

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5368436号  
(P5368436)

(45) 発行日 平成25年12月18日(2013.12.18)

(24) 登録日 平成25年9月20日(2013.9.20)

(51) Int.Cl.		F I
<b>CO8G 18/87</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8G 18/87
<b>CO9D 183/10</b>	<b>(2006.01)</b>	CO9D 183/10
<b>CO9D 5/02</b>	<b>(2006.01)</b>	CO9D 5/02
<b>CO9D 175/04</b>	<b>(2006.01)</b>	CO9D 175/04
<b>CO9D 183/12</b>	<b>(2006.01)</b>	CO9D 183/12

請求項の数 6 (全 35 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-513287 (P2010-513287)
(86) (22) 出願日	平成20年4月25日 (2008.4.25)
(65) 公表番号	特表2010-530465 (P2010-530465A)
(43) 公表日	平成22年9月9日 (2010.9.9)
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/061621
(87) 国際公開番号	W02008/156917
(87) 国際公開日	平成20年12月24日 (2008.12.24)
審査請求日	平成23年2月24日 (2011.2.24)
(31) 優先権主張番号	11/765,938
(32) 優先日	平成19年6月20日 (2007.6.20)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(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	100128495
	弁理士 出野 知

最終頁に続く

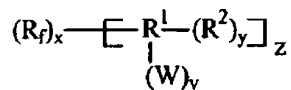
(54) 【発明の名称】 フルオロケミカルウレタン化合物及びこれに由来する水性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式：

【化1】



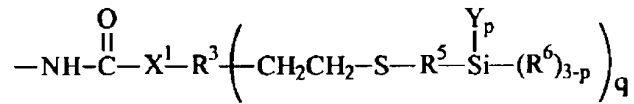
を有し、式中、 $R_f$ が、フッ素含有基であって、 $R_f$ が、一価のペルフルオロアルキル基及びペルフルオロオキシアルキル基、並びに二価のペルフルオロアルキレン基及びペルフルオロオキシアルキレン基から選択されるフッ素含有基を含み、

$R^1$ が、ポリイソシアネートの残基であり、

$W$ が、ポリ(オキシアルキレン)基から選択される水溶性基含有部分であり、 $v$ が、1又は2であり、

$R^2$ が、式：

## 【化2】



を有し、式中、

$\text{X}^1$  が、 $-\text{O}-$  又は  $-\text{NR}^4-$  であり、ここで、 $\text{R}^4$  が、 $\text{H}$  又は  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキルであり、

$\text{R}^3$  が、多価のアルキレン基若しくはアリーレン基、又はこれらの組み合わせであり、前記アルキレン基が、鎖中に1個以上の酸素原子を含有してもよく、

$\text{R}^5$  が、二価のアルキレン基であり、前記アルキレン基が、鎖中に1個以上の酸素原子を含有してもよく、

$\text{Y}$  が、加水分解性基であって、ハロゲン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  のアルコキシ基、又は  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  のアシルオキシ基であり、

$\text{R}^6$  が、一価のアルキル基又はアリール基であり、

$\text{p}$  が、1、2 又は 3 であり、

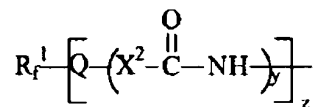
$\text{q}$  が、1 ~ 5 であり、

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

## 【請求項2】

$\text{R}_f$  が、

## 【化3】



であり、ここで、

$\text{R}_f^1$  が、一価のペルフルオロアルキル基若しくは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アルキレン基若しくはペルフルオロオキシアルキレン基であり、

$\text{Q}$  が、共有結合であるか、価数  $z$  の多価アルキレン基であり、

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

$y$  が、1 又は 2 であり、

$z$  が、1 又は 2 である、請求項 1 に記載の化合物。

## 【請求項3】

$\text{R}_f^1$  が、 $-(\text{C}_n\text{F}_{2n})-$ 、 $-(\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{O})-$ 、 $-(\text{CF}(\text{Z})\text{O})-$ 、 $-(\text{CF}(\text{Z})\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{O})-$ 、 $-(\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{CF}(\text{Z})\text{O})-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}(\text{Z})\text{O})-$ 、及びこれらの組み合わせ（式中、 $n$  が、1 ~ 4 であり、 $\text{Z}$  が、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアルコキシ基、又はペルフルオロエーテル基である）からなる群から選択されるペルフルオロ反復単位を含むペルフルオロオキシアルキレン基を含む、請求項 2 に記載の化合物。

## 【請求項4】

$\text{R}_f^1$  が、式

$\text{R}_f^6-\text{R}_f^3-\text{O}-\text{R}_f^4-(\text{R}_f^5)_q-$ 、の基を有し、式中、

$\text{R}_f^6$  が、一価のペルフルオロオキシアルキルにおいては  $\text{F}$  であり、二価のペルフルオロオキシアルキレンにおいては開殻価電子（「 $-$ 」）であり、

$\text{R}_f^3$  が、ペルフルオロアルキレン基であり、

10

20

30

40

50

$R_f^4$  が、1、2、3 又は 4 個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のような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であり、

$R_f^5$  が、ペルフルオロアルキレン基であり、

$q$  が、0 又は 1 である、請求項 2 に記載の化合物。

【請求項 5】

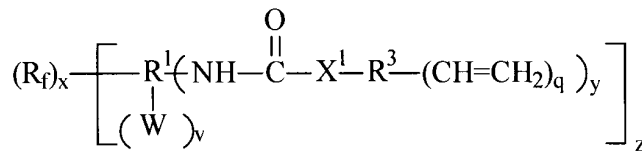
請求項 1 に記載の化合物の水性分散液、エマルション又は懸濁液と、アミノシランとを含むコーティング組成物。

【請求項 6】

式：

10

【化 4】



式中、

20

$R_f$  が、ペルフルオロ基であって、 $R_f$  が、一価のペルフルオロアルキル基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基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み、

$R^1$  が、ポリイソシアネートの残基であり、

$W$  が、ポリ(オキシアルキレン)基から選択される水溶性基含有部分であり、 $v$  が、1 又は 2 であり、

$X^1$  が、 $-O-$  又は  $-NR^4-$  であり、式中、 $R^4$  が、 $H$  又は  $C_1 \sim C_4$  アルキルであり、

$R^3$  が、二価のアルキレン基若しくはアリーレン基、又はこれらの組み合わせであり、前記アルキレン基が、鎖中に 1 個以上の酸素原子を含有してもよく、

30

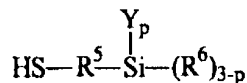
$z$  が、1 又は 2 であり、

$y$  が、少なくとも 1 であり、

$x$  が、1 又は 2 であり、

$q$  が、1 ~ 5 である、のウレタン化合物へのチオシランのフリーラジカル付加工程を含み、前記チオシランが、式

【化 5】



40

を有し、

式中、

$R^5$  が、二価のアルキレン基であり、前記アルキレン基が、鎖中に 1 個以上の酸素原子を含有してもよく、

$Y$  が、加水分解性基であって、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$  のアルコキシ基、又は  $C_1 \sim C_4$  のアシルオキシ基であり、

$R^6$  が、一価のアルキル基又はアリール基であり、

$p$  が、1、2 又は 3 である、請求項 1 に記載の化合物の調製方法。

50

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、フルオロケミカルウレタン化合物及びフルオロケミカルウレタン化合物に由来するコーティング組成物に関し、これらは基材、特にセラミックス又はガラスなどの硬質表面を有する基材の処理に使用されてよく、親水性、撥油性、防汚性及び防塵性を付与する。

## 【背景技術】

## 【0002】

撥油性及び撥水性を付与する基材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（疎水性）及び撥油性（疎油性）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。親水性、疎油性を付与し、容易に洗浄するための処理も必要とされている。

10

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0003】

望ましくは、かかる組成物及び組成物を使用する方法により、改善された特性を有するコーティングを得ることができる。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。更には、使用する洗剤、水又は手作業を減らしながら、かかる基材の洗浄の容易性を改善することは、末端消費者による要望であるだけでなく、環境にも良い影響を与える。組成物は、容易及び安全な方法で適用されてよく、また現行の製造方法に対応する。好ましくは、組成物は、処理される基材を製造するために実施される製造プロセスに容易に適合する。

20

## 【課題を解決するための手段】

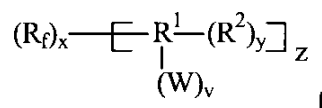
## 【0004】

本発明は、以下の式のフルオロケミカルウレタン化合物を提供する。

## 【0005】

## 【化1】

30



## 【0006】

式中

$R_f$  は、フッ素含有基であり、

$R^1$  は、ポリイソシアネートの残基であり、

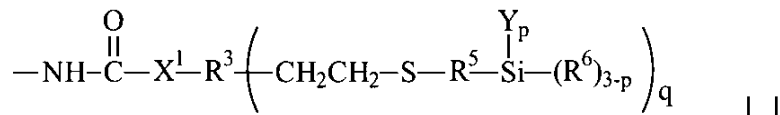
$W$  は、水溶性基であり、 $v$  は、1又は2であり、

$R^2$  は、以下の式を有し、

40

## 【0007】

## 【化2】



10

## 【0008】

式中、

X<sup>1</sup>は、-O-又は-NR<sup>4</sup>-であり、ここで、R<sup>4</sup>は、H又はC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルであり、

R<sup>3</sup>は、多価のアルキレン基若しくはアリーレン基、又はこれらの組み合わせであり、このアルキレン基は、所望により1個以上のカテナリー酸素原子を含有し、

R<sup>5</sup>は、二価のアルキレン基であり、このアルキレン基は、所望により1個以上のカテナリー酸素原子を含有し、

Yは、加水分解性基であり、

R<sup>6</sup>は、一価のアルキル基又はアリール基であり、

20

pは、1、2又は3であり、

qは、1~5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。

## 【0009】

これらの化合物又はオリゴマーは、チオシランと側鎖エチレン性不飽和基を有するフッ素含有ウレタン化合物とのフリーラジカル付加反応生成物を含んでよく、このウレタン化合物は、ポリイソシアネート、1つ又は2つの求核イソシアネート反応性官能基を有する求核フッ素化合物、及び少なくとも1つの求核エチレン性不飽和化合物の反応生成物、及び求核イソシアネート反応性官能基を有する少なくとも1つの水溶性化合物を含む。他の実施形態では、化合物は、チオシランと求核エチレン性不飽和化合物との付加反応生成物、及びポリイソシアネートとの二次反応生成物、及びフッ素含有化合物及び水溶性化合物を含んでよい。

30

## 【0010】

特に指示しない限り、本明細書及び本特許請求の範囲で使用される以下の用語は、以下の意味を有する。

## 【0011】

「アルキル」は、例えば、メチル、エチル、1-プロピル、2-プロピル、及びペンチルなどの、1~約12個の炭素原子を有する直鎖又は分枝鎖、環式又は非環式、飽和一価炭化水素ラジカルを意味する。

## 【0012】

「アルキレン」は、1~約12個の炭素原子を有する直鎖飽和二価炭化水素基、又は3~約12個の炭素原子を有する分枝鎖飽和二価炭化水素基を意味し、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、ヘキシレンなどである。

40

## 【0013】

「アルコキシ」は、例えば、CH<sub>3</sub>-O-、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-O-などの、末端に酸素原子を有するアルキルを意味する。

## 【0014】

「アラルキレン」は、例えば、ベンジル、ピリジルメチル、1-ナフチルエチルなどの、アルキレンラジカルに結合した芳香族基を有する上記で定義されているアルキレンラジカルを意味する。

50

## 【 0 0 1 5 】

「硬化化学組成物」は、化学組成物が乾燥するか、溶媒が周囲温度以上で約 2 4 時間までの間に乾燥するまでに、化学組成物から蒸発していることを意味する。本組成物は、更に、ウレタン化合物の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。

## 【 0 0 1 6 】

「フルオロカーボン求核化合物」は、例えば、 $\text{CF}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{O}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_3\text{CF}_2\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 、 $\text{c}-\text{C}_6\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、などのヒドロキシル基又はアミン基、及びペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアルキレン基、ペルフルオロオキシアルキル基、又はペルフルオロオキシアルキレン基のような 1 個又は 2 個の求核イソシアネート反応性官能基を有する化合物を意味する。

