

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-539085

(P2016-539085A)

(43) 公表日 平成28年12月15日(2016.12.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07F 7/18 (2006.01)</b>	C07F 7/18	CSPG 4H020
<b>C09D 7/12 (2006.01)</b>	C09D 7/12	4H049
<b>C09D 183/04 (2006.01)</b>	C09D 183/04	4J038
<b>C09K 3/18 (2006.01)</b>	C09K 3/18	104

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2016-519767 (P2016-519767)	(71) 出願人	505005049
(86) (22) 出願日	平成26年9月23日 (2014. 9. 23)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85) 翻訳文提出日	平成28年5月19日 (2016. 5. 19)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/056865		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(87) 国際公開番号	W02015/050740		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開日	平成27年4月9日 (2015. 4. 9)		フィス ボックス 33427, スリーエ
(31) 優先権主張番号	61/886, 842		ム センター
(32) 優先日	平成25年10月4日 (2013. 10. 4)	(74) 代理人	100088155
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 長谷川 芳樹
		(74) 代理人	100107456
			弁理士 池田 成人
		(74) 代理人	100128381
			弁理士 清水 義憲
		(74) 代理人	100162352
			弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フルオロアルキルシラン及びそれに由来するコーティング

## (57) 【要約】

次式の新規フルオロアルキルシラン ( f l u o r o a l k y s i l a n e ) であって、  
 $R_f - O - C H F C F_2 - O - ( C H_2 )_n - S i ( R )_x X_{3-x}$ 、式中、  
 $R_f$  はペルフルオロアルキル ( p e r f l u o r o a i k y l ) で、場合により1つ以上の鎖内 - O - 、 - S - 又は - N R<sup>f 1</sup> - ヘテロ原子によって置換されており、式中、 $R_{f 1}$  はペルフルオロアルキル ( p e r f l u o r o a i k y l ) であり、  
 $X$  は加水分解性基 ( h y d r o l y s a b l e g r o u p ) であり、  
 $R$  は、 $C_1 \sim C_4$  アルキル ( a i k y l ) 基であり、  
 $n$  は少なくとも3であり、  
 $x$  は1～3である、フルオロアルキルシランが記載されている。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

式：

$R_f - O - CHFCF_2 - O - (CH_2)_q - Si(X)_x R_{3-x}$  のフルオロアルキルシランであって、式中、

$R_f$  は、ペルフルオロアルキル基で、場合により 1 つ以上の鎖内  $-O-$ 、 $-S-$  又は  $-NR_f^1-$  ヘテロ原子によって置換されており、式中、 $R_f^1$  はペルフルオロアルキルであり、

$X$  は加水分解性基であり、

$R$  は  $C_1 \sim C_4$  アルキル基であり、

$q$  は少なくとも 3 であり、

$x$  は 1 ~ 3 である、フルオロアルキルシラン。

10

## 【請求項 2】

$R_f$  が  $C_1 \sim C_6$  ペルフルオロアルキル基である、請求項 1 に記載のフルオロアルキルシラン。

## 【請求項 3】

$X$  がアルコキシ、アセトキシ、及びハライドから選択される、請求項 1 に記載のフルオロアルキルシラン。

## 【請求項 4】

$q$  が少なくとも 6 である、請求項 1 に記載のフルオロアルキルシラン。

20

## 【請求項 5】

$R_f$  が式  $C_n F_{2n+1} - (O - C_m F_{2m})_p -$  であって、式中、 $n$  は少なくとも 1 であり、 $m$  は少なくとも 2 であり、 $p$  は 0 又は 1 ~ 10 の数であってもよい、請求項 1 に記載のフルオロアルキルシラン。

## 【請求項 6】

下付き文字  $n$  及び  $m$  のそれぞれが 3 ~ 6 である、請求項 5 に記載のフルオロアルキルシラン。

## 【請求項 7】

$R_f$  が式  $C_n F_{2n+1} N(C_o F_{2o+1}) - C_m F_{2m} -$  であって、式中、 $n$  は少なくとも 1 であり、 $o$  は少なくとも 1 であり、 $m$  は少なくとも 2 である、請求項 1 に記載のフルオロアルキルシラン。

30

## 【請求項 8】

下付き文字  $n$  及び  $m$  のそれぞれが 3 ~ 6 である、請求項 7 に記載のフルオロアルキルシラン。

## 【請求項 9】

$R_f$  が、 $CF_3$ 、 $C_2F_5$ 、 $C_3F_7$  及び  $CF_3O(CF_2)_3$  から選択され、 $q$  は 6 以上であり、 $X$  は、 $Cl$ 、 $OCH_3$ 、 $OCH_2CH_3$ 、 $OCH_2CH_2CH_3$  及び  $OCH(CH_3)_2$  から選択される、請求項 1 に記載のフルオロアルキルシラン。

## 【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のフルオロアルキルシラン、溶媒並びに任意選択の酸触媒及び任意選択の無機酸化物粒子状充填剤を含む、コーティング組成物。

40

## 【請求項 11】

シリカを更に含む、請求項 11 に記載のコーティング組成物。

## 【請求項 12】

前記シリカがナノ粒子シリカである、請求項 11 に記載のコーティング組成物。

## 【請求項 13】

前記シリカが表面改質されている、請求項 11 に記載のコーティング組成物。

## 【請求項 14】

式：

$Si(X^1)_z R^{2}_{4-z}$

50

(式中、各  $X^1$  は、独立して、ヒドロキシル、加水分解性基、又はこれらの組み合わせであり、各  $R^2$  は独立して  $C_1 \sim C_4$  アルキル基であり、 $z$  は 1 ~ 4 の整数である) のシラン架橋剤を 1 つ以上更に含む、請求項 1 1 に記載のコーティング組成物。

【請求項 1 5】

$z$  が 4 である、請求項 1 4 に記載のコーティング組成物。

【請求項 1 6】

$z$  が 3 及び 4 であるシラン架橋剤の混合物を含む、請求項 1 5 に記載のコーティング組成物。

【請求項 1 7】

1 ~ 20 重量% のシラン架橋剤を含む、請求項 1 5 に記載のコーティング組成物。 10

【請求項 1 8】

1 ~ 20 重量% のシリカを含む、請求項 1 1 に記載のコーティング組成物。

【請求項 1 9】

a) 0.25 ~ 10 重量% のフルオロアルキルシラン

b) 0 ~ 20 重量% のシリカ

c) 0 ~ 20 重量% のシラン架橋剤、

d) 0 ~ 10 重量% の酸触媒、

を有機溶媒中に含む、請求項 1 1 に記載のコーティング組成物。

【請求項 2 0】

0.01 ~ 約 10 重量% の酸触媒を更に含む、請求項 1 1 に記載のコーティング組成物。 20

【請求項 2 1】

0.5 ~ 5 重量% のフルオロアルキルシランを含む、請求項 1 1 に記載のコーティング組成物。

【請求項 2 2】

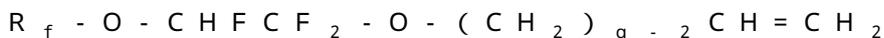
1 ~ 10 重量% のナノ粒子シリカを含む、請求項 1 1 に記載のコーティング組成物。

【請求項 2 3】

1 ~ 10 重量% のシラン架橋剤を含む、請求項 1 1 に記載のコーティング組成物。

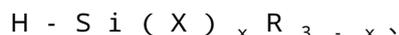
【請求項 2 4】

請求項 1 に記載のフルオロアルキルシランを生成する方法であって、式： 30



(式中、 $R_f$  は、ペルフルオロアルキル基で、場合により 1 つ以上の鎖内 - O - 、 - S - 又は - NR $_f^1$  - ヘテロ原子によって置換されており、式中、 $R_f^1$  はペルフルオロアルキルである) のフッ素化合物を、

式：



(式中、 $X$  は、加水分解性基であり、

$R$  は、 $C_1 \sim C_4$  アルキル基であり、

$x$  は 1 ~ 3 である) のヒドロシランで、

ヒドロシリル化触媒存在下、ヒドロシリル化する工程を含む、方法。 40

【請求項 2 5】

前記フッ素化合物が、

式： $R_f - O - CF = CF_2$  の化合物と、

式： $H - O - (CH_2)_{q-2} CH = CH_2$  の化合物との、塩基触媒存在下での反応によって調製され、

式中、 $n$  及び  $R_f$  は、上記の定義のとおりであり、

$R_f$  は、ペルフルオロアルキル基で、場合により 1 つ以上の鎖内 - O - 、 - S - 又は - NR $_f^1$  - ヘテロ原子によって置換されており、式中、 $R_f^1$  はペルフルオロアルキルであり、 $q$  は少なくとも 3 である、請求項 2 4 に記載の方法。

【請求項 2 6】

基材及びその表面上の請求項 1 1 に記載の硬化したコーティングを含む、コーティングされた物品。

【請求項 2 7】

少なくとも 80°、少なくとも 90° の後退接触角を有する、請求項 2 6 に記載のコーティングされた物品。

【請求項 2 8】

前記コーティングが一般式：

$[R_f^2 SiO_{3/2}]_a [SiO_{4/2}]_b [RSiO_{3/2}]_c$  のものであり、  
式中、 $R_f^2$  は  $R_f - O - CHFCF_2 - O - (CH_2)_q -$  であり、この単位は下付き文字「x」が 3 の場合に請求項 1 のフルオロアルキルシランから誘導され、

