

(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2005-533904

(P2005-533904A)

(43) 公表日 平成17年11月10日(2005. 11. 10)

(51) Int.Cl.⁷

C09B 11/28

C07D 335/04

C07D 495/06

C08F 20/38

C09B 5/02

F I

C09B 11/28

C S P M

C07D 335/04

C07D 495/06

C08F 20/38

C09B 5/02

テーマコード (参考)

4C071

4H056

4J038

4J100

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-524540 (P2004-524540)

(86) (22) 出願日 平成15年6月30日 (2003. 6. 30)

(85) 翻訳文提出日 平成17年1月25日 (2005. 1. 25)

(86) 国際出願番号 PCT/US2003/020656

(87) 国際公開番号 W02004/011557

(87) 国際公開日 平成16年2月5日 (2004. 2. 5)

(31) 優先権主張番号 10/206, 315

(32) 優先日 平成14年7月26日 (2002. 7. 26)

(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

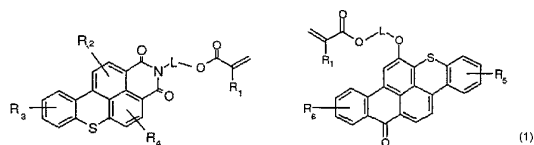
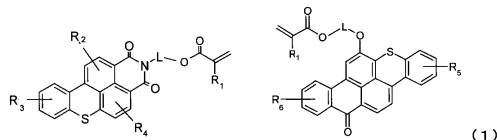
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 機能性蛍光染料

(57) 【要約】

次式 (1)

【化 1】



(式中、 R_1 は水素またはメチルであり、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 はそれぞれ独立して水素、アルキル、アリール、アルコキシ、アラールキル、アルカリール、ハロ、およびトリフルオロメチルよりなる群から選択され、かつ、 L は 3 ~ 約 15 個の炭素原子を含み、場合により 1 つまたは複数のカテナリーヘテロ原子を含む直鎖または分枝鎖アルキレンである)

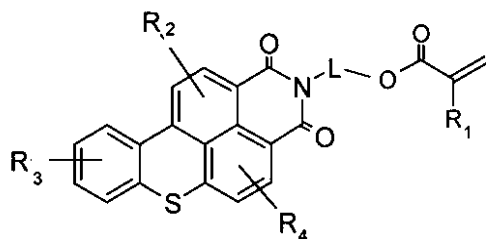
で表される蛍光機能性染料。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次の一般式：

【化 1】



10

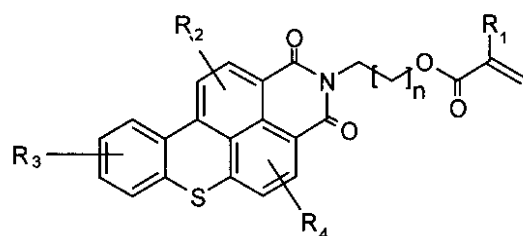
(式中、 R_1 は水素またはメチルであり、 R_2 、 R_3 、および R_4 はそれぞれ独立して水素、アルキル、アリール、アルコキシ、アラルキル、アルカリール、ハロ、およびトリフルオロメチルよりなる群から選択され、かつ、 L は3～約15個の炭素原子を含み、場合により1つまたは複数のカテナリーヘテロ原子を含む二価アルキレンである)

で表される化合物。

【請求項 2】

次式：

【化 2】



20

(式中、 n は2～約15の整数であり、 R_1 は水素またはメチルであり、 R_2 、 R_3 、および R_4 はそれぞれ独立して水素、アルキル、アリール、アルコキシ、アラルキル、アルカリール、ハロ、およびトリフルオロメチルよりなる群から選択される)

で表される、請求項1に記載の化合物。

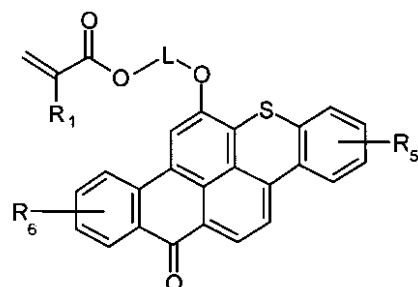
【請求項 3】

n が4である、請求項2に記載の化合物。

【請求項 4】

次式：

【化 3】



30

40

(式中、 R_1 は水素またはメチルであり、 R_5 および R_6 はそれぞれ独立して水素、アルキ

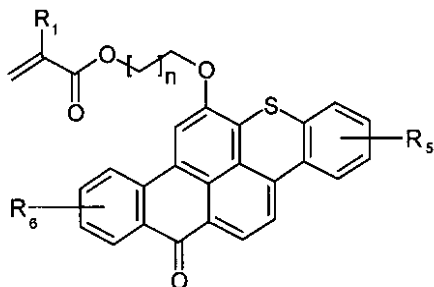
50

ル、アリール、アルコキシ、アラルキル、アルカリール、ハロ、およびトリフルオロメチルよりなる群から選択され、かつ、Lは1～約15個の炭素原子を含み、場合により1つまたは複数のカテナリーヘテロ原子を含む二価アルキレンである）で表される化合物。

【請求項5】

次式：

【化4】



10

（式中、nは1～約15の整数であり、R₁は水素またはメチルであり、かつ、R₅およびR₆は独立して水素、アルキル、アリール、アルコキシ、アラルキル、アルカリール、ハロ、およびトリフルオロメチルよりなる群から選択される）で表される、請求項4に記載の化合物。

20

【請求項6】

nが7である、請求項5に記載の化合物。

【請求項7】

請求項1に記載の化合物を含むオリゴマーまたはコポリマー。

【請求項8】

前記オリゴマーまたはコポリマーが1つまたは複数のフルオロモノマーの重合生成物を含む、請求項7に記載のオリゴマーまたはコポリマー。

【請求項9】

請求項1に記載の化合物を含む塗料。

30

【請求項10】

硬化された請求項9に記載の塗料を含むフィルム。

【請求項11】

請求項4に記載の化合物を含むオリゴマーまたはコポリマー。

【請求項12】

前記オリゴマーまたはコポリマーが1つまたは複数のフルオロモノマーの重合生成物を含む、請求項11に記載のオリゴマーまたはコポリマー。

【請求項13】

請求項4に記載の化合物を含む塗料。

40

【請求項14】

請求項13に記載の塗料を含むフィルム。

【請求項15】

請求項9に記載の塗料または請求項10に記載のフィルムを含む回路基板。

【請求項16】

請求項13に記載の塗料または請求項14に記載のフィルムを含む回路基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、蛍光染料にならびに、他の態様では、該染料を含むポリマー・コーティング

50

およびフィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

絶縁保護コーティングは、電子部品および回路基板組立品の表面にぴったり合う保護コーティングである。適切に塗布された絶縁保護コーティングは、その部品および基板そのものを保護することによって組立品の可使時間を長くすることができる。組立品一面の絶縁保護コーティングの適切な被覆率および一様性は、組立品の効果的な保護にとって決定的に重要である。しかしながら、絶縁保護コーティングが組立品上にコートされる時、その完全性および一様性を測定することは困難であり得る。それ故、絶縁保護コーティング材料は、適切な被覆率についての組立品の品質保証検査に役立つための蛍光染料または「トレーサー」で時々ドーブされる。

10

【0003】

例えば、チオキサンテン化合物のような蛍光染料は、例えば、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、およびポリエステルのようなある種のプラスチック材料に色を与えるのに使うと効果がある。しかしながら、ほとんどの蛍光染料は、ある種のポリマーマトリックスに不満足なまたは限られた溶解性を有する。例えば、ほとんどの蛍光染料は、フルオロケミカルモノマーおよびポリマーと不満足なまたは無の相溶性を有する。これは、不満足な色品質および染料ブリードならびに生じたフルオロポリマー中へのほとんどないまたは無の色取込みをもたらす。染料を含有するフルオロポリマーは、それ故、浸出および毒性問題が懸念される場合（例えば、食品包装および医療用途では）典型的には使用されない。染料は品質管理検査中に有用であるほど典型的にはコーティング全体にわたって一様に取り込まれないので、ほとんどの染料をフルオロポリマー絶縁保護コーティングに添加する利点はまたほとんどない。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

前述を考慮して、本発明者らは、フルオロポリマーをはじめとする様々なポリマーマトリックスと相溶性であり、かつ、生じたポリマーおよびフルオロポリマーに安定色を与える蛍光染料を求める要求があることを認める。

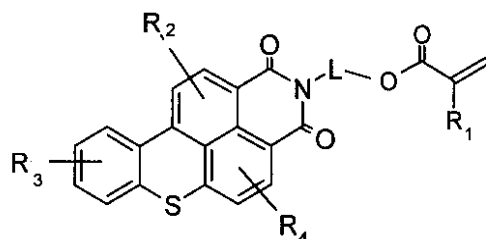
【課題を解決するための手段】

30

【0005】

手短に言えば、一態様では、本発明は、次式：

【化1】



40

（式中、 R_1 は水素またはメチルであり、 R_2 、 R_3 、および R_4 はそれぞれ独立して水素、アルキル、アリール、アルコキシ、アラルキル、アルカリール、ハロ、およびトリフルオロメチルよりなる群から選択され、かつ、 L は3～約15個の炭素原子を含み、場合により1つまたは複数のカテナリーヘテロ原子を含む二価アルキレン（直鎖または分枝鎖）である）で表される新奇な蛍光アクリレート機能性染料（本明細書では以下「黄緑色蛍光染料」と言われる）を提供する。本明細書で用いるところでは、用語「カテナリーヘテロ原子」は、ヘテロ原子が L 連結基の少なくとも2個の炭素原子と結合しているようなやり方

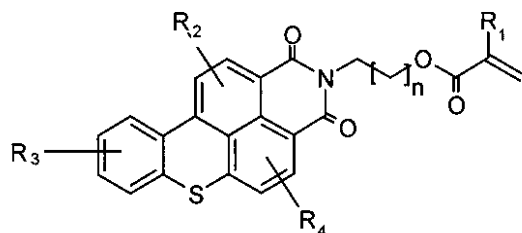
50

で L 連結基の 1 個または複数の炭素原子と置き換わっているヘテロ原子（例えば、窒素、酸素、または硫黄）を意味する。

【 0 0 0 6 】

本発明の黄緑色蛍光染料の好ましい実施形態は、次式：

【 化 2 】



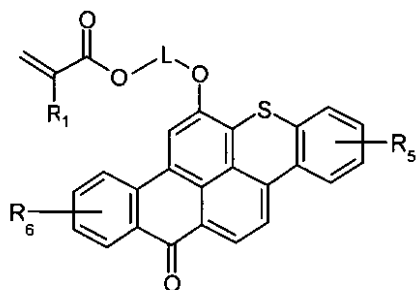
10

（式中、 n は 2 ～ 約 15 の整数であり、 R_1 は水素またはメチルであり、 R_2 、 R_3 、および R_4 はそれぞれ独立して水素、アルキル、アリール、アルコキシ、アラルキル、アルカリール、ハロ、およびトリフルオロメチルよりなる群から選択される）で表すことができる。好ましくは、 n は 4 または 5 であり、より好ましくは n は 4 である。

