってよく、

$\text{R}^8$  は、H、アルキル、又はアリール、又は  $\text{OR}^4$  ( 式中、 $\text{R}^4$  は、H 又は  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキルである。 )、又は  $-(\text{CH}_2)_q - \text{O} - \text{CF}_2\text{CHF} - \text{O} - \text{R}_f$  であり、

$\text{R}_f$  は、ペルフルオロアルキル基である。 ]

ただし、前記シリコンが、少なくとも 1 つ、好ましくは少なくとも 2 つの Si -  $\text{OR}^4$  基及び少なくとも 1 つの  $-(\text{CH}_2)_q - \text{O} - \text{CF}_2\text{CHF} - \text{O} - \text{R}_f$  基を有する、請求

40

50

項 19 に記載の生成物。

【請求項 21】

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 ~ 15 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 22】

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、 $-OR^4$  (式中、 $R^4$  は、 $C_1 \sim C_4$  アルキルである。)である、請求項 21 に記載の剥離ライナ。

10

【請求項 23】

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 22 に記載の剥離ライナ。

【請求項 24】

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 21 に記載の剥離ライナ。

【請求項 25】

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 24 に記載の剥離ライナ。

【請求項 26】

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  $-OR^4$  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、 $Si-OR^4$  から湿気又は光酸硬化される、請求項 24 に記載の剥離ライナ。

20

【請求項 27】

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 22 に記載の剥離ライナ。

【請求項 28】

(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 ~ 15 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。

30

【請求項 29】

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 28 に記載の接着物品。

【請求項 30】

前記接着剤が、シリコーン接着剤を含む、請求項 28 又は 29 に記載の接着物品。

【請求項 31】

前記接着剤が、アクリレート接着剤を含む、請求項 28 又は 29 に記載の接着物品。

【請求項 32】

請求項 1 ~ 15 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。

40

【請求項 33】

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 32 に記載のコーティング可能な剥離溶液。

【請求項 34】

直鎖状フルオロポリマーを更に含む、請求項 32 に記載のコーティング可能な剥離溶液。

【請求項 35】

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 34 に記載のコーティング可能な剥離溶液。

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（PSA）は重要な材料の部類の1つである。一般的に、PSA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。PSAの様々な化学的性質が利用可能である。PSA、特にシリコンPSAは、低表面エネルギー（LSE）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（UV）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。

10

【0002】

望ましい剥離特性を与えるために、PSA、特にシリコンPSA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230cm/分（90インチ/分）における望ましい剥離力は、50g/25mm以下、例えば、30g/25mm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）PSA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。

20

【0003】

最も一般的なフッ素化剥離コーティングは、 $R_f - CH = CH_2$  から作製されるペンダント  $R_f - CH_2 - CH_2 -$  基を有するフルオロシリコン材料（式中、 $R_f$  は、通常、 $CF_3 -$  又は  $CF_3 - CF_2 - CF_2 - CF_2 -$  基である。）である。しかしながら、市販のフルオロシリコ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ン剥離材料が高コストである理由は、a)  $R_f - CH = CH_2$  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  $R_f - CH_2 - CH_2 - I$  を形成し、ii) HI を脱離させるという2工程で高価な  $R_f - I$  から調製されることに関連していると考えられる。

30

【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、ペンダント  $R_f$  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ン、及び非フッ素化シリコン）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。

40

【0006】

〔概要〕

本開示は、新規フルオロアルキルシリコ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

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の主表面と接触している。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触している。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触している。

#### 【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 - ポリ尿素ブ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。

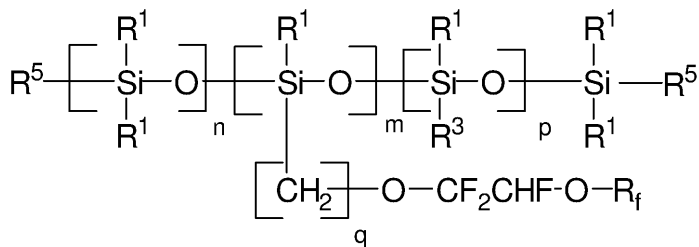
20

#### 【0010】

[ 詳細な説明 ]