10

## 【 0 0 1 7 】

「フッ素化ウレタン化合物」は、式 I の化合物を指し、化合物自体がウレタン結合を有するか、あるいは、尿素及び / 又はチオ尿素結合を有するものを含む。

## 【 0 0 1 8 】

「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、プラスチックなどである。

## 【 0 0 1 9 】

「オキシアルコキシ」は、1 個以上の酸素原子がアルキル鎖に存在し、存在する炭素原子の総数が 5 0 個以下であり得ることを除き、アルコキシとして上述の意味を本質的に有し、例えば、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ 、などである。

20

## 【 0 0 2 0 】

「オキシアルキル」は、1 個以上の酸素ヘテロ原子がアルキル鎖に存在し得ることを除き、アルキルについて上述の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 個の炭素により互いに分離されており、例えば、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、などである。

## 【 0 0 2 1 】

「オキシアルキレン」は、1 個以上の酸素ヘテロ原子がアルキレン鎖に存在し得ることを除き、アルキレンについて上述の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 個の炭素により互いに分離されており、例えば、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、などである。

30

## 【 0 0 2 2 】

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

## 【 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 1 2 であることを除き、「アルキル」として上述の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などである。

40

## 【 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き、「アルキレン」として上述の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などである。

## 【 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 1 0 0 個であることを除き、「オキシアルキル」として上述の意味を本質的に有し、例えば、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}$

50

$_2CF_2-$ 、 $CF_3CF_2O(CF_2CF_2O)_3CF_2CF_2-$ 、 $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_sCF(CF_3)CF_2-$ （ここで、 $s$ は、（例えば）約1～約50である）などである。

## 【0026】

「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であることを除き、「オキシアルキレン」として上述の意味を本質的に有し、例えば、 $-CF_2OCF_2-$ 、又は $-[CF_2-CF_2-O]_r-[CF(CF_3)-CF_2-O]_s-$ 、（式中、 $r$ 及び $s$ は、（例えば）1～50の整数である）である。

## 【0027】

「ペルフルオロ基」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などある。

## 【0028】

「多官能イソシアネート化合物」又は「ポリイソシアネート」は、多価有機基に結合し、平均で1個を超え、好ましくは2個以上のイソシアネート基である $-NCO$ を含有する化合物を意味し、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット及びイソシアヌレートなどである。

## 【0029】

「求核エチレン性不飽和化合物」は、1分子当たり少なくとも1個のイソシアネート反応性基、及び、ビニル、アリル及びアリルオキシ基を含む、少なくとも1個のエチレン性不飽和基を有する有機化合物を意味する。

## 【0030】

「求核水溶性化合物」は、1分子当たり少なくとも1個のイソシアネート反応性求核基、及び少なくとも1個の水溶性基を有する有機化合物を意味する。

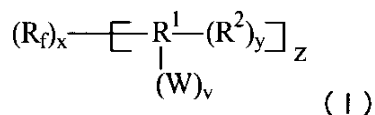
## 【発明を実施するための形態】

## 【0031】

本発明は、以下の式の新規のフルオロケミカルウレタン化合物を提供する。

## 【0032】

## 【化3】



## 【0033】

式中、

$R_f$ は、一価のペルフルオロアルキル基若しくは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アルキレン基若しくはペルフルオロオキシアルキレン基を含むフッ素含有基であり、

$R^1$ は、ポリイソシアネートの残基であり、

$W$ は、水溶性基含有部分であり、 $v$ は、1又は2であり、

$R^2$ は、以下の式を有し、

## 【0034】

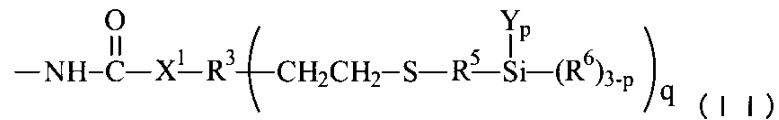
10

20

30

40

## 【化4】



10

## 【0035】

式中、

$\text{X}^1$  は、 $-\text{O}-$  又は  $-\text{NR}^4-$  であり、ここで、 $\text{R}^4$  は、 $\text{H}$  又は  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキルであり、

$\text{R}^3$  は、多価のアルキレン基若しくはアリーレン基、又はこれらの組み合わせであり、このアルキレン基は、所望により1個以上のカテナリー酸素原子を含有し、

$\text{R}^5$  は、二価のアルキレン基であり、このアルキレン基は、所望により1個以上のカテナリー酸素原子を含有し、

$\text{Y}$  は、加水分解性基であり、

$\text{R}^6$  は、一価のアルキル基又はアリール基であり、

20

$p$  が、1、2又は3、好ましくは、3であり、

$q$  は、1～5、好ましくは2～5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。

## 【0036】

より詳細には、式IのWは、式  $\text{W}^1 - \text{R}^7 - \text{X}^2 - \text{C}(\text{O}) - \text{NH} -$  を有し、ここで、 $\text{W}^1$  は、水溶性基であり、 $-\text{X}^2$  は、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 、又は  $-\text{NR}^4-$  であり、ここで、 $\text{R}^4$  は、 $\text{H}$  又は  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキルであり、 $\text{R}^7$  は、二価のアルキレン基若しくはアリーレン基、又はこれらの組み合わせであり、このアルキレン基は、所望により1個以上のカテナリー酸素原子を含有する。

## 【0037】

30

本発明者らは、理論に束縛されるものではないが、上記式Iの化合物は、基材表面との縮合反応を受け、式II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。本文中、「シロキサン」は、式Iの化合物に結合する  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$  結合を指す。水の存在下において、「Y」基は、「 $\text{Si}-\text{OH}$ 」基を加水分解し、更にシロキサンまで縮合する。

## 【0038】

式Iの化合物を含むコーティング組成物から調製されるコーティングは、それ自体がペルフルオロポリエーテルシランを含み、加えて、予め選択された基材の表面への結合から生じたシロキサン誘導体を含む。コーティングはまた、非反応性又は非縮合性である「 $\text{Si}-\text{Y}$ 」基、及び非反応性又は加水分解されたイソシアネート基を含むこともできる。組成物はまた、オリゴマーペルフルオロポリエーテルモノヒドライド、開始物質、及びペルフルオロポリエーテルアルコール及びエステル、並びにシルセスキオキサンのような付加物質を更に含有してもよい。同様に、コーティングされたフルオロケミカルウレタンは、それ自体、式Iのシランを含んでよく、加えて、基材表面との反応から生じるシロキサン誘導体を含んでよい。

40

## 【0039】

1つの実施形態では、本発明は、式Iの化合物の水溶液、分散液、エマルション又は懸濁液を含むコーティング組成物を提供する。あるいは、本発明は、式Iの化合物の有機溶媒溶液を含むコーティング組成物を提供する。更に、本発明は、基材と、式Iの化合物及び溶媒又は水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

50



提供する。コーティング組成物は、更に酸を含んでよい。1つの実施形態では、この方法は、基材と、式Iのシランを含むコーティング組成物とを接触させる工程、及び続けてその基材と水性酸とを接触させる工程を含む。

【0040】

式Iのフルオロケミカル化合物の調製に有用なポリイソシアネート化合物は、多価脂肪族部分、脂環式部分又は芳香族部分 ( $R^1$ )、又はビウレット、イソシアヌレート、若しくはウレトジオンに結合した多価脂肪族部分、脂環式部分又は芳香族部分、又はこれらの混合物を含むことができる多価有機基に結合したイソシアネート基を含む。好ましい多官能イソシアネート化合物は、少なくとも2個のイソシアネート ( $-NCO$ ) ラジカルを含有する。少なくとも2個の  $-NCO$  ラジカルを含有する化合物は、好ましくは、 $-NCO$  ラジカルが結合した、二価又は三価の脂肪族基、脂環式基、アラルキル基、又は芳香族基からなる。脂肪族の二価又は三価の基が好ましい。

10

【0041】

好適なポリイソシアネート化合物の代表的な例としては、本明細書で定義されたポリイソシアネート化合物のイソシアネート官能性誘導体が挙げられる。誘導体の例としては、イソシアネート化合物の、尿素、ビウレット、アロファネート、二量体及び三量体 (ウレトジオン及びイソシアヌレートなど)、及びこれらの混合物からなる群から選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。脂肪族、脂環式、アラルキル、又は芳香族ポリイソシアネートのようなあらゆる好適な有機ポリイソシアネートを、単独若しくは2つ以上の混合物として使用してよい。

20

【0042】

脂肪族ポリイソシアネート化合物は、一般的には、芳香族化合物より優れた光安定性を提供する。一方、芳香族ポリイソシアネート化合物は、一般的には、脂肪族ポリイソシアネート化合物より経済的であり、求核剤に対して反応性が高い。好適な芳香族ポリイソシアネート化合物としては、2,4-トルエンジイソシアネート (TDI)、2,6-トルエンジイソシアネート、トリメチロールプロパンによるTDIの付加物 (ペンシルバニア州ピッツバーグ (Pittsburgh) のバイエル社 (Bayer Corporation) からデスマデュア (Desmodur) (商標) CBとして入手可能)、TDIのイソシアヌレート三量体 (ペンシルバニア州ピッツバーグ (Pittsburgh) のバイエル社 (Bayer Corporation) からデスマデュア (Desmodur) (商標) ILとして入手可能)、ジフェニルメタン4,4'-ジイソシアネート (MDI)、ジフェニルメタン2,4'-ジイソシアネート、1,5-ジイソシアナト-ナフタレン、1,4-フェニレンジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、1-メチオキシ-2,4-フェニレンジイソシアネート、1-クロロフェニル-2,4-ジイソシアネート、及びこれらの混合物からなる群から選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

30

【0043】

有用な脂環式ポリイソシアネート化合物の例としては、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート ( $H_{12}$ MDI、ペンシルバニア州ピッツバーグ (Pittsburgh) のバイエル社 (Bayer Corporation) から入手可能なデスマデュア (Desmodur) (商標) として市販されている)、4,4'-イソプロピル-ビス (シクロヘキシルイソシアネート)、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、シクロブタン-1,3-ジイソシアネート、シクロヘキサン1,3-ジイソシアネート、シクロヘキサン1,4-ジイソシアネート (CHDI)、1,4-シクロヘキサンプス (メチレンジイソシアネート) (BDI)、二量体酸ジイソシアネート (バイエル社 (Bayer) から入手可能)、1,3-ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン ( $H_6$ XDI)、3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、及びこれらの混合物からなる群から選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

40

【0044】

有用な脂肪族ポリイソシアネート化合物の例としては、テトラメチレン1,4-ジイソシアネート、ヘキサメチレン1,4-ジイソシアネート、ヘキサメチレン1,6-ジイソ

50

シアネート (HDI)、オクタメチレン 1, 8 - ジイソシアネート、1, 12 - ジイソシアナトドデカン、2, 2, 4 - トリメチル - ヘキサメチレンジイソシアネート (TMDI)、2 - メチル - 1, 5 - ペンタメチレンジイソシアネート、ジイソシアネート二量体、ヘキサメチレンジイソシアネートの尿素、ヘキサメチレン 1, 6 - ジイソシアネート (HDI) のビウレット (ペンシルバニア州ピッツバーグ (Pittsburgh) のバイエル社 (Bayer Corporation) からのデスマデュア (DESMODUR) (商標) N - 1 0 0 及び N - 3 2 0 0)、HDI のイソシアヌレート (ペンシルバニア州ピッツバーグ (Pittsburgh) のバイエル社 (Bayer Corporation) からのデスマデュア (DEMODUR) (商標) N - 3 3 0 0 及びデスマデュア (DESMODUR) (商標) N - 3 6 0 0 として入手可能)、HDI のイソシアヌレートと HDI のウレトジオンのブレンド (ペンシルバニア州ピッツバーグ (Pittsburgh) のバイエル社 (Bayer Corporation) からデスマデュア (DESMODUR) (商標) N - 3 4 0 0 として入手可能)、及びこれらの混合物からなる群から選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

10

## 【0045】

有用なアラルキルポリイソシアネートの例としては、m - テトラメチルキシリレンジイソシアネート (m - TMXDI)、p - テトラメチルキシリレンジイソシアネート (p - TMXDI)、1, 4 - キシリレンジイソシアネート (XDI)、1, 3 - キシリレンジイソシアネート、p - (1 - イソシアナトエチル) フェニルイソシアネート、m - (3 - イソシアナトブチル) フェニルイソシアネート、4 - (2 - イソシアナトシクロヘキシル - メチル) フェニルイソシアネート、及びこれらの混合物からなる群から選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