【 0 0 0 7 】

別の態様では、本発明は次式：

【 化 3 】



30

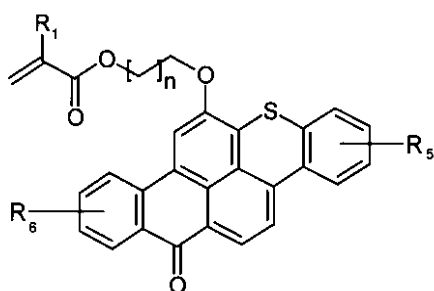
（式中、 R_1 は水素またはメチルであり、 R_5 および R_6 はそれぞれ独立して水素、アルキル、アリール、アルコキシ、アラルキル、アルカリール、ハロ、およびトリフルオロメチルよりなる群から選択され、かつ、 L は 1 ～ 約 15 個の炭素原子を含み、場合により 1 つまたは複数のカテナリーヘテロ原子を含む二価アルキレン（直鎖または分枝鎖）である）で表される新奇な蛍光アクリレート機能性染料（本明細書では以下「赤色蛍光染料」と言われる）を提供する。

【 0 0 0 8 】

本発明の赤色蛍光染料の好ましい実施形態は、次式：

40

【化 4】



10

(式中、 n は1～約15の整数であり、 R_1 は水素またはメチルであり、 R_5 および R_6 は独立して水素、アルキル、アリール、アルコキシ、アラルキル、アルカリール、ハロ、およびトリフルオロメチルよりなる群から選択される)で表すことができる。好ましくは、 n は7である。

【0009】

上に記載された黄緑色および赤色蛍光染料はオリゴマーおよびポリマーに共有結合させることができ、それ故驚くべきことに、フルオロポリマー系をはじめとする様々なポリマー系と相溶性であることが見出された。本発明の黄緑色および赤色蛍光染料は、例えば、フルオロケミカルアクリレートモノマーと共重合して、高度に耐浸出性および耐ブルーミング性である蛍光染色フルオロポリマーを与えることができる。かかる蛍光染色フルオロポリマーは、例えば、絶縁保護コーティングとして、ならびに浸出および毒性問題が懸念される多くの医療および食品包装用途で有用である。

20

【0010】

このように、本発明の化合物は、様々なポリマーおよびフルオロポリマーへの増加した溶解性を有し、かつ、それらと相溶性である蛍光染料を求める当該技術における要求を満たす。本発明の染料は、様々な物品(例えば、食品包装および呼吸マスクのような医療物品)に、特に電子部品を保護するために使用されるフルオロポリマー絶縁保護コーティングに色および蛍光を与えるのに有用である。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本明細書で言及されるところでは、用語「染料」は、光の波長の選択的吸収によって基材に色を与える物質を意味するものとする。

【0012】

本明細書で言及されるところでは、用語「色原体」は、染料の芳香族部分を意味するものとする。

【0013】

本明細書で言及されるところでは、用語「発色団」は、光の波長の吸収を選択的にシフトさせて様々な色を生じさせる、色原体上の特定グループの置換基を意味するものとする。

40

【0014】

用語「アルキル」は、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、イソプロピル、第三ブチル、第二ペンチルなどのような直鎖または分枝炭化水素基を意味する。アルキル基は、非置換か1つまたは複数の置換基(例えば、ハロゲン、アルコキシ、アリール、アリールアルキル、アラルコキシなど)で置換されているかのどちらかであることができる。

【0015】

用語「アルケニル」は、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエンなどのような1つまたは複数の二重結合を有する直鎖または

50

分枝の不飽和炭化水素基を意味する。アルケニル基は、非置換か1つまたは複数の置換基（例えば、ハロアルキル、ハロゲン、アルコキシ、アリール、アリールアルキル、アラルコキシなど）で置換されているかのどちらかであることができる。

【0016】

用語「アルキレン」は、例えば、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_2CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_2-$ などのような二価の直鎖または分枝の飽和炭化水素基を意味する。

【0017】

用語「ハロ」はフルオリド、クロリド、ブロミド、ヨージド基を意味する。

【0018】

用語「ハロアルキル」はハロ基で置換されたアルキル基を意味する。

【0019】

用語「ヒドロキシアルキル」はヒドロキシル基で置換されたアルキル基を意味する。

【0020】

用語「アリール」は、ハロゲン、アルキル、アリールアルキル、アルコキシ、アラルコキシなどのような置換基で場合により置換されることができる、単環を有する一価の不飽和芳香族炭素環基 (carboxylic radical) (例えば、フェニル) または多縮合環を有する一価の不飽和芳香族炭素環基 (例えば、ナフチルまたはアントリル) を意味する。

【0021】

用語「アルコキシ」は $-O-$ アルキルを意味する。アルコキシ基には、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシなどが含まれる。

【0022】

用語「アラルキル」は、アルキル基で置換されたアリール基 (例えば、アリール-アルキル-) を意味する。アラルキル基には、例えば、フェネチル、ベンジル、およびナフテチル (naphthethyl) が含まれる。

【0023】

用語「アルカリール」は、アリール基結合アルキル基を意味し、従って二価部分 (例えば、アルキル-アリール-) を生み出す。

【0024】

用語「アラルキレン」は、アルキレン基で置換されたアリール基を意味し、従って二価の部分 (例えば、-アリール-アルキル-) を生み出す。アラルキレン基には、例えば、フェネチル、ベンジル、およびナフテチルが含まれる。

【0025】

黄緑色アクリレート機能性蛍光染料の製造

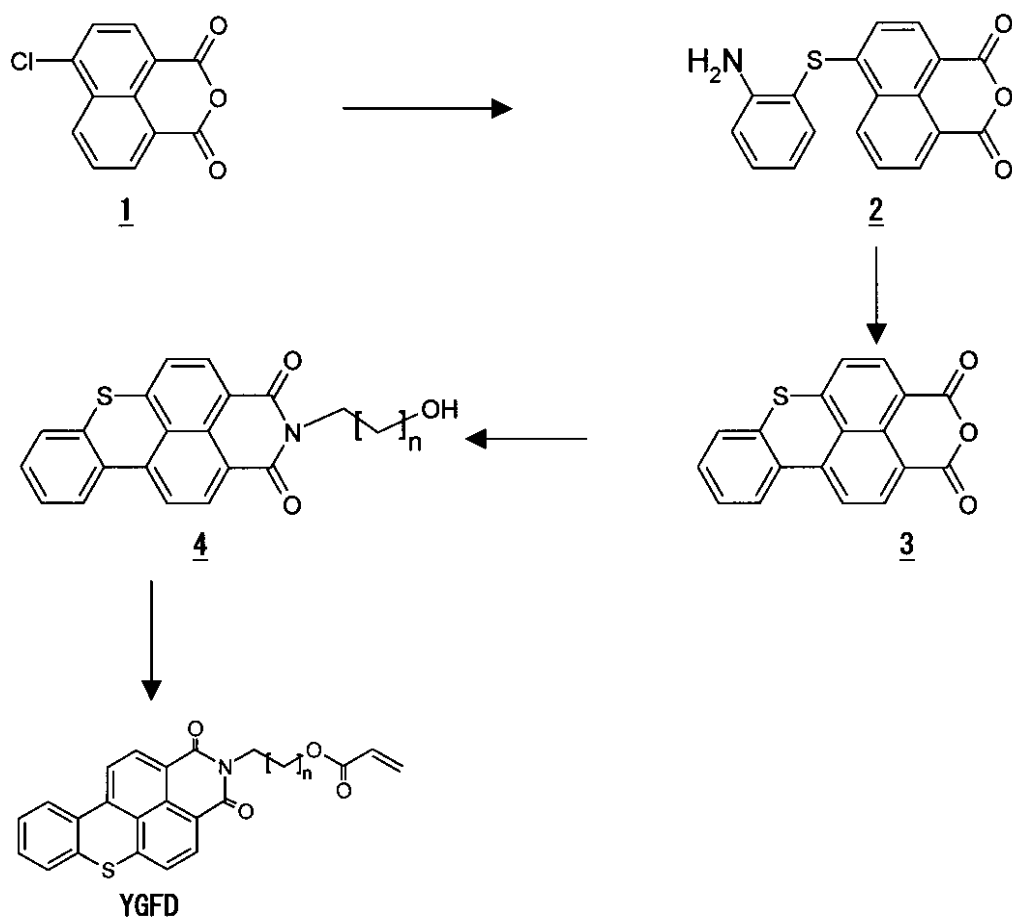
黄緑色アクリレート機能性蛍光染料の製造方法は、例えば、次の通りである。

10

20

30

【化 5】



10

20

【0026】

30

典型的には、4-クロロナフタル酸無水物（1）が出発原料として使用される。この原料を2-アミノチオフェノールと反応させてチオエーテル（2）をもたらすことができる。酸性化した極性の非プロトン性溶媒中でのチオエーテル（2）と亜硝酸ナトリウムとのさらなる反応は、相当するチオキサンテン誘導体（3）をもたらす。次にチオキサンテン誘導体（3）をアルカノールアミンとさらに反応させてチオキサンテンのイミド誘導体（4）を形成することができる。次にイミド誘導体（4）は、例えば、（メタ）アクリル酸または塩化（メタ）アクリロイルのような試薬を使用するエステル化によるような当該技術で公知の方法を用いて（メタ）アクリレート機能化して生じる黄緑色蛍光染料（YGFD）を形成することができる。

【0027】

40

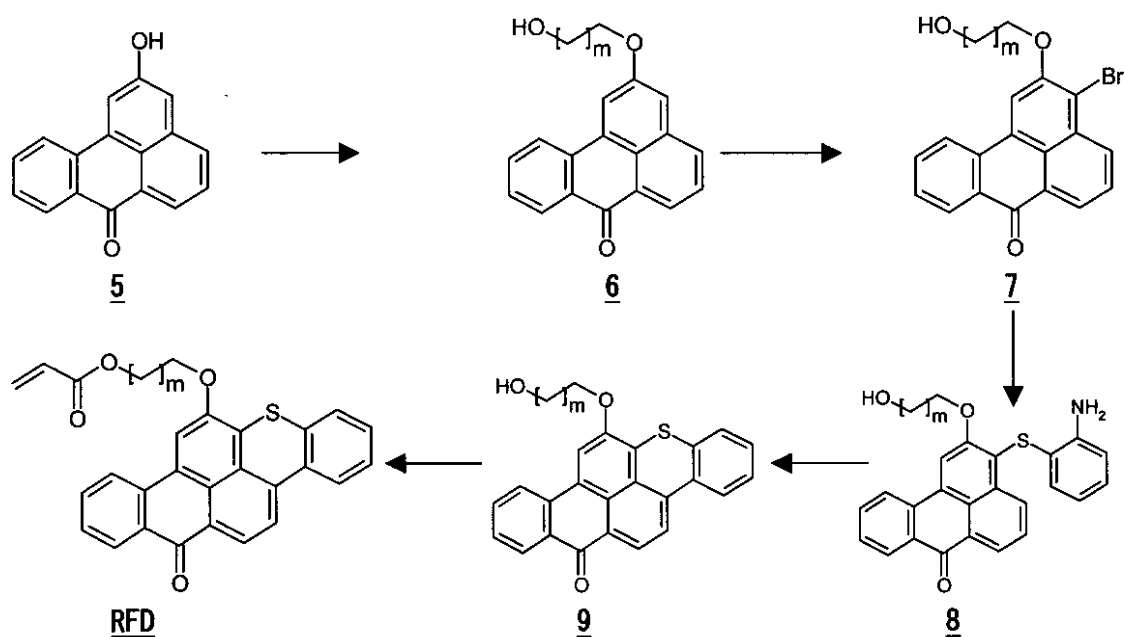
あるいはまた、ビニルエーテルは、水銀触媒の存在下に酢酸ビニルを（4）と反応させることによって製造することができ、またはアリルエーテルは、塩基の存在下に臭化アリルを（4）と反応させることによって製造することができる。

