

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3598552号

(P3598552)

(45) 発行日 平成16年12月8日(2004.12.8)

(24) 登録日 平成16年9月24日(2004.9.24)

(51) Int.Cl.⁷

C08G 77/385

C08J 7/00

F I

C08G 77/385

C08J 7/00 C F H A

請求項の数 7 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願平6-325077
 (22) 出願日 平成6年12月27日(1994.12.27)
 (65) 公開番号 特開平7-233257
 (43) 公開日 平成7年9月5日(1995.9.5)
 審査請求日 平成13年10月18日(2001.10.18)
 (31) 優先権主張番号 特願平5-335400
 (32) 優先日 平成5年12月28日(1993.12.28)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000002886
 大日本インキ化学工業株式会社
 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
 (74) 代理人 100088764
 弁理士 高橋 勝利
 (72) 発明者 長尾 憲治
 大阪府豊中市柴原町1-8-43-101
 (72) 発明者 橋本 豊
 大阪府堺市桃山台4-21-4-208
 (72) 発明者 高野 聖史
 大阪府泉大津市東雲町15-38-A-203
 (72) 発明者 田中 一義
 大阪府泉大津市条南町4-17-205

最終頁に続く

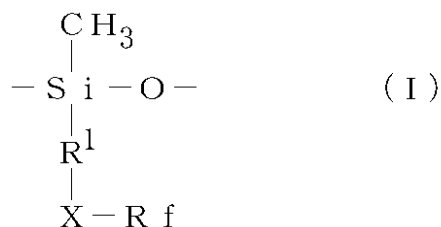
(54) 【発明の名称】 フッ素含有ポリオルガノシロキサン化合物及び樹脂用表面改質剤

(57) 【特許請求の範囲】

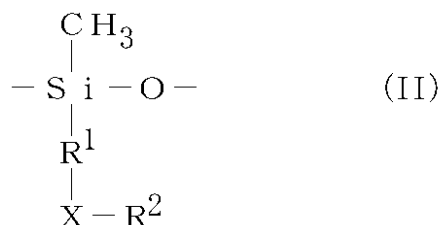
【請求項1】

分子中に一般式(I)で表される繰り返し単位及び一般式(II)で表される繰り返し単位を有し、分子量が3,000~1,000,000であることを特徴とするフッ素含有ポリオルガノシロキサン化合物。

【化1】

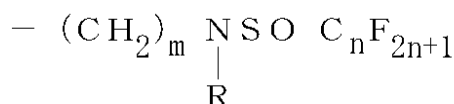


【化 2】



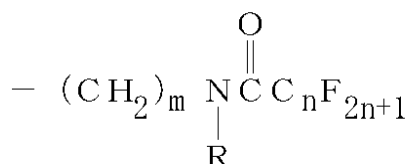
[式中、 R^2 は炭素原子数 3 以上の直鎖または分岐状の 1 価アルキル又はアルケニル基、
 R^1 は $-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 又は $(\text{CH}_2)_m\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 又は

【化 3】



又は

【化 4】

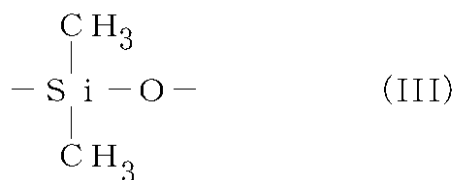


で表わされるパーフルオロアルキル基 (n は 4 以上の整数、 m は 1 又は 2、 R は水素原子
 又は炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基)、 R^1 は炭素原子数 1 ~ 10 の 2 価のアルキレン
 基、 X は $-\text{CHC}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{NHCO}$
 $\text{ONH}-$ 、 $-\text{NHR}^3\text{NHCONH}-$ 、 $-\text{NH}\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NHR}^3\text{NH}\text{SO}_2-$ 及び
 $-\text{COO}-$ (R^3 は炭素原子数 1 ~ 10 のアルキレン基を表す) からなる群から選ばれる 2
 価の連結基を表す。]

【請求項 2】

さらに分子中に一般式 (III) で表される繰り返し単位を有する請求項 1 記載の化合物。

【化 5】



【請求項 3】

一般式 (I) で表される繰り返し単位のモル分率 p 、一般式 (II) で表される繰り返し単
 位のモル分率 q 及び一般式 (III) で表される繰り返し単位のモル分率 r の関係が、 $p +$
 $q + r = 1$ である請求項 1 又は 2 記載の化合物。

【請求項 4】

モル分率 p とモル分率 q の関係が、 $0 < p < q < 1$ である請求項 3 記載の化合物。

【請求項 5】

一般式 (II) の R^2 の炭素原子数が 14 ~ 22 である直鎖または分岐状の 1 価アルキル基
 又はアルケニル基である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の化合物。

【請求項 6】

一般式 (I) の R^f が $-(CH_2)_m C_n F_{2n+1}$ (m は 1 または 2、 n は 4 以上の整数) である請求項 5 記載の化合物。

【請求項 7】

請求項 1 記載のポリオルガノシロキサン化合物を主成分して含有してなる樹脂用表面改質剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、新規なフッ素含有ポリオルガノシロキサン化合物に関する。

10

【0002】

【従来の技術】

従来、1 分子中に炭素原子数 3 以上の直鎖または分岐状の 1 価アルキル基またはアルケニル基及び炭素原子数 4 以上のパーフルオロアルキル基含有官能基を有する含フッ素ポリオルガノシロキサン化合物は、特開昭 58-52352 号公報、特開昭 56-41256 号公報、特開平 1-282267 号公報、特開平 4-36388 号公報において開示されている。

【0003】

しかし、1 分子中に極性原子団を有する 2 価の連結基を介して炭素原子数 3 以上の直鎖または分岐状の 1 価アルキル基またはアルケニル基及び炭素原子数 4 以上のパーフルオロアルキル基含有官能基を有する含フッ素ポリオルガノシロキサン化合物は未だ知られていない。

20

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

従って本発明は、上記化合物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、分子中に一般式 (I) で表される繰り返し単位及び一般式 (II) で表される繰り返し単位を有し、分子量が 3,000 ~ 1,000,000 であることを特徴とするポリオルガノシロキサン化合物を提供するものである。

30

【0006】

【化 6】



40

【0007】

【化 7】



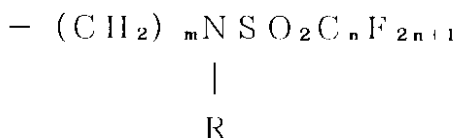
【0008】

10

[式中、 R^2 は炭素原子数 3 以上の直鎖または分岐状の 1 価アルキル又はアルケニル基、 R^1 は $-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 又は $-(\text{CH}_2)_m\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 又は

【0009】

【化 8】



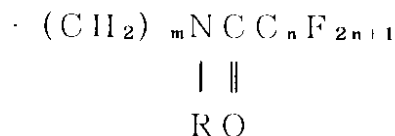
【0010】

又は

20

【0011】

【化 9】



【0012】

で表わされるパーフルオロアルキル基 (n は 4 以上の整数、 m は 1 又は 2、 R は水素原子又は炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基)、 R^1 は炭素原子数 1 ~ 10 の 2 価のアルキレン基、 X は極性原子団を有する 2 価の連結基を表す]

30

本発明の新規含フッ素ポリオルガノシロキサン化合物の一般式 (II) 中の R^2 は樹脂用表面改質剤として使用する場合、樹脂との相溶性、機能の持続性、耐久性の点から炭素原子数 3 以上の直鎖または分岐状の 1 価アルキル又はアルケニル基である必要があり、この中、炭素数 14 ~ 22 の直鎖または分岐状の 1 価アルキル又はアルケニル基が好ましい。具体的には $\text{C}_{14}\text{H}_{29}-$ 、 $\text{C}_{15}\text{H}_{31}-$ 、 $\text{C}_{17}\text{H}_{33}-$ 、 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}-$ 、 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}-$ 、 $\text{C}_{21}\text{H}_{43}-$ 、 $\text{C}_{22}\text{H}_{45}-$ 等が例示される。

