

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4681094号
(P4681094)

(45) 発行日 平成23年5月11日 (2011.5.11)

(24) 登録日 平成23年2月10日 (2011.2.10)

(51) Int.Cl.		F I	
C 0 7 F	7/12	(2006.01)	C O 7 F 7/12 R
C 0 9 K	3/18	(2006.01)	C O 9 K 3/18 I O 4
C 0 3 C	17/30	(2006.01)	C O 3 C 17/30 B

請求項の数 19 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2000-24202 (P2000-24202)	(73) 特許権者	501073862
(22) 出願日	平成12年2月1日 (2000.2.1)		エボニック デグサ ゲーエムベーハー
(65) 公開番号	特開2000-239283 (P2000-239283A)		Evonik Degussa GmbH
(43) 公開日	平成12年9月5日 (2000.9.5)		ドイツ連邦共和国 エッセン レリングハ
審査請求日	平成19年1月22日 (2007.1.22)		ウザー シュトラーセ 1-11
(31) 優先権主張番号	19904132.6		Rellinghauser Stras
(32) 優先日	平成11年2月3日 (1999.2.3)		se 1-11, D-45128 Es
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		sen, Germany
		(74) 代理人	100061815
			弁理士 矢野 敏雄
		(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也
		(74) 代理人	100114890
			弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
			ンハルト
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フルオル有機官能性シラン及び／又はシロキサンを有する組成物、その製法、その使用及び表面変性された支持体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フルオル有機官能性シラン少なくとも 1 種、又はフルオル有機官能性シラン少なくとも 1 種及びシロキサン、鉍酸少なくとも 1 種及びアルミニウム (I I I)、錫 (I I)、鉄 (I I I) 又はチタン (I I I) の金属塩少なくとも 1 種を含有し、金属塩が金属塩化物である組成物。

【請求項 2】

組成物に対して、0.01～10 質量%の金属塩を含有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

組成物に対して、0.001～5 質量%の鉍酸を含有する、請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

溶剤、又は溶剤及び分散剤を含有する、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 5】

組成物に対して、0.01～10 質量%のフルオル有機官能性シラン少なくとも 1 種、又はフルオル有機官能性シラン少なくとも 1 種及びシロキサンを含有する、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 6】

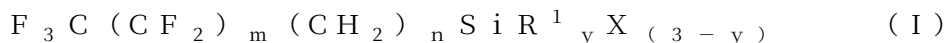
10

20

水、鉍酸少なくとも1種及びアルミニウム（Ⅲ）、錫（Ⅱ）、鉄（Ⅲ）又はチタン（Ⅲ）の金属塩少なくとも1種の存在下に、フルオル有機官能性シラン及び場合により他の有機官能性シランとしての3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-アミノエチル-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、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）アミン、ビス（3-トリメトキシシリルプロピル）アミンからなる群からのアミノ官能性有機シラン、又は3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、2-（2，3-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシランからなる群からのエポキシ官能性有機シラン、又はメチルトリクロルシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、i-プロピルトリメトキシシラン、オクチルトリクロルシラン、オクチルトリエトキシシラン、i-オクチルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリクロルシランの群からのアルキルシラン、又はシクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリクロルシラン、シクロヘキシルトリエトキシシランの群からのシクロアルキルシラン、又はシクロヘキセニルエチルトリエトキシシラン、シクロデカジエニルトリクロルシラン、シクロオクテニルトリメトキシシランの群からのシクロアルケニルシラン、又はテトラエトキシシラン又はビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（メトキシエトキシ）シラン又は3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン又は3-メタクリルオキシプロピルトリエトキシシランの少なくとも1種を混合し、場合により部分的加水分解させ及び場合により縮合させ、その際、金属塩が金属塩化物である、請求項1に記載の組成物の製法。

【請求項7】

一般式Ⅰ：



〔式中、Xは塩素原子又はRO-基を表わし、Rは1～4個のC-原子を有する直鎖又は分枝鎖のアルキル基であり、R¹は1～8個のC-原子を有する直鎖、分枝鎖又は環状のアルキル基を表わし、y=0又は1又は2であり、n=0又は2であり、mは0～18の値である〕のフルオル有機官能性シラン少なくとも1種を使用する、請求項6に記載の方法。

【請求項8】

金属塩を固形で、液状で又は溶解形で使用する、請求項6又は7に記載の方法。

【請求項9】

鉍酸として、塩化水素を使用する、請求項6から8までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項10】

金属塩を組成物に対して0.01～10質量%の量で使用する、請求項6から9までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項11】

鉍酸を組成物に対して0.01～10質量%の量で使用する、請求項6から10までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項12】

鉍酸を濃縮形で又は水性形で使用する、請求項6から11までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項13】

水を組成物に対して1質量ppm～2質量%の量で使用する、請求項6から12までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項14】

シラン成分を前以て装入し、成分の金属塩、鉍酸及び場合により水を同時に又は時間的にずらして添加する、請求項6から13までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項15】