$[SiO_{4/2}]$  は 4 個の加水分解性基を有する前記架橋シランから誘導される単位であり、 $[RSiO_{3/2}]$  は 3 個の加水分解性基を有する前記架橋シランから誘導される単位であり、下付き文字 a、b 及び c は、各単位の重量 % に対応する数である、請求項 2 7 に記載のコーティングされた物品。

【請求項 2 9】

前記基材がシリカ質である、請求項 2 7 に記載のコーティングされた物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、基材（特に、例えば、セラミックス又はガラス等の硬質表面を有する基材）を処理して、その表面に撥水性、撥油性、撥染性（stain repellency）及び/又は撥汚性（dirt repellency）を付与する方法に関し、別の態様において、本発明は、該方法で用いる組成物及び該組成物によって処理された基材に関する。

【背景技術】

【0002】

基材（例えば、硬質表面基材及び繊維質基材）に塗布して、撥油性及び/又は撥水性（疎油性及び/又は疎水性）等の低表面エネルギー特性を付与するためのコーティング組成物として、多くのフルオロケミカル組成物が使用されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら、コーティング又はフィルムに使用したとき、多くのフルオロケミカル材料は、コーティング又はフィルムの表面に拡散したり、（例えば、表面を繰り返し清浄化することにより）経時的に消耗したりする傾向がある。こうした理由から、コーティング、フィルム、又は基材表面への共有結合を可能にするため、反応性基又は官能基（例えば、ペルフルオロポリエーテルチオール、シラン、リン酸塩、及びアクリル酸塩）を有するフルオロケミカル誘導体が使用される。

【0004】

ガラス及びセラミックスなどの基材用の表面処理組成物を調製するために、1 個以上のフルオロケミカル基を有するシラン化合物が（単独で及び他の物質と組み合わせられて）使用されてきた。かかるシラン化合物は、典型的には、1 個以上の加水分解性基及び少なくとも 1 個のポリフッ素化アルキル基又はポリエーテル基を含有している。

【0005】

数多くのフルオロケミカル表面処理が開発されており、基材に対する塗布の容易さ（例えば、粘度及び/又は溶剤溶解性が異なるために、一部の処理は費用のかかる蒸着又は複数の塗布工程を更に必要とする）、必要な硬化条件（例えば、一部の処理は比較的長期間にわたる比較的高い硬化温度を必要とする）、撥性のレベル、清浄容易性、光学的透明度の程度、及び/又は耐久性（例えば、耐化学性、耐摩耗性、及び/又は耐溶剤性）の点で異なっている。また、多くは、少なくとも若干は基材特異的であったので、様々な基材に確

10

20

30

40

50

実に接着させるには複数の組成物を生産することが必要であった。

【課題を解決するための手段】

【0006】

したがって、本発明者らは、様々な異なる表面処理用途の性能要件を満たすことができる表面処理プロセス（及びそこで使用するためのフルオロケミカル組成物）に対する継続的な必要性が存在すると認識している。このようなプロセスは、単純であり、コスト効率がよく、既存の製造方法に適合し、及び/又は様々な異なる基材に撥性（好ましくは、耐久性のある特化した撥性）を付与することができることが好ましい。

【0007】

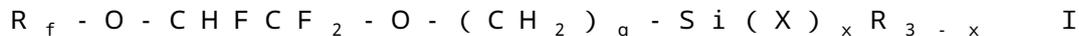
簡潔に述べると、一態様において、本発明は新規フルオロアルキルシランを提供する。別の態様において、本開示は、後退水接触角によって測定したときに、高い撥水性を有するフルオロアルキルシランを含むコーティング組成物を提供する。別の態様において、本開示は、独自の空間連結基を有するフルオロアルキルシランを生成する実用的プロセスを提供する。別の態様において、本開示は、(a)少なくとも1つの主要面を有する少なくとも1つの基材を提供する工程と、上記表面をコーティング組成物でコーティングする工程と、上記コーティングを硬化する工程と、を含む表面処理プロセスを提供する。別の態様において、本開示は、高い水接触角、特に後退撥水性を有するコーティングされた物品を提供する。

10

【発明を実施するための形態】

【0008】

本開示は、式：



のフルオロアルキルシランであって、式中、

$R_f$  は、ペルフルオロアルキル基で、場合により1つ以上の鎖内 - O - 、 - S - 又は - NR<sub>f</sub><sup>1</sup> - ヘテロ原子によって置換されており、式中、 $R_f$ <sup>1</sup> は、ペルフルオロアルキル、好ましくはC<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> ペルフルオロアルキルであり、

Xは加水分解性基であり、

Rはアルキル基又はアリール基であり、

qは少なくとも3であり、

xは1 ~ 3である、フルオロアルキルシランを提供する。

30

【0009】

$R_f$  基は、直鎖でも分枝鎖でもよく、式：

$C_n F_{2n+1}$  - (式中、nは少なくとも1、好ましくは少なくとも3、より好ましくは3 ~ 6である)、又は

$C_n F_{2n+1} - (O - C_m F_{2m})_p$  - (式中、nは少なくとも1であり、mは少なくとも2であり、pは1 ~ 10の数であってもよい)、

又は $C_n F_{2n+1} N(C_o F_{2o+1}) - C_m F_{2m}$  - (式中、nは少なくとも1であり、oは少なくとも1であり、mは少なくとも2である)のものである。好ましくは、ペルフルオロアルキル基又はペルフルオロアルキレン基のそれぞれ（例えば、 $C_n F_{2n+1}$  - 、 $C_o F_{2o+1}$  又は  $- C_m F_{2m} -$ ）は、C<sub>3</sub> ~ C<sub>6</sub> から選択される。

40

【0010】

特定のペルフルオロオクチル含有化合物(C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>-)は、生物内で体内蓄積する傾向を示すことが報告されており、この傾向は、幾つかのフルオロケミカル組成物に関する潜在的な問題として言及されている。例えば、米国特許第5,688,884号(Bakerら)参照。結果として、所望の機能特性、例えば、撥水及び撥油性、界面活性特性等の提供に有効でありながら、より効率的に生体系から除去される、フッ素含有組成物が望まれている。しかし、6個以上の炭素を有する式F(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-のペルフルオロアルキル基のみが有用な性能を達成する自己整列能力を有し、より短鎖、例えば、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>-は、良好な性能に必要な自己整列がないことも主張されている。Phillips and Dettree, J. Col and Interface Sci., vol. 56

50

(2), August 1976を参照。

【0011】

したがって、生体蓄積性がより低く、かつ必要な性能を維持する、より短鎖のペルフルオロアルキル組成物を提供することが課題として残っている。

【0012】

いくつかの好ましい実施形態において、本発明のフルオロアルキルシラン化合物及びコーティング組成物は、より短鎖の $C_3 \sim C_6$ ペルフルオロアルキル基を有していても、必要な性能をもたらす。更に、短鎖ペルフルオロカルボン酸(推定される中間分解生成物)は、より長鎖の( $C_8$ )同族体よりも低毒性及び低生体蓄積性である。上記の理由から、 $R_f$ 基は、好ましくは $C_3 \sim C_6$ ペルフルオロアルキル(及び/又はペルフルオロアルキレン)基から選択される。

10

【0013】

いくつかの好ましい実施形態において、 $n$ は少なくとも6、すなわち、少なくとも $-C_6H_{12}$ -アルキレンである。後退接触角によって測定したときに、スペーサのアルキレンが少なくとも6個の炭素であるときに、卓越した撥性が達成されることが確認されている。

【0014】

X基は同一でも異なってもよく、縮合反応を受けることができる基(例えば、ヒドロキシシリル基)を生成するように、例えば、水の存在下、場合により酸性又は塩基性条件下で、加水分解することができる。望ましくは、各Xはヒドロキシル、ハロゲン、アルコキシ、アシルオキシ、アリーロキシ、及びこれらの組み合わせから独立して選択され、最も望ましくは、各Xは独立してアルコキシである)。X基は水又は湿気の存在下で加水分解し、X基の一部は加水分解して-OH基になり、この基は次に、脱水縮合反応によって互いに又はヒドロキシル含有基材表面とのシロキサン結合を形成し得ることは理解されるであろう。

20

【0015】

いくつかの好ましい実施形態において、アルコキシは $-OR^3$ であり、アシルオキシは $-OC(O)R^3$ であり、式中、各 $R^3$ は独立して低級アルキル基( $C_1 \sim C_6$ )である。特定の実施形態では、 $R^3$ は好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルキルであり、より好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキルである。 $R^3$ は、直鎖又は分岐鎖アルキル基であることができる。いくつかの好ましい実施形態において、アリーロキシは $-OR^4$ であり、 $R^4$ はアリールであり、場合により $C_1 \sim C_4$ アルキルから独立して選択される1つ以上の置換基を含む。特定の実施形態に関して、 $R^4$ は好ましくは非置換又は置換 $C_6 \sim C_{12}$ アリールである。

30

【0016】

好ましいフルオロアルキルシランとしては、 $R_f$ が短鎖( $C_1 \sim C_6$ )ペルフルオロアルキル及びペルフルオロアルコキシアルキル基であり、 $q$ が6以上であり、XがCl、 $OCH_3$ 、 $OCH_2CH_3$ 、 $OCH_2CH_2CH_3$ 又は $OCH(CH_3)_2$ から選択されるものが挙げられる。好ましい $R_f$ は、 $CF_3$ 、 $CF_3CF_2$ 、 $n-C_3F_7$ 及び $CF_3OCF_2CF_2CF_2$ から選択される。

