

(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2005-528499

(P2005-528499A)

(43) 公表日 平成17年9月22日(2005.9.22)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08L 43/00	C08L 43/00	4J002
C08K 5/00	C08K 5/00	4J038
C09D 7/12	C09D 7/12	
C09D 127/12	C09D 127/12	
C09D 183/00	C09D 183/00	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 39 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2004-510318 (P2004-510318)	(71) 出願人	599056437
(86) (22) 出願日	平成15年5月23日 (2003.5.23)		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17年1月26日 (2005.1.26)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/016345		アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-
(87) 国際公開番号	W02003/102070		1000, セント ポール, スリーエム
(87) 国際公開日	平成15年12月11日 (2003.12.11)		センター
(31) 優先権主張番号	02100649.9	(74) 代理人	100099759
(32) 優先日	平成14年6月3日 (2002.6.3)		弁理士 青木 篤
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100111903
			弁理士 永坂 友康
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 フルオロシラン-オリゴマー組成物

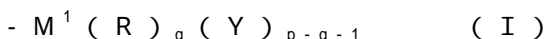
(57) 【要約】

本発明は、(a)連鎖移動剤の存在下で1種以上のフッ素化モノマーおよび任意に1種以上の非フッ素化モノマーのラジカル重合から誘導できる1種以上のフルオロケミカルオリゴマーであって、酸基を含まないとともに式(I) - $M^1(R)_q(Y)_{p-q-1}$ (式中、 M^1 は、Si、Ti、Zr、B、Al、Ge、V、Pb、SnおよびZnよりなる群から選択され、Rは非加水分解性基を表し、Yは加水分解性基を表し、qは0、1または2であり、pは M^1 の原子価に等しく、3または4であり、p - q - 1は少なくとも1である)の1個以上の基を含むフルオロケミカルオリゴマー、(b)Si、Ti、Zr、B、Al、Ge、V、Pb、SnおよびZnよりなる群から選択された元素 M^2 の1種以上の非フッ素化合物であって、前記フルオロケミカルオリゴマー(a)と反応すると重縮合生成物を形成するのに十分な量の分子当たり少なくとも2個の加水分解性基を有する非フッ素化合物、(c)水および(d)成分(a)、(b)および(c)を溶解させ、および/または分散させるのに十分な量の有機溶媒を含むフルオロケミカル組成物を提供する。本発明は、上の組成物の成分(a)と(b)との縮合体を含む組成物および該組成物で基材を処理する方法も提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 連鎖移動剤の存在下で 1 種以上のフッ素化モノマーおよび任意に 1 種以上の非フッ素化モノマーのラジカル重合から誘導できる 1 種以上のフルオロケミカルオリゴマーであって、酸基を含まないとともに式



(式中、 M^1 は、Si、Ti、Zr、B、Al、Ge、V、Pb、Sn および Zn よりなる群から選択され、R は非加水分解性基を表し、Y は加水分解性基を表し、q は 0、1 または 2 であり、p は M^1 の原子価に等しく、3 または 4 であり、 $p - q - 1$ は少なくとも 1 である)

10

の 1 個以上の基を含むフルオロケミカルオリゴマー、

(b) Si、Ti、Zr、B、Al、Ge、V、Pb、Sn および Zn よりなる群から選択された元素 M^2 の 1 種以上の非フッ素化合物であって、前記フルオロケミカルオリゴマー (a) と反応すると重縮合生成物を形成するのに十分な量の分子当たり少なくとも 2 個の加水分解性基を有する非フッ素化合物、

(c) 水および

(d) 成分 (a)、(b) および (c) を溶解させ、および / または分散させるのに十分な量の有機溶媒を含むフルオロケミカル組成物。

【請求項 2】

20

前記フッ素化モノマーは式



(式中、 R_f は、少なくとも 3 個の炭素原子を有する過フッ素化脂肪族基または過フッ素化ポリエーテル基を表し、X は有機二価連結基を表し、E はエチレン系不飽和基を表す) に対応する、請求項 1 に記載のフルオロケミカル組成物。

【請求項 3】

前記フッ素化モノマーの前記基 R_f は、炭素原子数 4 の過フッ素化脂肪族基、式 $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)-$ (式中、p は 1 ~ 50 の値を有する) に対応する過フッ素化ポリエーテル基およびそれらの混合基から選択される、請求項 2 に記載のフルオロケミカル組成物。

30

【請求項 4】

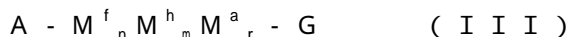
前記エチレン系不飽和基はフッ素化されていない、請求項 2 あるいは 3 に記載のフルオロケミカル組成物。

【請求項 5】

式 (I) の前記 1 個以上の基は、前記 1 種以上の非フッ素化モノマーから誘導された単位または前記連鎖移動剤から誘導された残基に含まれる、請求項 1 に記載のフルオロケミカル組成物。

【請求項 6】

前記フルオロケミカルオリゴマーは、一般式



40

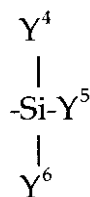
(式中、A は水素または開始化学種の残基を表し、

M^f は 1 種以上のフッ素化モノマーから誘導された単位を表し、

M^h は 1 種以上の非フッ素化モノマーから誘導された単位を表し、

M^a は式

【化 1】



(IV)

10

(式中、 Y^4 、 Y^5 および Y^6 の各々は独立してアルキル基、アリール基または加水分解性基を表す)

によって表されるシリル基を有する単位を表し、

Gは連鎖移動剤の残基を含む1価有機基であり、

nは1～100の値を表し、

mは0～100の値を表し、

rは0～100の値を表し、

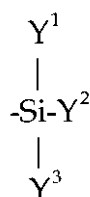
n + m + rは少なくとも2であるが、

但し、

(a) Gが式

20

【化 2】



(V)

30

(式中、 Y^1 、 Y^2 および Y^3 はそれぞれ独立してアルキル基、アリール基または加水分解性基を表す)

のシリル基を含むか、または

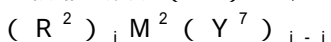
(b) rが少なくとも1であり、 Y^4 、 Y^5 および Y^6 の少なくとも一つが加水分解性基を表すという二条件の少なくとも一方を満たすことを条件とする)

40

に対応する、請求項1に記載のフルオロケミカル組成物。

【請求項 7】

前記成分(b)は、式(VII)



(式中、 R^2 は非加水分解性基を表し、 M^2 はSi、Ti、Zr、B、Al、Ge、V、Pb、SnおよびZnよりなる群から選択された元素を表し、jは、 M^2 の原子価に応じて3または4であり、iは0、1または2であり、 Y^7 は加水分解性基を表す)

に対応する、請求項1に記載のフルオロケミカル組成物。

【請求項 8】

50

成分 (a) 対成分 (b) の重量比は 2 : 1 ~ 1 : 2 0 の間である、請求項 1 に記載のフルオロケミカル組成物。

【請求項 9】

成分 (a) 対成分 (b) の重量比は 1 : 3 0 ~ 1 : 1 0 0 の間である、請求項 1 あるいは 3 に記載のフルオロケミカル組成物。

【請求項 1 0】

成分 (a) の量は全組成物の 0 . 0 5 ~ 1 0 重量 % の間であり、成分 (b) の量は全組成物の 0 . 0 5 ~ 2 0 重量 % の間である、請求項 1 に記載のフルオロケミカル組成物。

【請求項 1 1】

水の量は全組成物の少なくとも 0 . 1 重量 % である、請求項 1 に記載のフルオロケミカル組成物。 10

【請求項 1 2】

酸触媒または塩基触媒を更に含む、請求項 1 に記載のフルオロケミカル組成物。

【請求項 1 3】

請求項 1 ~ 1 2 のいずれか 1 項で定義された前記 1 種以上のフルオロケミカルオリゴマーと請求項 1 ~ 1 2 のいずれか 1 項で定義された前記 1 種以上の非フッ素化合物との縮合生成物を含むフルオロケミカル組成物。

【請求項 1 4】

前記縮合生成物は、前記 1 種以上のフルオロケミカルオリゴマーと前記 1 種以上の非フッ素化合物との実質的に完全な縮合反応後に得ることができる縮合生成物である、請求項 1 3 に記載のフルオロケミカル組成物。 20

【請求項 1 5】

前記縮合生成物は、前記 1 種以上のフルオロケミカルオリゴマーと前記 1 種以上の非フッ素化合物との部分縮合から誘導できる部分縮合体である、請求項 1 3 に記載のフルオロケミカル組成物。

【請求項 1 6】

前記縮合生成物は、前記 1 種以上のフルオロケミカルオリゴマーと前記 1 種以上の非フッ素化合物と架橋剤との縮合生成物であり、前記架橋剤は、S i、T i、Z r、B、A l、G e、V、P b、S n および Z n よりなる群から選択される元素 M³ の化合物であるとともに少なくとも 1 個の加水分解性基および架橋反応に関与することができる分子当たり少なくとも 1 個の反応性官能基を更に有する、請求項 1 3 ~ 1 5 のいずれか 1 項に記載のフルオロケミカル組成物。 30

【請求項 1 7】

前記縮合生成物は、0 . 0 5 ~ 5 0 重量 % の間の量で前記組成物中に含まれる、請求項 1 3 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載のフルオロケミカル組成物。

【請求項 1 8】

前記縮合生成物は有機溶媒に溶解されるか、または分散される、請求項 1 3 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載のフルオロケミカル組成物。

【請求項 1 9】

基材を処理する方法であって、請求項 1 ~ 1 8 のいずれか 1 項に記載のフルオロケミカル組成物で前記基材の表面の少なくとも一部を被覆する工程を含む方法。 40

【請求項 2 0】

前記基材は、ガラス基材、セラミック基材、金属基材、繊維基材または高分子基材である、請求項 2 1 に記載の方法。

【請求項 2 1】

前記方法は、被覆された基材を 4 0 ~ 3 0 0 の範囲内の高温に供する工程を更に含む、請求項 1 9 あるいは 2 0 に記載の方法。

【請求項 2 2】

撥油性および / または撥水性を基材に提供するための請求項 1 ~ 1 8 のいずれか 1 項に記載のフルオロケミカル組成物の使用。 50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、(a)重縮合反応を受けることができる1個以上の基を含むフルオロケミカルオリゴマー(b)重縮合できる基を有する非フッ素化合物を含むフルオロケミカル組成物に関する。本発明は、成分(a)と(b)の部分縮合体または実質的に完全な縮合体を含む組成物にも関連する。本発明は、これらの組成物のいずれかで基材を処理する方法であって、基材を撥油性および/または撥水性にすることができる方法に更に関連する。それによって基材は清浄化するのをより容易にすることもでき、そして、基材は、一般に、より耐汚れ性である。

10

【背景技術】

【0002】

基材に撥液特性を与えるために、過去において様々な努力がなされてきた。例えば、米国特許第4,687,707号明細書(=EP-A-第0166363号明細書)には、汚れ防止特性を有する低反射透明材料であって、多フッ素化炭素鎖または過フッ素化炭素鎖を有するフッ素含有ケイ素化合物の縮合生成物の薄層を含む被膜を有する透明基材を含む材料が記載されている。

【0003】

国際公開第99/03941号パンフレットは、一般式 $R_a M Z_b$ ($a = 0 \sim 3$ 、 $b = 1 \sim 4$ 、 $a + b = 3$ 、 4)の少なくとも1種の化合物(A)と一般式 $R'_x M Z_y$ ($x = 1 \sim 3$ 、 $y = 1 \sim 3$ 、 $x + y = 3$ 、 4) (式中、Rは非加水分解性有機基であり、Mは元素の周期律表の主第III族~V族または第IIA族~IV族から選択された元素であり、Zは加水分解性基であり、少なくとも1個のR'は、少なくとも2原子だけMから離れたパーフルオロエーテル構造を含み、少なくとも1個のRは、少なくとも1個のR'に等しくない)の少なくとも1種の化合物(B)との縮合体を含む塗料材料に関する。この組成物は、多孔質ポリマーなどの基材に疎油性の特性を与えるために用いられる。

20

【0004】

米国特許第5,739,369号明細書(=EP-A-第0738771号明細書)は、(A)フルオロアルキル基含有アルコキシシランと(B)アミノ基含有アルコキシシランと任意に更に(C)アルキル基含有アルコキシシランの反応生成物を含む水溶性表面処理剤に関する。この薬剤は水で希釈して、ガラスおよび他の基材を処理し撥水性などの特性をガラスおよび他の基材に付与する溶液を形成する。

30

【0005】

米国特許第5,919,886号明細書は、エラストマーを得るために有用なフッ素含有有機ケイ素化合物および前記化合物を含む室温硬化性ケイ素組成物に関する。

【0006】

米国特許第5,306,758号明細書(=EP-A-第0433070号明細書)には、低表面エネルギー剥離ライナーを形成するために使用できるフルオロカーボン系硬化性架橋性組成物および前記組成物から調製された塗料が記載されている。

【0007】

米国特許第5,922,787号明細書(=EP-A-第0797111号明細書)およびEP第337474号明細書は、パーフルオロエーテル基を有するアルコキシシラン化合物を含む組成物に関する。この組成物は防汚フィルムを形成するために用いることが可能である。

