

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5513133号
(P5513133)

(45) 発行日 平成26年6月4日 (2014.6.4)

(24) 登録日 平成26年4月4日 (2014.4.4)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 F 7/18 (2006.01)

C O 7 F 7/18 C S P M

C O 9 D 183/08 (2006.01)

C O 9 D 183/08

C O 9 D 183/04 (2006.01)

C O 9 D 183/04

C O 9 D 183/06 (2006.01)

C O 9 D 183/06

C O 9 D 5/16 (2006.01)

C O 9 D 5/16

請求項の数 3 (全 35 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-552796 (P2009-552796)
 (86) (22) 出願日 平成20年2月22日 (2008.2.22)
 (65) 公表番号 特表2010-520296 (P2010-520296A)
 (43) 公表日 平成22年6月10日 (2010.6.10)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2008/054655
 (87) 国際公開番号 W02008/112400
 (87) 国際公開日 平成20年9月18日 (2008.9.18)
 審査請求日 平成23年1月26日 (2011.1.26)
 (31) 優先権主張番号 11/683, 823
 (32) 優先日 平成19年3月8日 (2007.3.8)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

前置審査

(73) 特許権者 505005049
 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, ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, 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

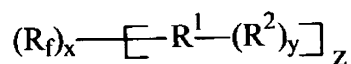
(54) 【発明の名称】 ペンダントシリル基を有するフルオロケミカル化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式

【化 1】

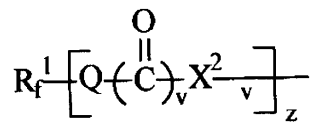


の化合物であって、

式中、

R_f が下記式で表される一価のペルフルオロオキシアルキル基、あるいは二価のペルフルオロオキシアルキレン基であって、

【化 2】



式中、

R_f^1 は、一価のペルフルオロオキシアルキル基、あるいは二価のペルフルオロオキシアルキレン基であり、

Q は、共有結合であり、

X^2 は、 $-O-$ 、又は $-NHCH_2-$ であり、

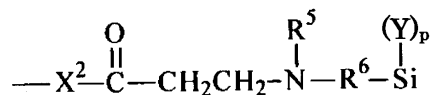
z は 1 又は 2 であり、

v は 0 又は 1 であり、また、

R^1 は、共有結合、あるいは 1、又は 2 個の炭素を有するアルキレン基であり、

R^2 は式：

【化 3】



であって、式中、

X^2 は、 $-O-$ 、又は $-NHCH_2-$ であり、

R^5 は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、又は $-R^6-Si(Y)_p$ 、又は $(R_f)_x-R^1-X$

$2-C(O)-CH_2CH_2-$ であり、

R^6 は、1、2 又は 3 個の炭素を有する二価のアルキレン基であり、

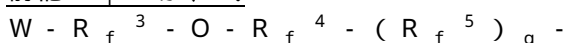
Y は、 $-OCH_3$ であり、

p は、3 であり、

並びに

x 及び y は、それぞれ独立して、1 又は 2 であり、 z は、1 又は 2 であり、

前記 R_f^1 が、式



の基を含み、式中、

W は、一価のペルフルオロオキシアルキルについては F であり、二価のペルフルオロオキシアルキレンについては開殻価電子 (\cdot) であり、

R_f^3 は、ペルフルオロアルキレン基を表し、

R_f^4 は、1、2、3、又は 4 個の炭素原子を有するペルフルオロオキシアルキレン基、又はこうしたペルフルオロオキシアルキレン基の混合物からなるペルフルオロアルキレンオキシ基を表し、

R_f^5 は、ペルフルオロアルキレン基を表し、

q は、0 又は 1 である、

化合物。

【請求項 2】

シラン基の R_f 基に対するモル比が 1 : 1 を超える、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3】

10

20

30

40

50

請求項 1 に記載のシラン化合物の硬化コーティングを有する基材を含むコーティング物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、撥水性、撥油性、防染み性、防汚性を与えるように、基材、特にセラミックス又はガラスのような硬質表面を有する基材の処理に使用してもよい、フルオロケミカルシラン化合物、及びそれから誘導されるコーティング組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

基材に撥油性及び撥水性を与える処理のための多数のフッ素化組成物が当技術分野において既知であるが、基材処理、特に、セラミックス、ガラス及び石のような硬質表面を有する基材に撥水性及び撥油性を付与し、容易に洗浄できるようにするために、更に改善された組成物を提供するという要望が引き続き存在している。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

特に光学分野において、染み、塵及び埃への耐性を付与するために、硬質表面としてのガラス及びプラスチックを処理する必要性がある。こうした組成物及びそれらを採用する方法が、改善された特性を有するコーティングを生み出し得ることが望ましい。特に、コーティングの摩耗耐性の改善を包含するコーティングの耐久性を改善することが好ましい。更に、より少量の洗剤、水、又はより少ない手作業を使用しながら、こうした基材の洗浄の容易さを向上することは、最終消費者の要望であるだけでなく、環境に対してもプラスの効果をもたらす。また、コーティングが、特に良好な耐化学性及び耐溶媒性を示すことが望ましい。組成物は、容易で安全な方法で簡便に適用され、既存の製造方法に適合性があるべきである。好ましくは、組成物は、処理すべき基材を作製するために実施される製造プロセスに容易に適合するであろう。

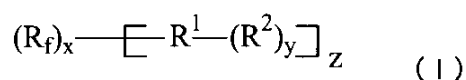
【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明は、式

【0005】

【化 1】



【0006】

のフルオロケミカルシラン化合物を提供し、

式中、

R_f はフッ素含有基であり、

R^1 は、共有結合、多価アルキレン若しくはアリーレン基、又はこれらの組み合わせであり、アルキレン基は、1つ以上のカテナリー酸素又は窒素原子を含有しているか、又は含有しておらず、

R^2 は、アミノシランとアクリロイル基とのマイケル反応から誘導されるシラン含有基であり、

x 及び y は、それぞれ独立して、少なくとも 1 であり、 z は 1 又は 2 である。

【0007】

1つの態様においては、本発明は、少なくとも 1つのフッ素含有基と、アミノシランと

10

20

30

40

50

アクリロイル化合物とのマイケル反応から誘導される少なくとも1つのシラン含有部分とを有する1つ以上の化合物及び化合物の混合物（例えば、少なくとも1つのフッ素含有基を有するアクリレート化ポリオール）を含む化学組成物に関する。

【0008】

特に指定のない限り、本明細書及び特許請求の範囲において使用される次の用語は、以下に与えられる意味を有する：

「アルキル」は、1～約12個の炭素原子を有する直鎖状又は分枝鎖状、環式又は非環式（acyclic）、飽和一価炭化水素ラジカル、例えばメチル、エチル、1-プロピル、2-プロピル、ペンチル、及び同類のものを意味する。

【0009】

「アクリロイル」は、アクリレート、チオアクリレート、又はアクリルアミドを意味する。

【0010】

「アルキレン」は、1～約12個の炭素原子を有する直鎖状飽和二価炭化水素ラジカル又は3～約12個の炭素原子を有する分枝鎖状飽和二価炭化水素ラジカル、例えばメチレン、エチレン、プロピレン、2-メチルプロピレン、ペンチレン、ヘキシレン、及び同類のものを意味する。

【0011】

「アルコキシ」は、末端酸素原子を有するアルキル、例えば $\text{CH}_3-\text{O}-$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-$ 、及び同類のものを意味する。

【0012】

「アラルキレン」は、アルキレンラジカルに付着する芳香族基を有する、上記で定義されるアルキレンラジカル、例えばベンジル、1-ナフチルエチル、及び同類のものを意味する。

【0013】

「アルカリーレン」は、アルキル基が付着したアリーレン基を意味する。

【0014】

「アリーレン」は、フェニレン、ナフタレン等のような多価の芳香族ラジカルを意味する。

【0015】

「硬化化学組成物」は、化学組成物が乾燥されること、又は溶媒が、化学組成物から、周辺温度以上から乾燥まで、蒸発されたことを意味する。本組成物は、更に、シラン化合物間に形成されるシロキサン結合の結果、架橋されてもよい。

【0016】

「求核フルオロケミカル化合物」は、ヒドロキシル基又はアミン基のような1つ又は2つの求核官能基、並びにペルフルオロアルキル、ペルフルオロアルキレン、ペルフルオロオキシアルキル又はペルフルオロオキシアルキレン基を有する化合物を意味し、例えば $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{O}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_3\text{CF}_2\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 、 $\text{c}-\text{C}_6\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{OH}$ 、及び同類のものである。

【0017】

「求電子フルオロケミカル化合物」は、酸、アシルハロゲン化物又はエステルのような1つ又は2つの求電子官能基、並びにペルフルオロアルキル、ペルフルオロアルキレン、ペルフルオロオキシアルキル又はペルフルオロオキシアルキレン基を有する化合物を意味し、例えば $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CO}_2\text{H}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{O}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_3\text{CF}_2\text{COCl}$ 、 $\text{c}-\text{C}_6\text{F}_{11}\text{CO}_2\text{H}$ 、及び同類のものである。

【0018】

「硬質基材」は、その形状を維持するいずれかの剛体材料を意味し、例えば、ガラス、セラミック、コンクリート、天然石、木材、金属、プラスチック、及び同類のものである。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 9 】

「オキシアルコキシ」は、1つ以上の酸素原子がアルキル鎖に存在していてもよく、存在する炭素原子の総数が50個まででもよいことを除いて、アルコキシとして上記で与えられた意味を本質的に有し、例えば、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{1-100}\text{H}$ 、及び同類のものである。

【 0 0 2 0 】

「オキシアルキル」は、1つ以上の酸素ヘテロ原子がアルキル鎖に存在していてもよいことを除いて、アルキルについて上記で与えられた意味を本質的に有し、これらのヘテロ原子は、少なくとも1つの炭素により互いに分離されており、例えば、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、及び同類のものである。

10

【 0 0 2 1 】

「オキシアルキレン」は、1つ以上の酸素ヘテロ原子がアルキレン鎖に存在していてもよいことを除いて、アルキレンについて上記で与えられた意味を本質的に有し、これらのヘテロ原子は、少なくとも1つの炭素により互いに分離されており、例えば、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、及び同類のものである。

【 0 0 2 2 】

「ハロ」とは、フルオロ、クロロ、ブロモ、又はヨード、好ましくはフルオロ及びクロロを意味する。

20

【 0 0 2 3 】

「ペルフルオロアルキル」は、アルキルラジカルの水素原子の全て又は本質的に全てがフッ素原子で置き換えられ、炭素原子の数が1～約12個であることを除いて、「アルキル」について上記で与えられた意味を本質的に有し、例えば、ペルフルオロプロピル、ペルフルオロブチル、ペルフルオロオクチル、及び同類のものである。

【 0 0 2 4 】

「ペルフルオロアルキレン」は、アルキレンラジカルの水素原子の全て又は本質的に全てがフッ素原子で置き換えられていることを除いて「アルキレン」について上記で与えられた意味を本質的に有し、例えばペルフルオロプロピレン、ペルフルオロブチレン、ペルフルオロオクチレン、及び同類のものである。

30

【 0 0 2 5 】

「ペルフルオロオキシアルキル」は、オキシアルキルラジカルの水素原子の全て又は本質的に全てがフッ素原子で置き換えられ、炭素原子の数が3～約100個であることを除いて、「オキシアルキル」として上記で与えられた意味を本質的に有し、例えば、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_s\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ （式中sは、（例えば）約1～約50である）、及び同類のものである。

【 0 0 2 6 】

「ペルフルオロオキシアルキレン」は、オキシアルキレンラジカルの水素原子の全て又は本質的に全てがフッ素原子で置き換えられ、炭素原子の数が3～約100であることを除いて、「オキシアルキレン」として上記に与えられた意味を本質的に有し、例えば、 $-\text{CF}_2\text{OCF}_2-$ 、又は $-\text{[CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}]_r-\text{[CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{O}]_s-$ （式中、r及びsは（例えば）1～50の整数である）である。

40

【 0 0 2 7 】

「ペルフルオロ化された基」は、炭素に結合した水素原子の全て又は本質的に全てがフッ素原子で置き換えられている有機基を意味し、例えば、ペルフルオロアルキル及びペルフルオロオキシアルキル、及び同類のものである。

【 0 0 2 8 】

「求核性アクリロイル化合物」は、1分子当たり少なくとも1つの一級又は二級の求核

50

基、並びにアクリレート及びアクリルアミド基を包含する少なくとも１つのアクリロイル基を有する、有機化合物を意味する。

【 0 0 2 9 】

「マイケル付加」とは、アミノシランのような求核試薬がアクリロイル基に 1 , 4 付加をする付加反応を指す。

【発明を実施するための形態】

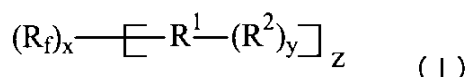
【 0 0 3 0 】

本発明は、上記の式 I のフルオロケミカルシラン化合物を提供する。

【 0 0 3 1 】

【化 2】

10



【 0 0 3 2 】

式中、

R_f は、一価のペルフルオロアルキル含有基若しくはペルフルオロオキシアルキル含有基、又は二価のペルフルオロアルキレン含有基若しくはペルフルオロオキシアルキレン含有基を包含するフッ素含有基であり、

20

R^1 は、共有結合、多価アルキレン若しくはアリーレン基、又はこれらの組み合わせであり、アルキレン基は、１つ以上のカテナリー酸素又は窒素原子を含有しているか、又は含有しておらず、