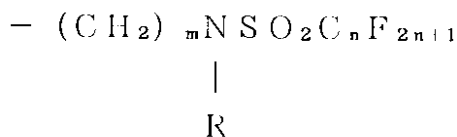
【0013】

R^1 は、 $-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 又は $-(\text{CH}_2)_m\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 又は

【0014】

40

【化 10】



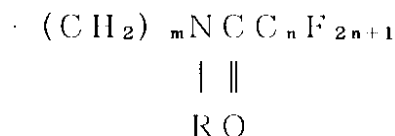
【0015】

又は

【0016】

【化 11】

50



【0017】

で表わされるパーフルオロアルキル基（ n は4以上の整数、 m は1又は2、 R は水素原子又は炭素原子数1～10のアルキル基）]を示すが、このパーフルオロアルキル基は本発明に係るポリオルガノシロキサン化合物を樹脂用表面改質剤として使用する場合に表面配向性と低濃度での性能を発現するために重要である。パーフルオロアルキル基中の炭素原子数 n は原料の入手しやすさを考慮すると4～16が好ましく、特に6～10がより好ましい。

10

【0018】

また X は、極性原子団を有する2価の連結基であるが、極性原子団の種類は特に限定するものではなく、例えば $-\text{CHCH}_2\text{O}-\text{CHC}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{NHCONH}-$ 、 $-\text{NHR}^3\text{NHCONH}-$ 、 $-\text{NH}\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NHR}^3\text{NH}\text{SO}_2-$ 及び $-\text{COO}-$ （ R^3 は炭素原子数1～10のアルキレン基を表す）等が挙げられる。これらの極性原子団を有する2価の連結基も本発明のポリオルガノシロキサン化合物を樹脂用表面改質剤として使用する場合に表面配向性と低濃度での性能を発現するために重要である。

【0019】

20

また、 R^3 は炭素原子数1～10の2価アルキレン基であるが、原料入手の都合上1～4が好ましい。次に p 、 q 、 r の関係として $p+q=r/100$ であることが望ましく、特に $p+q=r/50$ が好ましい。 $p+q=r/100$ では、本発明のポリオルガノシロキサン化合物を樹脂用表面改質剤として使用した場合、改質効果が減少する。更に p 、 q 、 r の関係として $0.1 \leq p/q \leq 10$ であることが望ましく、特に $0.1 \leq p/q \leq 1$ が好ましい。 $0.1 \leq p/q \leq 10$ では樹脂との相溶性、改質機能の持続性、耐久性が減少する。

【0020】

また本発明に係る新規フッ素含有ポリオルガノシロキサン化合物の分子量は3,000～10,000,000であり、好ましくは5,000～10,000である。表面改質剤として使用した場合、新規フッ素含有ポリオルガノシロキサン化合物の分子量が5,000未満の場合は、その効果が減少し、10,000を超える場合には、樹脂との相溶性、改質機能の持続性、耐久性等が減少し、好ましくない。

30

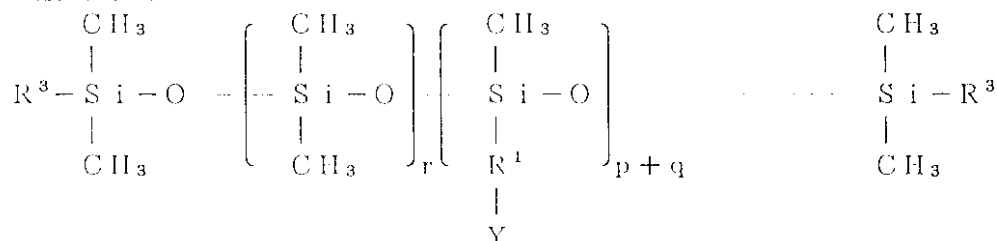
【0021】

本発明に係る新規ポリオルガノシロキサン化合物としては、一般式（IV）

【0022】

【化12】

一般式（IV）



40

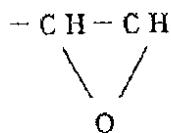
【0023】

[式中 R^3 はメチル基又はメトキシ基、 R^1 は炭素原子数1～10の2価のアルキレン基、 p 、 q 、 r は1以上の整数、 Y は反応性を有する官能基（例えば $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}_3\text{NH}_2$ 、

【0024】

50

【化 1 3】

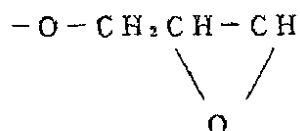


【 0 0 2 5】

又は

【 0 0 2 6】

【化 1 4】



10

【 0 0 2 7】

等があるが、本発明がこれら具体例によって何等限定されないことは勿論である)] で表される反応性基を有するポリオルガノシロキサン化合物とこれらと反応し得る官能基を有する R_f [$-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 又は $-(\text{CH}_2)_m\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 又は

20

【 0 0 2 8】

【化 1 5】

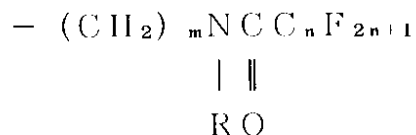


【 0 0 2 9】

又は

【 0 0 3 0】

【化 1 6】



30

【 0 0 3 1】

で表わされるパーフルオロアルキル基 (n は 4 以上の整数、 m は 1 又は 2、 R は水素原子又は炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基)] 含有化合物および炭素原子数 3 以上の直鎖または分岐状の 1 価アルキル又はアルケニル基含有化合物とを触媒存在下または無触媒下で反応せしめることで容易に製造し得る。

40

【 0 0 3 2】

例えば一般式 (V)

【 0 0 3 3】

【化 1 7】

$Rf-OH: C_6F_{13}CH_2CH_2OH, C_8F_{17}CH_2CH_2OH,$
 $C_{10}F_{21}CH_2CH_2OH$
 $C_6F_{13}SO_2NHCH_2CH_2OH$
 $C_8F_{17}SO_2NHCH_2CH_2OH$
 $C_{10}F_{21}SO_2NHCH_2OH$
 $C_6F_{13}C(O)NHCH_2OH$
 $C_8F_{17}C(O)NHCH_2OH$
 $C_{10}F_{21}C(O)NHCH_2OH$

10

$R^1-OH: C_{14}H_{29}OH, C_{15}H_{31}OH, C_{17}H_{31}OH, C_{17}H_{33}OH,$
 $C_{17}H_{35}OH, C_{18}H_{37}OH, C_{21}H_{43}OH, C_{22}H_{45}OH$

等である。

【0041】

また一般式(IV)で、例えば $-NH_2$ 又は $-NHR_3NH_2$ 等の官能基を含有するアミノ変性ポリオルガノシロキサン化合物と、例えば $RfSO_2F$ [Rf 基は $-C_nF_{2n+1}$ (n は4以上の整数)である]等の酸ハロゲン化物および R^2-NCO [R^2 は炭素原子数3以上の直鎖または分岐状の1価アルキル又はアルケニル基である]などのイソシアネート化合物とを無触媒下常温で反応させることにより、極性原子団として

20

$-NHCONH-$ 又は $-NHR^1NHCONH-$ 又は $-NH SO_2-$ 又は $-NHR^1NH SO_2-$ (R^1 は炭素原子数1~10の2価のアルキレン基を表す)等を有する一般式(VI)で示されるポリオルガノシロキサン化合物が得られる。但し、 $Rf-SO_2F$ 等の酸ハロゲン化物は、反応により生成するフッ酸等がシリコーン側鎖のアミノ基と反応してしまうため、この酸と反応する受酸剤を反応系内に添加することが望ましい。受酸剤としては、例えばトリエチルアミン等の3級アミンが用いられる。