20

## 【0046】

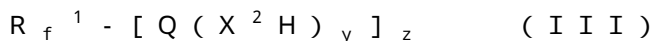
一般に、好ましいポリイソシアネートとしては、テトラメチレン 1, 4 - ジイソシアネート、ヘキサメチレン 1, 4 - ジイソシアネート、ヘキサメチレン 1, 6 - ジイソシアネート (HDI)、オクタメチレン 1, 8 - ジイソシアネート、1, 12 - ジイソシアネートドデカン、及びこれらの混合物、並びにビウレット、イソシアヌレート、又はウレトジオン誘導体からなる群から選択されるものが挙げられる。

## 【0047】

フルオロケミカルウレタンは、部分的に、一官能性又は二官能性ペルフルオロ基と、少なくとも 1 つの求核イソシアネート反応性官能基を有するフッ素化合物との反応生成物 (本明細書では「求核フッ素化合物」) を含む。このような化合物には、以下の式のもの

30

## 【0048】



式中、

$R_f^{1-}$  は、一価のペルフルオロアルキル基若しくは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アルキレン基若しくはペルフルオロオキシアルキレン基であり、

Q は、共有結合又は価数 z の多価アルキレン基であり、このアルキレンは、所望により 1 個以上のカテナリー (鎖中) 窒素又は酸素原子を含有し、所望により 1 個以上のスルホンアミド基、カルボキシアミド基又はカルボキシ官能基を含有し、

40

$X^2$  は、-O-、-NR<sup>4</sup>- 又は -S-、であり、ここで、R<sup>4</sup> は、H 又は C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> のアルキルであり、

y は、1 又は 2 であり、

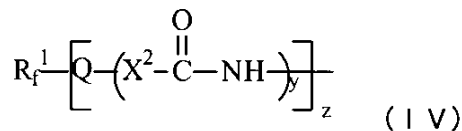
z は、1 又は 2 である。

## 【0049】

式 I 及び III に関して、求核フッ素化合物 (III) とポリイソシアネートのイソシアネート基との間の反応によって、以下の式の基が生成される。

## 【0050】

## 【化5】



10

## 【0051】

式中、 $R_f^1$ 、 $Q$ 、 $X^2$ 、 $y$ 及び $z$ は、式IIIについて前に定義した通りである。

## 【0052】

式III及びIVの $R_f^1$ 基は、直鎖、分枝鎖、又は環式のフッ素化基又はこれらの組み合わせを含有することができ、一価又は二価であることができる。 $R_f^1$ 基は、炭素-酸素-炭素鎖（即ち、オキシアルキレン基）を形成するために、炭素-炭素鎖中に、所望により1個以上のカテナリー酸素原子を含有することができる。完全にフッ素化された基が、一般的には好ましいが、2個の炭素原子毎に1つ以下のいずれかの原子が存在するならば、置換基として水素又は塩素原子も存在できる。

20

## 【0053】

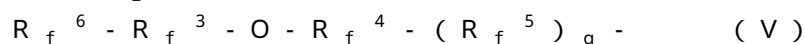
いずれかの $R_f^1$ 基は、少なくとも約40重量%のフッ素、より好ましくは少なくとも約50重量%のフッ素を含有することが更に好ましい。一価の $R_f^1$ 基の末端部分は、一般的には完全にフッ素化されており、好ましくは、例えば、 $CF_3-$ 、 $CF_3CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2-$ 、 $(CF_3)_2N-$ 、 $(CF_3)_2CF-$ 、 $SF_5CF_2-$ 、のような少なくとも3個のフッ素原子を含有する。特定の実施形態では、一価のペルフルオロアルキル基（即ち、式 $C_nF_{2n+1}-$ のもの）又は二価のペルフルオロアルキレン基（即ち、式 $-C_nF_{2n}-$ のもの）（式中、 $R_f^1$ 基において、好ましくは、 $n$ は2~12（両端含む）であって、より好ましくは、 $n=3~5$ であって、最も好ましくは、 $n=4$ である）である。

## 【0054】

有用なペルフルオロオキシアルキル基及びペルフルオロオキシアルキレン基は以下の式に相当する。

30

## 【0055】



式中、

$R_f^6$ は、一価のペルフルオロオキシアルキルにおいてはF（フッ素）であり、二価のペルフルオロオキシアルキレンにおいては開殻価電子（「 $\cdot$ 」）であり、

$R_f^3$ は、ペルフルオロアルキレン基であり、 $R_f^4$ は、1、2、3又は4個の炭素原子を有するペルフルオロアルキレンオキシ基、又はかかる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であり、 $R_f^5$ は、ペルフルオロアルキレン基であり、 $q$ は、0又は1である。式（IV）におけるペルフルオロアルキレン基 $R_f^3$ 及び $R_f^5$ は、直鎖又は分枝鎖であってよく、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よい。典型的な一価のペルフルオロアルキル基は、 $CF_3-$ 、 $CF_2-$ 、 $CF_2-$ であって、典型的な二価のペルフルオロアルキレンは、 $-CF_2-CF_2-$ 、 $-CF_2-$ 又は $-CF(CF_3)-$ である。ペルフルオロアルキレンオキシ基 $R_f^4$ の例としては、 $-CF_2-CF_2-O-$ 、 $-CF(CF_3)-CF_2-O-$ 、 $-CF_2-CF(CF_3)-O-$ 、 $-CF_2-CF_2-CF_2-O-$ 、 $-CF_2-O-$ 、 $-CF(CF_3)-O-$ 、及び $-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-O-$ 、が挙げられ、これらは、例えば、3~30回繰り返されてよい。

40

## 【0056】

50

ペルフルオロアルキレンオキシ基  $R_f^4$  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。ペルフルオロポリ(オキシアルキレン)基の典型的な例としては、

- [CF<sub>2</sub> - CF<sub>2</sub> - O]<sub>r</sub> -、 - [CF(CF<sub>3</sub>) - CF<sub>2</sub> - O]<sub>s</sub> -、 - [CF<sub>2</sub> CF<sub>2</sub> - O]<sub>r</sub> - [CF<sub>2</sub> O]<sub>t</sub> -、 - [CF<sub>2</sub> CF<sub>2</sub> CF<sub>2</sub> CF<sub>2</sub> - O]<sub>u</sub> 及び - [CF<sub>2</sub> - CF<sub>2</sub> - O]<sub>r</sub> - [CF(CF<sub>3</sub>) - CF<sub>2</sub> - O]<sub>s</sub> -、が挙げられ、式中、r、s、t 及び u のそれぞれは、1 ~ 50 の整数、好ましくは 2 ~ 25 の整数である。式 (V) に相当する好ましいペルフルオロオキシアルキル基は、CF<sub>3</sub> - CF<sub>2</sub> - CF<sub>2</sub> - O - [CF(CF<sub>3</sub>) - CF<sub>2</sub> O]<sub>s</sub> - CF(CF<sub>3</sub>) CF<sub>2</sub> - であり、式中、s は 1 ~ 50 の整数である。

10

## 【0057】

ペルフルオロオキシアルキレン化合物及びペルフルオロオキシアルキル化合物は、末端フッ化カルボニル基を生じる、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、エステル、又はアルコールに変換させてよい。次に、フッ化カルボニル若しくは酸、エステル又はそれらから生じたアルコールを更に反応させ、既知の手順に従って、所望のイソシアネート反応性基を導入してよい。

## 【0058】

20

式 I ~ III に関して、式中、x 又は z は 1 であり、モノアルコール及びモノアミンのような求核フルオロケミカル官能性化合物が考えられる。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、

CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>OH、

CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)NH<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH、

CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH、C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>SO<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OH、

CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>SO<sub>2</sub>N(H)(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH、C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>SO<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH、

30

CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>OH、

CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>OH、

CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OH、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH、

CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH、

CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>3</sub>、

CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>SH、

40

CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>OCF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH、

n - C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>CF(CF<sub>3</sub>)CON(H)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH、C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>CF(CF<sub>3</sub>)CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CH(CH<sub>3</sub>)OH、

C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>CON(H)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH、C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>1-36</sub>CF(CF<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>OH

など、及びこれらの混合物が挙げられる。所望により、その他のイソシアネート反応性官能基が、記載されたものの代わりに使用されてよい。

## 【0059】

50

式 I ~ III に関して、式中、x 又は z は 2 であり、フッ素化ポリオールが好ましい。好適なフッ素化ポリオールの代表的な例としては、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のような  $R_f^1 SO_2 N(CH_2 CH_2 OH)_2$ ;  $R_f^1 OC_6 H_4 SO_2 N(CH_2 CH_2 OH)_2$ ;  $C_6 F_{13} SO_2 N(C_3 H_7) CH_2 CH(OH) CH_2 OH$  のような  $R_f^1 SO_2 N(R') CH_2 CH(OH) CH_2 OH$ ;  $R_f^1 CH_2 CON(CH_2 CH_2 OH)_2$ ;  $R_f^1 CON(CH_2 CH_2 OH)_2$ ;  $CF_3 CF_2 (OCF_2 CF_2)_3 OCF_2 CON(CH_3) CH_2 CH(OH) CH_2 OH$ ;  $C_4 F_9 OCH_2 CH(OH) CH_2 OH$  のような  $R_f^1 OCH_2 CH(OH) CH_2 OH$ ;

$R_f^1 CH_2 CH_2 SC_3 H_6 OCH_2 CH(OH) CH_2 OH$ ;  $R_f^1 CH_2 CH_2 SC_3 H_6 CH(CH_2 OH)_2$ ;

$R_f^1 CH_2 CH_2 SCH_2 CH(OH) CH_2 OH$ ;  $R_f^1 CH_2 CH_2 SCH(CH_2 OH) CH_2 CH_2 OH$ ;

$C_5 F_{11} (CH_2)_3 SCH_2 CH(OH) CH_2 OH$  のような  $R_f^1 CH_2 CH_2 CH_2 SCH_2 CH(OH) CH_2 OH$ ;

$C_5 F_{11} (CH_2)_3 OCH_2 CH(OH) CH_2 OH$  のような  $R_f^1 CH_2 CH_2 CH_2 OCH_2 CH(OH) CH_2 OH$ ;

$R_f^1 CH_2 CH_2 CH_2 OC_2 H_4 OCH_2 CH(OH) CH_2 OH$ ;  $R_f^1 CH_2 CH_2 (CH_3) OCH_2 CH(OH) CH_2 OH$ ;

$R_f^1 (CH_2)_4 SC_3 H_6 CH(CH_2 OH) CH_2 OH$ ;  $R_f^1 (CH_2)_4 SCH_2 CH(CH_2 OH)_2$ ;

$R_f^1 (CH_2)_4 SC_3 H_6 OCH_2 CH(OH) CH_2 OH$ ;  $R_f^1 CH_2 CH(C_4 H_9) SCH_2 CH(OH) CH_2 OH$ ;

$R_f^1 CH_2 OCH_2 CH(OH) CH_2 OH$ ;  $R_f^1 CH_2 CH(OH) CH_2 SCH_2 CH_2 OH$ ;

$R_f^1 CH_2 CH(OH) CH_2 OCH_2 CH_2 OH$ ;  $R_f^1 CH_2 CH(OH) CH_2 OCH_2 CH_2 OH$ ;

$R_f^1 CH_2 CH(OH) CH_2 OH$ ;  $R_f^1 R'' SCH(R''') OH) CH(R''') OH) SR'' R_f$ ;

$(R_f^1 CH_2 CH_2 SCH_2 CH_2 SCH_2)_2 C(CH_2 OH)_2$ ;  $((CF_3)_2 CFO(CF_2)_2 (CH_2)_2 SCH_2)_2 C(CH_2 OH)_2$ ;

