

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5013830号
(P5013830)

(45) 発行日 平成24年8月29日(2012.8.29)

(24) 登録日 平成24年6月15日(2012.6.15)

(51) Int. Cl. F 1
C07C 43/17 (2006.01) C O 7 C 43/17 C S P
C07C 41/16 (2006.01) C O 7 C 41/16
C08G 65/337 (2006.01) C O 8 G 65/337

請求項の数 2 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2006-321987 (P2006-321987)	(73) 特許権者	000135265 株式会社ネオス
(22) 出願日	平成18年11月29日(2006.11.29)		兵庫県神戸市中央区加納町6丁目2番1号
(65) 公開番号	特開2008-133245 (P2008-133245A)	(74) 代理人	100065215 弁理士 三枝 英二
(43) 公開日	平成20年6月12日(2008.6.12)		
審査請求日	平成21年9月30日(2009.9.30)	(74) 代理人	100076510 弁理士 掛樋 悠路
		(74) 代理人	100099988 弁理士 齋藤 健治
		(72) 発明者	出山 和仁 滋賀県湖南市大池町1番地1 株式会社ネオス中央研究所内
		(72) 発明者	河内 仁 滋賀県湖南市大池町1番地1 株式会社ネオス中央研究所内

最終頁に続く

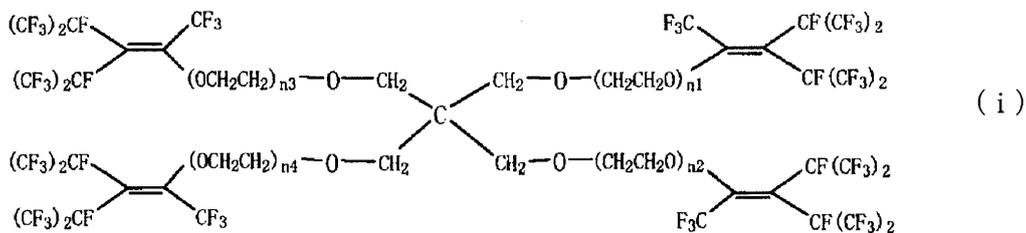
(54) 【発明の名称】 新規な含フッ素ペンタエリスリトール誘導体及びそれを用いた湿式コーティング膜の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式 (i) で表される、含フッ素ペンタエリスリトール誘導体：

【化1】



[式中、n 1 は、1 ~ 8 0 の数値を示し、
n 2、n 3 及び n 4 は、同一または異なって、0 ~ 7 9 の数値を示し、
n 1 + n 2 + n 3 + n 4 は 4 ~ 8 0 の数値を示す。]

【請求項2】

湿式コーティング液を用いて基材をコーティングする湿式コーティング膜の製造方法において、該湿式コーティング液に予め請求項1に記載の含フッ素ペンタエリスリトール誘導体を混合せしめることを特徴とする、湿式コーティング膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な含フッ素ペンタエリスリトール誘導体及びそれを用いた湿式コーティング膜の製造方法に関する。より詳細には、フッ化アルキル基とペンタエリスリトールとの間がオキシアルキレン鎖で架橋された新規なフッ素系化合物、及び湿式コーティング液を用いて基材をコーティングする湿式コーティング膜の製造方法において、該湿式コーティング液に予め上記の新規フッ素系化合物を混合せしめることを特徴とする、湿式コーティング膜の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、フッ化アルキル基等を有する界面活性剤は、各種コーティング液のレベリング剤、湿潤剤等として使用されている。しかしながら、従来のフッ素系界面活性剤は1分子あたりのフッ化アルキル基等の数が少ないために効率よく表面に配向し難いという問題があった。従来のフッ素系界面活性剤は、フッ化アルキル基等と、それ以外の官能基や炭化水素系骨格が離れており、後者の官能基等と各種溶剤に対する親和性が発現することで、十分な表面活性を発現できない場合があると考えられる。