【0028】

赤色アクリレート機能性蛍光染料の製造

赤色アクリレート機能性蛍光染料の製造方法は、例えば、次の通りである。

【化 6】



10

20

【0029】

典型的には、2 - ヒドロキシベンズアントロン (5) が出発原料として使用される。この原料を、エチレンカーボネート、アルキルジオール、またはハロゲン化ヒドロキシアルキルのようなヒドロキシル化剤を使用して極性の非プロトン性溶媒中で反応させてアルキレニルヒドロキシ構造体 (6) を形成することができる。次にアルケニルヒドロキシ (6) は、極性の非プロトン性溶媒中で N - プロモスクシンイミドのような臭素化剤を使用して 3 - 位に臭素化することができる。得られた臭素化化学種 (7) は 2 - アミノチオフェノールと反応させてチオエーテル (8) を生み出すことができる。次にチオエーテル (8) は塩酸および亜硝酸ナトリウムと反応させて相当するチオキサンテン誘導体 (9) をもたらしすることができる。チオキサンテン誘導体は、例えば、(メタ) アクリル酸または塩化(メタ) アクリロイルのような試薬を使用するエステル化によるような当該技術で公知の方法を用いて(メタ) アクリレート機能化して生じる赤色蛍光染料 (RFD) を形成することができる。

30

【0030】

あるいはまた、ビニルエーテルは、水銀触媒の存在下に酢酸ビニルを (4) と反応させることによって製造することができ、またはアリルエーテルは、塩基の存在下に臭化アリルを (4) と反応させることによって製造することができる。

【0031】

染色ポリマー

本発明の黄緑色および赤色蛍光染料は、1つまたは複数のモノマーと共重合させて、一様なおよび安定な色を有する蛍光オリゴマーまたはコポリマーを与えることができる。

【0032】

好適なモノマーには、例えば、ビニル芳香族モノマー、 α,β - 不飽和カルボン酸およびそれらの誘導体、カルボン酸のビニルエステル、N - ビニル化合物、ビニルケトンなどのようなフリーラジカル重合性のエチレン系不飽和モノマーの任意のものが含まれる。かかるモノマーの代表例には、スチレン、 α - メチルスチレン、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリレート (本明細書で用いるところでは、「(メタ) アクリル酸」はアクリル酸およびメタクリル酸の両方を意味し、「(メタ) アクリレート」はアクリレートおよびメ

40

50

タクリレートの両方を意味する) (例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸オクタデシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル)、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、塩化ビニル、N - ビニルピロリドン、N - ビニルカプロラクタムなどが挙げられる。

【0033】

好ましくは、(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーが使用される。本発明で有用な(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーには、1 ~ 約 14 個の炭素原子を有するアルキル基を含むアルキルエステルの直鎖、環式、および分枝鎖の異性体が含まれる。(メタ)アクリル酸アルキルエステルの代表例には、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n - プロピル、アクリル酸 2 - ブチル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸 n - ヘキシル、アクリル酸 n - ヘプチル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸 n - オクチル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、アクリル酸イソノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸トリデシル、アクリル酸テトラデシルが挙げられる。

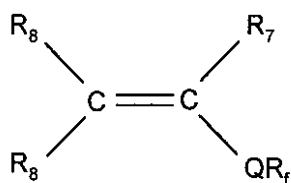
10

【0034】

驚くべきことに、本発明の黄緑色および赤色蛍光染料は、1 つまたは複数のフルオロモノマーと共重合されて蛍光フルオロポリマーを与えることができる。好適なフルオロモノマーの例は次の一般式：

【化 7】

20



(式中、 R_7 は水素、ハロゲン、または 1 ~ 約 4 個の炭素原子を含む直鎖もしくは分枝鎖アルキルであり、各 R_8 は独立して水素または 1 ~ 約 4 個の炭素原子を含む直鎖もしくは分枝鎖アルキルであり、Q は共有結合または有機連結基であり、 R_f は完全または部分フッ素化されたフルオロ脂肪族基である) で表すことができる。

30

【0035】

かかる化合物の製造は当該技術で公知であり、例えば、全体を参照により本明細書に援用される、米国特許第 2,803,615 号明細書(アールブレヒト(Ahlbrecht)ら)および同第 2,841,573 号明細書(アールブレヒトラ)に記載されている。

【0036】

典型的には、本発明で有用なフルオロモノマーは、化合物の総重量を基準にして約 5 パーセント ~ 約 80 重量パーセント(好ましくは約 20 パーセント ~ 約 65 重量パーセント、より好ましくは約 25 パーセント ~ 約 55 重量パーセント)のフッ素を含み、フッ素の場所は本質的に R_f 基中である。 R_f は、疎油性および疎水性の両方である、安定で不活性な、非極性の、好ましくは飽和の一価部分である。 R_f は好ましくは少なくとも約 3 個の炭素原子、より好ましくは約 3 ~ 約 12 個の炭素原子、最も好ましくは約 3 または 4 個の炭素原子を含む。 R_f は、直鎖、分枝鎖、もしくは環式のフッ素化アルキレン基、またはそれらの組合せであり得る。 R_f は好ましくは重合性オレフィン不飽和を含まず、場合によりカテナリーヘテロ原子を含むことができる。

40

【0037】

R_f は約 35 % ~ 約 78 重量 % フッ素、より好ましくは約 40 % ~ 約 78 重量 % フッ素を含むことが好ましい。 R_f 基の末端部分は、例えば、 $-CF_3$ 、 $CF_3CF_2CF_2-$ およ

50

び $(CF_3)_2CF-$ のような完全フッ素化末端基を含むか、または、例えば、 HCF_2- のように部分フッ素化され得る。

【0038】

Q は、共有結合、二価アルキレン、またはアルコール、アミン、もしくはチオールのような求核試薬とエステル、酸ハロゲン化物、イソシアネート、ハロゲン化スルホニル、スルホニルエステルのような求電子試薬との縮合反応から生成することができる基、もしくは求核試薬と脱離基との置換反応から生成することができる基であり得る連結基である。Q は 1 つまたは複数のカテナリーヘテロ原子含有基を場合により含むことができる。本明細書で用いるところでは、用語「カテナリーヘテロ原子含有基」は、ヘテロ原子含有基が Q 連結基の少なくとも 2 個の炭素原子と結合しているようなやり方で Q 連結基の 1 個または 10 複数の炭素原子と置き換わっているヘテロ原子（例えば、窒素、酸素、または硫黄）を含むする基を意味する。

【0039】

好適な Q 連結基の例には、場合により、例えば、オキシ、オキソ、ヒドロキシ、チオ、スルホニル、スルホキシ、アミノ、イミノ、スルホンアミド、カルボキサミド、カルボニルオキシ、ウレタニレン (urethaneylene)、ウリレン (urylene)、またはそれらの組合せ（例えば、スルホンアミドアルキレンまたはポリオキシアリキレン）を含む直鎖、分枝鎖、または環式のアルキレン、アリーレン、およびアラルキレンが挙げられる。

【0040】

好適な Q 連結基の代表例には下記が含まれる。

- $SO_2NR_1'(CH_2)_kO(O)C-$
- $CONR_1'(CH_2)_kO(O)C-$
- $(CH_2)_kO(O)C-$
- $CH_2CH(OR_2')CH_2O(O)C-$
- $(CH_2)_kC(O)O-$
- $(CH_2)_kSC(O)-$
- $(CH_2)_kO(CH_2)_kO(O)C-$
- $(CH_2)_kS(CH_2)_kO(O)C-$
- $(CH_2)_kSO_2(CH_2)_kO(O)C-$
- $(CH_2)_kS(CH_2)_kOC(O)-$
- $(CH_2)_kSO_2NR_1'(CH_2)_kO(O)C-$
- $(CH_2)_kSO_2-$
- $SO_2NR_1'(CH_2)_kO-$
- $SO_2NR_1'(CH_2)_k-$
- $(CH_2)_kO(CH_2)_kC(O)O-$
- $(CH_2)_kSO_2NR_1'(CH_2)_kC(O)O-$
- $(CH_2)_kSO_2(CH_2)_kC(O)O-$
- $CONR_1'(CH_2)_kC(O)O-$
- $(CH_2)_kS(CH_2)_kC(O)O-$
- $CH_2CH(OR_2')CH_2C(O)O-$
- $SO_2NR_1'(CH_2)_kC(O)O-$
- $(CH_2)_kO-$
- $(CH_2)_kNR_1'C(O)O-$
- $OC(O)NR_1'(CH_2)_k-$

式中、各 k は独立して 0 ~ 約 20 の整数であり、 R_1' は水素、フェニル、または 1 ~ 約 4 個の炭素原子を含むアルキルであり、 R_2' は 1 ~ 約 20 個の炭素原子を含むアルキルである。各構造は全方向性である、すなわち、 $-(CH_2)_kC(O)O-$ は $-O(O)C(CH_2)_k-$ と同等である。

【0041】

10

20

30

40

50

有用なフルオロモノマーには、(メタ)アクリレート、ビニルエーテル、およびフッ素化スルホンアミド基を含むアリル化合物、フルオロケミカルテロマーアルコール、フルオロケミカルチオールなどから誘導された(メタ)アクリレートのような一般クラスが含まれる。有用なフルオロモノマーの代表例には、例えば、1, 1 - ジヒドロパーフルオロブチル(メタ)アクリレート、1, 1 - ジヒドロペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、ヘキサフルオロイソプロピル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘプタフルオロブチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロブチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、1, 1 - ジヒドロパーフルオロシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、1 - ペンタフルオロエチル - 2 - (トリフルオロメチル)プロピル(メタ)アクリレート、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10 - ヘプタデカフルオロデシル(メタ)アクリレート、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8 - トリデカフルオロオクチル(メタ)アクリレート、N - メチルパーフルオロオクタンスルホンアミドエチル(メタ)アクリレート、N - エチルパーフルオロヘキシルスルホンアミドエチル(メタ)アクリレート、N - メチルパーフルオロオクタンスルホンアミドエチル(メタ)アクリレート、N - エチルパーフルオロオクタンスルホンアミドエチル(メタ)アクリレート、N - メチルパーフルオロブタンスルホンアミドエチル(メタ)アクリレート、イソシアナトエチルメタクリレートとN - メチルパーフルオロオクタンスルホンアミドエチルアルコールとの反応生成物、N - メチルパーフルオロオクタンスルホンアミドエチルビニルエーテル、および四量体ヘキサフルオロプロピレンオキシドジヒドロアクリレートが挙げられる。