$(R_f^1 R'' SCH_2)_2 C(CH_2 OH)_2$ ; 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( $HOCH_2 CF_2 OC_2 F_4 O(CF_2)_4 OC_2 F_4 OCF_2 CH_2 OH$ ); 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( $HOCH_2 CF_2 CF_2 O(CF_2)_4 OCF_2 CF_2 CH_2 OH$ ); ポリ - 3 - フォックス (Poly-3-Fox) (商標) (オハイオ州アクロン (Akron) のオムノバ・ソリューションズ社 (Omnova Solutions, Inc.) 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って生成されたフッ素化オキセタンポリオール; 米国特許第 4, 508, 916 号 (ニューウェル (Newell) ら) に記載されるように、フッ素化有機基置換エポキシドを、少なくとも 2 個のヒドロキシル基を含有する化合物で開環付加重合することで調製されたポリエーテルアルコール; フォンブリン (Fomblin) (商標) ZDOL ( $HOCH_2 CF_2 O(CF_2 O)_{8-12} (CF_2 CF_2 O)_{8-12} CF_2 CH_2 OH$ 、オーシモント (Ausimont) から入手可能) が挙げられ、式中、 $R_f^1$  は、1 ~ 12 個の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基であるか、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であり、全てのペルフルオロカーボン鎖は、6 個以下の炭素原子を有するか、これらの混合物であり、 $R'$  は、1 ~ 4 個の炭素原子のアルキルであり、 $R''$  は、1 ~ 12 個の炭素原子の分枝鎖又は直鎖アルキレン、2 ~ 12 個の炭素原子のアルキレンチオ - アルキレン、2 ~ 12 個の炭素原子のアルキレン - オキシアルキレン、又は 2 ~ 12 個

10

20

30

40

50

の炭素原子のアルキレンイミノアルキレンであり、ここで、窒素原子は、第三置換体として、水素又は1～6個の炭素原子を含有し、及びR' ' 'は、1～12個の炭素原子の直鎖又は分枝鎖アルキレン又は式 $C_r H_{2r} (OC_s H_{2s})_t$ のアルキレン-ポリオキシアルキレンであり、ここで、rは、1～12であり、sは、2～6であり、及びtは、1～40である。

【0060】

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)(オハイオ州アクロン(Akron)のオムノバ・ソリューションズ社(Omnova Solutions, Inc.)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って生成されたフッ素化オキセタン；  
 米国特許第4,508,916号(ニューウェル(Newell)ら)に記載されるように、フッ素化有機基置換エポキシドを、少なくとも2個のヒドロキシル基を含有する化合物で開環付加重合することで調製されたポリエーテルアルコール；フオンブリン(Fomblin)(商標)ZDOL( $HOCH_2CF_2O(CF_2O)_{8-12}(CF_2CF_2O)_{8-12}CF_2CH_2OH$ 、オーシモント(Ausimont)から入手可能)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( $HOCH_2CF_2OC_2F_4O(CF_2)_4OC_2F_4OCF_2CH_2OH$ )；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( $HOCH_2CF_2CF_2O(CF_2)_4OCF_2CF_2CH_2OH$ )が挙げられる。

【0061】

少なくとも1個のフッ素含有基からなる、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( $HOCH_2CF_2CF_2O(CF_2)_4OCF_2CF_2CH_2OH$ )及び $CF_3CF_2CF_2-O-[CF(CF_3)CF_2O]_{3-25}-CF(CF_3)-$ が挙げられる。このペルフルオロポリエーテル基は、ヘキサフルオロプロピレンオキシドのオリゴマー化に由来することができる。かかるペルフルオロポリエーテル基は、環境に優しい特性を有しているため、特に好ましい。

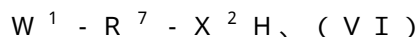
【0062】

式Iの化合物は、水中でより容易に分散することができる撥水性添加物を得るために、水溶性基を形成することのできる1つ以上の水溶性基を含む。好適な水溶性基としては、カチオン性基、アニオン性基及び双極性基並びに非イオン性水溶性基が挙げられる。

【0063】

フルオロケミカル化合物は更に、部分的に、1つ以上の水溶性基を含む水溶性化合物と少なくとも1個のイソシアネート反応性求核基との反応生成物を含んでよい。水溶性化合物は、以下の式で表すことができる。

【0064】



式中、

$W^1$ は、水溶性基であり、 $-X^2 H$ は、 $-NH_2$ 、 $-SH$ 、 $-OH$ 、又は $-NR^4 H$ のようなイソシアネート反応性基であり、ここで、 $R^4$ は、H又は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、及び $R^7$ は、二価のアルキレン基若しくはアリーレン基、又はこれらの組み合わせであり、このアルキレン基は、所望により1個以上のカテナリー酸素原子を含有する。

【0065】

水溶解性又は水分散性を改善する水溶性化合物の水溶性基としては、例えば、カルボキシレート、スルフェート、スルホネート、ホスフェート、ホスホネート、アンモニウム、及び四級アンモニウム基が挙げられる。かかる基は、それぞれ $-CO_2 M$ 、 $-OSO_3 M$ 、 $-SO_3 M$ 、 $-PO(OM)_2$ 、 $-P(OM)_3$ 、 $-N(R^8)_3 X$ 、として表され、式中、Mは、H、又はナトリウム、カリウム、カルシウム及び $N(R^4)_3 H^+$ (ここで

10

20

30

40

50

、 $R^4$  は、 $H$  又は  $C_1 \sim C_4$  アルキルである) のような 1 当量の一価又は二価の可溶性カチオンであり、 $X$  は、ハロゲン化物、水酸化物、カルボキシレート、スルホネートなどからなる群から選択されるもののような可溶性アニオンであり、及び  $R^8$  は、約 1 ~ 約 12 個の炭素原子を有するフェニル基、脂環式基若しくは直鎖又は分枝鎖脂肪族基からなる群から選択される。好ましくは、 $R^8$  は、1 ~ 4 個の炭素原子を有する低級アルキル基である。基 -  $NR^8_3 X$  は、例えばトリメチルアンモニウムクロライド、ピリジニウムスルフェートなどの水溶性酸など、又はアンモニウム置換体である。基 -  $NR^8_2 H X$  は、ジメチルアンモニウムアセテート又はジメチルアンモニウムプロピオネートのような水溶性酸の塩である。基 -  $NR^8 H_2 X$  は、メチルアンモニウムアセテート又はメチルアンモニウムプロピオネートのような水溶性酸の塩である。基 -  $NH_3 X$  は、アンモニウムアセテート又はアンモニウムプロピオネートのような、水溶性酸の塩である。この塩形態は、酸性基と、アミン、四級アンモニウム水酸化物、アルカリ金属炭酸塩又は水酸化物などの塩基とを単純に中和するか、あるいは、アミノ基と、カルボン酸、スルホン酸、ハロ酸などを単純に反応させることで生成することができる。

【0066】

好適な水溶性基を有するイオン性水溶性化合物の実例としては、 $HOCH_2COOH$  ;  $HSCCH_2COOH$  ;  $(HOCH_2CH_2)_2NCH_2COOH$  ;  $HOC(CO_2H)(CH_2CO_2H)_2$  ;  $(H_2N(CH_2)_nCH_2)_2NCH_3$  (式中、 $n$  は、1 ~ 3 の整数である) ;  $(HOCH_2)_2C(CH_3)COOH$  ;  $(HO(CH_2)_nCH_2)_2NCH_3$  (式中、 $n$  は、1 ~ 3 の整数である) ;  $HOCH_2CH(OH)CO_2Na$  ;  $N$  - (2 - ヒドロキシエチル) イミノ二酢酸 ( $HOCH_2CH_2N(CH_2COOH)_2$ ) ;  $L$  - グルタミン酸 ( $H_2NCH(COOH)(CH_2CH_2COOH)$ ) ; アスパラギン酸 ( $H_2NCH(COOH)(CH_2COOH)$ ) ; グリシン ( $H_2NCH_2COOH$ ) ; 1, 3 - ジアミノ - 2 - プロパノール -  $N, N, N', N'$  - 四酢酸 ( $HOCH(CH_2N(CH_2COOH)_2)_2$ ) ; イミノ二酢酸 ( $HN(CH_2COOH)_2$ ) ; メルカプトコハク酸 ( $HSCCH(COOH)(CH_2COOH)$ ) ;  $H_2N(CH_2)_4CH(COOH)N(CH_2COOH)_2$  ;  $HOCH(COOH)CH(COOH)CH_2COOH$  ;  $(HOCH_2)_2CHCH_2COO^- (NH(CH_3)_3)^+$  ;  $CH_3(CH_2)_2CH(OH)CH(OH)(CH_2)_3CO_2K$  ;  $H_2NCH_2CH_2OSO_3Na$  ;  $H_2NC_2H_4NHC_2H_4SO_3H$  ;  $H_2NC_3H_6NH(CH_3)C_3H_6SO_3H$  ;  $(HOC_2H_4)_2NC_3H_6OSO_3Na$  ;  $(HOCH_2CH_2)_2NC_6H_4OCH_2CH_2OSO_2OH$  ;  $N$  - メチル - 4 - (2, 3 - ジヒドロキシプロポキシ) ピリジニウムクロライド、 $((H_2N)_2C_6H_3SO_3)^- (NH(C_2H_5)_3)^+$  ; ジヒドロキシ安息香酸 ; 3, 4 - ジヒドロキシ安息香酸 ; 3 - (3, 5 - ジヒドロキシフェニル) プロピオン酸 ; 上述のアミン、カルボキシル酸、及びスルホン酸の塩 ; 一般式  $R-N[(CH_2CH_2O)_xH[(CH_2CH_2O)_y]H$  のジオールアミン (ここで、 $x + y = 2, 5, 10, 15$  及び  $50$ )、一般式  $R-N[(CH_2CH_2O)_x]H-CH_2CH_2CH_2-N[(CH_2CH_2O)_y]H[CH_2CH_2O)_zH]$  のトリオールアミン (ここで、 $x + y + z = 3, 10, 15$  及び  $50$ )、及び示されたトリオールアミン及びジオールアミンのアンモニウム塩 (ここで、 $R$  は、アルキル (アクゾケミカル (Akzo Chemical) から入手可能) であり、及びこれらの混合物、からなる群から独立して選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

【0067】

典型的な非イオン水溶性基には、ポリ (オキシアルキレン) 基が含まれる。好ましいポリ (オキシアルキレン) 基としては、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシテトラメチレンのような 1 ~ 4 個の炭素原子を有するもの、及びオキシエチレン単位及びオキシプロピレン単位の双方を有するポリマーのようなコポリマーが挙げられる。ポリ (オキシアルキレン) 含有有機化合物は、ヒドロキシ基又はアミノ基のような 1 つ又は 2 つのイソシアネート反応性官能基を含んでよい。

【0068】

10

20

30

40

50

ポリ(オキシアルキレン)含有化合物の例としては、例えばポリエチレングリコールのメチル又はエチルエーテル、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドのランダム又はブロックコポリマーのヒドロキシ末端メチル又はエチルエーテル、ポリエチレンオキシド、ポリ(エチレングリコール)、ポリ(プロピレングリコール)、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドのヒドロキシ末端コポリマー(ブロックコポリマーを含む)、ジェファミン(Jeffamine)(商標)ED、ジェファミン(Jeffamine)(商標)EDR-148のようなジアミノ末端ポリ(オキシアルキレン)及びポリ(オキシアルキレン)チオールのアミノ末端メチル又はエチルエーテルのようなポリグリコールのアルキルエーテルが挙げられる。

【0069】

10

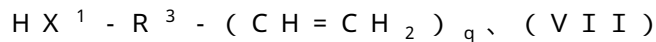
フルオロケミカルウレタン化合物は、部分的に、イソシアネート反応性求核反応基を有する求核エチレン性不飽和化合物と、少なくとも1つのエチレン性不飽和基(以下「求核不飽和化合物」とする)との反応生成物を含む。不飽和基は、ビニル、アリル又はアリルオキシであってよく、求核官能基は、アミノ又はヒドロキシ基であってよい。好ましくは、不飽和基は、例えば $\text{CH}_2 = \text{CHO}$ -のようなビニルオキシ基ではない。好ましくは、求核不飽和化合物は、ヒドロキシル基及び少なくとも2つの不飽和基を有する多価不飽和化合物である。好ましくは、不飽和基は、脱離しやすいので、(メタ)アクリロイル基ではない。

【0070】

このような化合物には、以下の式のものが挙げられる。

20

【0071】



式中、

$\text{X}^1$  は、 $-\text{O}-$  又は  $-\text{NR}^4-$  であり、ここで、 $\text{R}^4$  は、 $\text{H}$  又は  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキルであり、

$\text{R}^3$  は、二価のアルキレン基若しくはアリーレン基であるか、又はこれらの組み合わせであり、このアルキレン基は、所望により1個以上のカテナリ-酸素原子を含有し、及び $q$  は、1~5である。

