

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成20年1月10日(2008.1.10)

【公開番号】特開2005-213502(P2005-213502A)

【公開日】平成17年8月11日(2005.8.11)

【年通号数】公開・登録公報2005-031

【出願番号】特願2005-18649(P2005-18649)

【国際特許分類】

**C 0 8 G 18/65 (2006.01)**

**B 3 2 B 27/00 (2006.01)**

**B 3 2 B 27/40 (2006.01)**

**B 3 2 B 27/42 (2006.01)**

**C 0 9 D 175/08 (2006.01)**

【F I】

C 0 8 G 18/65 W

B 3 2 B 27/00 1 0 3

B 3 2 B 27/40

B 3 2 B 27/42 1 0 2

C 0 9 D 175/08

【手続補正書】

【提出日】平成19年11月20日(2007.11.20)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

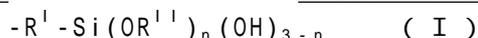
【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

- イオン化可能な基
- ポリマー鎖骨格に沿った以下の構造を有するペンダント基



[式中、 $R^1$ は、1～10の炭素原子のアルキレンであり、 $R^{1'}$ は、1～4の炭素原子の直鎖または分枝鎖のアルキル基であり、 $n$ は0～3の整数である]

を含む、ペルフルオロポリエーテルをベースにするポリウレタン - 尿素。

【請求項2】

以下のモノマー：

a) 400～5,000の数平均分子量を有する(ペル)フルオロポリエーテルジオール

b) 次式の1以上から選択されるジイソシアネート



[式中、 $R$ は、以下から選択される二価基であり：

- $C_2 \sim C_{12}$ の脂肪族；
- $C_6 \sim C_{18}$ の脂環もしくはアルケン - 脂環(ここで、該脂環式の環は任意に1以上の $C_1 \sim C_3$ のアルキル基で置換していてもよい)か、または $R$ はそれぞれが(IA)に示されたNCO基の1つを含む2つの脂環式の環を含み、該環は $C_1 \sim C_6$ のアルキレン鎖により共に結合されている；

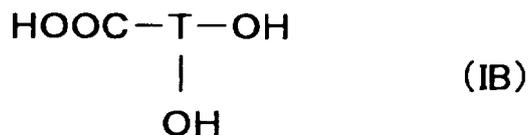
を含む、ペルフルオロポリエーテルをベースにするポリウレタン - 尿素。

-  $C_6 \sim C_{18}$ の芳香族(ここで、該芳香環は、1以上の $C_1 \sim C_3$ のアルキル基で置換され得る)か、または $R$ はそれぞれが(IA)に示されたNCO基の1つを含む2つの芳香族環を含み、該環は $C_1 \sim C_6$ のアルキレン鎖により互いに結合されている]；

c) 以下から選択される、イオン化可能な官能基を有するジオール：

c.0) 以下の一般式の、カルボキシル官能基を有するジオール：

【化1】



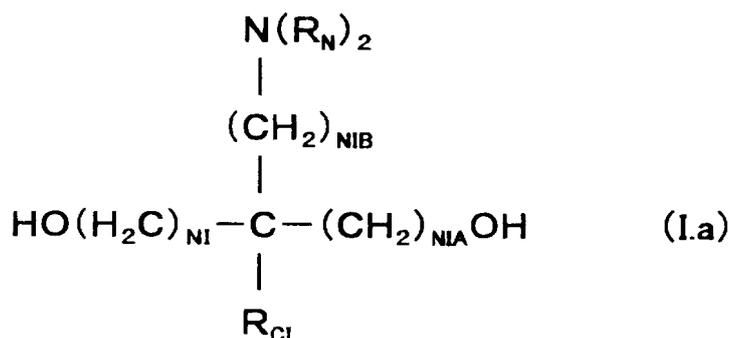
[式中、

- Tは、直鎖または分枝鎖のC<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>の三価脂肪族基であり；

- Tに連結した2つのヒドロキシルは、該三価基の2つの異なる脂肪族鎖と置き換わることもできるが、それらは同一炭素原子上にはない]；

c.1) 以下の式を有する、アミン性官能基を含むジオール：

【化2】

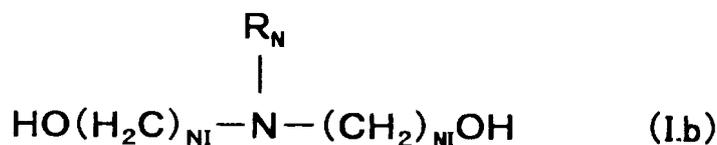


R<sub>N</sub>は、直鎖または分枝鎖のC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>のアルキルであり；