【0042】

好ましくは、本発明の染色フルオロポリマーは、少なくとも1つの(メタ)アクリレートフルオロモノマーを含む。より好ましくは、染色フルオロポリマーは、N - メチルパーフルオロブタンスルホンアミドエチルアクリレートおよび/またはN - メチルパーフルオロブタンスルホンアミドエチルメタクリレートを含む。

【0043】

本発明の染色ポリマー中の染料使用量は、コーティングの最終用途に依存して一般に変わる。しかしながら、典型的には、本発明の染色フルオロポリマーは、組成物の全ポリマー含有量を基準にして約0.001 ~ 3.0重量パーセント(好ましくは約0.01 ~ 2.0重量パーセント)の(メタ)アクリレート機能性染料を含む。

【0044】

本発明の染色ポリマーは、フッ素化および非フッ素化溶媒の両方をはじめとする任意の通常溶媒中での出発モノマーと本発明の蛍光機能性染料とのフリーラジカル溶液重合によって製造することができる。典型的には、染料は、溶媒が加えられる前に溶融モノマー中へ溶解される。

【0045】

好ましくはフッ素化溶媒が使用される。より好ましくは、例えば、ヒドロクロロフルオロカーボン(HCFC)、ヒドロフルオロカーボン(HFC)およびヒドロフルオロエーテル(HFE)のような非オゾン層破壊性、非引火性、および速乾性の部分フッ素化(パーフッ素化よりむしろ)溶媒が使用される。本明細書で用いるところでは、用語「ヒドロフルオロカーボン」は、元素炭素、水素およびフッ素のみよりなる化合物を意味し、用語「ヒドロクロロフルオロカーボン」は、元素炭素、水素、フッ素および塩素のみよりなる化合物を意味し、用語「ヒドロフルオロエーテル」は、炭素、水素、フッ素、および少なくとも1個のエーテル酸素を含み、塩素、臭素および沃素を含まない化合物を意味する。最も好ましくは、1つもしくは複数のヒドロフルオロエーテルまたは1つもしくは複数のヒドロフルオロエーテルと、例えば、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ のような1つまたは複数の他のヒドロフルオロカーボンとの混合物が使用される。

【0046】

本発明での使用に好適なヒドロフルオロエーテルの代表例には、 $n - C_4F_9OCH_3$ 、 $n - C_4F_9OCH_2CH_3$ 、 $CF_3CF(CF_3)CF_2OCH_3$ 、 $CF_3CF(CF_3)CF_2OC_2H_5$ 、 $C_8F_{17}OCH_3$ 、 $CH_3O - (CF_2)_4 - OCH_3$ 、 $C_5F_{11}OC_2H_5$ 、 $C_3F_7OCH_3$ 、 $CF_3OC_2F_4OC_2H_5$ 、 $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCH_3$ 、 $(CF_3)_2CFOCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2F_4OC_2F_4OC_2H_5$ 、および $C_4F_9O(CF_2)_3OCH_3$ が挙げられる。

【0047】

典型的には、開始剤が重合を開始するのに使用される。広範囲の分子（例えば、モノペルオキシカーボネートおよびペルオキシジカーボネート、過イソノナン酸エステル、第三アミルおよび第三ブチル過酸エステル、第三アミルおよび第三ブチルパーケタール、ビスペルオキシド、ジアゾ化合物など）を、重合開始のためのフリーラジカル源として使用することができる。

10

【0048】

本発明の染色ポリマーは塗料に使用することができる。本発明の利点は、コーティングの均一性および厚さを検出するのに蛍光染料を使用することである。さらなる利点は、蛍光染料が装飾目的のために使用できる安定な非浸出性の色を提供することである。

【0049】

本発明の染色フルオロポリマーを含む塗料は溶媒をさらに含むことができる。それに染色ポリマーが好適な程度溶解し、基材に悪影響を及ぼさず、かつ、有害な残渣を残さない任意の溶媒を使用することができる。しかしながら、重合反応に使用されたものと同じ溶媒を使用することが好ましい。それ故、コーティング溶媒にとっての好ましさは、重合溶媒について述べられた好ましさと同じである。

20

【0050】

典型的には、塗料は、約50重量パーセント以下（好ましくは約35重量パーセント以下、最も好ましくは約28重量パーセント以下）の染色フルオロポリマーを含む。生じたコーティングは一般に約3ミル（0.08mm）未満の厚さであるが、所望の厚さは具体的な用途に依存する。必要ならば、より厚いまたはより薄いコーティングを調製することができる。塗料は、例えば、刷毛塗り、浸し塗り、吹き付け塗り、および流し塗りのような当該技術で公知の任意の好適な方法を用いて基材または物品に塗布することができる。

【0051】

回路基板部品および組立品は、本発明の染色塗料でコートして、それらを異物から隔離し、それらの電子機能を保つフィルム（時々絶縁保護コーティングと言われる）を形成することができる。回路基板組立品は、部品が取り付けられる前または取り付けられた後にコートすることができるが、それらは典型的には、それらが完全に組み立てられハンダ付けされた後に絶縁保護コートされる。組立品一面の絶縁保護コーティングの適切な被覆率および均一性は、組立品の効果的な保護にとって決定的に重要である。組立品への塗料の塗布の後、塗料は乾燥され、および/または硬化されて結果として生じるフィルムをもたらす。

30

【0052】

絶縁保護塗料中への本発明の蛍光染料の添加は、コーティングの適切な被覆率についての回路基板組立品の品質保証検査に役立つ。本発明の蛍光染色ポリマーは、例えば、「暗光」を用いて人間の眼によってまたは電気光学デバイス付きオンラインで容易に観察することができる。コーティング厚さ（またはコーティング重量）は、染料が光学放射によって励起されてコーティングの厚さが放出蛍光放射線の大きさによって測定される技法を用いてオンラインで測定することができる。

40

【0053】

本発明の染色塗料はまた、コーティングが装飾か検出かのどちらかのために色を有することが望ましい多くの他の用途でも使用することができる。本発明の染色塗料の利点は、ポリマーマトリックスへの染料の共有結合に帰せられる、それらの高い湿堅牢性である。これは、吸着またはブレンディングによって固定された染料を含む塗料よりも有利な点で

50

あり、本発明の染色塗料を、例えば、医療および食品包装用途でのような毒性が問題である用途にとって非常に好適なものにする。

【実施例】

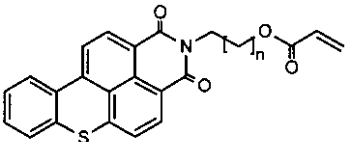
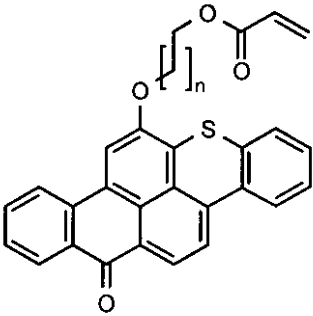
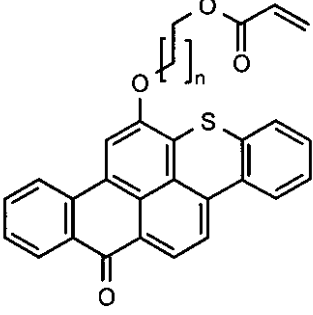
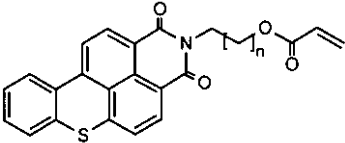
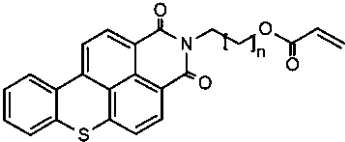
【 0 0 5 4 】

本発明は、非限定的であることを意図される次の例示的な実施例によってさらに説明される。

【 0 0 5 5 】

【表 1】

用語解説表（その1）

記述子	説明、式および/または構造	入手先
塩化アクリロイル	$\text{CH}_2=\text{CHCOCl}$	シグマ-アルドリッチ (Sigma-Aldrich)、 ウィスコンシン州ミルウォーキー (Milwaukee, WI)
AD-1	 <p>ここで、$n = 4$</p>	下の製造を参照されたい
AD-4	 <p>ここで、$n = 1$</p>	下の製造を参照されたい
AD-5	 <p>ここで、$n = 7$</p>	下の製造を参照されたい
AD-6	 <p>ここで、$n = 1$</p>	下の製造を参照されたい
AD-7	 <p>ここで、$n = 5$</p>	下の製造を参照されたい

10

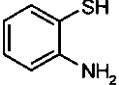
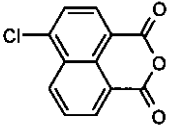
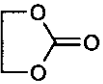
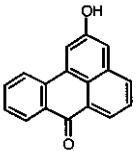
20

30

40

【表 2】

用語解説表 (その2)

記述子	説明、式および/または構造	入手先
5-アミノ-1-ヘンタノール	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{OH}$	シグマ-アルドリッチ
2-アミノ-1-エタノール	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	シグマ-アルドリッチ
6-アミノ-1-ヘキサノール	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{OH}$	シグマ-アルドリッチ
2-アミノチオフェノール		シグマ-アルドリッチ
BMA	メタクリル酸ブチル	シグマ-アルドリッチ
4-クロロナフタル酸無水物		アクロス・オーガニクス (Acros Organics)、 ペンシルバニア州ピッツバーグ (Pittsburgh, PA)
8-クロロ-1-オクタノール	$\text{Cl}(\text{CH}_2)_8\text{OH}$	シグマ-アルドリッチ
DMF	ジメチルホルムアミド $(\text{CH}_3)_2\text{NC(O)H}$	シグマ-アルドリッチ
エチレンカーボネート		シグマ-アルドリッチ
HFE-7100	3M™ ノベック (NOVEC)™ HFE-7100; $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ ハーフフルオロブチルメチルエーテル	3M カンパニー (3M Company)、 ミネソタ州セントポール (St. Paul, MN)
HFE-7200	3M™ ノベック™ 流体 (FLUID) HFE-7200; $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$ ハーフフルオロブチルエチルエーテル	3M カンパニー
HFE-72DE	3M™ ノベック™ HFE-72DE (HFE-7100 (10%)、HFE-7200 (20%)、 およびトランス-ジクロロエチレン (70%))	3M カンパニー
2-ヒドロキシ ベンゾアントロン		米国特許第 4,036,859 号明細書 (実施例 1 および 2) に従って製 造できる
LMA	メタクリル酸ラウリル	シグマ-アルドリッチ
ルペロックス (LUPEROX)	ルペロックス™ 26M50、 過オクタン酸 tert-ブチル (50%)	アトフィナ・ケム (Atofina Chem.)、 ペンシルバニア州フィラデルフィア (Philadelphia, PA)
MAA	メタクリル酸	シグマ-アルドリッチ
NBS	N-ブロモスクシンイミド	シグマ-アルドリッチ
亜硝酸ナトリウム	NaNO_2	シグマ-アルドリッチ
沃化テトラエチルアンモニウム	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$	シグマ-アルドリッチ
トリエチルアミン	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	シグマ-アルドリッチ

