

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7369875号
(P7369875)

(45)発行日 令和5年10月26日(2023.10.26)

(24)登録日 令和5年10月18日(2023.10.18)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 8 G	18/28 (2006.01)	C 0 8 G	18/28 0 9 0
C 0 8 G	18/10 (2006.01)	C 0 8 G	18/10
C 0 8 G	18/50 (2006.01)	C 0 8 G	18/50 0 0 3
C 0 8 G	65/336(2006.01)	C 0 8 G	65/336
C 0 9 D	171/02 (2006.01)	C 0 9 D	171/02
請求項の数 12 (全14頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2022-560436(P2022-560436)	(73)特許権者	500286643
(86)(22)出願日	令和3年4月9日(2021.4.9)		アクゾ ノーベル コーティングス イン
(65)公表番号	特表2023-515697(P2023-515697 A)		ターナショナル ビー ヴィ
(43)公表日	令和5年4月13日(2023.4.13)		オランダ国 1 0 7 7 ダブリュダブリュ
(86)国際出願番号	PCT/EP2021/059257		アムステルダム, クリスティアン ネー
(87)国際公開番号	WO2021/209327	(74)代理人	フェストラート 2
(87)国際公開日	令和3年10月21日(2021.10.21)		100092783
審査請求日	令和4年10月21日(2022.10.21)	(74)代理人	弁理士 小林 浩
(31)優先権主張番号	PCT/CN2020/084479	(74)代理人	100095360
(32)優先日	令和2年4月13日(2020.4.13)		弁理士 片山 英二
(33)優先権主張国・地域又は機関	中国(CN)	(74)代理人	100120134
(31)優先権主張番号	20174341.6		弁理士 大森 規雄
(32)優先日	令和2年6月10日(2020.6.10)	(74)代理人	100128484
最終頁に続く		(72)発明者	弁理士 井口 司
			シ, チェン
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 防汚性および防擦傷性のコーティング用のフッ素化アルコキシシリル官能性ポリマー

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

a) OH官能性(パー)フルオロポリエーテル(P F P E)をウレタン形成反応条件下でポリイソシアネートAと反応させて、イソシアネート官能性中間体Bを得る工程と、
b) 中間体Bを下記一般式(I)の第二級アルコキシシリル官能性モノアミンCと反応させて、アルコキシシリル官能性ポリマーを得る工程と、

$$\text{HN}-(\text{Y}-\text{Si}-(\text{OR}_1)_x(\text{R}_2)_{3-x})_2 \quad (\text{I})$$

(式中、Yは二官能性飽和C1~C10アルキレン基であり、R1およびR2は互いに独立してC1~C3アルキル基であり、xは0~3から選択される整数であり、式(I)は少なくとも1つのアルコキシシリル官能基(OR1)を有する)

を含む方法によって得られる、フッ素化アルコキシシリル官能性ポリマー。

【請求項2】

前記OH官能性(パー)フルオロポリエーテルが、ジヒドロキシル末端P F P E、またはモノヒドロキシル末端P F P Eである、請求項1に記載のポリマー。

【請求項3】

前記ジヒドロキシル末端(パー)フルオロポリエーテルが、一般構造
$$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{R}_f-\text{CF}_2-\text{CH}_2-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_q-\text{OH}$$

を有し、
式中、pおよびqは、0~50から独立して選択される整数であり、Rfは、パーフル

オロポリエーテル構造 $\text{—O—(CF}_2\text{CF}_2\text{O)}_n\text{—}$ 、 $\text{—O—(CF}_2\text{O)}_m\text{—}$ 、または $\text{—O—(CF}_2\text{—CF}_2\text{—O)}_n\text{—(CF}_2\text{—O)}_m\text{—}$ を有する二官能性基を表し、式中、 n および m は、 $1 \sim 100$ から独立して選択される整数である、請求項 2 に記載のポリマー。

【請求項 4】

前記ポリイソシアネート A が、脂環式ジイソシアネートである、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載のポリマー。

【請求項 5】

前記第二級アルコキシシリル官能性モノアミン C が、ビス〔3-（トリアルコキシシリル）プロピル〕アミンである、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載のポリマー。

【請求項 6】

請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載のフッ素化アルコキシシリル官能性ポリマーおよび／または同じポリマーの加水分解によって得られるフッ素化シリコン樹脂、ならびにさらにフッ素非含有シリコン樹脂を含む、溶媒系コーティング組成物。

【請求項 7】

前記フッ素非含有シリコン樹脂が、フッ素非含有シラン D の加水分解によって得られる、請求項 6 に記載のコーティング組成物。

【請求項 8】

前記フッ素非含有シラン D が、アルコキシシラン、アルコキシ官能性アミノシラン、およびそれらの混合物から選択される、請求項 7 に記載のコーティング組成物。

【請求項 9】

請求項 6 から 8 のいずれか一項に記載のコーティング組成物を基材に適用する工程と、前記コーティング組成物を硬化させる工程と、を含む、基材をコーティングする方法。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の方法によって得られる、コーティングされた基材。

