

(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2005-508433

(P2005-508433A)

(43) 公表日 平成17年3月31日(2005.3.31)

(51) Int.Cl.⁷

C08G 65/336

B32B 27/00

B32B 27/30

C08L 71/02

F I

C08G 65/336

B32B 27/00 1 O 1

B32B 27/30 D

C08L 71/02

テーマコード (参考)

4 F 1 0 0

4 J 0 0 2

4 J 0 0 5

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 71 頁)

(21) 出願番号 特願2003-542288 (P2003-542288)
 (86) (22) 出願日 平成14年9月5日 (2002.9.5)
 (85) 翻訳文提出日 平成16年5月10日 (2004.5.10)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/028312
 (87) 国際公開番号 W02003/040247
 (87) 国際公開日 平成15年5月15日 (2003.5.15)
 (31) 優先権主張番号 10/007, 556
 (32) 優先日 平成13年11月8日 (2001.11.8)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 599056437
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-
 1000, セント ポール, スリーエム
 センター
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (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】 フルオロケミカルポリエーテルシランの部分的縮合物を含むコーティング組成物、およびそれらの使用

(57) 【要約】

ポリフルオロポリエーテルセグメントと1分子当たり少なくとも2つの加水分解性シラン基とを有する、少なくとも1つのフルオロケミカルポリエーテルシラン化合物と、1分子当たり少なくとも2つの加水分解性基を有する、1以上の非フッ素化合物と、を含む組成物、および/またはそれらの部分的縮合物が開示されている。この組成物は、耐久性のある撥水性、撥油性および防汚染性を基材に提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A．ポリフルオロポリエーテルセグメントと、1分子当たり少なくとも2つのシラン基 - Si(Y)_{3-x}(R¹)_x (式中、R¹はアルキル基を表し、Yは加水分解性基を表し、かつ x は 0 または 1 である) とを有する、少なくとも1つのフルオロケミカルポリエーテルシラン化合物と、

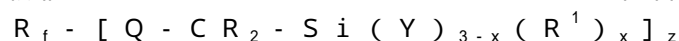
B．1分子当たり少なくとも2つの加水分解性基を有する、Si、Ti、Zr、B、Al、Ge、V、Pb、SnおよびZnからなる群より選択される元素Mの、実質的な量の1以上の非フッ素化合物と、

を含む組成物。

10

【請求項 2】

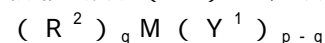
前記フルオロケミカルポリエーテルシラン化合物(A)が、次式：



(式中、R_fは多価ポリフルオロポリエーテルセグメントを表し、Qは有機二価連結基を表し、R¹はC₁~C₈アルキル基を表し、Yは加水分解性基を表し、Rは、水素、または1から4の炭素原子を有するアルキル基を表し、それによってR基は同一であっても異なってもよく、zは2、3または4であり、かつxは0または1である)に相当する、請求項1に記載の組成物。

【請求項 3】

前記成分(B)が、次式：



(式中、R²は非加水分解性基を表し、Mは、Si、Ti、Zr、B、Al、Ge、V、Pb、SnおよびZnからなる群より選択される元素を表し、pは、Mの原子価に依存して3または4であり、qは0、1または2であり、かつY¹は加水分解性基を表す)に従う化合物である、請求項1に記載の組成物。

20

【請求項 4】

架橋剤(C)をさらに含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項 5】

前記架橋剤(C)が、Si、Ti、Zr、B、Al、Ge、V、Pb、SnおよびZnからなる群より選択される元素M¹の化合物であり、前記架橋剤(C)が、1分子当たり、少なくとも1つの加水分解性基と、少なくとも1つの、架橋反応において連結可能な反応性官能基とをさらに有する、請求項4に記載の組成物。

30

【請求項 6】

成分(A)および(B)における前記加水分解性基が同一であっても異なってもよく、かつハライド基、アルコキシ基、アシロキシ基、アリールオキシ基またはポリオキシアルキレン基より独立して選択される、請求項1に記載の組成物。

【請求項 7】

前記ポリフルオロポリエーテルセグメントが、-(C_nF_{2n}O)-、-(CF(Z)O)-、-(CF(Z)C_nF_{2n}O)-、-(C_nF_{2n}CF(Z)O)-、-(CF₂CF(Z)O)- (式中、Zは、1から9の炭素原子および0から4の酸素原子を有する、直鎖、分枝鎖または環式の、ペルフルオロアルキル基、酸素置換ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアルコキシ基、または酸素置換ペルフルオロアルコキシ基であり、かつnは1から12までの数である)およびそれらの組み合わせからなる群より選択される過フッ素化繰返し単位を含む、請求項1に記載の組成物。

40

【請求項 8】

成分(A)と成分(B)との重量比が1:1から1:20である、請求項1に記載の組成物。

【請求項 9】

水および酸触媒または塩基触媒をさらに含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項 10】

50

有機溶媒をさらに含み、かつ成分（Ａ）が、組成物の総重量を基準として０．０１重量％と５重量％との間の量で存在し、かつ成分（Ｂ）が、組成物の総重量を基準として０．０１重量％と５重量％との間の量で存在する、請求項１に記載の組成物。

【請求項１１】

有機溶媒をさらに含み、かつ実質的に水を含まない、請求項１に記載の組成物。

【請求項１２】

組成物の総重量を基準として５０重量％以下の量で有機溶媒を含む、請求項１１に記載の組成物。

【請求項１３】

成分（Ａ）と成分（Ｂ）との重量比が１：１と１：９との間である、請求項１１に記載の組成物。 10

【請求項１４】

請求項１に記載の組成物の部分的縮合反応から誘導可能な組成物。

【請求項１５】

請求項１に記載の組成物を、基材の表面の少なくとも一部に適用する工程を含む、基材の処理方法。

【請求項１６】

成分（Ａ）、（Ｂ）および任意に（Ｃ）の混合物を提供する工程と、
成分（Ａ）、（Ｂ）および（Ｃ）を反応させて部分的縮合物を形成する工程と、
を含む、請求項１４に記載の組成物の製造方法。 20

【請求項１７】

成分（Ａ）および（Ｂ）の量が、希釈組成物の総重量を基準として０．０１重量％から５重量％の範囲であるように、請求項１１～１３のいずれか一項に記載の組成物を希釈する工程と、それに水および任意に塩基触媒または酸触媒をさらに添加する工程と、により前記混合物（ａ）が提供される、請求項１６に記載の方法。

【請求項１８】

前記基材を１５℃と３０℃との間の温度で乾燥させる工程をさらに含む、請求項１６に記載の方法。

【請求項１９】

請求項１５に記載の方法により得られる被覆基材。 30

【請求項２０】

次式：



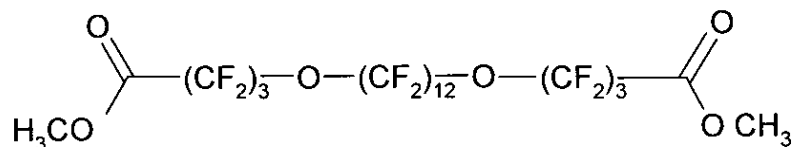
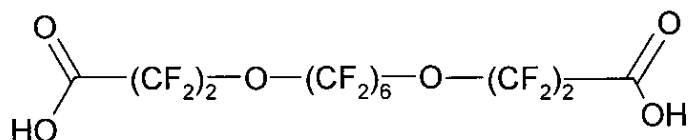
（式中、 n は、１から６までであり、 n' は、５から１２までであり、 X は、 $-COOH$ 、 $-COOM_{1/v}$ 、 $-COONH_4$ 、 $-COOR$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-COF$ 、 $-COCl$ 、 $-COR'$ 、 $CONR'R'$ 、 $-CH_2NH_2$ 、 $-CH_2NCO$ 、 $-CN$ 、 $-CH_2OSO_2R$ 、 $-CH_2OCOR$ 、 $-OC(O)CH_3$ 、 $-CH_2OCOCR' = CH_2$ 、 $-CONH(CH_2)_mSi(OR)_3$ 、 $-CH_2O(CH_2)_mSi(OR)_3$ からなる群より選択され、 M は、アンモニウム基、または１から４の原子価「 v 」を有する金属原子であり、各 R は、１から１４の炭素原子を有するアルキル基、１から１４の炭素原子を有するフルオロアルキル基、６から１０の環炭素原子を有するアリール基、および１から１４の炭素原子を有するヘテロ原子含有基からなる群より独立して選択され、かつ m は１から１１の整数であり、

R' は独立して H または R であるが、ただし、 R' はフルオロアルキル基ではない）のフッ素化合物を含む組成物。 40

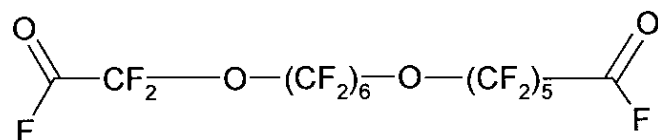
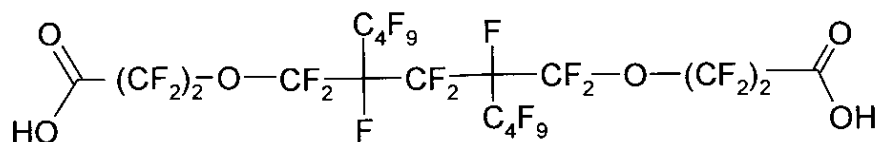
【請求項２１】

前記フッ素化合物が、

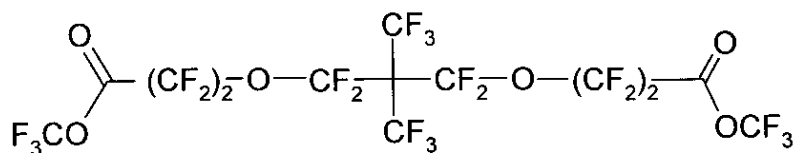
【化 1】



10



20



である、請求項 20 に記載の組成物。

30

【請求項 22】

次式：

$\text{X}(\text{CF}_2)_n-\text{O}-(\text{CF}_2)_q-(\text{C}_{n'}\text{F}_{2n'-2})-(\text{CF}_2)_q-\text{O}-(\text{CF}_2)_n\text{X}$
(式中、

n は、1 から 6 までであり、

$\text{C}_{n'}\text{F}_{2n'-2}$ は、シクロアルキレン部分を表し、 n' は 5 から 7 までであり、

X は、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOM}_{1/v}$ 、 $-\text{COONH}_4$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COF}$ 、 $-\text{COCl}$ 、 $-\text{COR}'$ 、 $-\text{CONR}'\text{R}'$ 、 $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{NCO}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{R}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCOR}$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCOCR}'=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OR})_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OR})_3$ からなる群より選択され、 M は、アンモニウム基、または 1 から 4 の原子価「 v 」を有する金属原子であり、

各 R は、1 から 14 の炭素原子を有するアルキル基、1 から 14 の炭素原子を有するフルオロアルキル基、6 から 10 の環炭素原子を有するアリール基、および 1 から 14 の炭素原子を有するヘテロ原子含有基からなる群より独立して選択され、

q は 0 または 1 であり、かつ m は 1 から 11 の範囲の整数であり、

R' は独立して H または R であるが、ただし、 R' はフルオロアルキル基ではない) のフッ素化合物を含む組成物。

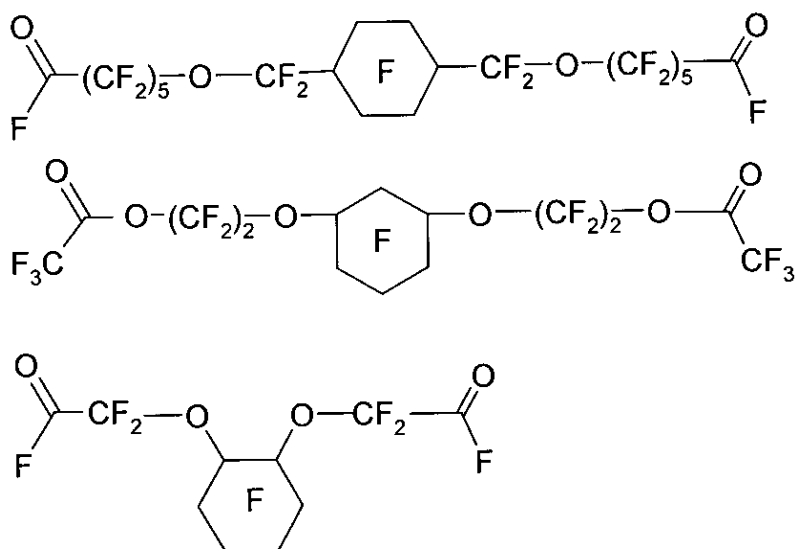
40

【請求項 23】

前記フッ素化合物が、

50

【化 2】



10

20

である、請求項 22 に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリフルオロポリエーテルセグメントと 1 分子当たり少なくとも 2 つの加水分解性シラン基とを有する、少なくとも 1 つのフルオロケミカルポリエーテルシラン化合物と、1 分子当たり少なくとも 2 つの加水分解性基を有する、1 以上の非フッ素化合物と、を含む組成物に関する。また本発明は、ポリフルオロポリエーテルセグメントと 1 分子当たり少なくとも 2 つの加水分解性シラン基とを有する、フルオロケミカルポリエーテルシラン化合物と、1 分子当たり少なくとも 2 つの加水分解性基を有する、1 以上の非フッ素化合物との間の部分的縮合反応から得られる部分的縮合物を含む組成物に関する。また本発明は、耐久性のある撥水性、撥油性および防汚染性を基材に提供するための組成物の使用に関する。

30

【背景技術】

【0002】

従来より、基材に撥剤特性を提供するために様々な努力が行われてきた。例えば、米国特許第 4,687,707 号 (=EP-A-0166363 号) は、抗汚れ特性を有する低反射率、透明材料を記載しており、これは、ポリフッ素化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コーティングを有する透明基材を含む。

40

【0003】

国際公開第 99/03941 号は、一般式 $R_a M Z_b$ ($a = 0$ から 3 ; $b = 1$ から 4 ; $a + b = 3, 4$) の少なくとも 1 つの化合物 (A) と、一般式 $R'_x M Z_y$ ($x = 1$ から 3 ; $y = 1$ から 3 ; $x + y = 3, 4$) の少なくとも 1 つの化合物 (B) との縮合物を含むコーティング材料 (式中、R は非加水分解性有機基であり、M は、元素周期表の主族 III から V、または亜族 II から IV より選択される元素であり、Z は加水分解性基であり、かつ少なくとも 1 つの R' は、少なくとも 2 つの原子により M から分離したペルフルオロポリエーテル構造を含有し、かつ少なくとも 1 つの R は、少なくとも 1 つの R' と同等ではない) に関する。組成物は、多孔性ポリマーのような基材に疎油性を提供するために使用される。

50

【 0 0 0 4 】

米国特許第 5, 7 3 9, 3 6 9 号 (= E P - A - 0 7 3 8 7 7 1 号) 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、任意にさらに (C) アルキル基含有アルコキシシランとの反応生成物を含む水溶性表面処理剤に関する。ガラスおよび他の基材を処理して、それらに撥水性のような特性を付与する溶液を形成するために、この薬剤を水で希釈する。

【 0 0 0 5 】

米国特許第 5, 9 1 9, 8 8 6 号は、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、および同化合物を含有する室温硬化性ケイ素組成物に関する。

【 0 0 0 6 】

米国特許第 5, 3 0 6, 7 5 8 号 (= E P - A - 0 4 3 3 0 7 0 号) は、フルオロカーボンをベースとする、硬化性、架橋性組成物、および低表面エネルギーリリースライナーを形成するために使用することができる、それらから調製されたコーティングを記載している。

10

【 0 0 0 7 】

米国特許第 5, 9 2 2, 7 8 7 号 (= E P - 0 7 9 7 1 1 1 号) は、ペルフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物を含有する組成物に関する。抗汚損性フィルムを形成するために、この組成物を使用することができる。

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

20

【 0 0 0 8 】

しかしながら、我々の調査結果によると、従来から既知の幾つかの表面コーティングは、容認できるレベルの初期の撥剤特性を提供するが、コーティングの摩耗のため、しばしば撥剤特性の損失に遭遇することが指示される。

【 0 0 0 9 】

従って、基材上に、非常に耐久性のある撥水性、撥油性および/または防汚染性コーティングを提供することが可能なコーティング組成物を提供することが望ましい。特に、摩耗条件下でさえ初期の撥剤特性が実質的に維持される、耐久性のあるコーティングを提供することが望ましい。さらに、好ましくは、コーティング組成物を環境的に好ましい方法で適用および使用することができ、そして確実で、都合が良く、かつコスト効率の良い方法で製造することができる。加えて、コーティングは、望ましくは UV 光への暴露に対して良好な耐久性を有し、すなわち、撥剤特性は UV 光への暴露時に実質的に低下しない。さらに、特に、ガラスのような透明な基材を組成物で処理する場合、光学的に透明なコーティングを得ることが望ましい。また、被覆基材に高温での熱処理を受けさせることを必要とせずに、所望の撥剤特性が得られることも望ましい。

30

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 0 】

1 つの態様において、本発明は、 (A) ポリフルオロポリエーテルセグメントと、1 分子当たり少なくとも 2 つのシラン基 - Si (Y) _{3-x} (R¹)_x (式中、R¹ はアルキル基を表し、Y は加水分解性基を表し、かつ x は 0 または 1 である) とを有する、1 以上のフルオロケミカルポリエーテルシラン化合物と、 (B) 1 分子当たり少なくとも 2 つの加水分解性基を有する、Si、Ti、Zr、B、Al、Ge、V、Pb、Sn および Zn からなる群より選択される元素 M の、実質的な量の 1 以上の非フッ素化合物と、を含む組成物を提供する。もう 1 つの態様において、本発明は、 (A) と (B) との反応生成物を提供する。

40

【 0 0 1 1 】

さらなる態様において、本発明は、上記で定義された組成物の部分的縮合から誘導可能な組成物を提供する。本発明に関連して、「部分的縮合」および「部分的縮合物」は、縮合反応に利用可能な加水分解性基の実質的な量を残しながら、混合物中の加水分解性基の幾らかが反応したことを意味する。典型的に、部分的縮合は、少なくとも 20 %、好ましく

50

は少なくとも30%、より好ましくは少なくとも50%の加水分解性基が、依然として縮合反応に利用可能であることを意味する。

【0012】

なおさらなる態様において、本発明は、上記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適用する工程を含む、基材の処理方法も提供する。本発明のフルオロケミカル組成物を使用して基材を処理することができ、この組成物は、かかる基材を撥油性および撥水性にすることができ、および/またはそれらに防汚染性を提供する。

【0013】

この組成物は、低濃度の適用において一般的に有効であり、かつ良好な耐久性を有する。セラミック、ガラス、イノックス(inox)およびクロム酸化鋼のような基材を撥水性および/または撥油性にさせるために、この組成物は特に有用である。 10

【0014】

さらなる態様において、本発明は、上記で定義された組成物を容易に調製することができる組成物も提供する。かかる組成物は、成分(A)と(B)とを含み、実質的に水を含まない。実質的に水を含まないとは、組成物が水を含有しないか、水の量が非常に低いため、かかる組成物中で成分(A)と(B)との間の反応が生じないことを意味する。好ましくは、これらの組成物は、酸触媒または塩基触媒も含まず、そして均質な混合物が得られるように有機溶媒の量を都合良く含有する。

【0015】

本発明と関連する用語「均質な混合物」は、室温で、少なくとも24時間、好ましくは1ヵ月間、組成物が安定であることを意味する。しかしながら、実質的な沈殿または相分離が生じることなく、幾らかの曇りが生じてよい。 20

【0016】

本発明と関連する用語「加水分解性基」は、適切な条件下で縮合反応を受けることが直接可能である基か、または適切な条件下で加水分解が可能であり、それによって、縮合反応を受けることが可能である化合物が得られる基のいずれかを指す。適切な条件としては、任意に縮合触媒の存在下で、酸性または塩基性水性条件が挙げられる。

【0017】

従って、本発明で使用される場合、用語「非加水分解性基」は、適切な条件下で縮合反応を直接受けることが不可能である基か、または加水分解性基を加水分解するための上記条件下で加水分解が不可能である基のいずれかを指す。 30