10

20

30

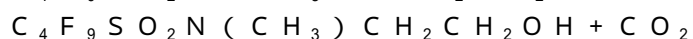
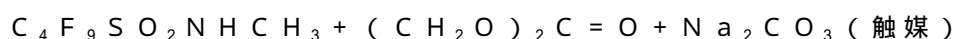
40

【0056】

製造 1: M e F B S E A の合成

エチレンカーボネートでの M e F B S A のエトキシ化

反応:



【0057】

装入物:

50

- A . 100 g MeFBSA ($C_4F_9SO_2NHCH_3$ 、MW = 313、0.32 モル)
- B . 2.8 g Na_2CO_3 (0.026 モル)
- D1 . 50 のオープン中で溶融した 8 g エチレンカーボネート (MW = 88) (シグマ - アルドリッチ、ウィスコンシン州ミルウォーキー (Sigma - Aldrich , Milwaukee , WI) から入手可能な)
- D2 . 8 g エチレンカーボネート
- D3 . 8 g エチレンカーボネート
- D4 . 10 g エチレンカーボネート (合計重量 = 34 g、0.38 モル)
- E . 300 mL 水
- F . 300 mL 水
- G . 300 mL 3 重量 % 硫酸
- H . 300 mL 水
- I . 300 mL 水
- J . 300 mL 水

10

【0058】

手順：

1 . 装入物 A および B を、オーバーヘッド攪拌機、熱電対、滴下漏斗、および還流冷却器付きの 1 リットル 3 首フラスコに入れた。

2 . バッチを 60 (140 ° F) に加熱し、その時点でバッチは溶融し、攪拌を開始した。設定値を 120 (248 ° F) に上げた。

20

3 . バッチが 120 に達した時に、装入物 D1 をオープンから取り出し、滴下漏斗に移した。次に装入物 D1 を 10 分間にわたって徐々に滴加した。ガス放出 (二酸化炭素) が観察された。ガス放出の速度が減少したと気づくまでに 30 分が経過した。

4 . 次に装入物 D2 を滴下漏斗に移し、5 分間にわたって加えた。25 分後に、ガス放出の速度が遅くなり、装入物 D3 を 5 分間にわたって加えた。30 分後に、装入物 D4 をオープンから取り出し、滴下漏斗に加え、5 分間にわたってバッチに加えた。

5 . 設定値を 110 (230 ° F) に下げ、一晩中攪拌するに任せた。

6 . 朝、バッチを 90 (194 ° F) に冷却し、バッチをサンプリングした。ガスクロマトグラフ (GC) 分析は、物質が 96.1 % 所望の生成物であり、何のアミドも含まないことを示した。装入物 E を加えた。バッチを 30 分間攪拌し、相分離するに任せ、上方の水相を真空デカンテーションで吸い取った。該操作を、装入物 F について 63 (145 ° F) で繰り返した。

30

7 . 次にバッチを装入物 G と共に 63 (145 ° F) で 30 分間攪拌し、次に相分離し、真空デカンテーションした。水層の pH を検査し、2 未満であることが分かった。

8 . 次にバッチを 63 (145 ° F) で水装入物 H、I、および J で引き続いて洗浄した。

9 . バッチを溶融させ、フラスコからボトル中へ注ぎ出し、凝固するに任せた。生じた固体の表面上の少量の水を捨て、ジャー中に残った固形物は 124 g の重さがあることが分かった。

40

10 . 固形物を 2 首 500 mL フラスコ中へ融かし入れた。融点は 57 (135 ° F) であることが分かった。

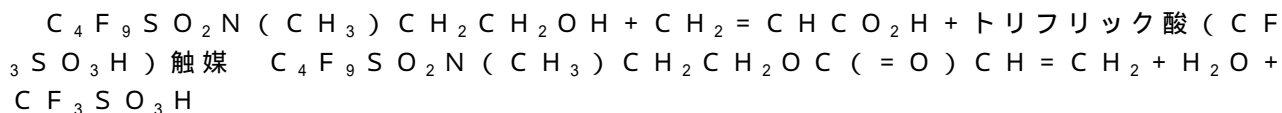
11 . 生じた液状物 (113 g) を 667 ~ 933 Pa (5 ~ 7 トル Hg) で蒸留した。104 g (未蒸留物の 92 %) が 130 ~ 137 (266 ~ 279 ° F) のヘッド温度および 136 ~ 152 (277 ~ 306 ° F) のポット温度で留出した。ポット温度の 170 (338 ° F) へのさらなる上昇は、何のさらなる物質の留出ももたらさなかった。

【0059】

MeFBSE A (N - メチル - (パーフルオロブタンスルホンアミド) エチルアクリレート) の製造

50

反応：



【0060】

装入物：

A . 112 g MeFBSEアルコール($\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、0.313モル)

B . 0.07 g フェノチアジン(シグマ-アルドリッチ、ウィスコンシン州ミルウォーキーから入手可能な)

C . 0.11 g メトキシヒドロキノン(MEHQ)(シグマ-アルドリッチ、ウィスコンシン州ミルウォーキーから入手可能な)

D . 100 g ヘプタン

E . 27.5 g アクリル酸(0.38モル)

F . 1 g 無水トリフリック(トリフルオロメタンスルホン)酸(3M、ミネソタ州セントポール(St. Paul, MN)からFC-24として入手可能な)

G . 300 mL 水

H . 300 mL 水

【0061】

手順：

1. 装入物A、B、C、D、EおよびFを、正の窒素圧下に、デカンター組立品、オーバーヘッド攪拌機、および熱電対を備え付けた3首フラスコに加えた。

2. フラスコを60 に暖め、攪拌を開始した。最初は96 であり、反応の終わりまでに102 まで昇温した還流でバッチを攪拌した。デカンター中に集められるべき理論水は6.3 mLであった。還流の15分後に、2 mLが集まった。1時間15分後に、還流温度は99 であり、5 mLが集まった。5時間15分後に、還流温度は102 であり、5.4 mLが集まった。試料をバッチから抜き取り、GC分析は未反応アルコールなし、92.6%所望生成物および7.4%高沸点物を示した。

3. 103 で何の追加ヘプタンもデカンター中に集まらなくなるまで、バッチから大気圧でデカンターへ除去した。

4. バッチを64 に冷却し、徐々に真空に引いた。5トルで何の追加液体も留出するのが観察されなくなるまで追加ヘプタンを除去した。

5. 真空を破り、装入物Gを加えた。バッチを64 で15分間攪拌し、相分離するに任せ、上層を真空で吸い取った。

6. この操作を装入物Hで繰り返し、次にバッチを室温に放冷し、その時点で生成物は固体であった。残りの水を捨て、生成物を容器からジャー中へ融かし出した。生成物の重量は125 gであった(理論量129 g)。GC分析は、物質が92.64%所望アクリレートおよび7.36%アクリル酸マイケル(Michael)付加体であることを示した。

【0062】

製造2：MeFBSEMAの合成

MeFBSEMA(N-メチル-(パーフルオロブタンスルホンアミド)エチルメタクリレート)は、アクリル酸の代わりにメタクリル酸を使用することを除いて、上の製造1に記載したように製造した。

【0063】

製造3：AD-1の合成

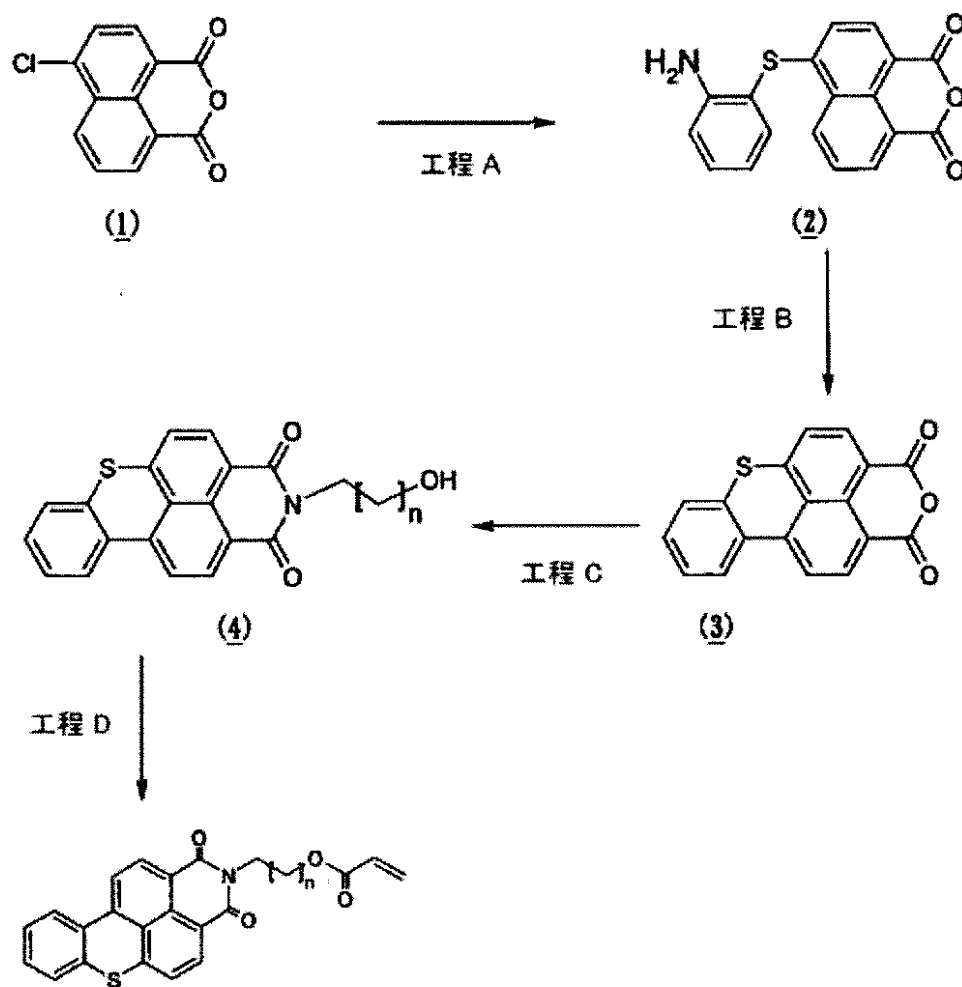
10

20

30

40

【化 8】



ここで、 $n = 4$

AD-1

【0064】

工程 A：(2) の製造

加熱マントル、攪拌機および滴下漏斗を備え付けた 1000 mL 丸底フラスコに、4-クロロナフタル酸無水物 (1)、125 g、0.54 モル)、炭酸カリウム (36.9 g、0.27 モル)、215 g イソプロピルアルコール、および 322 g スルホランを装入し、約 50 に加熱した。2-アミノチオフェノール (73.9 g モル) を、温度が 80 より下に維持されるように滴加した。次に混合物を 90 に加熱し、3 時間保持した。混合物を 15 に冷却し、生じた橙色沈殿をブフナー (Buchner) 漏斗での濾過によって回収した。固体を DI 水 (470 g) に再懸濁し、次にブフナー漏斗を用いて濾過した。固体を乾燥し、 ^{13}C NMR による分析は構造 (2) を確認した。