本開示は、以下の式：

#### 【化1】



I

30

[ 式中、

各  $R^1$  は、独立して、アルキル又はアリールであり、

$R_f$  は、場合により1つ以上の鎖内 - O - 、 - S - 、又は -  $N R_f^{1-}$  - ヘテロ原子（式中、 $R_f^{1-}$  は、ペルフルオロアルキル、好ましくは、 $C_1 \sim C_6$  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、

$R^3$  は、- H、-  $O R^4$ （式中、 $R^4$  は、 $C_1 \sim C_4$  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、

40

$n + m + p$  は、少なくとも1であり、

$q$  は、少なくとも3であり、

$R^5$  は、H、アルキル、アリール、-  $(CH_2)_n - O - CF_2CHF - O - R_f$ 、又は  $R^3$  である。]

で表される新規フルオロアルキルシリコーンであって、 $R^5$  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 -  $(CH_2)_q - O - CF_2CHF - O - R_f$  で表される少なくとも1つの  $R_f$  基、好ましくは、少なくとも2つの  $R_f$  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。 $R_f$  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

## 【 0 0 1 1 】

幾つかの実施形態では、mのpに対する比は、1 0 0 : 0 ~ 5 : 9 5、好ましくは、mのpに対する比は、5 0 : 5 0 ~ 2 0 : 8 0である。

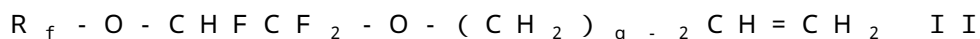
## 【 0 0 1 2 】

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

## 【 0 0 1 3 】

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：

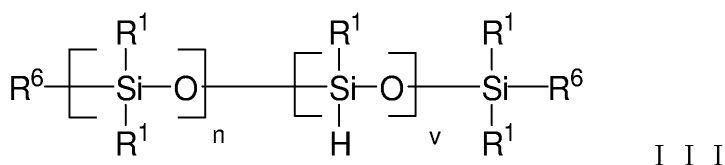


[ 式中、

$R_f$  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 ~ 2 0 0 0、好ましくは、少なくとも1 0 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 I I I 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。

## 【 0 0 1 4 】

ヒドロシリコーンの  $Si-H$  基の全て又は一部が、式 I I 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。

## 【 0 0 1 5 】

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4 0 0、好ましくは少なくとも1 0 0 0 の  $M_w$  を有する。幾つかの実施形態では、 $M_w$  は、2 0 0 0 以上であり得る。幾つかの実施形態では、 $M_w$  は、1, 0 0 0, 0 0 0 以下、好ましくは、5 0 0, 0 0 0 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1 0 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、1 0 0 : 0 ~ 5 : 9 5 である。幾つかの実施形態では、 $R^3$  は、 $OR^4$  である (本明細書に記載の通り調製)。

40

## 【 0 0 1 6 】

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 I I I 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。

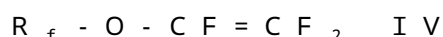
50



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ロキサン；式  $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{SiMe}_2\text{O})_n(\text{SiMe}_2\text{HO})_q\text{SiMe}_2\text{H}$  (CAS 69013-23-6) を有するヒドリド末端メチルヒドロシロキサン - ジメチルシロキサンコポリマー；式  $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{SiMe}_2\text{O})_n(\text{SiMe}_2\text{HO})_q\text{SiMe}_3$  (CAS 63148-57-2) を有するトリメチルシロキサン末端ポリエチルヒドロシロキサン；式  $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{SiMe}_2\text{O})_n(\text{SiMe}_2\text{HO})_q\text{SiMe}_3$  (CAS 68037-59-2) を有するトリメチルシロキサン末端メチルヒドロシロキサン - ジメチルシロキサンコポリマー；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ロキサン末端ポリエチルヒドロシロキサン；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 - ジメチルヒドロシロキシシロキサン) が挙げられ、全て、例えば、様々な分子量で Gelest, 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 I I で表されるフルオロアルキル化合物の  $\text{R}_f$  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 I I 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  $\text{R}_f$  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 I V と V I 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 ら) に記載されている。次に、式 I V 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 ら) 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 (Hintzer ら) 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 I V 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、 $\text{CF}_3\text{OCF} = \text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF} = \text{CF}_2$  及び  $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF} = \text{CF}_2$  である。