40

【0008】

EP第222157号明細書には、加水分解性シリル基含有化合物の存在下でテトラフルオロエチレンなどのフルオロオレフィンを含むモノマー混合物を重合させることにより得られる加水分解性シリル基含有フルオロオレフィンコポリマーが開示されている。このコポリマーは有機溶媒に溶解させ、硬化触媒を添加して低温硬化性樹脂組成物を得る。この組成物は、建物、タイルおよびプレコート金属に関する家庭用途向けのペイントとして

50

用いることが意図されている。類似組成物は特開平 1 1 - 1 7 2 2 0 0 号公報に記載されている。

【0009】

米国特許第 5, 5 2 7, 9 3 1 号明細書には、(i) カルボン酸基などの親水性基および加水分解性シリル基を有するフルオロケミカルオリゴマーと(i i) アルコキシシランとの縮合生成物が開示されている。この縮合生成物は、多孔質基材を清浄化するとともに撥水性および撥油性にするのをより容易にするために用いられる。

【0010】

国際公開第 9 6 / 1 6 6 3 0 号パンフレットには、細菌および蛋白質物質の付着力を減少させるために歯科用途において用いるためのアルコキシシランと、加水分解性シリル基含有モノマー、アクリル酸およびフッ素化モノマーの重合から誘導されたポリマーの縮合生成物が開示されている。

10

【0011】

E P 第 1 0 5 4 0 4 7 号明細書、特開 2 0 0 0 - 3 5 1 9 4 1 号公報、特開 2 0 0 1 - 0 4 9 1 7 3 号公報および特開 2 0 0 1 - 0 4 9 1 8 1 号公報には、シリル基を有するフルオロポリマーおよび例えばテトラアルコキシシランなどの有機シラン化合物に基づく防汚塗料が記載されている。

【0012】

基材に撥液特性を与える多くの既知のフルオロケミカル組成物にもかかわらず、改善された初期撥液特性を有しうる、および/または改善された耐久性を有する、すなわち、撥液特性が磨耗条件下でさえも、より長く続く更なる組成物を見出すことが必要とされ続けている。

20

【0013】

従って、基材上に非常に耐久性の撥水性、撥油性および/または汚れ剥離性の被膜を与えることができる塗料組成物を提供することが望ましい。特に、初期撥液特性が磨耗条件下でさえも実質的に維持される耐久性被膜を与えることが望ましい。さらに、塗料組成物は、好ましくは、環境に優しい方法で被着させ使用することが可能であり、確実に便利で費用効果に優れた方法で製造することが可能である。望ましくは、塗料はクリーニング組成物に対して良好な耐久性を示し、特に、撥液特性は、処理された基材を都度清浄化するために用いることができるようなクリーニング組成物に被膜がさらされた時に実質的に維持される。さらに、特にガラスなどの透明基材を組成物で処理しようとする時、光学的にクリアな塗料を得ることが望ましい。

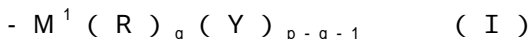
30

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0014】

一つの態様において、本発明は、(a) 連鎖移動剤の存在下で 1 種以上のフッ素化モノマーおよび任意に 1 種以上の非フッ素化モノマーのラジカル重合から誘導できる 1 種以上のフルオロケミカルオリゴマーであって、酸基を含まないとともに式



(式中、 M^1 は、Si、Ti、Zr、B、Al、Ge、V、Pb、SnおよびZnよりなる群から選択され、Rは非加水分解性基を表し、Yは加水分解性基を表し、qは0、1または2であり、pは M^1 の原子価に等しく、3または4であり、p - q - 1は少なくとも1である)の1個以上の基を含むフルオロケミカルオリゴマー、

40

(b) Si、Ti、Zr、B、Al、Ge、V、Pb、SnおよびZnよりなる群から選択された元素 M^2 の1種以上の非フッ素化合物であって、前記フルオロケミカルオリゴマー(a)と反応すると重縮合生成物を形成するのに十分な量の分子当たり少なくとも2個の加水分解性基を有する非フッ素化合物、

(c) 水および

(d) 成分(a)、(b)および(c)を溶解させ、および/または分散させるのに十分な量の有機溶媒を含むフルオロケミカル組成物を提供する。

50

【0015】

更なる態様において、本発明は、前記1種以上のフルオロケミカルオリゴマーと前記1種以上の非フッ素化合物との実質的に完全な縮合反応後に得ることができる縮合生成物を含む組成物を提供する。「実質的に完全な縮合反応」という用語は、反応が完全であるか、または混合物中の加水分解性基の少なくとも80%、好ましくは少なくとも90%が消失したかのいずれかであることを意味する。反応の完了は、赤外線分光分析法および ^{13}C -NMRの使用を通して監視することが可能である。

【0016】

更なる態様において、本発明は、前記1種以上のフルオロケミカルオリゴマーと前記1種以上の非フッ素化合物の部分縮合反応後に得ることができる縮合生成物を含む組成物を提供する。本発明に関連した「部分縮合」および「部分縮合体」は、混合物中の加水分解性基の一部が、縮合反応のために利用できる加水分解性基の実質的な量を残しつつ反応したことを意味する。部分縮合は、加水分解性基の典型的には少なくとも20%、好ましくは少なくとも30%、より好ましくは少なくとも50%が更なる縮合反応のために依然として利用できることを意味する。

10

【0017】

なお更なる態様において、本発明は、基材を処理する方法であって、上で定義されたような組成物を基材の表面の少なくとも一部に被着させる工程を含む方法も提供する。本発明のフルオロケミカル組成物は基材を処理するために用いることが可能であり、こうした基材を撥油性および撥水性にすることができる、および/または基材に汚れ剥離性を与える。

20

【0018】

本組成物は低い被着レベルで一般に有効であり、良好な耐久性を有する。本組成物は、セラミック、ガラス、イノックス(inox)、クロム化スチール、木材、織物およびレザーなどの基材を撥水性および/または撥油性にするために特に有用である。

【0019】

本発明に関連した「加水分解性基」という用語は、適切な条件下で直接縮合反応を受けることができる基または適切な条件下で加水分解でき、よって縮合反応を受けることができる化合物を生じさせる基を意味する。適切な条件は、任意にSn化合物などのもう1種の縮合触媒の存在下での酸性水性条件または塩基性水性条件を含む。

30

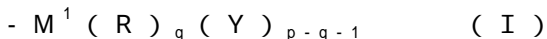
【0020】

従って、本発明において用いられる「非加水分解性基」という用語は、適切な条件下で縮合反応を直接受けることができない基または加水分解性基を加水分解するために上で記載された条件下で加水分解できない基を意味する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

成分(a)は、式



(式中、 M^1 は、Si、Ti、Zr、B、Al、Ge、V、Pb、SnおよびZnよりなる群から選択され、Rは非加水分解性基を表し、Yは加水分解性基を表し、qは0、1または2であり、pは M^1 の原子価に応じて2、3または4であり、 $p-q-1$ は少なくとも1である)

40

の1個以上の基を含む少なくとも1種以上のフルオロケミカルオリゴマーを含む。

【0022】

加水分解性基Yは同じかまたは異なってもよく、フルオロケミカルオリゴマーが縮合反応に関与することができるように、適切な条件下、例えば酸性水性条件または塩基性水性条件下で一般に加水分解できる。好ましくは、加水分解性基は加水分解するとシラノール基などの縮合反応を受けることができる基を生じさせる。

【0023】

加水分解性基の例には、塩素、臭素、ヨウ素またはフッ素などのハロゲン、アルコキシ

50

基 - OR' (式中、R' は、好ましくは 1 ~ 6 個、より好ましくは 1 ~ 4 個の炭素原子を含むとともに任意に 1 個以上のハロゲン原子で置換されてもよい、より低級のアシル基を表す)、アシルオキシ基 - O(CO) - R'' (式中、R'' は、好ましくは 1 ~ 6 個、より好ましくは 1 ~ 4 個の炭素原子を含むとともに任意に 1 個以上のハロゲン原子で置換されてもよい、より低級のアシル基を表す)、アリアルオキシ基 - OR''' (R''' は、好ましくは 6 ~ 12 個、より好ましくは 6 ~ 10 個の炭素原子を含むとともにハロゲンと任意に 1 個以上のハロゲン原子で置換されてもよい C₁ ~ C₄ アルキル基から独立して選択された 1 個以上の置換基で任意に置換されてもよいアリアル部分を表す) が挙げられる。上の式において、R'、R'' および R''' は、直鎖、分枝および/または環式の構造を含んでもよい。

10

【0024】

適する加水分解性基 OR' には、ポリオキシアルキレン基も挙げられる。ポリ(オキシアルキレン)基中のオキシアルキレン単位は、-OCH₂-CH₂-、-OCH₂-CH₂-CH₂- および -OCH(CH₃)CH₂- のように好ましくは 2 または 3 個の炭素原子を有する。ポリ(オキシアルキレン)基中のオキシアルキレン単位は、ポリ(オキシエチレン)のように同じであることが可能であるか、または直鎖または分枝鎖あるいは無秩序に分布したオキシエチレン単位とオキシプロピレン単位のような混合物あるいはオキシエチレン単位のプロックとオキシプロピレン単位のプロックの直鎖のような混合物として存在することが可能である。特に好ましいポリ(オキシアルキレン)基は、約 15000 までの分子量を有するポリオキシエチレンおよびアルコキシポリオキシエチレンである。ポリ(オキシアルキレン)中のオキシアルキレン単位の数は、2 ~ 120 の間、好ましくは 2 ~ 40 の間、より好ましくは 2 ~ 10 の間である。

20

【0025】

加水分解性基の特定の例には、メトキシ基、エトキシ基およびプロポキシ基、塩素、アセトキシ基およびポリオキシエチレン基が挙げられる。特に好ましい加水分解性基には、メトキシ基およびエトキシ基など C₁ ~ C₄ アルコキシ基、ならびにトリエチレングリコールモノメチルエーテルなどのポリ(オキシアルキレン)基が挙げられる。

【0026】

フルオロケミカルオリゴマーの調製のためのフッ素化モノマーの例には、一般式 R_f-X-E (II)

30

(式中、R_f は、少なくとも 3 個の炭素原子を有する部分フッ素化脂肪族基または完全フッ素化脂肪族基あるいは部分フッ素化ポリエーテル基または完全フッ素化ポリエーテル基を表し、X は有機二価連結基を表し、E はエチレン系不飽和基を表す) によって表すことができるモノマーが挙げられる。エチレン系不飽和基 E はフッ素化または非フッ素化であることが可能である。

【0027】

フルオロケミカルモノマー中のフルオロ脂肪族基 R_f は、フッ素化、安定性、不活性、好ましくは飽和、非極性の一価脂肪族基であることが可能である。R_f は、直鎖、分枝鎖または環式あるいはそれらの組み合わせであることが可能である。R_f は、酸素、二価または六価の硫黄あるいは窒素などのヘテロ原子を含むことが可能である。R_f は、好ましくは完全フッ素化基であるが、水素原子または塩素原子は、いずれかの 1 個以下の原子が 2 個の炭素原子ごとに存在する場合、置換基として存在することが可能である。R_f 基は、少なくとも 3 個且つ 18 個までの炭素原子、好ましくは 3 ~ 14 個、特に 4 ~ 10 個の炭素原子を有し、好ましくは約 40 ~ 約 80 重量%のフッ素、より好ましくは約 50 ~ 約 79 重量%のフッ素を含む。R_f 基の末端部分は、好ましくは少なくとも 7 個のフッ素原子を含む過フッ素化部分、例えば、CF₃CF₂CF₂-、(CF₃)₂CF-、F₅SCF₂- である。好ましい R_f 基は、完全にまたは実質的にフッ素化されており、好ましくは式 C_nF_{2n+1} (式中、n は 3 ~ 18、特に 4 ~ 10 である) の過フッ素化脂肪族基である。R_f 基が C₄F₉- である化合物は、R_f 基がより多い炭素原子を有する過フッ素化基からなる化合物より一般に環境に優しい。驚くべきことに、短い C₄ 過フッ素化基にもかかわら

40

50

ず、その基と合わせて調製されたフルオロケミカルオリゴマー化合物は非常に効果的である。

【0028】

R_f 基は(パー)フルオロポリエーテル基であることも可能である。パーフルオロポリエーテル基 R_f は、飽和または不飽和であってもよいとともに1個以上の酸素原子で置換されてもよい直鎖、分枝および/または環式の構造を含むことが可能である。それは、好ましくは過フッ素化基(すなわち、すべてのC-H結合がC-F結合で置換されている)である。より好ましくは、それは、 $-(C_n F_{2n})-$ 、 $-(C_n F_{2n} O)-$ 、 $-(CF(Z))-$ 、 $-(CF(Z)O)-$ 、 $-(CF(Z)C_n F_{2n} O)-$ 、 $-(C_n F_{2n} CF(Z)O)-$ 、 $-(CF_2 CF(Z)O)-$ およびそれらの組み合わせの群から選択された過フッ素化反復単位を含む。これらの反復単位において、Zは、パーフルオロアルキル基、酸素置換パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基または酸素置換パーフルオロアルコキシ基であり、それらのすべては、直鎖、分枝または環式であることが可能であり、好ましくは約1~約9個の炭素原子および0~約4個の酸素原子を有する。末端基は、例えば、 $(C_n F_{2n+1})-$ 、 $(C_n F_{2n+1} O)-$ または $(X' C_n F_{2n} O)-$ (式中、 X' はH、ClまたはBrである)であることが可能である。好ましくは、これらの末端基は過フッ素化されている。これらの反復単位または末端基において、nは1以上、好ましくは約1~約4である。パーフルオロポリエーテル基のために特に好ましい近似平均構造には、 $C_3 F_7 O (CF(CF_3)CF_2 O)_p CF(CF_3)-$ および $CF_3 O (C_2 F_4 O)_p CF_2-$ (式中、pに関する平均値は1~約50である)が挙げられる。合成される時、これらの化合物は、典型的にはポリマーの混合物を含む。近似平均構造はポリマーの混合物の近似平均である。