シラン成分の混合、加水分解又は縮合を、溶剤又は分散剤中又は溶剤又は分散剤混合物中で実施する、請求項 6 から 14 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 16】

表面の被覆のための、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の組成物の使用方法。

【請求項 17】

木材、天然繊維、金属、金属酸化物、填料、顔料、ガラス、セラミック、エナメル、プラスチック、石、人工石、大理石、コンクリート又はビチューメンの被覆のための、請求項 16 に記載の使用方法。

【請求項 18】

請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の組成物で支持体を被覆することによって得られる表面変性された支持体。

10

【請求項 19】

被覆は 0.1 nm ~ 1000 μm の厚さである、請求項 18 に記載の表面変性された支持体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フルオル有機官能性シラン及び／又はシロキサン少なくとも 1 種を含有する組成物、その製法及びその使用、並びに相応する表面変性された支持体に関する。

【0002】

20

【従来の技術】

フルオル有機官能性クロルー又はアルコキシシラン及び場合により他の出発成分の混合又は目的の酸又は塩基調整加水分解又は縮合又は共縮合により、少なくとも 1 種のフルオル有機官能性シラン及び／又はシロキサンを含有する組成物を製造することは公知である。この際、pH 値調整のために、有機又は無機酸又は塩基の他に、酸性又は塩基性塩、例えばアルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属硫酸水素塩、アルカリ金属リン酸二水素塩、水酸化マグネシウム又は酢酸アルミニウムが使用される。更に、この組成物の製造の際に、例えば他の加水分解可能な有機シラン、四塩化珪素、しかし同様に四塩化チタン又は四塩化ジルコン又は相応する金属酸エステルを出発成分として使用することが公知である。

【0003】

30

そのような水、溶剤又は分散剤を含有する組成物は、一般に疏水性で、同時に疏油性で、かつ汚れ拒絶性で、しかしまた例えば親水性を支持体に備えるために、又は支持体の表面特性を特別に変性するために、例えば金属、金属酸化物、填料、顔料、ガラス、エナメル、セラミック、建築部材、建築物、繊維、織物、天然物質、プラスチック、ラッカーに使用される。この変性とは、UV 線、機械的、熱的及び化学的影響に対する保護層の形成のことでありうる。更に、耐引掻性、耐腐食性、防着氷性、防汚性、抗細菌性又は抗栓塞性 (antithrombotische) を達成することもできる。前記のシラン-又はシロキサン-系は、有機官能基の他に、通例 Si-結合ヒドロキシー又はアルコキシ基を有し、これらは支持体への後の性結合を可能にする。しかしながら、しばしば、支持体への被覆の満足する状態で持続性の結合を達成することは困難である。

40

【0004】

西ドイツ国特許 (DE-A1) 第 19646662 号明細書は、SnCl₂-溶液及びアミノ官能性アルコキシシランの連続的供給での金属表面の処理を記載しており、この際、耐湿性及び耐腐食性被覆が得られる。

【0005】

例えば、特開平 1-068477 号明細書に公開されているように、鋼鉄上の安定した疏水性被覆は、金属 Al、Zr、Ti、Si、W、Ce、Y 又は Sn のアルコキシド、メチルアルコキシド、例えば Al(CH₃)(OC₂H₅)₂ 又はアセトネートと、フルオルアルキルアルコキシシランとの組合せによって製造可能である。同様に、特開平 4-136181 号明細書によれば、非金属も持続的に疏水性にすることができる。

50

【0006】

最後に、欧州特許（E P - A 1）第0799873号明細書は、水性溶剤、例えばアルコール、弗素化アルコキシシラン及びブレンステッド（Broensted）-酸-及び／又はブレンステッド-塩基-触媒を含有する組成物の塗布による、水-及び油拒絶性の被膜の製造を開示している。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

従って、極性支持体表面上に改善された付着性及び架橋結合性を有し、従ってより良好な被覆特性を有する組成物を提供するという課題が本発明の根底にあった。

【0008】

【課題を解決するための手段】

この課題は、本発明により、特許請求の記載に相応して解決される。

【0009】

少なくとも1種のフルオル有機官能性クロルー又はアルコキシシラン及び場合により他の有機官能性の加水分解可能なシラン、例えばオルガノクロルー又はオルガノアルコキシシランを、少量の水及び少なくとも1種のアルミニウム（I I I）、錫（I I）、錫（I V）、鉄（I I I）又はチタン（I I I）の金属塩及び少なくとも1種の鉍酸の存在下に、好適には有機溶剤又は分散剤中、例えばアルコール中で混合させ、場合により部分的に加水分解させ、かつ場合により縮合させるか又はオリゴマー化させる場合に、加水分解可能な基の他に一部はシラノール基を有するフルオル有機官能性シラン及び／又はシロキサンを含有する高反応性の組成物が得られることが意外にも判明した。

【0010】

支持体上への本発明の組成物の塗布により、驚異的で有利な方法で、特に良好に付着して持続性の被覆を得ることができる。通例、反応性S i -化合物は、組成物中で、反応性モノマー単位として存在する。しかし、本発明による組成物は、オリゴマーのS i -化合物が主に存在するように調整することもできる。