【0017】

40

式Iの化合物は、式：



のフッ素化合物を、ヒドロシリル化触媒の存在下、式：



のヒドロシランでヒドロシリル化することによって調製されてもよく、式中、

$R_f$ は、ペルフルオロアルキル基で、場合により1つ以上の鎖内-O-、-S-又は-N $R_f^1$ -ヘテロ原子によって置換されており、式中、 $R_f^1$ はペルフルオロアルキル、好ましくは $C_1 \sim C_6$ ペルフルオロアルキルであり、

Xは加水分解性基であり、

Rはアルキル基又はアリール基であり、

50

q は少なくとも 3 であり、  
x は 1 ~ 3 である。

【0018】

コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、又は白金の様々な錯体を、式 I I I のようなケイ素結合水素を含有する化合物と末端脂肪族不飽和を含有する化合物との間のヒドロシリル化のための触媒として使用することは、多くの特許に教示されている。例えば、米国特許第 4, 288, 345 号 (Ashby ら) には、ヒドロシリル化反応の触媒として、白金 - シロキサン錯体が開示されている。更なる白金 - シロキサン錯体が、米国特許第 3, 715, 334 号、同第 3, 775, 452 号、及び同第 3, 814, 730 号 (Karstedt ら) にヒドロシリル化反应用触媒として開示されている。米国特許第 3, 470, 225 号 (Knorre ら) は、ケイ素が結合した水素を含有する化合物を、少なくとも 1 つの非芳香族の二重又は三重炭素 - 炭素結合を含有する有機化合物に、実験式  $PtX_2(RCOCR'COR'')_2$  の白金化合物 (式中、X はハロゲンであり、R はアルキルであり、R' は水素又はアルキルであり、R'' はアルキル又はアルコキシである) を用いて付加することによる有機ケイ素化合物の製造法について開示している。

10

【0019】

上記の特許に開示される触媒は、その高い触媒活性を特徴とするものである。前述の熱活性化付加反応を促進するための他の白金錯体としては、式  $(PtCl_2C_3H_6)_2$  を有するプラチナシクロブタン錯体 (米国特許第 3, 159, 662 号、Ashby) ; 白金塩とオレフィンの錯体 (米国特許第 3, 178, 464 号、Pierpoint) ; 塩化白金酸を、アルコール、エーテル、アルデヒド、又はこれらの混合物と反応させることにより調製される白金含有錯体 (米国特許第 3, 220, 972 号、Lamoreaux) ; トリメチルプラチナヨウ化物及びヘキサメチルジプラチナから選択される白金化合物 (米国特許第 3, 313, 773 号、Lamoreaux) ヒドロカルビル又はハロヒドロカルビルニトリル - 白金 (I I) ハライド錯体 (米国特許第 3, 410, 886 号、Joy) ; ヘキサメチル - ジピリジン - ジプラチナヨウ化物 (米国特許第 3, 567, 755 号、Seyfried ら) ; 塩化白金酸と 15 個以下の炭素原子を有するケトンとの反応から得られる白金硬化触媒 (米国特許第 3, 814, 731 号、Nitzsche ら) ; 一般式  $(R')PtX_2$  (式中、R' は、2 つの脂肪族炭素 - 炭素二重結合を有する環状炭化水素基又は置換環状炭化水素基であり、X は、ハロゲン又はアルキル基である) を有する白金化合物 (米国特許第 4, 276, 252 号、Kreis ら) ; 白金アルキン錯体 (米国特許第 4, 603, 215 号、Chandra ら) ; 白金アルケニルシクロヘキセン錯体 (米国特許第 4, 699, 813 号、Cavezzan) ; 及び、水素化ケイ素又は水素化シロキサンと白金 (0) 又は白金 (I I) 錯体との反応により提供されるコロイド状ヒドロシリル化触媒 (米国特許第 4, 705, 765 号、Lewis) が挙げられる。

20

30

【0020】

これら白金錯体及びその他の多くのものがヒドロシリル化を加速させるプロセスにおける触媒として有用であるが、これら化合物の間での紫外線又は可視光活性化付加反応を促進するためのプロセスが場合によっては好ましい可能性がある。紫外線活性化ヒドロシリル化反応を開始させるために使用できる白金錯体が開示されており、例えば、白金アゾ錯体 (米国特許第 4, 670, 531 号、Eckberg) ; (4 - シクロオクタジエン) ジアリアル白金錯体 (米国特許第 4, 530, 879 号、Drahnak) ; 及び (5 - シクロペンタジエニル) トリアルキル白金錯体 (米国特許第 4, 510, 094 号、Drahnak) がある。紫外線によって硬化することができるその他の組成物としては、米国特許第 4, 640, 939 号及び同第 4, 712, 092 号、並びに欧州特許出願第 0238033 号に記載のものが挙げられる。米国特許第 4, 916, 169 号 (Boardman ら) には、可視光により活性化されるヒドロシリル化反応が記載されている。米国特許第 6, 376, 569 号 (Oxman ら) には、ケイ素が結合した水素を含有する化合物と脂肪族不飽和を有する化合物との化学線活性化付加反応のためのプロセスに

40

50

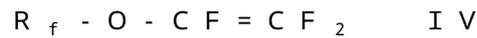
ついて記載されており、上記付加はヒドロシリル化と呼ばれ、その改良点には、(5-シクロペンタジエニル)トリ(脂肪族)白金錯体を白金ヒドロシリル化触媒として、更に化学線、すなわち約200nm~約800nmの範囲の波長を有する光を吸収することができるフリーラジカル光反応開始剤を反応促進剤として、使用することが含まれる。このプロセスではまた、化学線を吸収する化合物、及び上記の白金錯体又は白金錯体/フリーラジカル光反応開始剤の組み合わせにエネルギーを伝達することが可能な化合物を増感剤として使用することもでき、その結果、化学線に曝露されるとヒドロシリル化反応が開始する。このプロセスは、低分子量化合物の合成、及び高分子量化合物(すなわちポリマー)の硬化の両方に適用可能である。

【0021】

好ましい式IIIのヒドロシランは、 $H-SiCl_3$ 、 $H-Si(OMe)_3$  及び  $H-Si(OCH_2CH_3)_3$  から選択される。

【0022】

次に、式IIの不飽和フルオロアルキル化合物は、式：



の化合物と、式：



の化合物との、塩基触媒存在下での反応によって、米国特許出願公開第20050113609号に記載のように、調製されてもよく、

式中、q及び $R_f$ は、上記の定義のとおりである。

【0023】

次に、式IVのペルフルオロビニルエーテルは、参照により本明細書に援用する米国特許第6255536号(Wormら)に記載の技術に従って、フッ化物イオンで触媒されたペルフルオロ酸フッ化物のヘキサフルオロプロピレンオキシドへの付加、続く脱カルボキシル化によって調製されてもよい。ペルフルオロ酸フッ化物は、ヘキサフルオロプロピレンオキシドから、金属フッ化物との反応によって得られてもよい。あるいは、ペルフルオロ酸フッ化物は、当該技術分野において既知であるように、例えば、参照により本明細書に援用する米国特許第6482979号(Hintzerら)に記載のように、アルコール、酸又はエステルの電気化学的フッ素化によって調製されてもよい。

【0024】

市販の式IVのペルフルオロビニルエーテルは、例えば、 $CF_3OCF=CF_2$ 、 $CF_3CF_2CF_2OCF=CF_2$  及び  $CF_3OCF_2CF_2CF_2OCF=CF_2$  である。

【0025】

一般的に、コーティングは、使いやすいように、溶媒又は混合溶媒中で、0.01~50重量%、好ましくは0.1~20%の濃度で配合される。

【0026】

コーティングの架橋又は硬化のためには、コーティング配合物への少量の水の添加又は基材上にコーティングした後で空気からの水分吸収のいずれかによる水分が必要である。硬化を加速するために、酸又は塩基触媒が、場合により配合物中に存在してもよい。

【0027】

いくつかの実施形態において、コーティング組成物は、フルオロアルキルシランのための架橋剤を更に含んでもよい。有用な架橋剤の部類としては、次の一般式：



(式中、各 $X^1$ は、独立して、ヒドロキシル、加水分解性基、又はこれらの組み合わせであり、各 $R^2$ は独立して $C_1$ ~ $C_4$ アルキル基であり、zは1、2、3、又は4の整数である)によって表すことができる化合物が挙げられる。 $X^1$ 及び $R^2$ にとって好ましいものとしては、式IのX及びR基に関して上述したものが挙げられる。架橋剤は、例えば、具体的用途及び所望の特性に応じて広範囲の量の任意の量(例えば、約1~約20重量%)で、表面処理組成物に含まれることができる。最も好ましいのは、市販のテトラエトキシシランのようなテトラアルコキシシランの、単独又はトリアルコキシシランとの混

10

20

30

40

50

合物である。

【0028】

種々の非官能性無機酸化物粒子の溶液又は分散液を、コーティング組成物に使用できる。上記粒子は、典型的には、その形状が実質的に球状であり、そのサイズが比較的均一である。上記粒子は、実質的に単分散の粒径分布を有してもよく、又は実質的に単分散分布のものを2つ以上ブレンドすることにより得られる多重モード分布を有してもよい。無機酸化物粒子は、典型的には非凝集（実質的に分散）であるが、それは、凝集が起きると、無機酸化物粒子が沈降したり、組成物のゲル化が起きたりする可能性があるからである。