10

20

【0029】

本発明の特定の実施形態において、組成物のフルオロケミカルオリゴマーは、上の式(II)(式中、 R_f は、少なくとも750g/モル、例えば750g/モル~5000g/モルの間、好ましくは750g/モル~2500g/モルの間の分子量を有する例えば $C_3 F_7 O (CF(CF_3)CF_2 O)_p CF(CF_3)-$ の過フッ素化ポリエーテル部分を表す)によるフッ素化モノマーから誘導された単位を含む。フルオロケミカルオリゴマーは、過フッ素化ポリエーテル部分を有するフッ素化モノマーから誘導された1個以上の単位を含んでもよく、これらのポリエーテル部分は同じかまたは異なる分子量を有してもよく、および/または構造が異なってもよい。組成物は、異なる構造および/または分子量の過フッ素化ポリエーテル部分を有するフッ素化モノマーから誘導された単位を有するフルオロケミカルオリゴマーの混合物も含んでよい。好ましくは、フルオロケミカルオリゴマーまたはフルオロケミカルオリゴマーの混合物中の過フッ素化ポリエーテル部分の主部または全部は、少なくとも750g/モルの分子量を有する。フルオロケミカルオリゴマーまたはフルオロケミカルオリゴマーの混合物中の過フッ素化ポリエーテル部分の好ましくは10重量%以下、より好ましくは5重量%以下、最も好ましくは1重量%以下は、750g/モル未満の分子量を有する。こうした組成物は、有益な環境特性を有するとともに良好な撥液特性を提供することが見出された。

30

【0030】

上の式(II)の連結基Xは、フルオロ脂肪族基またはフッ素化ポリエーテル基 R_f をラジカル重合性基Eに連結し、一般に非フッ素化有機連結基である。連結基は化学結合であることが可能であるが、好ましくは1~約20個の炭素原子を含み、任意に酸素含有基、窒素含有基または硫黄含有基あるいはそれらの組み合わせを含んでもよい。連結基は、好ましくは、ラジカルオリゴマー化を実質的に妨げる官能基(例えば、重合性オレフィン二重結合、チオールおよび当業者に知られている他のこうした官能基)を含まない。適する有機二価連結基には、

40

$^* - COQ' - R^1 - Q' - ^* - CO -$ 、 $^* - COO - CH_2 - CH(OH) - R^1 - Q' - CO -$ 、 $^* - L^1 - Q' - CONH - L^2 -$ 、 $^* - R^1 - Q' - CO -$ 、 $^* - COQ' - R^1 -$ 、 $- R^1 -$ 、 $^* - COQ' - R^1 - Q' -$ 、 $^* - SO_2 NR^a - R^1 - Q' -$ 、 $^* - SO_2 NR^a - R^1$

50

- および $-SO_2NR^a - R^1 - Q' - CO -$

が挙げられる。

式中、 Q' および Q'' は独立して O または NR^a を表し、 R^a は水素または炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基であり、 R^1 は、O または N などの 1 個以上のヘテロ原子によって割り込まれてもよい直鎖、環式または分枝のアルキレン基を表し、 L^1 および L^2 は、それぞれ独立して、例えばアルキレン基、カルボニル基、カルボンアミドアルキレン基およびノまたはカルボキシアルキレン基を含む非フッ素化有機二価連結基を表し、 $*$ は連結基が式 (II) の基 R_f に結合される位置を表す。

【0031】

上述したようなフルオロケミカルモノマー $R_f - X - E$ およびそれらのモノマーを調製する方法は知られており、例えば米国特許第 2,803,615 号明細書で開示されている。こうした化合物の例には、フルオロケミカルアクリレート、メタクリレート、ビニルエーテルおよびフッ素化スルホンアミド基を含むアリル化合物、フルオロケミカルテロマーアルコールから誘導されたアクリレートまたはメタクリレート、フルオロケミカルカルボン酸から誘導されたアクリレートまたはメタクリレートおよび EP-A-第 526976 号明細書で開示されたようなパーフルオロアルキルアクリレートまたはメタクリレートの一般クラスが挙げられる。パーフルオロポリエーテルアクリレートまたはメタクリレートは米国特許第 4,085,137 号明細書に記載されている。

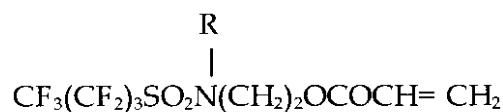
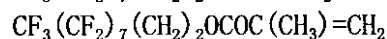
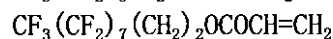
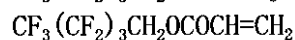
【0032】

フルオロケミカルモノマーの好ましい例には、

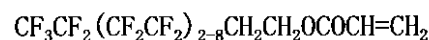
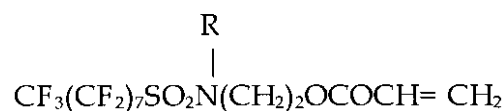
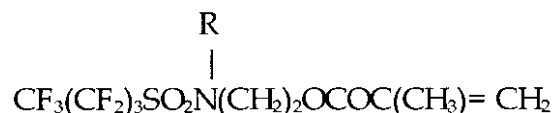
10

20

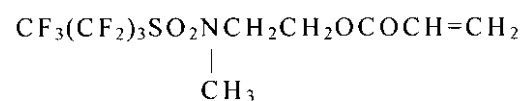
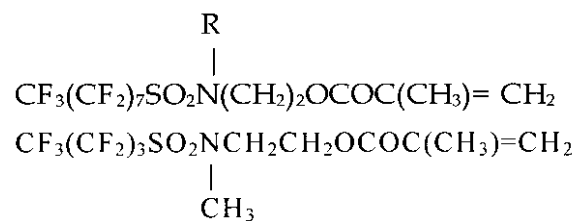
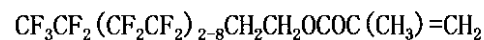
【化 1】



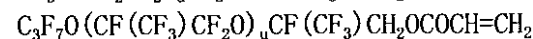
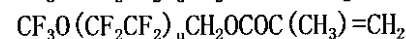
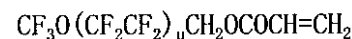
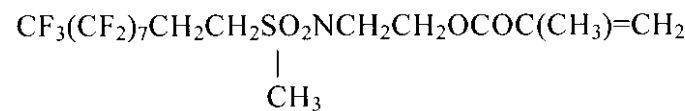
10



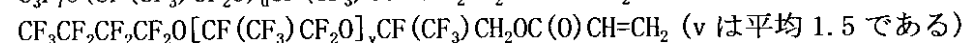
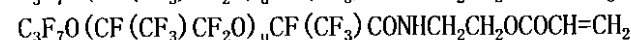
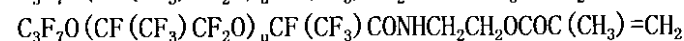
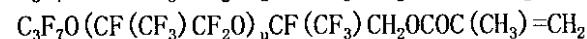
20



30



40



が挙げられる。

式中、R は、メチル、エチルまたは n - ブチルを表し、u は約 1 ~ 25 である。

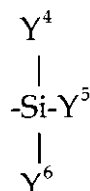
【0033】

好ましい実施形態において、成分 a) は、式

50

$A - M^f_n M^h_m M^a_r - G$ (I I I) (式中、A は水素またはラジカル開始剤の分解から誘導されるラジカル、または連鎖移動剤から誘導されるラジカルを有する開始化学種、例えば有機化合物の残基を表し、
 M^f は上述したような 1 種以上のフッ素化モノマーから誘導された単位を表し、
 M^h は 1 種以上の非フッ素化モノマーから誘導された単位を表し、
 M^a は式

【化 2】



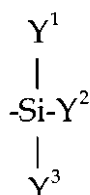
(IV)

(式中、 Y^4 、 Y^5 および Y^6 の各々は独立してアルキル基、アリール基または上で定義されたような加水分解性基を表す)

によって表されるシリル基を有する単位を表し、
G は連鎖移動剤の残基を含む 1 価有機基であるが、
但し、

(a) G が式

【化 3】



(V)

(式中、 Y^1 、 Y^2 および Y^3 はそれぞれ独立してアルキル基、アリール基または加水分解性基を表し、 Y^1 、 Y^2 および Y^3 の少なくとも 1 つは加水分解性基を表す)

のシリル基を含むか、または

(b) r が少なくとも 1 であり、 Y^4 、 Y^5 および Y^6 の少なくとも一つが加水分解性基を表すという二条件の少なくとも一方を満たすことを条件とする)

によって表すことができるフルオロケミカルオリゴマーを含む。

【0034】

n、mおよびrの合計によって表される単位の全数は、化合物をオリゴマー性にするために一般には少なくとも 2 であり、好ましくは少なくとも 3 である。フルオロケミカルオリゴマー中の n の値は、1 ~ 100 の間、好ましくは 2 ~ 20 の間である。m および r の値は、0 ~ 100 の間、好ましくは 1 ~ 30 の間である。好ましい実施形態によると、m

10

20

30

40

50

の値は n の値より小さく、 $n + m + r$ の値は少なくとも 2 である。

【0035】

フルオロケミカルオリゴマーは、典型的には 400 ~ 10000 の間、好ましくは 600 ~ 20000 の間の平均分子量を有する。フルオロケミカルオリゴマーは、少なくとも 10 モル% (単位 M^f 、 M^h および M^a の全モルを基準にして) の加水分解性基を含む。

【0036】

本発明において有用なフルオロケミカルオリゴマーの調製が化合物の混合物をもたらし、従って、一般式 II は、式 II 中の指数 n 、 m および r がこうした混合物中の対応する単位のマolar量を表す化合物の混合物を表すとして理解されるべきであることは当業者によって更に認められるであろう。従って、 n 、 m および r が分数値であることが可能であることは明らかであろう。

10

【0037】

フルオロケミカルオリゴマーの単位 M_h (存在する時) は、一般に非フッ素化モノマー、好ましくは重合性基および炭化水素部分からなるモノマーから誘導される。炭化水素基含有モノマーは周知されており、一般に市販されている。炭化水素基含有モノマーの例には、式



(式中、 R^h は炭化水素基を表し、 X^1 は化学結合または二価連結基を表し、 E^1 はエチレン系不飽和基を表す)

によるモノマーが挙げられる。連結基 X^1 の例には、オキシ、カルボニル、カルボニルオキシ、カルボンアミド、スルホンアミド、オキシアルキレンおよびポリ(オキシアルキレン)または式 (II) の X について上で記載された連結基のいずれもが挙げられる。炭化水素基は、好ましくは、直鎖、分枝または環式のアルキル基、アラルキル基、アルキルアリール基およびアリール基よりなる群から選択される。更なる非フッ素化モノマーには、式 (VI) の炭化水素基がオキシアルキレン基を含むか、またはヒドロキシ基、アミノ基、エポキシ基、塩素および臭素などのハロゲンなどの置換基を含むモノマーが挙げられる。

20

【0038】

単位 M^h を誘導できる非フッ素化モノマーの例には、例えば、アリルアセテートおよびアリルヘプタノエートなどのアリルエステル、アルキルビニルエーテルまたはアルキルアリルエーテル、セチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル；、アクリル酸、メタクリル酸、アルファクロロアクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸またはイタコン酸などの不飽和酸の無水物およびエステル、例えば、ビニル、アリル、メチル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、ヘプチル、2-エチルヘキシル、シクロヘキシル、ラウリル、ステアリル、イソボルニルまたはアルコキシエチルアクリレートおよびメタクリレート；、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、2-クロロアクリロニトリル、2-シアノエチルアクリレート、アルキルシアノアクリレートなどのアルファ-ベータ不飽和ニトリル；、アリルグリコレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、 n -ジイソプロピルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、 N,N -ジエチルアミノエチルメタクリレート、 N - t -ブチルアミノエチルメタクリレート；、ビニルトルエン、アルファメチルスチレン、アルファシアノメチルスチレンなどのスチレンおよびスチレン誘導体；、エチレン、プロピレン、イソブテン、3-クロロ-1-イソブテン、ブタジエン、イソブレン、クロロブタジエン、ジクロロブタジエンおよび 2,5-ジメチル-1,5-ヘキサジエンなどのハロゲンを含むことができるより低級のアレフィン炭化水素、ならびに塩化ビニルおよび塩化ビニリデンなどのハロゲン化アリルまたはハロゲン化ビニルなどのラジカル重合できるエチレン系化合物の一般クラスが挙げられる。好ましい非フッ素化モノマーには、オクタデシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ブチルアクリレート、 N -メチロールアクリルアミド、イソブチルメタクリレート、エチルヘキシルアクリレートおよびエチルヘキシルメタクリレートならびに塩化ビニルおよび塩化ビニリデンから選択されたモノマーなどの炭化水素基含有