【0003】

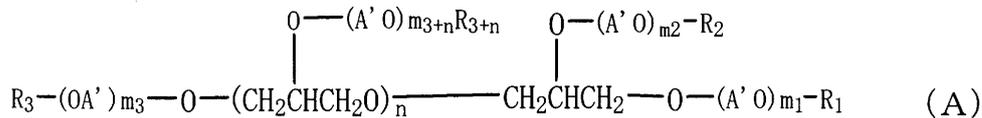
また、特許文献1にはペンタエリスリトールテトラエステル類があるが、潤滑油等として有用な化合物であって、レベリング性、濡れ性向上の効果は期待できない。

【0004】

さらに、特許文献2には、下記一般式(A)：

【0005】

【化1】



【0006】

[式中、A'はエチレン基及び/またはプロピレン基を示し、R₁～R_{3+n}のうち少なくとも1つは含フッ素基C₆F₁₁-～C₈F₁₇-またはC₈F₁₇O・C₆H₄・CO-を示して残りは水素原子を示し、m₁、m₂、・・・m_{3+n}は0～30を示し、nは0または1～9の数を示す]

で表される含フッ素グリセリン誘導体がポリマーの表面改質剤、防曇防霧剤及びレベリング剤として用いられることが記載されている。しかし、当該構造を有する含フッ素グリセリン誘導体よりもさらに品質が安定した含フッ素グリセリン誘導体が所望されている。

【特許文献1】特開平10-330314号

【特許文献2】特開平4-145041号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、新規な含フッ素ペンタエリスリトール誘導体及びそれを用いた各種湿式コーティング膜のレベリング性向上方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、フッ化アルキル基とペンタエリスリトールとの間がオキシアルキレン鎖で架橋された新規なフッ素系化合物を合成することに成功した。また当該新規フッ素系化合物を各種湿式コーティング液に少量添加し、これをコーティングすることで、コーティング膜をより平滑にできるとともに、撥水性を向上できることを見出した。さらに、本発明者らは、当該新規フッ素系化合物が、その

10

20

30

40

50

構造の対称性に起因して従来のフッ素系化合物よりも品質が安定することを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【0009】

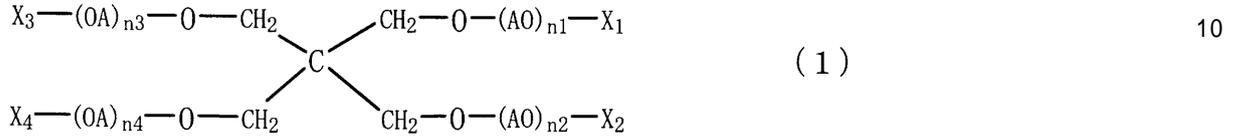
即ち、本発明は、以下に掲げる態様の発明を提供する。

【0010】

項1．下記一般式(1)で表される、含フッ素ペンタエリスリトール誘導体：

【0011】

【化2】



【0012】

[式中、Aはアルキレン基を示し、

n1は、1～80の数値を示し、

n2、n3及びn4は、同一または異なって、0～79の数値を示し、

n1+n2+n3+n4は4～80の数値を示す。

X1はフッ化炭化水素基を示し、

X2、X3及びX4は、同一または異なって、水素またはフッ化炭化水素基を示す。]

項2．上記フッ化炭化水素基がパーフルオロアルケニル基であることを特徴とする請求項1記載の含フッ素ペンタエリスリトール誘導体。

【0013】

項3．上記フッ化炭化水素基が分岐状のパーフルオロノネニル基であることを特徴とする請求項1または2に記載の含フッ素ペンタエリスリトール誘導体。

【0014】

項4．湿式コーティング液を用いて基材をコーティングする湿式コーティング膜の製造方法において、該湿式コーティング液に予め請求項1～3のいずれか一項に記載の含フッ素ペンタエリスリトール誘導体を混合せしめることを特徴とする、湿式コーティング膜の製造方法。