R<sub>CI</sub>は、HまたはC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>のアルキルであり、NIは整数で1~4の範囲であり、NIAは整数で0~4の範囲であり、NIBは整数で1~4の範囲である；

c.2) 以下の式を有する、鎖中にアミン基を有するジオール：

【化3】



[式中、R<sub>N</sub>およびNIは上記の意味を有する]；

d) 次式を有する、分子中に1つのケイ素原子を含むジアミン：



[式中、

- R<sub>D</sub>は水素またはC<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>のアルキルであり；

- R<sup>0</sup>は、R<sup>1</sup>と等しいかまたは異なって、R<sup>1</sup>と同じ意味を有し；

- R<sup>1</sup>およびOR<sup>I1</sup>は上記のとおりである]；

e) 任意として、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>の脂肪族ジオール；C<sub>3</sub>~C<sub>10</sub>の脂環、C<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>の芳香族、ヒドロキノンビス(2-ヒドロキシエチルエーテル)；C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>の脂肪族ジアミン、ヒドラジンから選択される、連鎖延長剤

から誘導する単位を含む請求項1に記載のポリウレタン。

【請求項3】

ポリウレタン中の前記モノマーの重量パーセントは以下：

- a) : 50% ~ 85% ;
- b) : 10% ~ 40% ;
- c) : 3% ~ 10% ;

- d) : 1% ~ 12% ;
- e) : 0% ~ 12% ;

であり、成分の合計は100%である、請求項2に記載のポリウレタン。

【請求項4】

式(I)の基の量が、ポリウレタン1kgあたりのケイ素当量で表して、0.05~0.5当量/kgポリマーの範囲である請求項1~3のいずれか1つに記載のポリウレタン。

【請求項5】

前記a)に示される二官能性(ペル)フルオロポリエーテルが、鎖に沿って統計学的に分布する、次の単位：

(C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O) ; (CFY<sub>0</sub>) [式中、YはFまたはCF<sub>3</sub>である] ; (CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O) ; (CF<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>x</sub>·CF<sub>2</sub>O) [式中、x'は1または2に等しい整数である] ; (CR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O) [式中、R<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>は互いに等しいかまたは異なってH、Clから選択され、ペルフルオロメチレン単位の1つのフッ素原子は、任意に、H、Clまたは1~4の炭素原子を有する(ペル)フルオロアルキルで置換することができる]

の1つ以上を有する請求項1~4のいずれか1つに記載のポリウレタン。

【請求項6】

前記(C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O)単位が(CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)O)および(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)から選択される請求項5に記載のポリウレタン。

【請求項7】

前記二官能性成分a)が、以下のペルフルオロオキシアルキレン構造：

(a') -CF<sub>2</sub>-O-(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>p</sub>·(CF<sub>2</sub>O)<sub>q</sub>·-CF<sub>2</sub>-

[式中、p'およびq'は、q'/p'比が0.2と4との間にある数であり(p'は0でない)；数平均分子量は上記範囲内にある]；

(b') -CFY-O-(CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)O)<sub>r</sub>·-(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>s</sub>·-(CFY<sub>0</sub>)<sub>t</sub>·-CFY-

[式中、

Yは上記の通りであり；r'、s'およびt'は、r'+s'が1と50の間であり、比t'/(r'+s')が0.01と0.05の間にある(r'+s'は0でない)数であり、数平均分子量が上記の範囲内にある]；

(c') -CF(CF<sub>3</sub>)(OCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>))<sub>u</sub>·-OR'<sub>f</sub>O-(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>u</sub>·CF(CF<sub>3</sub>)-

[式中、

R'<sub>f</sub>はC<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>のペルフルオロアルキルの二官能性基であり；u'は、数平均分子量が上記の範囲内にある数である]；

(c'') CFY<sub>0</sub>-(CFY<sub>0</sub>)<sub>t</sub>·-((CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>r</sub>·R'<sub>f</sub>O-(CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)O)<sub>r</sub>·-(CFY<sub>0</sub>)<sub>t</sub>·CFY

[式中、

R'<sub>f</sub>はC<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>のペルフルオロアルキルの二官能性基であり；r'、t'およびYは、上記のとおりであり；r'およびt'は、数平均分子量が上記の範囲内にある数である]；