【0011】

更に、本発明による組成物は、その高反応性にも拘らず、驚異的に長時間、通例5ヵ月間よりも長く安定である。更に、本発明による組成物は、即座に使用することができ、例えば浸漬、噴霧又はポリッシングによって比較的簡単に適用することができ、即ち、本発明により得られる組成物は、極性表面との特に迅速で完全な反応で優れている。一般に、本発明による組成物の使用の際に、均一で高架橋結合した被覆が同時に生じ、この被覆は、有機基の官能度に依存して、卓越した方法で、極性支持体表面の完全かつ持続性に化学結合した有機変性のために好適である。この際、前記の金属塩は、前記の鉍酸と結合して触媒として作用する。

【0012】

従って、本発明の目的は、少なくとも1種のフルオル有機官能性シラン及び／又はシロキサン、少なくとも1種の鉍酸及び少なくとも1種のアルミニウム（I I I）、錫（I I）、錫（I V）、鉄（I I I）又はチタン（I I I）の金属塩を含有する組成物である。

【0013】

本発明による組成物中の金属塩の含量は、組成物に対して、有利に0.01～10質量%、特に有利に0.01～1質量%である。

【0014】

更に、本発明による組成物は、鉍酸として、有利に塩化水素、硝酸、燐酸又は硫酸を含有し、ここで、鉍酸の含量は、組成物に対して、有利に0.001～50質量%、特に有利に0.01～1質量%、極めて特に有利に0.05～0.5質量%である。

【0015】

本発明による組成物は、好適には、溶剤又は分散剤を含有する。例えば、芳香族炭化水素又は脂肪族炭化水素又はアルコール又は水又はそれから成る混合物を含有することができる。溶剤として、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n

10

20

30

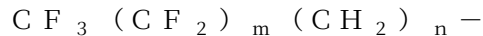
40

50

ーブタノール、アセトン、シクロヘキサン、 n -ヘキサン又はトルオールを特に有利に使用することができる。溶剤及び／又は分散剤の含量は、通例、本発明による組成物の成分（有機シラン又はオルガノシロキサン、鉱酸、金属塩及び場合により水）の合計を100%にするように補充する。

【0016】

本発明による組成物は、有利にフルオル有機官能基、この際、特に、式：



〔式中、 $m=0\sim18$ 及び $n=0$ 又は 2 である〕のフルオルアルキル官能基、例えばトリデシルフルオルオクチル-〔 $(\text{C}_6\text{F}_{13})(\text{CH}_2)_2-$ 〕、ヘプタデカフルオルデシル-〔 $(\text{C}_8\text{F}_{17})(\text{CH}_2)_2-$ 〕、ノナフルオルヘキシル-〔 $(\text{C}_4\text{F}_9)(\text{CH}_2)_2-$ 〕、ヘンエイコサフルオルデシル-〔 $(\text{C}_{10}\text{F}_{21})(\text{CH}_2)_2-$ 〕、3, 3, 3-トリフルオルプロピル-〔 $(\text{CF}_3)(\text{CH}_2)_2-$ 〕又は3-(1, 1, 2, 2-テトラフルオルエトキシ)プロピル-〔 $(\text{HC}_2\text{F}_4)-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$ 〕、場合によりアミノアルキル基、例えば3-アミノプロピル-、N-2-アミノエチル-3-アミノプロピル-又はN-2-アミノエチル-N'-2-アミノエチル-3-アミノプロピル-及びビニル基、メタクリルオキシアルキル基、例えば3-メタクリルオキシプロピル-、及びアルキル基、例えばメチル-、プロピル-、 i -プロピル-、 n -ブチル-、 i -ブチル-、 t -ブチル-、 n -ペンチル-、 n -ヘキシル-、 n -オクチル-、 i -オクチル-、ヘキサデシル-又はシクロアルキル基、例えばシクロペンチル-又はシクロヘキシル-又はシクロアルキレン基、例えばシクロヘキセニル-、シクロオクテニル-又はシクロドデカジエニル基、更にエポキシアルキル-及びエポキシシクロアルキル基、例えば3-グリシジルオキシプロピル-又は2, 3-エポキシシクロヘキシル基を含有するシラン及び／又はシロキサンを含有し、この際、シロキサン中で、最高1個の前記の有機官能基が1個の珪素原子に結合しており、その残りの原子価標は $-\text{O}-\text{Si}-$ 結合又は OH -基によって、場合によりアルコキシ基又はクロル置換基によって占められている。

【0017】

更に、本発明の目的は、水、少なくとも1種の鉱酸及び少なくとも1種のアルミニウム(III)、錫(II)、錫(IV)、鉄(III)又はチタン(III)の金属塩の存在下に、少なくとも1種のフルオル有機官能性シラン及び場合により他の有機官能性シランの混合、場合による部分的加水分解及び場合による縮合による本発明の組成物の製法である。