【0018】

本明細書で使用される場合、用語、化合物の「実質的な量」は、特定の反応(例えば、縮合反応)を促進するために必要とされる化合物の触媒量より多い化合物の量を指す。従って、その化合物の実質的な量を含む組成物は、一般的に、得られる生成物がその化合物の少なくとも一部から形成されるように、化合物が反応物として作用することを可能にする。

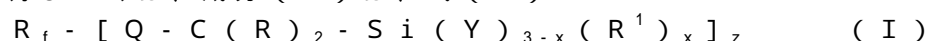
【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

成分(A)は、ポリフルオロポリエーテルセグメントと、1分子当たり少なくとも2つのシラン基 - Si(Y)_{3-x}(R¹)_x (式中、R¹はアルキル基(例えば、C₁~C₈、好ましくはC₁~C₄第一級または第二級アルキル基)を表し、Yは加水分解性基を表し、かつxは0または1である)とを有する、少なくとも1つのフルオロケミカルポリエーテルシラン化合物を含む。 40

【0020】

好ましくは、成分(A)は、式(I)：



(式中、R_fは多価ポリフルオロポリエーテルセグメントを表し、Qは有機二価架橋基を表し、R¹はアルキル基(好ましくは1から8、より好ましくは1から4の炭素原子を含有する)を表し、Yは加水分解性基を表し、Rは、水素、または1から4の炭素原子を有 50

するアルキル基を表し、かつ R 基は同一であっても異なってもよく、x は 0 または 1 であり、かつ z は 2、3 または 4 である) に従うフルオロケミカルポリエーテルシラン化合物である。好ましくは、両 R 基は水素である。

【0021】

加水分解性基 Y は、同一であっても異なってもよく、かつ一般的に、適切な条件下で、例えば、酸性または塩基性水性条件下で加水分解が可能であり、次いで、フルオロケミカルシラン化合物は縮合反応を受けることができる。好ましくは、加水分解性基は加水分解時に、シラノール基のような、縮合反応を受けることが可能である基を生じる。

【0022】

加水分解性基の例としては、塩素、臭素、ヨウ素またはフッ素のようなハライド基、アルコキシ基 - OR' (式中、R' は、好ましくは 1 から 6、より好ましくは 1 から 4 の炭素原子を含有し、1 以上のハロゲン原子により任意に置換されていてよい低級アルキル基を表す)、アシロキシ基 - O(CO) - R'' (式中、R'' は、好ましくは 1 から 6、より好ましくは 1 から 4 の炭素原子を含有し、1 以上のハロゲン原子により任意に置換されていてよい低級アルキル基を表す)、アリアルオキシ基 - OR''' (式中、R''' は、好ましくは 6 から 12、より好ましくは 6 から 10 の炭素原子を含有し、ハロゲン、および 1 以上のハロゲン原子により任意に置換されていてよい C₁ ~ C₄ アルキル基より独立して選択される 1 以上の置換基により任意に置換されていてよいアリアル部分を表す) が挙げられる。上記式において、R'、R'' および R''' は、分枝構造を含んでもよい。

10

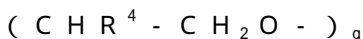
20

【0023】

本明細書に参照として組み入れられる米国特許第 5,274,159 号に開示されるように、適切な加水分解性基としては、次式



(式中、A は次式



(式中、q は、1 から 40、好ましくは 2 から 10 の値を有する数であり、R⁴ は水素またはメチルであり、かつ少なくとも 70% の R⁴ は水素である) を有する二価親水性基 (a) であり、かつ R³ は独立して、水素、または 1 から 4 の炭素原子を有する低級アルキル基である) のポリオキシアルキレン基も挙げられる。

30

【0024】

加水分解性基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基およびプロポキシ基、塩素、ならびにアセトキシ基が挙げられる。特に好ましい加水分解性基としては、メトキシ基およびエトキシ基のような C₁ ~ C₄ アルコキシ基が挙げられる。基材上に透明コーティングを得ることが望まれる場合、C₂ ~ C₄ アルコキシ基が好ましい。

【0025】

フッ素化ポリエーテルシランを表す上記式 (I) 中の二価ポリフルオロポリエーテル基 R_f は、直鎖、分枝鎖および / または環式構造を含み得、これは、飽和であっても不飽和であってもよく、かつ 1 以上のカテナリー酸素原子を含有する (すなわち、1 以上の非隣接 -CF₂- 基が -O- 基により置換されていてよい)。R_f は、好ましくは過フッ素化基である (すなわち、C - F 結合により、全ての C - H 結合が置換される)。より好ましくは、それは、- (C_nF_{2n}O) -、- (CF(Z)O) -、- (CF(Z)C_nF_{2n}O) -、- (C_nF_{2n}CF(Z)O) -、- (CF₂CF(Z)O) - およびそれらの組み合わせの群より選択される過フッ素化繰返し単位を含み、ここでは、繰返し単位は一般的に、ランダムに、ブロックに、または交互に配列され、かつ任意に、- (C_nF_{2n}) - および - (CF(Z)) - 単位を含み得、ここでは、n は 1 から 12 まで、好ましくは 1 から 4 までの数である。また、R_f は、環式ペルフルオロ基、例えば、環式 - C₆F₁₀ - 基を含んでもよい。

40

【0026】

これらの繰返し単位において、Z は、ペルフルオロアルキル基、酸素含有ペルフルオロア

50

ルキル基、ペルフルオロアルコキシ基、または酸素置換ペルフルオロアルコキシ基であり、これらは全て、直鎖、分枝鎖または環式であり得、かつ好ましくは約 1 から約 9 の炭素原子および 0 から約 4 の酸素原子を有する。これらの繰返し単位から製造されたポリマー部分を含有するポリフルオロポリエーテルの例は、米国特許第 5,306,758 号 (ペレライト (Pellerite)) に開示されている。

【0027】

1つの実施形態において、二価ペルフルオロポリエーテル基のおおよそ平均構造としては、 $-CF_2O(CF_2O)_m(C_2F_4O)_pCF_2-$ (式中、 m の平均値は 0 から約 50 であり、かつ p の平均値は 0 から約 50 であるが、ただし、 m と p との両方が同時に 0 であることはない)、 $-CF(CF_3)-(OCF_2CF(CF_3))_pO-R_f'-O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)-$ 、 $-CF_2O(C_2F_4O)_pCF_2-$ および $-(CF_2)_3O(C_4F_8O)_p(CF_2)_3-$ (式中、 R_f' は、1 以上の炭素および任意にカテナリー O または N を含有する二価ペルフルオロアルキレン基である) が挙げられる。これらのおおよそ平均構造中の m および p の値は変動し得る。好ましくは、 m の平均値は、約 1 から約 50 の範囲内であり、そして p の平均値は、約 3 から約 40 の範囲内である。これらはポリマー材料であるので、かかる化合物は合成時に混合物として存在し、これは使用のために適切である。繰返し単位は、一般的に、ランダム、ブロックまたは交互配列で位置してよい。

10

【0028】

合成時に、これらの構造は、典型的にポリマー単位の混合物を含む。おおよそ平均構造は、構造の混合物のおおよそ平均である。さらに、過フッ素化繰返し単位の分布は、規則的であってもランダムであってもよい。

20

【0029】

二価連結基 Q は、同一であっても異なってもよく、直鎖、分枝鎖または環式構造を含み得、これは飽和であっても不飽和であってもよく、かつ好ましくは 1 から 15 の原子を含有する。基 Q は、1 以上のヘテロ原子 (例えば、酸素、窒素またはイオウ) および / または 1 以上の官能基 (例えば、カルボニル、アミド、ウレタンまたはスルホンアミド) を含み得る。1 以上のハロゲン原子 (好ましくは、フッ素原子) により置換することも可能であるが、これにより化合物の不安定性が導かれ得るため、あまり望ましくない。好ましくは、二価連結基 Q は、加水分解に対して実質的に安定である。

30

【0030】

例えば、Q は、典型的に 1 から 15 の炭素原子を含む、飽和または不飽和炭化水素基であってよい。好ましくは、Q は、好ましくは 1 から 10 の炭素原子を含有し、かつ 1 から 4 のヘテロ原子および / または 1 から 4 の官能基を任意に含有し、より好ましくは、少なくとも 1 つの官能基を含有する、直鎖炭化水素基である。

【0031】

適切な連結基 Q としては、共有結合に加えて、以下の構造が挙げられる。このリストの目的のために、各 k は独立して 0 から約 20 の整数であり、 k' は独立して 0 から 20、好ましくは 2 から 12、そして最も好ましくは 2 から 6 の整数であり、 R_1' は、水素、フェニル、または 1 から約 4 の炭素原子を有するアルキルであり、かつ R_2' は、1 から約 20 の炭素原子を有するアルキルである。

40

【0032】

【表 1】

$-\text{SO}_2\text{NR}_1' (\text{CH}_2)_k \text{O} (\text{O}) \text{C}-$	$-\text{CONR}_1' (\text{CH}_2)_k \text{O} (\text{O}) \text{C}-$
$-(\text{CH}_2)_k \text{O} (\text{O}) \text{C}-$	$-\text{CH}_2\text{CH} (\text{OR}_2') \text{CH}_2 \text{O} (\text{O}) \text{C}-$
$-(\text{CH}_2)_k \text{C} (\text{O}) \text{O} (\text{CH}_2)_{k'} -$	$-(\text{CH}_2)_k \text{SC} (\text{O}) -$
$-(\text{CH}_2)_k \text{O} (\text{CH}_2)_k \text{O} (\text{O}) \text{C}-$	$-(\text{CH}_2)_k \text{S} (\text{CH}_2)_k \text{O} (\text{O}) \text{C}-$
$-(\text{CH}_2)_k \text{SO}_2 (\text{CH}_2)_k \text{O} (\text{O}) \text{C}-$	$-(\text{CH}_2)_k \text{S} (\text{CH}_2)_k \text{OC} (\text{O}) -$
$-(\text{CH}_2)_k \text{SO}_2 \text{NR}_1' (\text{CH}_2)_k \text{O} (\text{O}) \text{C}-$	$-(\text{CH}_2)_k \text{SO}_2 -$
$-\text{SO}_2 \text{NR}_1' (\text{CH}_2)_k \text{O} (\text{CH}_2)_{k'} -$	$-\text{SO}_2 \text{NR}_1' (\text{CH}_2)_k -$
$-(\text{CH}_2)_k \text{O} (\text{CH}_2)_k \text{C} (\text{O}) \text{O} (\text{CH}_2)_{k'} -$	$-(\text{CH}_2)_k \text{SO}_2 \text{NR}_1' (\text{CH}_2)_k \text{C} (\text{O}) \text{O} (\text{CH}_2)_{k'} -$
$-(\text{CH}_2)_k \text{SO}_2 (\text{CH}_2)_k \text{C} (\text{O}) \text{O} (\text{CH}_2)_{k'} -$	$-\text{CONR}_1' (\text{CH}_2)_k \text{C} (\text{O}) \text{O} (\text{CH}_2)_{k'} -$
$-(\text{CH}_2)_k \text{S} (\text{CH}_2)_k \text{C} (\text{O}) \text{O} (\text{CH}_2)_{k'} -$	$-\text{CH}_2\text{CH} (\text{OR}_2') \text{CH}_2 \text{C} (\text{O}) \text{O} (\text{CH}_2)_{k'} -$
$-\text{SO}_2 \text{NR}_1' (\text{CH}_2)_k \text{C} (\text{O}) \text{O} (\text{CH}_2)_{k'} -$	$-(\text{CH}_2)_k \text{O} (\text{CH}_2)_{k'} -$
$-\text{OC} (\text{O}) \text{NR}' (\text{CH}_2)_k -$	$-(\text{CH}_2)_k \text{NR}_1' -$
$-\text{C}_k \text{H}_{2k} - \text{OC} (\text{O}) \text{NH}-$	$-\text{C}_k \text{H}_{2k} - \text{NR}_1' \text{C} (\text{O}) \text{NH} (\text{CH}_2)_{k'} -$
$-(\text{CH}_2)_k \text{NR}_1' \text{C} (\text{O}) \text{O} (\text{CH}_2)_{k'} -, \text{および}$	$-(\text{CH}_2)_k -$

10

20

30

40

50

【 0 0 3 3 】

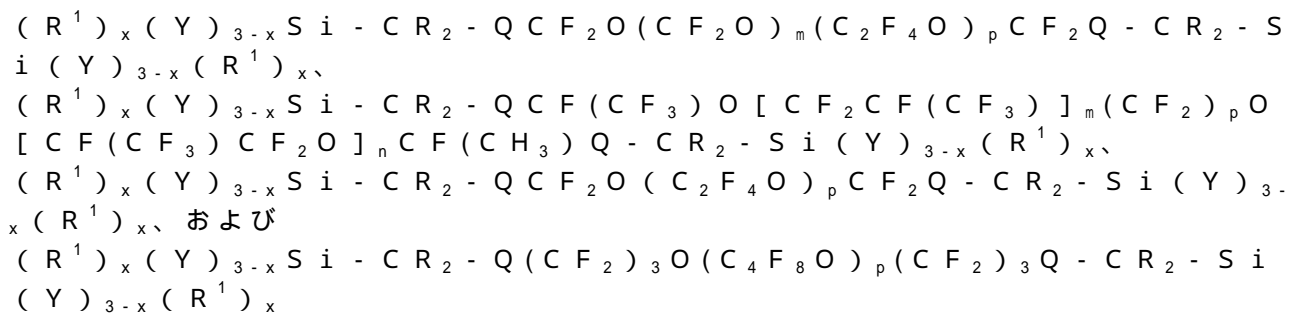
好ましい連結基 Q は、 $-\text{C} (\text{O}) \text{NH} (\text{CH}_2)_2 -$ および $-\text{OC} (\text{O}) \text{NH} (\text{CH}_2)_2 -$ である。

【 0 0 3 4 】

都合良く使用される式 (I) の化合物は、一般的に、少なくとも約 650、そして好ましくは少なくとも約 1000 の分子量を有する。式 I の記載に関して、組成物が化合物の混合物、従って分子量の混合物を含むことは理解されるだろう。

【 0 0 3 5 】

好ましいフッ素化ジシラン (A) の例としては、制限されないが、以下の近似平均構造が挙げられる。



【 0 0 3 6 】

好ましくは、各フッ素化ポリエーテルシランにおいて、Q は窒素原子を含有する。より好ましくは、1分子あたり少なくとも1つの $\text{Q} - \text{CR}_2 - \text{Si} (\text{Y})_{3-x} (\text{R}^1)_x$ 基は、 $\text{C} (\text{O}) \text{NH} (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{OR})_3$ または $\text{OC} (\text{O}) \text{NH} (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{OR})_3$ (式中、R は、メチル、エチル、ポリエチレンオキシまたはそれらの混合物である) である。

【 0 0 3 7 】

標準技術を使用して、式 (I) の化合物を合成することができる。例えば、米国特許第 3,810,874 号 (ミッチ (Mitsch) ら) に従って、市販品として入手可能または容易に合成されるペルフルオロポリエーテルエステル (またはそれらの官能基誘導体) を、3-アミノプロピルアルコキシシランのような官能化アルコキシシランと組み合わせることができる。ペルフルオロポリエーテル中にシラン基を組み入れることと同等に、エステル以外の官能基を容易に使用することができることは理解されるであろう。

【0038】

本発明の特定の実施形態に従って、かかるペルフルオロポリエーテルエステルを、炭化水素ポリエーテルジエステルの直接フッ素化を通して調製することができる。直接フッ素化は、炭化水素ポリエーテルジエステルを F_2 と接触させる工程を含む。従って、炭化水素ポリエーテルジエステル上の水素原子はフッ素原子により置換され、それによって一般的に、相当するペルフルオロポリエーテルジエステルが得られる。直接フッ素化方法は、例えば、米国特許第5,578,278号および第5,658,962号に開示されており、それらは本明細書に参照として組み入れられる。

【0039】

フルオロケミカルポリエーテルシランの調製で使用するために適切な中間体の例は、一般式 $R_f - X_z$ (式中、 R_f は、式 I に関して以前に定義された通りであり、かつ z は 2、3 または 4 である) によって表される。特に有用な中間体は、一般式



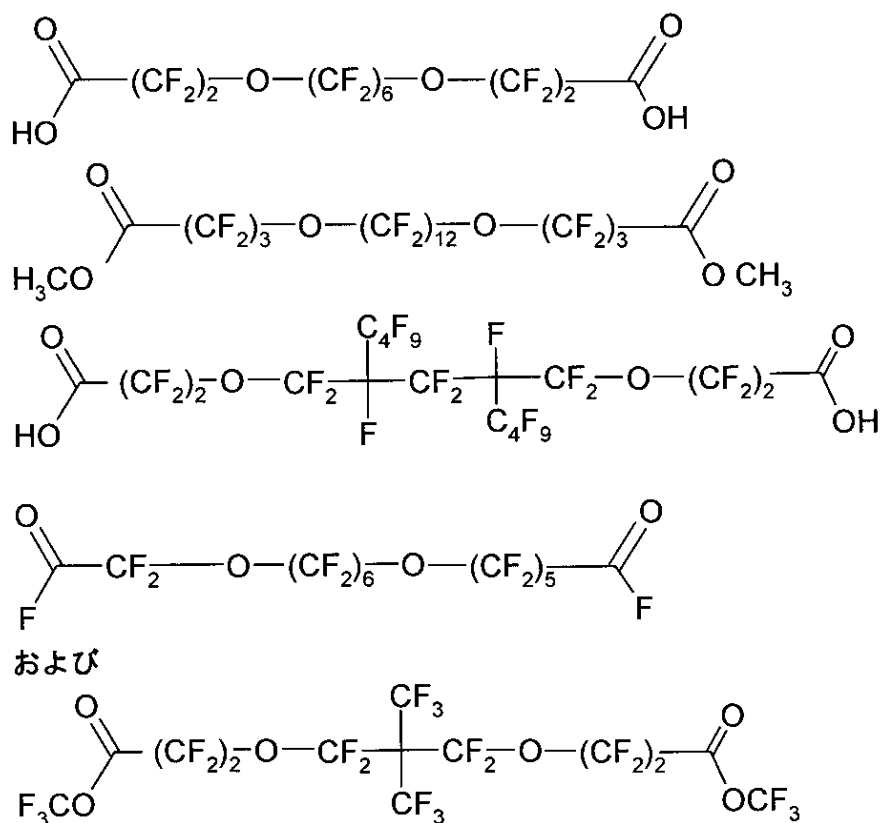
(式中、 n は、1 から 6 の範囲、そして好ましくは 1 から 3 の範囲であり、 n' は、5 から 12 の範囲、そして好ましくは 5 から 7 の範囲であり、 X は、 $-COOH$ 、 $-COOM_{1/v}$ 、 $-COONH_4$ 、 $-COOR$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-COF$ 、 $-COCl$ 、 $-COR$ 、 $CONR'R'$ 、 $-CH_2NH_2$ 、 $-CH_2NCO$ 、 $-CN$ 、 $-CH_2OSO_2R$ 、 $-CH_2OCOR$ 、 $-OC(O)CH_3$ 、 $-CH_2OCOCR' = CH_2$ 、 $-CONH(CH_2)_mSi(OR)_3$ および $-CH_2O(CH_2)_mSi(OR)_3$ からなる群より選択され、

M は、1 から 4 の原子価「 v 」を有する金属原子であり、各 R は、1 から 14 の炭素原子を有するアルキル基、1 から 14 の炭素原子を有するフルオロアルキル基、6 から 10 の環炭素原子を有するアリール基、および 1 から 14 の炭素原子を有するヘテロ原子含有基からなる群より独立して選択され、かつ m は 1 から 11 の範囲の整数であり、 R' は独立して H または R であるが、ただし、 R' はフルオロアルキル基ではない) により表される。

【0040】

具体的な構造は、以下により例示される。

【化1】



10

20

【0041】

上記の新規構造に関して、描写されたものに対して他の官能基が置換されてもよいことが理解されるだろう。例えば、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 基は、前記の通り、 $-\text{COOM}_{1/v}$ 、 $-\text{COONH}_4$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COF}$ 、 $-\text{COCl}$ 、 $-\text{COR}$ 、 $\text{CONR}'\text{R}'$ 、 $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{NCO}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{R}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCOR}$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCOCR}'=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OR})_3$ 、および $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OR})_3$ により置換されてよい。