【0042】

$Rf-SO_2F$ 等の酸ハロゲン化物と R^1-NCO 等のイソシアネート化合物の具体例としては、次のような化合物が挙げられる。

30

酸ハロゲン化物: $C_8F_{17}SO_2F, C_8F_{17}SO_2Cl, C_{10}F_{21}SO_2F$
 $C_{10}F_{21}SO_2Cl, C_6F_{13}SO_2F, C_6F_{13}SO_2Cl$
 $C_8F_{17}COF, C_8F_{17}COC l, C_{10}F_{21}COF$
 $C_{10}F_{21}COC l, C_6F_{13}COF, C_6F_{13}COC l$
 $R^1-NCO: C_{14}H_{29}NCO, C_{15}H_{31}NCO, C_{17}H_{31}NCO,$
 $C_{17}H_{33}NCO, C_{17}H_{35}NCO, C_{18}H_{37}NCO,$
 $C_{21}H_{43}NCO, C_{22}H_{45}NCO$

40

また一般式(IV)で $-NH_2$ 又は $-NHR^1NH_2$ (R^1 は炭素原子数1~10の2価のアルキレン基を表す)などの官能基を含有するアミノ変性ポリオルガノシロキサン化合物と反応し得る $Rf-SO_2F$ 等の酸ハロゲン化物の代わりに $Rf-SO_2OCH_3$ 又は $Rf-COOCH_3$ 等のカルボン酸エステル又はスルホニルエステルを用いてもよい。

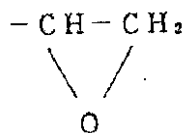
【0043】

次に一般式(IV)で、例えばエポキシ基(

【0044】

【化21】

50



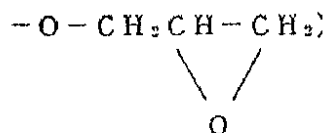
【 0 0 4 5 】

又は

【 0 0 4 6 】

【 化 2 2 】

10



【 0 0 4 7 】

) を含有するエポキシ変性ポリオルガノシロキサン化合物と $\text{R}^f - \text{OH}$ [R^f 基は $-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 又は $-(\text{CH}_2)_m\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 又は

【 0 0 4 8 】

【 化 2 3 】

20

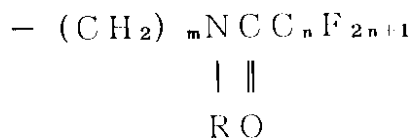


【 0 0 4 9 】

又は

【 0 0 5 0 】

【 化 2 4 】



30

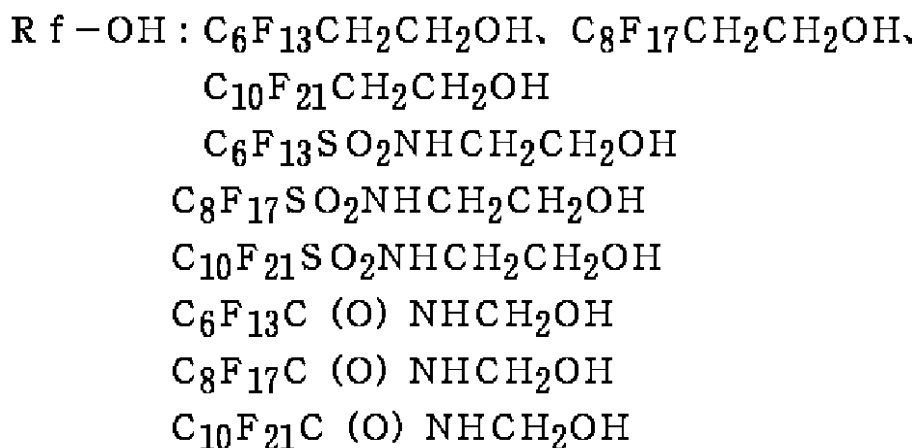
【 0 0 5 1 】

(n は 4 以上の整数、 m は 1 又は 2、 R は水素原子又は炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基を表す) である] および $\text{R}^2 - \text{OH}$ (R^2 基は炭素原子数 3 以上の直鎖または分岐状の 1 価アルキル又はアルケニル基である) で表されるアルコール類とを、例えば BF_3 塩類、トリフェニルフォスフィン、3 級アミンなどの触媒下で反応させることにより極性原子団として

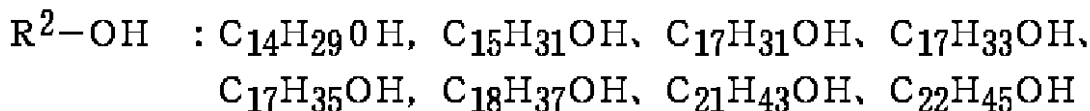
- $\text{C}(\text{OH})\text{HCH}_2\text{O}$ - 又は - $\text{O}-\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{HCH}_2\text{O}$ - の結合を有する一般 40
式 (VI) で示されるポリオルガノシロキサン化合物が得られる。

【 0 0 5 2 】

$\text{R}^f - \text{OH}$ 及び $\text{R}^2 - \text{OH}$ の具体例としては、次の化合物が挙げられる。



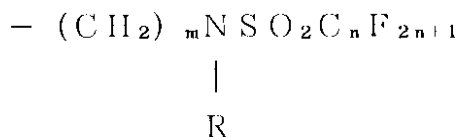
10



等が挙げられる。またエポキシ基との反応に R^f-OH 及び R^2-OH の代わりに $R^f-[R^f$ 基は $-C_nF_{2n+1}$ 又は $-(CH_2)_mC_nF_{2n+1}$ 又は

【0053】

【化25】



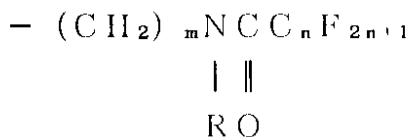
20

【0054】

又は

【0055】

【化26】



30

【0056】

(n は 4 以上の整数、 m は 1 又は 2、 R は水素原子又は炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基を表す) である] および $R^2-(R^2$ 基は炭素原子数 3 以上の直鎖または分岐状の 1 価アルキル又はアルケニル基である) を有するカルボキシル基又はアミノ基又はメルカプト基等の活性水素を含有する反応性モノマーを用いても良い。

【0057】

尚、一般式 (IV) 示される各種反応性基を有するポリオルガノシロキサン化合物の粘度としては、 $10000 \text{ cSt} / 25$ 以下であり、好ましくは $6000 \text{ cSt} / 25$ 以下が望ましい。粘度が $10000 \text{ cSt} / 25$ を越える場合、本発明に係る含フッ素ポリオルガノシロキサン化合物と反応に使用する溶剤との相溶性が低下し製造上問題が生じ、樹脂用表面改質剤として使用する場合表面改質効果が低下するためである。

40

【0058】

こうして得られた本発明に係る新規フッ素含有ポリオルガノシロキサン化合物は、特に用途は限定されないが、各種素材並びに基材に対し塗布した場合又は各種素材並びに基材に内添した場合 (基材と相溶するとき)、耐擦傷性、耐油性、平滑性、減摩性、撥水撥油性、耐水性、防湿性、防錆性、防汚性、剥離性、離型性、低吸水性等に優れた表面を形成することから、各種素材並びに基材に対する保護剤や表面処理剤、内添剤として単独又は構成要素として使用することが可能である。