【0018】

本発明による方法で存在する水量は、好適には僅少である。この際、水の量は、有利に1質量ppm~2質量%、殊に有利に10質量ppm~1.5質量%、極めて特に有利に0.01~1質量%、特に有利に0.05~0.3質量%であり、この際、水量の表示は、使用シランの量に対しており、結晶水量も含まれている。

【0019】

本発明による方法において、好適には、混合すべき又は加水分解すべき及び場合により縮合すべきシランを、混合物として前以て装入し、成分の金属塩、鉱酸及び場合により水を同時に又は時間的にずらして添加する。

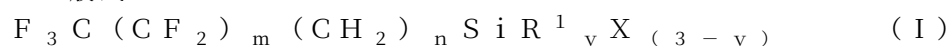
【0020】

使用するシランの混合、加水分解又は縮合を、好適には溶剤又は分散剤中で実施するのが好適である。そのためには特に、芳香族炭化水素、例えばトルオール又は脂肪族炭化水素、例えばシクロヘキサン又はアルコール、例えばメタノール又はエタノール又はイソプロパノール又はそれから成る混合物を使用することができる。この際、通例、澄明な安定した溶液又は準安定な分散液が得られ、これは通例5ヵ月よりも長く貯蔵安定である。

【0021】

本発明による方法において、若干のものを挙げると、次のシランが有利に使用される：

・一般式I：



10

20

30

40

50

[式中、Xは塩素原子又はR O-基を表わし、Rは1～4個のC-原子を有する直鎖又は分枝鎖のアルキル基であり、R¹は1～8個のC-原子を有する直鎖、分枝鎖又は環状のアルキル基を表わし、y=0、1又は2であり、n=0又は2であり、mは0～18の値である]のフルオル有機官能性シラン、例えば3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオルオクチルトリメトキシシラン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオルオクチルトリクロルシラン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオルオクチルトリエトキシシラン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオルデシルトリエトキシシラン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオルデシルトリクロルシラン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオルデシルトリメトキシシラン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオルヘキシルトリエトキシシラン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオルヘキシルトリメトキシシラン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオルヘキシルトリクロルシラン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 12-ヘンエイコサフルオルドデシルトリエトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオルプロピルトリクロルシラン、3, 3, 3-トリフルオルプロピルトリエトキシシラン又は3-(1, 1, 2, 2-テトラフルオルエトキシ)プロピルトリメトキシシラン又は3-(1, 1, 2, 2-テトラフルオルエトキシ)プロピルトリクロルシラン及び場合により

10

20

・他のシラン、例えば：

アミノ官能性有機シラン、例えば3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-アミノエチル-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、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)アミン、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)アミン、

エポキシ官能性有機シラン、例えば3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、2-(2, 3-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、

30

アルキルシラン、例えばメチルトリクロルシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、i-プロピルトリメトキシシラン、オクチルトリクロルシラン、オクチルトリエトキシシラン、i-オクチルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリクロルシラン、

シクロアルキルシラン、例えばシクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリクロルシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、

シクロアルケニルシラン、例えばシクロヘキセニルエチルトリエトキシシラン、シクロドデカジエニルトリクロルシラン、シクロオクテニルトリメトキシシラン、

及びテトラエトキシシラン及びビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(メトキシエトキシ)シラン又は3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン及び3-メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン。

40

【0022】

更に、各シランを異なる相互の混合比で、及び同一又は多数の異なる官能度で使用することができる。本発明による組成物中のフルオル有機官能性シラン及び／又はフルオル有機官能性シロキサンを、組成物に対して、0.01～10質量%、特に有利に0.1～5質量%、極めて特に有利に0.25～3質量%に調整するのが有利である。

【0023】

更に、本発明による方法で、金属塩を有利に固体形で、又は液状で又は溶解した形で使用する。金属塩として、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、燐酸塩、燐酸水素塩又は燐酸二水素塩を使用するのが好適である。金属塩として、金属塩化物、特に塩化アルミニウ

50

ム（ⅠⅠⅠ）、塩化錫（ⅠⅠ）、塩化錫（ⅠⅤ）、塩化チタン（ⅠⅠⅠ）及び塩化鉄（ⅠⅠⅠ）が特に有利である。金属塩を、完成組成物に対して、0.01～10質量%の量で使用するのが好適である。

【0024】

本発明による方法で、鉍酸として、塩化水素、硝酸、燐酸又は硫酸を有利に使用し、この際、その量は、鉍酸の分子量に対して及び後の組成物に対して、好適に0.001～5質量%である。鉍酸を、濃縮形で、又は水性形で使用することができる。

【0025】

本発明による方法を、一般に次のように実施する：

通例、シランを前以て装入する。更に、溶剤又は分散剤を添加する。次いで、好適には良好な混合下に、成分の金属塩、鉍酸及び場合により水を加える。しかし、成分を、非希釈又は部分的加水分解されたシラン又はシラン混合物に、同時に又は順番に加えることもできる。混合、反応又は熟成は、一般に保護ガス遮蔽下に、10～40℃で、1/2～72時間に渡って、有利に室温（15～25℃）で、1～24時間に渡って、特に有利に5～12時間に渡って行なわれる。混合物の熟成を攪拌下に好適に行なうことができる。しかし、製造を、50℃までの温度で、場合により攪拌機及び冷却器の使用下に、1/4～24時間に渡って実施することもできる。得られる組成物は、溶剤又は分散剤の添加によって希釈することができる。