30

【0042】

追加的な実施形態は、

$\text{X}(\text{CF}_2)_n-\text{O}-(\text{CF}_2)_q-(\text{C}_{n'}\text{F}_{2n'-2})-(\text{CF}_2)_q-\text{O}-(\text{CF}_2)_n\text{X}$ (式中、 n は、1から6の範囲、そして好ましくは1から3の範囲であり、 $\text{C}_{n'}\text{F}_{2n'-2}$ は、シクロアルキレン部分を表し、 n' は5から12の範囲、そして好ましくは6から8の範囲であり、 X は、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOM}_{1/v}$ 、 $-\text{COONH}_4$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COF}$ 、 $-\text{COCl}$ 、 $-\text{COR}'$ 、 $\text{CONR}'\text{R}'$ 、 $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{NCO}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{R}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCOR}$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCOCR}'=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OR})_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OR})_3$ からなる群より選択され、 M は、1から4の原子価「 v 」を有する金属原子であり、各 R は、1から14の炭素原子を有するアルキル基、1から14の炭素原子を有するフルオロアルキル基、6から10の環炭素原子を有するアリール基、および1から14の炭素原子を有するヘテロ原子含有基からなる群より独立して選択され、 q は0または1であり、かつ m は1から11の範囲の整数であり、 R' は独立して H または R であるが、ただし、 R' はフルオロアルキル基ではない)を含む組成物である。

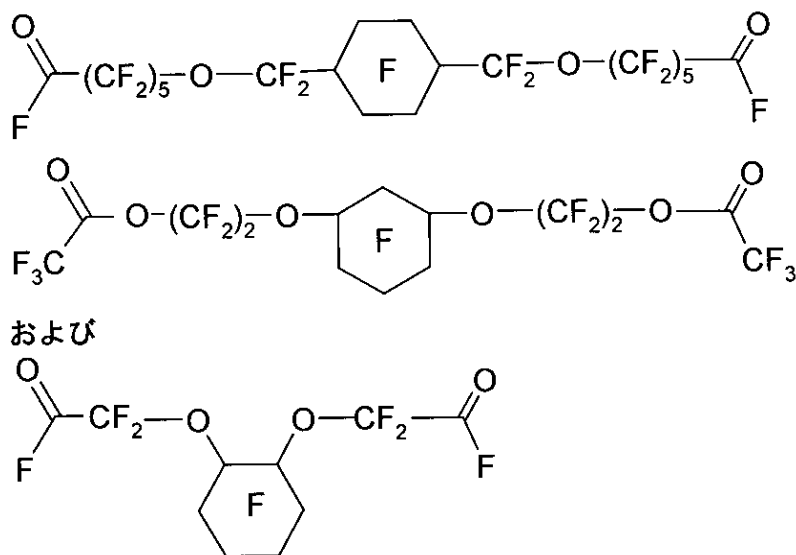
40

【0043】

50

具体的な過フッ素化シクロアルキレン含有構造は、以下により例示される。

【化 2】



10

20

【0044】

別の方法において、ペルフルオロポリエーテルジオールを、3-トリメトキシシリルプロピルイソシアネートのような官能化アルコキシシランと反応させることができる。この方法の修正は、実施例に記載されている。かかる材料は、処理組成物中で使用される前に、精製が必要とされてもされなくてもよい。

【0045】

本発明において、化合物(A)の混合物および/または(B)の混合物が使用されてもよい。

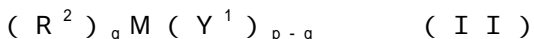
【0046】

本発明において使用される場合、成分(B)は、1分子当たり少なくとも2つの加水分解性基を有する、Si、Ti、Zr、B、Al、Ge、V、Pb、SnおよびZnからなる群より選択される元素Mの、1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に直接結合している。

30

【0047】

本発明の1つの実施形態において、成分(B)は、次式(II)



(式中、 R^2 は非加水分解性基を表し、Mは、Si、Ti、Zr、B、Al、Ge、V、Pb、SnおよびZnからなる群より選択される原子価 $p+q$ の元素を表し、pは、Mの原子価に依存して3または4であり、qは0、1または2であり、かつ Y^1 は加水分解性基を表す)に従う化合物を含む。

40

【0048】

成分(B)に存在する加水分解性基は、同一であっても異なってもよく、かつ一般的に、適切な条件下で、例えば、酸性または塩基性水性条件下で加水分解が可能であり、成分(B)は縮合反応を受けることができる。好ましくは、加水分解性基は加水分解時に、ヒドロキシル基のような、縮合反応を受けることが可能である基を生じる。

【0049】

加水分解性基の典型のおよび好ましい例としては、成分(A)に関して記載されたものが挙げられる。好ましくは、成分(B)としては、テトラ-、トリ-またはジアルコキシ(好ましくは、1から4の炭素原子を含有する)化合物が挙げられる。

50

【 0 0 5 0 】

非加水分解性基 R^2 は、同一であっても異なってもよく、かつ一般的に、上記条件下で加水分解が不可能である。例えば、非加水分解性基 R^2 は、炭化水素基、例えば、直鎖または分枝鎖であってよく、かつ 1 以上の脂肪族環式炭化水素構造を含んでよい $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基、 $C_6 \sim C_{30}$ アリール基（ハロゲンおよび $C_1 \sim C_4$ アルキル基より選択される 1 以上の置換基によって任意に置換されている）、または $C_7 \sim C_{30}$ アラルキル基から独立して選択されてよい。

【 0 0 5 1 】

1 つの実施形態において、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 $C_1 \sim C_4$ アルキル基より選択される 1 以上の置換基によって任意に置換されている）より独立して選択される。

10

【 0 0 5 2 】

好ましい化合物（B）としては、M が Ti、Zr、Si および Al であるものが挙げられる。成分（B）の代表例としては、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、テトラ - n - プロピルジルコネート等が挙げられる。より好ましい化合物としては、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）としては、テトラエトキシシランが挙げられる。単一化合物または化合物（B）の混合物を使用してよい。

20

【 0 0 5 3 】

任意に、コーティングの耐久性をさらに増加させるために、組成物は 1 以上の架橋剤（C）を含んでよい。成分（C）は、成分（A）および（B）のものから、追加的な官能性を有する化合物より選択されてよい。例えば、成分（C）は、1 分子当たり、少なくとも 1 つの加水分解性基と、少なくとも 1 つの、架橋反応において連結可能な反応性官能基とを有する、Si、Ti、Zr、B、Al、Ge、V、Pb、Sn および Zn からなる群より選択される元素 M^1 の化合物を含んでよい。好ましくは、前記少なくとも 1 つの加水分解性基は、元素 M^1 に直接結合している。

30

【 0 0 5 4 】

適切および好ましい加水分解性基としては、成分（A）に関して記載された基が挙げられる。成分（C）が 1 以上の加水分解性基を含む場合、これらは同一であっても異なってもよい。特に好ましい加水分解性基は、メトキシ、エトキシ、イソ - および（好ましくは）n - プロポキシ、またはイソ - および（好ましくは）n - ブトキシ基のような $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基より選択される。

【 0 0 5 5 】

反応性官能基は、成分（A）、（B）および（C）より得ることができる重縮合生成物にさらなる架橋官能性を提供するために、架橋反応において連結可能な基である。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よい。成分（C）が、1 以上の反応性官能基を含む場合、これらの基は同一であっても異なってもよい。これらの中で、ビニル、アクリレートまたはメタクリレート基のようなフリー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 5 6 】

好ましい架橋剤を、式（IV）：



（式中、

L は、アミノ基、エポキシ基、メルカプタンまたは無水物基のような縮合または付加反応により反応し得る反応性官能基、あるいはフリーラジカル重合により反応し得る反応性官能基を表し、かつ

50

Q、Yおよび R^1 は、式Iに関して記載された通りであり、かつxは0、1または2である)によって表すことができる。

【0057】

式Vに関して、好ましくは、Qは、アルキレン(好ましくは1から10、より好ましくは1から6の炭素原子を含有する)、アリーレン(好ましくは6から20の炭素原子を含有し、1以上の $C_1 \sim C_4$ アルキル基、ハロゲン原子またはそれらの混合物によって置換されていてよい)、式 $(-O-R-)_n$ のオキシアルキレン基(式中、Rは、二価、直鎖または分枝鎖低級アルキル基(好ましくは1から6の炭素原子を含有する)より独立して選択され、かつnは、1から20の整数である)である。

【0058】

式IVに関して、好ましくは、 R^1 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(例えば、メチル、エチルもしくはプロピル)または環式炭化水素構造を含有する $C_1 \sim C_8$ アルキル基(例えば、シクロヘキシルまたはシクロペンチルのようなシクロアルキル)、アリール基(フェニルのように、好ましくは、6から20の炭素原子を含有し、これは、1以上の $C_1 \sim C_4$ アルキル基またはハロゲンもしくはそれらの混合物によって任意に置換されていてよい)、アルキルアリール基(好ましくは、7から12の炭素原子を含有する)、あるいはアラルキル基(好ましくは、7から12の炭素原子を含有する)を表す。

【0059】

式IVに関して、Yは加水分解性基である。加水分解性基の適切および好ましい例としては、式Iの成分(A)に関して記載された基が挙げられる。特に好ましい加水分解性基としては、メトキシおよびエトキシ基のようなアルコキシ基(好ましくは、1から4の炭素原子を含有する)が挙げられる。

【0060】

反応性官能基Lが、付加または縮合反応により反応する基である、式(IV)に従う特に好ましい反応性化合物としては、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挙げられる。

【0061】

あるいは、Lは、フリーラジカル重合を受けることが可能であるエチレン系不飽和基を典型的に含有するフリーラジカル重合性基である反応性官能基であってよい。適切なフリーラジカル重合性基Lとしては、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を含む。これらの中で、アクリレートおよびメタクリレートのようなアルファ、ベータ不飽和酸のエステルおよびアミドが好ましい。

【0062】

Lがフリーラジカル重合性基である場合、有機二価連結基Qは、1から約20、好ましくは1から10の炭素原子を含有し得る。Qは、酸素、窒素または硫黄含有基またはそれらの組み合わせを任意に含み得る。適切な連結基Qの例としては、直鎖、分枝鎖または環式の、アルキレン(好ましくは、2から20の炭素原子を含有する)、アリーレン(好ましくは、6から20の炭素原子を含有する)、アラルキレン(好ましくは、7から20の炭素原子を含有する)、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。

【0063】

式IVに関して好ましい連結基Qは、アルキレン(好ましくは2から20、より好ましくは2から10の炭素原子を含有する)、オキシアルキレン(好ましくは2から20の炭素原子および1から10の酸素原子を含有する)およびカルボニルオキシアルキレン(好ましくは3から20の炭素原子を含有する)からなる群より選択される。

10

20

30

40

50

【0064】

Lがフリーラジカル重合性基である、式(IV)に従う化合物の例としては、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レート、例えば、メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランが挙げられる。

【0065】

相当する重縮合物における、かかる反応性官能基、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コーティングに続いて、二倍の硬化、すなわち、ラジカル重合を通して不飽和有機ラジカル熱または光化学誘導連結、ならびに重縮合の熱による完了(例えば、まだ存在する基M-OHから水の除去)を実行することができるという点で有利である。不飽和化合物が使用される場合、加えて、触媒は、適切な基材上へ適用されたコーティング組成物の熱および/または光化学的に誘導される硬化のために、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。かかる開始剤は市販品として入手可能であり、例えば、チバ-ガイギー(Ciba-Geigy)から入手可能な、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)から入手可能な、ダロカー(Darocur)(登録商標)型光開始剤、ベンゾフェノン等が挙げられる。

10

【0066】

任意に利用される熱開始剤の例は当業者に既知であり、中でも、ジアシルペルオキシド、ペルオキシジカルボネート、アルキルペルエステル、ジアルキルペルオキシド、ペルケタール、ケトンペルオキシドおよびアルキルヒドロペルオキシドの形態の有機ペルオキシドが挙げられる。かかる熱開始剤の具体例は、ジベンゾイルペルオキシド、第三級ブチルペル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。これらの開始剤は、当業者に既知の量でコーティング組成物に添加される。開始剤は、典型的に、式IVに従う化合物に基づいて、0.1重量%と2重量%との間の量で添加される。

20

【0067】

組成物は、抗微生物性のような追加特性を有するコーティングを提供する添加剤をさらに含有してもよい。例として、 $[C_{18}H_{37}N(CH_3)_2(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3]^+Cl^-$ が挙げられる。しかしながら、組成物の撥水性に不利な影響を及ぼさないように、成分に存在する加水分解性基を加水分解するイオン系添加剤の添加は、好ましくは約10重量%未満に保持される。

30

【0068】

本発明に従って、フルオロケミカル組成物において化合物(A)と化合物(B)との重量比が1:1から1:20であることが好ましく、特に好ましくは1:1から1:10である。本発明の組成物は、実質的な量の成分(B)、すなわち、触媒量より多い量を含む。典型的に、成分(B)は、使用される成分の総重量に基づいて、10重量%より多く、より好ましくは25重量%より多く含まれる。特に好ましい実施形態において、成分(B)は、使用される成分の総重量に基づいて、50重量%より多く含まれる。化合物(C)は、使用される成分の総重量に基づいて、0重量%と50重量%との間、好ましくは0重量%と35重量%との間で使用され得る。

40

【0069】

成分AおよびB(任意にCと)を反応させることによる利益は、広範囲の組成物に及ぶが、フルオロケミカルポリエーテルシラン(成分A)が比較的低濃度であるにもかかわらず、コーティングに関して良好な初期撥剤性が達成される。従って、本発明の好ましい実施形態は、比較的高価なフルオロシランを5重量%~20重量%で利用し、他のフッ素化コーティング以上に、本発明の組成物に経済的な利点を与える。加えて、コーティングされた表面の摩耗後における撥剤性の維持について、5重量%~20重量%の成分Aの組成物は、驚くほど耐久性があった。

50

10

20

30

40

50

50

50

50

50

50

50

50

50

フッ素化溶媒の例としては、3 Mから入手可能なペルフルオロヘキサンまたはペルフルオロオクタンのようなフッ素化炭化水素；ソルバー（Solvay）から入手可能なペンタフルオロブタン、またはデュポン（DuPont）から入手可能な $\text{CF}_3\text{CFHCFHC}$

F_2CF_3 のような部分的フッ素化炭化水素；3 Mから入手可能なメチルペルフルオロブチルエーテルまたはエチルペルフルオロブチルエーテルのような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との様々なブレンドを使用することができる。

【0077】

化合物(A)、(B)、任意に(C)および/またはそれらの部分的縮合物を含む組成物は、一般的に、撥水性および撥油性であるコーティングを製造するために十分な量で基材に適用される。このコーティングは、非常に薄く、例えば、1から50分子の層であり得るが、実施において有用なコーティングはより厚くてもよい。

【0078】

本発明の組成物により特に有効な方法で処理することができる適切な基材としては、好ましくは化合物(A)、(B)、任意に(C)および/または部分的縮合物との反応が可能である基を有する硬質表面を有する基材が挙げられる。特に好ましい基材としては、セラミック、ガラス、金属、天然および人工石、熱可塑性材料(例えば、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のような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)、塗料(例えば、アクリル樹脂のもの)、粉末コーティング(例えば、ポリウレタンまたはハイブリッド粉末コーティング)、イノックス、クロム酸化鋼および木材が挙げられる。その上に撥水性および撥油性コーティングを提供するために、本発明のフルオロケミカル溶液で、様々な物品を有効に処理することができる。例としては、セラミックタイル、浴槽またはトイレ、ガラスシャワーパネル、構造ガラス、車両の様々な部品(例えば、ミラーまたはフロントガラス)、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。

【0079】

基材の処理により、処理表面は、汚染保持力がより低くなり、処理表面の撥油性および撥水性のため、より容易に清浄化可能である。本発明の組成物により得ることができるような処理表面の高度の耐久性のため、延長された暴露または使用、および繰返しの清浄化にもかかわらず、これらの望ましい特性は維持される。

【0080】

基材の処理を実行するために、上記で開示されたような組成物を基材に適用する。基材上にコーティングされる化合物(A)、(B)、任意に(C)および/または部分的縮合物の量は、一般的に、コーティングの乾燥および硬化後に測定した場合に、コーティングが、20°で少なくとも80°の蒸留水との接触角、および少なくとも40°のn-ヘキサデカンとの接触角を有するように、撥水性および撥油性であるコーティングを製造するために十分な量である。

【0081】

好ましくは、基材は、最適な特性、特に耐久性を得るために、本発明の組成物を適用する前に清浄化されなければならない。すなわち、コーティング前に、コーティングされる基材の表面には有機汚染物が実質的に存在するべきではない。清浄化技術は基材の種類に依存し、例えば、アセトンまたはエタノールのような有機溶媒による溶媒洗浄工程を含む。

【0082】

コーティング組成物は、典型的に、相対的に希釈された溶液であり、0.01重量%と5重量%との間、より好ましくは、0.03重量%と3重量%との間、そして最も好ましくは、0.05重量%と2重量%との間の化合物(A)、(B)、任意に(C)および/または部分的縮合物を含有する。

【0083】

好ましい実施形態に従って、基材への適用のための組成物は、実質的に水を含まない有機溶媒中化合物(A)、(B)および任意に(C)の溶液を含む濃縮物を希釈することによって調製される。それに更なる有機溶媒を添加することによって、濃縮物の希釈が実行されてもよい。また、コーティング組成物を得るために、水、および任意に酸触媒または塩基触媒を混合物に添加する。好ましくは、コーティング組成物が調製される縮合物は、互いに対して所望の重量比率で化合物(A)および(B)を含有する。この点で、シリル基

10

20

30

40

50

上に加水分解性基として2から4の炭素原子のアルコキシ基を有する化合物(A)により、均質な濃縮物が好ましく調製されることが見出された。かかる化合物が、化合物(B)と化合物(A)との重量比が例えば3:1から12:1、好ましくは6:1から9:1の間である濃縮物の調製をより容易に考慮に入れることが見出された。高いUV安定性が望まれる場合、すなわち、コーティングがUVおよび湿分に暴露された時に撥剤特性が十分に維持されることが望まれる場合、高い重量比が望ましいだろう。一方、例えばガラス上にコーティングされる場合のようにコーティングの透明度が重要である場合、より低い重量比、例えば1:1から6:1が望ましい。

【0084】

本発明の組成物を適用するために、刷毛引き、噴霧、浸漬、ローリング、延展等のような多種多様なコーティング方法を使用することができる。本発明のコーティング組成物の適用のための好ましいコーティング方法としては、噴霧適用が挙げられる。コーティングの透明度が重要である場合、エアレス噴霧適用が典型的に好ましい。コーティングされる基材を、典型的に、室温(典型的に、約15 から約30)で処理組成物と接触させることができる。あるいは、例えば、30 と150 との間の温度で予熱される基材に、混合物を適用することができる。これは工業生産のために特に興味深く、例えば、生産ラインの終わりで焼成オーブンの直後にセラミックタイルを処理することができる。適用に続いて、処理された基材を、周囲温度または高温で、例えば、40 から300 で、乾燥および硬化するために十分な時間、乾燥および硬化することができる。本発明のコーティング組成物は、一般的に、組成物に高温を受けさせることを必要としない。従って、周囲温度でのコーティングおよび乾燥時に、本発明と関連する撥剤および耐久性コーティングを容易に得ることができる。あるいは、熱処理に加えて、それぞれ開始剤の種類および存在に依存して、当業者に既知の様式で照射により(例えば、UV照射、レーザー等の手段により)、コーティング組成物を硬化することができる。またこのプロセスは、過剰な材料を除去するために研磨工程を必要とするだろう。

【0085】

以下の実施例は本発明をさらに説明するが、本発明はそれらに制限されない。特記されない限り、全ての部は重量による。

【0086】

1. フッ素化ポリエーテルジシランの合成

A. フルオロポリエーテルジシラン FES-1:

米国特許第3,810,874号(ミッチ(Mitsch)ら)、表1、第6行に教示されるように、フォームリン(Fomblin)(登録商標)Z-ディール(Z-DEAL)の商品名で、イタリア、オーシモント(Ausimont)から市販品として入手可能なペルフルオロポリエーテルジエステル $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_{9-11}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{9-11}\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ (約2000の平均分子量)と、ウィスコンシン州、ミルウォーキー(Milwaukee, WI)のアルドリッチカンパニー(Aldrich Co.)から入手可能な3-アミノプロピルトリメトキシシランとを反応させることにより、FES-1を調製した。出発材料を単純に混合することにより、発熱反応が室温で容易に進行した。反応の進行を赤外線分析により監視した。