50

【0059】

例えば、撥水撥油剤、潤滑剤、潤滑剤用添加剤、防錆剤、防汚剤、耐油剤、耐水化剤、剥離剤、離型剤、防湿剤、塗料用・コ・ティング剤用添加剤、塗料用・コ・ティング剤用レベリング剤、ワックス併用による艶出し剤、界面活性剤、各種繊維、金属、紙、木材、そしてガラス、セラミック、陶器や磁器や鉱石等の無機物等の保護剤、基材上に蒸着された強磁性合金（鉄、コバルト及び／又はニッケルを主成分とし、少量のアルミニウム、シリコン、クロム、マンガン、モリブデン、チタン、各種重金属、希土類金属等を含むもの）または微量酸素存在下で鉄、コバルト、クロム等の磁性材料をポリエステル等のプラスチックフィルムに蒸着した磁気テープ又は磁気ディスクの磁性層等の保護皮膜や、減摩性が特に要求される磁気テープ、磁気ディスク、光磁気ディスク、フロッピー・ディスク等の磁気記録媒体の表面及び背面処理剤としても好適である。

10

【0060】

また特に用途を限定するものではないが、本発明に係る新規フッ素含有ポリオルガノシロキサン化合物を樹脂又はゴム用の表面改質剤として用いる場合には、成形用樹脂に適宜加えられる他の添加剤と同様に添加するか、又は樹脂成形品表面に塗布するという方法で用いられるが、好ましくは成形用樹脂に添加することが望ましい。

【0061】

成形用樹脂に添加する場合の添加量は、樹脂の種類、改質の目的、樹脂とその添加されるポリオルガノシロキサンとの相溶性にもよるが、一般的には成形用樹脂100重量部に対して0.005～20重量部であり、好ましくは0.01～10重量部とされる。0.005重量部より少ないと効果は小さくなり一方20重量部より多くしても、もはやそれ以上の効果は望めないばかりか、場合によってはブルーミング、成形品の強度低下等が生じるようになる。

20

【0062】

樹脂成形品に添加した場合、成形品表面に非常に優れた表面潤滑性能を付与できるが、特にオレフィン系樹脂等の非極性樹脂に添加する場合には成形用樹脂100重量部に対して0.05～0.1重量部の非常に少ない添加量で効果が期待できる。

【0063】

本発明に係る新規ポリオルガノシロキサン化合物の成形用樹脂への配合方法としては、新規ポリオルガノシロキサン化合物を溶剤（溶剤は成形用樹脂に悪影響をおよぼさなければ特に限定はない）に分散または溶解してから添加し均一混合後脱溶剤する方法または直接成形用樹脂に添加し混練する方法または予めマスターバッチを作製しておき、次いでマスターバッチを成形用樹脂に添加して均一に混合する方法が挙げられる。

30

【0064】

一方、樹脂成形品の表面に塗布する場合には、ポリオルガノシロキサンをそのまま塗布してもよいが、通常は塗布操作を容易にするために適当な有機溶剤に予め希釈しておくことがよい。この有機溶剤としては、例えばメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、カルピトール等のグリコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、1,1,1トリフルオロトリクロロエタン等のフッ化炭化水素類等が挙げられる。なおこれらの有機溶剤は1種類に限らず、2種類以上併用してもよい。

40

【0065】

改質の対象となる樹脂、ゴムは特に限定するものではないが、特に代表的な樹脂、ゴムとしては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、エチレン・プロピレン・ジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム、イソブレンゴム、ブチルゴム、スチレン・ブタジエンゴム、ポリブタジエンゴム、NBRゴム、天然ゴム、フッ素ゴムクロロプレンゴム、ABS樹脂、AS樹脂、SB樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリスチレン樹脂、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、飽和ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフッ化オレフィン樹脂、セルロース樹脂、アルキッド樹脂、メラミン樹脂等が

50

挙げられ、いずれも効果的な樹脂の改質効果を得ることができる。本発明に係る樹脂用改質剤により特に絶大なる樹脂の改質効果を得るには、特にポリエチレン、エチエレン - プロピレン - ジエンゴム、エチレン - プロピレンゴム等のオレフィン系樹脂またはゴムが好ましい。

【0066】

これらの樹脂、ゴムには、通常用いられている充填剤、可塑剤、熱安定剤、酸化防止剤、難燃剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、加硫剤、加硫促進剤等を配合してもよい。

【0067】

【実施例】

次に、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明するが、部および%は特に断わりのない限りはすべて重量基準であるものとする。又、用いた単量体は、上記発明の詳細な説明に示した呼称、記号をそのまま援用した。

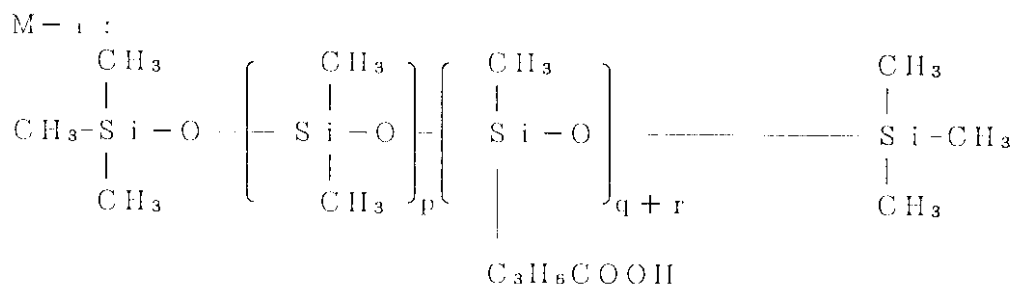
【0068】

実施例 1

下記式 (M - 1)

【0069】

【化 27】



【0070】

(カルボキシル当量：630、粘度200CST/25、式中 $r/p+q$ は約8.09) で示されるポリオルガノシロキサン(信越化学工業製)126g(COOH0.20当量)と $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 20g(0.04モル)と $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$ 42g(0.16モル)と溶媒としてトルエン188gと触媒としてパラトルエンスルホン酸1.9gとを温度計、還流冷却装置、デカンター脱水装置、攪拌装置付きの500ml硝子製反応器中に仕込み、窒素ブロー下リフラックス状態(110~115)で20時間攪拌を行い、本エステル化反応の理論脱水量3.6gを確認した。反応終了後 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ にて中和、濾過、脱溶剤することにより、分子量8,200の褐色ワックス状のポリオルガノシロキサン化合物(以下S-1という)180gを得た。(表1)また得られたポリオルガノシロキサン化合物のIRを測定した結果、 $-\text{COOH}$ の $\text{C}=\text{O}$ ピーク 1716 cm^{-1} の消失と $-\text{COOC}_8\text{F}_{17}$ 又は $-\text{COOC}_{18}\text{H}_{37}$ の $\text{C}=\text{O}$ ピーク 1742 cm^{-1} の発現を確認した。

【0071】

次にS-1をEPDM(エチレン - プロピレン - ジエンゴム:JSR-EP-93、日本合成ゴム社製)、HDPE(高密度ポリエチレン:ハイゼックス2500、三井石油化学社製)、ポリウレタン樹脂(パンデックスT-5205:大日本インキ化学社製)に各々樹脂100部に対して0.05~5部添加し以下の方法によりテストピースを作製した。更に得られたテストピースの外観、動摩擦係数と耐久性データを表2に示した。(外観、動摩擦係数と耐久性の測定法は以下に示すとおりである。)

[テストピース作製方法]

10

20

30

40

EPDM系：

JSR-EP-93：100重量部

パークミルD：2重量部

(ジメチルパーオキシド：日本油脂社製)

S-1：0.05、0.1、0.5、1.0、3.0
5.0重量部

トルエン：900重量部

10

【0072】

上記配合組成にて配合したワニスに鋼板上(0.8×70×150mm/m)にアプリケーション(150μ)を使用して均一に塗布し1時間風乾後、170℃で10分間加熱硬化した。