【0065】

工程 B：(3) の製造

滴下漏斗を備えた、氷水冷却浴中に浸けた 5000 mL 丸底フラスコに、(2) (241.0 g、0.75 モル) および 3600 g DMF を装入した。温度を 15 より下に保持しながら、HCl (600 g、濃塩酸) を徐々に滴加した。亜硝酸ナトリウム (52.5 g、21%) の水溶液を加え、温度を 5 より下に維持しながら、反応混合物を 2 時間

撈拌した。CuSO₄・5H₂O (3.0 g、0.012 モル) を加え、穏和な発熱が起こった。次に冷却浴を加熱マントルに置き換え、温度を徐々に100 まで上げ、3 時間保持した時に窒素ガスが発生した。混合物を周囲温度 (約25) に冷却し、プフナー漏斗を用いて濾過した。得られた固体をDI 水 (1000 g) に再懸濁し、プフナー漏斗を用いて再び濾過した。固体 (3) を乾燥して171 g (理論物質の75%) をもたらした。

【0066】

工程C : (4) の製造

冷却器を備えた1000 mL 丸底フラスコに、(3) (40.0 g、0.13 モル)、5 - アミノ - 1 - ペンタノール (13.5 g、0.13 モル) およびDMF (240 g) を装入し、結果として生じた混合物を還流 (約155) に3 時間加熱した。何の出発原料も残っていないことを (酢酸エチルでの薄層クロマトグラフィー (TLC) により) 測定した後、混合物を80 に冷却し、水すべてを加えるまで70 ~ 80 の温度を保持しながら、400 g DI 水を加えた。生じた懸濁液を次にプフナー漏斗を用いて濾過し、固形物を500 g DI 水に再懸濁し、プフナー漏斗を用いて再び濾過した。得られた物質 (4) の収量は41 g であった。

10

【0067】

工程D : AD - 1 の製造

オーバーヘッド撈拌機および滴下漏斗を備えた1リットル3首丸底フラスコに、(4) (25.0 g、0.062 モル)、ジメチルホルムアミド (310.0 g) およびトリエチルアミン (8.15 g、0.08 モル) を装入した。生じた混合物を撈拌し、40 に加熱し、その時点で、温度をおおよそ40 に保持しながら、塩化アクリロイル (6.44 g、0.07 モル) を30 分にわたって混合物に滴加した。2 時間後に、追加のトリエチルアミン (3.0 g) および塩化アクリロイル (2.2 g) を加えた。生じた混合物をさらに1 時間撈拌し、次に20 に冷却した。脱イオン (DI) 水 (500.0 g) を冷却した混合物に加え、プフナー漏斗での濾過によって固体AD - 1 を単離した。AD - 1 をDI 水 (700.0 g) に再懸濁し、プフナー漏斗を用いて濾過し、風乾した (24.7 g、96% 純度のAD - 1 をもたらした)。構造および純度は、¹³C 核磁気共鳴 (NMR) 分析によって確認した。

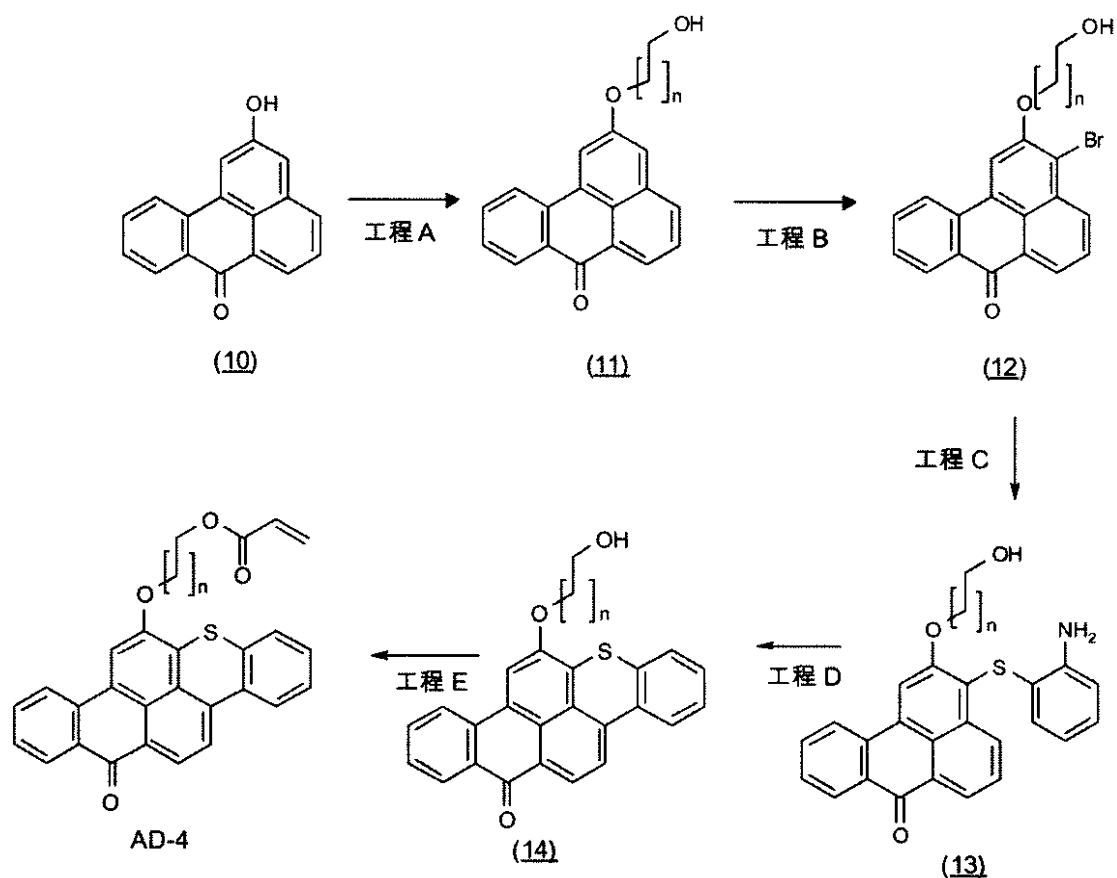
20

【0068】

製造4 : AD - 4 の合成

30

【化 9】



ここで、 $n=1$

【0069】

工程 1：(11)の製造

機械攪拌機および温度計を備え付けた 1 L の 3 首丸底フラスコに、2 - ヒドロキシベンズアントロン ((10)、75.0 g、0.3 モル)、エチレンカーボネート (35.0 g、0.4 モル)、沃化テトラエチルアンモニウム (18.0 g、0.07 モル) およびジメチルホルムアミド (300.0 g) を装入した。結果として生じた混合物を還流で 15 時間、そして追加のエチレンカーボネート (25.0 g、0.3 モル) および沃化テトラエチルアンモニウム (8.0 g、0.03 モル) を加熱した。生じた混合物を周囲温度に冷却し、DI 水を加えた (200.0 g)。沈殿を濾過し、風乾するに任せ、イソプロピルアルコールで再結晶した (70 g の (11) をもたらした)。

【0070】

工程 2：(12)の製造

機械攪拌機および冷却器を備え付けた 1 L の 3 首丸底フラスコに、11 (70.0 g、0.24 モル)、NBS (53.0 g、0.3 モル) およびジメチルホルムアミド (500.0 g) を装入した。結果として生じた攪拌混合物を約 55℃ に 3 時間加熱し、周囲温度に冷却し、DI 水 (500.0 g) を加えた。水性混合物をクロロホルム (250.0 g) で抽出した。次にこの有機抽出物を DI 水 (500.0 g アリコート) で 3 回洗浄し、ロータリーエバポレーターを用いてクロロホルムを除去し、生じた黄色物質 (12) をオープン乾燥した (75 g、88% 収率)。

【0071】

工程 3：(13)の製造

10

20

30

40

50

機械攪拌機および冷却器を備え付けた 500 mL の 3 首丸底フラスコに、12 (73.0 g、0.2 モル)、炭酸ナトリウム (14.4 g、0.13 モル)、2 - アミノチオフェノール (27.5 g、0.22 モル) およびジメチルホルムアミド (300.0 g) を装入した。結果として生じた混合物を攪拌し、還流に 3 時間加熱し、周囲温度に冷却し、濾過した。黄色固形物を DI 水 (20.0 g) で洗浄し、濾過し、オープン乾燥して (13) をもたらした (22.0 g、22 % 収率)。

【0072】

工程 4 : (14) の製造

機械攪拌機および滴下漏斗を備え付けた 1 L の 3 首丸底フラスコに、(13) (20.6 g、0.05 モル) およびジメチルホルムアミド (300.0 g) を装入した。結果として生じた混合物を、氷浴を用いて 20 に冷却し、温度を 20 以下に保持しながら、HCl (55.0 g、濃塩酸) を徐々に滴加した。引き続き冷却して、温度を 5 以下に保持しながら、亜硝酸ナトリウム (24.0 g、16.6 %) の水溶液を 1 時間にわたって滴加した。滴加が完了すると、冷却した混合物をさらに 2 時間攪拌した。冷却浴を取り除き、加熱マントルに置き換えた。Cu (SO₄)₂ (0.3 g) を混合物に加え、130 の温度を 3 時間維持した。次に混合物を周囲温度に冷却し、濾過した。濾過した固体を DI 水 (200.0 g) で再スラリー化し、濾過し、オープン乾燥して (14) をもたらした (14.0 g、71 % 収率、mp 301 ~ 303)。構造および純度 (> 90 %) は、¹³C NMR を用いて確認した。

10

【0073】

工程 5 : AD - 4 の製造

機械攪拌機および滴下漏斗を備え付けた 1 L の 3 首丸底フラスコに、(14) (25.0 g、0.063 モル)、ジメチルホルムアミド (690 g) およびトリエチルアミン (7.65 g、0.075 モル) を装入した。結果として生じた攪拌混合物を 40 に加熱し、塩化アクリロイル (6.3 g、0.07 モル) を 0.5 時間にわたって滴加した。生じた混合物を 40 に 3 時間維持し、氷浴中で 20 に冷却し、DI 水 (500.0 g) を加えた。プフナー漏斗を用いて沈殿を濾液から濾過し、固体を DI 水 (500.0 g 各アリコート) で 3 回洗浄して AD - 4 (35.0 g) をもたらした。構造および純度 (> 95 %) は、¹³C NMR を用いて確認した。

