

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3128574号  
(P3128574)

(45)発行日 平成13年1月29日(2001.1.29)

(24)登録日 平成12年11月17日(2000.11.17)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

C 0 7 D 251/46  
C 0 9 K 3/00  
C 2 3 C 22/00

1 1 2

C 0 7 D 251/46  
C 0 9 K 3/00  
C 2 3 C 22/00

C  
1 1 2 E  
Z

請求項の数4(全12頁)

(21)出願番号 特願平9-231064

(22)出願日 平成9年8月27日(1997.8.27)

(65)公開番号 特開平11-71357

(43)公開日 平成11年3月16日(1999.3.16)

審査請求日 平成9年8月27日(1997.8.27)

審判番号 平11-19404

審判請求日 平成11年12月9日(1999.12.9)

(73)特許権者 597122725  
岩手大学長  
岩手県盛岡市上田三丁目18-8

(72)発明者 森 邦夫  
岩手県盛岡市高松三丁目3-16

(74)代理人 100059258  
弁理士 杉村 暁秀 (外2名)

合議体  
審判長 内藤 伸一  
審判官 宮本 和子  
審判官 吉村 康男

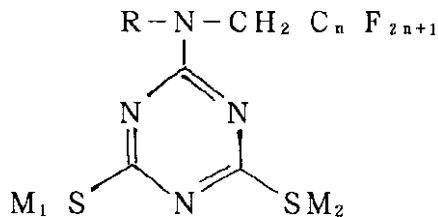
(56)参考文献 特開 平5-23645 (J P, A)  
特開 平5-345769 (J P, A)  
特開 平6-322595 (J P, A)

(54)【発明の名称】 パーフロロ基含有トリアジンチオール誘導体、その製造方法及び利用

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の化1

【化1】



(式中、nは1~12の整数、Rは次の一般式

$\text{C}_m \text{H}_{2m+1}$

(式中mは1~24の整数を示す)で表わされ、 $\text{M}_1$ と $\text{M}_2$ はHまたはアルカリ金属を示す)で表わされるパー

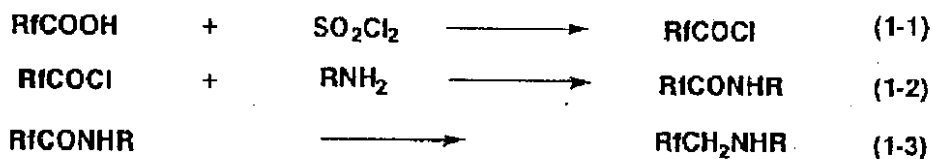
フロロ基含有トリアジンチオール誘導体。

【請求項2】 請求項1記載のパーフロロ基含有トリアジンチオール誘導体を調製するにあたり、

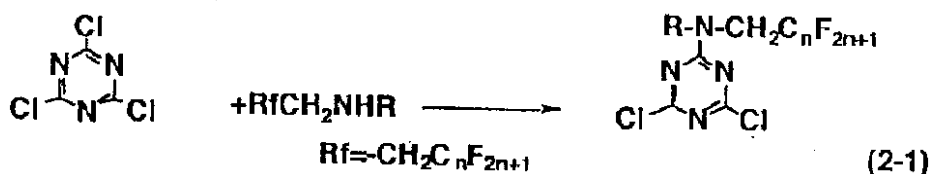
- (1) パーフロロ基含有第二アミンを合成し、
- (2) パーフロロ基含有第二アミンと塩化シアヌルからパーフロロ基含有トリアジンジクロリドを合成し、
- (3) 次にパーフロロ基含有トリアジンジクロリドからパーフロロ基含有トリアジンチオール誘導体を合成することにより調製することを特徴とするパーフロロ基含有トリアジンチオール誘導体の製造方法。

【請求項3】 上記(1)パーフロロ基含有第二アミンは次の反応式

【化2】



で表わされる反応により、また上記(2)パーフロロ基含有トリアジンクロリドは次の反応式 【化3】



で表わされる反応により、また上記(3)パーフロロ基含有トリアジンチオール誘導体は次の反応式 【化4】



で表わされる反応により調製されることを特徴とする請求項2記載のパーフロロ基含有トリアジンチオール誘導体の製造方法。

【請求項4】 請求項1記載のパーフロロ基含有トリアジンチオール誘導体よりなることを特徴とする金属表面用皮膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なパーフロロ基含有トリアジンチオール誘導体、その製造方法及び該誘導体を用いて金属の表面を処理することにより得られる金属表面用皮膜に関する。

【0002】

【従来の技術】トリアジンチオール誘導体については、すでに工業的に生産(株)三協化成等)がなされており、架橋剤、接着促進剤、表面処理剤、重金属処理剤及び防錆剤などとして使用されている。特にトリアジンチオール誘導体の6-位の置換基が-SH、-N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>、-NH C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>及びこれらの金属塩から成る群より選ばれる基のものは、金属の表面処理剤として用いられ、一部実用化されている〔例えば、森邦夫：実務表面処理技術、35、595(1988)、化学工業：42、1005(1991)〕。しかし、例えば金属のような固体表面上に設けられた、従来のトリアジンチオール誘導体の皮膜は表面自由エネルギーが大きいため、接着性の向上に有効であるが、該表面の非汚染性、非粘着