#### 【0020】

ヒドロシリル化触媒の存在下で、式 I I で表される化合物は、式 I I I 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 I I 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、 $\text{R}^6$  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、 $\text{R}^7$  における末端  $\text{R}_f$  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  $-(\text{C}_3\text{H}_6) - \text{OCF}_2\text{CHF} \text{OR}_f$  基に変換される。式 I I 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

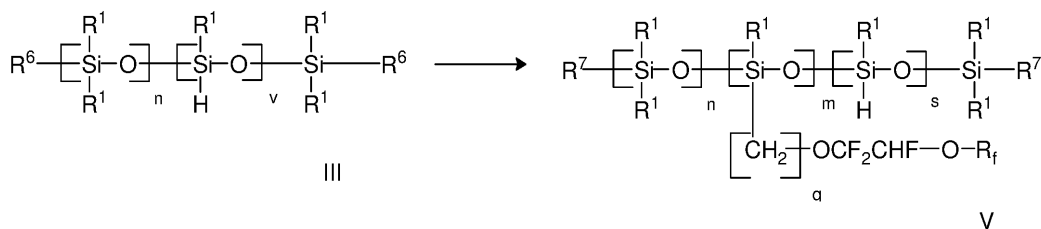
50

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>q</sub> - の一部として、- C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> - として示される。

【0021】

【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 ~ 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、

R<sub>6</sub> 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<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り、

ただし、式III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>CHF - O - R<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>CHF - O - R<sub>f</sub> 基であってよい。更に、式III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

【0022】

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III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<sup>1</sup>)X<sub>2</sub>でヒドロシリル化して、R<sub>f</sub> - O - CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub> - O - (CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>SiR<sup>1</sup>X<sub>2</sub> (式中、Xは、加水分解性基 (例えば、Cl、CH<sub>3</sub>C(O)O - CH<sub>3</sub>O - 、及びCH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O - ) 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<sup>1</sup>H]<sub>w</sub> - でヒドロシリル化して、R<sub>f</sub> - O - CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub> - O - (CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub> - (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

【0023】

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(Knorreら)には、実験式 $PtX_2(RCOCR'COR'')_2$ (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 $(PtCl_2C_3H_6)_2$ 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 $(R')PtX_2$ (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、Kreissら);白金アルキン錯体(米国特許第4,603,215号、Chandrarら);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、Cavezzan);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、化学線を吸収しか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。

## 【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十分な量で存在する。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十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 $C_4F_9CH=CH_2$ 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ン又はフッ素化シリコ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ンは、ビニル置換シリコン（すなわち、複数のビニル基を有するシリコン）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（ビニルシリコン）は、式Vで表されるフルオロアルキルシリコ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サン末端封鎖ポリ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、 $R_2SiO_{2/2}$ 単位（すなわち、「D」単位）及び $R_3SiO_{1/2}$ 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、 $-(CH_2)_w-$ 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、 $SiO_{4/2}$ 単位（すなわち、「Q」単位）及び $RSiO_{3/2}$ 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、ヒドロキシル及びアルコ