【0087】

B. フルオロポリエーテルジシラン FES-2:

本質的に、米国特許第3,810,874号(ミッチ(Mitsch)ら)、表1、第6行に教示されるように、ペルフルオロポリエーテルジエステル、フォームリン(Fomblin)(商標)Z-ディール(Z-DEAL)と、ウィスコンシン州、ミルウォーキー(Milwaukee, WI)のアルドリッチカンパニー(Aldrich Co.)から入手可能な3-アミノプロピルトリエトキシシランとを反応させることにより、FES-2を調製した。出発材料を単純に混合することにより、発熱反応が室温で容易に進行した。反応の進行を赤外線分析により監視した。

【0088】

C . F E S - 3 の調製

2 当量のアクリロニトリルへの 1 , 6 - ヘキサンジオール (ウィスコンシン州、ミルウォーキーのアルドリッチ (A l d r i c h , M i l w a u k e e , W I)) の塩基触媒ミカエル付加と、それに続く酸触媒メタノール分解により、炭化水素、有機出発材料 $\text{CH}_3\text{O C O C}_2\text{H}_4\text{O (CH}_2)_6\text{O C}_2\text{H}_4\text{C O O C H}_3$ を調製した。過フッ素化誘導体 $\text{CF}_3\text{O C O C}_2\text{F}_4\text{O (CF}_2)_6\text{O C}_2\text{F}_4\text{C O O C F}_3$ を製造するために、 F_2 で直接的にメチルエステルをフッ素化した。後の方法は、本質的に、米国特許第 5 , 5 7 8 , 2 7 8 号 (フォール (F a l l) ら) に見出される。粗製過フッ素化エステルを、150 mL のメタノール中 14 % BF_3 で処理し、そして 24 時間強力に攪拌した。混合物を水で洗浄し、そして MgSO_4 上で乾燥させ、そして蒸留し (100 ~ 110 @ 0.3 トール)、 $\text{CH}_3\text{O C O C}_2\text{F}_4\text{O (CF}_2)_6\text{O C}_2\text{F}_4\text{C O O C H}_3$ を得た。

【 0 0 8 9 】

エタノール中で、 $\text{CH}_3\text{O C O C}_2\text{F}_4\text{O (CF}_2)_6\text{O C}_2\text{F}_4\text{C O O C H}_3$ を、2 当量の 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン (ペンシルバニア州、タリータウンのゲレスト インコーポレイテッド (G e l e s t , I n c , T u l l e y t o w n , P A) から入手可能) とさらに反応させた。続いて反応を赤外線分析し、これが完了したら、ロータリーエバポレーター上で溶媒を除去し、無色から淡黄色の $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si (CH}_2)_3\text{NH C (O) C}_2\text{F}_4\text{O (CF}_2)_6\text{O C}_2\text{F}_4\text{C (O) NH (CH}_2)_3\text{Si (OC}_2\text{H}_5)_3$ (F E S - 3) を得た。

【 0 0 9 0 】

D . F E S - 4 の調製

F E S - 3 に関して記載される手順に従って、2 , 2 - ジメチル - 1 , 3 - プロパンジオールとアクリロニトリルから出発し、 $\text{CH}_3\text{O C O C}_2\text{H}_4\text{O C H}_2\text{C (CH}_3)_2\text{C H}_2\text{O C}_2\text{H}_4\text{C O O C H}_3$ を得た。直接フッ素化により、 $\text{CF}_3\text{O C O C}_2\text{F}_4\text{O C F}_2\text{C (CF}_3)_2\text{C F}_2\text{O C}_2\text{F}_4\text{C O O C F}_3$ が製造された。これを、3 - アミノプロピルトリエトキシシランと反応させ、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si (CH}_2)_3\text{NH C O C}_2\text{F}_4\text{O C F}_2\text{C (CF}_3)_2\text{C F}_2\text{O C}_2\text{F}_4\text{C O N H (CH}_2)_3\text{Si (OC}_2\text{H}_5)_3$ (F E S - 4) を得た。

【 0 0 9 1 】

E . F E S - 5 の調製

米国特許第 5 , 6 5 8 , 9 6 2 号 (ムーア (M o o r e) ら) に記載されるものに類似の方法を使用して、テトラエチレングリコールジアセテートをフッ素化およびメタノール分解し、 $\text{CH}_3\text{O C O (CF}_2\text{O C F}_2)_3\text{C O O C H}_3$ (b . p . 70 / 0.5 トール) と、さらに、フッ素化間の明白な脱炭酸により製造される少量の $\text{CF}_3\text{O C F}_2\text{(CF}_2\text{O C F}_2)_2\text{C O}_2\text{C H}_3$ を得た。エタノール中で、フッ素化エステルを、2 当量の 3 - アミノプロピルトリエトキシシランと反応させた。続いて反応を赤外線分析し、これが完了したら、ロータリーエバポレーター上で溶媒を除去し、無色から淡黄色の $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si (CH}_2)_3\text{NH C O (CF}_2\text{O C F}_2)_3\text{C O N H (CH}_2)_3\text{Si (OC}_2\text{H}_5)_3$ (F E S - 5) を得た。

【 0 0 9 2 】

F . F E S - 6 から F E S - 10 の調製

F E S - 3 の合成に関して記載される方法および技術を使用して、表 1 に示される炭化水素出発材料 (数字は数平均 M_w を示す) から出発して、他のペルフルオロポリエーテルジシラン (F E S - 6 から F E S - 10) を調製した。表 1 に示される温度および圧力で、過フッ素化エステルを蒸留した。ポリテトラメチレンオキシド 650 から出発する反応から、2 つのフラクションが得られた。従って、同一炭化水素出発材料から、2 つのペルフルオロポリエーテルジシラン F E S - 9 および F E S - 10 を調製した。F - N M R を使用して、過フッ素化エステルの官能性 % を特徴づけた。

【 0 0 9 3 】

【 表 2 】

10

20

30

40

表1：フルオロケミカルジシラン化合物の合成

FES	炭化水素出発材料	フッ素化エステル b. p°C / トール	官能性%	フッ素化 エステル M _n
FES-6	ポリエチレングリコール 400 ジアセテート	110-35/0.05	95	856
FES-7	ポリエチレングリコール 600 ジアセテート	168-250/1.0	93	1530
FES-8	ポリテトラメチレン オキシド 250	70-165/0.10	97	644
FES-9	ポリテトラメチレン オキシド 650	123-165/1.0	90	950
FES-10	ポリテトラメチレン オキシド 650	165-260/1.0	92	1470

10

【0094】

20

2. 適用方法

噴霧適用

基材をアセトンで清潔にし、脱脂して、コーティング前に室温に保持した。あるいは、基材をコーティング前に予熱した。

【0095】

(i) 空気による噴霧適用

空気を使用して操作されるスプレーガン（ベンチュリ原理）を使用する噴霧適用により、それぞれの実施例に示されるフルオロケミカル処理組成物を基材上に適用した。

【0096】

(ii) エアレス噴霧適用

空気を使用しないスプレーガンにより、フルオロケミカル処理組成物を基材上に適用した。730073SSノズル（スプレーイングシステムズ（Spraying Systems）から入手可能）により、組成物を基材上に噴霧した。

30

【0097】

コーティングされた試料を室温で乾燥させるか、または30分間、80 と150 との間の温度で強制空気オープン乾燥させた。その後、乾燥または湿潤ペーパーワイプを使用して、過剰な生成物を除去した。

【0098】

浸漬適用

(i) 一浴浸漬適用：成分(B)（例えば、TEOS）、フルオロケミカルポリエーテルジシラン、酸、水およびエタノールを含む浴に、アセトンで清潔にした基材を浸漬した。浴から取り出した後、処理された基材を室温で約20分間乾燥させた。乾燥後、乾燥布を使用して、過剰な生成物を除去した。

40

【0099】

(ii) 二浴浸漬適用：成分(B)（例えば、TEOS）を含む浴に、アセトンで清潔にした基材を浸漬した。基材を室温で空気乾燥させ、次いで、フルオロケミカルポリエーテルジシラン、酸、水およびエタノールを含む二番目の浴に浸漬させた。浴から取り出した後、基材を室温で約20分間乾燥させた。乾燥後、乾燥布を使用して、過剰な生成物を除去した。

【0100】

50

フローコーティング

垂直に保持された基材の上面を渡って、シリンジまたはピペットを使用して、フルオロケミカル処理組成物を適用した。この方法は、カーテンコーティングとも称される。

【0101】

過剰な溶液を排水後、90°のオープンに15分間、基材を置いた。

【0102】

3. 試験

静止接触角

オリンパス(Olympus)TGHM角度計を使用して、水およびn-ヘキサデカンに対するそれらの接触角に関して、処理された基材を試験した。値は、4回の測定の平均値であり、度で報告される。接触角の最少測定値は20であった。20未満の値は、表面上に液体が延展することを意味する。 10

【0103】

進出および退行接触角

浸漬適用(一浴)によって約3%固形分のフルオロケミカルジシラン組成物で処理されたナイロンフィルム上で、進出および退行接触角を測定した。85mm×13mmの長方形ストリップのナイロンフィルムは、メチルアルコールに浸漬させて、ストリップ表面に触れないように気を付けながら、キムワイプ(KIMWIP)(商標)ワイパー(ウィスコンシン州、ニーナのキンバリー・クラークコーポレーション(Kimberly-Clark Corp., Neenah, WI)より市販品として入手可能)で拭くことにより清潔にされた。15分間、ストリップを乾燥させた。次いで、ストリップの一端を保持するための小型バインダークリップを使用して、ストリップを処理溶液に浸漬させ、そしてストリップをゆっくりと、かつ円滑に溶液から引き出した。コーティングされたフィルムストリップを傾け、いずれの溶液流出もストリップの隅部で溜まるようにさせ、そして溶液の蓄積を引き離すために、キムワイプ(KIMWIP)(商標)ワイパーを隅部と接触させた。最低30分間、保護された場所で、コーティングされたフィルムストリップを空気乾燥させ、次いで、10分間、121°Cで硬化した。 20

【0104】

カーン ダイナミック コンタクト アングル アナライザー, モデル DCA 322 (CAHN Dynamic Contact Angle Analyzer, MODEL DCA 322) (ウィスコンシン州、マディソンのATI(ATI, Madison, WI)より市販品として入手可能な、制御およびデータ加工のためのコンピューターを備えたウィルヘルミー(Wilhelmy)バランス装置、500mg重量を使用して校正)を使用して、進出および退行接触角を測定した。長さ約30mmのコーティングされたフィルムストリップの断片にワニクチクリップを固定し、クリップおよびフィルム断片をバランスのスターラップから吊るした。約25mLの水またはn-ヘキサデカンを含む30mLガラスピーカーをバランススターラップ下に置き、コーティングされたフィルムストリップがピーカーおよびその内容物上の中心に置かれるが、ピーカーの壁に触れないように、ピーカーを配置した。装置の左側のレバーを使用することにより、水またはn-ヘキサデカンの表面がフィルムストリップの下端部から2-3mmになるまでピーカーを支持しているプラットホームを注意深く上げた。装置への扉を閉め、コンピュータの「イニシャライズ(Initialize)」メニューから「コンフィギュア(Configuration)」オプションを選択し、「エクスペリメント(Experiment)」メニューから「オートマティック(Automatic)」オプションを選択し、次いで、コンピュータプログラムにより走査時間を計算した。次いで、走査を実行するように、装置は液体を上下した(液体が上に移動し、表面を超えた時に進出角を測定し、液体が下に移動し、プラスチックフィルムの表面から離れた時に退行角を測定した)。「アナリシス(Analysis)」メニューから「リーストスクエアズ(Least Squares)」オプションを選択し、平均退行接触角をフィルム試料の走査から計算した。前記の通り、試験される各材料用に3つの別々のフィルムを調製した。3回の走査の平 40 50

均値の 95% の信頼区間は、典型的に約 1.2° であった。水および n - ヘキサデカンに対して、この手順を繰り返した。

【0105】

老化試験

A S T M 基準 G . 53 - 84 に従って、Q U V 装置で処理ガラス試料を老化した。光源として U V B - 313 型 U V 蛍光ランプを使用した。

【0106】

この試験サイクルは、約 60 の温度で 8 時間の加湿なしでの U V 照射、続いて、約 50 の温度で 4 時間の U V 照射なしでの加湿であった。

【0107】

傾斜角

処理された基材を傾斜角機器 (T i l t A n g l e I n s t r u m e n t) に置いた。3 滴または 100 μ リットルの水を、処理された基材の表面上に置いた。基材を傾斜させ、液滴が基材を転がり落ちる角度を報告した。度 (°) で報告される値は 3 回の測定 of 平均値である。最大記録可能値は 70° であった。

【実施例】

【0108】

実施例 1 ~ 3 ならびに比較例 C - 1 および C - 2

実施例 1 ~ 3 において、表 2 に示される量のエタノール (90 . 0 g)、F E S - 1 (0 . 1 g)、0 . 3 N H C L (10 . 0 g) および T E O S を含有する組成物により、一浴浸漬適用でガラスを処理した。T E O S を使用しなかったことを除き、比較例 C - 1 を同様に製造した。二浴浸漬適用で比較例 C - 2 を製造した。すなわち、水中 0 . 3 % T E O S を含有する浴にガラスを浸漬した。処理されたガラスを室温で乾燥させ、次いで、エタノール (90 . 0 g)、F E S - 1 (0 . 1 g) および 0 . 3 N H C L (10 . 0 g) を含有する浴に浸漬させた。浴から除去した後、実施例 1 ~ 3 ならびに比較例 C - 1 および C - 2 のガラス試料を空気乾燥させ、乾燥布を使用して過剰な生成物を除去した。水および n - ヘキサデカンに関する接触角および傾斜角を測定した。結果を表 2 に記載する。

【0109】

【表 3】

表 2 : フルオロケミカルジシランおよび T E O S により処理されたガラス

実施例 番号	% TEOS	水 接触角 (°) 前側/後側*	ヘキサデカン 接触角 (°) 前側/後側*	水 傾斜角 (°)
1	0.3% TEOS	109/108	70/67	53
2	0.6% TEOS	108/115	69/68	33
3	0.9% TEOS	118/118	68/68	39
C-1	/	101/105	62/65	>70
C-2	0.3% TEOS	82/103	68/63	

注 : * ガラス試料の 2 つの表面 (スズ側 - 空気側) のいずれの差異も除外するために、表 1 に前側および後側によって示されるように試料を両方で検査した。一般に、本発明の組成物を使用した場合、ガラスの処理側の間で大きな差異は観察されなかった。

【0110】

表 2 に示される結果は、二浴適用と比較して、一浴適用を使用した場合に、改善された水

接触角が得られることを示す（実施例対 C - 2）。TEOS を含まない一浴適用と比較して、TEOS を含む一浴適用は、処理された試料の動的な撥水性（傾斜角によって反映されるように）を特に改善した。

【0111】

実施例 4 ~ 9

実施例 4 ~ 9 において、90 g のエタノール、0.3 g または 0.6 g の TEOS、0.1 g の FES - 1 および 10 g の酢酸を含有する組成物で、ガラスプレートを噴霧適用（空気を使用）によって処理した（正常、表 3 に示される通り）。室温で乾燥後、ガラスプレートを水でリンスした。接触角の結果を表 3 に示す。

【0112】

10

【表 4】

表 3：フルオロケミカルジシランおよび TEOS により処理されたガラスの接触角

実施例 番号	重量% TEOS	HAc (N)	接触角 水	接触角 n-ヘキサデカン
4	0.3	0.3	102/105	58/56
5	0.6	0.3	103/96	56/54
6	0.3	0.6	99/99	59/56
7	0.6	0.6	103/100	58/49
8	0.3	1	107/102	57/55
9	0.6	1	102/102	51/51

20

注：報告される値は前側/後側である。

【0113】

高い撥油性および撥水性を有する、処理されたガラスが得られた。この結果は、良好な撥油性および撥水性を有する基材を得るために、広範囲の実験条件を使用することができることを示す。処理後、ガラス試料は光学的に透明ではなかった。

30

【0114】

実施例 10 および比較例 C - 3

実施例 10 において、90 g のエタノール、0.1 g の FES - 2、10 g の 0.3 N 酢酸溶液および 0.6 g の TEOS の溶液でエアレス噴霧適用によって、ガラスプレートを処理した。TEOS なしで比較例 C - 3 を製造した。気流下で乾燥後、ガラスプレートを水でリンスした。室温で、気流によってガラスプレートを乾燥させた。スコッチブライト（Scotchbrite）（商標）スポンジ（3M から入手可能）の柔軟な側および水を使用して、2000 サイクルで、エリクソン（Ericsson）クリーニングマシンによる試料の摩耗の初期および後に、水および n - ヘキサデカンに関する接触角および傾斜角を測定した。結果（6 回の測定の平均値）を表 4 に示す。

40

【0115】

【表 5】

表4：フルオロケミカルポリエーテルシランおよびTEOSにより処理されたガラスプレートの接触角

実施例 番号	接触角 水		接触角 n-ヘキサデカン		傾斜角
	初期	摩耗	初期	摩耗	初期
10	100/94	92	50/60	50	24
C-3	75/92	75	45/50	45	51

10

【0116】

この結果は、フルオロケミカルシランとTEOSとの混合物を使用して、非常に耐久性のある撥油性および撥水性を有するガラス試料を製造することができたことを示す。初期、そして特に摩耗後も高い接触角が生じたことは、非常に耐久性のあるコーティングが製造されたことを意味している。フルオロケミカルシランとTEOSとの混合物で処理された試料は、より高い静的接触角だけではなく、より高い傾斜角に反映されるように、非常に高い動的接触角を示した。エアレス噴霧によるガラス試料は明らかに光学的に透明であり、それは追加的な利点であった。

【0117】

20

実施例11～21

実施例11～21において、表5に示される様々なフルオロケミカルジシラン0.20gと、1.80gまたは0.20gのTEOS（表5に示される通り）と、1.0gのイソプロパノールと、700gの95%エタノールおよび35gの2N HClを含有する10gの保存液との混合物を、ガラス顕微鏡スライド上へフローコーティングした。動的および静的接触角を測定した。それぞれ表5および6に、結果を示す。

【0118】

【表6】

30

表5：フルオロケミカルジシラン／TEOSにより処理されたガラスプレートの動的接触角

実施 例番 号	FES	FES/TEOS	接触角 水 進出/退行	接触角 n-ヘキサデカン 進出/退行
11	FES-3	10/90	111/92	62/50
12	FES-4	10/90	104/92	62/50
13	FES-5	10/90	102/83	58/42
14	FES-7	10/90	123/111	72/65

40

【0119】

【表7】

表6：フルオロケミカルジシラン／TEOSにより処理されたガラスプレートの静的接触角

実施例 番号	FES	FES/TEOS	接触角 水	接触角 n-ヘキサデカン
15	FES-3	50/50	105	63
16	FES-4	50/50	100	57
17	FES-5	50/50	99	62
18	FES-6	50/50	116	72
19	FES-8	10/90	99	60
20	FES-9	10/90	105	63
21	FES-10	10/90	102	61

10

【0120】

動的および静的接触角の両結果は、TEOSと、直接フッ素化により得られ、異なる繰返し単位を有するフルオロケミカルジシランとを含む混合物により処理された基材が、良好な撥油性および撥水性を有することを示す。

20

【0121】

実施例22～51

フッ素化ジシランと化合物Bとの濃縮混合物の安定性を評価するために、実施例22～51を行った。従って、4部のFES-1または4部のFES-2と、異なる量のTEOSまたはメチルトリエトキシシラン(MTEOS、アルドリッチカンパニー(Aldrich Co)より入手可能)および異なる無水(<100ppm水)溶媒とから混合物を製造した。混合物の組成を表7(FES-1)および8(FES-2)に示す。調製後、全混合物は透明であった。混合物を3日間、室温に保持し、次いで、それらの安定性に関して評価した。表7および8に結果を記載する。