HDPE系：

ハイゼックス2500：100重量部

S-1：0.05、0.1、0.5、1.0、3.0
5.0重量部

20

上記配合組成にて小型ニーダーにより150℃で30分間混練し、成形機により厚さ5mmの成形板を作製し、5×70×150mm/mの形状に切り出した。

ポリウレタン樹脂系：

パンデックスT-5205：100重量部

S-1：0.05、0.1、0.5、1.0、3.0
5.0重量部

上記配合組成にて配合したワニスに鋼板上(0.8×70×150mm/m)にアプリケーション(150μ)を使用して均一に塗布し、80℃で30分間加熱した。

【0073】

<外観、動摩擦係数、耐久性測定法>

外観：

テストピースの外観を肉眼で観察し以下の3段階で評価した。

【0074】

A：透明

B：半透明

C：白色不透明

動摩擦係数：

40

HEIDON-14型(新東科学社製)、圧子(ポリウレタン樹脂系およびEPDM系：平面圧子、接触面積：30×30mm、接触面はナイロンタフター布、HDPE系：ボール圧子、sus製)、荷重100g、摩擦速度：50mm/分

耐久性測定方法：

上記方法により得られたテストピースを混合溶剤(フロン系溶剤/アセトン=9/1、重量比)に室温×30分間浸漬後、上記混合溶剤で一分間テストピース表面を洗浄し室温で一時間以上乾燥した。なお上記混合溶剤は常温で各樹脂には全く不溶でありかつ添加するポリオルガノシロキサン化合物の溶解度が混合溶剤100部に対して50部以上である特性を有する。フロン系溶剤としてダイフロンソルベントS-3(ダイキン化学社製)を使用した。また浸漬に使用する混合溶剤量はテストピースの単位面積当たり10cc/cc

50

m^2 とした。この様にして得られたテストピースの動摩擦係数を測定し、下式により溶剤処理前の動摩擦係数保持率として耐久性を示した。

【0075】

耐久性（動摩擦係数保持率）＝（ $\mu_b - \mu_A$ ）／（ $\mu_b - \mu_B$ ）× 100 %

μ_b ：改質剤無添加の動摩擦係数（blank値）

μ_A ：溶剤処理後の動摩擦係数

μ_B ：溶剤処理前の動摩擦係数

実施例 2 ～ 4

実施例 1 に準じて同様なカルボキシル変性ポリオルガノシロキサンと R^f-OH 、 R^1-OH とを反応させ、分子量 8,000 及び 7,200 及び 8,400 の本発明に係るポリオルガノシロキサン化合物（以下 S-2、S-3、S-4 という）を得た（表 1）。またそれぞれ得られたポリオルガノシロキサン化合物の IR を測定した結果、 $-COOH$ の $C=O$ ピーク 1716 cm^{-1} の消失と $-COOC_8F_{17}$ 又は $-COOC_{18}H_{37}$ の $C=O$ ピーク 1742 cm^{-1} の発現を確認した。また実施例 1 と同じ方法で S-2 ～ S-4 を各樹脂に添加したテストピースを作製し、外観、動摩擦係数、耐久性のデータを測定した。（表 2、表 3）

10

実施例 5

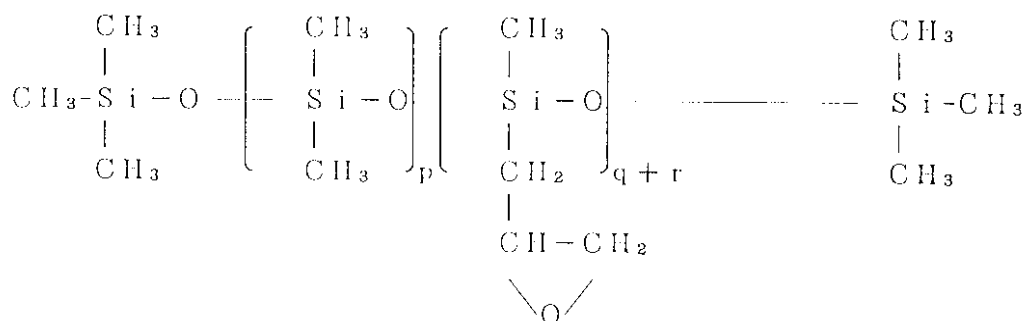
下記式

【0076】

【化 28】

20

M-2：



30

【0077】

（エポキシ当量：730、粘度 $170\text{ CST}/25$ 、式中 $r/p+q$ は約 9.0）で示されるポリオルガノシロキサン（信越化学工業製）126 g（エポキシ 0.17 当量）と $C_8F_{17}CH_2CH_2OH$ 16.6 g（0.04 モル）と $C_{18}H_{37}OH$ 36.3 g（0.13 モル）と触媒として BF_3 エーテル錯体 0.1 g とを温度計、還流冷却装置、攪拌装置付きの 500 ml 硝子製反応器中に仕込み窒素ブロー下 60 で 15 時間攪拌を行った。エポキシ当量を測定した結果、20 万以上であることを確認した。反応終了後、反応混合物を n -ヘキサンで洗浄し脱溶剤終了後、分子量 9,800 の褐色ワックス状のポリオルガノシロキサン化合物（以下 S-5 という）171 g を得た。（表 1）また S-5 の IR を測定した結果、 $-CH(OH)CH_2OC_2H_4C_8F_{17}$ 又は $-CH(OH)CH_2O-C_{18}H_{37}$ の $-OH$ のピークの発現（ 3380 cm^{-1} ）を確認した。

40

【0078】

また実施例 1 と同じ方法で S-5 を樹脂に添加したテストピースを作製し、外観、動摩擦係数、耐久性のデータを測定した。（表 4）

実施例 6

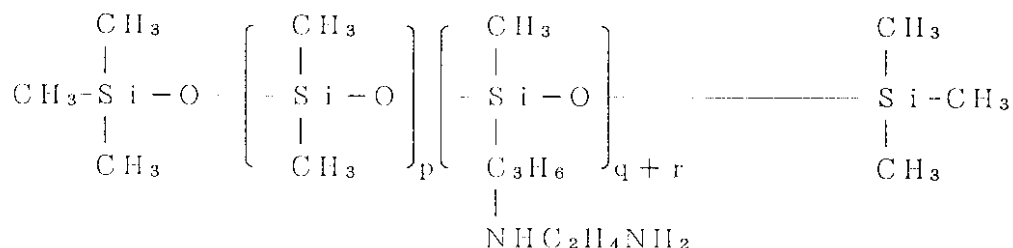
下記式

【0079】

【化 29】

50

M-3 :



【0080】

10

(アミン当量：830、粘度：70 CST / 25、式中 $r / p + q$ は約 10.0) で示されるポリオルガノシロキサン(信越化学工業製) 126 g ($-\text{NH}_2$ 0.15 当量) と溶媒としてトルエン 160 g とを温度計、還流冷却装置、攪拌装置付きの 500 ml 硝子製反応器中に仕込み、室温で攪拌を行しながら $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NCO}$ (三菱化成工業製) 34.9 g (0.12 モル) を発熱に注意しながら 1 時間を要して均一に滴下した。次に反応器中を室温に戻しトリエチルアミン 1.5 g (0.03 モル) 添加し、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{F}$ 14.7 g (0.030 モル) を反応器内を冷却しながら 1 時間を要して滴下する。次に 50℃ で 5 時間反応後室温に冷却し濾過により中和塩を除去した。更に脱溶剤することにより、分子量 9,200 の褐色ワックス状のポリオルガノシロキサン化合物(以下 S-6 という) 160 g を得た。(表 1) また S-6 の IR を測定した結果、スルホンアミド ($-\text{SO}_2\text{NH}-$) の 3265 cm^{-1} のピークの及び尿素結合 ($-\text{NHCONH}-$) の $\text{C}=\text{O}$ のピーク 1640 cm^{-1} のピークの発現を確認した。また実施例 1 と同じ方法で S-6 を樹脂に添加したテストピースを作製し、外観、動摩擦係数、耐久性のデータを測定した。(表 4)