R^2 は、アミノシランとアクリロイル基とのマイケル反応から誘導されるシラン含有基であり、

X^2 は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、又は $-NR^4-$ であり、式中、 R^4 は、 H 又は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、

R^5 は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、又は $-R^6 - Si(Y_p)(R^7)_{3-p}$ 又は $(R_f)_x - R^1 - X^2 - C(O) - CH_2CH_2 -$ であり、

30

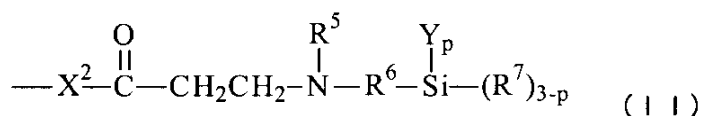
x 及び y は、それぞれ独立して、少なくとも１であり、 z は１又は２である。

【 0 0 3 3 】

式 I について、 R^2 は、次式の通り、アミノシランのアクリロイル基へのマイケル付加により誘導される。

【 0 0 3 4 】

【化 3】



40

【 0 0 3 5 】

式中、

X^2 は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、又は $-NR^4-$ であり、式中、 R^4 は、 H 又は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、

R^5 は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、又は $-R^6 - Si(Y_p)(R^7)_{3-p}$ 又は $(R_f)_x - R^1 - X^2 - C(O) - CH_2CH_2 -$ であり、

R^6 は二価アルキレン基であり、アルキレン基は、１つ以上のカテナリー酸素又は窒素

50

原子を含有しているか、又は含有しておらず、

Y は、加水分解性基であり、

R⁷ は、一価のアルキル又はアリール基であり、

p は 1、2 又は 3 である。

【0036】

本発明者らは、理論に束縛されることを望まないが、上記式 I の化合物は、基材表面との縮合反応を受け、式 I I の加水分解可能な「Y」基の加水分解又は置換を介し、シロキサン層を形成すると考えられる。この文脈において、「シロキサン」は、式 I の化合物に付着される、-Si-O-Si- 結合を指す。水の存在下で、「Y」基は、「Si-OH」基への加水分解、更にシロキサンへの縮合を受けるであろう。

10

【0037】

式 I の化合物を含有するコーティング組成物から調製されるコーティングは、それ自体の化合物を包含し、加えて、予め選択された基材の表面への結合、及びシロキサン形成による分子間架橋から生じたシロキサン誘導体を包含する。コーティングはまた、未反応又は未縮合の「Si-Y」基も包含することができる。組成物は、オリゴマーペルフルオロオキシアルキルモノハイドライド、出発原料、並びにペルフルオロオキシアルキルアルコール及びエステルのような、非シラン系材料を更に含有してよい。

【0038】

一実施形態において、本発明は、式 I の化合物、溶媒、並びに水及び酸を含有しているか、又は含有していない、コーティング組成物を提供する。別の実施形態においては、コーティング組成物は、式 I の化合物の水性懸濁液又は分散物を含む。セラミックスのような多くの基材への良好な耐久性を得るために、本発明の組成物は、好ましくは水を包含する。したがって、本発明は、基材と式 I の化合物及び溶媒を含むコーティング組成物とを接触させる工程を含むコーティング方法を提供する。別の実施形態においては、式 I の化合物は、基材、特に光学的应用において使用される反射防止基材に、化学蒸着方法によって適用されてもよい。

20

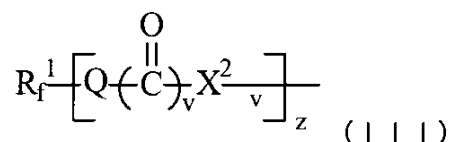
【0039】

式 I に関して、R_f 基は、一価のペルフルオロアルキル含有基若しくはペルフルオロオキシアルキル含有基、又は二価のペルフルオロアルキレン含有基若しくはペルフルオロオキシアルキレン含有基を含んでもよい。より具体的には、R_f は、式 I I I により表され得る。

30

【0040】

【化 4】



40

【0041】

式中、

R_f¹ は、一価のペルフルオロアルキル基又はペルフルオロオキシアルキル基、若しくは二価のペルフルオロアルキレン基又はペルフルオロオキシアルキレン基であり、

Q は、共有結合、又はアルキレン、アリーレン、アラルキレン、アルカリーレンのような二価結合基であることができ、O、N、及びS、及びこれらの組み合わせのようなカテナリーヘテロ原子を包含するか、又は包含しない。またQは、スルホンアミド、カルボキシアミド、又はエステルのようなカルボニル又はスルホニル、及びこれらの組み合わせのようなヘテロ原子含有官能基を包含しているか、又は包含しておらず、Qは、「Q-CO

50

- X² -」部分がカルバメート、尿素、又は炭酸塩基でない、すなわちカルボニルに隣接する原子がヘテロ原子でないように更に選択され；

X² は、- O -、- NR⁴ -、又は- S -、であり、式中、R⁴ は、H又はC₁ ~ C₄ のアルキルであり、

z は 1 又は 2 であり、

v は 0 又は 1 である。

【0042】

式 III の R_f¹ 基は、直鎖状、分枝鎖状、又は環式フルオロケミカル基又はこれらのいずれかの組み合わせを含有することができる。R_f¹ 基は、一価又は二価であることができ、炭素 - 酸素 - 炭素鎖（すなわち、ペルフルオロオキシアルキレン基）を形成するように、炭素 - 炭素鎖中に 1 つ以上のカテナリ - 酸素原子を含有しているか、又は含有していない。完全にフッ素化された基が、一般に好ましいが、2 つの炭素原子毎に 1 つ以下の水素又は他のハロ原子が存在するという条件で、置換基として水素又は他のハロ原子も存在できる。

【0043】

いずれかの R_f¹ 基が、少なくとも約 40 重量%のフッ素、より好ましくは少なくとも約 50 重量%のフッ素を含有するのが更に好ましい。一価の R_f¹ 基の末端部分は、一般に完全にフッ素化されており、好ましくは、少なくとも 3 個のフッ素原子を含有する、例えば、CF₃ -、CF₃CF₂ -、CF₃CF₂CF₂ -、(CF₃)₂N -、(CF₃)₂CF -、SF₅CF₂ - である。特定の実施形態において、n が 2 ~ 12 までである、一価のペルフルオロアルキル基（すなわち、式 C_nF_{2n+1} - のもの）、又は二価のペルフルオロアルキレン基（すなわち、式 - C_nF_{2n} - のもの）が、好ましい R_f¹ 基であり、n = 3 ~ 5 がより好ましく、n = 4 が最も好ましい。

【0044】

有用なペルフルオロオキシアルキル及びペルフルオロオキシアルキレン R_f¹ 基は、次式に相当する：



式中、

W は、一価のペルフルオロオキシアルキルについては F であり、二価のペルフルオロオキシアルキレンについてはオープン結合価（open valence）（「 - 」）であり、

R_f³ は、ペルフルオロアルキレン基を表し、R_f⁴ は、1、2、3、又は 4 つの炭素原子を有するペルフルオロアルキレンオキシ基、又はこうしたペルフルオロアルキレンオキシ基の混合物からなるペルフルオロアルキレンオキシ基を表し、R_f⁵ は、ペルフルオロアルキレン基を表し、q は 0 又は 1 である。式 (IV) のペルフルオロアルキレン基 R_f³ 及び R_f⁵ は、直鎖状又は分枝鎖状であってもよく、1 ~ 10 個の炭素原子、好ましくは 1 ~ 6 個の炭素原子を含んでもよい。典型的な一価のペルフルオロアルキル基は、CF₃ - CF₂ - CF₂ - であり、典型的な二価のペルフルオロアルキレンは、- CF₂ - CF₂ - CF₂ -、- CF₂ -、又は - CF(CF₃)CF₂ - である。ペルフルオロアルキレンオキシ基 R_f⁴ の例としては、- CF₂ - CF₂ - O -、- CF(CF₃) - CF₂ - O -、- CF₂ - CF(CF₃) - O -、及び - CF₂ - CF₂ - CF₂ - CF₂ - O が挙げられる。

【0045】

ペルフルオロアルキレンオキシ基 R_f⁴ は、同一のペルフルオロオキシアルキレン単位、又は異なるペルフルオロオキシアルキレン単位の混合物から構成されてもよい。ペルフルオロオキシアルキレン基が、異なるペルフルオロアルキレンオキシ単位からなる場合、それらは、ランダム構成、交互構成で存在することができ、又はブロックとして存在することができる。ペルフルオロ化されたポリ（オキシアルキレン）基の典型的な例としては：



10

20

30

40

50

$\text{CF}_2 - \text{O}$]_r - [CF_2O]_t -、- [$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2 - \text{O}$]_u 及び - [$\text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{O}$]_r - [$\text{CF}(\text{CF}_3) - \text{CF}_2 - \text{O}$]_s - が挙げられ；式中、r、s、t 及び u はそれぞれ 1 ~ 50、好ましくは 2 ~ 25 の整数である。式 (V) に対応する好ましいペルフルオロオキシアルキル基は、 $\text{CF}_3 - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{O} - [\text{CF}(\text{CF}_3) - \text{CF}_2\text{O}]_s - \text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2 -$ であり、式中、s は 2 ~ 25 の整数である。

【0046】

ペルフルオロオキシアルキル及びペルフルオロオキシアルキレン化合物は、末端フッ化カルボニル基をもたらし、ヘキサフルオロプロピレンオキシドのオリゴマー化により、得ることができる。このフッ化カルボニルを、当業者に周知の反応によって、酸、エテスル、又はアルコールに変換させてもよい。その後、フッ化カルボニル若しくは酸、エステル又はそれから誘導されたアルコールを更に反応させ、既知の手順に従って、所望の基を導入してよい。

【0047】

y 又は z が 1 である式 I の R_f 基又は式 III の R_f^1 基に関して、フルオロケミカル官能性化合物、好ましくはモノアルコール及びモノアミンが意図される。有用なフルオロケミカル官能性化合物の代表的な例としては、次のものが挙げられる。

【0048】

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)(\text{CH}_2)_4\text{SH}$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{F}_4\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ；
 $n - \text{C}_6\text{F}_{13}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CON}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ； $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ ；
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CON}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ； $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{1-36}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ ；及び
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{1-36}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、及び同類のもの、並びにこれらの混合物。

【0049】

y 又は z が 2 である式 I の R_f 基又は式 III の R_f^1 基に関して、フッ素化ポリオール及びポリアミンが意図される。好適なフッ素化ポリオールの代表的な例としては、 $R_f^1\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ 、例えば N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) ペルフルオロブチルスルホンアミド； $R_f^1\text{OC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ ； $R_f^1\text{SO}_2\text{N}(\text{R}')\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 、例えば $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7$

10

20

30

40

50

$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{R}_f^1\text{CH}_2\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$; CF_3
 $\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CON}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$;
 $\text{R}_f^1\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 、例えば $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$
 OH ;
 $\text{R}_f^1\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SC}_3\text{H}_6\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{R}_f^1\text{CH}_2\text{CH}_2$
 $\text{SC}_3\text{H}_6\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$;
 $\text{R}_f^1\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{R}_f^1\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}(\text{C}$
 $\text{H}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$;
 $\text{R}_f^1\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 、例えば $\text{C}_5\text{F}_{11}(\text{CH}$
 $_2)_3\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$;
 $\text{R}_f^1\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 、例えば $\text{C}_5\text{F}_{11}(\text{CH}$
 $_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$;
 $\text{R}_f^1\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$; R_f^1CH_2
 $\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$;
 $\text{R}_f^1(\text{CH}_2)_4\text{SC}_3\text{H}_6\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{R}_f^1(\text{CH}_2)_4\text{S}$
 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$;
 $\text{R}_f^1(\text{CH}_2)_4\text{SC}_3\text{H}_6\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{R}_f^1\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}$
 $_4\text{H}_9)\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$;
 $\text{R}_f^1\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{R}_f^1\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SC}$
 $\text{H}_2\text{CH}_2\text{OH}$;
 $\text{R}_f^1\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{R}_f^1\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}$
 $_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$;
 $\text{R}_f^1\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{R}_f^1\text{R}''\text{SCH}(\text{R}'''\text{OH})\text{CH}(\text{R}$
 $''\text{OH})\text{SR}''\text{R}_f$;
 $(\text{R}_f^1\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2$; $[(\text{CF}_3)$
 $_2\text{CFO}(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{SCH}_2]_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2$;
 $(\text{R}_f^1\text{R}'''\text{SCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2$; 1,4-ビス(1-ヒドロキシ-1
, 1-ジヒドロペルフルオロエトキシエトキシ)ペルフルオロ-n-ブタン(HOCH_2
 $\text{CF}_2\text{OC}_2\text{F}_4\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{OC}_2\text{F}_4\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{OH}$); 1,4-ビス(1-
ヒドロキシ-1, 1-ジヒドロペルフルオロプロポキシ)ペルフルオロ-n-ブタン(H
 $\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$); フッ素化オキセタン
の開環重合により作製されるフッ素化オキセタンポリオール、例えば、ポリ-3-フォッ
クス(Poly-3-Fox)(商標)(オムノバ・ソリューションズ社(Omnova Solutions, Inc.
)、オハイオ州、アクロン(Akron)から入手可能); 米国特許第4,508,916号
(ニューウェル(Newell)ら)に記載されるような、フッ素化有機基置換エポキシドの少
なくとも2つのヒドロキシル基を含有する化合物による開環付加重合により調製されたポ
リエーテルアルコール; ソルベイ(Solvay)、ニュージャージー州、ソロホール(Thorof
ore)から入手可能なフォンブリン(Fomblin)(商標)ZDOL($\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_{8-12}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{8-12}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$)のようなペルフルオ
ロポリエーテルジオールが挙げられ; 式中、 R_f は、1~12個の炭素原子を有するペル
フルオロアルキル基、又は3~約50個の炭素原子を有するペルフルオロオキシアルキル
基(存在する全てのペルフルオロカーボン鎖が6個以下の炭素原子を有する)、又はこれ
らの混合物であり; R' は炭素原子1~4個のアルキル; R'' は炭素原子1~12個の
分岐鎖状若しくは直鎖状アルキレン、炭素原子2~12個のアルキレンチオ-アルキレン
、炭素原子2~12個のアルキレン-オキシアルキレン、又は炭素原子2~12個のアル
キレンイミノアルキレンであり、窒素原子は第三置換基水素又は1~6個の炭素原子のアル
キルを含有し; R''' は炭素原子1~12個の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキレン、
又は式 $\text{C}_r\text{H}_{2r}(\text{OC}_s\text{H}_{2s})_t$ のアルキレン-ポリオキシアルキレンであり、式中
、 r は1~12であり、 s は2~6であり、 t は1~40である。