【0122】

30

【表8】

表7：溶媒中FES-1とTEOSとの濃縮混合物の安定性

実施例 番号	溶媒	溶媒 部	TEOS 部	% FC 固形分	外観
22	エタノール	2	2	50	透明
23	エタノール	4	2	40	透明
24	エタノール	2	4	40	透明
25	エタノール	4	4	33	透明
26	エタノール	2	6	33	透明
27	エタノール	2	8	28.5	透明
28	エタノール	4	8	25	2相
29	エタノール	2	10	25	2相
30	MIBK	2	4	40	透明
31	MEK	2	4	40	透明
32	アセトン	5.3	4	30	透明
33	アセトン	2	2	50	透明
34	アセトン	2	4	40	透明
35	アセトン	2	10	25	沈殿
36	アセトン	1	0.3	75	透明
37	酢酸 t-ブチル	2	4	40	透明

10

20

【0123】

この結果は、FES-1/TEOS/溶媒から、安定した高濃縮混合物を製造することができることを示す。これらの安定した濃縮物を使用して、ガラスを処理するための希釈された適用浴を製造することができる。

【0124】

30

【表9】

表 8 : 溶媒中 F E S - 2 と T E O S または M T E O S との濃縮混合物の安定性

実施例 番号	溶媒	溶媒 部	TEOS 部	% FC 固形分	混合物外観
TEOS					
38	エタノール	2	2	50	透明
39	エタノール	4	2	40	透明
40	エタノール	2	8	28.5	透明
41	エタノール	2	10	25	透明
42	エタノール	2	14	20	透明
43	エタノール	2	24	13.3	透明
44	エタノール	2	34	10	わずかに曇った
45	エタノール	2	74	5	2 相
46	MEK	2	14	20	透明
47	アセトン	2	10	25	透明
48	アセトン	2	34	10	わずかに曇った
メチルトリエトキシシラン (MTEOS)					
			MTEOS 部		
49	エタノール	2	2	50	透明
50	エタノール	2	10	25	透明
51	MEK	2	10	25	透明

10

20

30

40

【 0 1 2 5 】

表 8 に記載されるデータは、異なる溶媒中で、F E S - 2 と成分 (B) との安定した濃縮混合物を製造することができることを示す。

【 0 1 2 6 】

実施例 5 2 および比較例 C - 4

実施例 5 2 において、90 g のエタノール、0.1 g の F E S - 1、10 g の 0.3 N H C L および 0.6 g の T E O S を含有する組成物により、一浴浸漬適用でガラスプレート进行处理した。比較例 C - 4 を同様に製造したが、ここでは T E O S を使用しなかった。処理後、試料を空気乾燥させ、乾燥布を使用して過剰な生成物を除去した。数回の老化サイクルの間の試料の老化の初期および後に、水および n - ヘキサデカンに対する接触角を測定した。結果を表 9 に記載する。

【 0 1 2 7 】

【 表 1 0 】

表9：フルオロケミカルジシラン／TEOSにより処理されたガラスの接触角－老化

老化 (時間)	実施例 52	C-4	実施例 52	C-4
	接触角 水	接触角 水	接触角 n-ヘキサデカン	接触角 n-ヘキサデカン
/	112	103	68	64
24	105	107	58	60
48	91	90	52	58
72	92	90	60	50
96	92	82	58	57
168	92	67	59	48
216	91	77	55	56
264	93	70	46	48
360	93	70	50	37
576	90	72	44	33
744	75	48	47	26
912	90	58	48	13

10

20

【 0 1 2 8 】

この結果は、厳しいUV/湿度老化後に測定された接触角によって反映される通り、フルオロケミカルジシランとTEOSとにより処理された試料は、高いUVおよび湿度安定性を示すことを示す。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
15 May 2003 (15.05.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/040247 A1(51) International Patent Classification: C09D 183/00,
183/04, C09K 3/00, C08J 5/00, C08G 77/00, 65/00

(21) International Application Number: PCT/US02/28312

(22) International Filing Date:

5 September 2002 (05.09.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 10/007,556 8 November 2001 (08.11.2001) US

(71) Applicant: 3M INNOVATIVE PROPERTIES COM-
PANY [US/US]; 3M Center, Post Office Box 33427, Saint
Paul, MN 55133-3427 (US).(72) Inventors: MOORE, George G.L., Post Office Box
33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US); DAMS, Rudolf
J., Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427
(US); FIEUWS, Francesca M., Post Office Box 33427,
Saint Paul, MN 55133-3427 (US); PIESSENS, Guido P.,
Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).(74) Agents: KOKKO, Kent S., et al.; Office of Intellectual
Property Counsel, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN
55133-3427 (US).(81) Designated States (national): AF, AG, AI, 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,
GI, GM, GR, GU, HT, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK,
TR), OAPI patent (BF, BJ, CI, CG, CL, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).

Declarations under Rule 4.17:

as to applicant's entitlement to apply for and be granted
a patent (Rule 4.17(ii)) for the following designations AF,
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, GR, GU, HT, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD,
SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS,
MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF,
BJ, CI, CG, CL, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG)

as to the applicant's entitlement to claim the priority of the
earlier application (Rule 4.17(iii)) for the following desig-
nations AF, 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, GR, GU, HT, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,
MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PH, PL, PT,
RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO patent
(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR),
OAPI patent (BF, BJ, CI, CG, CL, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG)

Published:

with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: COATING COMPOSITION COMPRISING A FLUOROCHEMICAL POLYETHER SILANE PARTIAL CONDENSATE AND USE THEREOF

(57) Abstract: A composition comprising a least one fluorocarbon polyether silane compound having a polyfluoropolyether segment and at least two hydrolysable silane groups per molecule, one or more non-fluorinated compounds having at least two hydrolysable groups per molecule, and/or a partial condensate thereof, is disclosed. The composition provides durable water, oil and stain repellency to a substrate.



WO 03/040247 A1

WO 03/040247

PCT/US02/28312

**COATING COMPOSITION COMPRISING A FLUOROCHEMICAL
POLYETHER SILANE PARTIAL CONDENSATE AND USE THEREOF**

5 The present invention relates to a composition comprising at least one
fluorochemical polyether silane compound having a polyfluoropolyether segment and at
least two hydrolysable silane groups per molecule with one or more non-fluorinated
compounds having at least two hydrolysable groups per molecule. The present invention
also relates to a composition comprising a partial condensate resulting from a partial
10 condensation reaction between the fluorochemical polyether silane compound having a
polyfluoropolyether segment and at least two hydrolysable silane groups per molecule
with one or more non-fluorinated compounds having at least two hydrolysable groups per
molecule. The present invention also relates to the use of the compositions for providing
durable repellency to water, oil and stain to a substrate.

15 In the past, various efforts have been made to provide repellent properties to a
substrate. For example, U.S. 4,687,707 (=EP-A-0 166 363) describes a low reflectance,
transparent material having anti-soiling properties, which comprises a transparent
substrate having a coating comprising a thin layer of a condensation product of a fluorine
containing silicon compound having a polyfluorinated or perfluorinated carbon chain.

20 WO 99/03941 relates to a coating material comprising condensates of at least one
compound (A) of the general formula R_aMZ_b ($a = 0$ to 3 ; $b = 1$ to 4 ; $a + b = 3, 4$), and at
least one compound (B) of the general formula R'_xMZ_y ($x = 1$ to 3 ; $y = 1$ to 3 ; $x + y =$
 $3, 4$), wherein R is a non-hydrolysable organic group, M is an element selected from the
main groups III to V or from the subgroups II to IV of the periodic table of elements, Z is
25 a hydrolysable group, and at least one R' contains a perfluoropolyether structure separated
from M by at least two atoms, and at least one R is not equal to at least one R'. The
composition is used to provide oleophobic properties to substrates, such as porous
polymers.

30 U.S. 5,739,369 (=EP-A-0 738 771) relates to a water-soluble surface treating agent
comprising the reaction product of (A) a fluoroalkyl group-containing alkoxysilane with
(B) an amino-group-containing alkoxysilane and optionally further with (C) an alkyl

WO 03/040247

PCT/US02/28312

group-containing alkoxy silane. The agent is diluted with water to form a solution for treating glass and other substrates to impart thereto properties, such as water repellency.

US-A-5,919,886 relates to a fluorine-containing organo-silicon compound useful for obtaining elastomers and to room temperature curable silicon compositions containing the same compound.

U.S. 5,306,758 (=EP-A-0 433 070) describes fluorocarbon based, curable, crosslinkable compositions and coatings prepared therefrom that can be used to form low-surface energy release liners.

U.S. 5,922,787 (=EP-0 797 111) relates to a composition containing an alkoxy-silane compound having a perfluoropolyether group. The composition may be used for forming an anti-fouling film.

However, our findings indicate that while some of the previously known surface coatings may be capable of providing acceptable levels of initial repellent properties, a loss of repellency is often encountered due to abrasion of the coating.

Accordingly, it is desirable to provide a coating composition capable of providing a highly durable water, oil and/or stain repellent coating on a substrate. In particular, it is desirable to provide a durable coating wherein the initial, repellent properties are substantially maintained, even under abrading conditions. Further, the coating compositions preferably can be applied and used in an environmental friendly way and can be produced in a reliable, convenient and cost effective way. Additionally, the coatings desirably have a good durability against exposure to UV light, i.e. the repellency properties do not substantially degrade upon exposure to UV light. Furthermore, it is desirable to obtain optically clear coatings in particular when transparent substrates such as glass are to be treated with the compositions. It would also be desirable to obtain the desired repellency properties without the need for subjecting the coated substrate to a heat treatment at elevated temperature.

Summary of the Invention

In one aspect, the present invention provides a composition comprising (A) one or more fluorochemical polyether silane compound(s) having a polyfluoropolyether segment and at least two silane groups $-\text{Si}(\text{Y})_{3-x}(\text{R}^1)_x$ per molecule, wherein R^1 represents an alkyl

WO 03/040247

PCT/US02/28312

group, Y represents a hydrolysable group and x is 0 or 1; and (B) a substantial amount of one or more non-fluorinated compounds of an element M selected from the group consisting of Si, Ti, Zr, B, Al, Ge, V, Pb, Sn and Zn and having at least two hydrolysable groups per molecule. In another aspect the present invention provides the reaction product of (A) and (B).

5 In a further aspect, the present invention provides a composition derivable from a partial condensation of the above defined composition. By "partial condensation" and "partial condensate" in connection with the present invention is meant that some of the hydrolysable groups in the mixture have reacted while leaving a substantial amount of hydrolysable groups available for a condensation reaction. Typically, a partial condensate means that at least 20%, preferably at least 30%, more preferably at least 50% of the hydrolysable groups are still available for condensation reaction.

10 In a still further aspect, the present invention also provides a method for treating a substrate, comprising the step of applying to at least a portion of the surface of the substrate the compositions as defined above. The fluorochemical compositions of the present invention can be used to treat substrates and are capable of rendering such substrates oil and water repellent and/or to provide stain repellency thereto.

15 The compositions are generally effective at low levels of application and have good durability. The compositions are particularly useful for rendering substrates such as ceramics, glass, inox and chromated steel, repellent to water and/or oil.

20 In a further aspect, the present invention also provides for compositions from which a composition as defined above can be readily prepared. Such compositions comprise components (A) and (B) and are substantially free of water. By substantially free of water is meant that the compositions do not contain water or the amount of water is so low that reaction between components (A) and (B) does not occur in such composition. Preferably, these compositions are also free of acid or base catalyst and will conveniently contain an amount of organic solvent so as to obtain a homogeneous mixture.

25 By the term 'homogeneous mixture' in connection with the present invention is meant that the composition is stable, for at least 24 hours, preferably 1 month, at room temperature. Some haziness may occur, however without substantial precipitation or phase separation occurring.

WO 03/040247

PCT/US02/28312

The term "hydrolysable group" in connection with the present invention refers to a group which either is directly capable of undergoing condensation reactions under appropriate conditions or which is capable of hydrolyzing under appropriate conditions, thereby yielding a compound, which is capable of undergoing condensation reactions.

5 Appropriate conditions include acidic or basic aqueous conditions, optionally in the presence of a condensation catalyst.

Accordingly, the term "non-hydrolysable group" as used in the present invention refers to a group not capable of either directly undergoing condensation reactions under appropriate conditions or of hydrolyzing under the conditions listed above for hydrolyzing the hydrolyzable groups.

10 The term "substantial amount" of a compound as used herein refers to an amount of a compound greater than a catalytic amount of that compound necessary for promoting a certain reaction (e.g., condensation reactions). Accordingly, a composition comprising a substantial amount of that compound generally allows the compound to act as a reactant such that the resulting product is formed of at least part of that compound.

Detailed Description

Component (A) comprises at least one fluorochemical polyether silane compound having a polyfluoropolyether segment and at least two silane groups $-\text{Si}(\text{Y})_{3-x}(\text{R}^1)_x$ per molecule, wherein R^1 represents an alkyl group (for example a C_1 - C_8 , preferably C_1 - C_4 primary or secondary alkyl group), Y represents a hydrolysable group and x is 0 or 1.

Preferably, component (A) is a fluorochemical polyether silane compound according to formula (I)

25
$$\text{R}_f[\text{Q}-\text{C}(\text{R})_2-\text{Si}(\text{Y})_{3-x}(\text{R}^1)_x]_z \quad (\text{I})$$

wherein R_f represents a multivalent polyfluoropolyether segment, Q represents an organic divalent linking group, R^1 represents an alkyl group (preferably containing 1 to 8, more preferably 1 to 4 carbon atoms), Y represents a hydrolysable group; R represents hydrogen or an alkyl group of 1 to 4 carbon atoms and the R groups may be the same or different, x is 0 or 1 and z is 2, 3 or 4. Preferably both R groups are hydrogens.

30 The hydrolysable groups Y may be the same or different and are generally capable of hydrolyzing under appropriate conditions, for example under acidic or basic aqueous

WO 03/040247

PCT/US02/28312

conditions, such that the fluorochemical silane compound can then undergo condensation reactions. Preferably, the hydrolysable groups upon hydrolysis yield groups capable of undergoing condensation reactions, such as silanol groups.

Examples of hydrolysable groups include halide groups, such as chlorine, bromine, iodine or fluorine, alkoxy groups $-\text{OR}'$ (wherein R' represents a lower alkyl group, preferably containing 1 to 6, more preferably 1 to 4 carbon atoms and which may optionally be substituted by one or more halogen atoms), acyloxy groups $-\text{O}(\text{CO})-\text{R}''$ (wherein R'' represents a lower alkyl group, preferably containing 1 to 6, more preferably 1 to 4 carbon atoms, which may be optionally substituted by one or more halogen atoms), aryloxy groups $-\text{OR}'''$ (wherein R''' represents an aryl moiety, preferably containing 6 to 12, more preferably containing 6 to 10 carbon atoms, which may be optionally substituted by one or more substituents independently selected from halogens, and C_1 - C_4 alkyl groups which may optionally be substituted by one or more halogen atoms). In the above formulae R' , R'' , and R''' may include branched structures.

Suitable hydrolysable groups also include polyoxyalkylene groups of the formula $-\text{O}-\text{A}-\text{R}^3$

wherein A is a divalent hydrophilic group (a) having the formula

$(\text{CHR}^4-\text{CH}_2\text{O})_q$

wherein q is a number having a value of 1 to 40, preferably 2 to 10, R^4 is hydrogen or methyl, and at least 70% of R^4 is hydrogen, and R^3 independently is hydrogen or a lower alkyl group having 1 to 4 carbon atoms, such as disclosed in U.S. Pat. No. 5,274,159, incorporated herein by reference.

Specific examples of hydrolysable groups include methoxy, ethoxy and propoxy groups, chlorine and an acetoxy group. Particularly preferred hydrolysable groups include C_1 - C_4 alkoxy groups, such as methoxy and ethoxy groups. C_2 - C_4 alkoxy groups are preferred in case it is desired to obtain clear coatings on a substrate.

The divalent polyfluoropolyether group R_f in the above formula (I), representing the fluorinated polyether silane, can include linear, branched, and/or cyclic structures, that may be saturated or unsaturated, and containing one or more catenary oxygen atoms (i.e. one or more non-adjacent $-\text{CF}_2-$ groups may be replaced by $-\text{O}-$ groups). R_f preferably is a perfluorinated group (i.e., all C-H bonds are replaced by C-F bonds). More preferably, it includes perfluorinated repeating units selected from the group of $-(\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{O})-$, $-(\text{CF}(\text{Z})\text{O})-$,

WO 03/040247

PCT/US02/28312

-(CF(Z)C_nF_{2n}O)-, -(C_nF_{2n}CF(Z)O)-, -(CF₂CF(Z)O)-, and combinations thereof, wherein the repeating units generally may be randomly, blocky or alternating arranged, and optionally can include -(C_nF_{2n})- and -(CF(Z))- units and wherein n is a number from 1 to 12 inclusive, preferably from 1 to 4 inclusive. R_f may also comprise cyclic perfluoro groups, for example cyclic -C₆F₁₀- groups.

In these repeating units Z is a perfluoroalkyl group, an oxygen-containing perfluoroalkyl group, a perfluoroalkoxy group, or an oxygen-substituted perfluoroalkoxy group, all of which can be linear, branched, or cyclic, and preferably have about 1 to about 9 carbon atoms and 0 to about 4 oxygen atoms. Examples of polyfluoropolyethers containing polymeric moieties made of these repeating units are disclosed in U.S. Pat. No. 5,306,758 (Pellerite).

In one embodiment, approximate average structures for a divalent perfluoropolyether group include -CF₂O(CF₂O)_m(C₂F₄O)_pCF₂-, wherein an average value for m is 0 to about 50 and an average value for p is 0 to about 50, with the proviso that both m and p are not simultaneously 0, -CF(CF₃)-(OCF₂CF(CF₃))_pO-R_f'- O(CF(CF₃)CF₂O)_pCF(CF₃)-, -CF₂O(C₂F₄O)_pCF₂-, and -(CF₂)₃O(C₄F₈O)_p(CF₂)₃-, wherein R_f' is a divalent, perfluoroalkylene group containing one or more carbons and optionally catenary O or N. The values of m and p in these approximate average structures can vary. Preferably, an average value of m is within a range of about 1 to about 50, and an average value of p is within a range of about 3 to about 40. As these are polymeric materials, such compounds exist as mixtures upon synthesis, which are suitable for use. The repeat units generally may be positioned in a random, blocked or alternating arrangement.

As synthesized, these structures typically include a mixture of polymeric units. The approximate average structure is the approximate average of the mixture of structures. Further, the distribution of perfluorinated repeating units may be regular or random.

The divalent linking group Q may be the same or different and can include linear, branched, or cyclic structures, that may be saturated or unsaturated, and preferably contains 1 to 15 atoms. The group Q can contain one or more heteroatoms (e.g., oxygen, nitrogen, or sulfur) and/or one or more functional groups (e.g., carbonyl, amide, urethane or sulfonamide). It can also be substituted with one or more halogen atoms (preferably, fluorine atoms), although this is less desirable, as this might lead to instability of the

WO 03/040247

PCT/US02/28312

compound. The divalent linking group Q preferably is substantially stable against hydrolysis.

For example, Q may be a saturated or unsaturated hydrocarbon group typically including 1 to 15 carbons atoms. Preferably Q is a linear hydrocarbon group preferably containing 1 to 10 carbon atoms, and optionally containing 1 to 4 heteroatoms and/or 1 to 4 functional groups, and more preferably, containing at least one functional group.

Suitable linking groups Q include the following structures in addition to a covalent bond. For the purposes of this list, each k is independently an integer from 0 to about 20, k' is independently an integer from 0 to 20, preferably from 2 to 12 and most preferably from 2 to 6, R₁' is hydrogen, phenyl, or alkyl of 1 to about 4 carbon atoms, and R₂' is alkyl of 1 to about 20 carbon atoms

-SO ₂ NR ₁ '(CH ₂) _k O(O)C-	-CONR ₁ '(CH ₂) _k O(O)C-
-(CH ₂) _k O(O)C-	-CH ₂ CH(OR ₂ ')CH ₂ O(O)C-
-(CH ₂) _k C(O)O(CH ₂) _k -	-(CH ₂) _k SC(O)-
-(CH ₂) _k O(CH ₂) _k O(O)C-	-(CH ₂) _k S(CH ₂) _k O(O)C-
-(CH ₂) _k SO ₂ (CH ₂) _k O(O)C-	-(CH ₂) _k S(CH ₂) _k OC(O)-
-(CH ₂) _k SO ₂ NR ₁ '(CH ₂) _k O(O)C-	-(CH ₂) _k SO ₂ -
-SO ₂ NR ₁ '(CH ₂) _k O(CH ₂) _k -	-SO ₂ NR ₁ '(CH ₂) _k -
-(CH ₂) _k O(CH ₂) _k C(O)O(CH ₂) _k -	-(CH ₂) _k SO ₂ NR ₁ '(CH ₂) _k C(O)O(CH ₂) _k -
-(CH ₂) _k SO ₂ (CH ₂) _k C(O)O(CH ₂) _k -	-CONR ₁ '(CH ₂) _k C(O)O(CH ₂) _k -
-(CH ₂) _k S(CH ₂) _k C(O)O(CH ₂) _k -	-CH ₂ CH(OR ₂ ')CH ₂ C(O)O(CH ₂) _k -
-SO ₂ NR ₁ '(CH ₂) _k O(O)O(CH ₂) _k -	-(CH ₂) _k O(CH ₂) _k -
-OC(O)NR ₁ '(CH ₂) _k -	-(CH ₂) _k NR ₁ '-
-C ₆ H _{2k} -OC(O)NH-	-C ₆ H _{2k} -NR ₁ 'C(O)NH(CH ₂) _k -
-(CH ₂) _k NR ₁ 'C(O)O(CH ₂) _k -, and	-(CH ₂) _k -

Preferred linking groups Q are -C(O)NH(CH₂)₂- and -OC(O)NH(CH₂)₂-.