(d') -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O-(CF<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>x</sub>·CF<sub>2</sub>O)<sub>v</sub>·-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-

[式中、

v'は、分子量が上記範囲内にある数であり、x'は、1または2に等しい整数である]；

(e') -CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>w</sub>·-OR'<sub>f</sub>O-(CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>w</sub>·-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-

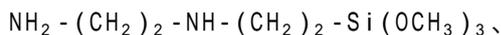
[式中、

R'<sub>f</sub>は、上記のとおりであり；w'は、数平均分子量が上記範囲内にある数である]を有し、該二官能性ペルフルオロポリエーテル成分a)の末端基が-CH<sub>2</sub>-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>·-OH型[式中、k'は0と6の間の数である]である請求項5に記載のポリウレタン。

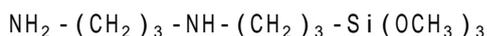
【請求項8】

前記ジアミン成分d)が以下の化合物：

- N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン  
NH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、
- N-(2-アミノエチル)-2-アミノエチルトリメトキシシラン



- N - (3 - アミノプロピル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン



の群から選択される請求項 2 ~ 7 のいずれか 1 つに記載のポリウレタン。

【請求項 9】

前記ジアミン成分 d) が N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシランである請求項 8 に記載のポリウレタン。

【請求項 10】

以下の工程：

- 20 と 40 の間の温度にて、80重量%より高い乾燥製品濃度で、水に部分的または完全に溶解性の溶剤でありその分子中に反応性の水素基を含まない溶剤を使用することにより作用させ、反応の終わりは ASTM D 2572 に従って NCO 力価を検査することにより決定する、ペルフルオロポリエーテルジオール成分 a) と、第三級アミンで塩化した成分 c.0) および過剰のジイソシアネート成分 b) との反応によるプレポリマーの取得；

- 該プレポリマーを含有する反応混合物を 5 ~ 15 の温度の水に分散させ、その分子中に 1 つのケイ素原子を含むジアミンである成分 d) と任意成分 e) との混合物を添加し；成分 d) および e) の量は、総アミン性基のミリ当量が、該プレポリマーの NCO ミリ当量に対して不足している量であり；該反応は、 $2260\text{cm}^{-1}$  の IR による NCO 基の消失まで続けられる

を含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 つに記載のアニオン性ポリウレタンを得るための方法。

【請求項 11】

以下の工程：

- 50 ~ 70 の温度にて、50重量%と70重量%の間の乾燥製品含量で、水に部分的または完全に溶解性の有機溶剤でありその分子中に反応性の水素基を含まない有機溶剤を使用することによって二官能性ペルフルオロポリエーテル成分 a) をモル過剰のジイソシアネート成分 b) と反応させることにより、NCO 末端を有する二官能性フッ素化プレポリマーの取得；反応の終わりは、ASTM D 2572 に従って NCO 力価を検査することにより決定する；

- 反応混合物を上記温度範囲に維持し、c.1) 群および/または c.2) 群において選択したジオールを、任意に脂肪族ジオール成分 e) と混合して、OH 当量が NCO 当量に対して不足している量で添加し、最後に再度 NCO 力価を測定する；

- 反応混合物を 15 と 25 の間の温度に冷却し、アミン性基の総当量が NCO 力価に等しくなるように成分 d) を添加し；

- 得られたポリマーを有機酸により、または窒素アルキル化剤でポリウレタン中の第三級アミン性窒素原子の第四級化を実施することにより塩にし；

- 塩化したポリマーの有機溶液に、減圧下で有機溶剤を除去し、水を攪拌下で添加するを含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 つに記載のカチオン性ポリウレタンを得るための方法。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 つに記載のポリウレタンを含む製剤。

【請求項 13】

顔料、粘度調整剤、消泡剤、および UV 安定剤から選択される添加剤を含む請求項 12 に記載の製剤。

【請求項 14】

基材上に適用するための請求項 12 または 13 に記載の製剤の使用。

【請求項 15】

前記基材が、金属、プラスチックまたは天然もしくは合成のゴム成形物、煉瓦、セラミックおよび石質物質、皮膚および皮革から選択される請求項 14 に記載の使用。

【請求項 16】

請求項 12 または 13 に記載の製剤を基材に適用することにより得られうる塗膜。