【0050】

10

20

30

40

50

好ましいフッ素化ポリオールとしては、N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) ペルフルオロブチルスルホンアミド ; ポリ - 3 - フォックス (Poly-3-Fox) (商標) (オムノバ・ソリューションズ社 (Omnova Solutions, Inc.) 、オハイオ州、アクロン (Akron) から入手可能) のようなフッ素化オキセタンの開環重合により作製されるフッ素化オキセタンポリオール ; 米国特許第 4 , 5 0 8 , 9 1 6 号 (ニューウェル (Newell) ら) に記載されるような少なくとも 2 つのヒドロキシル基を含有する化合物によるフッ素化有機基置換エポキシドの開環付加重合により調製されるポリエーテルアルコール ; ソルベイ (Solvay) (ニュージャージー州 , ソロホール (Thorofore)) から入手可能なフォンブリン (Fomblin) (商標) Z D O L ($\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_{8-12}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{8-12}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$) のようなペルフルオロポリエーテルジオール) ; 1 , 4 - ビス (1 - ヒドロキシ - 1 , 1 - ジヒドロペルフルオロエトキシエトキシ) ペルフルオロ - n - ブタン ($\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{OC}_2\text{F}_4\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{OC}_2\text{F}_4\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{OH}$) ; 及び 1 , 4 - ビス (1 - ヒドロキシ - 1 , 1 - ジヒドロペルフルオロプロポキシ) ペルフルオロ - n - ブタン ($\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$) が挙げられる。

【 0 0 5 1 】

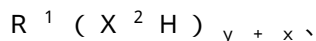
少なくとも 1 つのフッ素含有基を含むより好ましいポリオールとしては、N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) ペルフルオロブチルスルホンアミド ; 1 , 4 - ビス (1 - ヒドロキシ - 1 , 1 - ジヒドロペルフルオロプロポキシ) ペルフルオロ - n - ブタン ($\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$) 、及び $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O} - [\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n - \text{CF}(\text{CF}_3) -$ (式中、n は 3 ~ 2 5 の整数である) が挙げられる。このペルフルオロ化ポリエーテル基は、ヘキサフルオロプロピレンオキシドのオリゴマー化から誘導され得る。そのようなペルフルオロ化ポリエーテル基は、特にそれらの良性的環境特性により、好ましい。

【 0 0 5 2 】

R_f 基と R^2 アクリロイル基の間の式 I の R^1 部分としては、アルキレン、アリーレン、又はこれらの組み合わせから選択される多価基、並びに任意のカテナリー酸素、又は窒素ヘテロ原子、又はこれらの組み合わせが挙げられる。 R^1 は、非置換であることができ、又はアルキル、アリール、ハロ、若しくはこれらの組み合わせで置換されることができる。 R^1 基は、典型的に 3 0 個以下の炭素原子を有する。いくつかの化合物においては、 R^1 基は、2 0 個以下の炭素原子、1 0 個以下の炭素原子、6 個以下の炭素原子、又は 4 個以下の炭素原子を有する。例えば、 R^1 は、アルキレン、アリール基で置換されたアルキレン、又はアリーレンと組み合わせられたアルキレンであることができる。

【 0 0 5 3 】

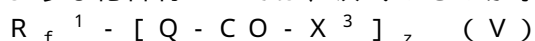
式 I の R^1 部分は、少なくとも 2 つの求核官能基を有する脂肪族又は芳香族化合物から誘導されてもよい。こうした化合物は、式



であってよく、式中、 R^1 は、共有結合、多価アルキレン若しくはアリーレン基、又はこれらの組み合わせであり、前記アルキレン基は、1 つ以上のカテナリー酸素又は窒素原子を含有しているか、又は含有しておらず、各 X^2 は、独立して - O 、 - S - 、又は - N R^4 - であり、式中、 R^4 は H 又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルであり、 $x + y$ は少なくとも 2 である。こうした化合物としては、ポリオール、ポリアミン、及びヒドロキシアミンが挙げられる。

【 0 0 5 4 】

一実施形態においては、式 I のフルオロケミカル化合物は、特に、一官能性又は二官能性のペルフルオロ化された基、及び少なくとも 1 つの求電子官能基を有するフルオロケミカル化合物と、求電子フルオロケミカル化合物との反応生成物を一部分含んでもよい。このような化合物としては、次式のものが挙げられる：



式中、 R_f^1 、Q、及び z は、式 I I I について記載されたとおりであり、 X^3 は、-

OH、ハロゲン原子、又はOR⁴であり、R⁴はH若しくはC₁～C₄アルキルであり、又は、すなわち式Vの化合物は、エステル、酸又はアシルハロゲン化物である。式Vの化合物は、R¹はが共有結合でなく、例えばR¹は、ポリオール、又はポリアミンの残基である、化合物又は式Iの調製に特に有用である。

【0055】

請求項1のフルオロケミカル化合物は、一部分において、a) 求核官能基及び少なくとも1つのアクリロイル基を有する式VIの求核アクリロイル化合物(後記)、並びにb) フッ素含有基及び求電子基を有する式Vの化合物(前記)の反応生成物を含んでもよい。アクリロイル部分は、アクリレート又はアクリルアミドであってよく、求核官能基は、アミノ、チオール又はヒドロキシ基であってよい。好ましくは、求核性アクリロイル化合物は、ヒドロキシル基及び少なくとも2つのアクリロイル基を有するポリアクリル化合物である。

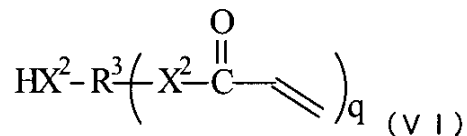
10

【0056】

こうした求核アクリロイル化合物としては、式：

【0057】

【化5】



20

【0058】

のものが挙げられ、式中、

X²は、-O、-S-、又は-NR⁴-、好ましくは-O-であり、式中、R⁴は、H、又はC₁～C₄のアルキルであり、

R³は、多価アルキレン若しくはアリーレン基、又はこれらの組み合わせであり、前記アルキレン基は、1つ以上のカテナリー酸素又は窒素原子を含有しているか、又は含有しておらず、qは1～5である。末端アミンは、マイケル付加により重合されてもよいので、末端「HX²」基は、好ましくは-NR⁴Hでないことが、理解されるであろう。こうした末端アミンの使用は、アクリロイル基がアミノシランによって官能化されるまで、こうしたマイケル重合を防止するために保護基を必要とする可能性がある。

30

【0059】

好ましくは、qは1を超える。得られる複数のアクリロイル基は、複数のシラン基を有する式Iの化合物の調製を可能にする。シラン基とR_f基とのモル比は、1：1を超える、又は2：1を超えてもよい。

【0060】

式VIの有用な求核性アクリロイル化合物としては、例えば、(a) ヒドロキシエチルアクリレート、グリセロールモノアクリレート1,3-ブチレングリコールモノアクリレート、1,4-ブタンジオールモノアクリレート、1,6-ヘキサジオールモノアクリレート、アルコキシル化脂肪族モノアクリレート、シクロヘキサジメタノールモノアクリレート、アルコキシル化ヘキサジオールモノアクリレート、アルコキシル化ネオペンチルグリコールモノアクリレート、カプロラクトン修飾ネオペンチルグリコールヒドロキシピバレートアクリレート、カプロラクトン修飾ネオペンチルグリコールヒドロキシピバレートモノアクリレート、ジエチレングリコールモノアクリレート、ジプロピレングリコールモノアクリレート、エトキシル化ビスフェノール-Aモノアクリレート、ヒドロキシピバルデヒド修飾トリメチロールプロパンモノアクリレート、ネオペンチルグリコールモノアクリレート、プロボキシル化ネオペンチルグリコールモノアクリレート、テトラエ

40

50

チレングリコールモノアクリレート、トリシクロデカンジメタノールモノアクリレート、トリエチレングリコールモノアクリレート、トリプロピレングリコールモノアクリレートのようなモノアクリロイル含有化合物；(b)グリセロールジアクリレート、エトキシ化トリアクリレート（例えば、エトキシ化トリメチロールプロパンジアクリレート）、ペンタエリスリトールトリアクリレート、プロポキシ化ジアクリレート（例えば、プロポキシ化(3)グリセリルジアクリレート、プロポキシ化(5.5)グリセリルジアクリレート、プロポキシ化(3)トリメチロールプロパンジアクリレート、プロポキシ化(6)トリメチロールプロパンジアクリレート）、トリメチロールプロパンジアクリレート、ジ-トリメチロールプロパンテトラアクリレートのような高官能性(メタ)アクリル含有化合物、並びにジペンタエリスリトールペンタアクリレートのような多価アクリロイル含有化合物からなる群から選択されるアクリレート化合物が挙げられる。

10

【0061】

こうした化合物は、例えば、サートマー社(Sartomer Company)(ペンシルバニア州、エクストン(Exton))、UCBケミカルズ社(UCB Chemicals Corporation)(ジョージア州、スミルナ(Smyrna))、及びアルドリッチ・ケミカル社(Aldrich Chemical Company)(ウィスコンシン州、ミルウォーキー(Milwaukee))のような供給業者から広く入手可能である。更に有用なアクリレート材料としては、例えば米国特許第4,262,072号(ウェンドリング(Wendling)ら)に記載のもののような、ジヒドロキシヒダントイン部分含有ポリアクリレートが挙げられる。

【0062】

20

例示的な求核性アクリロイル化合物について、相当するアクリルアミド及びチオアクリレートを使用してもよいことが理解されるであろう。更に、指示されたヒドロキシ基は、相当するチオール基により置換されてもよい。

【0063】

別の実施形態においては、式Iのフルオロケミカル化合物は、一官能性又は二官能性ペルフルオロ化基、及び少なくとも1つの求核官能基を有する求核フルオロケミカル化合物と、求電子アクリロイル化合物との反応生成物を、部分的に含んでよい。こうした求核フルオロケミカル化合物としては、式：



のものが挙げられ、式中、 R_f^1 、 Q 、 X^2 、 y 及び z は、式IIIで記載されたものである。式VIIの化合物は、式中、 R^1 が共有結合である、式Iの化合物の調製に特に有用であり、ハロゲン化アクリロイル又は官能的同等物との反応によりアクリロイル基で官能化されてもよい。

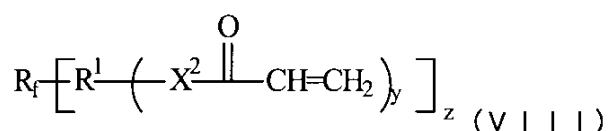
30

【0064】

したがって、式Iの化合物は、式

【0065】

【化6】



40

【0066】

の中間ポリアクリロイル化合物を経由して調製されてもよく、式中、

R_f^1 、 R^1 、 X^2 、 y 及び z は式Iについて前記のとおりである。その後、式VIIIのポリアクリロイル化合物は、アミノシランのマイケル付加によりシラン基で官能化されてもよい。

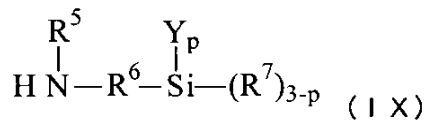
50

【 0 0 6 7 】

好ましいアミノシランは、一般式

【 0 0 6 8 】

【 化 7 】



10

【 0 0 6 9 】

によって表わすことができ、式中、

R^5 は、 H 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル、又は $-\text{R}^6 - \text{Si}(\text{Y}_p)(\text{R}^7)_{3-p}$ であり、

R^6 は、二価のアルキレン基であり、アルキレン基は、1つ以上のカテナリー酸素原子を含有しているか、又は含有しておらず、

Y が、加水分解性基であり、

R^7 は、一価のアルキル若しくはアリール基であり、

p は、1、2、又は3、好ましくは、3である。

20

【 0 0 7 0 】

水の存在下で、 Y 基は $-\text{OH}$ 基に加水分解する可能性があり、基材表面との反応をもたらし、シロキサン連鎖を形成し、したがって形成された結合、特に $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合は、耐水性があり、本発明の化学組成物により付与された染み剥離特性の強化された耐久性を提供し得ることが理解されるであろう。