【請求項 11】

前記基材が、ガラス、金属、金属合金、陽極酸化基材、プラスチック、および複合材から選択される、請求項 10 に記載の基材。

【請求項 12】

前記基材が、ポリカーボネートアクリロニトリルブタジエンスチレン（PC/ABS）、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリスチレン、ガラス、木材、銅、アルミニウム、陽極酸化アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウムアルミニウム合金、炭素繊維強化ポリマー／プラスチック（CFRP）からなる群から選択される、請求項 11 に記載の基材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、防汚性および防擦傷性のコーティング用のコーティング組成物の調製において有用なフッ素化アルコキシシリル官能性ポリマーに関する。コーティングは、家庭用電化製品または自動車用コーティングの分野において特に有用である。

【背景技術】

【0002】

家庭用電化製品デバイス、例えば、携帯電話、タブレット、ラップトップ、および自動車の内装の分野では、様々な基材、例えば、ガラス、金属、プラスチック、複合材などが使用される。これらの基材を、洗浄が簡単で、耐汚染性および耐擦傷性のコーティングで覆うことがしばしば望まれている。洗浄が簡単とは、表面が水、油、および／または汚れをはじくことを意味する。洗浄が簡単なコーティングは、表面の洗浄の必要性を低減または排除する。

【0003】

フッ素化ポリマー、特に（パー）フルオロポリエーテル（PFPE）は、非粘着性および潤滑性を有し、洗浄が簡単で、防汚性のコーティングを作製するために使用することが

10

20

30

40

50

できることが当分野で公知である。しかしながら、そのような樹脂は、フッ素化溶媒にしか溶解しないため、特別な溶媒を使用せずにコーティング配合物に使用することは困難である。P F P E系ポリマーに関する別の問題は、それらが典型的には、耐汚染性および耐擦傷性に優れていないことである。

【0004】

耐久性があり、同時に耐擦傷性でもある防汚性のコーティング組成物を提供する必要がある。コーティングは、家庭用電化製品および自動車産業で使用される様々な基材、例えば、ガラス、金属、金属合金、陽極酸化基材、プラスチック、複合材などによく接着することがさらに望まれる。

【発明の概要】

【0005】

上述の要望に対処するために、本発明は、第1の態様では、

a) OH官能性(パー)フルオロポリエーテル(P F P E)をウレタン形成反応条件下でポリイソシアネートAと反応させて、イソシアネート官能性中間体Bを得る工程と、

b) 中間体Bを第二級アルコキシシリル官能性モノアミンCと反応させて、アルコキシシリル官能性ポリマーを得る工程と、を含む方法によって得られる、フッ素化アルコキシシリル官能性ポリマーを提供する。

【0006】

第1の態様では、本発明は、請求項1から5のいずれか一項に記載のフッ素化アルコキシシリル官能性ポリマーおよび／または同じポリマーの加水分解によって得られるフッ素化シリコーン樹脂、ならびにさらにフッ素非含有シリコーン樹脂を含む、コーティング組成物を提供する。

【0007】

本発明はまた、本発明によるコーティング組成物を基材に適用する工程と、コーティング組成物を硬化させる工程と、を含む、基材をコーティングする方法を提供する。

【0008】

さらに別の態様では、本発明は、本発明に従って得られる、コーティングされた基材を提供する。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】図(a): コーティングされていないガラス基材(上)および本発明によるコーティングを有するコーティングされたガラス基材(下)を示す。図(b): 図(a)と同じであるが、布で拭いた後である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明は、フッ素化アルコキシシリル官能性ポリマーを提供する。このポリマーは、(パー)フルオロポリエーテル(P F P E)をベースとし、ポリマー鎖の末端にアルコキシシリル基を含有する。

【0011】

本発明によるフッ素化アルコキシシリル官能性ポリマーは、

a) OH官能性(パー)フルオロポリエーテル(P F P E)をウレタン形成反応条件下でポリイソシアネートAと反応させて、イソシアネート官能性中間体Bを得る工程と、

b) 中間体Bを第二級アルコキシシリル官能性モノアミンCと反応させて、アルコキシシリル官能性ポリマーを得る工程と、を含む方法によって得ることができる。

【0012】

工程(a)

工程(a)では、OH官能性(パー)フルオロポリエーテルをモル過剰のポリイソシアネートAと反応させて、イソシアネート官能性中間体Bを得る。

【0013】

(パー)フルオロポリエーテル(P F P E)は、少なくとも1つのカテナリーエーテル

10

20

30

40

50

結合および少なくとも1つのフルオロカーボン部分を有する繰り返し単位を含有する、直鎖状または分枝状の完全または部分的にフッ素化されたポリオキシアルキレン鎖を含むフッ素化ポリマーである。PFPEは、非官能性および官能性に分けることができる。前者は、末端が（パー）ハロアルキル基を有するPFPE鎖を含み、後者は、少なくとも1つの末端が官能基を含む少なくとも2つの末端を有するPFPE鎖を含む。官能性PFPE、特に単官能性および二官能性PFPEは、一方または両方の末端が官能基を有する2つの末端を有するPFPE鎖を含む。いくつかの実施形態では、二官能性PFPEを使用することが好ましい場合がある。他の実施形態では、単官能性PFPEが使用される。また、単官能性および二官能性PFPEの混合物を合成工程（a）で使用することができる。