【0026】

使用金属塩は、通例、本発明による組成物中に残留し、それによって、存在する触媒は、本発明による組成物の使用の際に、特にシラン又はシロキサンノ支持体表面上での結合及び縮合を、驚異的に良好に、従って有利な方法で支持する。

【0027】

前記の方法で得られた本発明による組成物の支持体又は工作物上への塗布は、浸漬、ポリッシング、噴霧又はハケ塗りによって行なうことができ、この際、被覆の厚さは、有利に0.1nm～1000μm、特に有利に0.5～50nm、極めて特に有利に1～15nmである。処理時間は、一般に数秒間～約1時間、有利に約1～20分間であり、しかしこの際、若干の例では、この持続時間は、被覆の均一性のために、その厚さに対して通例は決定的ではない。その処理に続いて、20～200℃の温度で、10秒間～3時間の乾燥時間を行なうことができる。乾燥は、通例80～150℃で、5～20分間に渡って行なわれる。この乾燥工程は、空気中で、真空中で又は保護ガス、例えばアルゴン又は窒素ガス下に行なうことができる。有利な支持体として、例えば木材、天然繊維、金属、金属酸化物、ガラス、セラミック、エナメル、プラスチック、石、人工石、大理石、コンクリート又はビチューメンが挙げられる。

【0028】

従って、本発明の目的は、表面、特に極性表面の被覆のための本発明による組成物の使用でもある。そのような極性支持体は、例えばガラス、例えば石英ガラス又は珪硼酸ガラス、金属、例えば鋼鉄、銅、銀、アルミニウム又は合金、例えば真鍮、磁器、クリンカー、エナメル、鉍物であるが、天然物質も、例えば絹、サイザル又は麻でもある。

【0029】

極性の官能性を有するプラスチック表面、例えばポリアミド、ポリカルボネート、フェノールー、フラーン及びエポキシ樹脂、ポリスチロール又はポリエステルでも、同様に持続的に変性させることができる。更に、達成可能な高い架橋結合度によって、十分に非極性の支持体表面の安定な被覆も、例えばポリプロピレン、ポリエチレン又はポリメチルメタクリレートの場合に可能である。

【0030】

更に、本発明の目的は、本発明による組成物での被覆によって得られる表面変性された支持体である。そのような表面変性された支持体は、有利に0.1nm～1000μm、特に有利に0.1～500nmの厚さの被覆を有する。

【0031】

本発明により得られる表面変性された支持体は、卓越して、優れた耐水性、耐湿性、耐熱性、耐酸性及び耐アルカリ性及びそのUV-安定性で優れている。支持体上での被覆の付着は、通例、表面に対する化学的結合の形成が原則的に可能である限り卓越しており、更に同様に卓越した機械的安定性及び同時の可撓性及び弾性で持続的である。

【0032】

【実施例】

本発明を次の実施例につき詳説する：

例A

アルキルシランをベースとする組成物の製造

No. 1 (比較例)：

ガラスフラスコ中で、DYNASYLAN^(R)OCTEO (オクチルトリエトキシシラン) 5.0 g、酢酸酸性H₂O (pH=2.5; 蒸留水19.3 g) 5.0 gを、100%の酢酸0.7 g及びエタノール490.0 gと混合し、室温で5時間に渡って攪拌する。組成物は、DYNASYLAN^(R)OCTEO 1.0質量%、H₂O (pH=2.5) 1.0質量%及びエタノール98.0質量%に相当する。

【0033】

No. 2 (比較例)：

DYNASYLAN^(R)OCTEO (オクチルトリエトキシシラン) 5.0 g、塩酸 (HCl 37質量%/H₂O 63質量%) 1.0 g、エタノール493.5 g及びSnCl₂ × 2H₂O 0.5 gを、ガラスフラスコ中で室温で5時間攪拌する。組成物は、DYNASYLAN^(R)OCTEO 1.0質量%、H₂O 0.126質量%、HCl (無水) 0.074質量%、SnCl₂ × 2H₂O 0.1質量%及びエタノール98.7質量%に相当する。

【0034】

No. 3 (比較例)：

DYNASYLAN^(R)OCTEO (オクチルトリエトキシシラン) 5.0 g、塩酸 1.0 g、イソプロパノール493.5 g及びSnCl₂ × 2H₂O 0.5 gを、ガラスフラスコ中で室温で5時間攪拌する (熟成時間)。組成は、DYNASYLAN^(R)OCTEO 1.0質量%、H₂O 0.126質量%、HCl (無水) 0.074質量%、SnCl₂ × 2H₂O 0.1質量%及びイソプロパノール98.7質量%に相当する。