【 0 0 7 1 】

式 I X のアミノシランに関して、 R^5 が H である一級アミンは、マイケル付加により2つのアクリロイル基と反応することが可能であり、これは、式 I のフルオロケミカル化合物の架橋を導く可能性があることは、注目すべきである。こうした化合物は、 R^5 基が、 $(\text{R}_f)_x - \text{R}^1 - \text{X}^2 - \text{C}(\text{O}) - \text{CH}_2\text{CH}_2 -$ である、式 I I により表され得る。

30

【 0 0 7 2 】

本発明の実行に有用ないくつかのアミノシランは、米国特許第4、378、250号に記載され、アミノエチルトリエトキシシラン、
- アミノエチルトリメトキシシラン、
- アミノエチルトリエトキシシラン、
- アミノエチルトリブトキシシラン、
- アミノエチルトリプロボキシシラン、
- アミノ-エチルトリメトキシシラン、
- アミノエチルトリエトキシシラン、
- アミノプロピルトリメトキシシラン、
- アミノプロピルトリエトキシシラン、
- アミノプロピルトリブトキシシラン、
- アミノプロピルトリプロボキシシラン、
- アミノプロピルトリメトキシシラン、
- アミノプロピルトリエトキシシラン、
- アミノプロピルトリブトキシシラン、及び
- アミノプロピルトリプロボキシシランが挙げられる。

40

【 0 0 7 3 】

米国特許第4、378、250号に記載されるものを包含する、少量 (< 20 モルパーセント) のカテナリー窒素含有アミノシランも使用されてもよい。 $\text{N} - (\text{--- アミノエチル}) - \text{--- アミノエチルトリメトキシシラン}$ 、 $\text{N} - (\text{--- アミノエチル}) - \text{--- アミノエチルトリエトキシシラン}$ 、 $\text{N} - (\text{--- アミノエチル}) - \text{--- アミノエチルトリプロボキシシラン}$ 、 $\text{N} - (\text{--- アミノエチル}) - \text{--- アミノエチルトリメトキシシラン}$ 、 $\text{N} - (\text{--- アミノエチル}) - \text{--- アミノエチルトリエトキシシラン}$ 、 $\text{N} - (\text{--- アミノエチル}) - \text{--- アミノエチルトリブトキシシラン}$ 、及び
 $\text{N} - (\text{--- アミノエチル}) - \text{--- アミノエチルトリプロボキシシラン}$ が挙げられる。

50

- アミノエチルトリプロポキシシラン、N - (- アミノエチル) - - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - (- アミノエチル) - - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - (- アミノエチル) - - アミノプロピルトリプロポキシシラン、N - (- アミノエチル) - - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - (- アミノエチル) - - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - (- アミノエチル) - - アミノプロピルトリプロポキシシラン、N - (- アミノプロピル) - - アミノエチルトリメトキシシラン、N - (- アミノプロピル) - - アミノエチルトリプロポキシシラン、N - メチルアミノプロピルトリメトキシシラン、 - アミノプロピルメチルジエトキシシラン、及び - ジエチレントリアミンプロピルトリエトキシシラン。

10

【 0 0 7 4 】

式 I のフルオロケミカル化合物は、3 工程プロセスにより調製され得る。第 1 工程は、 $C_4F_9C(O)OCH_3$ のような式 V の求電子フルオロケミカル化合物と、アルコール又は一級若しくは二級アミノ基のような少なくとも 2 つの求核基を含有する式 $R^1(X^2H)_{y+x}$ の化合物との反応によるものであり、混合アミン及びアルコール基を持つ対応するフルオロケミカルアミド - ポリオール若しくはポリアミン、エステル - ポリオール若しくはポリアミン、又はアミド、又はエステルを製造する。第 2 工程は、 $(R^1(X^2H)_{y+x})$ の残りのアルコール及びノ又はアミノ基の、ハロゲン化アクリロイル、エステル、無水物又はアクリル酸でのアクリル化であり、式 V I I I の中間体を製造する。その後、第 3 工程は、ペンダントアクリロイル基にアミノシランのマイケル付加をもたらす。

20

好ましくは、式 $R^1(X^2H)_{y+x}$ の化合物は、1 つの一級アミノ基及び少なくとも 2 つのヒドロキシ基を有する一級アミノポリオールである。

【 0 0 7 5 】

一般に、反応構成要素及び溶媒は、即時に連続して、又は予め作製された混合物として、乾燥反応容器に充填される。均質な混合物又は溶液が得られると、触媒が添加されるか、又は添加されずに、反応混合物が、ある温度で、反応が発生するのに十分な間加熱される。反応の進行は、I R を監視することによって決定できる。

【 0 0 7 6 】

式 V のフッ素化化合物は、化合物 $R^1(X^2H)_{y+x}$ の入手可能なアミン又はアルコール官能基の平均 5 ~ 50 モル・パーセントと反応するのに十分な量で使用される。好ましくは、式 V の化合物は、平均 10 ~ 30 モルパーセントの基と反応するために使用される。残りの基、平均約 50 ~ 95 モル・パーセント、好ましくは 70 ~ 90 モル・パーセントは、アクリル酸エステルのようなアクリロイル化合物により官能化され、アミノシラン (IX) のマイケル付加が後続し、ペンダントフルオロケミカル基及びペンダントシラン基を共に有する化合物が得られる。

30

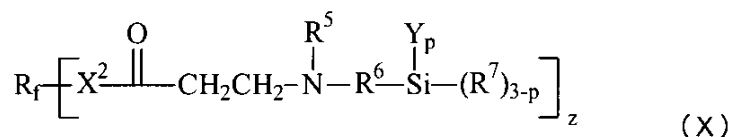
【 0 0 7 7 】

3 工程プロセスの代わりに、式 V I I の求核フルオロケミカル化合物は、アクリル酸エステル (又は同等物) と反応してよく、アミノシラン (IX) のマイケル付加が後続し、次式の化合物が製造される：

【 0 0 7 8 】

【 化 8 】

40



【 0 0 7 9 】

50

式中、

R_f はフッ素含有基であり、

X^2 は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、又は $-NR^4-$ であり、式中、 R^4 は、 H 又は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、

R^5 は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、又は $-R^6-Si(Y_p)(R^7)_{3-p}$ 若しくは $(R_f)_x-X^2-C(O)-CH_2CH_2-$ であり、

R^6 は、二価のアルキレン基であり、アルキレン基は、1つ以上のカテナリー酸素原子を含有しているか、又は含有しておらず、

Y は、加水分解性基であり、

R^7 は、一価のアルキル又はアリール基であり、

p は、1、2、又は3であり、

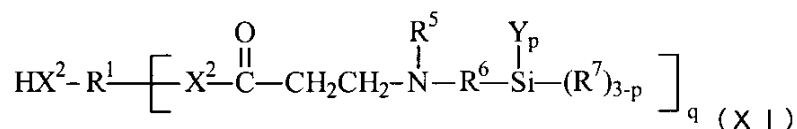
z は1又は2である。

【0080】

あるいは、アミノシラン(IX)及び求核アクリロイル化合物(VI)は、予備反応してよく、その後、次式XIのこのマイケル付加物は、式Vのフルオロケミカルと反応する。

【0081】

【化9】



【0082】

式中、 R^1 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 X^2 、 Y 、 p 及び q は、式I及びIIについて前記したとおりである。

【0083】

アミノシランのアクリロイル基へのマイケル付加には、触媒は、一般に必要ではないが、マイケル反応に好適な触媒は、その共役酸が、好ましくは12~14の pK_a を有する塩基である。使用される最も好ましい塩基は、有機のものである。こうした塩基の例は、1,4-ジヒドロピリジン、メチルジフェニルホスファン、メチルジ-p-トリルホスファン、2-アリル-N-アルキルイミダゾリン、水酸化テトラ-t-ブチルアンモニウム、DBU(1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデス-7-エン)及びDBN(1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノン-5-エン)、カリウムメトキシド、ナトリウムメトキシド、水酸化ナトリウム、及び同類のものである。本発明に関連する好ましい触媒は、DBU及びテトラメチルグアニジンである。マイケル付加反応において使用される触媒の量は、固体に対して、好ましくは0.05重量%~2重量%、より好ましくは0.1重量%~1.0重量%である。

【0084】

本発明による組成物を基材上にコーティングし、少なくとも部分的に硬化して、コーティングされた物品を提供してもよい。いくつかの実施形態では、重合化コーティングは、耐擦傷性、落書き防止性、耐汚性、接着剥離、低屈折率、及び撥水性のうち少なくとも1つを提供する保護コーティングを形成してもよい。本発明によるコーティングされた物品としては、例えば、眼鏡レンズ、鏡、窓、接着剥離ライナー、及び落書き防止フィルムが挙げられる。

【0085】

好適な基材としては、例えば、ガラス(例えば、窓及び光学素子(例えば、レンズ及び鏡))、セラミック(例えば、セラミックタイル)、セメント、石、塗装面(例えば、自

10

20

30

40

50

動車のボディパネル、ボート表面)、金属(例えば、建築用柱)、紙(例えば、接着剥離ライナー)、厚紙(例えば、食品容器)、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂(例えば、ポリカーボネート、アクリル、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、フェノール樹脂、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、ポリスチレン、及びスチレン-アクリロニトリルコポリマー)並びにこれらの組み合わせが挙げられる。基材は、フィルム、シートであってよく、あるいはいくつかの他の形態であってもよい。基材は、任意にセラマールハードコートを上記の上に有するか、又は有さない、透明又は半透明の表示素子を含んでもよい。

【0086】

いくつかの実施形態において、フルオロケミカル化合物と溶媒との混合物を含むコーティング組成物が提供される。本発明のコーティング組成物は、本発明のフルオロケミカル化合物の溶媒懸濁液、分散体又は溶液を含む。コーティングとして適用されると、コーティング組成物は、撥油性及び撥水性、並びに/又は染み剥離及び染み抵抗性を、広範囲の基材のうちのいずれかに付与する。

【0087】

フルオロケミカル化合物を様々な溶媒に溶解、懸濁、又は分散して、基材上へのコーティングに使用するのに好適なコーティング組成物を形成することができる。一般に、溶媒溶液は、(固体構成要素の総重量に基づき)約0.1~約50重量%、又は更に約90重量%までの、不揮発性固体を含有することができる。コーティング組成物は、好ましくは、固体全体に基づき、約0.1~約10重量%のフルオロケミカルシラン化合物を含有する。好ましくは、コーティングに使用されるフルオロケミカル化合物の量は、固体全体の約0.1~約5重量%、最も好ましくは約0.2~約1重量%である。好適な溶媒としては、アルコール、エステル、グリコールエーテル、アミド、ケトン、炭化水素、ハイドロフルオロカーボン、ハイドロフルオロエーテル、塩化炭化水素、クロロカーボン、及びこれらの混合物が挙げられる。

【0088】

コーティング組成物は、水及び酸を更に含んでもよい。一実施形態では、本方法は、基材を式Iのシラン及び溶媒とを含むコーティング組成物に接触させることと、続いて基材を水性酸と接触させることとを含む。

【0089】

製造の容易さ及び費用上の理由から、本発明の組成物は、式Iの化合物のうちの1つ以上の濃縮物を希釈することにより、使用の少し前に調製することができる。濃縮物は、一般に、有機溶媒中にフルオロケミカルシランの濃縮液を含むであろう。濃縮物は、数週間、好ましくは少なくとも1ヶ月間、より好ましくは少なくとも3ヶ月間、安定であるべきである。化合物は、有機溶媒中に高濃度で容易に溶解され得ることが見出された。

【0090】

本発明のコーティング組成物は、シルセスキオキサン又はオルトシリケートを含有しているか、又は含有していない。シルセスキオキサンをコーティング組成物とブレンドしてもよく、又は別の方法としては、式Iの化合物のコーティングを、既に適用されたシルセスキオキサンのコーティング上に適用してもよい。有用なシルセスキオキサンとしては、式 $R^{10}_2Si(OR^{11})_2$ のジオルガノオキシシラン(又はそのヒドロシレート(hydrosylate))の、式 $R^{10}SiO_{3/2}$ のオルガノシラン(又はそのヒドロシレート)との共縮合物が挙げられ、式中、各 R^{10} は、1~6個の炭素原子のアルキル基又はアリール基であり、 R^{11} は、1~4個の炭素原子を有するアルキルラジカルを表す。好ましいシルセスキオキサンは、組成物への添加前には、中性又はアニオン性のシルセスキオキサンである。有用なシルセスキオキサンは、米国特許第3,493,424号(モーロック(Mohrlok)ら)、同第4,351,736号(スタインバーガー(Steinberger)ら)、同第5,073,442号(ノールトン(Knowlton)ら)、同第4,781,844号(コートマン(Kortmann)ら)、及び同第4,781,844号に記載される技術により作製され得る。シルセスキオキサンは、固体全体に対して90~99.9重量%の量で、

10

20

30

40

50

添加してもよい。

【0091】

シルセスキオキサンは、酸性又は塩基性条件下で混合物をかき混ぜながら、水、緩衝液、界面活性剤、及び任意に有機溶媒の混合物にシランを添加することにより調製されてもよい。200～500オングストロームの小さな粒径を得るために、分量のシランを均一にゆっくりと添加することが好ましい。添加され得るシランの正確な量は、置換基R、及び使用される界面活性剤がアニオン性であるかカチオン性であるかに依存する。ユニットがブロック又はランダム分布で存在できる、シルセスキオキサンの共縮合物は、シランの同時加水分解により形成される。存在するテトラアルコキシシラン及びそのヒドロシレート（例えば式 $\text{Si}(\text{OH})_4$ の）を包含するテトラオルガノシランの量は、シルセスキオキサンの重量に対して10重量%未満、好ましくは5重量%未満、より好ましくは2重量%未満である。