50

キシル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  $M^{vi}D_xM^{vi}$  (式中、MはM単位を表し、DはD単位を表し、上付き文字「vi」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  $M^{vi}D_xM^{vi}$  非フッ素化オルガノポリシロキサンポリマーとしては、Gelvest 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  $Me_3SiO(SiMe_2O)_n(SiMe(CH=CH_2)O)_mSiMe_3$  (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、Gelvest, Inc. (Morrisville, 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 $C_1 \sim C_{50}$ 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関して、Si-H基は、アルコキシド基( $Si-H$   $Si-OR^4$ )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- $OR^4$ 基(式中、 $R^4$  は、 $C_1 \sim C_{50}$ 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

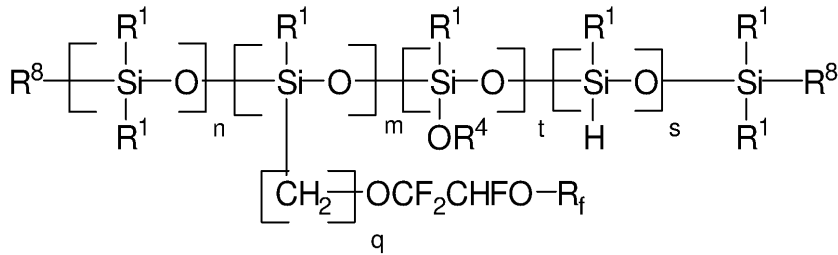
40

50

下の式：

【 0 0 3 8 】

【 化 4 】



I V

10

[ 式中、

$n$  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、

$t$  は、0、好ましくは少なくとも1であってよく、

$\text{R}^8$  は、H、アルキル、又はアリール、 $-(\text{CH}_2)_q-\text{OCF}_2\text{CHFOR}_f$ 、又は  $\text{OR}^4$  (式中、 $\text{R}^4$  は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{50}$  アルキルである。) であり、

$q$  は、少なくとも3であり、

$\text{R}_f$  は、場合により1つ以上の鎖内 - O -、- S -、又は -  $\text{NR}_f^1$  - ヘテロ原子 (式中、 $\text{R}_f^1$  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。] で表される架橋性フルオロアルキルシリコーンを提供し、

20

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  $\text{Si}-\text{OR}^4$  基を有し、シリコーンは、少なくとも1つの  $-(\text{CH}_2)_q-\text{O}-\text{CF}_2\text{CHF}-\text{O}-\text{R}_f$  基を有する。式 I V 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  $\text{R}^8$  は  $-\text{OR}^4$  であってよい。更に、 $\text{Si}-\text{H}$  基の一部のみがアルコキシシラン基 ( $\text{Si}-\text{OR}^4$ ) 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  $\text{R}^8$  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  $\text{R}^8$  の一部が  $-(\text{CH}_2)_q-\text{O}-\text{CF}_2\text{CHF}-\text{O}-\text{R}_f$  であってよい。幾つかの実施形態では、 $\text{R}^4$  は、より低級鎖のアルキルである ( $\text{C}_1 \sim \text{C}_{16}$ 、好ましくは  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ )。他の実施形態では、 $\text{R}^4$  は、長鎖アルキルである ( $\text{C}_{18} \sim \text{C}_{50}$ )。

30

【 0 0 3 9 】

続いて、これらアルコキシシド基 ( $\text{Si}-\text{OR}^4$ ) 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  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  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 6 1 2 9 9 8 0 号又は国際公開第 9 8 4 0 4 3 9 号 (L i u ら) に記載されている。

40

【 0 0 4 0 】

シリコーン中の  $\text{Si}-\text{H}$  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 2 0 1 2 年 1 2 月 1 9 日出願の米国特許出願第 6 1 / 7 3 9 2 7 7 号 (R a t h o r e ら) の方法に従って、 $\text{Pd}(0)$  及び  $\text{Pt}(0)$  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、アルコキシシド基に変換される。

【 0 0 4 1 】

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、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  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、 $pK_a$ 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】