【0014】

本発明で使用されるPFPEはOH官能性であり、ポリマー鎖の少なくとも1つの末端がヒドロキシル基を有する（ヒドロキシル末端）ことを意味する。末端基はまた、 $-CH_2OH$ であり得る。OH官能性PFPEは、好ましくは、モノヒドロキシル末端（PFPEモノオール）またはジヒドロキシル末端（PFPEジオール）のいずれかである。モノヒドロキシル官能基の場合、他方の末端は、好ましくは完全フッ素化基、例えば、 $-CF_3$ を有する。

【0015】

OH官能性（パー）フルオロポリエーテルは、好ましくは、400～4000の数平均分子量を有する。Mnは、移動相としてテトラヒドロフランを用いたポリスチレン標準を使用するゲル透過クロマトグラフィー（GPC）によって決定することができる。

【0016】

ジヒドロキシル官能性（パー）フルオロポリエーテルは、一般構造 $HO-(CF_2-CF_2-O)_n-OH$ または $HO-(CF_2-CF_2-O)_n-(CF_2-O)_m-OH$ を有することができる。また、エチレンオキシド単位を有するブロックを含むこともでき、一般構造：

$HO-(CH_2CH_2O)_p-CH_2-CF_2-R_f-CF_2-CH_2-(OCH_2CH_2)_q-OH$

を有することができ、

式中、pおよびqは、0～50、好ましくは1～50から独立して選択される整数であり、式中、 R_f は、（パー）フルオロポリエーテル構造 $(CF_2CF_2O)_n$ 、 $(CF_2O)_m$ 、または $(CF_2-CF_2-O)_n-(CF_2-O)_m$ を有する二官能性基を表し、式中、nおよびmは、1～100から独立して選択される整数である。pおよびqの両方がゼロでない場合、得られるポリマーはより良好な水分散性を有する。好ましくは、pは1～5の範囲にあり、qは1～5の範囲にある。 $-OH$ 基の代わりに $-CH_2OH$ 基も使用することができる。

【0017】

ヒドロキシル末端（パー）フルオロポリエーテルは、SolvayからFluorolink（登録商標）PFPEまたはFomblin（登録商標）PFPEとして市販されており、例えば、Fluorolink（登録商標）5174X、Fluorolink（登録商標）E10H、Fluorolink（登録商標）PEG45である。市販のモノヒドロキシル末端PFPE（PFPEモノオール）の例としては、Tianjin Changlu FluorochemicalsのPFPE1600およびPFPE3200、ChemoursのPFPE AL-2およびPFPE AL-4が挙げられる。

【0018】

ポリイソシアネートAは、反応性イソシアネート基を有する化合物であり、少なくとも2のイソシアネート官能価を有する。好ましくは、ジイソシアネートが使用される。ポリイソシアネートの混合物も使用することができる。ポリイソシアネートは、脂肪族、脂環式、または芳香族であり得る。好適なポリイソシアネートの例としては、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、2,2,4-および/または2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、p-およびm-テトラメチルキシレンジイソシアネート、

10

20

30

40

50

メチレンビス（４－シクロヘキシルイソシアネート）（水素化MDI）、４，４－メチレンジフェニルイソシアネート（MDI）、p－およびm－フェニレンジイソシアネート、２，４－および／または２，６－トリエンジイソシアネート（TDI）、およびそれらの付加物、ならびにイソホロンジイソシアネート（IPDI）が挙げられる。好ましいポリイソシアネートは、脂肪族ジイソシアネート、例えば、IPDIおよびHDIを含む。より好ましくは、脂環式ジイソシアネート、例えば、IPDIが使用される。

【００１９】

工程（a）における反応は、ウレタン形成反応条件下で行われる。ウレタン化合物を形成する反応条件は、当業者に一般的に公知である。反応温度は、４０～１６０℃の範囲、好ましくは５０～１００℃の範囲であり得る。従来の触媒、例えば、ジブチルスズジラウレート（DBTDL）、オクタン酸第一スズ、ジアゾビスシクロ（２，２，２）オクタン（DABCO）、ZnACAC、オクタン酸スズを使用することができる。触媒の量は、好ましくは、ウレタン形成モノマー１００重量部当たり０．００５～１重量部である。

【００２０】

反応（a）は、好ましくは、有機溶媒または溶媒の混合物中で行われる。反応物に対して非反応性の任意の好適な溶媒を使用することができる。例としては、エステル（例えば、エチルアセテート、プロピルアセテート）、芳香族溶媒（例えば、トルエン）、ケトン溶媒（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、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール）；脂肪族炭化水素；エーテル（例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン）、およびそれらの混合物が挙げられる。好ましい有機溶媒としては、n－ブチルアセテート、N－メチルピロリドン、トルエン、メチルイソブチルケトン（MIBK）、メチルエチルケトン（MEK）、メトキシプロピルアセテート（PMA）、またはそれらの混合物が挙げられる。

【００２１】

工程（a）における反応は、好ましくは、モル過剰のポリイソシアネートAで行われる。結果として、この反応で形成されるイソシアネート官能性中間体化合物Bは、イソシアネート官能性であり、次の反応工程に関与し得る。PFPEとポリイソシアネートAとのモル比は、好ましくは、１：１～３：１である。