20

比較例 1

実施例 1 と同じ方法で本発明のポリオルガノシロキサン化合物を樹脂に添加しないテストピースを作製し、外観、動摩擦係数、耐久性のデータを測定した。(表 5)

比較例 2

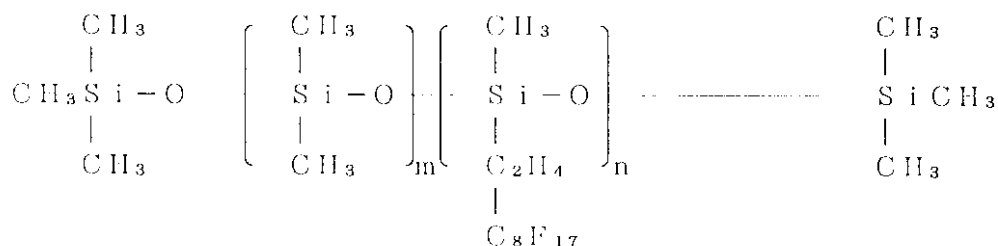
下記式

【0081】

30

【化 30】

M-4 :



40

【0082】

(式中 m, n は 1 以上の整数、 $m / n = 1 / 9$ 、粘度：1200 cst / 25) で示されるフッ素変性ポリオルガノシロキサン化合物を実施例 1 と同じ方法で樹脂に添加したテストピースを作製し、外観、動摩擦係数、耐久性のデータを測定した。(表 5)

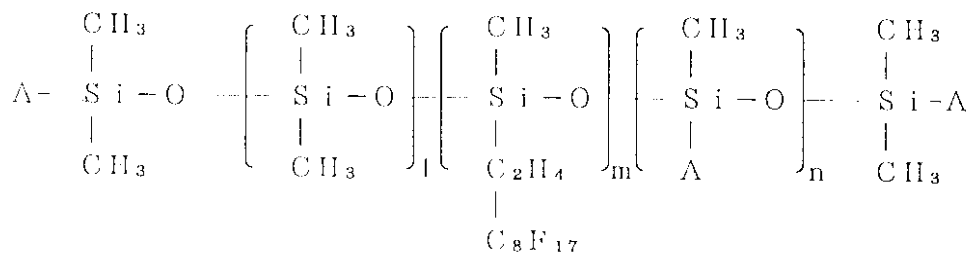
比較例 3

下記式

【0083】

【化 31】

M-5 :



(A = $-\text{CH}(\text{Ph})-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OOCOC}_{18}\text{H}_{37}$ 、Phはフェニル基)

10

【0084】

(式中 l, m, n は 1 以上の整数、 $l/m/n = 5/2/3$ 、固形状：融点 38) で示されるフッ素変性ポリオルガノシロキサン化合物を実施例 1 と同じ方法で樹脂に添加したテストピースを作製し、外観、動摩擦係数、耐久性のデータを測定した。(表 5)

比較例 4

実施例 1 で合成に使用した原料のカルボキシル変性オルガノポリシロキサン化合物 (M-1) を実施例 1 と同じ方法で樹脂に添加したテストピースを作製し、外観、動摩擦係数、

20

耐久性のデータを測定した。(表 6)

また実施例 1 ~ 6 で得られた S-1 ~ S-6 までのポリオルガノシロキサン化合物は、元素分析、IR、NMR 測定データより下記式の構造であると推定される。

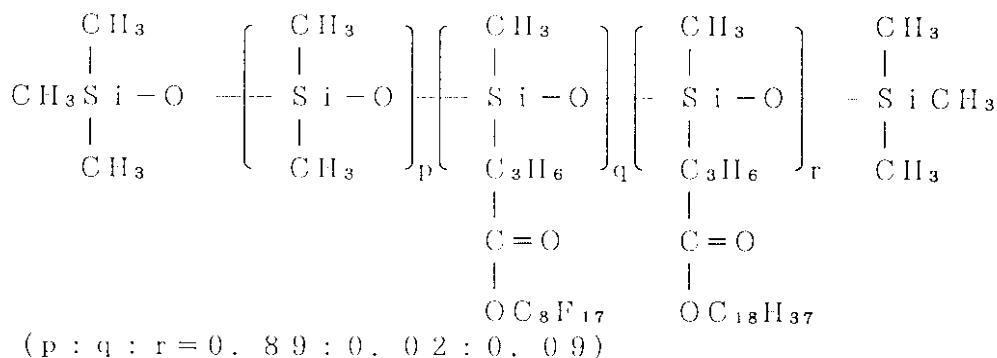
【0085】

また実施例 1、3 で得られた S-1、S-3 の元素分析値 [表 7 (S-1 の元素分析値地、表 8 (S-3 の元素分析値)] 及び IR 測定チャートを示す。

【0086】

【化 3 2】

S-1 :



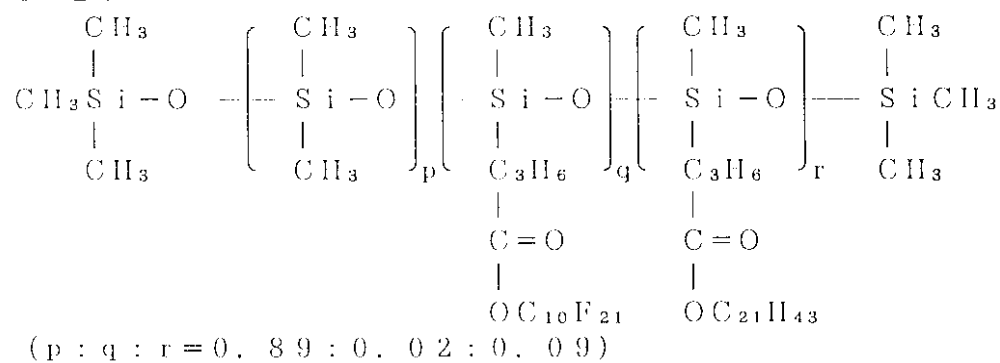
30

40

【0087】

【化 3 3】

S-2 :

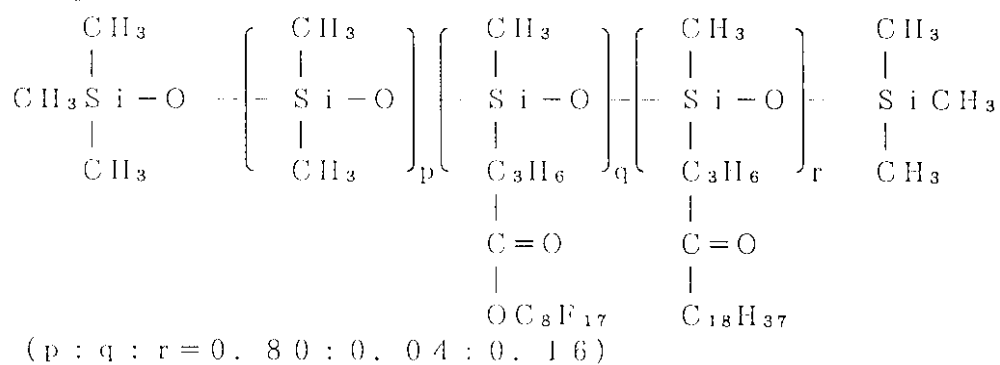


10

【0088】

【化34】

S-3 :