$Si-OR^4$ 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 $Si-OR^4$ 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時、「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)に開示されている。他のフルオロシリコンポリマーは、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ンポリマーは、Momentive (FSR2000)及びSiliconature (Scotchpak 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、エラストマー性である。幾つかの実施形態では、エラストマー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ー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Kel-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HFP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/又はメタアクリレート)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 ( P E G D A ) 又は 1 , 6 - ヘキサンジオールジアクリレート ( H D D A ) 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  $C_1 \sim C_{50}$  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  $C_4 \sim C_{20}$  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。

#### 【 0 0 5 5 】

米国特許第 7 1 9 9 1 9 7 号 ( C a l d w e l l ら ) 及び同第 7 2 9 7 2 1 0 号 ( Q u i ら ) 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、 $C_1 \sim C_{50}$ 、例えば、 $C_4 \sim C_{20}$  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。

10

20

#### 【 0 0 5 6 】

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。

30

40

#### 【 0 0 5 7 】

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 ( S i - 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 ( S i - 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 7 2 7 9 2 1 0 号 ( Q i u ら ) に記載されている。

#### 【 0 0 5 8 】

##### 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 S i - O R <sup>4</sup> 基を有する式 I V 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。

#### 【 0 0 5 9 】

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、繊維質の基材（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：

$C_3F_7OCHF_2OCH_2CH=CH_2$ （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と同様の手順によって、 $C_3F_7OCF=CF_2$  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】

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

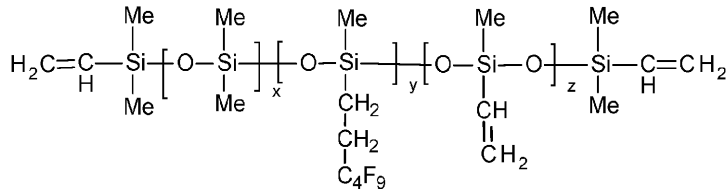
50

s v i l l e , P A ) から購入したビス( 1 , 3 - ジビニル - 1 , 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ンポリマーの80重量%溶液である。

【化5】



10

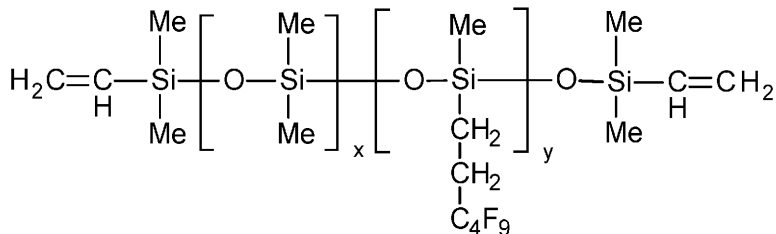
( X = 4 9 0 ; Y = 2 1 0 ; Z = 3 )

【 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%フルオロシリコンポリマーである。

20

【化6】



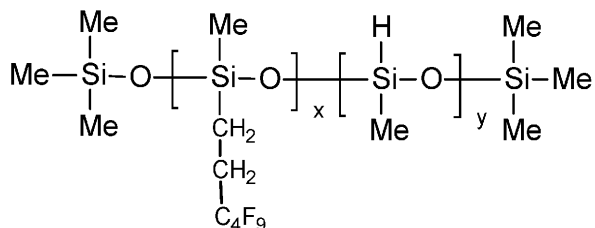
30

( X = Y = 4 5 )

【 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 = 1 2 、 Y = 2 8 )

【 0 0 7 1 】

試験法

抽出可能なシリコンの百分率(%)の試験方法

E D X R F 分光光度計(商品名 O X F O R D L A B X 3 0 0 0 として O x f o r d

50

Instrument s (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ンコーティング重量を求めた。

#### 【0072】

未反応のシリコン抽出物を、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ン架橋の程度を確認した。剥離ライナ上におけるシリコン硬化の程度の尺度である、抽出可能なシリコン(すなわち、未反応シリコン抽出可能物)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。シリコンコーティング重量を再び測定した。シリコン抽出可能物は、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)の薄片を 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)浴中で手で揺すって 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>OCHF<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