【００２２】

中間体化合物Bは、好ましくは４００～４，０００、より好ましくは５００～３，０００の数平均分子量を有する。Mnは、移動相としてテトラヒドロフランを用いたポリスチレン標準を使用するゲル透過クロマトグラフィー（GPC）によって決定することができる。中間体Bは、好ましくはカルボキシル官能基を有さない。中間体Bはまた、好ましくはOH官能基を有さない。

【００２３】

工程（b）

工程（b）では、イソシアネート官能性中間体化合物Bを第二級アルコキシシリル官能性モノアミンCと反応させて、本発明によるアルコキシシリル官能性ポリマーを得る。

【００２４】

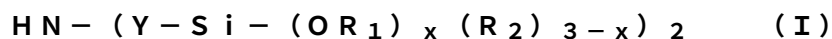
アルコキシシリル官能性モノアミンCは、１個の窒素原子を有する第二級アミノシランであり、窒素原子は２つの同じまたは異なる基で置換されており、そのうちの少なくとも１つはアルコキシシリル官能基を有する。最終ポリマーの調製における第二級アミノシランの使用は、第一級アミノシランよりも、ポリマーを含有するコーティングのより優れた防汚性および防擦傷性の性能に寄与すると本発明者らは考えている。

【００２５】

いくつかの実施形態では、アミノシランCの窒素原子に結合した両方の基がアルコキシシリル官能基を有することが好ましい。このような化合物はまた、（ビス－シリル）アミンとも呼ばれ得る。他の実施形態では、２つの置換基のうち１つだけがアルコキシシリル官能基を有する。

【００２６】

好適な（ビスーシリル）アミンは、以下の一般式：



を有することができ、

式中、Yは、共有結合または二官能性飽和C1～C10アルキレン基であり、R₁およびR₂は、互いに独立してC1～C3アルキル基であり、xは、0～3から選択される整数である。Yは、好ましくはC1～C4アルキレン基、より好ましくはエチレンまたはプロピレンである。R₁およびR₂は、好ましくはC1～C3アルキル基、より好ましくはメチルまたはエチル基である。

【0027】

2つのアルコキシシラン官能基を有するアミノシランの例としては、ビスー（2-トリメトキシシリルエチル）アミン、ビスー（2-トリエトキシシリルエチル）アミン、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）アミン（DegussaからDynasylan（登録商標）1122の商品名で入手可能）、ビス（3-トリメトキシシリルプロピル）アミン（DegussaからDynasylan（登録商標）1124の商品名で入手可能）、ビス（4-トリエトキシシリルブチル）アミンが挙げられる。好ましくは、（ビスーシリル）アミンCは、ビス[3-（トリアルコキシシリル）プロピル]アミン、より好ましくは、ビス[3-（トリメトキシシリル）プロピル]アミンである。

【0028】

1つのアルコキシシラン官能基を有するアミノシランの例としては、N-（n-ブチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン（DegussaからDynasylan（登録商標）1189の商品名で入手可能）、N-（n-ブチル）-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-シクロヘキシル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン（Wacker ChemieからGeniosil（登録商標）GF 92の商品名で入手可能）、N-シクロヘキシル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-シクロヘキシル-アミノメチルメチルジエトキシシラン（Wacker ChemieからGeniosil（登録商標）XL 924の商品名で入手可能）、N-シクロヘキシルアミノメチルトリエトキシシラン（Wacker ChemieからGeniosil（登録商標）XL 926の商品名で入手可能）、N-フェニルアミノメチルトリメトキシシラン（Wacker ChemieからGeniosil（登録商標）XL 973の商品名で入手可能）が挙げられる。これらは本発明にも好適であるが、あまり好ましくない場合もある。

【0029】

工程（b）における反応は、好ましくは、有機溶媒または溶媒の混合物中で行われる。好適な溶媒は、工程（a）における反応について上述したものと同一である。好ましくは、ジアミンおよびジオールは、それらの使用がポリマーの分子量の望ましくない増加につながるため、合成中に存在しない。

【0030】

工程（b）における反応の進行は、経時的にNCO含有量を分析することによって監視することができる。NCO含有量がもはや検出されなくなると、反応を停止する。

【0031】

得られるアルコキシシリル官能性ポリマーは、ウレタン結合を含有する。ポリマーは、好ましくは、2,000～20,000の範囲、より好ましくは4,000～15,000の範囲の重量平均分子量M_wを有する。ポリマーは、好ましくは、1,000～8,000の範囲、より好ましくは2,000～6,000の範囲の数平均分子量M_nを有する。このような分子量により、アルコキシシリル官能性ポリマーを溶媒系における（可溶性）添加剤として使用することが可能になる。

【0032】

得られるポリマーは、好ましくは、カルボキシル基もヒドロキシル基も有していない。したがって、酸価は、好ましくは5mg KOH/g未満であり、より好ましくは0mg KOH/gである。酸価は、例えば、DIN EN ISO 3682に従って、電位差滴定によって測定することができる。好ましくは、得られるポリマーは、OH官能基を有さな

10

20

30

40

50

い。ヒドロキシル価は、好ましくは $< 5 \text{ mg KOH/g}$ 、より好ましくは 0 mg KOH/g である。ヒドロキシル価は、例えば、ASTM E 1899-08に従って、TSI法を使用した電位差滴定によって測定することができる。