【0029】

無機酸化物粒子は、典型的にはコロイド状であり、約0.001~約0.2マイクロメートル、約0.05マイクロメートル未満、及び約0.03マイクロメートル未満の平均粒径を有する。上記の粒径範囲は、所望の表面特性及び光学的透明度を有するコーティング組成物中への無機酸化物粒子の分散を促進する。無機酸化物粒子の平均粒径は、透過型電子顕微鏡を使用して、所与の直径の無機酸化物粒子の数を数えて測定できる。

10

【0030】

無機酸化物粒子としては、コロイドシリカ、コロイドチタニア、コロイドアルミナ、コロイドジルコニア、コロイドバナジア、コロイドクロミア、コロイド酸化鉄、コロイド酸化アンチモン、コロイド酸化スズ、及びこれらの混合物が挙げられる。無機酸化物粒子は、例えばシリカのような単一の酸化物から本質的になるか、又はなってもよく、あるいは例えばシリカと酸化アルミニウムのような酸化物との組み合わせ、又はその上に他の種類の酸化物が析出した1種類の酸化物のコア（又は金属酸化物以外の材料のコア）を含むことができる。シリカは、汎用の一般的な無機粒子である。

20

【0031】

無機酸化物粒子は、溶媒としての水及びイソプロパノール等の液状媒体の中に無機酸化物粒子のコロイド状分散物を含むゾルの形態で供給されることが多い。例えば、米国特許第5,648,407号（Goetzら）、米国特許第5,677,050号（Bilkadiら）及び米国特許第6,299,799号（Craigら）に記載されているように、ゾルは、様々な技術を使用し、水性ゾル（水が液体媒体として作用する）、有機ゾル（有機液体がそのように作用する）、及び混合ゾル（液体媒体が水及び有機液体の両方を含有する）などの様々な形態に調製でき、これらの開示を参照により本明細書に援用する。（例えば、非晶質シリカの）水性ゾルを使用することができる。ゾルには一般に、コーティング配合物中のフルオロシランの全重量を基準にして、少なくとも2重量%、少なくとも10重量%、少なくとも15重量%、少なくとも25重量%、多くの場合少なくとも35重量%のコロイド状無機酸化物粒子を含む。コロイド状の無機酸化物粒子の量は、典型的には50重量%以下である。早期加水分解を防止して十分な貯蔵寿命安定性を得るため、大部分の水は、一般的にフルオロシランと配合する前に水性ゾルから除去される。

30

【0032】

コーティング組成物は、無機酸化物粒子溶液、及びその他の任意成分を硬化性フルオロシラン組成物と混合することによって調製できる。基材に塗布した後に得られる組成物は、通常、溶媒及び/又は配合物からの水若しくはシラノール脱水縮合反応の間に発生した水の実質的に全てを除去するために乾燥される。

40

【0033】

いくつかの実施形態では、部分的に表面改質された無機粒子、好ましくはナノ粒子（100ナノメートル未満の平均粒径を有する）を使用してもよい。これらの粒子及びナノ粒子は、粒子がフルオロシラン配合物に容易に配合又は分散できるように改質された、シリカ、酸化亜鉛、チタニア、アルミナ、ジルコニア、バナジア、クロミア、酸化鉄、酸化アンチモン、酸化スズ、その他のコロイド状金属酸化物、及びこれらの混合物の群からのコロイド状物質から調製され、これらの粒子は、シリカ等の単一の酸化物を本質的に含むことができ、又はその上に別の種類の酸化物が析出する1種類の酸化物のコア（又は物質のコア）を含むことができる。粒子は、5~約1000nm、好ましくは100nm未満、

50

より好ましくは10～50nmの平均粒径を有する。平均粒径は、透過型電子顕微鏡を使用して、所与の直径の粒子の数を数えて測定できる。好適なコロイド状シリカの更なる例が、参照により本明細書に援用する米国特許第5,126,394号に記載されている。このような粒子は、米国特許第6,353,037号及び同第6,462,100号(Thunhorstら)、並びに米国特許第6,329,058号(Arneyら)に記載されており、これらを参照により本明細書に援用する。式Iのフルオロシランはまた、無機粒子の部分的改質にも使用されてきた。

#### 【0034】

得られる硬化性コーティング組成物は、水分がない状態で比較的長い貯蔵寿命を有することができる。組成物の構成成分は、未希釈形態で、又は好ましくは、一般的に使用される溶媒(例えば、アルキルエステル、ケトン、アルカン、アルコール等、及びこれらの混合物)との混合物で、本発明の表面処理プロセスに使用することができる比較的粘稠な液体の形態であり得る。

10

#### 【0035】

いくつかの実施形態において、コーティング組成物は、式Iのフルオロアルキルシラン及び式VIのシリケート構成成分を溶解又は懸濁することができる少なくとも1種の有機溶媒を、表面処理組成物の総重量に対して少なくとも約0.1重量%含む。いくつかの実施形態では更に、溶媒又は溶媒の混合物は、水に対する溶解度が少なくとも約1重量%であり、これらの実施形態のいくつかでは、酸に対する溶解度が少なくとも約5重量%であることが望ましい。溶媒を使用する場合、構成成分の有用な濃度は、構成成分の溶解度、利用する塗布方法、基材の性質、及び所望の表面処理特性によって、広範囲にわたって変動し得る(例えば、約0.01重量%又は0.1重量%又は1重量%～約90重量%)。

20

#### 【0036】

表面処理組成物への使用に好適な有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、及びイソプロパノール等の脂肪族アルコール；アセトン及びメチルエチルケトン等のケトン；酢酸エチル及びギ酸メチル等のエステル；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチルt-ブチルエーテル、及びジプロピレングリコールモノメチルエーテル(DPM)等のエーテル；アルカン、例えば、ヘプタン、デカン、及びその他のパラフィン系溶媒等の炭化水素溶媒；ペルフルオロヘキサン及びペルフルオロオクタン等の過フッ素化炭化水素；ペンタフルオロブタン等のフッ素化炭化水素；メチルペルフルオロブチルエーテル及びエチルペルフルオロブチルエーテル等のハイドロフルオロエーテル等、及びこれらの組み合わせが挙げられる。好ましい溶媒としては、脂肪族アルコール、過フッ素化炭化水素、フッ素化炭化水素、ヒドロフルオロエーテル、及びこれらの組み合わせ(より好ましくは、脂肪族アルコール、ヒドロフルオロエーテル、及びこれらの組み合わせ、最も好ましくは、ヒドロフルオロエーテル及びこれらの組み合わせ)が挙げられる。

30

#### 【0037】

コーティング組成物は、

- a) 0.25～10重量%の式Iのフルオロアルキルシラン、
  - b) 0～20重量%の無機粒子状充填剤(inorganic particular filler)、
  - c) 0～20重量%のシラン架橋剤、
  - d) 0～10重量%の酸触媒、
- を有機溶媒中に含んでもよい。

40

#### 【0038】

コーティング組成物は、ある程度の疎水性及び/又は疎油性を種々の基材に付与するためのフルオロケミカル表面処理として使用できる。本発明のプロセスで使用するのに(及び本発明の表面処理された物品を調製するのに)好適な基材としては、固体であり、好ましくは、使用される任意のコーティング溶媒に対して実質的に不活性である物質を含む少なくとも1つの表面を有するものが挙げられる。好ましくは、表面処理は、化学的相互作用、物理的相互作用、又はこれらの組み合わせ(より好ましくは、これらの組み合わせ)

50

によって基材表面に接着することができる。

【0039】

好適な基材は、単一材料又は異なる材料の組み合わせを含んでもよく、事実上均質であっても不均質であってもよい。有用な不均一基材としては、物理的支持材（例えば、ポリマーフィルム）上に存在する材料（例えば、ガラス又はプライマー）のコーティングを含む、コーティングされた基材が挙げられる。

【0040】

有用な基材としては、木材、ガラス、鉱物（例えば、コンクリート等の人工セラミックス及び大理石等の天然石の両方、及び同類のもの）、ポリマー（例えば、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアクリレート等）、金属（例えば、銅、銀、アルミニウム、鉄、クロム、ステンレス鋼、ニッケル等）、金属合金、金属化合物（例えば、金属酸化物等）、皮革、羊皮紙、紙、織物、塗面、及びこれらの組み合わせを含むものが挙げられる。好ましい基材としては、プライマー処理された又はプライマー処理されていない形態のシリカ質表面を有するものが挙げられる。好ましい基材としては、ガラス、鉱物、木材、金属、金属合金、金属化合物、プライマー処理されたポリマー、及びこれらの組み合わせ（より好ましくは、ガラス、鉱物、金属、金属合金、金属化合物、プライマー処理されたポリマー、及びこれらの組み合わせ、最も好ましくは、ガラス、鉱物、及びこれらの組み合わせ）が挙げられる。

【0041】

典型的には、基材はある程度、意図された用途に望ましい光学特性及び機械特性に基づいて選択される。かかる機械特性としては、典型的には、屈曲性、寸法安定性及び耐衝撃性が挙げられる。基材の厚さも、通常、使用目的に応じて決まる。大部分の用途に関しては、約0.5mm未満の基材の厚さが好ましく、より好ましくは約0.02~約0.2mmである。自己支持形ポリマーフィルム類が好ましい。ポリマー材料は、例えば押出成形及び押出フィルムの任意の1軸又は2軸配向等の従来のフィルム製造技術を使用してフィルムへと成形することができる。基材とコーティング層との間の接着を改善するために、例えば化学処理、コロナ処理、例えば空気若しくは窒素コロナ、プラズマ、火炎又は化学放射線によって基材を処理することができる。所望であれば、層間接着を増大させるため、任意の連結層又はプライマーを基材及び/又はコーティング層に適用することができる。