10

【0092】

以下のシランが本発明のシルセスキオキサンの調製において有用である：メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシオキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、2-エチルブチルトリエトキシシラン、及び2-エチルブトキシトリエトキシシラン。

【0093】

組成物は、例えば、噴霧、ナイフコーティング、切欠きコーティング、リバースロールコーティング、グラビアコーティング、ディップコーティング、バーコーティング、フラッドコーティング、ディップコーティング、又はスピンコーティングのような従来の技術により、基材に適用してよい。組成物をいずれかの厚さに適用し、所望のレベルの撥水性、撥油性、防染み性、防汚性を提供することができる。典型的には、組成物は比較的薄い層として基材に適用され、約40nm～約60nmの範囲の厚さを有する、乾燥した硬化層が得られるが、より薄い又は厚い（例えば100マイクロメートル以上までの厚さを有する）層もまた使用されてもよい。次に、典型的には、いずれかの任意の溶媒が少なくとも部分的に除去され（例えば強制空気オープンを使用する）、その後、組成物を少なくとも部分的に硬化し、耐久性コーティングを形成する。

20

【0094】

本発明のフルオロケミカルシランの適用のための好ましいコーティング方法としては、ディップコーティングが挙げられる。典型的には、コーティングされる基材は、室温（典型的に、約20～約25）で処理組成物に接触させることができる。別の方法としては、混合物を、例えば60～150の温度で予備加熱した基材に適用することができる。これは、例えば、セラミックタイルを生産ラインの終わりにてベーキングオープン直後に処理できる工業生産にとって、特別な関心事である。適用後、処理された基材を、乾燥させるのに十分な時間にわたり室温又は高温、例えば40～300で乾燥及び硬化させることができる。また、プロセスは過剰の材料を除去するための研磨工程を必要とする可能性もある。

30

【0095】

本発明は、比較的耐久性があり、より汚染に抵抗性があり、基材表面自体よりも洗浄し易い保護コーティングを、基材に提供する。本発明は、一実施形態において、基材、好ましくは硬質基材と、単層を超える（典型的には、厚さ約15オングストロームを超えるその上に付着される防汚コーティングとを含む）コーティングされた物品の調製に使用するための方法及び組成物を提供する。好ましくは、本発明の防汚コーティングは、少なくとも厚さ約20オングストロームであり、より好ましくは少なくとも厚さ約30オングストロームである。一般に、コーティングの厚さは、10マイクロメートル未満、好ましくは5マイクロメートル未満である。コーティング材は、典型的には、物品の外観及び光学特性を実質的に変えない量で存在する。

40

【0096】

50

請求項1の化合物は、眼科用レンズにおいて使用されるもののような反射防止基材のための防汚コーティングを調製するのに特に適している。コーティングは、蒸着により、あるいはディップコーティング、フラッドコーティング、カーテンコーティング、スピンコーティング、バーコーティング、又は他の溶媒系若しくは水性系方法により、提供される。

【0097】

反射防止コーティングは、ガラス、石英、又はポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリチオウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリイミド、及びポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートが挙げられる有機ポリマー基材のような透明な（すなわち、光透過性）基材上に付着された材料の1つ以上の層を包含してもよい。最も簡単な反射防止コーティングは、それが配置される基材の屈折率よりも小さい屈折率を有する透明な材料の単一層である。多層の反射防止コーティングは、基材上に誘電材料の2つ以上の層を包含し、少なくとも1つの層は、基材の屈折率よりも高い屈折率を有する。それらは、反射防止フィルム積み重ね体と呼ばれることが多い。

10

【0098】

反射防止コーティングは、広範囲の材料により提供されてもよい。好ましくは、反射防止コーティングは、薄い金属酸化物フィルムにより、より好ましくは薄いスパッタコーティングされた金属酸化物フィルムにより提供される。本明細書において、「金属酸化物」は、単一金属（半金属を包含する）のオキシド、並びに金属合金のオキシドを包含する。好ましい金属酸化物としては、酸化ケイ素が挙げられ、これらは酸素を消耗する可能性がある（すなわち、オキシド中の酸素の量は、化学量論的量未満である）。好ましくは、最外側表面上の金属酸化物フィルムは、酸化ケイ素（ SiO_x 、式中、 x は2を超えない）を包含するが、他の好適な材料は、スズ、チタン、ニオブウム、亜鉛、ジルコニウム、タンタル、イットリウム、アルミニウム、セリウム、タングステン、ビスマス、インジウム、及びこれらの混合物の酸化物を包含する。具体例としては、 SiO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 ZnO 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 CeO_2 、 WO_3 、 Bi_2O_3 、 In_2O_3 、及びITO（酸化インジウムスズ）、並びにこれらの組み合わせ及び交互層が挙げられる。

20

【0099】

スパッタコーティングされたフィルムは、熱的に蒸着したフィルムよりもより高い密度を有し、より硬く、より滑らかで、より安定であるという理由で、スパッタコーティングされた金属酸化物フィルムが、熱的に蒸着したフィルムよりも好ましい。こうしたスパッタコーティングされた金属酸化物フィルムは、比較的多孔質であり、原子間力顕微鏡法にて測定して直径およそ約5ナノメートル～約30ナノメートルを持つ粒子のクラスターからなるが、これらは、それらの機械的、電気的、及び光学的特性を変え得る水及び気体に対し十分に不浸透性である。

30

【0100】

好適な透明基材としては、ガラス並びにポリ（メタ）アクリレート、ポリカーボネート、ポリチオウレタン、ポリスチレン；アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンコポリマー及びアクリロニトリル-スチレンコポリマーのようなスチレンコポリマー；セルロースエステル、特にセルロースアセテート及びセルロースアセテート-ブチレートコポリマー；ポリ塩化ビニル；ポリエチレン及びポリプロピレンのようなポリオレフィン；ポリイミド；ポリフェニレンオキサイド；並びにポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートのような透明熱可塑性材料が挙げられる。用語「ポリ（メタ）アクリレート」（又は「アクリル樹脂」）としては、キャストアクリルシート（cast acrylic sheeting）、延伸アクリル樹脂、ポリ（メチルメタクリレート）「PMMA」、ポリ（メタクリレート）、ポリ（アクリレート）、ポリ（メチルメタクリレート-コ-エチルアクリレート）と一般に呼ばれる材料、及び同類のものが挙げられる。基材厚さは、変化し得るが、可撓性有機フィルム用は、典型的に、約0.1mm～約1mmである。更に、有機ポリマー基材を、種

40

50

々の異なる方法によって製造することができる。例えば、熱可塑性材料を押出加工して、所望の寸法へ切断することができる。これを所望の形状と寸法に成形することができる。また、セルキャスト (cell cast) を行い、続いて加熱及び延伸して、有機ポリマー基材を形成することができる。

【 0 1 0 1 】

反射防止コーティングを堆積させる基材は、プライマー処理表面を包含してよい。プライマー処理表面は、アクリル樹脂層のような化学プライマー層を適用することにより、あるいは化学的エッチング、電子ビーム照射、コロナ処理、プラズマエッチング、又は接着促進層との同時押出によって得ることができる。こうしたプライマー処理基材は市販されている。例えば、水性アクリレートラテックスによってプライマー処理したポリエチレンテレフタレート基材は、インペリアル・ケミカル・インダストリーズ・フィルムズ社 (Imperial Chemical Industries Films) (ノースカロライナ州ホープウェル) から入手可能である。

10

【 0 1 0 2 】

したがって、本発明は、反射防止基材のための防汚組成物、並びに防汚組成物を蒸発させ、防汚組成物を反射防止基材上に付着することを含む、反射防止基材上に防汚組成物を付着する方法を提供する。反射防止基材は、反射防止フィルム積み重ね体の一部であるいずれかの透明な基材、又は反射防止組成物で全体的に又は部分的に被覆された表面を有するいずれかの透明な基材である。反射防止組成物は、好ましくは反射防止金属酸化物、金属フッ化物、金属窒化物、金属硫化物、又は同類のものである。より好ましくは、反射防止組成物は反射防止金属酸化物であり、最も好ましくは、反射防止組成物はスパッタコーティングされた反射防止金属酸化物フィルム (好ましくは酸化ケイ素を含む) である。本発明の防汚組成物は、表面を、例えば指紋からの皮膚油によるような汚染に対し、より耐性があるようにする。それは、表面を、好ましくは乾燥拭き取りにより、又は水及び洗剤により、きれいにすることをより簡単にする。更に、それは、それが適用される表面、特にフィルム積み重ね体の反射防止表面の光学特性をほとんど又は全く破壊しない。すなわち、本発明の防汚コーティングは、フィルム積み重ね体の反射率を有意に上昇しない。

20

【 0 1 0 3 】

本発明の方法により製造された物品は、任意の接着強化コーティング、反射防止組成物、好ましくは、多層フィルム積み重ね体、及び式 I の化合物を含む防汚組成物が、コーティングされたプライマー処理表面を所望により有するか、又は有さない、ガラス又は有機ポリマー基材のような基材を包含する。

30

【 0 1 0 4 】

防汚組成物の全般的な厚さは、防汚及び耐久特性を強化するための厚いコーティングに対する要求と、反射防止基材の反射防止特性を維持するための薄いコーティングに対する要求とのバランスをとることからもたらされる。典型的に、本発明の防汚組成物の全般的なコーティング厚さは、約 20 ~ 500 オングストローム、より好ましくは約 40 ~ 100 オングストロームである。別の態様においては、防汚組成物は、好ましくは単層として付着する。

【 0 1 0 5 】

防汚組成物が蒸発する条件は、防汚組成物の構造及び分子量によって変化する可能性がある。本発明の 1 つの態様においては、蒸発は、約 1 . 3 Pa (0 . 0 1 mm Hg) 未満の圧力において起こる可能性があることが好ましい。本発明の別の態様においては、蒸発は、少なくとも約 80 の温度で起きてよい。

40

【 0 1 0 6 】

本発明の別の実施形態においては、蒸発は、防汚組成物及び反射防止基材をチャンバ内に置き、チャンバ (防汚組成物を含有する) を加熱し、チャンバ内の圧力を下げ、当該技術分野において既知の蒸着方法を訴えることを含む。本発明は、防汚組成物及び反射防止基材をチャンバ内に入れる前に、チャンバを加熱する方法も提供する。あるいは、別の方法としては、防汚組成物を第 1 チャンバに入れ、第 1 チャンバから蒸発した防汚組成物が

50

、第2チャンバ内で反射防止コーティングされた眼科用レンズに付着できるように、反射防止コーティングされた眼科用レンズを第1チャンバに連結した第2チャンバに入れる。本発明の別の態様では、第1チャンバが加熱されている間、第2チャンバを周囲温度に維持してもよい。有用な真空槽及び装置は当該技術分野において既知である。市販のユニットの1つは、サティス・バキューム (Satis Vacuum)、(米国、オハイオ州、グローブポート (Grove Port)) から入手可能な900 DLSである。

【実施例】

【0107】

本発明の目的及び利点は、以下の実施例によって更に例示されるが、これらの実施例において列挙された特定の材料及びその量は、他の条件及び詳細と同様に、本発明を不当に制限するものと解釈すべきではない。これらの実施例は、単にあくまで例示を目的としたものであり、添付した特許請求の範囲を限定することを意味するものではない。

【0108】

特に記載のない限り、実施例及びこれ以降の明細書に記載されている部、百分率、比率等は全て、重量による。使用される溶媒及び他の試薬は、特に記載のない限り、アルドリッチ・ケミカル社 (Aldrich Chemical Company) (ウィスコンシン州ミルウォーキー (Milwaukee)) より入手した。

【0109】

試験方法

核磁気共鳴 (NMR)

バリアンユニティプラス (Varian UNITYplus) 400 フーリエ変換 NMR スペクトロメーター (バリアン NMR インストルメンツ社 (Varian NMR Instruments)、カルフォルニア州パロアルト (Palo Alto) から入手可能) にて、 ^1H 及び ^{19}F ・NMR スペクトルを測定した。

【0110】

赤外線分光分析 (IR)

IR スペクトルを、サーモ・ニコレー社 (Thermo-Nicolet) 製、アバター (Avatar) 370 FTIR (サーモ・エレクトロン社 (マサチューセッツ州ウォルサム (Waltham)) から入手可能) にて測定した。

【0111】

実験

用語リスト:

特に記載のない限り、実施例で使用されるように、「HFPO-」は、メチルエステル $\text{F}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_a\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ の末端基 $\text{F}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_a\text{CF}(\text{CF}_3)-$ を指し、a の平均は 4 ~ 20 であり、真空分留による精製を伴う米国特許第 3,250,808 号 (ムーア (Moore) ら) に報告される方法に従って調製できる。

【0112】

HFPO-C(O)N(H)CH₂CH₂OH は、米国特許第 7,094,829 号 (オードナート (Audenart) ら) に記載の方法と同様の手順により調製された。

【0113】

HFPOジメチルエステル:

$\text{CH}_3\text{O}(\text{O})\text{CCF}(\text{CF}_3)(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_b\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_c\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_3$ は、 $\text{H}_3\text{CO}(\text{O})\text{C}-\text{HFPO}-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ 又は $\text{HFPO}-(\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3)_2$ と呼ばれ (式中、 $b+c$ は平均約 4 ~ 15)、米国特許第 3,250,807 号 (フリッツ (Fritz) ら) において報告される方法にしたがい出発物質として、 $\text{FC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$ を使用して調製でき、これは、HFPOオリゴマービス-酸フッ化物を提供し、次にメタノリシス、及び米国特許第 6,923,921 号 (フリン (Flynn) ら) に記載のような真空分留によって、より低沸点の材料を除去することによる精製が続く。HFPO-CO

10

20

30

40

50

$\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ (HFPO - AEA) は、U.S. 2006/0216500 (クルン (Klun) ら) の調製 31A に記載されるように調製された。

【0114】

HFPO - CONHCH₂CH₂CH₂NHCH₃ は、U.S. 2002/0250921 において (FC - 1 / AM - 1) について与えられた手順に従って調製された。

【0115】

C₄F₉CH₂CH₂OCOCH=CH₂ は、オークウッド・プロダクト社 (Oakwood Products, Inc)、(サウスカロライナ州、ウェストコロンビア (West Columbia)) から購入された。

【0116】

3 - アクリロキシプロピルトリメトキシシラン及びビス (トリメトキシシリルプロピル) アミンは、ジェレスト社 (Gelest, Inc.)、(ペンシルベニア州、モーリスビル (Morrisville)) から入手された。

【0117】

材料 HFPO - CH₂OCOCH=CH₂ の合成は、以前に報告された方法 (マッキンタイア, D. K. パテント (McIntyre, D.K. Patent): 米国特許第 4, 873, 140 号; 1989 年 10 月 10 日) により調整された。

【0118】

NH₂CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-NH₂ は、VWR インターナショナル社 (VWR international, Inc.) (ペンシルベニア州、ウェストチェスター (West Chester)) から購入された。

【0119】

LTM (CH₂OC(O)CH=CH₂)₂ は、式 CH₂=CHC(O)OCH₂CF₂O(CF₂CF₂O)_m(CF₂O)_nCF₂CH₂OC(O)OCH=CH₂ であり、塩化アクリロイルを塩化メタクリロイルに置き換えて、米国特許第 3, 810, 874 号、実施例 XV と同様の手順を使用して調製された。

【0120】

CH₂=CHC(O)O(CH₂)₃Si(OCH₃)₃ は、VWR インターナショナル社 (VWR international, Inc.) (ペンシルベニア州、ウェストチェスター (West Chester)) から購入された。

【0121】

N - メチルアミノプロピルトリメトキシシラン (MAPTMS) は、ユニオンカーバイド・ケミカルズ・アンド・プラスチック社 (Union Carbide Chemicals and Plastics Co.) (コネチカット州ダンブリー (Danbury)) から入手された。

【0122】

ビス (プロピル - 3 - トリメトキシシラン) アミンは、ゲレスト (Gelest) (ペンシルバニア州、モーリスビル (Morrisville)) から入手された。

【0123】

アミノプロピルトリメトキシシラン、(APTMS) は、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)) から入手された。

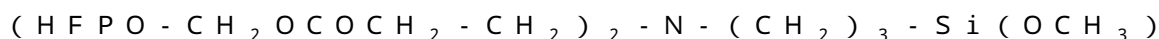
【0124】

参考例 1. (C₄F₉CH₂CH₂OCOCH₂-CH₂)₂-N-(CH₂)₃-Si(OCH₃)₃

100 mL の 3 首丸底フラスコに、電磁攪拌棒、N₂ 注入口、及び還流冷却器を備え、N₂ 雰囲気下で、C₄F₉CH₂CH₂OCOCH=CH₂ (5 g, 0.0157 モル) を充填した。3 - アミノプロピルトリメトキシシラン (1.40 g, 0.00785 モル) を 15 分間でフラスコに滴下して添加した。反応は発熱であり、室温で 30 分間攪拌した。その後、反応混合物を 55 °C で 12 時間加熱した。¹H NMR により監視したアクリレートピークが完全に消滅した後、反応を停止した。

【0125】

実施例 2



3

100 mL の 3 首丸底フラスコに、電磁攪拌棒、 N_2 注入口、及び還流冷却器を備え、 N_2 雰囲気下で、 $\text{HFPO} - \text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ (5 g、0.00395 モル) を充填した。3 - アミノプロピルトリメトキシシラン (0.35 g、0.00197 モル) を 15 分間でフラスコに滴下して添加した。反応は発熱であり、室温で 30 分間攪拌した。その後、反応混合物を 55 で 12 時間加熱した。

【0126】

実施例 3

10

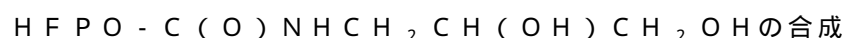


100 mL の 3 首丸底フラスコに、電磁攪拌棒、 N_2 注入口、及び還流冷却器を備え、 N_2 雰囲気下で、 $\text{HFPO} - \text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ (10 g、0.00714 モル) を充填した。ビス(トリメトキシシリルプロピル)アミン (2.43 g、0.00714 モル) を 15 分間でフラスコに滴下して添加した。反応は発熱であり、室温で 30 分間攪拌した。その後、反応混合物を 55 で 12 時間加熱した。

【0127】

調整実施例 1

20

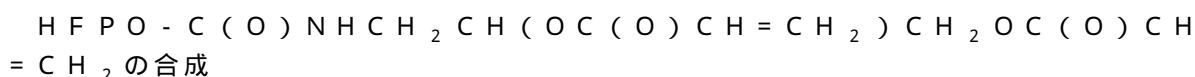


電磁攪拌棒及び注入口アダプターを備えた 500 mL の 1 首丸底フラスコに、 $\text{HFPO} - \text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ (MW: 1266、64 g、0.0506 モル) 及び (±) - 3 - アミノ - 1, 2 - プロパンジオール (5.99 g、0.06557 モル) を充填し、窒素下で 75 にて 72 時間攪拌した。この時点において、FTIR 分析により、所望のアミドと相関するピーク (約 1710 cm^{-1}) の出現とともに $\text{HFPO} - \text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ と相関するピーク (約 1790 cm^{-1}) の消滅を確認し、反応は終了した。生成物を 70 g のメチル第三級 - ブチルエーテルに溶解し、16 mL の 2 N (水溶液) HCl と共に室温で 15 分間攪拌し、その後、分液漏斗に入れ、水相を廃棄した ($\text{pH} = 1$)。有機相を 3 つの水のアリコート 100 g で連続して洗浄し、分離後に毎回水相を廃棄し、中性 pH を得た。生成物を 10 g の硫酸マグネシウムで乾燥し、ブフナー漏斗で濾過した。65、3.7 kPa (28 トール) において、ロータリーエバポレーターで有機層を濃縮した。 $\text{HFPO} - \text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ の ^1H - NMR は、所望の生成物に過剰な (±) - 3 - アミノ - 1, 2 - プロパンジオールがなかったことを示した。

30

【0128】

調整実施例 2



電磁攪拌棒及び注入口アダプターを備えた 500 mL の 1 首丸底フラスコに、 $\text{HFPO} - \text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ (MW: 1325、60.88 g、0.0459 モル、調整実施例 1 より)、トリエチルアミン (12.09 g、0.1195 モル)、メチル第三級 - ブチルエーテル (82.95 g)、及びパラ - メトキシフェノール (0.03 g、固体 500 PPM) を充填し、乾燥空気下で 40 にて 10 分間攪拌した。塩化アクリロイル (9.98 g、0.1103 モル) を 15 分間でフラスコに滴下して添加した。反応は発熱であり、72 時間攪拌した。その後、生成物を熱から除去し、50 g の 2 N (水溶液) HCl と共に 20 分間攪拌し、その後、分液漏斗に入れ、水相を除去した ($\text{pH} = 1$)。その後、生成物を 90 g の 10% (水溶液) 炭酸ナトリウムと共に 20 分間攪拌し、その後、分液漏斗に入れ、水相を除去した ($\text{pH} = 9$)。次に、生成物を、90 g の 10% (水溶液) 塩化ナトリウムと共に 20 分間攪拌し、その後、分液漏斗に入れ、水相を廃棄した。生成物を 10 g の硫酸マグネシウムで乾燥し、ブフナー漏斗で濾過した。有機層をロータリーエバポレーター (55、3.7 kPa (28 トール)) で濃

40

50

縮した。HFPO - C(O)NHCH₂CH(OC(O)CH=CH₂)CH₂OC(O)CH=CH₂の¹H-NMRは、所望の生成物と一致していた。

【0129】

実施例 4

HFPO - C(O)NHCH₂CH(OC(O)CH₂CH₂N(CH₃)(CH₂)₃Si(OCH₃)₃)CH₂OC(O)CH₂CH₂N(CH₃)(CH₂)₃Si(OCH₃)₃

電磁攪拌棒及び注入口アダプターを備えた500mLの1首丸底フラスコに、HFPO - C(O)NHCH₂CH(OC(O)CH=CH₂)CH₂OC(O)CH=CH₂(MW: 1433、10g、0.0070モル、調整実施例3から)を充填し、乾燥空気下にて55で10分間攪拌した。CH₃NH(CH₂)₃Si(OCH₃)₃(MW: 193、2.69g、0.0140モル)を15分間でフラスコに滴下して添加した。反応を24時間攪拌した。HFPO - C(O)NHCH₂CH(OC(O)CH₂CH₂N(CH₃)(CH₂)₃Si(OCH₃)₃)CH₂OC(O)CH₂CH₂N(CH₃)(CH₂)₃Si(OCH₃)₃の¹H-NMRは、所望の生成物と一致していた。

【0130】

実施例 5

HFPO - C(O)NHCH₂CH(OC(O)CH₂CH₂N((CH₂)₃Si(OCH₃)₃)₂)CH₂OC(O)CH₂CH₂N(CH₃)(CH₂)₃Si(OCH₃)₃)₂

電磁攪拌棒及び注入口アダプターを備えた500mLの1首丸底フラスコに、HFPO - C(O)NHCH₂CH(OC(O)CH=CH₂)CH₂OC(O)CH=CH₂(MW: 1433、10g、0.0070モル、調整実施例3から)を充填し、乾燥空気下にて55で10分間攪拌した。NH((CH₂)₃Si(OCH₃)₃)₂(MW: 341、4.76g、0.0140モル)を15分間でフラスコに滴下して添加した。反応を24時間攪拌した。HFPO - C(O)NHCH₂CH(OC(O)CH₂CH₂N((CH₂)₃Si(OCH₃)₃)₂)CH₂OC(O)CH₂CH₂N(CH₃)(CH₂)₃Si(OCH₃)₃)₂の¹H-NMRは、所望の生成物と一致していた。

【0131】

実施例 6

LTM(CH₂OC(O)CH₂CH₂N((CH₂)₃Si(OCH₃)₃)₂)₂

電磁攪拌棒及び注入口アダプターを備えた100mLの1首丸底フラスコに、LTM(CH₂OC(O)CH=CH₂)₂(MW: 2142、15g、0.0070モル)及びHN((CH₂)₃Si(OCH₃)₃)₂(MW: 341、4.78g、0.0140モル)を充填し、乾燥空気下にて65で24時間攪拌した。LTM(CH₂OC(O)CH₂CH₂N((CH₂)₃Si(OCH₃)₃)₂)₂の¹H-NMRは、生成物に過剰な出発物質が存在しなかったことを示した。

【0132】

実施例 7

LTM(CH₂OC(O)CH₂CH₂N(CH₃)(CH₂)₃Si(OCH₃)₃)₂

電磁攪拌棒及び注入口アダプターを備えた100mLの1首丸底フラスコに、LTM(CH₂OC(O)CH=CH₂)₂(MW: 2142、15g、0.0070モル)及びHN(CH₃)(CH₂)₃Si(OCH₃)₃(MW: 193.27、2.71g、0.0140モル)を充填し、乾燥空気下にて55で24時間攪拌した。LTM(CH₂OC(O)CH₂CH₂N(CH₃)(CH₂)₃Si(OCH₃)₃)₂の¹H-NMRは、生成物に過剰な出発物質が存在しなかったことを示した。

【0133】

調整実施例 3

HFPO - (C(O)NHCH₂CH₂OH)₂の合成

電磁攪拌棒及び注入口アダプターを備えた500mLの1首丸底フラスコに、 $\text{HFPO} - (\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3)_2$ (MW: 2400、150g、0.0625モル)及びエタノールアミン (MW: 61.08、9.93g、0.1625モル)を充填し、窒素下で75℃にて24時間攪拌した。FTIR分析により、所望のアミドと相関するピーク(約 1710 cm^{-1})の出現とともに、 $\text{HFPO} - (\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3)_2$ と相関するピーク(約 1790 cm^{-1})の消滅を確認し、反応は終了した。生成物を225gのメチル第三級-ブチルエーテルに溶解し、50mLの2N(水溶液)HClと共に室温で15分間攪拌し、その後、分液漏斗に入れ、水相を廃棄した(pH=1)。次に、生成物を80mLの2%(水溶液)炭酸ナトリウムと共に20分間攪拌し、その後、分液漏斗に入れて水相を廃棄した(pH=8)。次に、生成物を50mLの10%(水溶液)塩化ナトリウムと共に20分間攪拌し、その後、分液漏斗に入れて水相を廃棄した。生成物を10gの硫酸マグネシウムで乾燥し、ブフナー漏斗で濾過した。有機層をロータリーエバポレーターで濃縮した(温度: 55℃; 真空: 3.7kPa(28トル))。