【0033】

得られたポリマーのアルコキシシリル官能基は、場合によりシラノール縮合触媒の存在下で、水またはアルコール溶媒中で加水分解することができる。

【0034】

得られたポリマーまたはその加水分解中に得られるフッ素含有シリコーン樹脂は、コーティング組成物の調製において、特にフッ素非含有シリコーン樹脂への添加剤として有利に使用することができる。

【0035】

コーティング組成物

別の態様では、本発明は、上記フッ素化アルコキシシリル官能性ポリマーおよび／またはその加水分解生成物（フッ素化シリコーン樹脂）と、フッ素非含有シリコーン樹脂と、を含むコーティング組成物を提供する。

【0036】

コーティング組成物は、好ましくは、上記フッ素化アルコキシシリル官能性ポリマーの加水分解によって得ることができるフッ素化シリコーン樹脂、およびフッ素非含有シリコーン樹脂を含む。

【0037】

フッ素化シリコーン樹脂は、水および／またはアルコール溶媒中での上記ポリマーのアルコキシシリル官能基の加水分解によって得ることができる。

【0038】

好ましくは、アルコールまたはアルコールの混合物が使用される。好適なアルコールとしては、例えば、メタノールおよびエタノールが挙げられる。また、水と1つのアルコールとの混合物（または複数のアルコールの混合物）も使用できる。

【0039】

場合により、加水分解は、シラノール縮合触媒の存在下で行われる。そのような触媒は、当業者に知られている。

【0040】

好適な触媒は、例えば、金属塩（例えば、ジルコニウムナイトレート、アルミニウムクロリド）、金属有機化合物、特に有機スズ化合物（例えば、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズアセトアセトネート）、酸および塩基、例えば、第三級アミン（例えば、トリエチルアミン、トリエチレンアミン、または2, 2'-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン（DABCO））である。酸下では、ブレンステッド酸およびルイス酸の両方が意味される。酸性触媒の例としては、スルホン酸およびその誘導体、例えば、メタンスルホン酸、1-プロパンスルホン酸、1-ペンタンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸が挙げられる。いくつかの実施形態では、酸性触媒、特にスルホン酸またはその誘導体、より具体的にはp-トルエンスルホン酸を使用することが好ましい場合がある。

【0041】

フッ素非含有シリコーン樹脂は、フッ素非含有シランDの加水分解によって調製することができる。有利には、加水分解は、コーティング組成物の調製中に*in situ*で行うことができる。

【0042】

フッ素非含有シランDは、好ましくはアルコキシ官能性シランである。場合により、別の官能基、例えば、アミンまたはエポキシ基をさらに含有することができる。いくつかの実施形態では、アルコキシ官能性シランは、アミン官能基を含有しない。そのようなシランとしては、例えば、メチルトリメトキシシラン（MTMS）、メチルトリエトキシシラン（MTES）、フェニルトリメトキシシラン（PTMS）、フェニルトリエトキシシラ

10

20

30

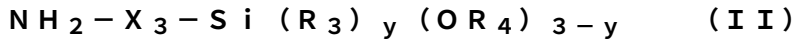
40

50

ン (PTES)、ビス [トリメトキシシリルプロピル] エタン (BTES)、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (MAPTS)、メルカプトプロピルトリメトキシシラン (MPTES)、テトラエチルオルトシリケート (TEOS)、テトラメチルオルトシリケート (TMOS)、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (GPTMS) が挙げられる。

【0043】

いくつかの実施形態では、フッ素非含有シランDは、アルコキシ官能性アミノシラン、例えば、第一級または第二級アミノシランである。第一級アルコキシ官能性アミノシランは、以下の一般式：



を有することができ、

式中、 X_3 は、共有結合または二官能性飽和C1～C10アルキレン基であり、 R_3 および R_4 は、互いに独立してC1～C3アルキル基であり、 y は、0～3から選択される整数である。 X_3 は、好ましくは二官能性C1～C4アルキル基、より好ましくはプロピレンまたはブチレンである。 R_3 および R_4 は、好ましくは両方ともエチル基である。アルコキシ官能性アミノシランは、例えば、N-(モノアルコキシシリルアルキル)アミン、N-(ジアルコキシシリルアルキル)アミン、またはN-(トリアルコキシシリルアルキル)アミンであり得る。アルコキシ基としては、メトキシ基およびエトキシ基が好ましく、エトキシ基が特に好ましい。好ましい実施形態では、アルコキシ官能性アミノシランは、(3-アミノプロピル)-トリエトキシシラン (APTES) としても公知のN-(トリエトキシシリルプロピル)アミンである。

【0044】

第二級アミノシランは、上記の第二級アルコキシシリル官能性モノアミンCについて上記したものと同じであり得る。

【0045】

いくつかの実施形態では、アミノシランと非アミノシランとの混合物を使用することが好ましい場合がある。

【0046】

シランDの加水分解は、水および／またはアルコール溶媒、例えば、フッ素化アルコキシシリル官能性ポリマーの加水分解について上述したものなどの存在下で行うことができる。場合により、シラノール縮合触媒、例えば、上記のものを使用することができる。