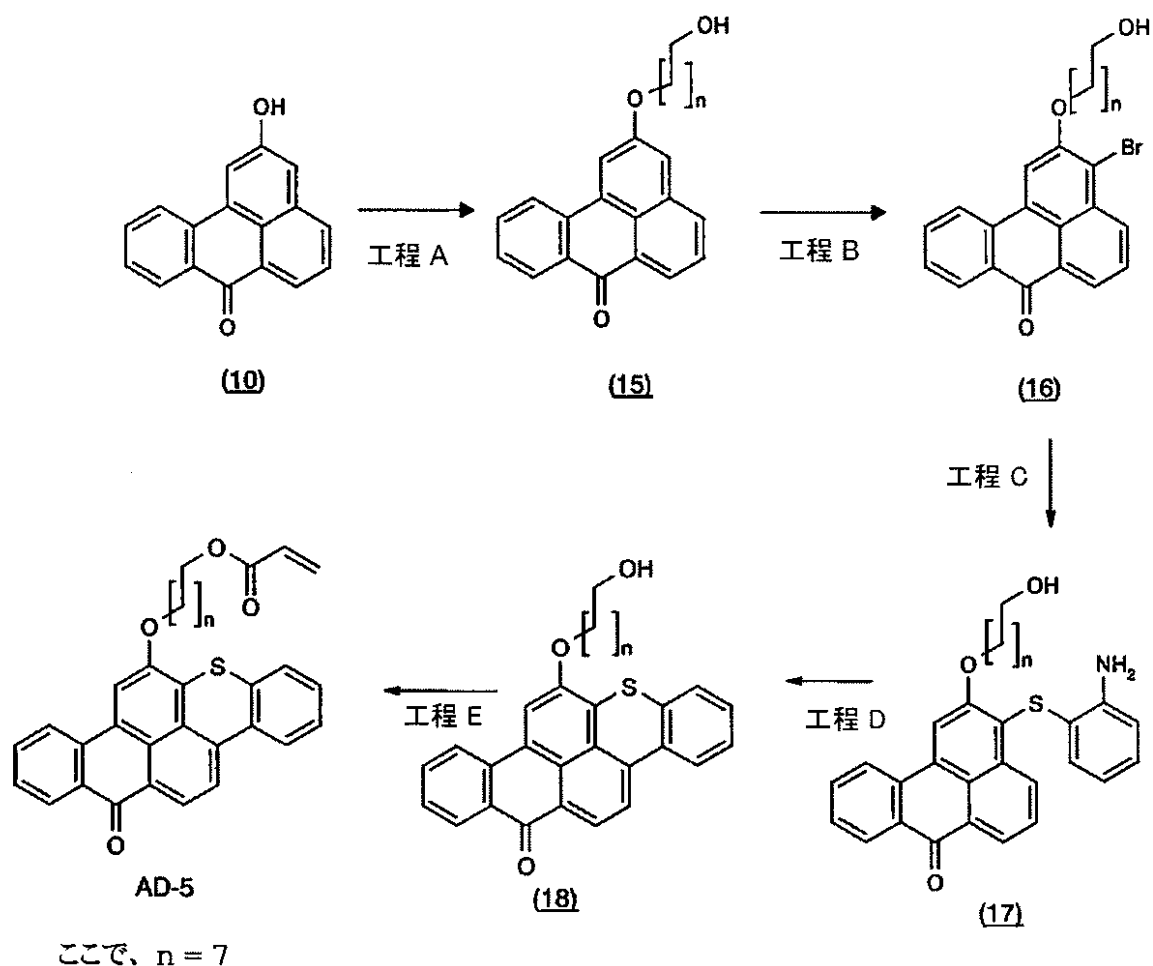
20

【0074】

製造 5 : AD - 5 の合成

30

【化 1 0】



10

20

30

40

A D - 5 (ここで、 $n = 7$) の製造は、工程 A を下記で置き換えたことを除いて上の A D - 4 (ここで、 $n = 1$) についての製造の記載に本質的に従う。

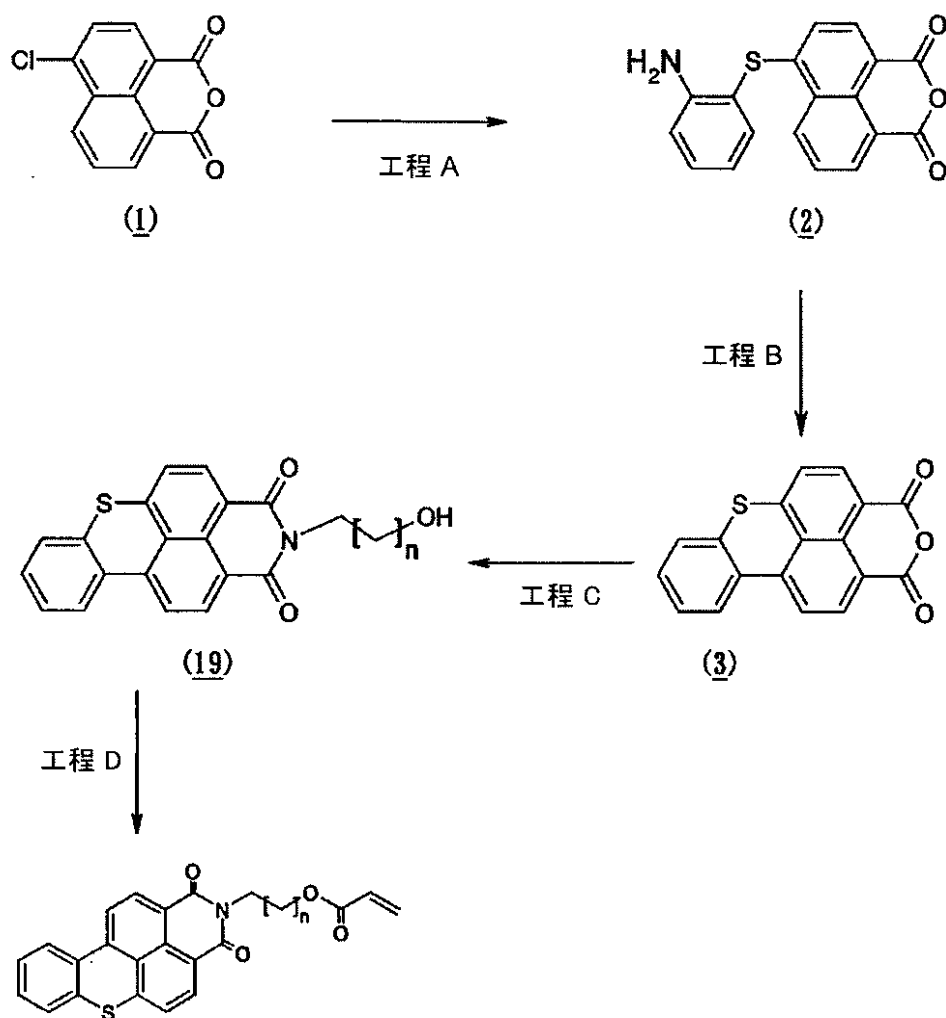
【0075】

機械攪拌機、冷却器および滴下漏斗を備え付けた 500 mL の 3 首丸底フラスコに、1 (30.0 g、0.12 モル)、D I 水 (200 g)、Na I (1.8 g、0.12 モル) および Na OH (19.4 g、50%) 水溶液を装入した。攪拌混合物を還流に加熱し、8 - クロロ - 1 - オクタノール (40.1 g、0.24 モル) を 1.5 時間にわたって滴加した。温度をさらに 2 時間維持し、次に周囲温度に冷却し、濾過し、得られた固体 (15) を風乾した (35.8 g)。次にこの物質の化学量論的等量を、上に概略を説明した後続の工程で使用する究極的に A D - 5 (ここで、 $n = 7$) をもたらした。

【0076】

製造 6 : A D - 6 の合成

【化 1 1】

ここで、 $n = 1$ **AD-6**

AD-7は、本質的には、工程Cで5-アミノ-1-ペンタノールの代わりに2-アミノ-1-エタノール(0.13モル)を使用したことを除いてAD-1の合成のために従った製造によって製造した。アクリレート染料、AD-6の合成では、化学量論的等量の19を使用した。

【0077】

製造7：AD-7の合成

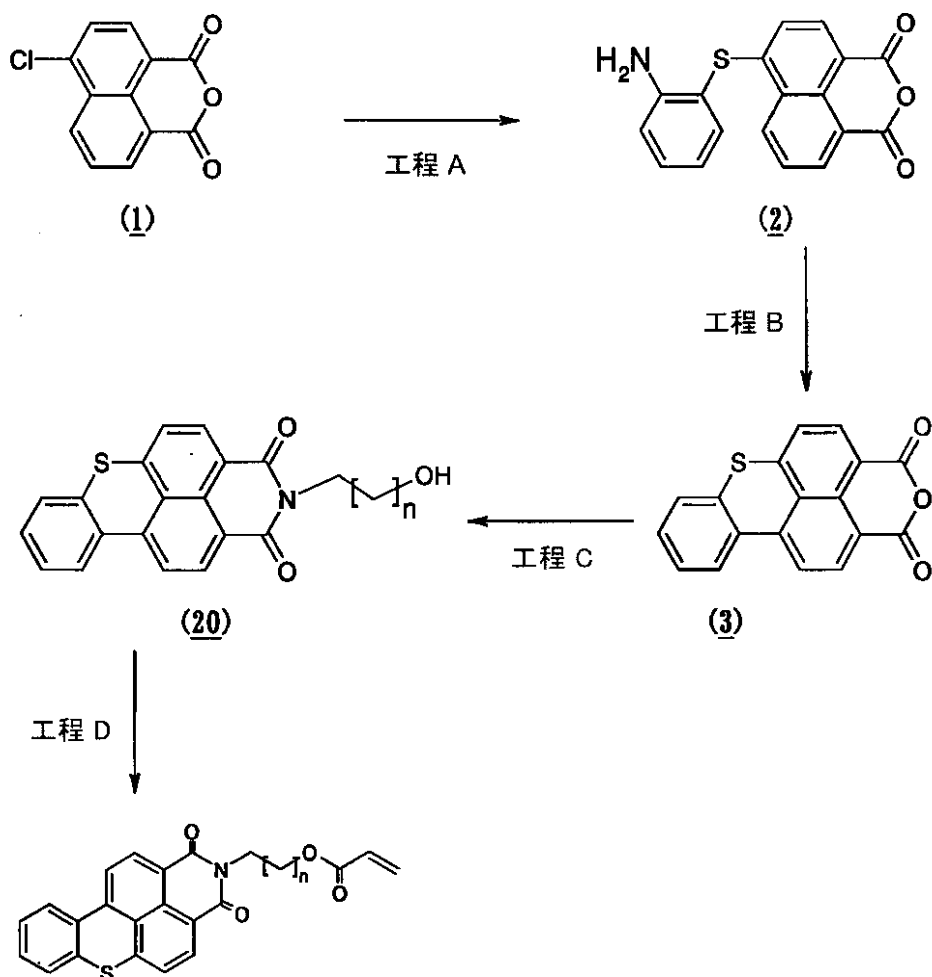
10

20

30

40

【化 1 2】



ここで、 $n = 5$

AD-6

AD-7は、本質的には、工程Cで5-アミノ-1-ペンタノールの代わりに6-アミノ-1-ヘキサノール(0.13モル)を使用したことを除いてAD-1の合成のために従った製造によって製造した。アクリレート染料、AD-6の合成では、化学量論的等量の20を使用した。