【0035】

窓ガラス板の処理：

被覆工程：

組成物を熟成直後に使用する。ガラス板をイソプロパノールで予め清浄化した後に、組成物1及び2で、20分間の浸漬工程によって処理する。ガラス板を組成物3で2分間のポリッシングによって両面被覆する。過剰溶液の流出後に (約1分間)、後処理を燥箱中で150℃で1時間に渡って行なう。

【0036】

耐水性の試験：

被覆したガラス板を蒸留水中で5時間に渡って煮沸する。

【0037】

疎水性/疎油性を、静的接触角の測定によって試験する (DIN EN 828、"Benetzbarkeit: Bestimmung durch Messung des Kontaktwinkels und der kritischen Oberflächenspannung fester Oberflächen")。接触角は、両表面 (空気-錫側) 上の異なる点で数回測定する (第1表参照)。

【0038】

【表1】

10

20

30

40

第1表

例A1～A3についての被覆試験の比較のまとめ

窓ガラス板 (組成物No.) [使用]	平均静的接触角(H ₂ O) 煮沸試験前 [°]	平均静的接触角(H ₂ O) 煮沸試験5時間後 [°]
(No.1)[浸漬]	75 ～ 81 ⇒ 78	60 ～ 66 ⇒ 63
(No.2)[浸漬]	96 ～ 106 ⇒ 101	68 ～ 66 ⇒ 67
(No.3)[ポリッシング]	94 ～ 97 ⇒ 96	65 ～ 72 ⇒ 69

10

【0039】

例B

フルオルアルキルシランをベースとする組成物の製造：

No. 4：

DYNASYLAN^(R)F8261 (3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオルオクチルトリエトキシシラン) 5.0 g、塩酸 (HCl 37 質量% / H₂O 63 質量%) 1.0 g、水 5 g、エタノール 488.4 g 及び SnCl₂ × 2H₂O 0.6 g を、ガラスフラスコ中で室温で5時間攪拌する (熟成時間)。組成は、DYNASYLAN^(R)F8261 1.0 質量%、H₂O 1.126 質量%、HCl (無水) 0.074 質量%、SnCl₂ × 2H₂O 0.12 質量% 及びエタノール 97.68 質量% に相当する。

20

【0040】

未処理ポリスチロール板、ポリエステル樹脂、施釉された磁器及びエナメル板金の処理：

被覆工程：

溶液を24時間の保持時間後に使用する。支持体をイソプロパノールで清浄化し、組成物を紙ナプキンで塗布 (ポリスチロール) するか又は5分間浸漬する (板金)。次いで、後処理を、ポリスチロールの場合には、乾燥箱中で80℃で1時間に渡って行い、エナメル板金は50℃で1時間乾燥させる。

30

【0041】

耐水性の試験：

被覆板を蒸留水中で5時間に渡って煮沸する。

【0042】

疎水性／疎油性を、静的接触角の測定によって試験する。接触角は、両表面上の異なる点で数回測定する (第2表参照)。

【0043】

40

【表2】

第2表

例B4についての被覆試験の比較のまとめ

支持体 (組成物No.)	平均静的接触角(H ₂ O) 煮沸試験前[°]	平均静的接触角(H ₂ O) 煮沸試験5時間後[°]
ポリスチロール, 未処理	61	< 60
ポリスチロール (No. 4)	94	98
ポリエステル, 未処理	98	---
ポリエステル (No. 4)	98	97
磁器, 未処理	41	---
磁器 (No. 4)	92	105
エナメル, 未処理	12	< 12
エナメル (No. 4)	95	93

【0044】

例C

フルオルアルキルシランをベースとする組成物の製造：

No. 5a：

DYNASYLAN^(R)F8261 (3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオルオクチルトリエトキシシラン) 5.0 g、塩酸 (HCl 37質量% / H₂O 63質量%) 1.0 g、イソプロパノール 493.5 g 及び SnCl₂ × 2H₂O 0.5 g を、ガラスフラスコ中で室温で3時間攪拌する (熟成時間)。組成は、DYNASYLAN^(R)F8261 (1.0質量%)、H₂O 0.126質量%、HCl (無水) 0.074質量%、SnCl₂ × 2H₂O 0.1質量% 及びイソプロパノール 98.7質量%に相当する。

【0045】

No. 5b (比較例)：

金属塩も鉱酸も含有しない標準として、DYNASYLAN^(R)F8261 を、イソプロパノール中1%で、H₂O 1質量%で予備加水分解し (pH 2.5；酢酸酸性)、比較のために使用する。

【0046】

窓ガラス板及びポリアクリルガラス板の処理：

被覆工程：

溶液を72時間の保持時間後に使用する。支持体をイソプロパノールで清浄化し、組成物を各1分間紙ナプキンで塗布する。被覆された標本を室温で1日間貯蔵する；後処理は行なわない。