【0047】

いくつかの実施形態では、コーティング組成物の調製中に、フッ素化アルコキシシリル官能性ポリマーおよびフッ素非含有シランDの両方の加水分解を*in situ*で行うことが好ましい場合がある。他の実施形態では、加水分解を別々に行い、その後、得られたフッ素化および非フッ素化シリコン樹脂を混合することが有利であり得る。

【0048】

したがって、コーティング組成物は、水および／またはアルコール溶媒、好ましくはアルコールもしくはアルコールの混合物の存在下で、上記フッ素化アルコキシシリル官能性ポリマーおよびシランDを混合することによって調製することができる。あるいは、コーティング組成物は、別々に調製されたフッ素化および非フッ素化シロキサン樹脂を混合することによって調製することができる。

【0049】

コーティング組成物は、好ましくは、コーティング組成物の総重量に基づいて、0.1～50重量%のフッ素化ケイ素樹脂を含む。

【0050】

コーティング組成物は、好ましくは、コーティング組成物の総重量に基づいて、50～99.9重量%のフッ素非含有シリコン樹脂を含む。

【0051】

特定の理論に拘束されることを望むものではないが、本発明者らは、同じ組成物に非フ

ッ素化シリコン樹脂を使用すると、硬化後の架橋密度が高くなり、より緻密なコーティングに寄与すると考えている。結果として、硬化したコーティングは、耐摩耗性および耐汚染性が向上する。加えて、フッ素化シリコン樹脂および非フッ素化シリコン樹脂の両方を同じ組成物に使用すると、硬化プロセス中に層状化し、異なる層または領域で樹脂が分離すると考えられている。これにより、コーティング組成物と様々な基材、例えば、ガラス、無機、金属、およびセラミック基材との適合性が向上する。

【0052】

上記の樹脂に加えて、他のバインダー樹脂、例えば、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリエステル、ポリアクリレートもコーティング組成物中に存在することができる。

【0053】

コーティング組成物は、好ましくは溶媒系である。溶媒系コーティング組成物は、コーティング組成物を調製および／または適用する際に、主液相として有機溶媒または有機溶媒の混合物を含む。「主液相」は、有機溶媒が液相の少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも80重量%、より好ましくは少なくとも90重量%、いくつかの実施形態ではさらに100重量%を構成することを意味する。水性コーティング組成物と比較して、溶媒系組成物は、いくつかの特性、例えば耐擦傷性においてより優れた性能を有すると考えられている。

【0054】

コーティング組成物は、コーティング組成物の総重量に基づいて、好ましくは10～70重量%、より好ましくは20～60重量%の有機溶媒を含む。

【0055】

好適な有機溶媒の例としては、アルコール（例えば、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、n-プロパノール）、エステル（例えば、エチルアセテート、プロピルアセテート）、芳香族溶媒（例えば、トルエン）、ケトン溶媒（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、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール）；脂肪族炭化水素；塩素化炭化水素（例えば、 CH_2Cl_2 ）；エーテル（例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノメチルエーテル）、およびそれらの混合物が挙げられる。好ましい有機溶媒としては、ブチルアセテート、N-メチルピロリドン、トルエン、メチルイソブチルケトン（MIBK）、メチルエチルケトン（MEK）、プロピレングリコールモノメチルエーテル、およびメトキシプロピルアセテート（PMA）、またはそれらの混合物が挙げられる。

【0056】

本発明によるコーティング組成物の固形分は、1～90重量%、好ましくは5～65重量%、より好ましくは10～50重量%の範囲であり得る。

【0057】

コーティング組成物は、従来の添加剤、例えば、充填剤、酸化防止剤、つや消し剤、顔料、耐摩耗性粒子、流動制御剤、界面活性剤、可塑剤、接着促進剤、チキソトロピック剤、光安定剤などをさらに含むことができる。

【0058】

本発明は、本発明によるコーティング組成物を基材に適用する工程と、コーティング組成物を硬化させる工程と、を含む、基材をコーティングする方法をさらに提供する。

【0059】

コーティング組成物は、噴霧、圧延、ブレードコーティング、注入、刷毛塗り、または浸漬を含む従来の技術によって、広範囲の基材上に適用することができる。

【0060】

コーティング組成物は、好ましくは熱硬化性である。硬化は、好ましくは高温で、例えば、40～190℃の範囲、より好ましくは50～150℃で行われる。

【0061】

硬化温度は、基材に応じて選択することができる。当業者は、好適な硬化温度を知っている。従来の加熱方法、例えば、オーブンに入れるなどを使用することができる。

10

20

30

40

50

【0062】

本発明によるコーティング組成物は、金属および非金属基材、例えば、ガラス、金属、金属合金、陽極酸化基材、プラスチック、複合材を含む広範囲の基材に適用することができる。好適な基材は、ポリカーボネートアクリロニトリルブタジエンスチレン（PC／ABS）、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリスチレン、ポリアミド、ガラス、木材、石、アルミニウム、陽極酸化アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウムアルミニウム合金、銅、炭素繊維強化ポリマー／プラスチック（CFRP）を含む。好ましくは、基材は、ガラスまたはアルミニウムである。

【0063】

本発明によるコーティング組成物は、基材に直接適用される単層として、または多層系で、例えば、プライマー、ベースコート、またはクリアコートとして、使用することができる。