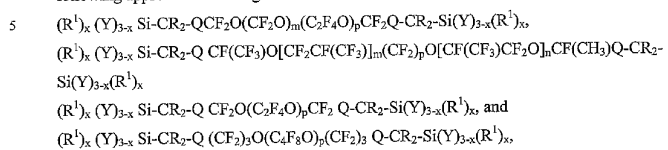
Compounds of formula (I) that are conveniently used, generally have a molecular weight of at least about 650, and preferably, at least about 1000. It will be understood,

WO 03/040247

PCT/US02/28312

with respect to the description of formula I, that the composition comprises mixtures of compounds and therefore mixtures of molecular weights.

Examples of preferred fluorinated disilanes (A) include, but are not limited to, the following approximate average structures:

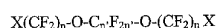


Preferably, in each fluorinated polyether silane, Q contains a nitrogen atom. More preferably, at least one Q-CR₂-Si(Y)_{3-x}(R¹)_k group per molecule is C(O)NH(CH₂)₃Si(OR)₃ or OC(O)NH(CH₂)₃Si(OR)₃ (wherein R is methyl, ethyl, polyethyleneoxy or mixtures thereof).

The compounds of formula (I) can be synthesized using standard techniques. For example, commercially available or readily synthesized perfluoropolyether esters (or function derivative thereof) can be combined with a functionalized alkoxysilane, such as a 3-aminopropylalkoxysilane, according to US-A-3,810,874 (Mitsch et al.). It will be understood that functional groups other than esters may be used with equal facility to incorporate silane groups into a perfluoropolyether.

In accordance with a particular embodiment of the present invention, such perfluoropolyether esters may be prepared through direct fluorination of a hydrocarbon polyether diester. Direct fluorination involves contacting the hydrocarbon polyether diester with F₂. Accordingly, the hydrogen atoms on the hydrocarbon polyether diester will be replaced with fluorine atoms thereby generally resulting in the corresponding perfluoropolyether diester. Direct fluorination methods are disclosed in, for example, US Patent Nos. 5,578,278 and 5,658,962, which are incorporated herein by reference.

Examples of intermediates suitable for use in the preparation of fluorochemical polyether silanes may be represented by the general formula R_f-X_z, wherein R_f is as previously defined for Formula I and z is 2, 3 or 4. A particularly useful intermediate may be represented by the general formula

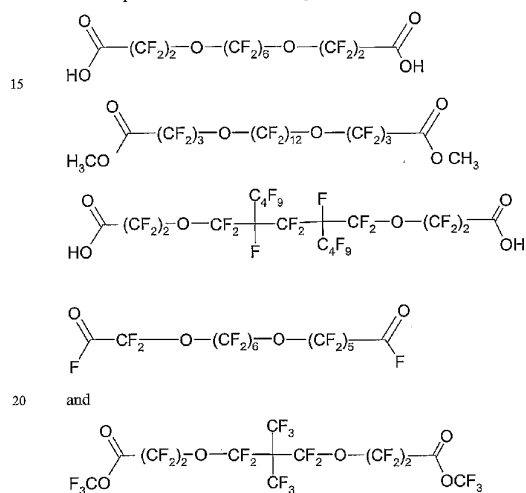


WO 03/040247

PCT/US02/28312

where n is in the range of 1 to 6, and preferably in the range of 1 to 3; n' is in the range of 5 to 12, and preferably in the range of 5 to 7, X is selected from the group consisting of -COOH, -COOM_{1/2}, -COONH₄, -COOR, -CH₂OH, -COF, -COCl, -COR, CONR'R', -CH₂NH₂, -CH₂NCO, -CN, -CH₂OSO₂R, -CH₂OCOR, -OC(O)CH₃, -CH₂OCOCR'=CH₂, -CONH(CH₂)_mSi(OR)₃, and -CH₂O(CH₂)_mSi(OR)₃; where M is a metal atom having a valence "v" of 1 to 4, each R is independently selected from the group consisting of alkyl groups having from 1 to 14 carbon atoms, fluoroalkyl groups having from 1 to 14 carbon atoms, aryl groups having from 6 to 10 ring-carbon atoms, and heteroatom-containing groups having from 1 to 14 carbon atoms, and m is an integer in the range from 1 to 11; R' is independently H or R with the proviso R' is not a fluoroalkyl group.

Specific structures are exemplified by:

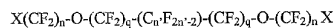


WO 03/040247

PCT/US02/28312

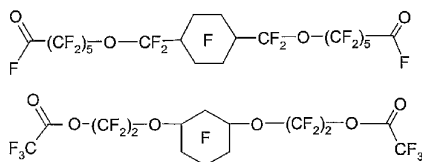
It will be understood with respect to the above novel structures, that other functional groups may be substituted for those depicted. For examples, the $-\text{CO}_2\text{H}$ group may be substituted by $-\text{COOM}_{1/2}$, $-\text{COONH}_4$, $-\text{COOR}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{COF}$, $-\text{COCl}$, $-\text{COR}$, $\text{CONR}'\text{R}'$, $-\text{CH}_2\text{NH}_2$, $-\text{CH}_2\text{NCO}$, $-\text{CN}$, $-\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{R}$, $-\text{CH}_2\text{OCOR}$, $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{OCOCR}'=\text{CH}_2$, $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OR})_3$, and $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OR})_3$ as previously described.

An additional embodiment is a composition comprising



where n is in the range of 1 to 6, and preferably in the range of 1 to 3; $\text{C}_n\text{F}_{2n-2}$ represents a cycloalkylene moiety where n is in the range of 5 to 12, and preferably in the range of 6 to 8, X is selected from the group consisting of $-\text{COOH}$, $-\text{COOM}_{1/2}$, $-\text{COONH}_4$, $-\text{COOR}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{COF}$, $-\text{COCl}$, $-\text{COR}'$, $\text{CONR}'\text{R}'$, $-\text{CH}_2\text{NH}_2$, $-\text{CH}_2\text{NCO}$, $-\text{CN}$, $-\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{R}$, $-\text{CH}_2\text{OCOR}$, $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{OCOCR}'=\text{CH}_2$, $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OR})_3$, $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OR})_3$; where M is a metal atom having a valence " v " of 1 to 4, each R is independently selected from the group consisting of alkyl groups having from 1 to 14 carbon atoms, fluoroalkyl groups having from 1 to 14 carbon atoms, aryl groups having from 6 to 10 ring-carbon atoms, and heteroatom-containing groups having from 1 to 14 carbon atoms, q is 0 or 1, and m is an integer in the range from 1 to 11; R' is independently H or R with the proviso R' is not a fluoroalkyl group.

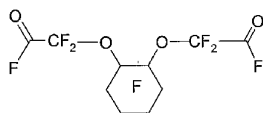
Specific perfluorinated cycloalkylene-containing structures are exemplified by:



and

WO 03/040247

PCT/US02/28312

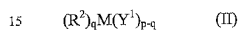


In an alternative method, perfluoropolyetherdiols can be reacted with a functionalized alkoxysilane, such as 3-trimethoxysilylpropylisocyanate. Modifications of this method are described in the Examples. Such materials may or may not need to be purified before use in a treatment composition.

In the present invention, mixtures of compounds (A) and/or mixtures of compounds (B) may be used.

Component (B) as used in the present invention comprises one or more non-fluorinated compounds of an element M selected from the group consisting of Si, Ti, Zr, B, Al, Ge, V, Pb, Sn and Zn having at least two hydrolysable groups per molecule. Preferably, the hydrolysable groups are directly bonded to the element M.

In one embodiment of the present invention, component (B) comprises a compound according to the formula (II)



wherein R^2 represents a non-hydrolysable group, M represents an element of valency $p+q$, selected from the group consisting of Si, Ti, Zr, B, Al, Ge, V, Pb, Sn and Zn, p is 3 or 4 depending on the valence of M, q is 0, 1 or 2, and Y^1 represents a hydrolysable group.

The hydrolysable groups present in component (B) may be the same or different and are generally capable of hydrolyzing under appropriate conditions, for example under acidic or basic aqueous conditions, such that component (B) can undergo condensation reactions. Preferably, the hydrolysable groups upon hydrolysis yield groups capable of undergoing condensation reactions, such as hydroxyl groups.

Typical and preferred examples of hydrolysable groups include those as described with respect to component (A). Preferably, component (B) includes tetra-, tri- or dialkoxo (preferably containing 1 to 4 carbon atoms) compounds.

The non-hydrolysable groups R^2 may be the same or different and are generally not capable of hydrolyzing under the conditions listed above. For example, the non-hydrolysable groups R^2 may be independently selected from a hydrocarbon group, for

WO 03/040247

PCT/US02/28312

example a C₁-C₃₀ alkyl group, which may be straight chained or branched and may include one or more aliphatic, cyclic hydrocarbon structures, a C₆-C₃₀ aryl group (optionally substituted by one or more substituents selected from halogens and C₁-C₄ alkyl groups), or a C₇-C₃₀ aralkyl group.

5 In one embodiment the non-hydrolysable groups R² are independently selected from a hydrocarbon group, for example a C₁-C₃₀ alkyl group and a C₆-C₂₀ aryl group (optionally substituted by one or more substituents selected from halogens and C₁-C₄ alkyl groups).

Preferred compounds (B) include those in which M is Ti, Zr, Si and Al.

10 Representative examples of component (B) include tetramethoxysilane, tetraethoxysilane, methyl triethoxysilane, dimethyldiethoxysilane, octadecyltriethoxysilane, methyl trichlorosilane, tetra-methyl orthotitanate, tetra ethyl orthotitanate, tetra-iso-propyl orthotitanate, tetra-n-propyl orthotitanate, tetraethyl zirconate, tetra-iso-propyl zirconate tetra-n-propyl zirconate and the like. More preferred compounds include C₁-C₄ alkoxy
15 derivatives of Si, Ti and Zr. Particularly preferred compounds (B) include tetraethoxysilane. Single compounds or mixtures of compounds (B) may be used.

Optionally, the composition may comprise one or more crosslinking agents (C), in order to further increase the durability of the coating. Component (C) may be selected from compounds with additional functionality from those of components (A) and (B). For
20 example, component (C) may comprise a compound of an element M¹ that is selected from the group consisting of Si, Ti, Zr, B, Al, Ge, V, Pb, Sn and Zn having at least one hydrolysable group and at least one reactive functional group per molecule that is capable of engaging in a crosslinking reaction. Preferably, said at least one hydrolysable group is directly bonded to the element M¹.

25 Suitable and preferred hydrolysable groups include those groups mentioned with respect to component (A). If component (C) includes more than one hydrolysable groups, these may be the same or different. Particularly preferred hydrolysable groups are selected from C₁-C₄ alkoxy groups, such as methoxy, ethoxy, iso- and (preferably) n-propoxy, or iso- and (preferably) n-butoxy groups.

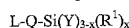
30 The reactive functional group is a group which is capable of engaging in a crosslinking reaction so as to provide further crosslinking functionality to the polycondensation product that can be obtained from components (A), (B) and (C). The

WO 03/040247

PCT/US02/28312

crosslinking reaction may involve for example irradiation, heating or a combination thereof. If component (C) includes more than one reactive functional groups, these groups may be the same or different. Of these, free radically polymerizable groups, such as vinyl, acrylate or methacrylate groups, are particularly preferred reactive functional groups.

5 A preferred crosslinking agent can be represented by formula (IV) :



wherein

L represents a reactive functional group that may react by condensation or addition reactions such as an amino group, an epoxy group, a mercaptan or an anhydride group or
10 by free-radical polymerization; and

Q, Y and R¹ are as described for formula I, and x is 0, 1 or 2.

For formula V, preferably Q is an alkylene (preferably containing 1 to 10, more preferably containing 1 to 6 carbon atoms), an arylene (preferably containing 6 to 20 carbon atoms which may be substituted by one or more C₁-C₄ alkyl groups, halogen atoms
15 or mixtures thereof), an oxyalkylene group of the formula (-O-R-)_n, wherein R is independently selected from a divalent, straight chained or branched lower alkyl group (preferably containing 1 to 6 carbon atoms) and n is an integer from 1 to 20.

For formula IV, preferably R¹ independently represents an alkyl group, preferably a C₁-C₈ alkyl group (such as methyl, ethyl or propyl) or an C₁-C₈ alkyl group containing a
20 cyclic hydrocarbon structure (such as cycloalkyl such as cyclohexyl or cyclopentyl), an aryl group (preferably containing 6 to 20 carbon atoms which may optionally be substituted by one or more C₁-C₄ alkyl groups or halogens or mixtures thereof, such as phenyl), an alkylaryl group (preferably containing 7 to 12 carbon atoms) or an aralkyl group (preferably containing 7 to 12 carbon atoms).

25 For formula IV, Y is hydrolysable group. Suitable and preferred examples of hydrolysable groups include those groups as mentioned with respect to component (A), formula I. Particularly preferred hydrolysable groups include alkoxy groups (preferably containing 1 to 4 carbon atoms), such as methoxy and ethoxy groups.

Particularly preferred reactive compounds according to formula (IV), in which the
30 reactive functional group L is one that reacts by addition or condensation reactions, include epoxypropyltrimethoxysilane, bis(3-aminopropyltrimethoxysilyl)amine and aminopropyltrimethoxysilane.

WO 03/040247

PCT/US02/28312

Alternatively L may be a reactive functional group that is a free radically polymerizable group that typically contains an ethylenically unsaturated group capable of undergoing a free radical polymerization. Suitable free radically polymerizable groups L include, for example, moieties derived from vinyl ethers, vinyl esters, allyl esters, vinyl ketones, styrene, vinyl amide, acrylamides, maleates, fumarates, acrylates and methacrylates. Of these, the esters and amides of alpha, beta unsaturated acids, such as the acrylates and methacrylates are preferred.

Where L is a free radically polymerizable group the organic divalent linking group Q may contain from 1 to about 20, preferably from 1 to 10 carbon atoms. Q can optionally contain oxygen, nitrogen, or sulfur-containing groups or a combination thereof. Examples of suitable linking groups Q include straight chain, branched chain or cyclic alkylene (preferably containing 2 to 20 carbon atoms), arylene (preferably containing 6 to 20 carbon atoms), aralkylene (preferably containing 7 to 20 carbon atoms), oxyalkylene, carbonyloxyalkylene, oxycarboxyalkylene, carboxyamidoalkylene, urethanealkylene, ureylenealkylene and combinations thereof.

Preferred linking groups Q for Formula IV are selected from the group consisting of alkylene (preferably containing 2 to 20, more preferably 2 to 10 carbon atoms), oxyalkylene (preferably containing 2 to 20 carbon atoms and 1 to 10 oxygen atoms) and carbonyloxyalkylene (preferably containing 3 to 20 carbon atoms).

Examples of compounds according to formula (IV), wherein L is a free radically polymerizable group include vinyltrichlorosilane, vinyltrimethoxysilane, vinyltriethoxysilane and alkoxysilane functionalised acrylates or methacrylates, such as methacryloyloxypropyl trimethoxysilane.

The presence of such reactive functional groups, preferably reactive unsaturated groups in the corresponding polycondensates is advantageous in that following the coating of the composition onto a substrate a two-fold curing can be carried out, i.e. a thermal or photochemically induced linking of the unsaturated organic radicals through radical polymerization and a thermal completion of the polycondensation (e.g. by elimination of water from groups M-OH still present). In the case an unsaturated compound is used, additionally a catalyst should typically be present for the thermal and/or photochemically induced curing of the coating composition applied onto a suitable substrate. Particularly preferred is the addition of a photopolymerization initiator. Such initiators are

WO 03/040247

PCT/US02/28312

commercially available and include e.g. Irgacure® 184 (1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone), Irgacure® 500 (1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone, benzophenone), and other photo-initiators of the Irgacure®-type available from Ciba-Geigy ; Darocur®-type photo-initiators, available from Merck, benzophenone and the like.

5 Examples of optionally employed thermal initiators are known to those skilled in the art and include, among others, organic peroxides in the form of diacyl peroxides, peroxydicarbonates, alkyl peresters, dialkyl peroxides, perketals, ketone peroxides and alkyl hydroperoxides. Specific examples of such thermal initiators are dibenzoyl peroxide, tert-butyl perbenzoate and azobisisobutyronitrile. These initiators are added to the coating
10 composition in amounts known to one skilled in the art. Typically the initiator will be added in an amount between 0.1 and 2% by weight, based on the compounds according to formula IV.

The compositions may further contain additives that provide the coating with additional properties, such as antimicrobial properties. Examples include $[C_{18}H_{37}N(CH_3)_2(CH_2)_3Si(OCH_3)_3]^+Cl^-$. However, the addition of ionic hydrolysing the hydrolysable
15 groups present in the components and carrying out additives is preferably kept below about 10% by weight, in order not to adversely affect the water repellency properties of the composition.

According to the present invention, it is preferred that the weight ratio of
20 compounds (A) to compounds (B) in the fluorochemical composition is 1:1 to 1:20 and particularly preferred 1:1 to 1:10. The composition of the present invention comprises a substantial amount of component (B), i.e. an amount greater than a catalytic amount. Typically, component (B) comprises more than 10 weight percent and more preferably more than 25 weight percent based on the total weight of the components used. In a
25 particularly preferred embodiment, component (B) comprises more than 50 weight percent based on the total weight of the components used. Compound (C) can be used between 0 and 50%, preferably between 0 and 35% by weight, based on the total weight of the components used.

While the benefits of reacting components A and B (optionally with C) extend over
30 a wide range of compositions, good initial repellency is achieved for coatings despite relatively low levels of the fluorochemical polyether silane (component A). Therefore a preferred embodiment of this invention employs the relatively expensive fluorosilane at 5-

WO 03/040247

PCT/US02/28312

20% wt.%, giving an economic advantage to the compositions of this invention over other fluorinated coatings. Additionally, compositions of 5-20 wt. % component A were quite surprisingly more durable in maintaining repellency after abrasion of a coated surface.

In one embodiment, a composition comprising components (A) and (B) and optionally (C), sufficient solvent, water, and acid or base catalyst may be combined and coated onto a suitable substrate. When such a coating is applied to the substrate shortly after its preparation, components (A) and (B) and optionally (C) will generally not have undergone a condensation reaction or if condensation has occurred the amount thereof will be low. Generally, the amount of condensation that takes place prior to coating will depend on the concentration and nature of components (A) and (B) and optionally (C), the temperature and the time between preparation of the coating composition and the coating of the substrate. Generally, the coating composition will contain components (A) and (B) each in amounts between 0.01% by weight and 5% by weight and the coating is typically applied within about 3 to 8 hours from its preparation. The present invention however does not exclude the possibility of coating a composition in which partial condensates have formed. Typically, compositions comprising partial condensates may form when the aforementioned coating composition is left for some time before coating, for example for more than 1 hour. Nevertheless, the coating composition should be applied to the substrate before the condensation reaction proceeds towards completion.

Preferably, the amount of water will be between 0.1 and 20 % by weight of the total composition, more preferably between 1 and 10% by weight. In addition to water, an organic or inorganic acid or base catalyst should preferably be used in the coating composition.

Organic acid catalysts include acetic acid, citric acid, formic acid, triflic acid, perfluorobutyric acid and the like. Examples of inorganic acids include sulphuric acid, hydrochloric acid and the like. Examples of useful base catalysts include sodium hydroxide, potassium hydroxide and triethylamine. The acid or base catalyst will generally be used in amounts between about 0.01 and 10%, more preferably between 0.05 and 5% by weight of the total composition.