【0042】

効果を最も高めるため、基材は、シラン基との共有結合を形成することができる基（例えば、ヒドロキシル基）を有する表面を有する。いくつかの実施形態において、基材表面の適切性は、プライマーの付着によって、又は他の何らかの物理的若しくは化学的 surface 改質法によって改善できる。所望に応じて、プラズマ蒸着法を用いることができる。

【0043】

コーティング組成物は、基材の少なくとも1つの主表面の少なくとも一部に対して、有用なコーティングを形成することができる本質的に任意の方法で（かつ本質的に任意の厚さで）個別に又は組み合わせて（好ましくは組み合わせて）塗布することができる。有用な塗布方法としては、ディップコーティング、スピンコーティング、スプレーコーティング、ワイピング、ロールコーティング、ブラッシング、スプレッディング、フローコーティングなどのコーティング方法、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【0044】

典型的には、コーティング組成物は、任意で乾燥した後に、表面処理組成物の単層が得られるように、基材上にコーティングすることができる。典型的には、こうした単層は、厚さ約0.001~約1 $\mu$ m（より典型的には、厚さ約0.001~約0.10 $\mu$ m）であり得る。

【0045】

基材に塗布した後、コーティングを、熱及び/又は湿気に曝露することによって硬化できる。湿気硬化は、室温（例えば、20）から約80 又はそれ以上の範囲の温度で実

10

20

30

40

50

施できる。湿気硬化時間は、数分間（例えば、高温において）から数時間（例えば、低温において）に及ぶ場合がある。

【0046】

耐久性コーティングの調製では、上記の加水分解性基の加水分解を引き起こすための十分な水が通常は存在し、式Iのフルオロアルキルシラン間及び基材との間もシロキサン（ $\text{Si-O-Si}$ ）基を形成する縮合が起こる。この水は、例えば、コーティング組成物中に存在するか、基材表面に吸着されているか、又は周囲雰囲気中に存在するものであり得る。典型的には、室温にて、含水雰囲気（例えば、相対湿度が約30%～約50%の雰囲気）中でコーティング方法が実施される場合、耐久性コーティングの調製に十分な水が存在し得る。好ましくは、コーティング組成物は、基材の表面と化学反応を起こして、共有結合有（ $\text{Si-O-Si}$ 基を含む）の形成を通じて耐久性コーティングを形成することができる。

10

【0047】

シラン化合物に有用な湿気硬化触媒は当該技術分野において周知であり、例えば、有機又は無機酸（例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、マレイン酸、ステアリン酸、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、塩酸等、及びこれらの組み合わせ）、金属カルボキシレート、金属アセチルアセトネート錯体、金属粉末、ペルオキシド、金属塩化物、有機金属化合物等、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【0048】

使用するとき、酸触媒は、触媒及び表面処理組成物の総重量に対して、約0.1～約10重量%（好ましくは、約0.25重量%～約20重量%、より好ましくは、約0.25重量%～約5重量%）の量で存在し得る。

20

【0049】

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20～30）でコーティング組成物に接触させることができる。あるいは、コーティング組成物は、例えば、60～150の温度で予熱された基材に塗布することができる。表面処理組成物の塗布に続いて、コーティングされた基材を乾燥し、得られたコーティングを周囲温度（例えば、約20～約30）又は高温（例えば、約40～約150）で、硬化が起こるのに十分な時間にわたって硬化させることができる。

【0050】

硬化したコーティングは、一般式：

$[\text{R}_f^2\text{SiO}_{3/2}]_a [\text{SiO}_{4/2}]_b [\text{RSiO}_{3/2}]_c$  で表すことができ、式中、

$\text{R}_f^2$  は  $\text{R}_f - \text{O} - \text{CHF}_2 - \text{O} - (\text{CH}_2)_q -$  であり、この単位は、下付き文字「x」が3である場合に式Iのフルオロアルキルシランから誘導され、

$[\text{SiO}_{4/2}]$  は、下付き文字「z」が4である場合に式VIの架橋シランから誘導される単位であり、 $[\text{RSiO}_{3/2}]$  は、下付き文字「z」が3である場合に式VIの架橋シランから誘導される単位であり、下付き文字a、b及びcは、各単位の重量%に対応する数である。いくつかのシロキサン結合が、特定の基材で生成することは、理解されるであろう。

40

【0051】

硬化性コーティング組成物を、上述の基材の1つ以上を含む物品に塗布し、その後硬化させて、架橋されたハードコートの状態の表面処理を形成することができる。上記ハードコートは、架橋の程度を変化させることによって、並びに粒子状充填剤の性質及び相対量を変化させることによって調整できる表面及び/又はバルク特性を示すことができる。ハードコートは（そのしばしば優れた耐久性、接着性、及び撥水性により）、耐久性のある低表面エネルギー特性を必要とする用途（例えば、標識、ビル、運搬用車両等のための落書き防止コーティング；ガラス、紙、布、金属、セラミックタイル、電子機器、光学装置等に対する容易に清浄化可能なコーティング及び/又は防汚コーティング；ポリマー又は複合材料成形のための離型コーティング等）に広く使用することができる。

50

## 【0052】

有用なハードコートコーティング組成物は、

- a) 0.5 ~ 5 重量%の式Iのフルオロアルキルシラン、
- b) 1 ~ 10 重量%のナノ粒子シリカ、及び/又は
- c) 1 ~ 10 重量%のシラン架橋剤を含む。

## 【0053】

一般的に、コーティングの方法は、基材を提供する工程、基材の少なくとも一部をコーティング組成物でコーティングする工程、場合により乾燥させて水及び/又は溶媒を除去する工程、及びコーティングを硬化する工程を含む。得られるコーティング物品は、疎油性及び疎水性の両方を有する。いくつかの実施形態において、コーティングは、少なくとも80°、又は少なくとも90°の後退水接触角を有することを示す。

10

## 【0054】

実施例

材料：

アリルアルコール、4-ペンテン(pentene)-1-オール、5-ヘキセン-1-オール及び10-ウンデセン-1-オールは、Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI) から入手した。

## 【0055】

3-ブテン-1-オールは、GFS Organic Chemicals, Inc. (Columbus, OH) から入手した。

20

## 【0056】

9-デセン-1-オールは、TCI America (Portland, OR) から入手した。

## 【0057】

$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  は、GFS Organic Chemicals, Inc. (Powell, OH) から入手した。

## 【0058】

白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体のキシレン溶液(2.1~2.4% Pt(0))は、Gelest Inc. (Morrisville, PA) から入手した。

## 【0059】

$\text{H-Si}(\text{OMe})_3$  及び  $\text{H-Si}(\text{OEt})_3$  は、Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI) から購入して入手した。

30

## 【0060】

$\text{H-SiMe}(\text{OMe})_2$  は、TCI America (Portland, OR) から入手した。

## 【0061】

$\text{H-SiMe}_2(\text{OEt})$  は、Alfa Aesar (Waltham, MA) から入手した。

## 【0062】

イソプロピルアルコール(IPA)、エチルアルコール(EtOH)は、EMD (Billerica, MA) から入手した。

40

## 【0063】

$\text{HNO}_3$  は、VWR International (Radnor, PA) から入手した。

## 【0064】

$\text{C}_8\text{F}_{17}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_3$  (CFS-1) は、PCR Inc. (Gainesville, FL) から入手した。

## 【0065】

$\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OMe})_3$  (CSF-2) は、Gelest, Inc. (Morrisville, PA) から入手した。

50

## 【0066】

$C_4F_9(CH_2)_2Si(OMe)_3(CSF-3)$ は、Gelest, Inc. (Morrisville, PA)から入手した。

## 【0067】

$C_4F_9SO_2NMeC_3H_6Si(OMe)_3(FC-4405, CSF-4)$ は、3M Company (St. Paul, MN)から入手したもので、米国特許第5,274,159号(Pelleriteら)に記載のように調製できる。

## 【0068】

ECC-1000(CSF-5)(ペルフルオロポリエーテルベースのジシラン)は、3M Company (St. Paul, MN)から、「3M(登録商標)Easy Clean Coating ECC-1000」の商品名で入手した。

10

## 【0069】

HFE-7100は、3M Company (St. Paul, MN)から、「3M(登録商標)Novac(登録商標)7100 Engineered Fluid」の商品名で入手した。

## 【0070】

TEOS、 $Si(OCH_2CH_3)_4$ は、Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI)から入手した。

## 【0071】

## 試験方法

20

## 接触角の測定方法

下記に述べる実施例及び比較例(Coated Examples)で調製したコーティングされたフィルムをイソプロパノール(IPA)浴中で手で揺すって1分間すすいだ後、水及びヘキサデカン(HD)による接触角測定を行った。測定は、VCA-2500XEビデオ接触角分析装置(AST Products(Billerica, MA)から入手可能)を用いて行った。報告値は、少なくとも3滴の液滴の平均であり、各液滴は2回測定した。液滴体積は静的測定では $5\mu L$ であり、前進及び後退では $1\sim 3\mu L$ であった。