【0072】

好ましくは、 $q$  は、1を超える。生じた求核多価不飽和化合物によって、ウレタン化合物に多価シラン基を付加することが可能となる。シラン基と $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{X}^1$ 基とのモル比は、1:1を超えてよく、又は2:1を超えてよい。好ましくは、 $\text{HX}^1-$ は、芳香環、例えば、フェノール化合物が有するものに、直接は結合しない。

30

【0073】

式VIIの化合物には、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール、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、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ビスフェノール-A、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコール、テトラエチレングリコール、トリシクロデカンジメタノール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセロール、ペンタエリスリトール、及びジペンタエリスリトールペンタアクリレートのようなポリオールの末端モノ-、ジ-又はポリ-不飽和エーテルが挙げられる。

40

【0074】

有用な求核不飽和化合物としては、アリルアルコール、メタリルアルコール、アリルオキシエチルアルコール、2-アリルオキシメチルプロパノール(ジメチロールエタンから)、及び2,2-ジ(アリルオキシメチル)ブタノール(トリメチロールプロパンから)のようなヒドロキシアルケン、並びにそれらに対応するアミンが挙げられる。

【0075】

求核不飽和化合物(VII)は、ポリイソシアネートのイソシアネート基の一部と反応して、側鎖不飽和基(以下のVIII)を有するウレタン化合物を形成し、続けて、チ

50



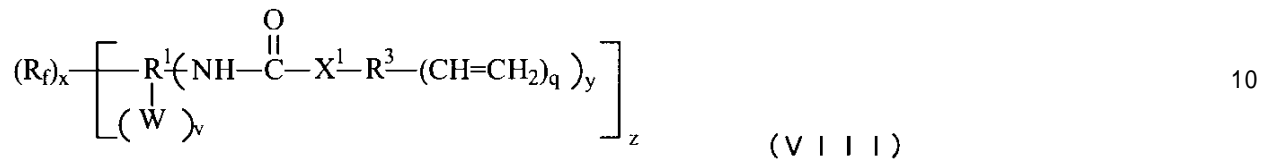
オシランと反応して式 I の化合物を形成してよい。

【 0 0 7 6 】

求核不飽和化合物とイソシアネートとの反応生成物は、以下の一般式を有する。

【 0 0 7 7 】

【化 6】



【 0 0 7 8 】

式中、

$R_f$  は、一価のペルフルオロアルキル基若しくは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アルキレン基若しくはペルフルオロオキシアルキレン基を含むフッ素含有基であり、

$R^1$  は、ポリイソシアネートの残基であり、

W は、水溶性基含有部分であり、 $v$  は、1 又は 2 であり、

$X^1$  は、 $-\text{O}-$  又は  $-\text{NR}^4-$  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、

$R^3$  は、二価のアルキレン基若しくはアリーレン基であるか、又はこれらの組み合わせであり、このアルキレン基は、所望により 1 個以上のカテナリー酸素原子を含有し、

$x$  は、1 又は 2 であり、

$y$  は、少なくとも 1 であり、

$z$  は、1 又は 2 であり、及び

$q$  は、1 ~ 5、好ましくは 2 ~ 5 である。

【 0 0 7 9 】

フルオロケミカルウレタン化合物は、部分的に、チオシランと式 V I I 又は V I I I の化合物の不飽和基とのフリーラジカル付加反応生成物を含む。

【 0 0 8 0 】

チオシランは、以下の式を有する。

【 0 0 8 1 】

【化 7】



【 0 0 8 2 】

式中、

$R^5$  は、二価のアルキレン基であり、このアルキレン基は所望により 1 個以上のカテナリー酸素原子を含有し、

Y は、加水分解性基であり、

$R^6$  は、一価のアルキル基又はアリール基であり、及び

p は、1、2又は3である。

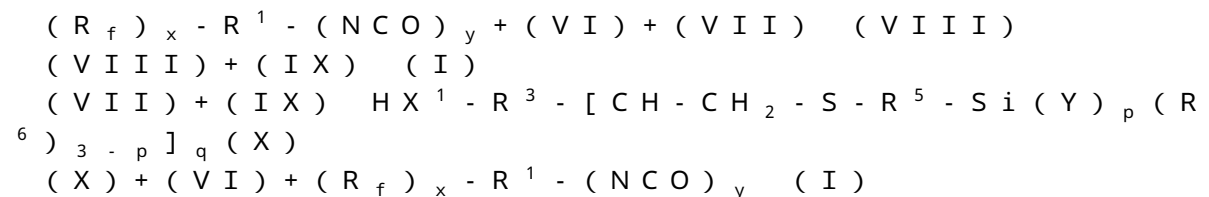
【0083】

Y は、例えばハロゲン化物、C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルコキシル基、アシルオキシ基、又は米国特許第5,274,159号に記載されるようなポリオキシエチレン基のようなポリオキシアルキレン基、のような式(VIII)における加水分解性基を表す。加水分解性基の具体的な例としては、メトキシ、エトキシ及びプロポキシ基、塩素及びアセトキシ基が挙げられる。R<sup>6</sup> は、一般的には非加水分解性である。

【0084】

チオシラン(IX)は、求核不飽和化合物(VII)と反応して付加生成物を形成してよく、続けて、この付加生成物は、ポリイソシアネートと(求核フッ素化合物及び水溶性化合物(VI)によって官能化される前後のいずれかで)反応することができる。あるいは、式VIIの求核不飽和化合物は、最初にポリイソシアネートと反応して式VIIIのウレタン化合物を形成し、このウレタン化合物からの側鎖エチレン性不飽和基に対するチオシランへのフリーラジカル付加が続いてよい。好ましくは、求核不飽和化合物(VII)は、最初にポリイソシアネートと(再度、求核フッ素化合物(III)及び/又は水溶性化合物(VI)によって官能化される前又は後に)反応して、側鎖不飽和基を有するウレタン化合物を形成し、そのウレタン化合物にフリーラジカル付加によってチオシランが加えられる。一般的な反応スキームは、以下に示される。

【0085】



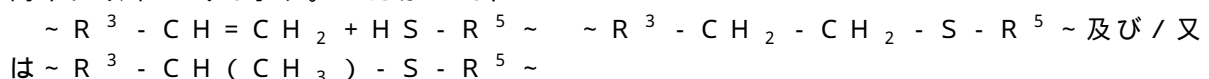
有用なチオシランとしては、(メルカプトメチル)ジメチルエトキシシラン、(メルカプトメチル)メチルジエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン(メルカプトメチル)メチルジエトキシシランが挙げられる。

【0086】

フリーラジカル開始剤を使用して、チオシラン(IX)のエチレン性不飽和化合物(VII)又は(VIII)のいずれかへの付加が達成され得る。有用なフリーラジカル開始剤としては、無機及び有機過酸化物、ヒドロペルオキシド、過硫酸塩、アゾ化合物、酸化還元系(例えば、K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>及びNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、及びK.K.ダイエットライカー(K.K. Dietliker)著、「コーティング、インク及び塗料におけるUV製剤及びEB製剤の化学と技術(Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints)」(第3巻)276~298頁(ロンドン、SITAテクノロジー社(SITA Technology Ltd.)(1991)に記載されるもののようなフリーラジカル光開始剤が挙げられる。代表的な例としては、過酸化水素、過硫酸カリウム、t-ブチルヒドロペルオキシド、過酸化ベンゾイル、t-ブチルペルベンゾアート、クメンヒドロペルオキシド、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピロニトリル)、(VAZO 67)及びアゾビス(イソプロピロニトリル)(AIBN)が挙げられる。当業者は、反応開始剤の選択は、具体的な反応条件、例えば、溶媒の選択に応じて決定されることを理解するだろう。

【0087】

チオシランへのフリーラジカル付加によって、エチレン性不飽和基の少なくとも1つ以上の炭素が置換されることが可能であることが理解され、より少ない置換炭素への付加を簡単に以下の式で示す。したがって、



フルオロケミカル化合物は、求核不飽和化合物(複数)と、求核フルオロケミカル化合物(III)と、ポリイソシアネート化合物(複数)とを単純にブレンドすることで生成

10

20

30

40

50

することが可能であり、続けて、不飽和基にチオシラン (IX) へのフリーラジカル付加がされる。当業者に理解されるように、所望のフルオロケミカルウレタン化合物を生成するために、ブレンドの順序又は工程の順序は、限定されず、変更可能である。1つの実施形態では、例えば、ポリイソシアネート化合物 (複数) 及び求核フルオロケミカル化合物 (III) は、最初に、イソシアネート基のある部分と反応し、続けて、イソシアネート残基のうちのある部分を有する求核不飽和化合物 (VII) と反応し、続けて、側鎖不飽和基にチオシラン (IX) のフリーラジカル付加がされる。

【0088】

一般に、中間連続体又は生成前混合物として、求核反応性成分、ポリイソシアネート及び溶媒は、乾式反応器と一緒に投入される。均質な混合物又は溶液が得られると、触媒が所望により追加され、反応混合物は、ある温度で、縮合反応が起こるのに十分な時間加熱される。反応の進行は、IR中のイソシアネート及び/又はヒドロキシピークの消失を観察することで決定できる。次に、式 (IX) のチオシランへのフリーラジカル付加で、式 (VII) の生成物は官能化され得る。

【0089】

一般に、求核フッ素化合物  $R_f - Q(X^2H)_z$  (III) は、5 ~ 50 モルパーセントの入手可能なイソシアネート官能基と反応するのに十分な量で使用される。好ましくは、化合物 III は、10 ~ 30 モルパーセントのイソシアネート基と反応するのに使用される。約 50 ~ 95 モルパーセント、好ましくは 70 ~ 90 モルパーセントのイソシアネート残基は、求核不飽和化合物 (VII) 及び水溶性化合物 (III) によって官能化され、続けて、チオシラン (IX) へのフリーラジカル付加がされるか、あるいは、式 VII と IX の化合物の反応物が生成され、側鎖フルオロケミカル基、水溶性基及び側鎖シラン基を有する式 I のウレタン化合物が生じる。一般に、求核不飽和化合物 (VII) 及び水溶性化合物 (III) は、それぞれ独立して約 25 ~ 50 モルパーセント、好ましくは 30 ~ 45 モルパーセントのイソシアネート基と反応する。

【0090】

好ましくは、(フッ素含有求核化合物、水溶性化合物及び求核不飽和化合物の双方の) 求核基の総当量数と、イソシアネート基の総当量数との比率は、約 1 : 1 であり、即ち全て又は本質的に全てのイソシアネート基が反応する。

【0091】

反応条件 (例えば、使用される反応温度及び/又はポリイソシアネート) によって、イソシアネートの縮合反応を達成するために、反応混合物の約 0.5 重量パーセントまでの濃度の触媒を使用し得るが、典型的には約 0.00005 ~ 約 0.5 重量パーセントが使用され、0.02 ~ 0.1 重量パーセントが好ましい。一般に、求核基がアミン基である場合、触媒は不要である。

【0092】

好適な触媒としては、三級アミン及びスズ化合物が挙げられるが、これらに限定されない。有用なスズ化合物の例としては、オクチル酸スズ、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジ - 2 - エチルヘキサノエート、及びジブチルスズオキシドなどの、スズ II 及びスズ IV 塩類が挙げられる。有用な三級アミン化合物の例としては、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエチレンジアミン、トリプロピルアミン、ビス (ジメチルアミノエチル) エーテル、モルホリン化合物、例えばエチルモルホリン、及び 2, 2' - ジモルホリノジエチルエーテル、1, 4 - ジアザピシクロ [2.2.2] オクタン (DABCO、ウイスコンシン州ミルウォーキー (Milwaukee) のアルドリッチ・ケミカル社 (Aldrich Chemical Co.))、及び 1, 8 - ジアザピシクロ [5.4.0] ウンデカ - 7 - エン (DBU、ウイスコンシン州ミルウォーキー (Milwaukee) のアルドリッチ・ケミカル社 (Aldrich Chemical Co.)) が挙げられる。スズ化合物が好ましい。酸触媒が使用される場合、反応後に生成物が除去されるか、中和されるのが好ましい。触媒が存在することで、接触角性能に悪影響を及ぼす可能性があることが分かっている。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 9 3 】