10

【0064】

本発明によるコーティング組成物は、様々なコーティング産業、例えば、家庭用電化製品、自動車、包装、木材フローリングおよび家具、家電製品、ガラスおよび窓、スポーツ用品で使用するすることができる。

【0065】

本発明は、本発明のコーティング組成物から得られるコーティングでコーティングされた基材をさらに提供する。本発明によるコーティングは、接着性および耐擦傷性を含む非常に良好な一般特性を有する。加えて、コーティングはまた、油性マーカーペンおよび化学薬品で試験することができるように、非常に簡単に洗浄でき、優れた防汚性を有する。

20

【実施例】

【0066】

本発明は、以下の実施例を参照して実証される。別段の指定がない限り、全ての部数およびパーセンテージは重量による。

【0067】

Fluorolink（登録商標）E10-H - Solvay製のジアルコール末端エトキシ化パーフルオロポリエーテル、平均分子量（NMR）：1,700amu、20℃での動粘度：115cSt。

Dynasylan（登録商標）1124 - Evonik製のビス（トリメトキシシリルプロピル）アミン

30

IPDI - イソホロンジイソシアネート

DBTDL - ジブチルスズジラウレート

MIBK - メチルイソブチルケトン

BAC - ブチルアセテート

PMA - メトキシプロピルアセテート

【0068】

実施例1：フルオロ添加剤の合成

まず、60gのFluorolink（登録商標）E10-Hを0.05gのDBTDLを含む15gのIPDIに60℃で約1時間かけて滴下した。イソシアネートの半分が反応した後、25gのDynasylan（登録商標）1124および50gのBACを反応混合物に約30分間滴下した。次いで、遊離NCOが検出されなくなるまで反応を進めた。

40

【0069】

実施例2：指紋防止コーティング

まず、80gのBAC中の80gのDynasylan（登録商標）1124を、3.6gの水および70gのエタノールで、室温で約3時間かけて加水分解した。次いで、実施例1で調製された1gのフルオロ添加剤および250gの別のBACを反応系に添加した。反応は約2時間進行し、25μm濾紙で濾過した後、生成物を回収した。

【0070】

50

実施例 3：コーティングの性能

ガラス基材をプラズマ処理した。実施例 2 で調製した指紋防止コーティング組成物を、ガラスおよび Al 基材上に噴霧して、2～4 μm の乾燥フィルム厚にした。サンプルを 150℃で 30 分間硬化させ、次いで、室温に置いて 5 日間継続的に硬化させた。

【0071】

コーティングの静的接触角、鉛筆硬度、および接着性を測定した。静的接触角は、硬化したコーティングの上部で、20 回の静滴法でそれぞれ測定した。液滴は 3 μL / 液滴とし、測定温度は約 20℃とした。接触角は、ソフトウェア SCA 20 を備えた Data Physics 機器を使用して測定した。鉛筆硬度は、鉛筆（9B～9H 級）を使用する標準試験に従って測定した。接着性は、ASTM D3359-02 に従ってテープ試験によって測定した。接着性試験の結果は、0B－最悪の結果（クロスカット領域の 65% 超がテープによって除去される）から 5B－最良の結果（クロスカット領域の 0% が除去される）まで変化し得る。

【0072】

結果を表 1 に示す。

【0073】

【表 1】

表 1. 表面特性

静的接触角 / °	
－水	108～111
－ジヨードメタン	85～88
－エチレングリコール	94～97
鉛筆硬度（ガラス上）	9H
鉛筆硬度（アルミニウム上）	2H
接着性（ガラス上）	5B
接着性（アルミニウム上）	5B

【0074】

易洗浄性

易洗浄性は、コーティングされた基材上に黒色インクの ZEBRA 油性マーカーで「stain」と書くことによって試験した。

【0075】

図 1（a）は、上半分にコーティングされていないガラス基材を示し、下半分に実施例 2 で調製されたコーティングでコーティングされた基材を示す。

【0076】

図 1（b）は、図 1（a）と同じであるが、布でインクを拭き取った後の基材を示す。

【0077】

黒色インクがコーティングされていないガラス基材上で収縮しないことが分かる（図 1（a）、上半分）。対照的に、黒色インクは、本発明によるコーティングの表面上でビーズに収縮した（図 1（a）、下半分）。これは、本発明によるコーティングされた表面が撥インク性を有することを意味する。

【0078】

拭いた後（図 1（b）、下半分）、本発明によるコーティングされた表面はきれいであり、インクの残留物を示さない。コーティングされていないガラスからインクを拭き取ることはできない（図 1（b）、上半分）。これは、本発明によるコーティングの易洗浄性を実証する。

【0079】

スチールウッド摩耗

耐摩耗性は、TABER（登録商標）の5750 Linear Abraserを使用して試験する。試験は、コーティングされたパネル（1 cm×1 cmの摩擦表面積）上に置かれた#0000スチールウールの上に0.5または1 kgの重量をかけて実行する。摩耗速度は60サイクル／分、距離60 mmに設定する。試験後、水接触角（WCA）を再度測定する。結果を表2に示す。

【0080】

【表2】

表2.