## 【0072】

## 撥マーカ性の試験方法

30

実施例及び比較例の試料の撥マーカ性を、黒色マーカ(黒、Sanford SharpieペンにSuper Permanent Inkを使用、Sanford Corp.(Keysborough, Australia)から入手可能)を使用して試験した。コーティングした試料の上に直線を引き、その直線の外観に基づいて、コーティングした試料の撥性の評価を割り当てた:「なし」は、コーティングした試料が撥性ではなかった、すなわち、直線が連続的であったことを意味し、「一定程度」は、コーティングした試料が多少の撥性であった、すなわち、直線が破線で数珠つなぎになっていたことを意味し、「良」は、コーティングした試料が撥性であったが、いくつかの限られた連続線があったことを意味し、「非常に良い」は、コーティングされた試料が撥性で、連続線が見られなかったことを意味する。

40

## 【0073】

## コーティング耐久性の試験方法

コーティングの耐久性は、摩耗モデル5900 TABER往復摩耗試験機にクロックメーター標準摩擦布を使用して、試料表面(すなわち、コーティング)を摩擦することによって測定した。試料を、速度75サイクル/分、荷重13.6Nで摩擦した。試料を、50サイクル又は100サイクル擦過し、次いでその水及びHD接触角並びに撥マーカ性を測定して、コーティングの耐久性を評価した。

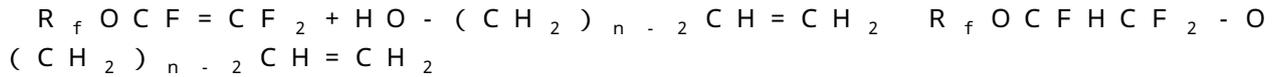
## 【0074】

## フッ素化シランの調製

本発明によるフッ素化シラン(FS)は、2段階のプロセスで生成した。最初に、フル

50

オロアルカン、 $R_f - OCFHCF_2O(CH_2)_n - 2 - CH = CH_2$  を、溶媒としての  $CH_3OCH_2CH_2OCH_3$  及び 5% 過剰の  $R_f - OCF = CF_2$  を使用することを除いて米国特許出願公開第 2005/0113609 号に開示されている手順を使用し、下記の反応により、調製した。



【0075】

上記の反応により、高収率のフッ素化アルカン (80~95%) が得られ、これを続いて蒸留により単離した。上記のように調製された代表的なフッ素化アルカンを、その沸点 (b. p.) と共に以下に列挙する。

【0076】

【表 1】

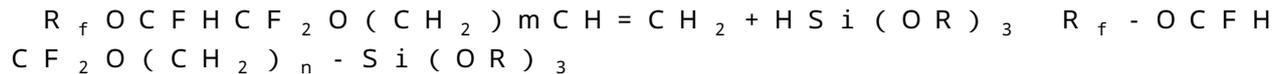
$C_3F_7OCHF_2OCH_2CH=CH_2$ 、	b. p. 112~115°C;
$C_3F_7OCHF_2O(CH_2)_2CH=CH_2$ 、	b. p. 136~139°C;
$C_3F_7OCHF_2O(CH_2)_3CH=CH_2$ 、	b. p. 70~72.5°C/39mmHg;
$C_3F_7OCHF_2O(CH_2)_4CH=CH_2$ 、	b. p. 93~94°C/26mmHg;
$C_3F_7OCHF_2O(CH_2)_5CH=CH_2$ 、	b. p. 95~97°C/5.3mmHg;
$C_3F_7OCHF_2O(CH_2)_6CH=CH_2$ 、	b. p. 101~103°C/3.2mmHg;
$CF_3O(CF_2)_3OCHF_2O(CH_2)_2CH=CH_2$ 、	b. p. 151~154°C;
$CF_3O(CF_2)_3OCHF_2O(CH_2)_4CH=CH_2$ 、	b. p. 92~94°C/26mmHg;
$C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCHF_2O(CH_2)_2CH=CH_2$ 、	b. p. 75~78°C/16mmHg

10

20

【0077】

続いて、フルオロシラン、 $R_f - OCFHCF_2O(CH_2)_n - Si(OR)_3$  を、 $R_f - OCFHCF_2O(CH_2)_n - CH = CH_2$  をわずかに過剰の  $H - Si(OR)_3$  (モル比 1 : 1.1) を用いて、室温、Pt(0)触媒 (40ppm) 存在下、窒素下でヒドロシリル化することによって、下記の反応により生成した。



【0078】

上記で調製した  $R_f - OCFHCF_2O(CH_2)_n - CH = CH_2$  の全て (但し、 $C_4F_9 - CH = CH_2$  を除く) が、 $H - Si(OR)_3$  ( $R = Me, Et$ ) に対する高い反応性を示し、ヒドロシリル化反応は、FT-IR 及び  $^1H$  NMR 分析により観測したときに室温で 10分~2時間で完了した。生成したシランを、蒸留により単離し、蒸留からの単離収率は 90%であった。 $C_4F_9 - CH = CH_2$  の反応の収率は < 5%であった。上記のように生成された代表的なフッ素化シランを、その沸点 (b. p.) と共に以下に列挙する。

30

【0079】

【表 2】

$C_3F_7OCHF_2O(CH_2)_3Si(OEt)_3$	b. p. = 95~100°C/5.9mmHg
$C_3F_7OCHF_2O(CH_2)_3SiMe(OMe)_2$	b. p. = 96~100°C/16mmHg
$C_3F_7OCHF_2O(CH_2)_3SiMe_2(OEt)$	b. p. = 95~101°C/20mmHg
$C_3F_7OCHF_2O(CH_2)_4Si(OMe)_3$	b. p. = 80~83°C/1.7mmHg
$C_3F_7OCHF_2O(CH_2)_4Si(OEt)_3$	b. p. = 97~100°C/2.2mmHg
$C_3F_7OCHF_2O(CH_2)_5Si(OMe)_3$	b. p. = 103~104°C/4.2mmHg
$C_3F_7OCHF_2O(CH_2)_6Si(OMe)_3$	b. p. = 99~102°C/1.8mmHg
$C_3F_7OCHF_2O(CH_2)_{10}Si(OMe)_3$	b. p. = 135~136°C/2.1mmHg
$C_3F_7OCHF_2O(CH_2)_{11}Si(OEt)_3$	b. p. = 148~152°C/1.8mmHg

40

【0080】

コーティング溶液及びコーティングを調製するための一般的方法

実施例及び比較例のコーティング溶液は、以下に列挙するフッ素化シランのそれぞれを所望の溶媒で 2重量%に直接希釈することによって配合した。続いて、0.1重量%の 0.1N 硝酸水溶液を上記の溶液に添加し、コーティングの前に、溶液を少なくとも 10分

50

間エージングした。スライドガラス(VWR International (Radnor, PA)から入手)を、コーティング溶液に浸漬することによって、コーティング溶液でコーティングした。続いて、得られたコーティングを、試験の前に、所望の温度で所望の時間にわたって硬化させた。

【0081】

CFS-1、 $C_8F_{17}(CH_2)_2Si(OEt)_3$   
 CSF-2、 $C_6F_{13}(CH_2)_2Si(OMe)_3$   
 CSF-3、 $C_4F_9(CH_2)_2Si(OMe)_3$   
 CSF-4、 $C_4F_9SO_2NMeC_3H_6Si(OMe)_3$  (FC-4405)  
 CSF-5、ECC-1000、HFE-7100中に0.1重量%  
 FS-1、 $C_3F_7OCHF_2O(CH_2)_3Si(OMe)_3$   
 FS-2、 $C_3F_7OCHF_2O(CH_2)_4Si(OEt)_3$   
 FS-3、 $C_3F_7OCHF_2(CH_2)_6Si(OMe)_3$   
 FS-4、 $C_3F_7OCHF_2(CH_2)_{10}Si(OMe)_3$   
 FS-5、 $C_3F_7OCHF_2O(CH_2)_{11}Si(OEt)_3$

10

【0082】

実施例1~7(EX1~EX7)及び比較例1~5(CE1~CE5)

EX1~7及びCE1~CE5の試料は、上記のコーティング溶液調製及びコーティングの一般的な方法を用いて調製した。得られたコーティングされたスライドガラスを、室温で2分間、続いてオープン内で110で2分間乾燥した。続いて、水及びヘキサデカン接触角測定を、上記の方法を使用して、EX1~EX7及びCE1~CE5の試料について実施した。コーティング溶液の組成物(すなわち、フルオロシラン及び使用した溶媒)及び接触角データを下の表1にまとめる。特定の実施例に複数の試料が記載されている(例えば、EX3a、EX3b等)場合、それは特定の試料に関して反復試験試料を調製して試験したことを示す。

20

【0083】

【表 3 - 1】

表 1

実施例	コーティング組成物 (フルオロシラン、 溶媒中の重量%)	水接触角(°)						ヘキサデカン接触角(°)					
		前進		後退		静的		前進		後退		静的	
		左	右	左	右	左	右	左	右	左	右	左	右
CE1	CSF-1、 IPA中2%	110.7	110.7	67.7	67.7	106.6	106.6	61.3	59.9	25.6	25.6	50.6	51.2
CE2	CSF-2、 IPA中2%	110.8	110.8	70.2	69.7	107.6	107.2	65.0	65.0	27.9	27.9	60.8	60.8
CE3	CSF-3、 IPA中2%	103.6	103.1	72.6	73.0	97.6	97.6	68.7	67.8	44.6	44.6	58.4	58.4
CE4	CSF-4、 IPA中2%	116.3	116.3	79.8	79.8	107.1	107.1	79.5	79.5	53.4	53.4	63.2	63.2
CE5	CSF-5、 HFE 7100中0.1%	108.9	108.9	87.5	86.9	104.7	104.7	73.1	73.4	43.2	43.2	66.2	66.2
EX1	FS-1、 IPA中2%	89.6	89.6	73.6	73.6	81.6	81.6	51.2	51.2	40.6	40.6	47.1	47.1
EX2	FS-2、 IPA中2%	99.3	100.7	82.8	82.8	96.3	95.2	61.9	61.9	46.9	46.9	51.7	52.2
EX3a	FS-3、 IPA中2%	106.5	107.1	90.3	90.7	100.2	100.5	63.4	63.3	51.0	50.9	58.0	58.0
EX3b	FS-3、 IPA中2%	106.3	106.3	92.0	92.8	101.6	101.2	64.5	64.5	54.3	54.3	59.3	59.3
EX3c	FS-3、 IPA中2%	107.4	107.4	93.0	92.2	99.0	99.1	63.3	63.3	50.6	50.6	58.7	58.7