10

【0134】

調整実施例4

$\text{HFPO} - (\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ の合成

電磁攪拌棒及び注入口アダプターを備えた500mLの1首丸底フラスコに、 $\text{HFPO} - (\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ (MW: 2458、50g、0.0203モル)、トリエチルアミン (5.02g、0.0496モル)及びフロリナート(Fluorinert)(商標)FC-77(87.50g、ペルフルオロ化溶媒、3M社から入手可能)を充填し、乾燥空気下で40℃にて10分間攪拌した。塩化アクリロイル (MW: 90.51、4.42g、0.0488モル)を15分間でフラスコに滴下して添加した。反応は発熱であり、24時間攪拌した。その後、生成物を熱から除去し、5gの水と共に120分間攪拌し、その後、5gの硫酸マグネシウムと共に30分間攪拌し、その後、5gの10%炭酸カリウムと共に30分間攪拌した。次に、10gのシリカゲルを添加し、60分間攪拌した。その後、生成物をブフナー漏斗で濾過し、その後、これを追加のフロリナートFC77で洗浄した。有機層をロータリーエバポレーター(温度: 55℃; 真空: 3.7kPa(28トル))で濃縮した。 $\text{HFPO} - (\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ の ^1H -NMRは、所望の生成物と一致していた。

20

【0135】

30

実施例8

$\text{HFPO} - (\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{N}((\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)_2)_2$

電磁攪拌棒及び注入口アダプターを備えた50mLの1首丸底フラスコに、 $\text{HFPO} - (\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ (MW: 2568、9g、0.0035モル、調整実施例4から)及び $\text{HN}((\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)_2$ (MW: 341、2.39g、0.0070モル)を充填し、乾燥空気下にて70℃で24時間攪拌した。

【0136】

実施例9

40

$\text{HFPO} - (\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)_2$

電磁攪拌棒及び注入口アダプターを備えた50mLの1首丸底フラスコに、 $\text{HFPO} - (\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ (MW: 2568、9g、0.0035モル、調整実施例4から)及び $\text{HN}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (MW: 193.27、1.35g、0.0070モル)を充填し、乾燥空気下にて70℃で24時間攪拌した。

【0137】

調整実施例5

$\text{HFPO} - \text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ の合成

50

電磁攪拌棒及び注入口アダプターを備えた200mLの1首丸底フラスコに、 $\text{HFPO}-\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ (MW: 1267.15、25g、0.0197モル)、トリエチルアミン (MW: 101.19、2.60g、0.0256モル)、メチル-第三級-ブチルエーテル (29.74g)、及びp-メトキシフェノール (7.5mg、250PPM)を充填し、乾燥空気下にて40℃で10分間攪拌した。塩化アクリロイル (MW: 90.51、2.14g、0.0237モル)を15分間でフラスコに滴下して添加した。反応は発熱であり、室温で24時間攪拌した。生成物を熱から除去し、15mLの2N (水溶液) HClと共に室温で15分間攪拌し、その後、分液漏斗に入れ、水相を廃棄した (pH = 1)。その後、生成物を100mLの水と共に室温で15分間攪拌し、その後、分液漏斗に入れ、水相を廃棄した。このプロセスをもう3回繰り返し、pHは4に等しかった。この生成物を5gの硫酸マグネシウムで乾燥し、ブフナー漏斗で濾過した。有機層をロータリーエバポレーター (温度: 55℃; 真空: 3.7kPa (28トル))で濃縮した。 $\text{HFPO}-\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ の ^1H -NMRは、所望の生成物と一致していた。

【0138】

実施例10

$\text{HFPO}-(\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)_2$

電磁攪拌棒及び注入口アダプターを備えた50mLの1首丸底フラスコに、 $\text{HFPO}-\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ (MW: 1322、7g、0.0053モル)及び $\text{HN}((\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)_2$ (MW: 341、1.90g、0.0056モル)を充填し、乾燥空気下にて55℃で24時間攪拌した。 $\text{HFPO}-\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}((\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)_2$ の ^1H -NMRは、所望の生成物を示した。

【0139】

実施例11

$(\text{HFPO}-\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

100mLの3首丸底フラスコに、電磁攪拌棒、 N_2 注入口、及び還流冷却器を備え、 N_2 雰囲気下で、 $\text{HFPO}-\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ (5g、0.00357モル)を充填した。3-アミノプロピルトリメトキシシラン (0.3203g、0.001786モル)を15分間でフラスコに滴下して添加した。反応は発熱であり、室温で30分間攪拌した。その後、反応混合物を55℃で12時間加熱した。得られた透明な粘稠油をNMRで分析した。

【0140】

実施例12

$\text{HFPO}-\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

100mLの3首丸底フラスコに、電磁攪拌棒、 N_2 注入口、及び還流冷却器を備え、 N_2 雰囲気下で、 $\text{HFPO}-\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ (5g、0.00357モル)を充填した。次に、3-(メチル)アミノプロピルトリメトキシシラン (0.69g、0.00357モル)を15分間でフラスコに滴下して添加した。反応は発熱であり、室温で30分間攪拌した。その後、反応混合物を55℃で12時間加熱した。透明な粘稠油が得られた。

【0141】

ディップコートによる眼科用レンズの処理

選択されたフルオロケミカルシランの0.1%ノベック (Novec) (商標) HFE-7100 (3M社から入手可能なハイドロフルオロエーテル) 溶液をディップコーターのガラス容器内に入れた。きれいなレンズを15mm/秒の速度で溶液内に浸し、2秒間浸漬したままにした。次に、レンズを溶液から15mm/秒の速度で引き上げた。コーティン

10

20

30

40

50

グしたレンズを30分間空気中で乾燥させ、次に0.1% HCl 溶液内に類似の浸漬速度及び引き上げ速度にて浸漬した。いずれかの過剰な酸を、窒素ガスで吹き飛ばした。レンズをアルミニウムパン内に入れ、オープン内にて60℃で30分間硬化させた。

【0142】

眼科用メガネの化学蒸着 (CVD) による処理：

清浄なレンズを、蒸着チャンバ内で、圧力 3×10^{-6} トールにて本発明の選択された各フルオロケミカルシランで処理した。シランの蒸発温度は、350～500℃の範囲である。その後、コーティングを周囲条件下で硬化した。

【0143】

ポリカーボネートエアウェア・クライザル (AirWear Crizal) (商標) 反射防止レンズ半加工品 (エシロール (Essilor) USA、(フロリダ州、セントピーターズバーグ (St. Petersburg)) から入手) は、引掻き耐性ハードコート、反射防止 (AR) コーティング及び疎水性のトップコートを有すると考えられている。AR コーティングは、酸化ジルコニウム / 酸化ケイ素 / 酸化ジルコニウム / 酸化ケイ素を含む4層CVDコーティングを含むと考えられている。

10

【0144】

疎水性のトップコートを除去し、本発明のフルオロケミカルシランを付着させるために、市販レンズ半加工品をイソプロパノールですすぎ、送風機で乾燥し、その後、ハリック (Harrick) PDC-32G クリーナー (Cleaner) / 滅菌器 (Sterilizer) (ハリック・サイエンティフィック社 (Harrick Scientific Corp.) (ニューヨーク州、プレザントビル (Pleasantville))) にて真空プラズマに3分間曝露した。

20

【0145】

排出時間試験：

この試験において、処理済み眼科用メガネからの液体排出時間は、ディップコーターを使用して決定した。処理済みレンズを液体 (オレイン酸又はイソプロパノール (IPA) のどちらか) 中に浸し、続いてそこから引き上げる。試験のための引き上げ速度は、毎秒5cm (2インチ) であった。液体が完全に排出されるために必要な時間を、タイマーにて測定した。

【0146】

表1は、イソプロパノール及びオレイン酸について、選択されたCVDとディップコーティングされたポリカーボネートレンズの比較のために、測定された排出時間を示す。データに従って、一般に、レンズのCVDコーティングは、IPA及びオレイン酸の両方について、ディップコーティングより短い排出時間をもたらす。排出時間は、処理したレンズの滑りやすさを測定するのに使用され、液体を完全に排出するために必要な時間がより短いものは、表面がより滑りやすい。より速い液体の排出は、疎油性表面がより疎水性である徴候でもある。

30

【0147】

静的及び動的接触角：

静的、前進及び後退接触角試験は、コーティング材料の表面特性についての迅速及び正確な予測を提供する。処理済みレンズの接触角 (乾燥及び硬化後) は、クルス (Kruss) G120及びAST VCA 2500XEビデオ接触角システム (ASTプロダクツ社 (AST Products, Inc.)) (両方とも、制御及びデータプロセスのためのコンピュータを装着する) を使用して測定した。水及びn-ヘキサデカンについて、データを収集した。表2は、CVD及びディップコーティングプロセスの両方を使用して、各種シランにて処理したレンズの、静的、前進及び後退接触角についてまとめている。測定した接触角は、全ての処理済みレンズについて大きかったが、一般に、ディップコーティングによって処理したレンズは、わずかにより大きな接触角となる。

40

【0148】

処理済みレンズのヒステリシス：

最大 (前進) と最小 (後退) 接触角値の差は、接触角ヒステリシスと呼ばれ、表面異質

50

性、粗さ及び機動性を特徴づける。コーティングした表面の容易なクリーニング性能は、接触角ヒステリシスと関連している可能性がある。より高い後退接触角は、処理した表面から染色液体を除去するのを助けるであろう。したがって、接触角ヒステリシスがより小さい場合、性能もより高くなる。表 1 は、いくつかの処理済みレンズのヒステリシスを示す。

【 0 1 4 9 】

耐久性試験：

レンズ上のシラン処理の耐久性を、以下の方法で決定した：処理済みレンズには、レンズ・イレーサー・アブレーション・テスター (Lens Eraser Abrasion Tester) (コルツ・ラボラトリーズ社 (Colts Laboratories, Inc.) (フロリダ州クリアウォーター) から入手) 及び 3 M 高性能クロス (商標) (スコッチ - ブライト (Scotch-Brite) (商標) マイクロファイバー・ダスティング・クロス (Microfiber Dusting Cloth)、3 M 社 (ミネソタ州セントポール) から入手) を使用して、2 . 2 7 k g (5 ポンド) 荷重にて 5 0 0 サイクルの摩耗試験を実施した。次に、摩耗試験に続いて、上記方法を使用して、処理済みレンズの接触角を再度測定した。表 2 は、磨耗耐性試験後の処理済みレンズの接触角データを示す。表 3 は、それぞれ磨耗耐性試験前後の、ディップコートにて処理済みレンズについての接触角データを示す。

【 0 1 5 0 】

接着及びエッジング試験：

この試験は、切断操作の間、レンズをエッジャーにおいて適所に保つパッドの能力を決定するために行われ、これはレンズの縁又は周辺を機械加工してフレームの所要の寸法に従わせることからなる。リープパッド I I I (Leap Pad I I I) (3 M 社 (ミネソタ州セントポール) から入手可能) の片面から、シーリング紙を剥離し、コーティングされたレンズの中央へ適用した (レンズを、3 0 c m (1 2 1 / 4 インチ) バーを備えたトルク器具へしっかりと貼り付ける)。

【 0 1 5 1 】

レンズが回転する間、レンズを適所に保つ装置であるブロックを、リープパッド I I I (Leap Pad I I I) の反対側に適用した。パッド及びレンズを備えたトルク器具を、エッジャー内へ挿入し (ブロッカー内へのブロックフランジの位置合わせは重要である)、2 8 9 . 6 k P a (2 . 8 6 気圧 (4 2 p s i)) の圧力にてパッド上にしっかりと押し付けた。トルクツールの先端は、トルクス (登録商標) ケールで 0 度に揃えられた。パネスケールを使用して、0 . 4 5 キログラム (6 ポンド) の水平力を 1 分間適用し、トルクス (登録商標) ケール上のトルクツールの新しい位置を、ゼロ位置からの角度として記録した。トルク角度が 5 以下である場合、エッジングプロセスにおいてレンズを保持するための適切な接着及び能力を有すると考えられる。

【 0 1 5 2 】

本発明のシラン処理の試験結果を、表 2 に示す。比較のアライズ (Alize) (商標) レンズ半加工品 (米国、エシロール (Essilor) から入手) についてのトルク角度は、1 5 を超え、これは、エッジングプロセスのために特別な一時的コーティングを必要とする (W O 0 1 / 6 8 3 8 4 及び U S 2 0 0 4 / 0 2 5 3 3 6 9 を参照)。本発明に記載される新しいシラン処理は全て、このトルク試験に合格する。F C シランの C V D コーティングレンズを、トルク試験前に最初にイソプロパノールで洗浄した場合、接着が向上し、試験に合格した。したがって、本発明のシラン処理は、エッジングプロセスのための特別な一時的コーティングを必要としない。

【 0 1 5 3 】

【表 1】

表 1 : マイケル付加物についての接触角データ (適用方法 : CVD)