【0078】

コーティングおよび試験方法
浸し塗り

各基材(下に記載される)を、キムワイプ(Kimwipe)TMシート(キンバリー・クラーク、ジョージア州ロズウェル(Kimberly Clark, Roswell, GA)から入手可能な)を用いてエタノールで拭き、次にHFE-72DEの温浴中で約5分間超音波処理し、取り出し、周囲条件で風乾するに任せた。次に基材を、試験されるべきフルオロポリマーの溶液中へ浸漬し、5.3インチ/分(13.46cm/分)の一定速度で引き出した。各コートした基材を次に周囲温度(約72°F(約22°C))で風乾し、一様な、傷なしコーティングについて視覚的に検査した。

【0079】

コーティング厚さ試験方法

コーティング厚さは、各コートした基材の前面および背面に関して6点（最上部1/3、中間部1/3および底部1/3）でマイクロメーターを使って測定した。平均値を表1で下に報告する。

【0080】

柔軟性試験方法

錫コートしたスチールパネル（3インチ（7.6cm）×5インチ（12.7cm）、0.0107インチ（0.027cm）厚さ）を、上に記載したようにフルオロポリマーの溶液でコートした。コートしたパネルを、0.125インチ（0.32cm）直径マンドレル上で180°曲げた。次に各パネル上のコーティングを視覚的に検査し、6×拡大ルーペを用いてクラック、ひび割れ、または層間剥離について評価した。いかなるクラック、ひび割れ、または層間剥離でも観察された場合には、コーティングはこの試験に不合格であった。結果を表1で下に報告する。

10

【0081】

誘電体耐電圧試験方法

IPC-B-25Aテストボード（T.R.C.サーキット社、ミネソタ州ミネアポリス（T.R.C.Circuits, Inc., Minneapolis, MN）から入手可能な）を、上に記載したようにフルオロポリマーの溶液でコートした。各IPC-B-25Aテストボード上のDパターンを、15秒にわたって0~1500Vの増加するバイアスにさらし、次に1500Vで1分間保持した。該ボードがフラッシュオーバー、火花連絡またはブレイクダウンを示した場合には、コーティングはこの試験に不合格であった。結果を表1で下に報告する。

20

【0082】

コーティング様性についての目視試験

コーティング様性を、上に記載したようにコートした基材を暗光（2つの18インチ（45cm）GE15W暗光を備えた標準蛍光卓ランプ）下に置き、フィッシュアイまたは他のコーティング欠陥について検査することによって定性的に測定した。

【0083】

熱重量分析（TGA）

各絶縁保護コーティング材料の熱分解を、パーキンエルマー熱重量分析計（Perkin Elmer Thermogravimetric Analyzer）TGA7（パーキンエルマー・インスツルメント、コネチカット州ノーウォーク（Perkin Elmer Instruments, Norwalk, CT））を用いて10 毎分の昇温を用いる不活性窒素下の熱重量分析（TGA）によって測定した。

30

【0084】

アセトン中の溶解度

アセトン中の染料の溶解度を、ジャー中へ少量の染料を量り取り、何の未溶解染料も残らなくなるまで小アリコートのアセトンを加えることによって測定した。結果を表2で下にリストする。

【0085】

40

アクリレートモノマー中の溶解度

染料の溶解度を、標準蛍光測定技術（スペックス・フルオロログ-3分光光度計（SPEX Fluorolog-3 Spectrophotometer）、スペックス・インダストリーズ、ニュージャージー州エジソン（SPEX Industries, Edison, NJ））を用いて様々なアクリレートモノマー中で測定した。結果を表3で下にリストする。

【0086】

実施例1

600mLパー（Parr）反応器（パー・インスツルメント社、イリノイ州モリン（Parr Instrument Co., Moline, IL）から入手可能な）に、

50

MeFBSE A (1 4 6 . 3 0 g、0 . 3 6 モル)、MeFBSEMA (1 0 . 0 3 g、0 . 0 2 3 モル)、BMA (3 . 3 4 g、0 . 0 2 3 モル)、LMA (5 . 8 5 g、0 . 0 2 3 モル)、MAA (1 . 6 7、0 . 0 2 0 モル) および AD - 1 (0 . 0 1 1 g) を装入した。装入物が溶解するとすぐに、ルペロックス (L U P E R O X) (9 . 2 4 g) および HFE - 7 1 0 0 (4 4 0 . 8 0 g) を加えた。次に反応器を密封し、5 ~ 1 0 p s i g (3 4 ~ 6 8 k P a) の真空に引き、次に窒素でパージすることによって4回ガス抜きした。次に反応器温度を上げ、8 0 に約24時間保持した。生じた反応混合物を濾過した。得られた濾過溶液を試験のために基材をコートするのに使用した。

【 0 0 8 7 】

実施例 2

実施例 2 の製造については、AD - 1 を AD - 2 で置き換え、AD - 2 / ポリマー装入物をオープン中で8 0 まで穏やかに加熱したことを除いて、実施例 1 について記載した手順に従った。

【 0 0 8 8 】

実施例 3

実施例 3 の製造については、AD - 1 を AD - 3 で置き換えたことを除いて、実施例 1 について記載した手順に従った。

【 0 0 8 9 】

比較例 C 1

AD - 1 の滴加を省略したことを除いて、実施例 1 について記載した手順に従って比較例 C 1 を製造した。

【 0 0 9 0 】

【 表 3 】

表 1

実施例	染料	コーティング* 厚さ (mm)	柔軟性試験	誘電耐力試験	目視試験
1	AD-1	0.0464	合格	合格	合格
2	AD-2	0.0474	合格	合格	合格
3	AD-3	0.0489	合格	合格	合格
C1	染料なし	0.0468	合格	合格	合格

【 0 0 9 1 】

【表 4】

表 2
アセトン中の染料の溶解度

染料	溶解度 (g アセトン/染料の mg)
AD-1	0.83
AD-4	11.0
AD-5	0.65
AD-6	11.6
AD-7	0.83

10

【0092】

【表 5】

表 3
アクリレートモノマー中の染料の溶解度

染料	アクリレートモノマー	溶解度 (μ g 染料/アクリレートモノマーの mL)
AD-6	LMA	227
AD-7	LMA	114
AD-1	LMA	816
AD-6	BMA	559
AD-7	BMA	301
AD-1	BMA	1217

20

30

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US 03/20656

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7	C09B57/14	C09B3/06 C09B69/10
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 C09B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,Y	F. TRONC ET AL: "Fluorescent polymer particles by emulsion and miniemulsion polymerisation" JOURNAL OF POLYMER SCIENCE - PART A - POLYMER CHEMISTRY, vol. 41, no. 6, 2003, pages 766-778, XP001170389 WILEY & SONS, NEW YORK, NY.; US	1-16
P,X	abstract page 771, paragraph 1	1,2,7
Y	WO 99 21937 A (MINNESOTA MINING & MFG) 6 May 1999 (1999-05-06) abstract page 7, last paragraph page 30, line 21	1-3,7,8
-/--		
<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 citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "G" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
24 October 2003		05/11/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Dauksch, H .

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 03/20656

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 422 535 A (BASF AG) 17 April 1991 (1991-04-17) abstract; examples 3,8,9 ---	1-16
Y	US 5 847 156 A (IQBAL ABUL ET AL) 8 December 1998 (1998-12-08) abstract; examples 3-8 ---	1-16
Y	EP 1 172 418 A (CLARIANT FINANCE BVI LTD) 16 January 2002 (2002-01-16) abstract page 3, paragraph 5; example 1 ---	1-16
Y	WO 90 01526 A (MERCK PATENT GMBH) 22 February 1990 (1990-02-22) abstract page 9; example 3 ---	4-6
A	EP 0 004 655 A (HOECHST AG ;FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)) 17 October 1979 (1979-10-17) the whole document ---	1-16
A	EP 0 554 696 A (HOECHST MITSUBISHI KASEI) 11 August 1993 (1993-08-11) the whole document ---	4
A	GB 1 270 254 A (ICI) 12 April 1972 (1972-04-12) the whole document -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 03/20656

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9921937	A	06-05-1999	US 6001936 A	14-12-1999
			AU 1099999 A	17-05-1999
			BR 9813131 A	15-08-2000
			CA 2305531 A1	06-05-1999
			CN 1277625 T	20-12-2000
			EP 1025184 A1	09-08-2000
			JP 2001521054 T	06-11-2001
			US 2002132900 A1	19-09-2002
			WO 9921937 A1	06-05-1999
EP 0422535	A	17-04-1991	US 6395844 B1	28-05-2002
			DE 3934329 A1	18-04-1991
			DE 59004761 D1	07-04-1994
			EP 0422535 A1	17-04-1991
			JP 2907989 B2	21-06-1999
			JP 3134061 A	07-06-1991
US 5847156	A	08-12-1998	US 5151516 A	29-09-1992
			CA 2196137 A1	31-07-1997
			CN 1165823 A	26-11-1997
			DE 59707889 D1	12-09-2002
			EP 0787731 A2	06-08-1997
			JP 9323992 A	16-12-1997
EP 1172418	A	16-01-2002	TW 407149 B	01-10-2000
			US 6048918 A	11-04-2000
			US 6462128 B1	08-10-2002
			EP 1172418 A2	16-01-2002
			JP 2002097381 A	02-04-2002
			US 2002112297 A1	22-08-2002
WO 9001526	A	22-02-1990	EP 1172417 A2	16-01-2002
			JP 2002080607 A	19-03-2002
			JP 3500787 T	21-02-1991
EP 0004655	A	17-10-1979	WO 9001526 A1	22-02-1990
			EP 0380642 A1	08-08-1990
			DE 2815031 A1	18-10-1979
			DE 2962250 D1	08-04-1982
EP 0554696	A	11-08-1993	EP 0004655 A2	17-10-1979
			JP 54137039 A	24-10-1979
			DE 4202911 A1	05-08-1993
			EP 0554696 A2	11-08-1993
GB 1270254	A	12-04-1972	JP 6025552 A	01-02-1994
			US 5415669 A	16-05-1995
			DE 1919589 A1	30-10-1969
			ES 366127 A1	01-02-1971
			FR 2016740 A5	15-05-1970
			NL 6905928 A	21-10-1969

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 B 57/08	C 0 9 B 57/08	A
C 0 9 D 7/12	C 0 9 D 7/12	
C 0 9 D 201/00	C 0 9 D 201/00	

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

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 オルソン, デイビッド 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) 4C071 AA02 AA07 AA08 BB01 BB07 CC01 CC21 DD40 EE15 FF06
 GG01 GG03 HH08 LL03 LL04
 4H056 BA01 BB04 BD06
 4J038 CD091 CG141 EA011 JC18 KA08
 4J100 AB02Q AB03Q AC03Q AG04Q AJ02Q AL03Q AL04Q AL05Q AL08P AM02Q
 AQ06Q AQ08Q BC04Q BC43Q BC66P BC83P CA01 CA04 JA01 JA43