【発明の効果】

【0015】

本発明に係る含フッ素ペンタエリスリトール誘導体は、フッ化アルキル基を3次元的に複数個有するため、表面や界面への移行度合いが高く、高いレベリング性を発揮する。これによって、高い平滑性を有するとともに撥水撥油性を有する各種コーティング膜を形成できる。また、対称性の高い構造に起因して、その製造工程において、分子の末端(一般式(1)におけるX1～X4)にフッ化炭化水素基が均一に置換しやすくなる(一般式(1)においてX1～X4に水素でなくフッ化炭化水素が置換しやすくなる)。その結果、本発明の含フッ素ペンタエリスリトール誘導体は、従来の含フッ素系グリセリン誘導体等の含フッ素系化合物と比較して品質が安定している。具体的には、本発明の含フッ素ペンタエリスリトール誘導体は、対称構造であるため、4点の反応点が等価であり、同等に反応が進行しやすい。また、3次元に反応点が広がることから、立体障害による反応不良が起こりにくくなり、これらのことから、多少の製造条件変動にかかわらず安定した反応率の生成物を得られる点で優れている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

含フッ素ペンタエリスリトール誘導体

本発明の含フッ素ペンタエリスリトール誘導体は、フッ化アルキル基とペンタエリスリトールとの間がnオキシアリレン鎖で架橋されてなる。

【0017】

10

20

30

40

50

の成分及び本発明の含フッ素ペンタエリスリトール誘導体を十分均一に溶解又は分散できるものであれば、特に限定されないが、例えば、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、ケトン系溶剤、芳香族系溶剤、エーテル系溶剤、等が挙げられるがこれらに限定されない。

【0029】

本発明において、湿式コーティング液に対する含フッ素ペンタエリスリトール誘導体の添加量は、希釈溶剤を除く固型分に対して0.0001～5重量%である。好ましくは0.0005～1重量%であり、更に好ましくは0.001～0.1重量%である。上記範囲の含フッ素ペンタエリスリトール誘導体を湿式コーティング液に添加することは、十分なレベリング性及び湿潤性が得られ、コスト高で不経済となることもなく、また溶解性不良による成分分離等の問題を生じ難いため好ましい。

10

【0030】

湿式コーティング膜製造方法が対象とする基材の材質としては、ガラス、鉄、ステンレス、アルミ、銅等の金属、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、TAC等の樹脂、セラミック、繊維質等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0031】

そして、本発明の湿式コーティング膜製造方法は、例えば、構造物；交通及び輸送の手段；商業、産業及び研究目的の器具及び装置；家庭用品及び家具調度品；ゲーム、スポーツ及びレジャー用器具；医療機器等のコーティングに適する。

【0032】

建築物としては、例えば、ビルディングの内装及び外装、天然石、コンクリート等でできた床及び階段、床のプラスチックのカバーリング、幅木、窓、ベネチアンブラインド、ローラーブラインド、WC、パイプ、ラジエーター、鏡、ライトスイッチ、壁及び床のタイル、ライト、屋根瓦、樋、郵便箱、パラポラアンテナ、アンテナ、太陽熱収集機、ウインターガーデン、リフトの壁、記念物、彫刻及び一般的に、天然石、金属等から作製された芸術作品等が挙げられる。

20

【0033】

交通及び輸送の手段としては、例えば、ヘッドランプ、内部及び外部のミラー、フロントガラス、リアウインドー、サイドウインドー、モーターバイクのプラスチックバイザー、モーターバイクの装置、ステアリングホイール、タイヤリム、燃料タンクポート、自転車及びモーターバイクの泥除け、ナンバープレート、網柵、車のルーフコンテナ、コクピット等が挙げられる。