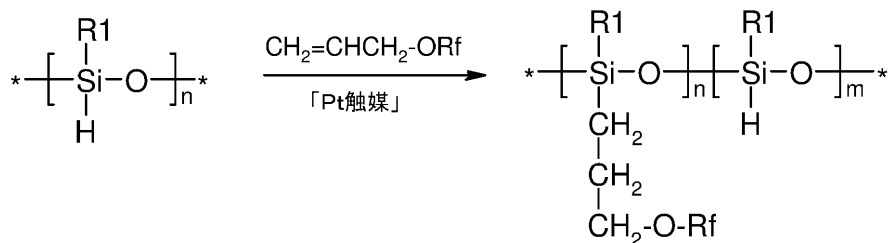
20

30

40

50

## 【化 8】



## 【0078】

Pt - Cat [ 40 ppm ] と  $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}_2\text{CHF OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  ( 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 - Off 7048 ( 5 g ) を滴下した。Syl - Off 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  $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}_2\text{CHF OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  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。

10

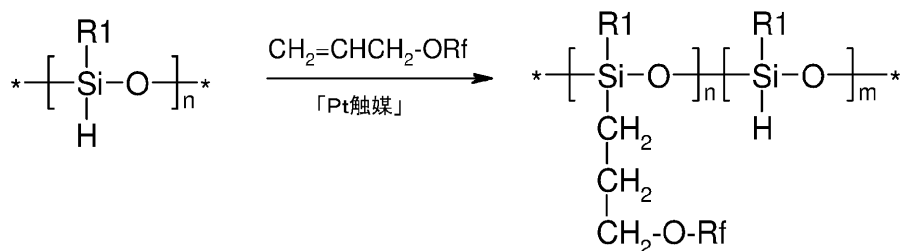
20

## 【0079】

## 調製例 2 ( PE 2 )

- [ SiMe (  $\text{C}_3\text{H}_6\text{OCHF CF}_2\text{OC}_3\text{F}_7$  ) n - O ] - [ SiMeH - O ] m - ( n / m = 100 / 0 ) の調製 :

## 【化 9】



30

## 【0080】

Pt - Cat [ 40 ppm ] と  $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}_2\text{CHF OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  ( 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 Syl - Off 7048 ( 5 g ) を滴下したことを除いて、PE 1 と同様に PE 2 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。

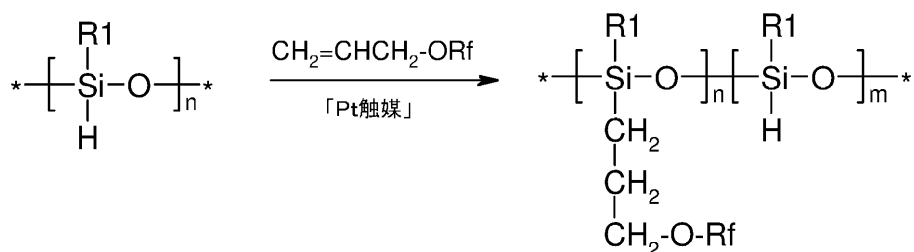
40

## 【0081】

## 調製例 3 ( PE 3 )

- [ SiMe (  $\text{C}_3\text{H}_6\text{OCHF CF}_2\text{OC}_3\text{F}_7$  ) n - O ] - [ SiMeH - O ] m - ( n / m = 33 / 67 ) の調製 :

## 【化 1 0】



## 【0082】

Pt - Cat [40 ppm] と  $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}_2\text{CHF OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  (16 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 - Off 7048 (5 g) を滴下したことを除いて、PE 1 と同様に PE 3 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。