ウレタン分子の混合物を含む本発明のフルオロケミカル化合物は、バッチ方法に加えて、以下の段階的な合成によっても生成されることができる。合成において、ポリイソシアネート及びフッ素化求核化合物（ⅠⅠⅠ）は、乾燥状態において、好ましくは溶媒中に一緒に溶解され、次に、生じた溶液は、所望により触媒の存在下で、縮合反応を達成するのに十分な温度で加熱される。その結果、側鎖フッ素含有基は、イソシアネート官能性ウレタンオリゴマー及び化合物と結合する。

## 【 0 0 9 4 】

次に、生じたイソシアネートフルオロケミカル官能性ウレタン化合物は、更に1つ以上の求核不飽和化合物（ⅤⅠⅠ）及び水溶性化合物（ⅤⅠ）と反応し、上述の反応混合物に加えられ、イソシアネート残基又はイソシアネート残基の大部分と反応し、側鎖フルオロケミカル基、水溶性基及び側鎖不飽和基の双方を有するウレタン化合物が生じる。次に、不飽和基は、チオシラン（ⅠⅩ）へのフリーラジカル付加によって更に官能化される。

## 【 0 0 9 5 】

本発明による組成物は、基材上にコーティングされ、少なくとも部分的に硬化されて、コーティングされた物品を提供する。いくつかの実施形態では、重合したコーティングは、傷抵抗、落書き耐性、汚れ防止、接着剤剥離、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よい。本発明によるコーティング物品としては、例えば、眼鏡レンズ、鏡、窓、接着剤剥離ライナー、及び落書き防止フィルムが挙げられる。

## 【 0 0 9 6 】

好適な基材としては、例えば、ガラス（例えば、窓、並びに例えば、レンズ及び鏡のような光学素子）、セラミック（例えば、セラミックタイル）、セメント、石、クリアコート表面（例えば、車体パネル、ボートの表面）、金属（例えば、建築用の支柱）、紙（例えば、接着剤剥離ライナー）、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、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、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。この基材はフィルムやシートであるか、何らかの他の形態であってよい。基材は、透明又は半透明の表示要素を含んでよく、その表示要素上に所望によりセラマー又はシルセスキオキサンのハードコートを有してよい。

## 【 0 0 9 7 】

いくつかの実施形態では、フルオロケミカルウレタン化合物、並びに水及び/又は溶媒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又は水懸濁液、エマルジョン、分散液又は溶液を含む。コーティングとして適用される際、コーティング組成物は、様々な基材のいずれに対しても疎油性、親水性及び防汚特性を付与する。

## 【 0 0 9 8 】

「疎油性」は、油又は油脂をはじくか、混合しにくい傾向を有することを意味し、「親水性」は、水と結合するか、水を吸収する傾向が強いことを意味する。したがって、式Ⅰの化合物は、基材に適用される際、コーティングの乾燥及び硬化後の測定において、基材が、約60°未満、好ましくは約50°未満、及び最も好ましくは45°未満の水との後退接触角、及び少なくとも20°、好ましくは少なくとも25°、及び最も好ましくは少なくとも30°のn-ヘキサデカンとの後退接触角を示す程度まで基材の表面張力を低下させる。疎油性表面は、汚れを阻止又は防ぎ、親水性表面は、表面上に水を「広げる」であろう。

## 【 0 0 9 9 】

フルオロケミカル化合物は、水中に、溶解、懸濁、又は分散することが可能であり、基材上にコーティングするのに好適なコーティング組成物を形成する。一般に、コーティング組成物は、（成分の総重量に対して）約0.1~約50重量パーセント、更には約90

10

20

30

40

50

重量パーセント以下の不揮発性固体を含有できる。好ましくは、コーティング組成物は、約1～10パーセントの全固体分を含有する。より好ましくは、コーティングに使用されるフルオロケミカルウレタン化合物の量は、固形分の約0.1～約0.5重量パーセントである。

#### 【0100】

溶媒溶液において、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、ヒドロフルオロカーボン、ヒ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。

#### 【0101】

製造の簡便性及びコストの理由から、本発明の組成物は、シランに由来する1つ以上のポリエーテルイソシアネートの濃縮物を使用の直前に希釈することで調製することができる。濃縮物は、一般的に、有機溶媒中に式Iの化合物の濃縮溶液を含む。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。シランに由来するフッ素化イソシアネートは、高濃度で有機溶媒中に分散することができることが分かっている。

10

#### 【0102】

いくつかの実施形態では、コーティング組成物は、式Iのウレタン化合物の水性分散液、溶液又は懸濁液を含む。式IIの「q」が2以上であるような場合、シリル基が高濃度であるため、水溶性基と化合物は、水中で容易に懸濁する。これらの水性コーティング組成物は、攪拌しながら、所望により界面活性剤を含有する水に加えて化合物の有機溶媒溶液と水を「転化」させ、攪拌しながら減圧下で有機溶媒を除去することで調製され得る。懸濁液を攪拌する手段としては、高剪断混合器が好ましい。

20

#### 【0103】

エマルションの調製に有用な界面活性剤としては、アニオン性、非イオン性、及び両性の種類の界面活性剤が挙げられる。シラン基及びシロキサン基に悪影響を及ぼすため、カチオン性界面活性剤は一般的には有用ではない。有用なアニオン性界面活性剤としては、スルホコハク酸塩及びその誘導体、アルキルアリアルスルホン酸塩、オレフィンスルホン酸塩、リン酸塩エステル、エトキシ化アルキルフェノールの硫酸塩及びスルホン酸塩、エトキシ化脂肪族アルコールの硫酸塩及びスルホン酸塩、並びにこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。有用な非イオン性界面活性剤としては、エトキシ化脂肪族アルコール、エトキシ化脂肪族エステル、エトキシ化脂肪酸、エトキシ化アルキルフェノール、エチレンオキシド-プロピレンオキシドブロックコポリマー、及びこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。有用な両性界面活性剤としては、ベタイン誘導体、スルホベタイン誘導体、及びこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

30

#### 【0104】

水に加えて、本発明の組成物は、有機酸又は無機酸を含んでもよい。有機酸としては、酢酸、クエン酸、ギ酸など； $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2\text{K}$ 又は式 $\text{R}_f^2[-(\text{L})_a-\text{Z}]_b$ （式中、 $\text{R}_f^2$ は、一価のペルフルオロアルキル基若しくはペルフルオロオキシ基、又は二価のペルフルオロアルキレン基若しくはペルフルオロアルキレンオキシ基を表し、Lは有機二価連結基を表し、Zはカルボン酸、スルホン酸又はリン酸基などの酸基を表し、aは、0又は1であり、bは、1又は2である）で表すことができるもののようなフッ素化有機酸が挙げられる。

40

#### 【0105】

好適な $\text{R}_f^2$ 基の例としては、 $\text{R}_f$ において上述されたものが挙げられる。式(IV)の有機酸の例としては、デュポン(DuPont)から市販されている、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)_{10-30}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ 、又は $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ が挙げられる。無機酸の例としては、硫酸、塩酸などが挙げられる。酸は、一般的に、シランの重量に対して、約0.01～10重量%、より好ましくは0.05～5重量%の量で、組成物中に含まれる。

50

## 【0106】

酸は、コーティング組成物自体に処方されるか、又はペルフルオロポリエーテルシランと共にコーティングした後で処方されてよく、コーティング基材は、酸溶液に浸漬されて、シロキサン層の形成をもたらす。

## 【0107】

コーティング組成物は、コーティングの耐久性を実質的に増加させることが見出されているアミノシランを更に含んでよい。一般に、アミノシランは、コーティング組成物の全固体分に対して、0.1～25重量%で加えられることが可能である。出願人によって、この上限を超えると、コーティングにおいて曇りが増加し、艶が失われ、この下限を下回ると、摩擦抵抗が低いことが観察されている。好ましくは、アミノシランは1～10重量%であって、最も好ましくは2～7重量%である。少量のイソプロパノール又は他の好適な溶媒が、アミノシランの安定性を改善させるために加えられてよい。

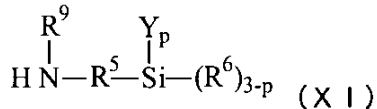
10

## 【0108】

有用なアミノシランは、以下の一般式によって表され得る。

## 【0109】

## 【化8】



20

## 【0110】

式中、

R<sup>9</sup>は、H、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル、又は-R<sup>5</sup>-Si(Y<sub>p</sub>)(R<sup>6</sup>)<sub>3-p</sub>であり、  
R<sup>5</sup>は、二価のアルキレン基であり、このアルキレン基は、所望により1個以上のケタリー酸素原子を含有し、

Yは、加水分解性基であり、

R<sup>6</sup>は、一価のアルキル基又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。

30

## 【0111】

本発明を実施するのに有用ないくつかのアミノシランは、米国特許第4,378,250号に記載されており、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プロボキシシラン、  
-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、

米国特許第4,378,250号に記載されるもの、N-(  
-アミノエチル)-  
-アミノエチルトリメトキシシラン、N-(  
-アミノエチル)-  
-アミノエチルトリエトキシシラン、N-(  
-アミノエチル)-  
-アミノエチルトリプロボキシシラン、N-(  
-アミノエチル)-  
-アミノエチルトリメトキシシラン、N-(  
-アミノエチル)-  
-アミノエチルトリエトキシシラン、N-(  
-アミノエチル)-  
-アミノエ

40

50

チルト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 ) - - アミノエチルトリエトキシシラン、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、などの、少量 ( アミノシランの全量に対して、20モルパーセント未満 ) のカテナリー窒素含有アミノシランが挙げられる。

10

## 【0112】

本発明のコーティング組成物は、シルセスキオキサンを含んでよい。有用なシルセスキオキサンとしては、式  $R^{10}_2 Si(OR^{11})_2$  のジオルガノオキシシラン ( 又はそのヒドロシレート ) と、式  $R^{10}_3 SiO_{3/2}$  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るが、ここで、それぞれの  $R^{10}$  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。好適なシルセスキオキサンは、組成物に添加する前には、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 ( ステインバーガー ( 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 ) に記載される技術によって作成されることが可能である。コーティング溶液は、全固形分 ( 即ち式 I のフルオロケミカルウレタン及びシルセスキオキサン ) に対して、少なくとも 90 重量 %、好ましくは少なくとも 95 重量 %、及びより好ましくは少なくとも 99.5 重量 % のシルセスキオキサンを含むのが好ましい。

20

## 【0113】

シルセスキオキサンは、シランを、水、緩衝剤、界面活性剤及び所望により有機溶媒の混合物に加え、その混合物を酸性又は塩基性条件下で攪拌することによって、調製することができる。200 ~ 500 オングストロームの狭い粒径範囲とするためには、シランを一定量でゆっくりと加えるのが好ましい。加えることができるシランの正確な量は、置換基 R、及び使用した界面活性剤がアニオン性であるか、若しくはカチオン性であるかによって変化する。シルセスキオキサンの共縮合物は、その中の単位の分布がブロック状又はランダムであってもよいが、シランの同時加水分解によって形成される。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  $Si(OH)_4$  を有する ) を含む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。

30

## 【0114】

本発明のシルセスキオキサンの調製において、以下のシランが有用である。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。

40

## 【0115】

組成物は、例えば、スプレー法、ナイフコーティング法、ノッチコーティング法、リバースロールコーティング法、グラビアコーティング法、ディップコーティング法、バーコーティング法、フラッドコーティング法、又はスピンコーティング法などの従来技術によって、基材に適用してよい。典型的には、重合可能な組成物は、乾燥硬化させた層が約 40 nm ~ 約 60 nm の範囲の厚みを有するように、基材に比較的薄い層として適用されるが、より薄い及びより厚い ( 例えば、厚みが 100 マイクロメートル以下、又はそれ以上

50

)層も使用してもよい。次に、いかなる任意の溶媒も、典型的には、少なくとも部分的に除去され(例えば、強制空気炉を使用して)、次に組成物は、少なくとも部分的に硬化されて、耐久性コーティングが形成される。

**【0116】**

本発明のフッ素化イソシアネートシランを適用するのに好ましいコーティング方法には、スプレー適用が含まれる。コーティングされる基材は、典型的には室温(典型的には、約20~約25 )にて、処理組成物と接触させることができる。あるいは、混合物は、例えば60~150 の温度に予熱された基材に適用できる。これは、工業生産で特に関心を持たれており、この場合、例えば、セラミックタイルを生産ラインの終わりである乾燥炉の直後に処理することができる。適用後、処理された基材は、乾燥させるのに十分な時間(10)にわたり室温又は高温、例えば、40~300 で乾燥させ、硬化させることができる。このプロセスは、過剰な材料を除去するための研磨工程も必要とする場合がある。