実施例 番号 () 付は 参考例	初期接触角										排出時間	
	静的		前進		後退		ヒステリシス					
	水	ヘキサデカン	水	ヘキサデカン	水	ヘキサデカン	水	ヘキサデカン	水	ヘキサデカン	オレイン酸	IPA
(1)	83	38	85.7	39.5	31.9	17.6	53.8	21.9	78.4	31.9		
	93.6	56.4	100.6	59.0	59.7	44.5	40.9	14.5	17.7	3.9		
	109.9	70.8	132.7	74.9	83.5	59.8	49.2	15.1	14.3	2.9		
	108.9	69.6	121.7	72.8	88.6	62.8	33.1	10	14.4	2.6		
	110.3	69.0	121.2	73.3	97.6	65.2	23.6	8.1	11.9	3.1		
	104.8	65.6	114.6	68.1	86.5	62.5	28.1	5.6	9.8	3.5		
	102.9	65.2	113.2	68.5	68.5	58.4	44.7	10.1	13.4	6.3		
	105	66.1	113.7	69.9	70.4	55.7	43.3	14.2	21.9	7.1		
	105.4	65.9	115.2	69.6	75.2	54.8	40	14.8	20.8	7.8		
	104.2	66.3	112.9	69.7	87.4	57.1	25.5	12.6	26.8	35.8		

【 0 1 5 4 】

10

20

30

40

【表 2】

表 2. 耐久性データ

	耐久性試験後の接触角						エッジング試験
	静的		前進		後退		
実施例 番号 ()付は 参考例	水	ヘキサデカン	水	ヘキサデカン	水	ヘキサデカン	リープパッドIII (Leap Pad III) トルク角度
(1)							3
2	75.6	38.6	90.9	43.0	44.4	20.0	3
3	86.7	53	96.9	58.3	51.7	31.6	3
4	98.2	58.9	105.3	58.6	66.2	38.5	3
5	98.6	63.7	108.1	65.5	68.9	43.8	3
6	99.4	64.6	110	67.1	67.1	42.2	4
7	95.9	66.2	105.5	73.4	61.3	44.4	3
8	93.9	59.2	99.7	61.9	50	30.9	
9	88	55.1	97.8	58.3	46.9	30	
10	82	48	91.8	55.5	51	30.4	

10

【0155】

20

【表 3】

表 3. マイケル付加物についての接触角データ (適用方法: ディップコート)

	初期接触角/耐久性試験後の接触角					
	静的		前進		後退	
実施例 番号	水	ヘキサデカン	水	ヘキサデカン	水	ヘキサデカン
11	112/100	70/56	119/100	73/41	74/66	56

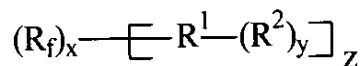
30

本願発明に関連する発明の実施形態を以下に列挙する。

[実施形態 1]

式

【化 1】



の化合物であって、

式中、

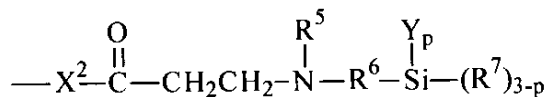
R_f はフッ素含有基であり、

R^1 は、共有結合、多価アルキレン若しくはアリーレン基、又はこれらの組み合わせであり、前記アルキレン基は、1つ以上のカテナリー酸素又は窒素原子を含有しているか、又は含有しておらず、

R^2 は式：

40

【化 2】



であって、式中、

X^2 は、 ---O--- 、 ---S--- 、又は $\text{---NR}^4\text{---}$ であり、式中、 R^4 は、 H 又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルであり、

R^5 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル、又は $\text{---R}^6\text{---Si(Y}_p\text{)(R}^7\text{)}_{3-p}$ 又は $(\text{R}_f)_x\text{---R}^1\text{---X}^2\text{---C(O)---CH}_2\text{CH}_2\text{---}$ であり、

R^6 は、二価のアルキレン基であり、前記アルキレン基は、1 つ以上のカテナリー酸素原子を含有しているか、又は含有しておらず、

Y は、加水分解性基であり、

R^7 は、一価のアルキル若しくはアリール基であり、

p は、1、2、又は 3 であり、並びに

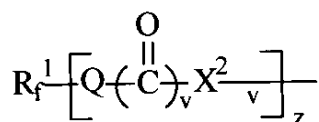
x 及び y は、それぞれ独立して、少なくとも 1 であり、 z は、1 又は 2 である、化合物

。

【実施形態 2】

R_f が式：

【化 3】



であって、式中、

R_f^1 は、一価のペルフルオロアルキル基又はペルフルオロオキシアルキル基、あるいは二価のペルフルオロアルキレン基又はペルフルオロオキシアルキレン基であり、

Q は、共有結合、又は二価のアルキレン若しくはアリーレン基であり、前記アルキレンは、1 つ以上のカテナリーヘテロ原子を含有しているか、又は含有しておらず、

X^2 は、 ---O--- 、 $\text{---NR}^4\text{---}$ 、又は ---S--- 、であり、式中、 R^4 は、 H 又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキルであり、

z は 1 又は 2 であり、

v は 0 又は 1 である、実施形態 1 に記載の化合物。

【実施形態 3】

R^2 が、フッ素含有アクリロイル化合物とアミノシランとの間のマイケル反応から誘導されるシラン含有部分である、実施形態 1 に記載の化合物。

【実施形態 4】

R_f が、一価のペルフルオロアルキル及びペルフルオロオキシアルキル基、並びに二価のペルフルオロアルキレン及びペルフルオロオキシアルキレン基から選択されるフッ素含有基を含む、実施形態 1 に記載の化合物。

【実施形態 5】

R_f^1 が、 $\text{---(C}_n\text{F}_{2n}\text{O)---}$ 、 ---(CF(Z)O)--- 、 $\text{---(CF(Z)C}_n\text{F}_{2n}\text{O)---}$ 、 $\text{---(C}_n\text{F}_{2n}\text{CF(Z)O)---}$ 、 $\text{---(CF}_2\text{CF(Z)O)---}$ 、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される 1 つ以上のペルフルオロ化反復単位を含む（式中、 n は 1 ~ 4 であり、 Z はペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアルコキシ基、又はペル

10

20

30

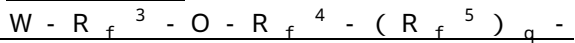
40

50

フルオロオキシアルキル基である)、一価のペルフルオロオキシアルキル基、又は二価のペルフルオロオキシアルキレン基である、実施形態 2 に記載の化合物。

[実施形態 6]

R_f^1 が、式



の基を含み、式中、

W は、一価のペルフルオロオキシアルキルについては F であり、二価のペルフルオロオキシアルキレンについては開殻価電子 (「 - 」) であり、

R_f^3 は、ペルフルオロアルキレン基を表し、

R_f^4 は、1、2、3、又は 4 個の炭素原子を有するペルフルオロオキシアルキレン基、又はこうしたペルフルオロオキシアルキレン基の混合物からなるペルフルオロアルキレンオキシ基を表し、

R_f^5 は、ペルフルオロアルキレン基を表し、

q は、0 又は 1 である、実施形態 2 に記載の化合物。

[実施形態 7]

前記ペルフルオロオキシアルキレン基が、 $- [CF_2 - CF_2 - O]_r -$; $- [CF(CF_3) - CF_2 - O]_s -$; $- [CF_2CF_2 - O]_r - [CF_2O]_t -$; $- [CF_2CF_2CF_2CF_2 - O]_u$ 及び $- [CF_2 - CF_2 - O]_r - [CF(CF_3) - CF_2 - O]_s -$ (式中、r、s、t 及び u はそれぞれ 1 ~ 50 の整数である) の 1 つ以上から選択される、実施形態 4 に記載の化合物。

[実施形態 8]

R_f が一価のペルフルオロオキシアルキレン基を含み、z が 2 である、実施形態 1 に記載の化合物。

[実施形態 9]

R_f^1 が一価のペルフルオロオキシアルキル基であり、z が 1 である、実施形態 2 に記載の化合物。

[実施形態 10]

R_f がフッ素化モノオール又はポリオールから誘導される、実施形態 1 に記載の化合物。

[実施形態 11]

Y が、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、又は $C_1 \sim C_4$ アシロキシ基である、実施形態 1 に記載の化合物。

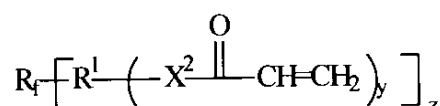
[実施形態 12]

シラン基の R_f 基に対するモル比が 1 : 1 を超える、実施形態 2 に記載の化合物。

[実施形態 13]

式

【化 4】



であって、式中、

R_f はフッ素含有基であり、

R^1 は、共有結合、多価アルキレン若しくはアリーレン基、又はこれらの組み合わせであり、前記アルキレン基は、1 つ以上のカテナリー酸素又は窒素原子を含有するか又は含有しておらず、

X^2 は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、又は $-NR^4-$ であり、式中、 R^4 は、H 又は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、

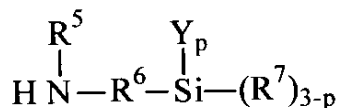
y は少なくとも 1 であり、z は 1 又は 2 である、

求核アクリロイル化合物から誘導される実施形態 2 の化合物。

[実施形態 1 4]

式：

【化 5】



10

であって、式中、

R⁵ は、C₁ ~ C₄ のアルキル、又は - R⁶ - Si (Y_p) (R⁷)_{3-p} であり、

R⁶ は、二価のアルキレン基であり、前記アルキレン基は、1 つ以上のカテナリー酸素原子を含有するか又は含有しておらず、

Y は、加水分解性基であり、

R⁷ は、一価のアルキル若しくはアリール基であり、

p は、1、2、又は 3、好ましくは 3 である、

アミノシランから誘導される実施形態 1 に記載の化合物。

[実施形態 1 5]

実施形態 1 に記載の化合物のうちの少なくとも 1 つと、溶媒とを含むコーティング組成物。

20

[実施形態 1 6]

シルセスキオキサンを更に含む、実施形態 1 5 に記載のコーティング組成物。

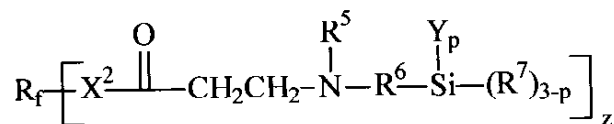
[実施形態 1 7]

アミノシランと、ペンダントアクリレート基を有するフッ素含有化合物とのマイケル付加反応生成物を含む化合物であり、前記フッ素含有化合物が、求電子フルオロケミカル化合物と求核アクリロイル化合物との反応生成物を含む、化合物。

[実施形態 1 8]

式：

【化 6】



30

であって、式中、

R_f はフッ素含有基であり、

X² は、- O -、- S -、又は - N R⁴ - であり、式中、R⁴ は、H 又は C₁ ~ C₄ アルキルであり、

40

R⁵ は、C₁ - C₄ アルキル、又は - R⁶ - Si (Y_p) (R⁷)_{3-p} 又は (R_f)_x - X² - C (O) - CH₂CH₂ - であり、

R⁶ は、二価のアルキレン基であり、前記アルキレン基は、1 つ以上のカテナリー酸素原子を含有するか又は含有しておらず、

Y は、加水分解性基であり、

R⁷ は、一価のアルキル若しくはアリール基であり、

p は、1、2、又は 3 であり、並びに

z は 1 又は 2 である、実施形態 1 に記載の化合物。

[実施形態 1 9]

50

実施形態 1 に記載の化合物及び溶媒を含むコーティング組成物。

[実施形態 2 0]

基材と実施形態 1 9 に記載のコーティング組成物とを接触させる工程を含むコーティング方法。

[実施形態 2 1]

実施形態 1 に記載のシラン化合物の硬化コーティングを有する基材を含むコーティング物品。

[実施形態 2 2]

基材が、1 つ以上の金属酸化物を有する金属酸化物フィルムの反射防止表面を含む反射防止基材である、実施形態 2 1 に記載のコーティング物品。

10

[実施形態 2 3]

反射防止表面が真空蒸着金属酸化物フィルムを含む、実施形態 2 2 に記載の物品。

[実施形態 2 4]

シラン化合物が蒸着によりコーティングされた、実施形態 2 1 に記載の物品。

[実施形態 2 5]

第 1 表面及び第 2 表面を有する透明な基材と、第 1 表面の少なくとも一部上の反射防止コーティングと、反射防止コーティング上に付着したシランのコーティングと、を含む、実施形態 2 1 に記載の物品。

[実施形態 2 6]

透明な基材が可撓性有機ポリマー物質を含む、実施形態 2 5 に記載の物品。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 0 9 K 3/18 (2006.01)

C 0 9 K 3/18 1 0 2

B 0 5 D 7/24 (2006.01)

C 0 9 K 3/18 1 0 4

B 0 5 D 7/24 3 0 2 Y

B 0 5 D 7/24 3 0 2 L

(74)代理人 100102990

弁理士 小林 良博

(74)代理人 100093665

弁理士 蛭谷 厚志

(72)発明者 アイヤル, スレーシュ

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, スリーエム センター

(72)発明者 クラン, トーマス 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, スリーエム センター

(72)発明者 ベンツ, オスカー エス.

アメリカ合衆国, ペンシルベニア 1 5 2 1 3, ピッツバーグ, ホーリールード ロード 5 1 2 4

(72)発明者 ファン, ウェイン ダブリュ.

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, スリーエム センター

審査官 福井 悟

(56)参考文献 特表2004-537601(JP, A)

国際公開第2005/105326(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 F

C 0 9 D

CAplus/REGISTRY(STN)