30

40

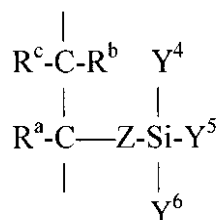
50

モノマーが挙げられる。

【 0 0 3 9 】

本発明において有用なフルオロケミカルオリゴマーは、一般に、1個以上の加水分解性基を有するシリル基を有する単位 M^a を更に含む。単位 M^a の例には、一般式

【化 4】



10

(VIII)

(式中、 R^a 、 R^b および R^c はそれぞれ独立して水素、例えば、メチルまたはエチルなどのアルキル基、ハロゲンまたはアリール基を表し、 Z は化学結合または有機二価連結基を表し、 Y^4 、 Y^5 および Y^6 は独立してアルキル基、アリール基または上で定義されたような加水分解性基を表す)

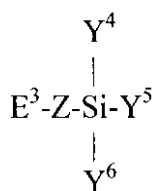
20

に対応する単位が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

こうした単位 M^a は式

【化 5】



30

(IX)

(式中、 Y^4 、 Y^5 および Y^6 の各々は独立してアルキル基、アリール基または加水分解性基を表し、 Z は化学結合または有機二価連結基を表し、 E^3 はエチレン系不飽和基を表す)

40

によって表されるモノマーから誘導してもよい。あるいは、式VIIIによるこうした単位 M^a は、官能化モノマーを更に記載するシリル基含有試薬と反応させることにより得ることが可能である。「官能化モノマー」という用語は、後続の反応のために利用できる1個以上の基、例えば、縮合反応を受けることができる基を有するモノマーを意味する。典型的には、官能化モノマーは、イソシアネート基またはエポキシ基と反応できる1個以上の基を有するモノマーである。こうした基の特定の例には、ヒドロキシ基およびアミノ基が挙げられる。

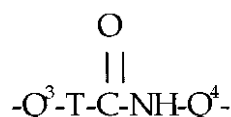
【 0 0 4 1 】

上の式(VIII)および(IX)において、 Z は、好ましくは1～約20個の炭素原子を含む有機二価連結基を表すことができる。 Z は、任意に酸素含有基、窒素含有基また

50

は硫黄含有基あるいはそれらの組み合わせを含むことが可能であり、Zは、好ましくは、ラジカルオリゴマー化を実質的に妨げる官能基（例えば、重合性オレフィン二重結合、チオールおよび当業者に知られている他のこうした官能基）を含まない。適する連結基Zの例には、直鎖、分枝鎖または環式のアルキレン、アリーレン、アラルキレン、オキシアルキレン、カルボニルオキシアルキレン、オキシカルボキシアルキレン、カルボキシアミドアルキレン、ウレタニレンアルキレン、ウレイレンアルキレンおよびそれらの組み合わせが挙げられる。好ましい連結基は、アルキレン、オキシアルキレンおよびカルボニルオキシアルキレンよりなる群から選択される。特定の実施形態によると、連結基Zは式

【化6】



10

20

（式中、 Q^3 および Q^4 は独立して有機二価連結基を表す）

によって表すことができる。有機二価連結基 Q^3 の例には、例えば、アルキレン、アリーレン、オキシアルキレン、カルボニルオキシアルキレン、オキシカルボキシアルキレン、カルボキシアミドアルキレン、ウレタニレンアルキレンおよびウレイレンアルキレンが挙げられる。有機二価連結基 Q^4 の例には、例えば、アルキレンおよびアリーレンが挙げられる。TはOまたはNR（式中、Rは水素あるいは $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基またはアリール基を表す）を表す。

【0042】

式IXによるモノマーの例には、ビニルトリクロロシラン官能化アクリレートまたはメタクリレート、ビニルトリメトキシシラン官能化アクリレートまたはメタクリレート、ビニルトリエトキシシラン官能化アクリレートまたはメタクリレート、およびメタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランなどのアルコキシシラン官能化アクリレートまたはメタクリレートが挙げられる。

30

【0043】

フルオロケミカルオリゴマーは、連鎖移動剤の存在下でのフッ素化モノマーと任意に非フッ素化モノマーおよびシリル基を含むモノマーのラジカル重合を通して便利に調製される。ラジカル開始剤は、一般に、重合反応またはオリゴマー化反応を開始させるために用いられる。一般に知られたラジカル開始剤は用いることが可能であり、それらの例には、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）およびアゾ-2-シアノバレリアン酸などのアゾ化合物、ヒドロ過酸化クメン、ヒドロ過酸化t-ブチルおよびヒドロ過酸化t-アミルなどのヒドロ過酸化物、過酸化ジ-t-ブチルおよび過酸化ジクミルなどの過酸化ジアルキル、t-ブチルパーベンゾエートおよびジ-t-ブチルペルオキシフタレートなどのペルオキシエステル、過酸化ベンゾイルおよび過酸化ラウロイルなどの過酸化ジアシルが挙げられる。

40

【0044】

オリゴマー化反応は、有機ラジカル反応のために適するいかなる溶媒中でも行うことが可能である。反応物は適するいかなる濃度でも、例えば、反応混合物の全重量を基準にして約5～約90重量%の濃度で溶媒中に存在することが可能である。適する溶媒の例には、脂肪族炭化水素および脂環式炭化水素（例えば、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン）、芳香族溶媒（例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン）、エーテル（例えば、ジエチ

50

ルエーテル、グリム、ジグリム、ジイソプロピルエーテル)、エステル(例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル)、アルコール(例えば、エタノール、イソプロピルアルコール)、ケトン(例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン)、スルホキシド(例えば、ジメチルスルホキシド)、アミド(例えば、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド)、メチルククロホルム、「フレオン(F R E O N)」(商標) 1 1 3、トリクロロエチレンおよび、 - トリフルオロトルエンなどのハロゲン化溶媒ならびにそれらの混合物が挙げられる。

【0045】

オリゴマー化反応は、有機ラジカル反応を行うために適するいかなる温度でも行うことが可能である。用いる特定の温度および溶媒は、試薬の溶解度、特定の開始剤の使用のために必要とされる温度および所望の分子量などの考慮事項に基づいて当業者によって容易に選択することが可能である。すべての開始剤およびすべての溶媒のために適する特定の温度を挙げることが实际的でない一方で、一般に適する温度は約 3 0 ~ 約 2 0 0 の間である。

10

【0046】

フルオロケミカルオリゴマーは、典型的には連鎖移動剤の存在下で調製される。適する連鎖移動剤は、ヒドロキシ基、アミノ基、メルカプト基またはハロゲン基を含んでもよい。連鎖移動剤は、こうしたヒドロキシ基、アミノ基、メルカプト基またはハロゲン基の 2 種以上を含んでもよい。フルオロケミカルオリゴマーの調製において有用な典型的な連鎖移動剤には、2 - メルカプトエタノール、3 - メルカプト - 2 - ブタノール、3 - メルカ 20
プト - 2 - プロパノール、3 - メルカプト - 1 - プロパノール、3 - メルカプト - 1, 2 - プロパンジオール、2 - メルカプト - エチルアミン、ジ(2 - メルカプトエチル)スルフィド、オクチルメルカプタンおよびドデシルメルカプタンから選択された連鎖移動剤が挙げられる。

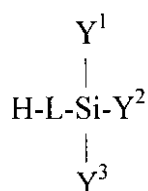
20

【0047】

好ましい実施形態において、1 個以上の加水分解性基を有するシリル基を含む連鎖移動剤は、フルオロケミカルオリゴマーを製造するためにオリゴマー化において用いられる。こうしたシリル基を含む連鎖移動剤は、式 X

【化 7】

30



(X)

40

(式中、 Y^1 、 Y^2 および Y^3 はそれぞれ独立してアルキル基、好ましくは、メチル、エチルまたはプロピルなどの $C_1 \sim C_8$ アルキル基、あるいはシクロヘキシルまたはシクロペンチルなどのシクロアルキルを含むアルキル基、フェニルなどのアリール基、アルキルアリール基またはアラルキル基、例えば、ハロゲンあるいはメトキシ、エトキシなどのアルコキシ基あるいはアリールオキシ基などの加水分解性基を表し、 Y^1 、 Y^2 および Y^3 の少なくとも 1 つは加水分解性基を表し、L は二価連結基を表す)

による連鎖移動剤が挙げられる。

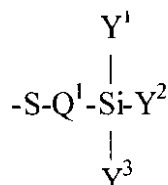
【0048】

好ましい連鎖移動剤は、L が - S - Q^1 - 、 - O - Q^1 - または - NR - Q^1 - を表し、

50

R が H または炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、 Q^1 が式 X においてシリコン原子に連結される連鎖移動剤である。 Q^1 は、例えば、直鎖、分枝鎖または環式のアルキレン、アリーレンまたはアラルキレンなどの有機二価連結基を表す。 L が $-S-Q^1-$ である連鎖移動剤の使用は、一価有機基 G が式

【化 8】



10

(式中、 Y^1 、 Y^2 および Y^3 ならびに Q^1 は上で定義されたような意味を有する) に対応するフルオロケミカルオリゴマーを一般に生じさせる。

【0049】

20

単一連鎖移動剤または異なる連鎖移動剤の混合物を用いてもよい。好ましい連鎖移動剤は、2-メルカプトエタノール、オクチルメルカプタンおよび 3-メルカプトプロピルトリメトキシシランである。連鎖移動剤は、典型的には、オリゴマー中の重合済みモノマー単位の数を制御するとともにオリゴマーフルオロケミカルシランの所望の分子量を得るのに十分な量で存在する。連鎖移動剤は、フッ素化モノマーおよび非フッ素化モノマーを含むモノマーの当量当たり一般には約 0.05 ~ 約 0.5 当量、好ましくは約 0.25 当量の量で用いられる。

【0050】

本発明において有用なフルオロケミカルオリゴマーは 1 個以上の加水分解性基を含む。これらの加水分解性基は、1 個以上の加水分解性基を含むシリル基を有する連鎖移動剤、例えば、上の式 X (Y^1 、 Y^2 および Y^3 の少なくとも 1 つは加水分解性基を表す) による連鎖移動剤の存在下でオリゴマー化することにより、および / または上の式 IX (Y^4 、 Y^5 および Y^6 の少なくとも 1 つは加水分解性基を表す) によるモノマーなどの 1 個以上の加水分解性基を有するシリル基を含むモノマーと共オリゴマー化することによりフルオロケミカルオリゴマーに導入してもよい。あるいは、オリゴマー化後にシリル基含有試薬と反応させることができる官能化連鎖移動剤または官能化コモノマーを用いることが可能である。

30

【0051】

従って、第 1 の実施形態によると、フルオロケミカルオリゴマーは、例えば上の式 X (Y^1 、 Y^2 および Y^3 の少なくとも 1 つは加水分解性基を表す) による連鎖移動剤などのシリル基も任意に含んでよい連鎖移動剤の存在下でフッ素化モノマーおよび任意に非フッ素化モノマーを上記式 IX (Y^4 、 Y^5 および Y^6 の少なくとも 1 つは加水分解性基を表す) によるモノマーとオリゴマー化することにより調製される。

40

【0052】

上の方法の変法として、オリゴマー化はシリル基含有モノマーを使用せずにシリル基を含む連鎖移動剤を用いて行ってもよい。

【0053】

フルオロケミカルオリゴマーを製造するための更なる実施形態は、連鎖移動剤の存在下での 1 種以上のフッ素化モノマーと任意に非フッ素化モノマーと官能化モノマーの重合またはオリゴマー化を含む。こうしたモノマーの例には、2-ヒドロキシエチル(メタ)ア

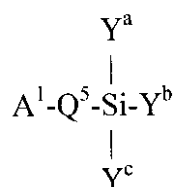
50

クリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシ官能化アクリレートまたはメタクリレートまたはアミノ官能化アクリレートまたはメタクリレートが挙げられる。官能化モノマーの使用の変わりに、または官能化モノマーの使用に加えて、官能化連鎖移動剤を用いることが可能である。「官能化連鎖移動剤」という用語は、後続の反応のために利用できる1個以上の基、例えば、縮合反応を受けることができる基を有する連鎖移動剤を意味する。典型的には、官能化連鎖移動剤は、イソシアネート基またはエポキシ基と反応できる1個以上の基を有する連鎖移動剤である。こうした基の特定の例には、ヒドロキシ基およびアミン基が挙げられる。こうした連鎖移動剤の例には、2-メルカプトエタノール、3-メルカプト-2-ブタノール、3-メルカプト-2-プロパノール、3-メルカプト-1-プロパノールおよび3-メルカプト-1,2-プロパンジオールならびに2-メルカプトエチルアミンが挙げられる。オリゴマー化後に、コモノマーおよび/または連鎖移動剤に含まれた官能基は、加水分解性基を有するシリル基を含むとともにコモノマーおよび/または連鎖移動剤に含まれた官能基と反応できる化合物と反応することが可能である。

10

【0054】

モノマーまたは連鎖移動剤に含まれた官能基と反応させるために適する化合物には、式【化9】



20

(XI)