**【0117】**

本発明は、比較的耐久性があり、汚染に対してより耐性があり、基材表面自体よりも洗浄がより容易な保護コーティングを基材上に提供する。1つの実施形態では、本発明は、好ましくは硬質基材である基材、及び単層よりも厚い防汚性コーティング(典型的には、約15オングストロームを超える厚みで堆積される)を含むコーティング物品の調製に使用される方法及び組成物を提供する。好ましくは、本発明の防汚性コーティングは、少なくとも約20オングストローム厚であり、より好ましくは少なくとも約30オングストローム厚である。一般的には、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。コーティング材料は、典型的には、物品の外観及び光学特性を実質的に変更しない量で存在する。(20)

**【0118】**

式Iの化合物に由来するコーティングは、親水性又は疎油性コーティングを提供するのに特に好適である。かかるコーティングは、油性の汚染を防ぎつつ、水を湿潤させる。結果として、コーティングは、表面に自己洗浄性をもたらし、汚染は流水下で、しばしば擦らなくても除去され得る。このようなコーティングは、自動車、船舶及び家庭用に適用するのに適しており、それに使用される、ガラス、塗装及びクリアコート表面、及び剛性又は可撓性の透明ポリマーシートのような基材は、親水性及び疎油性の双方をもたらし得る。かかる適用としては、自動車の車体パネル、フロントガラス、鋼鉄船、デッキ表面、可撓性又は剛性ポリマーのオートウィンドウ及び船舶ウィンドウ、磁器表面及びセラミック表面、及びカウンタートップが挙げられる。(30)

**【実施例】****【0119】**

本発明の目的及び利点は、下記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、他の諸条件及び詳細と同様に本発明を過度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、添付した書類名特許請求の範囲の範囲に限定するものではない。

**【0120】**

本明細書の実施例及びその他の部分におけるすべての部、百分率、比などは特に注記がない限り、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(ウィスコンシン州ミルウォーキー)から入手した。(40)

**【0121】**

## 試験方法

## 核磁気共鳴(NMR)

バリアンユニティプラス(Varian UNITY plus)400フーリエ変換NMRスペクトロメーター(カルフォルニア州パロアルト(Palo Alto)のバリアンNMRインスツルメンツ社(Varian NMR Instruments)から入手可能)にて、<sup>1</sup>H及び<sup>19</sup>F NMRスペクトルを実施した。

**【0122】**



## 赤外分光法 ( I R )

I Rスペクトルは、マサチューセッツ州ウォルサム (Waltham) のサーモ・エレクトロ  
ン社 (Thermo Electron Corporation) から入手可能なサーモ - ニコレー、アバター 3 7  
0 F T I R (Thermo-Nicolet, Avatar 370 FTIR) で測定した。

【 0 1 2 3 】

## 材料

ペンシルバニア州ピッツバーグ (Pittsburgh) のバイエル・ポリマー社 (Bayer Polyme  
rs LLC) から入手した、ヘキサメチレンジイソシアネート ( H D I ) 三量体を基にした脂  
肪族ポリイソシアネート樹脂である、デスモデュア (Desmodur) ( 商標 ) N 3 3 0 0 A。

【 0 1 2 4 】

ニュージャージー州モリスタウンシップ (Morris Township) のハネウェルインターナ  
ショナル社 (Honeywell International, Inc.) の一部門であるパーディックアンドジャ  
クソンソルベンツ (Burdick & Jackson Solvents) から入手した、メチルイソブチルケト  
ン ( M I B K )。

【 0 1 2 5 】

ペンシルバニア州アレントウン (Allentown) のエアプロダクトアンドケミカルズ社 (A  
ir Product and Chemicals, Inc.) から入手可能な、1, 4 - ジアザビシクロ [ 2 . 2 .  
2 ] オクタンである、ダブコ (DABCO) ( 商標 ) 3 3 L V。

【 0 1 2 6 】

「フッ素化ポリマーを含むフルオロケミカル組成物及びそれを有する繊維性基材の処理  
(Fluorochemical Composition Comprising a Fluorinated Polymer and Treatment of a  
Fibrous Substrate Therewith)」という題目で米国特許出願公開第 2 0 0 4 / 0 0 7 7  
7 7 5 号に記載されるものと同じ手順で調製された ( H F P O アミドール )。

【 0 1 2 7 】

ペンシルバニア州ウォーリントン (Warrington) のサートマーカンパニー (Sartomer C  
ompany) から入手可能なペンタエリスリトールトリアクリレート ( P E T <sub>3</sub> A )。

【 0 1 2 8 】

ニューヨーク州ウォーターフォード (Waterford) の G E シリコーンズ (GE Silicones  
) から入手した、ポリ (メチルメタクリレート) プライマー ( S H P ( 商標 ) 4 0 1 )。

【 0 1 2 9 】

ウィスコンシン州ミルウォーキー (Milwaukee) のシグマ・アルドリッチ (Sigma-Aldri  
ch) から入手した、メルカプトプロピルトリメトキシシラン。

【 0 1 3 0 】

7 0 % の工業用溶液として、ウィスコンシン州ミルウォーキー (Milwaukee) のシグマ  
・アルドリッチ (Sigma-Aldrich) から入手した、ペンタエリスリトールトリアリルエー  
テル。

【 0 1 3 1 】

ウィスコンシン州ミルウォーキー (Milwaukee) のシグマ・アルドリッチ (Sigma-Aldri  
ch) から入手した、ジブチル錫ジラウレート ( D B T D L )。 エアプロダクトアンドケ  
ミカルズ (Air Product and Chemicals) からの、ダブコ (DABCO) 3 3 L V (ジプロピレ  
ングリコール中 3 3 % 固形分のトリエチレンジアミン)。

【 0 1 3 2 】

## ( 実施例 1 )

1 L のフラスコに、3 0 g のデスモデュア (Desmodur) ( 商標 ) N 3 3 0 0 A ( 0 . 1  
5 当量 N C O )、4 0 . 3 g の H F P O アミドール ( 0 . 0 3 モル、2 2 g ズル)、1 5  
g のペンタエリスリトールアリルエーテル ( 0 . 0 6 モル)、4 5 g のポリエチレンオキ  
シドモノメチルエーテル ( 0 . 0 6 モル、7 5 0 分子量)、及び 3 4 0 g の M I B K を投  
入した。この混合物を攪拌し、8 0 まで加熱して、溶液を形成した。溶液を N<sub>2</sub> で 1 分  
間通気し、ジブチル錫ジラウレートとダブコ (DABCO) ( 商標 ) 3 3 L V をそれぞれ 3 滴  
加えた。生じた溶液を 1 1 0 まで 6 時間加熱した。この後、I R では、N C O 残基は示

10

20

30

40

50

されなかった。溶液を70℃まで冷却させ、35.3g(0.18モル)のメルカプトプロピルトリメトキシシランを加えた。生じた溶液をN<sub>2</sub>で3分間通気し、0.5gのバゾ(Vazo)67を加え、生じた溶液を16時間加熱し、その後、IRでは、アリル残基は示されなかった。

#### 【0133】

##### 水性転化

攪拌及び超音波処理した38.4gの上記生成物(118gの溶液として)の溶液に、80℃で2.7gのDS-10、9.6gのN-メチルピロリドン、及び225gの脱イオン水を加えた。生じたエマルジョンを、更に4分間攪拌及び超音波処理し、14%の安定なエマルジョンを生じた。

#### 【0134】

##### (実施例2)

1Lのフラスコに、30gのデスマデュア(DesmodurT)(商標)N3300A(0.15当量NCO)、60.3gのHFPOアミドール(0.045モル、27.4gのゾル)19.2gのペンタエリスリトールアリルエーテル(0.075モル)、22.5gのポリエチレンオキシドモノメチルエーテル(0.03モル、750分子量)、及び340gのMIBKを投入した。この混合物を攪拌し、80℃まで加熱して、溶液を形成した。溶液をN<sub>2</sub>で1分間通気し、ジブチル錫ジラウレートとダブコ(DABCO)(商標)33LVそれぞれを3滴加えた。生じた溶液を110℃まで6時間加熱し、その際、IRでは、NCO残基が示されなかった。溶液を70℃まで冷却させ、44.1g(0.23モル)のメルカプトプロピルトリメトキシシランを加えた。生じた溶液をN<sub>2</sub>で3分間通気し、0.5gのバゾ(Vazo)(商標)67を加えた。生じた溶液を16時間加熱し、その後、IRでは、アリル残基は示されず、32.1%の固体分を提供した。

#### 【0135】

##### 水性転化

攪拌及び超音波処理した38.4gの上記生成物(119.6gの溶液として)の溶液に、80℃で2.7gのDS-10、9.6gのN-メチルピロリドン、及び225gの脱イオン水を加えた。生じた溶液を、4分間攪拌及び超音波処理した。14%の安定なエマルジョンが生じた。

#### 【0136】

##### (実施例3~11)

##### 磨耗試験

水と溶媒としてのイソプロパノールとが90:10である混合物を使用し、3.5重量%のN-メチルピロリドンも含有させて、5重量%固形分で、実施例1のフルオロケミカルウレタン及びアミノシランのコーティング溶液を調製した。試験したアミノシランは、3-アミノプロピルトリエトキシシラン(APTES)、3-アミノプロピルトリメトキシシラン(APTMS)及び2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン(AEAPTMS)であった。

#### 【0137】

コーティング溶液を室温で16時間熟成させた。試験パネル(ミシガン州ヒルズデール(Hillsdale)のACTラボラトリーズ(ACT Laboratories)から、APR4861Fとして入手可能)は、車において典型的であるウレタンアクリレートクリアコート(デュポン(DuPont)から、RK8014として入手可能)を塗布した金属パネルであった。試験パネルをコーティングし、30分間室温で硬化し、室温で5日間熟成させた。

#### 【0138】

磨耗試験は、150(グラム×メートル)に秤量されたスポンジアセンブリ、及びオーセロ(O-Cello)(商標)のスポンジを搭載し、10.1cm×7.6cm(4インチ×3インチ)の磨耗表面積であるBYKガードナー磨耗試験機(BYK Gardener Abrasion Tester)を37サイクル/分で使用して、本質的にはASTM D2486-00の「壁塗料の擦り耐性(Scrub Resistance of Wall Paints)」に記載されている通りに行った。こ

10

20

30

40

50

の試験は、脱イオン水に浸水させたコーティング試料を用いて行い、スポンジは事前に脱イオン水に浸した。

【 0 1 3 9 】

試験を 25、50 及び 100 サイクル行った。次に、標準品に対する表面の磨耗 / 損耗を目視検査した。視覚順位基準は以下の通りである：

- 1 = 全てのコーティングが除去されている
- 2 = 50 % 未満のコーティング ( 表面積において ) が残っている
- 3 = 50 % を超えるが 100 % 未満のコーティングが残っている
- 4 = 全表面においてコーティングは無傷であるが、スクラッチは見られる
- 5 = コーティングは無傷であり、汚れていない ( スクラッチが見られない )

成分、成分量、及び試験結果を表 1 で報告する。

【 0 1 4 0 】

【表 1】

パネル	実施例1の%				アミノシラン	アミノシランの%	実施例1		磨耗試験				
	アミノシラン	2%のAMS溶液	水	IPA			2.5サイクル	5.0サイクル	10.0サイクル				
3A	80	0.519	1.000	0.389	0.092	20	0.519	1.000	0.389	0.092	4	3	3
3B											4	3	3
4A	95	APTES		0.617	0.250	5	0.617	0.250	0.968	0.166	4	4	3
4B											3	3	2
5A	99	0.643	0.050	1.122	0.185	1	0.643	0.050	1.122	0.185	3	3	2
5B											2	2	2
6A	80	0.519	1.000	0.389	0.092	20	0.519	1.000	0.389	0.092	4	4	3
6B											4	4	3
7A	95	APTMS		0.617	0.250	5	0.617	0.250	0.968	0.166	3	3	2
7B											4	3	2
8A	99	0.643	0.050	1.122	0.185	1	0.643	0.050	1.122	0.185	4	4	3
8B											3	3	2
9A	80	0.519	1.000	0.389	0.092	20	0.519	1.000	0.389	0.092	2	2	2
9B											2	2	2
10A	95	AEPTMS		0.617	0.250	5	0.617	0.250	0.968	0.166	3	3	3
10B											4	3	3
11A	99	0.643	0.050	1.122	0.185	1	0.643	0.050	1.122	0.185	3	3	2
11B											3	3	2
比較例1	100	なし				0					1	—	—