性、防曇性、潤滑性及び氷結防止性能が劣っていた。

【0003】かかる問題を解決するために、特開平6-322595号公報には、パーフルオロオクチルアニリノ基を有するトリアジンチオール化合物を電解重合処理することにより、金属表面に該化合物を電着させて、金属のような固体材料に撥水性を付与する金属材料の製造方法が開示されている。

【0004】しかし、該化合物のトリアジン環は芳香族のアニリノ基で連結されているため凝集力が強くかつ電子吸引基であり、溶解性が劣りチオール基の反応性が低く、また臨界ミセル濃度(界面活性能力)が高いなど、金属の表面処理剤としての機能を十分に有さず、従って工業的にも実用範囲が著しく制限されていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、これらの状況のもと、新しい分子構造を有する化合物を探索すべく鋭意研究の結果完成したものである。

【0006】本発明の目的は、金属表面に汚染性、非粘着性、防曇性、離型性、潤滑性及び氷結防止性等の性能を付与することができる、反応性、溶解性及び界面活性に優れたパーフロロ基含有トリアジンチオール誘導体を提供するにある。

【0007】更に、本発明の他の目的は、上記パーフロロ基含有トリアジンチオール誘導体を効率的にかつ経済的に製造することができる方法を提供するにある。

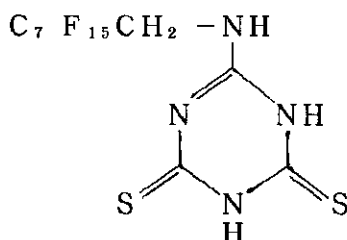
【0008】更に本発明の他の目的は、上記パーフロロ

基含有トリアジンチオール誘導体を、浸漬法、トライポ法又は電解重合法により金属表面上に設けられる重合皮膜を提供するにある。

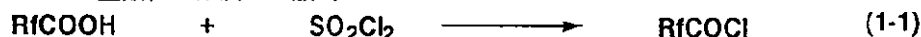
【0009】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明は、次の化1

【化5】

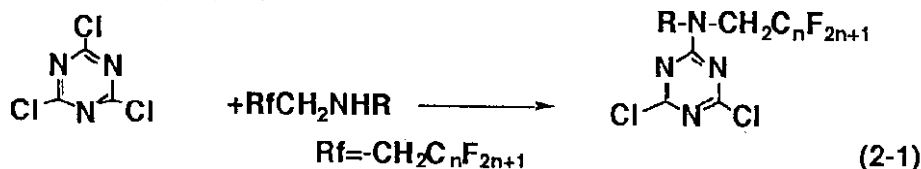


(式中、nは1～12の整数、Rは次の一般式



で表わされる反応により、また上記(2)パーフロロ基含有トリアジングクロリドは次の反応式

【化7】



で表わされる反応により、また上記(3)パーフロロ基含有トリアジンチオール誘導体は次の反応式

【化8】



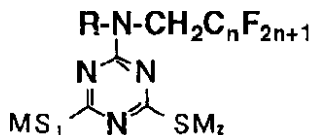
で表わされる反応により調製されることを特徴とする。

【0012】請求項4記載の発明は、請求項1記載のパーフロロ基含有トリアジンチオール誘導体よりなることを特徴とする。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明のパーフロロ基含有トリアジンチオール誘導体は次の式

【化9】



で表わされる。

【0014】式中のR式は、 $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$  (mは1～24の整数を示す)で表わされ、使用目的に応じてパーフロ

$\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$

(式中mは1～24の整数を示す)で表わされ、 $M_1$ と $M_2$ はHまたはアルカリ金属を示す)で表わされるパーフロロ基含有トリアジンチオール誘導体に関する。

【0010】請求項2記載の発明は、請求項1記載のパーフロロ基含有トリアジンチオール誘導体を調製するにあたり、(1)パーフロロ基含有第二アミンを合成し、(2)パーフロロ基含有第二アミンと塩化シアヌルからパーフロロ基含有トリアジンジクロリドを合成し、(3)次いでパーフロロ基含有トリアジンジクロリドからパーフロロ基含有トリアジンチオール誘導体を合成することにより調製することを特徴とする。