(式中、 A^1 は、モノマーまたは連鎖移動剤に含まれた官能基と縮合反応を受けることができる官能基、特にヒドロキシ官能性オリゴマーまたはアミノ官能性オリゴマーと縮合できる官能基を表し、 A^1 の例には、イソシアネート基またはエポキシ基が挙げられる。 Q^5 は有機二価連結基を表し、 Y^a 、 Y^b および Y^c はそれぞれ独立して、アルキル基、好ましくはメチル、エチルまたはプロピルなどの $C_1 \sim C_8$ アルキル基あるいはシクロエチルまたはシクロペンチルなどのシクロアルキルを含むアルキル基、フェニルなどのアリール基、アルキルアリール基またはアラルキル基あるいは式(I)の加水分解性基 Y について上で挙げた加水分解性基のいずれかなどの加水分解性基を表し、 Y^a 、 Y^b および Y^c の少なくとも一つは加水分解性基を表す)

30

による化合物が挙げられる。

【0055】

有機二価連結基 Q^5 は、好ましくは1~約20個の炭素原子を含む。 Q^5 は、酸素含有基、窒素含有基または硫黄含有基あるいはそれらの組み合わせを任意に含むことが可能である。適する連結基 Q^5 の例には、直鎖、分枝または環式のアルキレン、アリーレン、アラルキレン、オキシアルキレン、カルボニルオキシアルキレン、オキシカルボキシアルキレン、カルボキシアミドアルキレン、ウレタニレンアルキレン、ウレイレンアルキレンおよびそれらの組み合わせが挙げられる。好ましい連結基は、アルキレン、オキシアルキレンおよびカルボニルオキシアルキレンよりなる群から選択される。

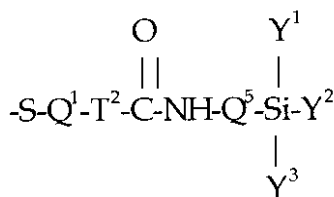
40

【0056】

式XIによる化合物の例には、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシランおよび3-エポキシプロピルトリメトキシシランが挙げられる。式XI(式中、 A^1 はイソシアナ

50

ト基である) による化合物と後で反応されるヒドロキシ官能化連鎖移動剤またはアミノ官能化連鎖移動剤を用いる時、フルオロケミカル化合物中の得られる一価有機基 G は、式【化 10】



10

(式中、 Q^1 、 Q^5 、 Y^1 、 Y^2 および Y^3 は、上で定義されたような意味を有し、 T^2 はOまたはNR(Rは、水素、アリールまたは $C_1 \sim C_4$ アルキル基である)を表す)によって一般に表すことが可能である。

【0057】

縮合反応は、当業者に周知された従来の条件下で行われる。好ましくは、反応は触媒の存在下で行われる。適する触媒には、ジブチル錫ジラウレート、オクタン酸第一錫、オレイン酸第一錫、錫ジブチルジ-(2-エチルヘキサノエート)、塩化第一錫、および当業者に知られている他のものなどの錫塩が挙げられる。存在する触媒の量は特定の反応に応じて異なり、従って、特定の好ましい濃度を挙げることは実際的ではない。しかし、適する触媒濃度は、反応物の全重量を基準にして一般には約0.001~約10重量%、好ましくは約0.1~約5重量%である。

20

【0058】

縮合反応は、好ましくは、酢酸エチル、アセトン、メチルイソブチルケトンおよびトルエンなどの極性溶媒中で乾燥条件下で行われる。適する反応温度は、用いられる特定の試薬、溶媒および触媒に基づいて当業者によって容易に決定される。適する温度は、およそその室温と約120の間である。

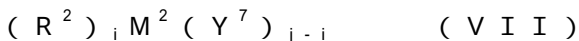
30

【0059】

本発明において用いられる成分(b)は、分子当たり少なくとも2個の加水分解性基を有するSi、Ti、Zr、B、Al、Ge、V、Pb、SnおよびZnよりなる群から選択された元素 M^2 の1種以上の非フッ素化合物を含む。好ましくは、加水分解性基は元素 M^2 に直接結合される。

【0060】

本発明の一実施形態において、成分(b)は式(VII)



(式中、 R^2 は非加水分解性基を表し、 M^2 はSi、Ti、Zr、B、Al、Ge、V、Pb、SnおよびZnよりなる群から選択された元素を表し、jは、 M^2 の原子価に応じて3または4であり、iは0、1または2であり、 Y^7 は加水分解性基を表す)

40

による化合物を含む。

【0061】

成分(b)中に存在する加水分解性基は同じかまたは異なってもよく、成分(b)が縮合反応を受けることができるように、適切な条件下、例えば、酸性水性条件または塩基性水性条件下で一般に加水分解することができる。好ましくは、加水分解性基は加水分解するとヒドロキシル基などの縮合反応を受けることができる基を生じさせる。

【0062】

加水分解性基の典型的で好ましい例には、成分(a)に関して記載された基が挙げられる。好ましくは、成分(b)は、テトラアルコキシ化合物、トリアルコキシ化合物または

50

ジアルコキシ（好ましくは 1 ～ 4 個の炭素原子を含む）化合物を含む。

【 0 0 6 3 】

非加水分解性基 R^2 は同じかまたは異なってもよく、一般に、上に記載された条件下で加水分解できない。例えば、非加水分解性基 R^2 は、直鎖または分枝であってもよい炭化水素基、例えば $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基から独立して選択してもよく、1 個以上の脂肪族環式炭化水素構造、 $C_6 \sim C_{30}$ アリール基（ハロゲンおよび $C_1 \sim C_4$ アルキル基から選択された 1 個以上の置換基によって任意に置換されたもの）または $C_7 \sim C_{30}$ アラルキル基を含んでもよい。

【 0 0 6 4 】

一実施形態において、非加水分解性基 R^2 は、炭化水素基、例えば $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基および $C_6 \sim C_{20}$ アリール基（ハロゲンおよび $C_1 \sim C_4$ アルキル基から選択された 1 個以上の置換基によって任意に置換されたもの）から独立して選択される。 10

【 0 0 6 5 】

好ましい化合物（b）には、M が Ti、Zr、Si および Al である化合物が挙げられる。成分（b）の代表的な例には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、メチルトリクロロシラン、テトラメチルオルトチタネート、テトラエチルオルトチタネート、テトライソプロピルオルトチタネート、テトラ - n - プロピルオルトチタネート、テトラエチルジルコネート、テトライソプロピルジルコネートおよびテトラ - n - プロピルジルコネートなどが挙げられる。より好ましい化合物には、Si、Ti および Zr の $C_1 \sim C_4$ アルコキシ誘導体が挙げられる。特に好ましい化合物（b）には、テトラエトキシシランが挙げられる。化合物（b）の単一化合物または混合物を用いてもよい。 20

【 0 0 6 6 】

任意に、組成物は、塗料の耐久性を更に高めるために、フルオロケミカルオリゴマー（a）および非フッ素化合物（b）に加えて 1 種以上の架橋剤を含んでもよい。架橋剤は、成分（a）および（b）の官能基の追加の官能基を有する化合物から選択してもよい。例えば、架橋剤は、少なくとも 1 個の加水分解性基および架橋反応に関わることのできる分子当たり少なくとも 1 個の反応性官能基を有する Si、Ti、Zr、B、Al、Ge、V、Pb、Sn および Zn よりなる群から選択される元素 M^3 の化合物を含んでもよい。好ましくは、前記少なくとも 1 個の加水分解性基は元素 M^3 に直接結合される。 30

【 0 0 6 7 】

適するとともに好ましい加水分解性基には、成分（a）および（b）に関して記述された基が挙げられる。架橋剤が 2 個以上の加水分解性基を含む場合、これらは同じかまたは異なってもよい。特に好ましい加水分解性基は、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基および（好ましくは）n - プロポキシ基またはイソブトキシ基および（好ましくは）n - ブトキシ基などの $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基から選択される。

【 0 0 6 8 】

反応性官能基は、成分（a）および（b）から得ることができる重縮合生成物に更なる架橋性官能基を与えるために架橋反応に関わることができる基である。架橋反応は、例えば、照射、加熱またはそれらの組み合わせを含んでもよい。架橋剤が 2 個以上の反応性官能基を含む場合、これらの基は同じかまたは異なってもよい。これらの内、ビニル基、アクリレート基またはメタクリレート基などのラジカル重合性基は特に好ましい反応性官能基である。 40

【 0 0 6 9 】

好ましい架橋剤は式（X I I）
 $A^2 - Q^6 - Si(Y)_{3-x}(R^3)_x$
（式中、 A^2 は、アミノ基、エポキシ基、メルカプタン基または酸無水物基などの、縮合反応または付加反応によって、またはラジカル重合によって反応できる反応性官能基を表し、 Q^6 は有機二価連結基を表し、Y は加水分解性基を表し、 R^3 は $C_1 \sim C_8$ アルキル基を表し、x は 0、1 または 2 である）

によって表すことが可能である。好ましくは、 Q^6 は、アルキレン（好ましくは1～10個、より好ましくは1～6個の炭素原子を含む）、アリーレン（好ましくは6～20個の炭素原子を含み、1個以上 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、ハロゲン原子またはそれらの混合基によって置換されてもよい）、式 $(-O-R')_n$ （ R' は独立して二価の直鎖または分枝のより低級アルキル基（好ましくは1～6個の炭素原子を含む）から独立して選択され、 n は1～20の整数である）のオキシアルキレン基である。好ましくは、 R^3 は独立して、アルキル基、好ましくは $C_1 \sim C_8$ アルキル基（メチル、エチルまたはプロピルなど）または環式炭化水素構造を含む $C_1 \sim C_8$ アルキル基（シクロヘキシルまたはシクロペンチルなどのシクロアルキルなど）、アリール基（好ましくは6～20個の炭素原子を含み、1個以上 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、ハロゲンまたはそれらの混合基によって任意に置換されてもよい、たとえばフェニルなど）、アルキルアリール基（好ましくは7～12個の炭素原子を含む）またはアラルキル基（好ましくは7～12個の炭素原子を含む）を表す。 Y は加水分解性基である。加水分解性基の適するとともに好ましい例には、成分（a）および（b）に関して記述された基が挙げられる。特に好ましい加水分解性基には、メトキシ基およびエトキシ基などのアルコキシ基（好ましくは1～4個の炭素原子を含む）が挙げられる。

10

【0070】

反応性官能基 A^2 が付加反応または縮合反応によって反応する基である式（XII）による特に好ましい反応性化合物には、エポキシプロピルトリメトキシシラン、ビス（3-アミノプロピルトリメトキシシリル）アミンおよびアミノプロピルトリメトキシシランが

20

【0071】

あるいは、 A^2 は、ラジカル重合を受けることができるエチレン系不飽和基を典型的に含むラジカル重合性基である反応性官能基であってもよい。適するラジカル重合性基 A^2 には、例えば、ビニルエーテル、ビニルエステル、アリルエステル、ビニルケトン、スチレン、ビニルアミド、アクリルアミド、マレエート、フマレート、アクリレートおよびメタクリレートから誘導された部分が挙げられる。これらの内、アクリレートおよびメタクリレートなどのアルファ、ベータ不飽和酸のエステルおよびアミドは好ましい。

【0072】

A^2 がラジカル重合性基である場合、有機二価連結基 Q^6 は、1～20個、好ましくは1～10個の炭素原子を含んでもよい。 Q^6 は、任意に酸素含有基、窒素含有基または硫黄含有基あるいはそれらの組み合わせを含んでもよい。適する連結基 Q^6 の例には、直鎖、分枝鎖または環式のアルキレン（好ましくは2～20個の炭素原子を含む）、アリーレン（好ましくは6～20個の炭素原子を含む）、アラルキレン（好ましくは7～20個の炭素原子を含む）、オキシアルキレン、カルボニルオキシアルキレン、オキシカルボキシアルキレン、カルボキシアミドアルキレン、ウレタニルアルキレン、ウレイレンアルキレンおよびそれらの組み合わせが挙げられる。

30

【0073】

式XIIのために好ましい連結基 Q^6 は、アルキレン（好ましくは2～20個、より好ましくは2～10個の炭素原子を含む）、オキシアルキレン（好ましくは2～20個の炭素原子および1～10個の酸素原子を含む）およびカルボニルオキシアルキレン（好ましくは3～20個の炭素原子を含む）よりなる群から選択される。

40

【0074】

式（XII）（ A^2 はラジカル重合性基である）による化合物の例には、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランおよびアルコキシシラン官能化アクリレートまたはメタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランなどのアルコキシシラン官能化メタクリレートが挙げられる。

【0075】

対応する重縮合体中のこうした反応性官能基、好ましくは反応性不飽和基の存在は、基材上への組成物の被覆後、二重硬化、すなわち、ラジカル重合および（例えば、依然存在

50

する基 M - O H からの水の除去による) 重縮合の熱的完了を通した不飽和有機基の熱誘発連結または光化学誘発連結を行うことが可能である点で有利である。不飽和化合物を用いる場合、適する基材上に被着された塗料組成物の熱誘発硬化および/または光化学誘発硬化のために更に触媒が典型的に存在するべきである。光重合開始剤の添加が特に好ましい。こうした開始剤は市販されており、例えば、チバ・ガイギー (Ciba-Geigy) から入手できる「イルガキュア (Irgacure)」(登録商標) 184 (1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン)、「イルガキュア (Irgacure)」(登録商標) 500 (1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾフェノン) および「イルガキュア (Irgacure)」(登録商標) 型の他の光開始剤、メルク (Merck) から入手できる「ダロキュア (Darocur)」(登録商標) 型光開始剤およびベンゾフェノンなどが挙げられる。