【 0 0 8 4 】

【表 3 - 2】

(表 1 の続き)

実施例	コーティング組成物 (フルオロシラン、 溶媒中の重量%)	水接触角(°)						ヘキサデカン接触角(°)					
		前進		後退		静的		前進		後退		静的	
		左	右	左	右	左	右	左	右	左	右	左	右
EX4a	FS-4、 IPA中2%	109.3	109.3	95.4	95.4	104.6	105.0	57.7	57.7	42.3	42.3	64.5	64.5
EX4b	FS-4、 IPA中2%	107.8	107.8	96.1	96.1	106.1	105.3	60.0	60.0	41.7	41.7	67.7	67.7
EX5a	FS-5、 IPA中2%	106.5	106.5	95.7	95.7	102.0	102.0	68.4	68.4	55.1	55.1	64.9	64.9
EX5b	FS-5、 IPA中2%	111.3	111.3	93.4	93.4	102.9	104.3	68.7	68.7	55.7	55.7	63.1	64.0
EX6a	FS-4、 EtOH中2%	109.2	109.2	95.2	95.2	103.5	103.5	74.4	74.4	49.3	49.3	61.0	61.0
EX6b	FS-4、 EtOH中2%	109.9	109.9	93.7	93.7	106.3	106.3	74.0	74.0	46.9	46.9	65.7	65.7
EX6c	FS-4、 EtOH中2%	109.5	109.5	96.3	96.3	102.8	102.8	75.1	75.1	48.5	48.5	64.8	64.8
EX6d	FS-4、 EtOH中2%	110.7	110.7	95.3	95.3	105.4	105.4	75.6	75.6	48.1	48.1	62.3	62.3
EX7a	FS-5、 EtOH中2%	108.9	108.9	93.7	93.7	103.5	103.5	71.6	71.6	43.1	43.1	65.4	65.4
EX7b	FS-5、 EtOH中2%	108.7	108.7	95.1	95.1	103.8	103.8	71.3	71.3	44.5	44.5	64.8	64.8
EX7c	FS-5、 EtOH中2%	109.1	109.1	93.4	93.4	104.2	104.2	73.5	73.5	44.8	44.8	67.9	67.9
EX7d	FS-5、 EtOH中2%	111.3	111.3	93.7	93.7	106.2	106.2	75.0	75.0	45.1	45.1	69.2	69.2

10

20

30

40

【0085】

EX1～EX7及びCE3～CE5の試料の撥マーカ性を、上記のようにして決定した。結果を下の表2にまとめる。

【0086】

50

## 【表 4】

表 2

実施例	撥マーカ性
CE3	なし
CE4	一定程度
CE5	良
EX1	なし
EX2	一定程度
EX3	非常に良い
EX4	非常に良い
EX5	非常に良い
EX6	非常に良い
EX7	非常に良い

10

## 【0087】

EX3～EX5及びCE3の試料の耐久性は、これらに50サイクル又は100サイクルの摩耗擦過を行った後で上記のように決定した。結果を下の表3にまとめる。

## 【0088】

## 【表 5】

表 3

実施例	摩耗サイクル数	撥マーカ性	水接触角(°)					
			前進		後退		静的	
			左	右	左	右	左	右
CE3	50	なし	79.3	79.3	41.2	41.2	77.8	77.8
EX3a	50		100.8	100.8	85.2	85.2	91.3	91.3
EX4a	50		106.6	106.6	95.1	95.1	100.9	100.9
EX4a	100		106.4	106.4	93.7	93.7	104.5	104.5
EX5a	50		106.0	106.0	91.2	91.2	98.6	98.6
EX5a	100		104.9	104.9	89.5	89.5	97.6	97.6
EX5b	50		106.9	106.9	90.9	90.9	96.6	96.6
EX5b	100		106.0	106.0	88.5	88.5	93.2	93.2

20

30

## 【0089】

実施例 8～9 (EX8～EX9) 及び比較例 6 (CE6)

EX8の試料は、EX3と同じ方法で調製した。EX9の試料は、コーティングしたスライドガラスを室温で24時間乾燥したことを除いて、EX3と同じ方法で調製した。CE6は、コーティングしたスライドガラスを室温(RT)で24時間乾燥したことを除いて、CE5と同じ方法で調製した。EX8～EX9及びCE6の試料を、その水及びHD接触角について試験した。データを下の表4にまとめる。

## 【0090】

40

【表 6】

表 4

実施例	水接触角(°)						ヘキサデカカン接触角(°)											
	前進			後退			静的			前進			後退			静的		
	左	右		左	右		左	右		左	右		左	右		左	右	
EX8a	106.8	107.4		92.7	91.8		99.5	99.5		65.3	65.3		50.9	50.9		57.8	57.8	
EX8b	106.1	106.1		92.0	92.0		97.3	97.3		64.6	64.6		49.6	49.6		57.1	57.1	
EX9a	106.6	106.6		91.9	91.9		99.8	99.8		65.5	65.5		45.9	45.9		58.6	58.6	
EX9b	107.9	107.9		93.2	93.0		98.0	98.0		66.4	66.4		44.2	44.2		61.8	61.8	
CE6	108.5	109.6		72.6	72.4		102.5	102.5		79.8	79.7		55.1	56.0		66.1	66.1	

10

20

30

40

## 【0091】

実施例 10 (EX10) 及び比較例 7 (CE7)

EX10 及び CE7 の試料は、コーティング組成物に 0.1 N 硝酸の添加を含まなかったことを除いて、それぞれ EX5 及び CE5 と同じ方法で調製した。EX10 及び CE7

50

の試料を、その水及びHD接触角について試験した。データを下の表5にまとめる。

【0092】

【表7】

表5

実施例	水接触角(°)						ヘキサデカン接触角(°)											
	前進			後退			静的			前進			後退			静的		
	左	右		左	右		左	右		左	右		左	右		左	右	
EX10a	111.3	111.3		93.4	93.4		102.9	104.3		68.7	68.7		55.7	55.2		63.1	64.0	
EX10b	106.5	106.5		95.7	95.7		102.0	102.0		68.4	68.4		55.1	55.1		64.9	64.9	
CE7	108.9	108.9		87.5	86.9		104.7	104.7		73.1	73.4		43.2	43.2		66.2	66.2	

10

20

30

40

【0093】

実施例11~13(EX10~EX13)

50

EX11～EX13の試料は、コーティング組成物中のフルオロシランの濃度がそれぞれ1重量%、0.5重量%、及び0.25重量%であったことを除いて、EX5と同じ方法で調製した。EX11～EX13の試料を、その水及びHD接触角について試験した。データを下の表6にまとめる。

【0094】

【表 8】

実施例	水接触角(°)						ヘキサデカン接触角(°)					
	前進		後退		静的		前進		後退		静的	
	左	右	左	右	左	右	左	右	左	右	左	右
EX11a	107.9	107.9	91.0	91.0	99.7	99.7	66.3	66.3	41.2	41.2	62.4	62.4
EX11b	107.0	107.0	90.2	89.7	98.2	98.2	66.0	66.0	41.8	42.1	62.0	62.0
EX12a	101.3	101.3	89.8	90.7	96.4	96.6	67.4	67.4	39.8	40.2	61.3	61.3
EX12b	101.4	101.4	90.0	89.8	95.8	95.3	68.5	68.5	40.5	40.5	61.3	61.3
EX13a	91.7	91.7	78.9	78.9	80.3	81.7	62.6	62.6	33.9	33.9	51.8	51.8
EX13b	91.2	91.2	76.7	76.7	80.0	80.0	64.1	64.3	34.7	34.7	53.5	53.5

10

20

30

40

## 【0095】

実施例 14 ~ 15 (EX 14 ~ EX 15) 及び比較例 8 ~ 9 (CE 8 ~ CE 9)

EX 14 ~ EX 15 及び CE 8 ~ CE 9 の試料は、コーティング組成物が更に TEOS を含むことを除いて、それぞれ EX 2、EX 3、CE 2、及び CE 4 と同じ方法で調製し

50

た。対応するフルオロシランに対する T E O S の相対量は、70 重量%のフルオロシランに対して30 重量%の T E O S であった。T E O S 及びフルオロシランは、総じて、I P A 中に2 重量%まで希釈した。E X 1 4 ~ E X 1 5 及び C E 8 ~ C E 9 の試料を、その水及び H D 接触角について試験した。データを下の表 7 にまとめる。