The composition of the present invention typically includes one or more organic solvents. The organic solvent or blend of organic solvents used must be capable of dissolving a mixture of compounds (A), (B) and optionally (C) and any partial condensate

WO 03/040247

PCT/US02/28312

that may form as a result of partial condensation of (A), (B) and optionally (C). Preferably, the organic solvent or blend of organic solvents used is capable of dissolving at least 0.01% of compounds (A), (B), (C) and/or partial condensates thereof. Furthermore, the solvent or mixture of solvents preferably has a solubility for water of at least 0.1%, preferably 1% by weight and a solubility for the acid or base catalyst of at least 0.01%, preferably 0.1% by weight. If the organic solvent or mixture of organic solvents do not meet these criteria, it may not be possible to obtain a homogeneous mixture of the fluorinated polycondensate, solvent(s), water and catalyst.

Suitable organic solvents, or mixtures of solvents can be selected from aliphatic alcohols (preferably containing 1 to 6 carbon atoms), such as methanol, ethanol, isopropylalcohol; ketones such as acetone or methyl ethyl ketone; esters, such as ethyl acetate, methylformate and ethers, such as diethyl ether. Particularly preferred solvents include ethanol and acetone.

Fluorinated solvents may be used in combination with the organic solvents in order to improve solubility of the starting compounds and/or the partial condensate. Such fluorinated solvents will generally not be suitable for use on their own because they will generally not meet the requirements of solubility for water and acid or base unless they additionally contain hydrophilic groups such as $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

Examples of fluorinated solvents include fluorinated hydrocarbons, such as perfluorohexane or perfluorooctane, available from 3M; partially fluorinated hydrocarbons, such as pentafluorobutane, available from Solvay, or $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$, available from DuPont; hydrofluoroethers, such as methyl perfluorobutyl ether or ethyl perfluorobutyl ether, available from 3M. Various blends of these materials with organic solvents can be used.

The composition comprising the compounds (A), (B), optionally (C) and/or partial condensates thereof is generally applied to the substrate in amounts sufficient to produce a coating that is water and oil repellent. This coating can be extremely thin, e.g. 1 to 50 molecular layers, though in practice a useful coating may be thicker.

Suitable substrates that can be treated in a particularly effective way with the composition of this invention include substrates having a hard surface that preferably has groups capable of reacting with the compounds (A), (B), optionally (C) and/or partial condensates. Particularly preferred substrates include ceramics, glass, metal, natural and

WO 03/040247

PCT/US02/28312

man-made stone, thermoplastic materials (such as poly(meth)acrylate, polycarbonate, polystyrene, styrene copolymers, such as styrene acrylonitrile copolymers, polyesters, polyethylene terephthalate), paints (such as those on acrylic resins), powder coatings (such as polyurethane or hybrid powder coatings), inox, chromated steel and wood. Various articles can be effectively treated with the fluorochemical solution of the present invention to provide a water and oil repellent coating thereon. Examples include ceramic tiles, bathtubs or toilets, glass shower panels, construction glass, various parts of a vehicle (such as the mirror or windscreen), glass, and ceramic or enamel pottery materials.

Treatment of the substrates results in rendering the treated surfaces less retentive of soil and more readily cleanable due to the oil and water repellent nature of the treated surfaces. These desirable properties are maintained despite extended exposure or use and repeated cleanings because of the high degree of durability of the treated surface as can be obtained through the compositions of this invention.

To effect the treatment of a substrate, the composition as disclosed above, is applied to the substrate. The amount of compounds (A), (B), optionally (C) and/or partial condensates to be coated on the substrate will generally be that amount sufficient to produce a coating which is water and oil repellent, such a coating having at 20°C a contact angle with distilled water of at least 80°, and a contact angle with n-hexadecane of at least 40°, measured after drying and curing of the coating.

Preferably, the substrate should be clean prior to applying the compositions of the invention so as to obtain optimum characteristics, particularly durability. That is, the surface of the substrate to be coated should be substantially free of organic contamination prior to coating. Cleaning techniques depend on the type of substrate and include, for example, a solvent washing step with an organic solvent, such as acetone or ethanol.

The coating composition is typically a relatively diluted solution, containing between 0.01 and 5 percent by weight of compounds (A), (B), optionally (C) and/or partial condensates, more preferably, between 0.03 and 3 percent by weight, and most preferably, between 0.05 and 2 percent by weight.

In accordance with a preferred embodiment, compositions for application to a substrate are prepared by diluting a concentrate comprising a solution of compounds (A), (B) and optionally (C) in an organic solvent that is substantially free of water. Dilution of the concentrate may be effected by adding thereto further organic solvent. To the mixture

WO 03/040247

PCT/US02/28312

is also added water and optionally an acid or base catalyst to obtain the coating composition. Preferably, the concentrate from which the coating composition is prepared contains compounds (A) and (B) in their desired weight ratio to each other. In this respect, it has been found that homogeneous concentrates are preferably prepared with compounds (A) that have an alkoxy group of 2 to 4 carbon atoms as the hydrolysable groups on the silyl group. It was found that such compound more easily allow for the preparation of concentrates in which the weight ratio of compounds (B) to compounds (A) is for example between 3:1 to 12:1, preferably 6:1 to 9:1. High weight ratios may be desired in cases where a high UV stability is desired, i.e. where it is desired that the repellency properties are maintained well when the coating is exposed to UV and humidity. On the other hand, lower weight ratios, for example 1:1 to 6:1 may be desired in case transparency of the coating is critical, such as for example when coating on glass.

A wide variety of coating methods can be used to apply a composition of the present invention, such as brushing, spraying, dipping, rolling, spreading, and the like. A preferred coating method for application of the coating composition of the present invention includes spray application. An airless spray application will typically be preferred in cases where transparency of the coating is important. A substrate to be coated can typically be contacted with the treating composition at room temperature (typically, about 15°C to about 30°C). Alternatively, the mixture can be applied to substrates that are preheated at a temperature of for example between 30°C and 150°C. This is of particular interest for industrial production, where e.g. ceramic tiles can be treated immediately after the baking oven at the end of the production line. Following application, the treated substrate can be dried and cured at ambient or elevated temperature, e.g. at 40° to 300°C and for a time sufficient to dry and cure. The coating compositions of the present invention generally do not require subjecting the compositions to an elevated temperature. Thus, repellent and durable coatings in connection with this invention can be readily obtained upon coating and drying at ambient temperature. Alternatively, in addition with a thermal treatment, the coating composition may be cured by irradiation (e.g. by means of UV-irradiators, a laser, etc.) in a manner known per se, depending on the type and presence, respectively of an initiator. The process may also require a polishing step to remove excess material.

WO 03/040247

PCT/US02/28312

The following examples further illustrate the invention without the intention however to limit the invention thereto. All parts are by weight unless indicated otherwise.

5 **1. Synthesis of fluorinated polyether disilanes**

 A. Fluoropolyetherdisilane FES-1:

 FES-1 was prepared by reacting perfluoropolyetherdiester
 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_{9-11}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{9-11}\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ (with average molecular weight
 10 of about 2000), commercially available from Ausimont, Italy, under the trade designation
 Fomblin™ Z-DEAL, with 3-aminopropyltrimethoxysilane, available from Aldrich Co.,
 Milwaukee, WI, as taught in US 3,810,874 (Mitsch et al.), table 1, line 6. The exothermic
 reaction proceeded readily at room temperature, simply by mixing the starting materials.
 The progress of the reaction was monitored by infrared analysis.

15 B. Fluoropolyetherdisilane FES-2:

 FES-2 was prepared by reacting perfluoropolyetherdiester Fomblin™ Z-
 DEAL, with 3-aminopropyltriethoxysilane, available from Aldrich Co. Milwaukee, WI,
 essentially as taught in US 3,810,874 (Mitsch et al.), table 1, line 6. The exothermic
 20 reaction proceeded readily at room temperature, simply by mixing the starting materials.
 The progress of the reaction was monitored by infrared analysis.

 C. Preparation of FES-3 :

 The hydrocarbon, organic starting material
 25 $\text{CH}_3\text{OCOC}_2\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OC}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3$ was prepared by base-catalyzed Michael addition
 of 1,6-hexanediol (Aldrich, Milwaukee, WI) to two equivalents of acrylonitrile, followed
 by acid-catalyzed methanolysis. The methyl ester was directly fluorinated with F_2 to
 produce the perfluorinated derivative $\text{CF}_3\text{OCOC}_2\text{F}_4\text{O}(\text{CF}_2)_6\text{OC}_2\text{F}_4\text{COOCF}_3$. The method
 followed was essentially that found in US 5,578,278 (Fall et. al.). The crude perfluorinated
 30 ester was treated with 150 mL of 14% BF_3 in methanol and agitated vigorously for 24 hrs.
 The mixture was washed with water and dried over MgSO_4 and distilled (100 - 110 °C @
 0.3 torr) to yield $\text{CH}_3\text{OCOC}_2\text{F}_4\text{O}(\text{CF}_2)_6\text{OC}_2\text{F}_4\text{COOCH}_3$.

WO 03/040247

PCT/US02/28312

$\text{CH}_3\text{OCOC}_2\text{F}_4\text{O}(\text{CF}_2)_6\text{OC}_2\text{F}_4\text{COOCH}_3$ was further reacted with two equivalents of 3-aminopropyltriethoxysilane (available from Gelest, Inc, Tulleytown, PA) in ethanol. The reaction was followed by infrared analysis, and when complete, the solvent was stripped on a rotary evaporator to yield a colorless to light tan fluid

5 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{O})\text{C}_2\text{F}_4\text{O}(\text{CF}_2)_6\text{OC}_2\text{F}_4\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (FES-3).

D. Preparation of FES-4 :

The procedure as described for FES-3 was followed, starting with 2,2-dimethyl-1,3-propanediol and acrylonitrile to yield

10 $\text{CH}_3\text{OCOC}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3$. Upon direct fluorination, $\text{CF}_3\text{OCOC}_2\text{F}_4\text{OCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{OC}_2\text{F}_4\text{COOCF}_3$ was produced. This was reacted with 3-aminopropyltriethoxysilane to yield

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCOC}_2\text{F}_4\text{OCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{OC}_2\text{F}_4\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (FES-4).

15 E. Preparation of FES-5 :

Using methods similar to those described in US 5,658,962 (Moore et. al.) tetraethyleneglycol diacetate was fluorinated and methanolized to yield

$\text{CH}_3\text{OCO}(\text{CF}_2\text{OCF}_2)_3\text{COOCH}_3$ (b.p. $70^\circ\text{C}/0.5$ torr), plus a minor amount of $\text{CF}_3\text{OCF}_2(\text{CF}_2\text{OCF}_2)_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ produced by apparent decarboxylation during fluorination.

20 The fluorinated ester was reacted with two equivalents 3-aminopropyltriethoxysilane in ethanol. The reaction was followed by infrared analysis, and when complete, the solvent was stripped on a rotary evaporator to yield a colorless to light tan fluid

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCO}(\text{CF}_2\text{OCF}_2)_3\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (FES-5).

25 F. Synthesis of FES-6 to FES-10 :

Using methods and techniques as described for the synthesis of FES-3, other perfluoropolyetherdisilanes (FES-6 to FES-10) were prepared starting from the hydrocarbon starting materials (number indicative of number average Mw), as given in table 1. The perfluorinated esters were distilled at a temperature and pressure as given in

30 table 1. Two fractions were obtained from the reaction starting from Polytetramethylene oxide 650. Accordingly, two perfluoropolyetherdisilanes FES-9 and FES-10 were

WO 03/040247

PCT/US02/28312

prepared from the same hydrocarbon starting material. F-NMR was used to characterize the % functionality of the perfluorinated ester.

Table 1 : synthesis of fluorochemical disilane compounds

FES	Hydrocarbon starting material	Fluorinated ester b.p. ^o C /torr	% functionality	Fluorinated ester M _N
FES-6	Polyethyleneglycol 400 diacetate	110-35/0.05	95	856
FES-7	Polyethyleneglycol 600 diacetate	168 – 250/1.0	93	1530
FES-8	Polytetramethylene oxide 250	70-165/0.10	97	644
FES-9	Polytetramethylene oxide 650	123-165/1.0	90	950
FES-10	Polytetramethylene oxide 650	165-260/1.0	92	1470

5

2. Methods of application

Spray Application

10 The substrates were cleaned and degreased with acetone and kept at room temperature before coating. Alternatively, the substrates were preheated before coating.

(i) Spray application with air

Fluorochemical treating compositions given in the respective examples were applied onto the substrates, by spray application using a spray gun operating with air (Venturi principle).

15

(ii) Airless spray application :

The fluorochemical treating composition was supplied to the substrate, by means of a spray gun without the use of air. The composition was sprayed onto the substrates by means of a 730073 SS nozzle (available from Spraying Systems).

20

WO 03/040247

PCT/US02/28312

Coated samples were dried at room temperature or forced-air oven dried at a temperature between 80°C and 150°C for 30 minutes. Afterwards, excess product was polished off using a dry or wet paper wipe.

5 Dip Application

(i) *One bath dip application* : a substrate, cleaned by acetone, was dipped in a bath comprising component (B)(eg. TEOS), fluorochemical polyether disilane, acid, water and ethanol. After removal from the bath, the treated substrate was dried at room temperature for about 20 min. After drying, the excess product was removed using a dry cloth.

10

(ii) *Two bath dip application* : a substrate, cleaned by acetone, was dipped in a bath containing component (B) (eg. TEOS). The substrate was air dried at room temperature and then dipped in a second bath comprising fluorochemical polyether disilane, acid, water and ethanol. After removal from the bath, the substrate was dried at room temperature for about 20 min. After drying, the excess product was removed using a dry cloth.

15

Flow coating

The fluorochemical treating composition was applied using a syringe or a pipette, across the top of the vertical held substrate. This method is also referred to as curtain coating.

20

After allowing excess solution to drain away, the substrates were placed in an oven at 90°C for 15 minutes.

25

3. Testing

Static Contact Angles

The treated substrates were tested for their contact angles versus water and n-hexadecane using an Olympus TGHM goniometer. The values are the mean values of 4 measurements and are reported in degrees. The minimum measurable value for a contact angle was 20. A value <20 meant that the liquid spread on the surface.

30

WO 03/040247

PCT/US02/28312

Advancing and Receding Contact Angles

Advancing and receding contact angles were measured on nylon film, treated with the fluorochemical disilane composition at about 3% solids, by dip application (one bath). A 85 mm x 13 mm rectangular strip of nylon film was cleaned by dipping into methyl alcohol and wiping with a KIMWIPE™ wiper (commercially available from Kimberly-Clark Corp., Neenah, WI), taking care not to touch the strip's surface. The strip was allowed to dry for 15 minutes. Then, using a small binder clip to hold one end of the strip, the strip was immersed in the treating solution, and the strip was then withdrawn slowly and smoothly from the solution. The coated film strip was tilted to allow any solution run-off to accumulate at the corner of the strip, and a KIMWIPE™ wiper was touched to the corner to pull away the solution build-up. The coated film strip was allowed to air dry in a protected location for a minimum of 30 minutes and then was cured for 10 minutes at 121°C.

Advancing and receding contact angles were measured using a CAHN Dynamic Contact Angle Analyzer, Model DCA 322 (a Wilhelmy balance apparatus equipped with a computer for control and data processing, commercially available from ATI, Madison, WI, calibrated using a 500 mg weight). An alligator clip was fastened to a piece of coated film strip about 30 mm long, and the clip and film piece were hung from the stirrup of the balance. A 30 mL glass beaker containing approximately 25 mL of water or n-hexadecane was placed under the balance stirrup, and the beaker was positioned so that the coated film strip was centered over the beaker and its contents, but not touching the walls of the beaker. Using the lever on the left side of the apparatus, the platform supporting the beaker was carefully raised until the surface of water or n-hexadecane was 2-3 mm from the lower edge of the film strip. The door to the apparatus was closed, the "Configure" option was chosen from the "Initialize" menu of the computer, the "Automatic" option was chosen from the "Experiment" menu, and the computer program then calculated the time for a scan. The apparatus then raised and lowered the liquid so that the scan was taken (the advancing angle was measured as the liquid moved up and over the surface, while the receding angle was determined as the liquid moved down and away from the surface of the plastic film). The "Least Squares" option was selected from the "Analysis" menu, and the average receding contact angle was calculated from the scan of the film sample. Three separate films were prepared for each material to be tested as previously described. The

WO 03/040247

PCT/US02/28312

95% confidence interval for the average of the 3 scans was typically about 1.2°. This procedure was repeated for water and n-hexadecane.

Aging Test

5 Treated glass samples were aged in a QUV-apparatus, following the ASTM-standard G.53-84. UV fluorescent lamps of type UVB-313 were used for the light source.

The test cycle was UV-illumination without humidification for 8 hours at a temperature of about 60°C, followed by humidification without UV-illumination, for 4 hours at a temperature of about 50°C.

10

Tilt Angle

A treated substrate was placed in a Tilt Angle Instrument. 3 drops or about 100 µliter water were placed on the surface of the treated substrate. The substrate was tilted and the angle at which the drops start rolling off the surface was reported. The values, reported in degrees (°) are the mean values of 3 measurements. The maximum recordable value was 70°.

15

20 4. Examples

Examples 1 to 3 and Comparative Examples C-1 and C-2

In examples 1 to 3, glass was treated in a one bath dip application with a composition containing ethanol (90.0 g), FES-1 (0.1 g), 0.3 N HCL (10.0 g) and TEOS in amounts given in table 2. Comparative Example C-1 was made in the same way, but without the use of TEOS. Comparative Example C-2 was made in a 2-bath dip application: glass was dipped in a bath containing 0.3% TEOS in water. The treated glass was air dried at room temperature and then dipped in a bath containing ethanol (90.0 g), FES-1 (0.1 g), and 0.3 N HCL (10.0 g). After removal from the bath, the glass samples of examples 1 to 3 and C-1 and C-2, were air dried and excess product was removed using a dry cloth. Contact angles for water and n-hexadecane and the tilt angle were measured. The results are listed in table 2.

25

30

WO 03/040247

PCT/US02/28312

Table 2 : Glass treated with fluorochemical disilane and TEOS

Ex No.	% TEOS	Water Contact Angle (°) Frontside/backside*	Hexadecane Contact Angle (°) Frontside/backside*	WaterTilt Angle (°)
1	0.3% TEOS	109/108	70/67	53
2	0.6% TEOS	108/115	69/68	33
3	0.9% TEOS	118/118	68/68	39
C-1	/	101/105	62/65	>70
C-2	0.3% TEOS	82/103	68/63	

Note : * To rule out any difference between the two surfaces (tin side – air side) of the glass samples, the samples were tested on both sides as indicated by frontside and backside in Table 1. In general, no major difference could be observed between the sides of the treated glass when using the compositions of the invention.

The results as given in table 2 indicate that improved water contact angles were obtained using a one-bath application compared with a two-bath application (examples versus C-2). A one-bath application comprising TEOS especially improved the dynamic water repellency (as reflected by tilt angle) of the treated samples, compared to a one-bath application without TEOS.

Examples 4 to 9

In Examples 4 to 9, glass plates were treated by spray application (with air), with compositions containing 90 g ethanol, 0.3 g or 0.6 g TEOS, 0.1 g FES-1 and 10 g acetic acid (normality as given in table 3). After drying at room temperature, the glass plates were rinsed with water. The results of contact angles are given in table 3.

WO 03/040247

PCT/US02/28312

Table 3 : Contact angles of glass treated with fluorochemical disilane and TEOS

Ex No	W % TEOS	HAc (N)	Contact Angle Water	Contact Angle n-Hexadecane
4	0.3	0.3	102/105	58/56
5	0.6	0.3	103/96	56/54
6	0.3	0.6	99/99	59/56
7	0.6	0.6	103/100	58/49
8	0.3	1	107/102	57/55
9	0.6	1	102/102	51/51

Note : values reported are frontside/backside

Treated glass with high oil and water repellency was obtained. The results indicated that broad experimental conditions could be used to obtain substrates with good oil and water repellency. The glass samples were not optical clear after treatment.

Example 10 and comparative example C-3

In example 10, glass plates were treated by airless spray application with a solution of 90 g ethanol, 0.1 g FES-2, 10 g of a 0.3N acetic acid solution and 0.6 g TEOS.