10

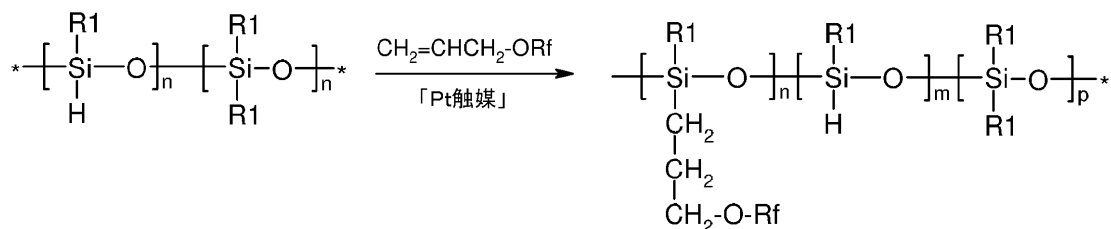
## 【0083】

調製例 4 (PE 4)

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

20

## 【化 1 1】



## 【0084】

Pt - Cat [40 ppm] と  $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}_2\text{CHF OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  (5.4 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 - Off 7048 (5 g) を滴下したことを除いて、PE 1 と同様に PE 4 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。

30

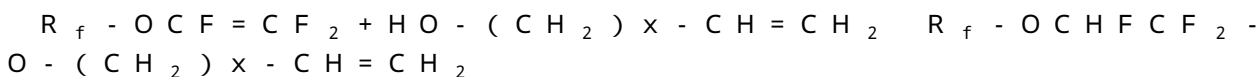
## 【0085】

調製例 5 ~ 13 (PE 5 ~ PE 13)

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 PE 5 ~ PE 13 フッ素化アルケンを製造した。したがって、PE 5 ~ PE 13 フッ素化アルケンは、様々なフッ素化シリコンを製造するために有用であった。

40



## 【0086】

## 【表 1】

PE5:	$C_3F_7OCHF_2CF_2OCH_2CH=CH_2$ 、	沸点112~115℃
PE6:	$C_3F_7OCHF_2CF_2O(CH_2)_2CH=CH_2$ 、	沸点136~139℃
PE7:	$C_3F_7OCHF_2CF_2O(CH_2)_3CH=CH_2$ 、	沸点70~72.5℃/ 39mmHg
PE8:	$C_3F_7OCHF_2CF_2O(CH_2)_4CH=CH_2$ 、	沸点93~94℃/ 26mmHg
PE9:	$C_3F_7OCHF_2CF_2O(CH_2)_7CH=CH_2$ 、	沸点95~97℃/ 5.3mmHg
PE10:	$C_3F_7OCHF_2CF_2O(CH_2)_9CH=CH_2$ 、	沸点101~103℃/ 3.2mmHg
PE11:	$CF_3O(CF_2)_3OCHF_2CF_2O(CH_2)_2CH=CH_2$ 、	沸点151~154℃
PE12:	$CF_3O(CF_2)_3OCHF_2CF_2O(CH_2)_4CH=CH_2$ 、	沸点92~94℃/ 26mmHg
PE13:	$C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCHF_2CF_2O(CH_2)_2CH=CH_2$ 、	沸点75~78℃/ 16mmHg

10

## 【0087】

実施例 1 ~ 19 (EX 1 ~ EX 19) 及び比較例 1 ~ 12 (CE 1 ~ CE 12)

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、EX 1 ~ EX 19 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。

20

## 【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、CE 1 ~ CE 12 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。

30

## 【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 2 mil (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 EX 1 ~ EX 19 及び CE 1 ~ CE 12 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。

40

## 【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

## 【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

10

## 【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

20

30

40

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

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G77/385 C08L83/08 C09J7/02  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

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	1-3, 16, 17
A	paragraphs [0064] - [0065]; examples 1-3 -----	4-15, 18-35



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

\*&amp;\* document member of the same patent family

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



## 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, RO, 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, DO, 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、 $R^5$ は、H、アルキル、アリー  
ル、 $-(CH_2)_n-O-CF_2CHF-O-R_f$ 、又は $R^3$ である。]

【選択図】なし