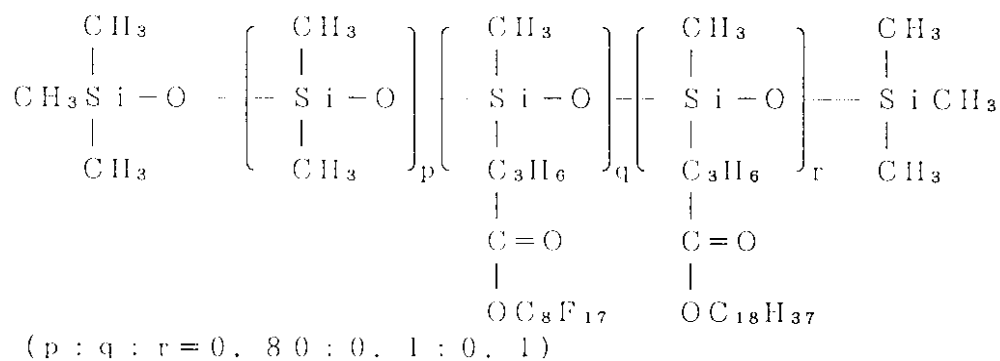


20

【0089】

【化35】

S-4 :



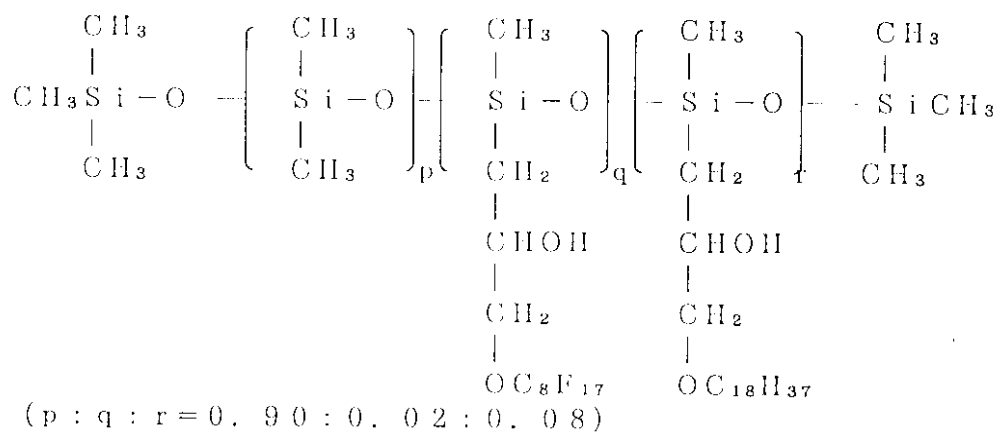
30

【0090】

【化36】

40

S-5 :

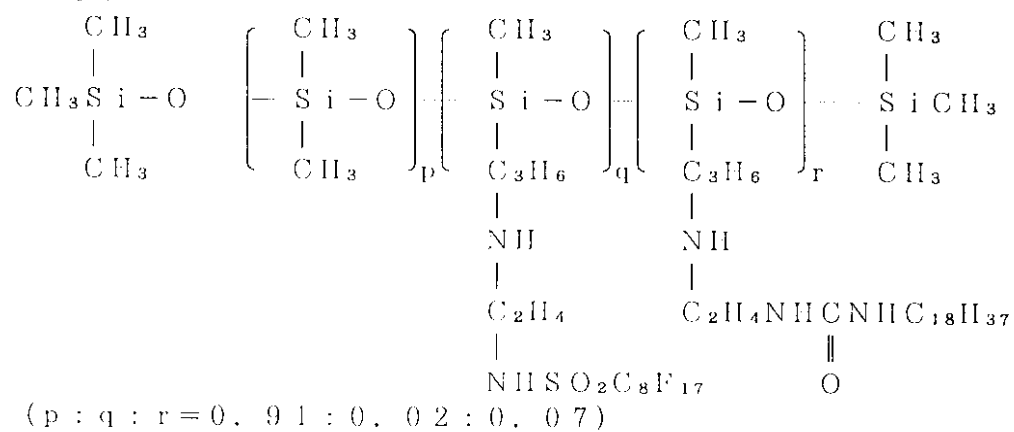


10

【0091】

【化37】

S-6 :



20

【0092】

【表1】

30

ポリオルガノシ ロキサン化合物	融 点 (°C)	比重 (25°C)
S-1	35	1.008
S-2	43	1.001
S-3	54	0.999
S-4	53	0.984
S-5	42	1.007
S-6	47	1.004

【0093】

【表2】

	ポリオ ルガノ シロキ サン化 合物	添加量 部	外 観			動摩擦係数 (溶剤処理前) / 動摩擦係数 (溶剤処理後)			耐久性 (保持率) %
			HDPE	EPDM	ポリウレタン	HDPE	EPDM	ポリウレタン	
実施例 1	S-1	0.05	A	A	A	0.068/0.073/97	0.21/0.27/91	0.45/0.51/89	
		0.1	A	A	A	0.033/0.035/97	0.12/0.16/95	0.34/0.40/91	
		0.5	A	A	A	0.031/0.038/97	0.12/0.18/92	0.21/0.29/90	
		1.0	A	A	A	0.031/0.037/97	0.11/0.17/92	0.22/0.28/92	
		3.0	A	A	A	0.032/0.037/97	0.13/0.20/90	0.22/0.26/95	
実施例 2	S-2	5.0	A	A	A	0.031/0.038/97	0.12/0.19/91	0.21/0.30/89	
		0.05	A	A	A	0.063/0.078/92	0.18/0.21/96	0.47/0.53/89	
		0.1	A	A	A	0.035/0.038/99	0.14/0.16/97	0.32/0.38/91	
		0.5	A	A	A	0.035/0.037/99	0.15/0.17/97	0.23/0.28/94	
		1.0	A	A	A	0.036/0.039/99	0.15/0.16/99	0.23/0.27/95	
		3.0	A	A	A	0.037/0.036/100	0.15/0.18/96	0.23/0.30/91	
		5.0	A	A	A	0.036/0.038/99	0.14/0.17/99	0.22/0.29/91	

【0094】

【表3】

10

20

30

40

	ポリオ ルガノ シロキ サン化 合物	添加量 部	外観			動摩擦係数 (溶剤処理前) / 動摩擦係数 (溶剤処理後)		耐久性 (保持率) %
			HDPE	EPDM	ポリウレタン	HDPE	EPDM	
実施例 3	S-3	0.05	A	A	A	0.052/0.062/95	0.20/0.30/85	0.46/0.48/96
		0.1	A	A	A	0.048/0.052/98	0.16/0.22/91	0.38/0.43/92
		0.5	A	A	A	0.046/0.053/96	0.17/0.23/91	0.23/0.26/96
		1.0	A	A	A	0.046/0.050/98	0.18/0.20/97	0.22/0.23/99
		3.0	A	A	A	0.045/0.051/97	0.17/0.20/96	0.22/0.25/96
		5.0	A	A	A	0.047/0.050/98	0.17/0.18/99	0.23/0.27/95
実施例 4	S-4	0.05	A	A	A	0.047/0.050/98	0.26/0.29/95	0.49/0.55/88
		0.1	A	A	A	0.040/0.044/98	0.19/0.23/94	0.40/0.46/90
		0.5	A	A	A	0.040/0.046/97	0.20/0.21/98	0.25/0.29/91
		1.0	A	A	A	0.040/0.043/99	0.20/0.25/92	0.25/0.31/92
		3.0	A	A	A	0.041/0.044/98	0.22/0.23/95	0.25/0.33/89
		5.0	A	A	A	0.040/0.044/94	0.20/0.24/94	0.24/0.31/91