【0047】

耐水性の試験：

被覆された板を蒸留H₂O中で5時間に渡って煮沸する。

【0048】

疎水性／疎油性を、静的接触角の測定によって試験する。接触角は、両表面上の異なる点で数回測定する (第3表参照)。

【0049】

【表 3】

第 3 表

例 C 5 についての被覆試験の比較のまとめ

支持体 (組成物No.)	平均静的接触角(H ₂ O) 煮沸試験前[°]	平均静的接触角(H ₂ O) 煮沸試験 5 時間後[°]
窓ガラス , 未処理	17	17
窓ガラス (No.5a)	98 ~ 103 ⇒ 101	81 ~ 95 ⇒ 88
窓ガラス (No.5b)	85	44
ポリアクリレート, 未処理	75	72
ポリアクリレート (No. 5a)	94	85

【0050】

例 D

フルオルアルキルシランをベースとする組成物の製造：

No. 6 (比較例)：

DYNASYLAN^(R)F8261 (3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオルオクチルトリエトキシシラン) 2.5 g、エタノール 244.7 g 及び SnCl₂ × 2H₂O 0.3 g を、ガラスフラスコ中で室温で 1 時間攪拌する。組成は、DYNASYLAN^(R)F8261 1.0 質量%、SnCl₂ × 2H₂O 0.12 質量% 及びエタノール 98.88 質量% に相当する。

【0051】

No. 7：

DYNASYLAN^(R)F8261 (3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオルオクチルトリエトキシシラン) 2.5 g、H₂O 2.5 g、塩酸 (HCl 37 質量% / H₂O 63 質量%) 0.5 g、エタノール 244.2 g 及び SnCl₂ × 2H₂O 0.3 g を、ガラスフラスコ中で室温で 1 時間攪拌する。組成は、DYNASYLAN^(R)F8261 1.0 質量%、H₂O 1.126 質量%、HCl (無水) 0.074 質量%、SnCl₂ × 2H₂O 0.12 質量% 及びエタノール 97.68 質量% に相当する。

【0052】

No. 8 (比較例)：

DYNASYLAN^(R)F8261 (3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオルオクチルトリエトキシシラン) 2.5 g、H₂O 2.5 g、塩酸 (HCl 37 質量% / H₂O 63 質量%) 0.5 g 及びエタノール 244.5 g を、ガラスフラスコ中で室温で 1 時間攪拌する (熟成時間)。組成は、DYNASYLAN^(R)F8261 1.0 質量%、H₂O 1.0 質量%、HCl (無水) 0.2 質量% 及びエタノール 97.80 質量% に相当する。

【0053】

No. 9：

DYNASYLAN^(R)F8261 (3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオルオクチルトリエトキシシラン) 2.5 g、H₂O 2.5 g、塩酸

(HCl 37質量%/H₂O 63質量%) 0.5 g、エタノール 244.2 g 及び AlCl₃ × 6H₂O 0.3 g を、ガラスフラスコ中で室温で5時間攪拌する(熟成時間)。組成は、DYNASYLAN^(R) F8261 1.0質量%、H₂O 0.126質量%、HCl (無水) 0.074質量%、AlCl₃ × 6H₂O 0.12質量% 及びエタノール 97.68質量%に相当する。

【0054】

No. 10:

DYNASYLAN^(R) F8261 (3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオルオクチルトリエトキシシラン) 2.5 g、H₂O 2.5 g、塩酸 (HCl 37質量%/H₂O 63質量%) 0.5 g、エタノール 244.2 g 及び FeCl₃ × 6H₂O 0.3 g を、ガラスフラスコ中で室温で1時間攪拌する。組成は、DYNASYLAN^(R) F8261 1.0質量%、H₂O 0.126質量%、HCl (無水) 0.074質量%、FeCl₃ × 6H₂O 0.12質量% 及びエタノール 97.68質量%に相当する。

10

【0055】

窓ガラス板の処理:

被覆工程:

溶液を異なる熟成時間後に使用する(第4表参照)。ガラス板をイソプロパノールで清浄化し、組成物中に5分間浸漬する。選択的に、組成物を紙ナプキンでポリッシングする。過剰の溶液の滴下除去後に、被覆された標本を150℃で1時間に渡って後処理する。

20

【0056】

耐水性の試験:

被覆したガラス板を蒸留H₂O中で5時間に渡って煮沸する。

【0057】

疎水性/疎油性を、静的接触角の測定によって試験する。接触角は、両表面上の異なる点で数回測定する(第4表参照)。

【0058】

【表4】

第4表

例D6～D10についての被覆試験の比較のまとめ

組成物 No. (熟成時間) [使用]	平均静的接触角(H ₂ O) 煮沸試験前 [°]	平均静的接触角(H ₂ O) 煮沸試験 5 時間後 [°]
No. 6 (1時間) [浸漬]	62	31
No. 6 (1時間) [ポリッシング]	77	45
No. 7 (1時間) [浸漬]	94	57
No. 7 (1時間) [ポリッシング]	94	66
No. 7 (5時間) [浸漬]	92	78
No. 7 (72 時間) [浸漬]	96	89
No. 8 (1 時間) [浸漬]	76	66
No. 8 (24 時間) [浸漬]	92	73
No. 9 (1 時間) [浸漬]	86	82
No. 9 (24 時間) [浸漬]	95	91
No. 10 (1 時間) [浸漬]	81	82
No. 10 (24 時間) [浸漬]	94	98