表 1

## 【0141】

## 接触角の測定方法

塗布された金属試験パネルである試料4A(5%のAPTESアミノシランを塗布)及び試料C-1(アミノシランを塗布せず)を水で30秒間濯ぎ、いかなる表面の界面活性剤をも除去した。受け取ったままの状態の試薬等級のヘキサデカン及び濾過システム(マサチューセッツ州ビルリカ(Billerica)のミリポア・コーポレーション(Millipore Cor

10

20

30

40

50

poration) から得た) で濾過した脱イオン水を使用して、ビデオ接触角分析計 (マサチューセッツ州ビルリカ (Billerica) の A S T プロダクツ (AST Products) から製品番号 V C A - 2 5 0 0 X E として入手可能) で測定を行った。報告される値は、滴の右側及び左側で測定された少なくとも 3 滴の測定値の平均である。滴の量は、静的測定において 5  $\mu$  L であった。その結果を表 2 に記す。

【 0 1 4 2 】

比較のため、コーティングをしていないパネル (比較例 1 から)、及びスリーエム・パフォーマンスフィニッシュ (3M Performance Finish) (スリーエム社 (3M Company) から入手可能な市販の合成ワックス) 及び「タッチオブクラス、スペシャルエディション・ペイントプロテクターリニューアー (A Touch of Class, Special Edition Paint Protector Renewer)」 (テキサス州シェルツ (Schertz) の C A L - T E X プロテクティブコーティングス社 (CAL-TEX Protective Coatings) から入手可能) でコーティングしたパネルを提供した。

【 0 1 4 3 】

【表 2】

表 2	パネル 4 A	ヘキサデカンの		水の接触角	
		後退接触角	静的接触角 (平均)	後退接触角	静的接触角 (平均)
		3 2	7 1	7 4	5 8
	AMSを含まない4 A	--	7 2	7 0	--
	パフオーマンスフィニッシュ	--	2 6	9 9	--
	タッチオブクラス	--	< 5	8 9	--
	ブランク対照	--	< 5	8 5	--

10

20

30

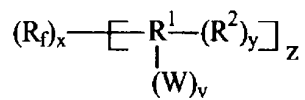
40

本発明の実施態様の一部を以下の項目 [ 1 ] - [ 2 1 ] に列記する。

[ 1 ]

式：

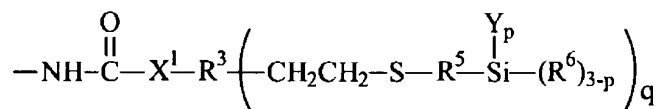
## 【化 A - 1】



を有し、式中、 $R_f$ が、フッ素含有基であり、  
 $R^1$ が、ポリイソシアネートの残基であり、  
 $W$ が、水溶性基含有部分であり、 $v$ が、1又は2であり、  
 $R^2$ が、式：

10

## 【化 A - 2】



20

を有し、式中、  
 $X^1$ が、 $-O-$ 又は $-NR^4-$ であり、ここで、 $R^4$ が、 $H$ 又は $C_1 \sim C_4$ アルキルで  
あり、

$R^3$ が、多価のアルキレン基若しくはアリーレン基、又はこれらの組み合わせであり、  
前記アルキレン基が、所望により1個以上のカテナリー酸素原子を含有し、

$R^5$ が、二価のアルキレン基であり、前記アルキレン基が、所望により1個以上のカテ  
ナリー酸素原子を含有し、

30

$Y$ が、加水分解性基であり、

$R^6$ が、一価のアルキル基又はアリール基であり、

$p$ が、1、2又は3であり、

$q$ が、1～5であり、

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

## [ 2 ]

$W$ が、式 $W^1 - R^7 - X^2 - C(O) - NH -$ を有し、ここで、 $W^1$ が、水溶性基であ  
り、 $-X^2$ が、 $-S-$ 、 $-O-$ 、又は $-NR^4-$ であり、ここで、 $R^4$ が、 $H$ 又は $C_1 \sim$   
 $C_4$ アルキルであり、 $R^7$ が、二価のアルキレン基若しくはアリーレン基、又はこれらの  
組み合わせであり、前記アルキレン基が、所望により1個以上のカテナリー酸素原子を  
含有する、項目1に記載の化合物。

40

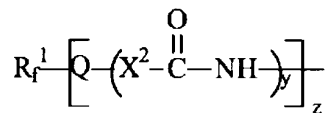
## [ 3 ]

$R_f$ が、一価のペルフルオロアルキル基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基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、項目1に記載の化合物。

## [ 4 ]

$R_f$ が、

## 【化 A - 3】



であり、ここで、

$R_f^1$  が、一価のペルフルオロアルキル基若しくは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アルキレン基若しくはペルフルオロオキシアルキレン基であり、

$Q$  が、共有結合であるか、価数  $z$  の多価アルキレン基であり、

$X^2$  が、 $-O-$ 、 $-NR^4-$ 、又は $-S-$ 、であり、ここで、 $R^4$  が、 $H$ 又は $C_1 \sim C_4$ のアルキルであり、

$y$  が、1又は2であり、

$z$  が、1又は2である、項目1に記載の化合物。

## 【5】

$R_f^1$  が、 $-(C_n F_{2n})-$ 、 $-(C_n F_{2n} O)-$ 、 $-(CF(Z)O)-$ 、 $-(CF(Z)C_n F_{2n} O)-$ 、 $-(C_n F_{2n} CF(Z)O)-$ 、 $-(CF_2 CF(Z)O)-$ 、及びこれらの組み合わせ（式中、 $n$ が、1～4であり、 $Z$ が、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアルコキシ基、又はペルフルオロエーテル基である）からなる群から選択されるペルフルオロ反復単位を含むペルフルオロオキシアルキレン基を含む、項目4に記載の化合物。

## 【6】

$R_f^1$  が、式

$R_f^6 - R_f^3 - O - R_f^4 - (R_f^5)_q -$ 、の基を有し、式中、

$R_f^6$  が、一価のペルフルオロオキシアルキルにおいては $F$ であり、二価のペルフルオロオキシアルキレンにおいては開殻価電子（「 $-$ 」）であり、

$R_f^3$  が、ペルフルオロアルキレン基であり、

$R_f^4$  が、1、2、3又は4個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のような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であり、

$R_f^5$  が、ペルフルオロアルキレン基であり、

$q$  が、0又は1である、項目4に記載の化合物。

## 【7】

前記ペルフルオロオキシアルキレン基が、 $-[CF_2 - CF_2 - O]_r -$ 、 $-[CF(CF_3) - CF_2 - O]_s -$ 、 $-[CF_2 CF_2 - O]_r - [CF_2 O]_t -$ 、 $-[CF_2 CF_2 CF_2 CF_2 - O]_u$ 、及び $-[CF_2 - CF_2 - O]_r - [CF(CF_3) - CF_2 - O]_s -$ のうちの1つ以上から選択され、式中、 $r$ 、 $s$ 、 $t$ 、及び $u$ のそれぞれは、1～50の整数である、項目3に記載の化合物。

## 【8】

$R_f$  が、一価のペルフルオロオキシアルキレン基であり、 $z$  が1である、項目1に記載のペルフルオロポリエーテルシラン。

## 【9】

シラン基と $-NH - C(O) - X^1 -$ 基のモル比が、1：1を超える、項目1に記載の化合物。

## 【10】

$R_f$  が、フッ素化ポリオールに由来する、項目1に記載の化合物。

## 【11】

10

20

30

40

50



エチレン性不飽和基へのチオシランのフリーラジカル付加により生じる、項目 1 に記載の化合物。

[ 1 2 ]

Y が、ハロゲン、C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> のアルコキシ基、又は C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> のアシルオキシ基である、項目 1 に記載の化合物。

[ 1 3 ]

W<sup>1</sup> が、カルボキシレート、スルフェート、スルホネート、ホスフェート、ホスホネート、アンモニウム、四級アンモニウム基、及びこれらの混合物から選択される、項目 2 に記載の組成物。

[ 1 4 ]

W<sup>1</sup> が、-CO<sub>2</sub>M、-OSO<sub>3</sub>M、-SO<sub>3</sub>M、-PO(OM)<sub>2</sub>、-P(OM)<sub>3</sub>、及び、-N(R<sup>8</sup>)<sub>3</sub>X であり、式中、

それぞれの R<sup>8</sup> が、約 1 ~ 12 個の炭素原子を有するフェニル基、脂環式基、又は脂肪族基からなる群から選択され、M が、H 又は、ナトリウム、カリウム、カルシウム、及び N(R<sup>4</sup>)<sub>3</sub>H<sup>+</sup> (式中、R<sup>4</sup> が、H 又は C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキルである) から選択される 1 当量の一価又は二価の可溶性カチオンであり、X が、可溶性アニオンである、項目 2 に記載の組成物。

[ 1 5 ]

W が、ポリ(オキシアルキレン)基から選択される、項目 1 に記載の組成物。

[ 1 6 ]

項目 1 に記載の化合物の水性分散液、エマルジョン又は懸濁液を含むコーティング組成物。

[ 1 7 ]

アミノシランを更に含む、項目 1 6 に記載の組成物。

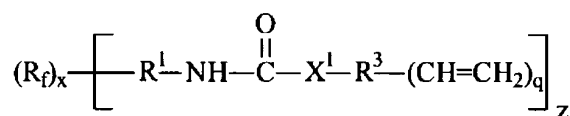
[ 1 8 ]

チオシランと、側鎖エチレン性不飽和基を有するフルオロケミカルウレタン化合物とのフリーラジカル反応生成物を含む化合物であって、前記フルオロケミカルウレタン化合物が、ポリイソシアネート、求核フッ素化合物、求核水溶性化合物及び求核エチレン性不飽和化合物の反応生成物を含む、化合物。

[ 1 9 ]

式：

【化 A - 4】



式中、

R<sub>f</sub> が、ペルフルオロ基であり、

R<sup>1</sup> が、ポリイソシアネートの残基であり、

X<sup>1</sup> が、-O- 又は -NR<sup>4</sup>- であり、式中、R<sup>4</sup> が、H 又は C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキルであり、

R<sup>3</sup> が、二価のアルキレン基若しくはアリーレン基、又はこれらの組み合わせであり、前記アルキレン基が、所望により 1 個以上のカテナリー酸素原子を含有し、

z が、1 又は 2 であり、

x が、1 又は 2 であり、

10

20

30

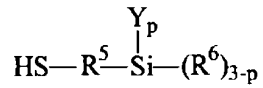
40

50

q が、1 ~ 5 である、のウレタン化合物へのチオシランのフリーラジカル付加工程を含む、項目 1 に記載の化合物の調製方法。

[ 2 0 ]

前記チオシランが、式  
【化 A - 5】



10

を有し、

式中、

R<sup>5</sup> が、二価のアルキレン基であり、前記アルキレン基が、所望により 1 個以上のカタナリ-酸素原子を含有し、

Y が、加水分解性基であり、

R<sup>6</sup> が、一価のアルキル基又はアリール基であり、

p が、1、2 又は 3 である、項目 19 に記載の方法。

20

[ 2 1 ]

- R<sup>3</sup> - ( C H = C H<sub>2</sub> ) 部分が、ビニル基、アリル基又はアリルオキシ基を含む、項目 19 に記載の方法。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 9 D 183/08 (2006.01) C 0 9 D 183/08

(74)代理人 100093665

弁理士 蛭谷 厚志

(74)代理人 100146466

弁理士 高橋 正俊

(72)発明者 クラーク, グレゴリー ディー.

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 ヘイガー, パトリック ジェイ.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 シュレクテ, ジェイ エス.

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 クラーク, ジョン シー.

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

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特表2007-513239(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 G 1 8 / 8 7

C 0 9 D 5 / 0 2

C 0 9 D 1 7 5 / 0 4

C 0 9 D 1 8 3 / 0 8

C 0 9 D 1 8 3 / 1 0

C 0 9 D 1 8 3 / 1 2