30

【0034】

商業、産業及び研究目的の器具及び装置としては、例えば、種々の型、ホッパー、充填ユニット、印刷機、スクリーン-印刷ステンシル、ハウジング、射出成形された部品、ドリルビット、タービン、パイプ、ポンプ、のこぎり、スクリーン、ボールベアリング、シャフト、スクリュー、ディスプレイ、太陽電池、ソーラーユニット、ツール、押出成形機、水車、ローラー、コンベアベルト、絶縁体、キャピラリーチューブ、レンズ、実験装置（例えば、クロマトグラフィーカラム及びフード）及びコンピュータ（特にケーシング及びモータースクリーン）等が挙げられる。

40

【0035】

家庭用品及び家具調度品としては、例えば、家具用ベニア、トイレブラシ、ステレオ装置、テレビ装置、ゴミ箱、ランプ及びライト、等が挙げられる。

【0036】

ゲーム、スポーツ及びレジャー用器具としては、例えば、園芸用具、ツール、ボール、テーブル、等が挙げられる。

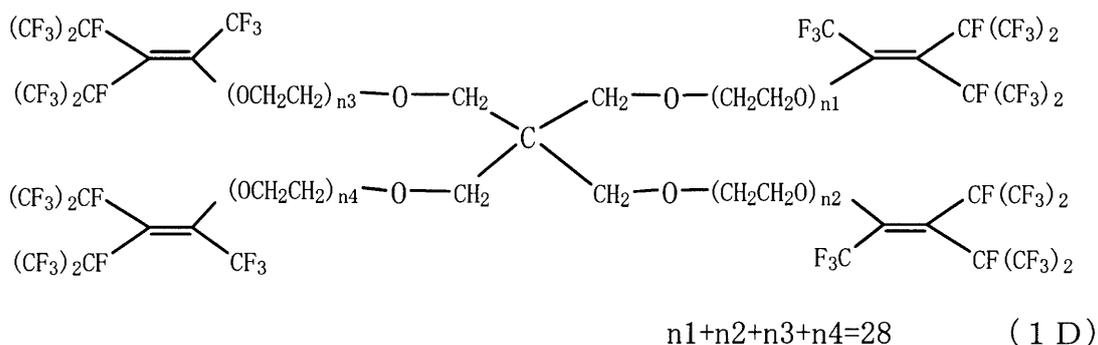
【0037】

以下、実施例に基づいて本発明について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【実施例】

50

【化 1 1】



10

【 0 0 4 9】

【表 1】

実施例	使用原料	原料量	ヘキサフルオロプロ ペントリマー量	炭酸カリウム量	アセトニトリル量	収量 (収率)
2	1 b	6 2 g	1 8 0 g	5 3 g	6 0 0 mL	1 8 0 g (8 1%)
3	1 c	1 2 0 g	2 3 0 g	6 9 g	6 0 0 mL	3 0 0 g (9 3%)
4	1 d	1 5 0 g	2 2 0 g	6 4 g	6 0 0 mL	3 2 0 g (9 5%)

20

【 0 0 5 0】

【表 2】

実施例	化合物	性状	NMRスペクトル (ppm)	I Rスペクトル(cm ⁻¹)	屈折率(20℃)
1	1 A	褐色透明 粘調体	<1H> 3.4~4.2(24H、m)	C-F伸縮(1400~1100) C=C伸縮(1611) C-H伸縮(2881) C-H変角(1462)	1. 3 7 2
2	1 B	褐色透明 粘調体	<1H> 3.4~4.2(56H、m)	C-F伸縮(1400~1100) C=C伸縮(1610) C-H伸縮(2874) C-H変角(1456)	1. 3 8 8
3	1 C	褐色透明 粘調体	<1H> 3.4~4.2(88H、m)	C-F伸縮(1400~1100) C=C伸縮(1613) C-H伸縮(2873) C-H変角(1455)	1. 4 0 2
4	1 D	褐色透明 粘調体	<1H> 3.4~4.2(120H、m)	C-F伸縮(1400~1100) C=C伸縮(1610) C-H伸縮(2872) C-H変角(1455)	1. 4 0 7