	試験前のWCA	試験後のWCA
1000T / 500 g	108-111°	105-107°
2000T / 500 g	108-111°	100-105°
3000T / 500 g	108-111°	95-101°
1000T / 1 kg	108-111°	95-105°

10

【0081】

表2から分かるように、水接触角は試験後に有意に減少しなかった。これは、コーティングが主に防汚性および易洗浄性を保持していることを意味する。

20

本願発明には以下の態様が含まれる。

項1.

a) OH官能性（パー）フルオロポリエーテル（PFPE）をウレタン形成反応条件下でポリイソシアネートAと反応させて、イソシアネート官能性中間体Bを得る工程と、

b) 中間体Bを第二級アルコキシシリル官能性モノアミンCと反応させて、アルコキシシリル官能性ポリマーを得る工程と、

を含む方法によって得られる、フッ素化アルコキシシリル官能性ポリマー。

項2.

前記OH官能性（パー）フルオロポリエーテルが、ジヒドロキシル末端PFPE、またはモノヒドロキシル末端PFPEである、項1に記載のポリマー。

30

項3.

前記ジヒドロキシル末端（パー）フルオロポリエーテルが、一般構造

$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{R}_f-\text{CF}_2-\text{CH}_2-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_q-\text{OH}$

を有し、

式中、pおよびqは、0～50から独立して選択される整数であり、R_fは、パーフルオロポリエーテル構造(CF₂CF₂O)_n、(CF₂O)_m、または(CF₂-CF₂-O)_n-(CF₂-O)_mを有する二官能性基を表し、式中、nおよびmは、1～100から独立して選択される整数である、項2に記載のポリマー。

項4.

前記ポリイソシアネートAが、脂環式ジイソシアネートである、項1から3のいずれか一項に記載のポリマー。

40

項5.

前記第二級アルコキシシリル官能性モノアミンCが、ビス[3-(トリアルコキシシリル)プロピル]アミンである、項1から4のいずれか一項に記載のポリマー。

項6.

項1から5のいずれか一項に記載のフッ素化アルコキシシリル官能性ポリマーおよび／または同じポリマーの加水分解によって得られるフッ素化シリコン樹脂、ならびにさらにフッ素非含有シリコン樹脂を含む、溶媒系コーティング組成物。

項7.

50

前記フッ素非含有シリコン樹脂が、フッ素非含有シランDの加水分解によって得られる、項6に記載のコーティング組成物。

項8.

前記フッ素非含有シランDが、アルコキシシラン、アルコキシ官能性アミノシラン、およびそれらの混合物から選択される、項7に記載のコーティング組成物。

項9.

項6から8のいずれか一項に記載のコーティング組成物を基材に適用する工程と、前記コーティング組成物を硬化させる工程と、を含む、基材をコーティングする方法。

項10.

項9に記載の方法によって得られる、コーティングされた基材。

10

項11.

前記基材が、ガラス、金属、金属合金、陽極酸化基材、プラスチック、および複合材から選択される、項10に記載の基材。

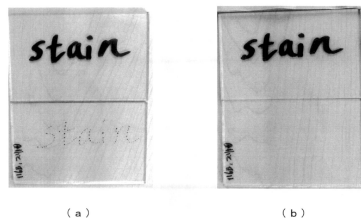
項12.

前記基材が、ポリカーボネート、アクリロニトリルブタジエンスチレン（PC/ABS）、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリスチレン、ポリアミド、ガラス、木材、銅、アルミニウム、陽極酸化アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウムアルミニウム合金、炭素繊維強化ポリマー／プラスチック（CFRP）からなる群から選択される、項11に記載の基材。

【図面】

20

【図1】



30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

C 0 9 D 175/04 (2006.01)

C 0 9 D 175/04

C 0 9 D 183/04 (2006.01)

C 0 9 D 183/04

(33)優先権主張国・地域又は機関

欧州特許庁(EP)

早期審査対象出願

中華人民共和国 シャンハイ 201600, ソンジャン ディストリクト, イースト ジャンティ
アン ロード ナンバー 137

(72)発明者 チェン, シンシュン

中華人民共和国 シャンハイ 201600, ソンジャン ディストリクト, イースト ジャンティ
アン ロード ナンバー 137

(72)発明者 ファン, クアン ジェイムス

中華人民共和国 チョージャン 314100, チアシン シティ ジェダ, ドンシェン ロード ナ
ンバー 1

(72)発明者 ファン, プーシン

中華人民共和国 チョージャン 314100, チアシン シティ ジェダ, ドンシェン ロード ナ
ンバー 1

(72)発明者 リン, ホン

中華人民共和国 クワントン 523816, ドングアン, ダリンシャン サイエンス アンド イン
ダストリアル パーク

審査官 前田 孝泰

(56)参考文献

特開2005-213502 (JP, A)

特表2010-526926 (JP, A)

特表2010-513547 (JP, A)

特開平08-259882 (JP, A)

中国特許出願公開第102492357 (CN, A)

中国特許出願公開第104710886 (CN, A)

中国特許出願公開第108559087 (CN, A)

中国特許出願公開第108624105 (CN, A)

特表2016-507600 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 0 8 G 18/00- 18/87

C 0 8 G 65/00- 65/48

C 0 8 L 1/00-101/16

C 0 9 D 1/00-201/10

C 0 9 J 1/00-201/10

C 0 9 K 3/00- 3/32

CAp l u s / R E G I S T R Y (S T N)