【0095】

【表4】

10

20

30

40

	ポリオ ルガノ シロキ サン化 合物	添加量 部	外 観			動摩擦係数 (溶剤処理前) / 動摩擦係数 (溶剤処理後)			耐久性 (保持率) %
			HDPE	EPDM	ポリウレタン	HDPE	EPDM	ポリウレタン	
実施例 5	S-5	0.05	A	A	A	0.045/0.047/99	0.20/0.23/95	0.50/0.55/90	
		0.1	A	A	A	0.031/0.035/98	0.14/0.17/96	0.34/0.37/95	
		0.5	A	A	A	0.032/0.037/98	0.14/0.17/96	0.21/0.26/94	
		1.0	A	A	A	0.032/0.035/99	0.13/0.17/95	0.21/0.23/97	
		3.0	A	A	A	0.032/0.036/98	0.13/0.16/96	0.21/0.24/96	
実施例 6	S-5	5.0	A	A	A	0.032/0.037/98	0.13/0.18/93	0.22/0.25/96	
		0.05	A	A	A	0.050/0.056/97	0.24/0.30/90	0.44/0.47/95	
		0.1	A	A	A	0.043/0.050/96	0.17/0.21/94	0.29/0.32/96	
		0.5	A	A	A	0.040/0.047/97	0.15/0.18/96	0.22/0.27/94	
		1.0	A	A	A	0.039/0.043/98	0.16/0.19/96	0.22/0.26/95	
		3.0	A	A	A	0.039/0.044/98	0.16/0.18/97	0.22/0.26/95	
		5.0	A	A	A	0.040/0.043/99	0.15/0.18/96	0.21/0.26/94	

【 0 0 9 6 】

【 表 5 】

10

20

30

40

	ポリオ ルガノ シロキ サン化 合物	添加量 部	外 観			動摩擦係数 (溶剤処理前) / 動摩擦係数 (溶剤処理後)		耐久性 (保持率) %
			HDPE	EPDM	ポリウレタン	HDPE	EPDM	
比較例 1	—	なし	A	A	A	0.24/0.24/100	0.86/0.86/100	1.00/1.00/100
比較例 2	M-4	0.05	A	A	A	0.24/0.25/—	0.86/0.87/—	0.98/1.02/—
		0.1	B	B	B	0.23/0.24/0	0.84/0.86/0	0.99/1.00/0
		0.5	C	C	C	0.20/0.24/0	0.62/0.78/33	0.76/0.93/29
		1.0	C	C	C	0.15/0.23/5	0.48/0.80/16	0.54/0.90/22
		3.0	C	C	C	0.072/0.24/0	0.32/0.76/19	0.39/0.87/21
比較例 3	M-5	5.0	C	C	C	0.069/0.23/6	0.33/0.78/15	0.38/0.86/23
		0.05	A	A	A	0.25/0.25/—	0.86/0.86/0	0.99/1.00/0
		0.1	A	A	A	0.23/0.24/0	0.72/0.76/8	0.81/0.87/68
		0.5	A	A	A	0.13/0.19/45	0.50/0.62/48	0.59/0.65/85
		1.0	A	A	A	0.062/0.078/91	0.27/0.38/81	0.31/0.39/91
		3.0	A	A	A	0.065/0.076/94	0.26/0.38/80	0.33/0.42/87
		5.0	A	A	A	0.065/0.079/91	0.28/0.34/89	0.29/0.41/83

【0097】

【表6】

10

20

30

40

	ポリオ ルガノ シロキ サン化 合物	添加量 部	外観			動摩擦係数 (溶剤処理前) / 動摩擦係数 (溶剤処理後)			耐久性 (保持率) %
			HDPE	EPDM	ポリウレタン	HDPE	EPDM	ポリウレタン	
比較例 4	M-1	0.05	A	A	A	0.25/0.24/0	0.85/0.88/-	0.99/1.02/-	
		0.1	B	B	B	0.23/0.25/-	0.83/0.87/-	0.94/1.01/-	
		0.5	B	B	B	0.23/0.24/0	0.80/0.85/17	0.90/0.95/50	
		1.0	C	C	C	0.20/0.24/0	0.69/0.83/18	0.78/0.92/36	
		3.0	C	C	C	0.077/0.23/6	0.36/0.83/6	0.37/0.95/8	
		5.0	C	C	C	0.075/0.24/0	0.37/0.84/41	0.35/0.93/11	

【0098】
【表7】

10

20

30

40

	C	H	O	F	Si
分析値 (%)	45.7	5.8	17.7	5.2	25.6
計算値 (%)	46.1	5.6	17.7	5.1	25.5

【 0 0 9 9 】

【表 8】

10

20

30

	C	H	O	F	Si
分 析 値 (%)	45.5	7.2	16.1	8.6	22.6
計 算 値 (%)	46.1	7.3	15.8	8.2	22.4

10

20

30

【 0 1 0 0 】

【 発 明 の 効 果 】

こうして得られた本発明に係る新規ポリオルガノシロキサン化合物は、各種素材並びに基
材に対し塗布した場合又は各種素材並びに基材に内添した場合、耐擦傷性、耐油性、平滑
性、減摩性、撥水撥油性、耐水性、防湿性、防錆性、防汚性、剥離性、離型性、低吸水性
等に優れた表面を形成することから、各種素材並びに基材に対する保護剤や表面処理剤な
どに有用である。

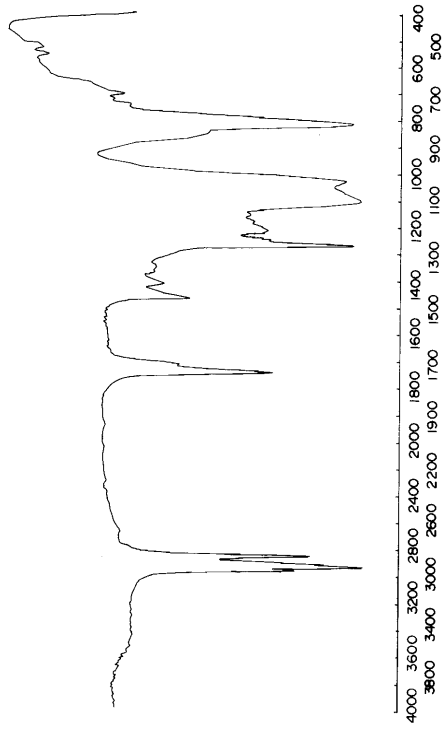
40

【 図 面 の 簡 単 な 説 明 】

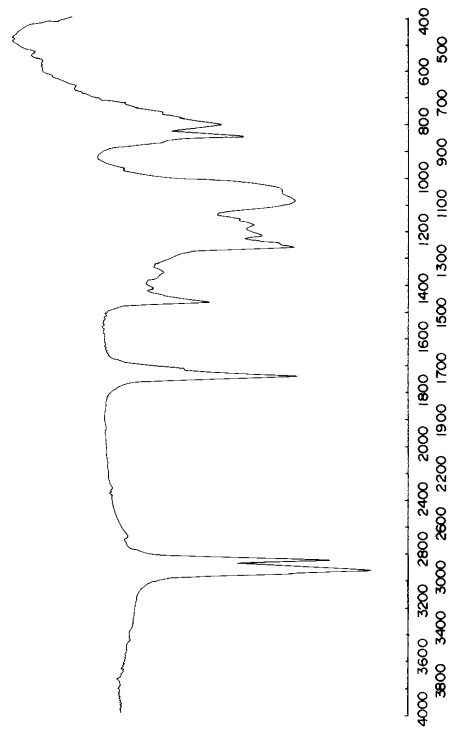
【 図 1 】 実施例 1 の S - 1 の赤外線吸収スペクトル図を表す。

【 図 2 】 実施例 3 の S - 3 の赤外線吸収スペクトル図を表す。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 保之
大阪府和泉市池田下町1779-3-3-516

審査官 富士 良宏

(56)参考文献 特開昭64-040679(JP,A)
特開昭64-040678(JP,A)
特開昭64-040677(JP,A)
特開平05-086197(JP,A)
特開平01-282267(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C08G 77/00-62
C08J 7/00