30

40

【 0 0 5 1】

【実施例 5 ~ 9】

実施例 1 ~ 4 の化合物を添加した樹脂溶液を調製した。配合を表 3 に示す。

【 0 0 5 2】

1 0 0 mm × 1 0 0 mm のガラス基板に対して、これらの溶液を 3 mL 滴下し、スピコートした後、乾燥させた。形成した薄膜の外観を目視で評価した。また、薄膜に対する水の接触角を測定し、撥水性を評価した。評価結果を表 4 及び表 5 に示す。

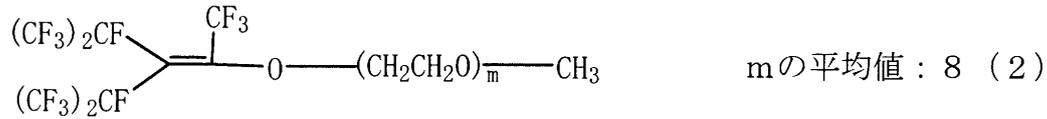
【比較例 1 ~ 2】

50

比較例として、化合物(2)、化合物(3)を添加した樹脂溶液を調製し、これらの溶液より形成した薄膜の外観を目視で評価した。また、薄膜に対する水の接触角を測定し、撥水性を評価した。配合及び評価結果を表3、表4及び表5に示した。

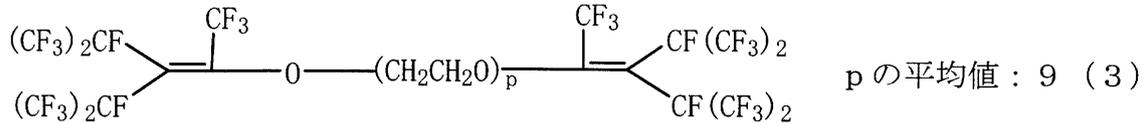
【0053】

【化12】



【0054】

【化13】



【0055】

【表3】

		化合物	フェノール樹脂	グリコール系溶剤
実施例	5	1A / 0.01 重量部	20 重量部	80 重量部
	6	1A / 0.0005 重量部	20 重量部	80 重量部
	7	1B / 0.01 重量部	20 重量部	80 重量部
	8	1C / 0.01 重量部	20 重量部	80 重量部
	9	1D / 0.01 重量部	20 重量部	80 重量部
比較例	1	2 / 0.01 重量部	20 重量部	80 重量部
	2	3 / 0.01 重量部	20 重量部	80 重量部

【0056】

【表4】

		レベリング性 ※
実施例	5	○
	6	○
	7	○
	8	○
	9	○
比較例	1	×
	2	×

※○：干渉ムラなし、×：干渉ムラあり

【0057】

10

20

30

40

【表 5】

		撥水性※
実施例	5	○
	7	○
	8	○
	9	○
比較例	1	×
	2	×

※○：化合物を添加することで、無添加の場合よりも水の接触角を大きくできた。

×：化合物を添加しても、無添加の場合と比べて水の接触角が変わらなかった。

10

【 0 0 5 8 】

上記結果から明らかのように、本願発明の化合物を添加した樹脂溶液を用いて形成した薄膜は、干渉ムラがなく、従来の樹脂溶液を用いた薄膜と比べてレベリング性が向上していることが分かる。また、薄膜の表面をより撥水性に改質することができる。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 5 9 】

本発明によれば、新規な含フッ素ペンタエリスリトール誘導体及びそれを用いた各種湿式コーティング膜のレベリング性及び撥水性向上方法を得ることができる。

20

フロントページの続き

審査官 水島 英一郎

(56)参考文献 特開平02 - 097586 (JP, A)
特開平04 - 145041 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C 43/17
CAplus (STN)
REGISTRY (STN)