10

【0076】

任意に用いられる熱開始剤の例は当業者に知られており、特に、過酸化ジアシル、ペルオキシジカーボネート、アルキルパーエステル、過酸化ジアルキル、パーケタール、過酸化ケトンおよびヒドロ過酸化アルキルの形を取った有機過酸化物が挙げられる。こうした熱開始剤の特定の例は、過酸化ジベンゾイル、t-ブチルパーベンゾエートおよびアゾビスイソブチロニトリルである。

【0077】

これらの開始剤は、当業者に知られた量で塗料組成物に添加される。開始剤は、架橋剤の量を基準にして典型的には 0.1 ~ 2 重量% の量で添加される。

20

【0078】

組成物は、抗菌特性などの追加特性を有する塗料を提供する添加剤を更に含有してもよい。例には、 $[C_{18}H_{37}N(CH_3)_2(CH_2)_3Si(OC_3H_7)_3]^+Cl^-$ が挙げられる。しかし、イオン添加剤の添加は、好ましくは、組成物の撥水特性に悪影響を及ぼさないために約 10 重量% 未満に保たれる。

【0079】

本発明の組成物に含まれる反応生成物は、成分 (a)、(b) および任意の架橋剤を反応させることにより得ることができる。典型的には、反応生成物は部分縮合体であるか、または代案として実質的な完全重縮合生成物が形成される。

【0080】

重縮合反応は、加水分解性基の加水分解を行うのに十分な水の存在下で好ましくは室温で有機溶媒中の出発成分を混合することにより便利に行われる。水の量は、全組成物の好ましくは 0.1 ~ 20 重量% の間、より好ましくは 1 ~ 10 重量% の間である。水に加えて、有機または無機の酸触媒あるいは塩基触媒は、好ましくは用いるのがよい。

30

【0081】

有機酸触媒には、酢酸、クエン酸、蟻酸、トリフリック酸およびパーフルオロ酪酸などが挙げられる。無機酸の例には、硫酸および塩酸などが挙げられる。有用な塩基触媒の例には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよびトリエチルアミンが挙げられる。酸触媒または塩基触媒は、全組成物の一般には約 0.01 ~ 10 重量% の間、より好ましくは 0.05 ~ 5 重量% の間の量で用いられる。

40

【0082】

反応生成物の調製における化合物 (a) 対化合物 (b) の重量比は広く異なってもよく、典型的には 2 : 1 ~ 1 : 100 の間である。特定の一実施形態において、化合物 (a) 対化合物 (b) の重量比は 2 : 1 ~ 1 : 20 または 1 : 1 ~ 1 : 10 である。もう一つの実施形態において、化合物 (a) 対化合物 (b) の重量比は 1 : 30 ~ 1 : 100 の間である。後者の実施形態は、フルオロケミカルオリゴマーが上の式 (II) (式中、 R_f は炭素原子数 4 のパーフルオロ脂肪族基を表す) によるフッ素化モノマーから誘導された単位を含む時に特に有用である。こうした組成物により、良好な撥液特性を達成するために極少量のフルオロケミカル製品を使用することが見出された。こうした組成物は、環境的利点を提供するのみでなく、コスト的利点も提供する。成分 (a) の量は、用いられる

50

成分の典型的には 0.05 ~ 10 重量%の間であり、成分 (b) の量は、用いられる成分の 0.05 ~ 20 重量%の間である。架橋剤は、用いられる成分の全重量を基準にして 0 ~ 50 重量%の間、好ましくは 0 ~ 35 重量%の間で用いることが可能である。

【0083】

本発明の組成物は 1 種以上の有機溶媒を含んでもよい。用いられる有機溶媒または有機溶媒のブレンドは、成分 (a)、(b) および任意に架橋剤ならびに反応後に形成されるフッ素化縮合体の混合物を溶解させることができなければならない。好ましくは、用いられる有機溶媒または有機溶媒のブレンドは、フルオロケミカル縮合体の少なくとも 0.01 % を溶解させることができる。さらに、溶媒または溶媒の混合物は、少なくとも 0.1 重量%、好ましくは 1 重量%の水に対する溶解度および少なくとも 0.01 重量%、好ましくは 0.1 重量%の酸触媒または塩基触媒に対する溶解度を好ましくは有する。有機溶媒または有機溶媒の混合物がこれらの基準を満たさない場合、フッ素化縮合体、溶媒、水および触媒の均質混合物を得ることが可能ではない場合がある。

10

【0084】

適する有機溶媒または溶媒の混合物は、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどの脂肪族アルコール（好ましくは 1 ~ 6 個の炭素原子を含む）、アセトンまたはメチルエチルケトンなどのケトン、酢酸エチル、蟻酸メチルなどのエステルおよびジエチルエーテルなどのエーテルから選択することが可能である。特に好ましい溶媒には、エタノールおよびアセトンが挙げられる。

【0085】

出発化合物および / またはフルオロケミカル縮合体の溶解度を改善するために、フッ素化溶媒を有機溶媒と組み合わせて用いてもよい。こうしたフッ素化溶媒は、一般に、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ などの親水性基を更に含まない場合、水および酸または塩基に対する溶解度の要件を一般に満たさないで単独で用いるのに一般に適さない。

20

【0086】

フッ素化溶媒の例には、スリーエム (3M) から入手できるパーフルオロヘキサンまたはペンタフルオロオクタンなどのフッ素化炭化水素、ソルベイ (Solvay) から入手できるペンタフルオロブタンなどの部分フッ素化炭化水素、あるいはデュポン (DuPont) から入手できる $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$ 、スリーエム (3M) から入手できるメチルパーフルオロブチルエーテルまたはエチルパーフルオロブチルエーテルなどのヒドロフルオロエーテルが挙げられる。これらの材料と有機溶媒の種々のブレンドを用いることが可能である。

30

【0087】

本発明によるフルオロケミカル縮合体の調製が化合物の混合物をもたらすことは当業者によって更に認められるであろう。縮合シーケンスは、アークルス (Arkles) (CHEMTECH (1977), v. 7, pp 766 ~ 78) によって記載されている。

【0088】

成分 (a)、(b) および任意に架橋剤、および / またはそれらの部分重縮合生成物または完全重縮合生成物を含む本発明の組成物は、一般に、撥水性および撥油性である被膜をもたらすのに十分な量で基材に被着される。この被膜は、極端に薄い分子層、例えば 1 ~ 50 分子層であることが可能である。但し、実際には、有用な被膜はより厚くてもよい。

40

【0089】

本発明のフルオロケミカル縮合体混合物を含むフルオロケミカル組成物で特定の有効な方法において処理できる適する基材には、フッ素化縮合体と反応できる基を好ましくは有する硬表面を有する基材が挙げられる。特に好ましい基材には、セラミック、ガラス、金属、天然石および人造石、高分子材料（ポリ(メタ)アクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、スチレンアクリロニトリルコポリマーなどのスチレンコポリマー、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレートなど）、ペイント（アクリル樹脂上のペイントなど）、粉末塗料（ポリウレタン粉末塗料または混成粉末塗料など）、木材基材および繊維基

50

材（織物、レザー、カーペット、紙など）が挙げられる。撥水性で撥油性の被膜を物品上に提供するために、種々の物品を本発明のフルオロケミカル組成物で効果的に処理することが可能である。例には、セラミックタイル、バスタブまたはトイレット、ガラスシャワーパネル、建築ガラス、車両の種々の部品（ミラーまたはウィンドスクリーン）、ガラスおよびセラミックまたはエナメル陶器材料が挙げられる。

【0090】

基材の処理は、処理された表面の撥油性で撥水性の性質のゆえに、処理された表面を汚れをより保持せず、より容易に清浄化可能にする結果をもたらす。これらの望ましい特性は、本発明の組成物を通して得ることができるような処理された表面の高い耐久度のゆえに、長い暴露または使用および繰り返し洗浄にもかかわらず維持される。

10

【0091】

基材の処理を行うために、好ましくは上で開示された溶媒組成物の形を取ったフルオロケミカル組成物は基材に被着される。基材上に被覆されるべきフルオロケミカル組成物の量は、一般に、撥水性で撥油性である被膜をもたらすのに十分な量であり、こうした被膜は、被膜の乾燥および硬化後に測定して少なくとも80度の蒸留水による接触角および少なくとも40度のn-ヘキサデカンによる接触角を20で有する。

【0092】

好ましくは、基材は、最適な特性、特に耐久性を得るために本発明の組成物を被着させる前に清浄であるのがよい。すなわち、被覆されるべき基材の表面は、被覆の前に有機汚染物を実質的に含まないのがよい。清浄化技術は基材のタイプに応じて異なり、例えば、アセトンまたはエタノールなどの有機溶媒による溶媒洗浄工程を含む。

20

【0093】

塗料組成物は、0.05～30重量%の間、好ましくは0.05～20重量%の間、より好ましくは0.1～5重量%の間の、成分(a)、すなわちフルオロケミカルオリゴマーおよび成分(b)、すなわち非フッ素化合物および/または成分(a)および(b)の部分縮合生成物または実質的に完全な縮合生成物を含む比較的薄い溶液である。一実施形態において、塗料組成物は、それぞれ0.05～10重量%および0.05～20重量%の量で未反応の成分(a)および(b)を含んでもよい。もう一つの実施形態において、組成物は、0.05～50重量%、好ましくは0.1～10重量%の量で成分(a)と(b)の部分縮合体または実質的に完全な縮合体を含んでもよい。

30

【0094】

好ましい実施形態によると、基材への被着のための組成物は、有機溶媒中の少なくとも25重量%の固形物の溶液を含むコンセントレートに有機溶媒または溶媒の混合物を添加することによりコンセントレートを希釈することにより調製される。

【0095】

本発明の組成物を被着させるために、ブラシ掛け、スプレー、ディッピング、ローリングおよびスプレッディングなどの様々な被覆方法を用いることが可能である。フルオロケミカル組成物の被着のために好ましい被覆方法はスプレー被着を含む。被覆されるべき基材は、典型的には室温（典型的には約20～約25）で処理用組成物に接触させることが可能である。あるいは、混合物は、例えば60～150の間の温度にプレヒートされている基材に被着させることが可能である。これは、例えばセラミックタイルを生産ラインの終わりにベーキングオープン直後に処理できる工業生産のために特に興味深い。被着後、処理された基材は、乾燥させ硬化させるのに十分な時間にわたり室温または高温、例えば、40～300で乾燥させ硬化させることが可能である。あるいは、熱処理に加えて、塗料組成物は、それぞれ開始剤のタイプおよび存在に応じてそれ自体知られた方式で照射（例えば、UV照射、レーザーなどによる）によって硬化させてもよい。本プロセスは、過剰の材料を除去する研磨工程も必要とする場合がある。

40

【0096】

好ましくは、基材上に得られた被膜は、一般に40～300の高温で硬化される。この硬化工程は、被着プロセスの始め（高温基材への組成物の被着）または終わりに行うこ

50

とが可能である。別の方法において、被膜は、式 (X I I) で表された材料の光化学活性化によって硬化させることが可能である。

【実施例】

【0097】

以下の実施例は本発明を更に例示するが、本発明を以下の実施例に限定する積もりはない。特に指示がない限り、すべての部は重量による。

【0098】

略語

F C : フルオロケミカル

E t A c : 酢酸エチル

M e F B S E A : N - メチルパーフルオロブチルスルホンアミドエチルアクリレート

M e F O S E A : N - メチルパーフルオロオクチルスルホンアミドエチルアクリレート

A - 174 : アルドリッチ (A l d r i c h) から入手できる $C(CH_3)C(O)O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$

A - 160 : アルドリッチ (A l d r i c h) から入手できる $HS(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$

T E G : アルドリッチ (A l d r i c h) から入手できる $HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$

T E O S : アルドリッチ (A l d r i c h) から入手できるテトラエトキシシラン

F C - エーテルアクリレート : $CF_3CF_2CF_2O[CF(CF_3)CF_2O]_vCF(CF_3)CH_2OC(O)CH=CH_2$ (v は平均 1.5) を対応する F C - エーテルアルコールから出発して、米国特許第 4,889,656 号明細書の実施例 27 により調製した。

A B I N : アゾ (ビス) イソブチロニトリル

【0099】

1. 被着および試験の方法

被覆方法

基材を清浄化し、アセトンで脱脂した。清浄化後、基材を 80 ~ 90 にプレヒートした。それぞれの実施例において与えられたような溶媒中のフルオロケミカルシラン縮合体または部分縮合体の薄い混合物を約 20 ml / 分でスプレー被着によって高温基材上に被着させた。基材を 150 で 30 分の間乾燥させ硬化させた。別の被覆方法において、基

【0100】

接触角

「オリンパス (O l y m p u s)」T G H M 角度計を用いて、処理された基材の水 (W) および n - ヘキサデカン (O) に対する接触角を試験した。特に指示がない限り、接触角を研磨前 (初期) および研磨直後 (研磨) に測定した。値は 4 測定の平均値であり、度で報告する。接触角に関する最小有意値は 20 度である。

【0101】

研磨試験

「エリクセン (E r i c h s e n)」クリーニング装置、3 M 高性能クロス (スリーエム (3 M) から入手できる) および C I F クリーナー (レバー (L e v e r) から入手できる) を用いて、40 サイクルを用いて処理された基材を研磨した。