Comparative example C-3 was made without TEOS. After drying under airflow, the glass plates were rinsed with water. The glass plates were dried at room temperature, by airflow. The contact angles for water and n-hexadecane and the tilt angle were measured, initially and after the samples had been abraded by an Brichson cleaning machine, for 2000 cycles using the soft side of a Scotchbrite™ sponge (available from 3M) and water. The results (mean values of 6 measurements) are given in table 4.

Table 4 : contact angles of glass plates, treated with fluorochemical polyethersilane and TEOS

Ex No	Contact angle water		Contact angle n-hexadecane		Tilt angle
	Initial	Abrasion	Initial	Abrasion	
10	100/94	92	50/60	50	24
C-3	75/92	75	45/50	45	51

WO 03/040247

PCT/US02/28312

The results indicated that glass samples with high durable oil and water repellency could be made using fluorochemical silane and TEOS mixtures. High contact angles were made, initially, but also after abrasion, indicating that highly durable coatings were made.

The samples treated with a mixture of fluorochemical silane and TEOS not only showed higher static contact angles, but especially much higher dynamic contact angles as was reflected by higher tilt angle. The glass samples, treated by airless spray were optical clear, which was an additional advantage.

Examples 11 to 21

In examples 11 to 21, a mixture of 0.20 g of various fluorochemical disilanes, as indicated in table 5, 1.80 g or 0.20 g TEOS (as indicated in table 5), 1.0 g isopropanol and 10g of a stock solution containing 700 g of 95% ethanol and 35 g 2N HCl was flow coated onto glass microscope slides. The dynamic and static contact angles were measured. The results are given in tables 5 and 6 respectively.

Table 5 : Dynamic contact angles of glass plates, treated with fluorochemical disilane/TEOS

Ex No	FES	FES/TEOS	Contact Angle Water Advancing/receding	Contact Angle n-Hexadecane Advancing/receding
11	FES-3	10/90	111/92	62/50
12	FES-4	10/90	104/92	62/50
13	FES-5	10/90	102/83	58/42
14	FES-7	10/90	123/111	72/65

Table 6 : Static contact angles of glass plates, treated with fluorochemical disilane/TEOS

Ex No	FES	FES/TEOS	Contact Angle Water	Contact Angle n-hexadecane
15	FES-3	50/50	105	63
16	FES-4	50/50	100	57
17	FES-5	50/50	99	62
18	FES-6	50/50	116	72

WO 03/040247

PCT/US02/28312

19	FES-8	10/90	99	60
20	FES-9	10/90	105	63
21	FES-10	10/90	102	61

The results of both dynamic and static contact angles indicated that substrates, treated with a mixture comprising TEOS and fluorochemical disilanes, obtained by direct fluorination and having different repeating units, had good oil and water repellency.

Examples 22 to 51

Examples 22 to 51 were made to evaluate the stability of concentrated mixtures of fluorinated disilane and compound B. Therefore, mixtures were made of 4 parts FES-1 or 4 parts FES-2 with different amounts of TEOS or methyl triethoxysilane (MTEOS, available from Aldrich Co) and different water free (<100 ppm water) solvents. The composition of the mixtures is given in tables 7 (FES-1) and 8 (FES-2). All mixtures were clear after preparation. The mixtures were kept at room temperature during 3 days and were then evaluated for their stability. The results are listed in Tables 7 and 8.

Table 7 : Stability of concentrated mixtures of FES-1 and TEOS in solvent

Ex No	Solvent	Parts Solvent	Parts TEOS	% FC solids	Appearance
22	Ethanol	2	2	50	Clear
23	Ethanol	4	2	40	Clear
24	Ethanol	2	4	40	Clear
25	Ethanol	4	4	33	Clear
26	Ethanol	2	6	33	Clear
27	Ethanol	2	8	28.5	Clear
28	Ethanol	4	8	25	2 phases
29	Ethanol	2	10	25	2 phases
30	MIBK	2	4	40	Clear
31	MEK	2	4	40	Clear

WO 03/040247

PCT/US02/28312

32	Acetone	5.3	4	30	Clear
33	Acetone	2	2	50	Clear
34	Acetone	2	4	40	Clear
35	Acetone	2	10	25	Sediment
36	Acetone	1	0.3	75	Clear
37	t-butylacetate	2	4	40	Clear

The results indicated that stable high concentrated mixtures could be made from FES-1/TEOS/Solvent. These stable concentrates could be used to make the diluted application baths to treat the glass.

5

Table 8 : Stability of concentrated mixtures of FES-2 with TEOS or MTEOS in solvent

Ex No	Solvent	Parts solvent	Parts TEOS	% FC solids	Appearance mixture
TEOS					
38	Ethanol	2	2	50	Clear
39	Ethanol	4	2	40	Clear
40	Ethanol	2	8	28.5	Clear
41	Ethanol	2	10	25	Clear
42	Ethanol	2	14	20	Clear
43	Ethanol	2	24	13.3	Clear
44	Ethanol	2	34	10	Slightly hazy
45	Ethanol	2	74	5	2 phases
46	MEK	2	14	20	Clear
47	Acetone	2	10	25	Clear
48	Acetone	2	34	10	Slightly hazy
Methyl triethoxy silane (MTEOS)					
			Parts MTEOS		
49	Ethanol	2	2	50	Clear
50	Ethanol	2	10	25	Clear
51	MEK	2	10	25	Clear

The data listed in Table 8 illustrate that stable, concentrated mixtures of FES-2 and component (B) in different solvents could be made.

10

WO 03/040247

PCT/US02/28312

Example 52 and comparative example C-4

- 5 In example 52, a glass plate was treated in a one bath application with a composition containing 90 g ethanol, 0.1 g FES-1, 10 g 0.3N HCL and 0.6 g TEOS. Comparative example C-4 was treated with a similar mixture, but without TEOS added. The samples were air dried after treatment and the excess product was removed with a dry cloth. Contact angles versus water and n-hexadecane were measured initially and after the
- 10 samples had been aged during several aging cycles. The results are given in table 9.

Table 9 : Contact angles of glass treated with fluorochemical disilane/TEOS – aging

Aging (hours)	Ex 52	C-4	Ex 52	C-4
	Contact angle water	Contact angle water	Contact angle n-hexadecane	Contact angle n-hexadecane
/	112	103	68	64
24	105	107	58	60
48	91	90	52	58
72	92	90	60	50
96	92	82	58	57
168	92	67	59	48
216	91	77	55	56
264	93	70	46	48
360	93	70	50	37
576	90	72	44	33
744	75	48	47	26
912	90	58	48	13

- 15 The results indicated that samples treated with fluorochemical disilane and TEOS exhibit high UV and humidity stability as was reflected by the contact angles, measured after severe UV/humidity aging.

WO 03/040247

PCT/US02/28312

Claims:

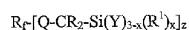
1. A composition comprising:

A. at least one fluorochemical polyether silane compound having a polyfluoropolyether segment and at least two silane groups $-\text{Si}(\text{Y})_{3-x}(\text{R}^1)_x$ per molecule,

wherein R^1 represents an alkyl group, Y represents a hydrolysable group and x is 0 or 1; and

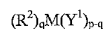
B. a substantial amount of one or more non-fluorinated compounds of an element M selected from the group consisting of Si, Ti, Zr, B, Al, Ge, V, Pb, Sn and Zn and having at least two hydrolysable groups per molecule.

2. A composition according to claim 1 wherein said fluorochemical polyether silane compound (A) corresponds to the formula:



wherein R_f represents a multivalent polyfluoropolyether segment, Q represents an organic divalent linking group, R^1 represents a C_1 - C_8 alkyl group, Y represents a hydrolysable group, R represents hydrogen or an alkyl group of 1 to 4 carbon atoms whereby the R groups may be the same or different, z is 2, 3 or 4 and x is 0 or 1.

3. A composition according to claim 1 wherein said component (B) is a compound according to the formula:



wherein R^2 represents a non-hydrolysable group, M represents an element selected from the group consisting of Si, Ti, Zr, B, Al, Ge, V, Pb, Sn and Zn, p is 3 or 4 depending on the valence of M, q is 0, 1 or 2, and Y^1 represents a hydrolysable group.

4. A composition according to claim 1 further comprising a crosslinking agent (C).

5. A composition according to claim 4 wherein the crosslinking agent (C) is a compound of an element M^1 that is selected from the group consisting of Si, Ti, Zr, B, Al, Ge, V, Pb, Sn and Zn, said crosslinking agent (C) further having at least one hydrolysable

WO 03/040247

PCT/US02/28312

group and at least one reactive functional group per molecule that is capable of engaging in a crosslinking reaction.

6. The composition according to claim 1, wherein the hydrolysable groups in components (A) and (B) may be the same or different and are independently selected from a halide group, an alkoxy group, an acyloxy group, an aryloxy group or a polyoxyalkylene group.

7. The composition according to claim 1, wherein the polyfluoropolyether segment includes perfluorinated repeating units selected from the group consisting of $-(C_nF_{2n}O)-$, $-(CF(Z)O)-$, $-(CF(Z)C_nF_{2n}O)-$, $-(C_nF_{2n}CF(Z)O)-$, $-(CF_2CF(Z)O)-$, and combinations thereof, wherein Z is a perfluoroalkyl group, an oxygen-substituted perfluoroalkyl group, a perfluoroalkoxy group, or an oxygen-substituted perfluoroalkoxy group, all of which can be linear, branched, or cyclic, and have 1 to 9 carbon atoms and 0 to 4 oxygen atoms and wherein n is a number from 1 to 12 inclusive.

8. The composition according to claim 1, wherein the weight ratio of component (A) to component (B) is 1:1 to 1:20.

9. The composition according to claim 1 further comprising water and an acid or base catalyst.

10. The composition according to claim 1 wherein said composition further comprises organic solvent and component (A) is present in an amount between 0.01% by weight and 5% by weight based on the total weight of the composition and component (B) is present in an amount of 0.01% by weight and 5% by weight based on the total weight of the composition.

11. The composition according to claim 1 further comprising an organic solvent and being substantially free of water

WO 03/040247

PCT/US02/28312

12. The composition of claim 11 comprising organic solvent in an amount of not more than 50% by weight based on the total weight of the composition.
13. The composition of claim 11 wherein the weight ratio of component (A) to component (B) is between 1:1 and 1:9.
14. A composition derivable from a partial condensation reaction of a composition as defined in claim 1.
15. Method of treating a substrate comprising applying on at least part of a surface of said substrate a composition as defined in claim 1.
16. Method of making a composition according to claim 14 comprising the steps of:
 (a) providing a mixture of components (A), (B) and optionally (C);
 (b) allowing components (A), (B) and (C) to react to form a partial condensate.
17. Method according to claim 16 wherein said mixture (a) is provided by diluting a composition as defined by any of claims 11 to 13 such that the amount of components (A) and (B) is in the range of 0.01 to 5% by weight based on the total weight of the diluted composition and further adding thereto water and optionally a base or acid catalyst.
18. Method according to claim 16 further including the step of allowing said substrate to dry at a temperature between 15 and 30°C.
19. Coated substrate obtainable by the method of claim 15.
20. A composition comprising a fluorinated compound of the formula:

$$X(CF_2)_n-O-C_nF_{2n}-O-(CF_2)_nX$$
 where n is 1 to 6 inclusive, n' is 5 to 12 inclusive, X is selected from the group consisting of -COOH, -COOM_{1/2}, -COONH₄, -COOR, -CH₂OH, -COF, -COCl, -COR', CONR'R',

WO 03/040247

PCT/US02/28312

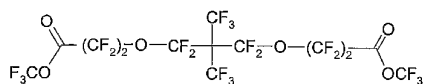
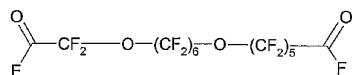
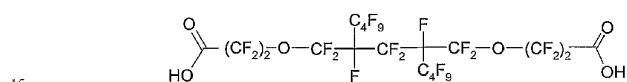
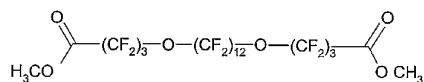
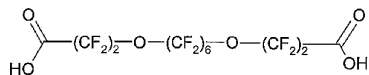
-CH₂NH₂, -CH₂NCO, -CN, -CH₂OSO₂R, -CH₂OCOR, -OC(O)CH₃, -CH₂OCOCR'=CH₂,
-CONH(CH₂)_mSi(OR)₃, -CH₂O(CH₂)_mSi(OR)₃; where

M is an ammonium radical or a metal atom having a valence "v" of 1 to 4,

each R is independently selected from the group consisting of alkyl groups having from 1
5 to 14 carbon atoms, fluoroalkyl groups having from 1 to 14 carbon atoms, aryl groups
having from 6 to 10 ring-carbon atoms, and heteroatom-containing groups having from 1
to 14 carbon atoms, and m is an integer from 1 to 11;

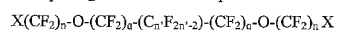
R' is independently H or R, with the proviso R' is not a fluoroalkyl group.

10 21. The composition according to claim 20, wherein the fluorinated compound is:



20

22. A composition comprising a fluorinated compound of the formula:



WO 03/040247

PCT/US02/28312

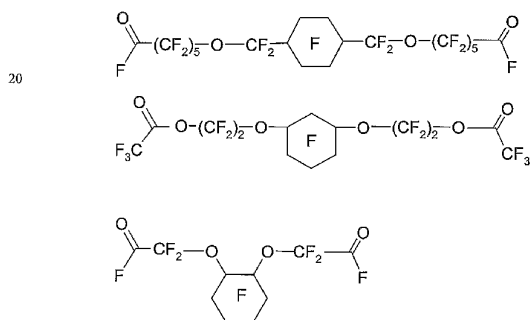
where

n is 1 to 6 inclusive;

 C_nF_{2n-2} represents a cycloalkylene moiety where n' is 5 to 7 inclusive,

- 5 X is selected from the group consisting of $-COOH$, $-COOM_{1/2}$, $-COONH_4$, $-COOR$, $-CH_2OH$, $-COF$, $-COCl$, $-COR'$, $CONR'R'$, $-CH_2NH_2$, $-CH_2NCO$, $-CN$, $-CH_2OSO_2R$, $-CH_2OCOR$, $-OC(O)CH_3$, $-CH_2OCOCR'=CH_2$, $-CONH(CH_2)_mSi(OR)_3$, $-CH_2O(CH_2)_mSi(OR)_3$; where M is an ammonium radical or a metal atom having a valence "v" of 1 to 4,
- 10 each R is independently selected from the group consisting of alkyl groups having from 1 to 14 carbon atoms, fluoroalkyl groups having from 1 to 14 carbon atoms, aryl groups having from 6 to 10 ring-carbon atoms, and heteroatom-containing groups having from 1 to 14 carbon atoms,
- q is 0 or 1, and m is an integer in the range from 1 to 11;
- 15 R' is independently H or R with the proviso R' is not a fluoroalkyl group.

23. The composition according to claim 22, wherein the fluorinated compound is:



25

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Inventor's Application No. PCT/US 02/28312
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09D183/00 C09D183/04 C09K3/00 C08J5/00 C08G77/00 C08G65/00		
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 C09D C09K C08J 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) MPI Data, PAJ, EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 306 758 A (PELLERITE MARK J) 26 April 1994 (1994-04-26) cited in the application column 3, line 19 - column 4, line 65 column 9, line 3 - line 23; claims 1,4,5,9,10,13; examples 1-14 ---	1-3, 6-8, 10-15, 19-21
X	US 3 810 874 A (MITSCH RONALD ALLEN ET AL) 14 May 1974 (1974-05-14) column 1, line 49 - column 2, line 72 column 7, line 41 - line 63; example 28; table 1 --- -/-	1-3, 6-8, 10-15, 19-21
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 claim or other special reason (as specified) *O* document relating 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 principles 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 *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 20 November 2002		Date of mailing of the international search report 27/11/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5816 Paternlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Kiebooms, R

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Inventor's Application No. PCT/US 02/28312
C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6 273 348 B1 (KAWASHIMA KENICHI ET AL) 14 August 2001 (2001-08-14) column 3, line 21 -column 4, line 5 column 5, line 21 -column 8, line 17 column 15, line 16 - line 67; claims 8,10-12 ---	1-23
Y	EP 0 797 111 A (SONY CORP) 24 September 1997 (1997-09-24) page 2, line 3 - line 20 page 4, line 22 -page 5, line 35; claim 1 ---	1-23
Y	US 4 024 306 A (TAKAMIZAWA MINORU ET AL) 17 May 1977 (1977-05-17) column 1, line 45 -column 4, line 16; claims 1-17; examples 1-5 -----	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.
PCT/US 02/28312

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5306758	A	26-04-1994	AU 632869 B2 14-01-1993
			AU 6669890 A 20-06-1991
			BR 9006319 A 24-09-1991
			CA 2030221 A1 15-06-1991
			DE 69025151 D1 14-03-1996
			DE 69025151 T2 19-09-1996
			EP 0433070 A2 19-06-1991
			ES 2081949 T3 16-03-1996
			JP 3009744 B2 14-02-2000
			JP 3258863 A 19-11-1991
			KR 178513 B1 01-04-1999
US 3810874	A	14-05-1974	CA 960222 A2 31-12-1974
			CA 960221 A1 31-12-1974
			CA 960400 A1 31-12-1974
			GB 1309401 A 14-03-1973
			US 3845051 A 29-10-1974
			AU 462798 B 10-07-1975
			AU 3317471 A 15-03-1973
			AU 469118 B 05-02-1976
			AU 3317671 A 15-03-1973
			BE 772308 A1 07-03-1972
			BE 772309 A1 07-03-1972
			DE 2145174 A1 23-03-1972
			DE 2145176 A1 16-03-1972
			FR 2106375 A5 05-05-1972
			FR 2116364 A5 13-07-1972
			GB 1373931 A 13-11-1974
			GB 1373932 A 13-11-1974
			IT 939387 B 10-02-1973
			IT 939388 B 10-02-1973
			JP 1408932 C 24-11-1987
			JP 59191721 A 30-10-1984
			JP 62014169 B 01-04-1987
			JP 1408933 C 24-11-1987
			JP 59191722 A 30-10-1984
			JP 62014170 B 01-04-1987
			JP 60034924 A 22-02-1985
			JP 59191723 A 30-10-1984
			JP 1408934 C 24-11-1987
			JP 59191724 A 30-10-1984
			JP 62014171 B 01-04-1987
			JP 1322347 C 11-06-1986
			JP 59191725 A 30-10-1984
			JP 60050823 B 11-11-1985
			JP 59030724 B 28-07-1984
			JP 51002083 B 23-01-1976
			JP 1509565 C 26-07-1989
			JP 62048724 A 03-03-1987
			JP 63061336 B 29-11-1988
			NL 7111865 A 10-03-1972
			NL 7112315 A , B 10-03-1972
			US 4094911 A 13-06-1978
			US 3972856 A 03-08-1976
			US 4085137 A 18-04-1978
			BE 747087 A1 09-09-1970
			CA 960397 A1 31-12-1974
			DE 2011774 A1 17-09-1970

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 Information on patent family members

 International Application No.
PCT/US 02/28312

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3810874	A	DE 2066042 B1 FR 2037807 A5 GB 1309402 A NL 7002813 A ,B,	22-11-1979 31-12-1970 14-03-1973 14-09-1970
US 6273348	B1 14-08-2001	JP 11311168 A DE 19919413 A1 US 2001042801 A1 US 2001032896 A1	09-11-1999 04-11-1999 22-11-2001 25-10-2001
EP 0797111	A 24-09-1997	JP 9255919 A EP 0797111 A2 US 5922787 A	30-09-1997 24-09-1997 13-07-1999
US 4024306	A 17-05-1977	JP 873672 C JP 50126033 A JP 52001926 B	29-07-1977 03-10-1975 19-01-1977

フロントページの続き

(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,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,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,MW,MX,MZ,N O,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 ムーア, ジョージ ジー . アイ .

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

(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

(72)発明者 フューズ, フランセスカ エム .

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

(72)発明者 ピーセンズ, ガイドー ピー .

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) 4F100 AH08B AH08K AK17B AK17K AK52B AK52K AT00A BA02 CA02B EH46

JB06 JL06

4J002 CH051 EC076 EC077 EX036 EX037 FD147 GH00

4J005 BD04 BD08