【 0 0 9 6 】

【表 9】

表 7

実施例	水接触角(°)						ヘキサデカカン接触角(°)					
	前進			後退			前進			後退		
	左	右	静的	左	右	静的	左	右	静的	左	右	静的
CE8	108.7	108.7	103.6	92.0	92.0	103.6	70.7	70.5	58.7	58.7	63.8	63.8
CE9	119.8	119.8	102.2	63.5	63.5	102.2	108.4	108.4	39.5	39.5	62.0	61.4
EX14	109.8	109.8	98.4	84.1	84.1	98.4	69.1	68.3	52.1	52.1	58.6	58.6
EX15	106.5	106.5	100.3	93.4	93.4	100.3	68.9	68.9	51.7	51.7	63.5	63.5

10

20

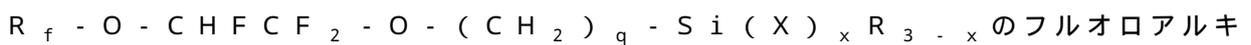
30

40

【0097】

本開示は、以降の例示的な実施形態を提供する。

1. 式：



50

ルシランであって、式中、

$R_f$  は、ペルフルオロアルキル基で、場合により 1 つ以上の鎖内 - O - 、 - S - 又は - N  $R_f^{-1}$  - ヘテロ原子によって置換されており、式中、 $R_f^{-1}$  はペルフルオロアルキルであり、

X は加水分解性基であり、

R は  $C_1 \sim C_4$  アルキル基であり、

q は少なくとも 3 であり、

x は 1 ~ 3 である、フルオロアルキルシラン。

2 .  $R_f$  が  $C_1 \sim C_6$  ペルフルオロアルキル基である、実施形態 1 に記載のフルオロアルキルシラン。

3 . X がアルコキシ、アセトキシ、及びハライドから選択される、実施形態 1 又は 2 に記載のフルオロアルキルシラン。

4 . q が少なくとも 6 である、実施形態 1 ~ 3 のいずれかに記載のフルオロアルキルシラン。

5 .  $R_f$  が式  $C_n F_{2n+1} - (O - C_m F_{2m})_p -$  であって、式中、n は少なくとも 1 であり、m は少なくとも 2 であり、p は 0 又は 1 ~ 10 の数であってもよい、実施形態 1、3 又は 4 のいずれかに記載のフルオロアルキルシラン。

6 . 下付き文字 n 及び m のそれぞれが 3 ~ 6 である、実施形態 5 に記載のフルオロアルキルシラン。

7 .  $R_f$  が式  $C_n F_{2n+1} N(C_2 O F_{2o+1}) - C_m F_{2m} -$  であって、式中、n は少なくとも 1 であり、o は少なくとも 1 であり、m は少なくとも 2 である、実施形態 1、3 又は 4 のいずれかに記載のフルオロアルキルシラン。

8 . 下付き文字 n 及び m のそれぞれが 3 ~ 6 である、実施形態 7 に記載のフルオロアルキルシラン。

9 .  $R_f$  は、 $CF_3$ 、 $C_2F_5$ 、 $C_3F_7$  及び  $CF_3O(CF_2)_3$  から選択され、q は 6 以上であり、X は  $Cl$ 、 $OCH_3$ 、 $OCH_2CH_3$ 、 $OCH_2CH_2CH_3$  及び  $OCH(CH_3)_2$  から選択される、実施形態 1、3 又は 4 のいずれかに記載のフルオロアルキルシラン。

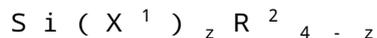
10 . 実施形態 1 ~ 9 のいずれかに記載のフルオロアルキルシラン、溶媒並びに任意選択の酸触媒及び任意選択の無機酸化物粒子状充填剤を含むコーティング組成物。

11 . 粒子状充填剤がシリカである、実施形態 10 に記載のコーティング組成物。

12 . シリカがナノ粒子シリカである、実施形態 11 に記載のコーティング組成物。

13 . シリカが表面改質されている、実施形態 11 又は 12 のいずれかに記載のコーティング組成物。

14 . 式：



(式中、各  $X^1$  は、独立して、ヒドロキシル、加水分解性基、又はこれらの組み合わせであり、各  $R^2$  は独立して  $C_1 \sim C_4$  アルキル基であり、z は 1 ~ 4 の整数である) シラン架橋剤を 1 つ以上更に含む、実施形態 11 ~ 13 のいずれかに記載のコーティング組成物。

15 . z が 4 である、実施形態 14 に記載のコーティング組成物。

16 . z が 3 及び 4 であるシラン架橋剤の混合物を含む、実施形態 15 に記載のコーティング組成物。

17 . 1 ~ 20 重量%のシラン架橋剤を含む、実施形態 15 に記載のコーティング組成物。

18 . 20 重量%のシリカを含む、実施形態 11 ~ 16 に記載のコーティング組成物。

19 .

a) 0 . 25 ~ 10 重量%のフルオロアルキルシラン

b) 0 ~ 20 重量%のシリカ

c) 0 ~ 20 重量%のシラン架橋剤、

10

20

30

40

50

d) 0 ~ 10 重量%の酸触媒、

を有機溶媒中に含む、実施形態 11 に記載のコーティング組成物。

20.0.01 ~ 約 10 重量%の酸触媒を更に含む、実施形態 1 ~ 19 のいずれかに記載のコーティング組成物。

21.0.5 ~ 5 重量%のフルオロアルキルシランを含む、実施形態 19 又は 20 に記載のコーティング組成物。

22.1 ~ 10 重量%のナノ粒子シリカを含む、実施形態 19 ~ 21 のいずれかに記載のコーティング組成物。

23.1 ~ 10 重量%のシラン架橋剤を含む、実施形態 19 ~ 21 のいずれかに記載のコーティング組成物。

24. 実施形態 1 ~ 23 のいずれかに記載のコーティング組成物のフルオロアルキルシランを生成する方法であって、式：

$R_f - O - CHF_2CF_2 - O - (CH_2)_q - CH = CH_2$  (式中、

$R_f$  は、ペルフルオロアルキル基で、場合により 1 つ以上の鎖内 - O - 、 - S - 又は - NR<sub>f</sub><sup>1</sup> - ヘテロ原子によって置換されており、式中、 $R_f$ <sup>1</sup> はペルフルオロアルキルである) のフッ素化化合物を、式：

$H - Si(X)_x R_{3-x}$

(式中、X は加水分解性基であり、

R は C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基であり、

x は 1 ~ 3 である) のヒドロシランで、

ヒドロシリル化触媒存在下、ヒドロシリル化する工程を含む、方法。

25. 上記のフッ素化化合物が、式：

$R_f - O - CF = CF_2$  の化合物と、式：

$H - O - (CH_2)_q - CH = CH_2$  の化合物との、塩基触媒存在下での反応によって調製され、

式中、n 及び  $R_f$  は、上記の定義のとおりであり、

$R_f$  は、ペルフルオロアルキル基で、場合により 1 つ以上の鎖内 - O - 、 - S - 又は - NR<sub>f</sub><sup>1</sup> - ヘテロ原子によって置換されており、式中、 $R_f$ <sup>1</sup> はペルフルオロアルキルであり、q は少なくとも 3 である、実施形態 24 に記載の方法。

26. 基材及びその表面上の実施形態 1 ~ 23 のいずれかに記載の硬化したコーティングを含む、コーティングされた物品。

27. 少なくとも 80°、少なくとも 90° の後退接触角を有する、実施形態 26 に記載のコーティングされた物品。

28. コーティングが、一般式  $[R_f^2 SiO_{3/2}]_a [SiO_{4/2}]_b [RSiO_{3/2}]_c$  のものであり、式中、

$R_f^2$  は  $R_f - O - CHF_2CF_2 - O - (CH_2)_q -$  であり、この単位は下付き文字「x」が 3 の場合に請求項 1 のフルオロアルキルシランから誘導され、

$[SiO_{4/2}]$  は 4 個の加水分解性基を有する架橋シランから誘導される単位であり、 $[RSiO_{3/2}]$  は 3 個の加水分解性基を有する架橋シランから誘導される単位であり、下付き文字 a、b 及び c は、各単位の重量%に対応する数である、実施形態 27 に記載のコーティングされた物品。

29. 基材がシリカ質である、実施形態 26 ~ 28 のいずれかに記載のコーティングされた物品。

10

20

30

40

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2014/056865

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C07F7/18 C08G77/24 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07F C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP H01 226844 A (TOKUYAMA SODA KK) 11 September 1989 (1989-09-11) pages 19-24	1-29
A	----- US 3 484 470 A (PITTMAN ALLEN G ET AL) 16 December 1969 (1969-12-16) claim 1	1-29
A	----- WO 2010/144352 A2 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]; FAN WAYNE W [US]; ARCO MANUEL [US];) 16 December 2010 (2010-12-16) claim 1	1-29
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
31 October 2014		25/11/2014
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Duval, Eric

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2014/056865

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP H01226844	A	11-09-1989	JP 2563960 B2	18-12-1996
			JP H01226844 A	11-09-1989
-----				
US 3484470	A	16-12-1969	NONE	
-----				
WO 2010144352	A2	16-12-2010	NONE	
-----				

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 チュウ, ツアイ ミン

アメリカ合衆国, ミネソタ州, 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

(72)発明者 ラソア, ジテンドラ エス.

アメリカ合衆国, ミネソタ州, 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

Fターム(参考) 4H020 BA35

4H049 VN01 VP01 VQ21 VR21 VR43 VS21 VU22 VW02

4J038 DL071 GA12 HA336 HA441 JA11 JC32 KA03 KA04 KA20 MA09

NA07 PA19 PA20 PC03