【0102】

2. フルオロケミカルシラン縮合体および部分縮合体 (F S C) の合成

A. フルオロケミカルシラン (F S) の合成

表 1 に示したようなフルオロケミカルシラン F S - 1 ~ F S - 5、F S - 9、F S - 11 および F S - 12 を M e F B S E A / A - 160・4 / 1 (F S - 1) のために示した手順により製造した。

【0103】

コンデンサ、スターラーおよび温度計が装着された 500 ml 三口フラスコ内に、41

10

20

30

40

50

・ 1 g (0 . 1 モル) の M e F B S E A 、 4 . 9 g (0 . 0 2 5 モル) の A - 1 6 0 、 4 6 g の酢酸エチルおよび 0 . 1 g の A B I N を入れた。アスピレータ真空および窒素圧力を用いて混合物を 3 回脱気した。混合物を 7 5 ° で 8 時間の間窒素下で反応させた。追加 0 . 0 5 g の A B I N を添加し、反応を 7 5 ° でもう 3 時間にわたり続けた。別の 0 . 0 5 g の A B I N を添加し、反応を 8 2 ° で 2 時間にわたり続けた。モル比 4 / 1 のオリゴマーフルオロケミカルシラン M e F B S E A / A - 1 6 0 の透明溶液を得た。

【 0 1 0 4 】

B . 加水分解性フルオロケミカルシラン F S - 6 ~ F S - 8 の合成

表 1 に示したようなフルオロケミカルシラン F S - 6 ~ F S - 8 を M e F B S E A / A - 1 7 4 / A - 1 6 0 / T E G (モル比 2 / 2 / 1 / 9) (F S - 6) の合成の 2 工程に 10
似たように調製した。第 1 の工程において、フルオロケミカルオリゴマー M e F B S E A / A - 1 7 4 / A - 1 6 0 ・ 2 / 2 / 1 を調製した。コンデンサ、スターラーおよび温度計が装着された 5 0 0 m l 三口フラスコ内に、 2 4 . 7 g (0 . 0 6 モル) の M e F B S E A 、 1 4 . 9 g (0 . 0 6 モル) の A - 1 7 4 、 5 . 9 g (0 . 0 3 モル) の A - 1 6 0 、 4 5 g の酢酸エチルおよび 0 . 1 g の A B I N を入れた。

【 0 1 0 5 】

アスピレータ真空および窒素圧力を用いて混合物を 3 回脱気した。混合物を 7 5 ° で 8 時間の間窒素下で反応させた。追加 0 . 0 5 g の A B I N を添加し、反応を 7 5 ° でもう 1 6 時間にわたり続けた。別の 0 . 0 5 g の A B I N を添加し、反応を 8 2 ° で 2 時間に 20
わたり続けた。モル比 2 / 2 / 1 のオリゴマーフルオロケミカルシラン M e F B S E A / A - 1 7 4 / A - 1 6 0 の透明溶液を得た。

【 0 1 0 6 】

第 2 の工程において、 4 4 . 3 g (0 . 2 7 モル) の T E G および 2 0 g のヘプタンを添加した。アルコキシド交換反応を溶媒および交換済みメタノールをストリッピング除去しつつ 1 0 0 ~ 1 8 0 ° の温度で 6 時間にわたり行った。褐色透明製品を得た。それは冷却すると固形物になった。

表 1 に示したような反応物のモル比を用いて、上の手順を用いて更なる実施例を調製した。

【 0 1 0 7 】

C . フルオロケミカルシラン F S - 1 0

フルオロケミカルシラン F S - 1 0 を二工程反応において調製した。第 1 の工程において、フルオロケミカルオリゴマー M e F O S E A / H S C H ₂ C H ₂ O H (モル比 4 / 1) を以下の手順により製造した。2 台のリフラックスコンデンサ、メカニカルテフロン羽根スターラー、温度計、窒素入口および真空出口が装着された 3 l 反応フラスコに、 2 . 4 モルの M e F O S E A および 9 8 7 g の酢酸エチルを投入した。すべてのフルオロケミカルモノマーが溶解するまで混合物を 4 0 ° に加熱した。0 . 6 モルの H S C H ₂ C H ₂ O H および 0 . 1 5 g の A B I N を添加し、1 6 0 r p m で攪拌しつつ溶液を 8 0 ° に加熱した。反応を 8 0 ° で 1 6 時間の間窒素雰囲気下で行った。その後、9 5 % を上回る転化率を得た。

【 0 1 0 8 】

第 2 の工程において、フルオロケミカルオリゴマーを以下の方法により等モル量のイソシアナトプロピルトリエトキシシラン O C N (C H ₂) ₃ S i (O C H ₂ C H ₃) ₃ と反応させた。

コンデンサ、スターラーおよび温度計が装着された 5 0 0 m l 三口フラスコ内に、上で調製されたフルオロケミカルオリゴマー M e F O S E A / H S C H ₂ C H ₂ O H の 6 0 % 溶液 8 3 g (0 . 0 2 モル) 、 2 2 g 酢酸エチル、5 g の (等モル量) O C N (C H ₂) ₃ S i (O C H ₂ C H ₃) ₃ および 2 滴のオクタン酸第一錫触媒を窒素雰囲気下で入れた。混合物を窒素下で 7 5 ° に至るまで加熱し、1 6 時間の間反応させた。赤外線分析によって残留イソシアネートを検出できなかった。

【 0 1 0 9 】

10

20

30

40

50

上の手順を用い、表 2 に示されたようなフルオロケミカルオリゴマーから出発して、更なるフルオロケミカルシランを調製した。フルオロケミカルシランをフルオロケミカルオリゴマーとイソシアナトプロピルトリエトキシシランの等モル反応によって製造した。比較フルオロケミカルシラン C - F C - 2 を Me F O S E と等モル量のイソシアナトプロピルトリエトキシシランの反応によって製造した。

【 0 1 1 0 】

【 表 1 】

表 1
フルオロケミカルシランの組成

FS	組成	モル比
FS-1	MeFBSEA/A-160	4/1
FS-2	MeFBSEA/A-174/A-160	4/1/1
FS-3	MeFBSEA/A-174	1.7/1.2
FS-4	MeFBSEA/A-174	1.95/0.8
FS-5	MeFOSEA/A-174/A-160	4/1/1
FS-6	MeFBSEA/A-174/A-160/TEG	2/2/1/9
FS-7	MeFBSEA/A-174/A-160/TEG	4/4/1/15
FS-8	MeFBSEA/A-174/A-160/TEG	4/10/1/33
FS-9	FC-エーテルアクリレート/A-174/A-160	4/1/1
FS-10	(MeFOSEA/HSCH ₂ CH ₂ OH 4/1)/ OCN(CH ₂) ₃ Si(OCH ₂ CH ₃) ₃	1/1
FS-11	MeFBSEA/ODMA/A-174/A-160	6/1/1/1
FS-12	MeFBSEMA/A-174/A-160	4/1/1

10

20

30

【 0 1 1 1 】

D . C₄F₉SO₂N(CH₃)(CH₂)₃Si(OCH₃)₃の合成

比較例 C - 1 および C - 2 で用いられたフルオロケミカル化合物 C₄F₉SO₂N(CH₃)(CH₂)₃Si(OCH₃)₃を以下の手順により製造した。コンデンサ、スターラー、窒素入口および温度計が装着された三口反応フラスコに、0.1モルの C₄F₉SO₂N(CH₃)H および 30g の乾燥ジメチルホルムアミドを投入した。0.1モルの NaOC₂H₅(メタノール中の 30% 溶液)を添加し、反応混合物を 50 で 1 時間にわたり窒素下で加熱した。生じたすべてのメタノールをアスピレータ真空下で温度を 50 で保ちつつストリッピングした。反応を 25 に冷却した。その後、0.1モルの Cl(CH₂)₃Si(OCH₃)₃を添加した。反応混合物を 90 で 16 時間の間窒素下で加熱した。反応中に生じた NaCl を濾過除去した。反応の完了を GLC によって追跡した。

40

【 0 1 1 2 】

E . フルオロケミカルシラン縮合体および部分縮合体 F S C の合成

表 2 に示したようなフルオロケミカルシラン縮合体 (F S C - 1 ~ F S C - 2 1) を F S C - 1 (F S - 1 / T E O S · 5 0 / 5 0) の合成に似たように調製した。

【 0 1 1 3 】

コンデンサ、スターラーおよび温度計が装着された 250ml 三口フラスコに、F S - 1 の酢酸エチル中の 50% 溶液 20g、10g の T E O S (ウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチ (Aldrich Co. (Milwaukee, WI)) から入手できるテトラエトキシシラン)、10g のエタノール、2.0g の DI-H₂O および 1

50

． 0 g の酢酸を入れた。混合物を室温で 16 時間にわたり攪拌して、試薬の縮合を確保した（シラン基の少なくとも 90 % を反応させた）。その後、反応混合物をエタノールで希釈して、1 % フルオロケミカル固形物溶液を得た。

【 0 1 1 4 】

表 2 に示したようなフルオロケミカルシラン縮合体 F S C - 2 3 ~ F S C - 2 5 を F S C - 2 2 (F S - 2 / T E O S ・ 1 / 9 9) の合成に似たように調製した。コンデンサ、スターラーおよび温度計が装着された 100 ml 三口フラスコに、F S - 2 の酢酸エチル中の 50 % 溶液 0 . 4 g、19 . 8 g の T E O S、20 g のエタノール、1 . 0 g の D I - H₂O および 1 . 0 g の H C l (3 7 %) を入れた。混合物を室温で 16 時間にわたり攪拌して、試薬の縮合を確保した（シラン基の少なくとも 90 % を反応させた）。その後、反応混合物をエタノールで希釈して、1 % 固形物溶液を得た。

10

【 0 1 1 5 】

表 2 に示したようなフルオロケミカルシラン部分縮合体 (F S C - 2 6 ~ F S C - 2 9) を F S C - 2 7 (F S - 1 / T E O S ・ 1 0 / 9 0) の合成のために示されたような手順により製造した。0 . 2 g のフルオロケミカルシラン F S - 1、1 . 8 g の T E O S、3 g の D I - H₂O、3 g の酢酸および 92 g のエタノール（無水）を含む混合物を室温で約 1 時間の間攪拌し、部分縮合体製品（シラン基の 50 % 未満が反応した）の形成をもたらしした。基材を処理するためにこの混合物を用いた。基材に被着させた後に残りの活性シラン基を放置して架橋および / または硬化させた。

【 0 1 1 6 】

20

表 2 に示したようなフルオロケミカルシラン部分縮合体 (F S C - 3 0 ~ F S C - 4 1) を F S C - 3 0 (F S - 2 / T E O S ・ 1 / 9 9) の合成のために示されたような手順により製造した。酢酸エチル中のフルオロケミカルシラン F S - 2 の 50 % 溶液 0 . 4 g、を 19 . 8 g の T E O S、0 . 4 g の H C l (3 7 %) および 20 g のエタノール（無水）と混合した。調製直後に基材を処理するために混合物を用いた。

【 0 1 1 7 】

酢酸エチル中のフルオロケミカルシラン F S - 2 の 50 % 溶液 0 . 4 g を 19 . 8 g の T E O S、0 . 6 g の酢酸、1 . 2 g の D I - H₂O および 20 g のエタノール（無水）と混合することにより、フルオロケミカルシラン部分縮合体 (F S C - 4 2) を製造した。調製直後に基材を処理するために混合物を用いた。

30

【 0 1 1 8 】

【表 2】

表 2 (その 1)

フルオロケミカルシラン部分縮合体 (FSC) の組成

FSC	化合物	重量比	溶媒混合物
フルオロケミカルシラン縮合体 (16 時間 R T)			
FSC-1	FS-1/TEOS	50/50	エタノール/EtAc 50/50
FSC-2	FS-1/TEOS	10/90	エタノール/EtAc 95/5
FSC-3 ⁽³⁾	FS-1/Ti (OC ₃ H ₇) ₄	50/50	エタノール/EtAc 50/50
FSC-4	FS-1/TEOS/3-アミノプロピル トリメトキシシラン ⁽¹⁾	10/85/5	エタノール/EtAc 95/5
FSC-5	FS-1/TEOS/A-174	50/45/5	エタノール/EtAc 50/50
FSC-6	FS-1/TEOS/エポキシ -CH ₂ O (CH ₂) ₃ Si (OCH ₃) ₃ ⁽¹⁾	50/45/5	エタノール/EtAc 50/50
FSC-7	FS-2/TEOS	50/50	エタノール
FSC-8	FS-2/TEOS	10/90	エタノール
FSC-9	FS-3/TEOS	50/50	エタノール
FSC-10	FS-3/TEOS/3-アミノプロピル トリメトキシシラン ⁽¹⁾	10/85/5	エタノール
FSC-11	FS-3/TEOS/HN [CH ₂ CH ₂ CH ₂ Si (OCH ₃) ₂] ⁽²⁾	50/49/1	エタノール
FSC-12	FS-3/CH ₃ Si (OCH ₃) ₃ ⁽¹⁾	50/50	エタノール
FSC-13	FS-3/TEOS/ (CH ₃ O) ₃ Si (CH ₂) ₃ NH-CH ₂ CH ₂ NH (CH ₂) ₃ Si (OCH ₃) ₃ ⁽²⁾	50/49/1	エタノール
FSC-14	FS-4/TEOS	50/50	エタノール
FSC-15	FS-5/TEOS	50/50	エタノール/EtAc 50/50
FSC-16	FS-9/TEOS	50/50	エタノール/EtAc 50/50
FSC-17	FS-6/TEOS	10/90	エタノール
FSC-18	FS-7/TEOS	10/90	エタノール
FSC-19	FS-7/TEOS	50/50	エタノール
FSC-20	FS-8/TEOS	10/90	エタノール
FSC-21	FS-10/TEOS	50/50	エタノール/EtAc 50/50
FSC-22	FS-2/TEOS	1/99	エタノール/EtAc 99/1
FSC-23	FS-2/TEOS	2/98	エタノール/EtAc 98/2
FSC-24	FS-2/TEOS	3/97	エタノール/EtAc 97/3
FSC-25	FS-2/TEOS	10/90	エタノール/EtAc 91/9