【0059】

例E：

フルオルアルキルシランをベースとする組成物の安定性

No. 11：

DYNASYLAN^(R) F8261 (3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオルオクチルトリエトキシシラン) 5.0 g、塩酸 (HCl 37 質量% / H₂O 63 質量%) 1.0 g、エタノール 493.5 g 及び SnCl₂ × 2H₂O 0.5 g を、ガラスフラスコ中で室温で数時間攪拌する。組成は、DYNASYLAN^(R) F8261 1.0 質量%、H₂O 0.126 質量%、HCl (無水) 0.074 質量%、SnCl₂ × 2H₂O 0.1 質量% 及びエタノール 98.7 質量% に相当する。

【0060】

溶液を、長時間試験のために、室温で、密閉ガラスフラスコ中に保存する。

【0061】

窓ガラス板を、イソプロパノールでの予備洗浄後に、溶液中での 20 分間の浸漬によって各々処理する。過剰溶液の流出除去後に、ガラス板を、実験室用乾燥箱中で 150 °C で 1 時間後処理する。疎水性 / 疎油性を、静的接触角の測定によって各々試験する。結果を第 5 表に挙げる。この結果から、組成物が 6 ヶ月間の貯蔵時間後も卓越して所望の特性を示すことが判明する。

【0062】

【表 5】

第5表

組成物 No.11 の安定性についての試験結果の比較のまとめ

組成物11の老化 (月)	静的接触角 [°] (被覆後)	静的接触角 [°] (100℃で H ₂ O 中 5 時間後)
0*	93	90
1	104	72
2	97	77
3	99	78
4	101	86
5	103	84
6	97	86

*5 時間後

【0063】

No. 12:

DYNASYLAN^(R)F8261 (3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオルオクチルトリエトキシシラン) 5.0 g、塩酸 (HCl 37 質量% / H₂O 63 質量%) 1.0 g、イソプロパノール 493.5 g 及び SnCl₂ × 2H₂O 0.5 g を、ガラスフラスコ中で室温で数時間攪拌する。組成は、DYNASYLAN^(R)F8261 1.0 質量%、H₂O 0.126 質量%、HCl (無水) 0.074 質量%、SnCl₂ × 2H₂O 0.1 質量% 及びイソプロパノール 98.7 質量% に相当する。

【0064】

溶液を、長時間試験のために、室温で、密閉ガラスフラスコ中に保存する。

【0065】

窓ガラス板を、紙ナプキンで2分間のポリッシングによって各々被覆する。更なる熱的後処理は行なわない。疎水性／疎油性を、静的接触角の測定によって各々試験する。結果を第6表にまとめる。この結果から、組成物が5ヵ月間の貯蔵時間後も卓越して所望の特性を示すことが判明する。

【0066】

【表6】

10

20

30

40

第6表

組成物No.12の安定性のための試験結果の比較のまとめ

組成物12の老化 (月)	静的接触角 [°] (被覆後)	静的接触角 [°] (100℃でH ₂ O中 5 時間後)
0*	101	88
1	100	86
2	102	71
3	98	90
4	101	88
5	97	96

* 3 日間後

10

20

フロントページの続き

- (74)代理人 230100044
弁護士 ラインハルト・アインゼル
- (72)発明者 ペーター イェンクナー
ドイツ連邦共和国 ラインフェルデン フリードリッヒエーベルトーシュトラッセ 8/22
- (72)発明者 ローラント エーデルマン
ドイツ連邦共和国 ヴェーア ハルトシュトラッセ 10
- (72)発明者 アルベルト・ヨハネス フリングス
ドイツ連邦共和国 ラインフェルデン デュラーシュトラッセ 50
- (72)発明者 ミヒャエル ホルン
ドイツ連邦共和国 ラインフェルデン マイゼンライン 11
- (72)発明者 ラルフ ラーヴェン
ドイツ連邦共和国 シュヴェルシュタット タールマッシュトラッセ 16
- (72)発明者 ヘルムート マック
ドイツ連邦共和国 ラインフェルデン ヴィーゼンタールシュトラッセ 81
- (72)発明者 ヤロスラフ モンキーヴィッツ
ドイツ連邦共和国 ラインフェルデン ブルステルシュトラッセ 2アー
- (72)発明者 ブルクハルト シュタントケ
ドイツ連邦共和国 レルラッハ クリショナシュトラッセ 25
- (72)発明者 エックハルト ユスト
ドイツ連邦共和国 ラインフェルデン デュラーシュトラッセ 57

審査官 関 美祝

- (56)参考文献 特開平08-105352 (JP, A)
特開平05-319867 (JP, A)
特開平04-136181 (JP, A)
特開平04-359086 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 7/12
C07F 7/18
C07F 7/21
C09K 3/18
C07C 17/30