10

20

30

40

【表 3】

表 2 (その 2)

フルオロケミカルシラン部分縮合体 (FSC) の組成

FSC	化合物	重量比	溶媒混合物
フルオロケミカル部分縮合体 (1 時間 RT)			
FSC-26	FS-1/TEOS	50/50	エタノール/EtAc 50/50
FSC-27	FS-1/TEOS	10/90	エタノール/EtAc 95/5
FSC-28 ⁽³⁾	FS-1/Ti (OC ₃ H ₇) ₄	50/50	エタノール/EtAc 50/50
FSC-29	FS-1/TEOS/3-アミノプロピル トリメトキシシラン ⁽¹⁾	10/85/5	エタノール/EtAc 95/5
フルオロケミカル部分縮合 (最長 20 分)			
FSC-30	FS-2/TEOS	1/99	エタノール/EtAc 99/1
FSC-31	FS-2/TEOS	2/98	エタノール/EtAc 98/2
FSC-32	FS-2/TEOS/CH ₃ Si (OCH ₃) ₃ ⁽¹⁾	2/50/48	エタノール/EtAc 98/2
FSC-33	FS-2/TEOS/オクタデシルトリ メトキシシラン	2/97/1	エタノール/EtAc 98/2
FSC-34	FS-2/TEOS/エポキシ -(CH ₂) ₃ Si (OCH ₃) ₃	2/97/1	エタノール/EtAc 98/2
FSC-35	FS-2/TEOS/アミノプロピルト リメトキシシラン ⁽¹⁾	2/97.5/0.5	エタノール/EtAc 98/2
FSC-36	FS-11/TEOS	2/98	エタノール/EtAc 98/2
FSC-37	FS-1/TEOS	1/99	エタノール/EtAc 99/1
FSC-38	FS-12/TEOS	2/98	エタノール/EtAc 98/2
FSC-39	FS-5/TEOS	2/98	エタノール/EtAc 98/2
FSC-40	FS-2/TEOS	10/90	エタノール/EtAc 91/9
FSC-41	FS-2/TEOS	50/50	エタノール/EtAc 67/33
FSC-42	FS-2/TEOS	2/98	エタノール/EtAc 98/2

注: (1) アルドリッチ (Aldrich Co) から入手できる。

(2) ドイツ国 ABCR から入手できる。

(3) これらの組成物を調製する際に水を添加しなかったが、これらの組成物で基材を処理中に 0.5 % の水を添加した。

【0119】

実施例

実施例 1 ~ 21 および比較例 C - 1 ~ C - 3

実施例 1 ~ 21 において、表 3 に示され一般手順により調製された 1 % フルオロケミカルシラン縮合体を 80 ~ 90 でプレヒートされたスフィンクス (Sphinx) 製の白色艶付きタイル上に噴霧した。実施例 5 において、0.2 重量 % の UV 触媒 (「イルガキュア (Irgacure)」651) も添加した。5 % の C₄F₉SO₂N (CH₃) (CH₂)₃Si (OCH₃)₃、3 % の酢酸、10 % の水および 82 % のエタノールを含む混合物で比較例 C - 1 を製造した。TEOS も含む C - 1 の組成物で比較例 C - 2 のタイルを処

10

20

30

40

50

理した。処理したタイルを 150 で 30 分の間硬化させた。熱硬化の前に、実施例 5 の処理したタイルを 350 nm で 1 分の間 UV 硬化させた。50 に冷却後、過剰の製品を紙ワイプで研磨除去した。比較例 C - 3 において、米国特許第 5,527,931 号明細書の実施例 3 のように調製し被着させたフルオロケミカルオリゴマーでタイルを処理した。「エリクセン (Erichsen)」クリーニング装置による研磨前後に接触角を測定した。結果を表 3 に示している。

【0120】

【表 4】

表 3

フルオロケミカルシラン縮合体で処理された壁タイルの接触角

実施例	フルオロケミカルシラン縮合体	接触角 (度)			
		水		n-ヘキサデカン	
		初期	研磨	初期	研磨
1	FSC-1	94	64	54	30
2	FSC-2	90	67	58	32
3	FSC-3	95	62	58	32
4	FSC-4	89	56	55	30
5	FSC-5	90	70	55	40
6	FSC-6	95	68	55	35
7	FSC-7	92	60	56	32
8	FSC-8	90	65	59	35
9	FSC-9	92	56	56	29
10	FSC-10	92	56	55	30
11	FSC-11	90	60	50	32
12	FSC-12	95	65	52	35
13	FSC-13	90	63	52	29
14	FSC-14	95	68	52	35
15	FSC-15	105	78	67	45
16	FSC-16	108	83	63	48
17	FSC-17	94	74	62	38
18	FSC-18	98	70	60	40
19	FSC-19	97	72	63	45
20	FSC-20	95	67	60	35
21	FSC-21	105	80	65	50
C-1	$C_4F_9SO_2N(CH_3)(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ (5%)	82	45	45	20
C-2	$C_4F_9SO_2N(CH_3)(CH_2)_3Si(OCH_3)_3/TEOS$ 50/50 (5%)	85	50	40	20
C-3	米国特許第 5,527,931 号 明細書の実施例 3	80	50	40	<20

10

20

30

40

【0121】

結果は、本発明によるフルオロケミカル重縮合体組成物を用いることにより高い撥油性および撥水性を有するタイルを製造できたことを示した。初期に高い接触角を測定したが

50

、特に研磨後にも高い接触角を測定し、非常に耐久性の塗料を製造したこと示した。それに反して、比較例は研磨後に劣った撥油性および／または撥水性を有していた。本発明による１％で被着させたフルオロケミカルシラン縮合体は、５％で被着させた比較例Ｃ－１またはＣ－２のフルオロケミカルシラン化合物より高い性能を明確に示した。さらに、比較例Ｃ－３のように親水性基、疎水性基および疎油性基を含むシランターポリマーから製造されたＦＣ縮合体で処理されたタイルは、劣った撥油性および／または撥水性の特性を有していた。

【０１２２】

実施例２２～２５

実施例２２～２５において、スプレー被着によってプレヒート白色艶付きタイルを処理するために、フルオロケミカルシラン部分縮合体ＦＳＣ－２６～ＦＳＣ－２９を用いた。処理したタイルを１５０℃で３０分の間熱硬化させた。５０℃に冷却後、過剰の製品を紙ワイプで研磨除去した。「エリクセン（Erichsen）」クリーニング装置による研磨前後に接触角を測定した。結果を表４に示している。

【０１２３】

【表５】

表４

処理したタイルの接触角

実施例	フルオロケミカルシラン縮合体	接触角（度）			
		水		n-ヘキサデカン	
		初期	研磨	初期	研磨
22	FSC-26	100	65	62	30
23	FSC-27	104	69	64	38
24	FSC-28	95	60	62	32
25	FSC-29	96	66	64	35

【０１２４】

表の結果から分かるように、タイルをフルオロケミカルオリゴマー部分縮合体で処理した時、良好な撥油性および撥水性を得ることができた。良好な初期撥液性が観察されたのみでなく、良好な耐磨耗性も得た。

【０１２５】

実施例２６～２９

実施例２６～２９において、表３に示され一般手順により調製された１％フルオロケミカルシラン縮合体を８０～９０℃でプレヒートされたスフィンクス（Sphinx）製の白色艶付きタイル上に噴霧した。ソフトワイプを用いて、１０分後に過剰の製品を除去した。「エリクセン（Erichsen）」クリーニング装置による研磨前後に接触角を測定した。結果を表５に示している。

【０１２６】

【表 6】

表 5

フルオロケミカルシラン縮合体で処理された壁タイルの接触角

実施 例	フルオロケミカルシラン 縮合体	接触角（度）			
		水		n-ヘキサデカン	
		初期	研磨	初期	研磨
26	FSC-22	103	85	65	50
27	FSC-23	110	88	70	53
28	FSC-24	105	83	68	50
29	FSC-25	102	80	65	48

10

20

【0127】

結果は、本発明によるフルオロケミカル重縮合体組成物を用いることにより高い撥油性および撥水性を有するタイルを製造できたことを示した。初期に高い接触角を測定したが、特に研磨後にも高い接触角を測定し、非常に耐久性の塗料を製造したことを示した。

【0128】

実施例30～42および比較例C4

実施例30～42において、表3に示され一般手順により調製された1%フルオロケミカルシラン縮合体を室温でスフィンクス（Sphinx）製の白色艶付きタイル上に噴霧した。処理したタイルを放置して室温で30分にわたり乾燥させた。その後、ソフトワイプを用いて過剰の製品を除去した。「エリクセン（Erichsen）」クリーニング装置による研磨前後に接触角を測定した。結果を表6に示している。

30

【0129】

【表 7】

表 6

フルオロケミカルシラン縮合体で処理された壁タイルの接触角

実施 例	フルオロケミカルシラン 縮合体	接触角（度）			
		水		n-ヘキサデカン	
		初期	研磨	初期	研磨
30	FSC-30	106	85	71	47
31	FSC-31	108	90	67	54
32	FSC-32	112	88	65	51
33	FSC-33	110	86	64	49
34	FSC-34	105	78	65	52
35	FSC-35	105	80	63	49
36	FSC-36	102	78	72	52
37	FSC-37	106	92	68	52
38	FSC-38	105	79	62	47
39	FSC-39	118	95	75	56
40	FSC-40	108	84	68	53
41	FSC-41	107	79	67	49
42	FSC-42	108	84	68	53
C-4	TEOS/HCl (37%) 100/1	32	<20	<20	<20

【 0 1 3 0 】

結果は、室温でフルオロケミカル重縮合体組成物を用いることにより高い撥油性および撥水性を有するタイルを製造できたことを示した。初期に高い接触角を測定したが、特に研磨後にも高い接触角を測定し、非常に耐久性の塗料を製造したことを示した。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 03/16345

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08K5/54 C08F8/42 C08L27/12 C09D5/02 D06M15/277
C03C25/30

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)
IPC 7 C08K C08F C08L C09D D06M C03C C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
T	JENKINS A D ET AL: "GLOSSARY OF BASIC IN POLYMER SCIENCE" PURE & APPLIED CHEMISTRY, PERGAMON PRESS, OXFORD, GB, vol. 68, no. 12, 1996, pages 2287-2311, XP000933983 ISSN: 0033-4545 * Def. 1.2 *	1
X	EP 0 222 157 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 20 May 1987 (1987-05-20) cited in the application page 5, line 33; table 2 ----- -/--	11

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw 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.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 September 2003

Date of mailing of the international search report

15/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schueler, D.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
 PCT/US 03/16345

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199936 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1999-425219 XP002218918 & JP 11 172200 A (DAINIPPON TORYO KK) 29 June 1999 (1999-06-29) abstract	1
X	JP 2000 351941 A (JSR CORP) 19 December 2000 (2000-12-19) tables 2-4	1, 4, 7, ... 11-14, 20
X	JP 2001 049173 A (JSR CORP) 20 February 2001 (2001-02-20) paragraph '0045!; table 2	1
X	JP 2001 049181 A (JSR CORP) 20 February 2001 (2001-02-20) paragraph '0045!; table 2	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 03/16345

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0222157	A	20-05-1987	JP 6099655 B	07-12-1994
			JP 62084137 A	17-04-1987
			DE 3687403 D1	11-02-1993
			DE 3687403 T2	19-05-1993
			EP 0222157 A2	20-05-1987
			US 4886862 A	12-12-1989

JP 11172200	A	29-06-1999	NONE	

JP 2000351941	A	19-12-2000	NONE	

JP 2001049173	A	20-02-2001	DE 60001764 D1	30-04-2003
			EP 1054047 A2	22-11-2000
			US 6485838 B1	26-11-2002

JP 2001049181	A	20-02-2001	NONE	

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C 0 9 D 185/00

F I

C 0 9 D 185/00

テーマコード(参考)

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA, GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ, EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,M W,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(特許庁注:以下のものは登録商標)

テフロン

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 ダムズ, ルドルフ ジェイ.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 3 3 4 2 7

F ターム(参考) 4J002 BF011 CP032 CQ002 DE027 EC076 EX036 EX046 EZ006 EZ036 GH02

GJ02 HA03 HA04 HA05

4J038 CD091 DL022 DL032 DM002 GA15 GA16 HA156 KA03 KA04 KA06

MA08 NA07 PA19 PC02 PC03 PC08 PC10