【0011】請求項3記載の発明は、請求項2記載の方法において、上記(1)パーフロロ基含有第二アミンは次の反応式

【化6】

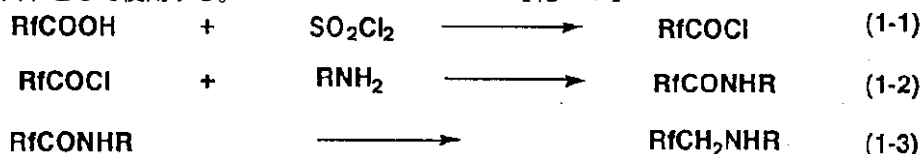
ロ基より長い場合と短い場合とがあり、特にRが $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ または $-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ であると溶解性の点において有効な場合が多い。Rがパーフロロ基より長い場合はフッ素系高分子材料とオレフィンなどを界面で混和させる時に有効であり、短い場合は表面处理剤などフッ素の特性を発揮させる場合に適する。

【0015】また式中のパーフロロ基 $-\text{CH}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$  (nは1～12の整数を示す)におけるnはフッ素の特性を発揮させる作用を有し、nは1～12が特性と溶解性のバランスの点より好ましく、特に $-\text{CH}_2\text{C}_9\text{F}_{19}$ などが有効である。これよりパーフロロ基が短いとフッ素の特性が十分発揮されなく、またこれ以上になると原料の溶解性が減少し、フッ素の特性は一層発揮されるようになるが合成が困難となる問題や溶解性が減少する問題がある。

【0016】式中のM<sub>1</sub>とM<sub>2</sub>がHの場合には(この場合、パーフロロ基含有トリアジンチオールと称する)、主としてテトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、グリコール類、ピロリドン、ジメチルスルホキシド及びケトン類などの有機溶剤にパーフロロ基含有トリアジンチオールを溶解して使用する場合が有効である。

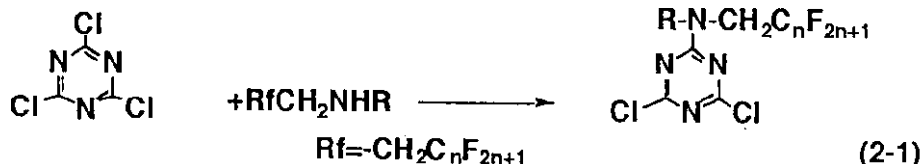
【0017】またM<sub>1</sub>とM<sub>2</sub>の両方または一方がアルカリ金属、例えばLi, Na, K, 又はCeの場合には、水、アルコール類、これらの混合溶剤にパーフロロ基含有トリアジンチオールを溶解して使用する。

【0018】さらにM<sub>1</sub>とM<sub>2</sub>の両方または一方がアンモニア又は、エタノールアミン類、アルキルアミン類などのアミン類の場合には、パーフロロ基含有トリアジンチオールをペーストとして使用する。



(但し、式中Rfは $-\text{CH}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ を示し、nは1~12の整数である。)

【0022】具体的には、例えば、パーフロロカルボン酸をピリジンの存在下で $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ と反応させてパーフロロカルボン酸クロリド(1-1)を調製し、これとアンモニアまたは第一級アミンとを反応させて、パーフロロカルボン酸アミド(1-2)を得る。前記パーフロロカルボン酸クロリドに代わりパーフロロカルボン酸フ



【0024】前記〔化11〕に示す反応により得られるパーフロロ基含有トリアジンジクロリドは、アセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アルコール類等の有機溶媒に塩化シアヌルを0以下で溶解させ、上記〔化10〕で得られたパーフロロ基含有第二級アミンの溶液を滴下する。滴下と同時に反応溶液の温度は上昇して反応が開始されるが、反応温度は0~5に保持することが副反応を防止する点から好ましい。パーフロロ基含有第二級アミンの滴下が終了した後、60分間攪拌し、次



具体的には、パーフロロ基含有トリアジンジクロリドと3モルの水酸化ソーダをアルコールやジメチルホルムアミド中で反応させ、パーフロロ基含有トリアジンチオール誘導体を得る。上記〔化12〕は代表的なチオール化法であるが、水酸化ソーダの代わりに硫化ソーダや硫化

【0019】かかるパーフロロ基含有トリアジンチオール誘導体は、従来のフッ素化トリアジンチオールと比べて、反応性、溶解性及び界面活性に優れる。

【0020】本発明の上記〔化9〕で表わされるパーフロロ基含有トリアジンチオール誘導体は、次の3工程、(1)パーフロロ基含有第二アミンを合成し、(2)パーフロロ基含有第二アミンと塩化シアヌルからパーフロロ基含有トリアジンジクロリドを合成し、(3)次いでパーフロロ基含有トリアジンジクロリドからパーフロロ基含有トリアジンチオール誘導体を合成することにより製造できる。

【0021】上記したパーフロロ基含有第二アミンの代表的な合成反応を次の〔化10〕に示す。

【化10】

ロリド等のパーフロロカルボン酸ハライドを使用してもよい。次いで、パーフロロカルボン酸アミドを、エーテル系溶剤中にLiAlH<sub>4</sub>, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, NaBH<sub>4</sub>及びZnCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>等とを共存させ、還元することにより合成することができる。

【0023】次にパーフロロ基含有第二級アミンと塩化シアヌルとの反応を次の〔化11〕に示す。

【化11】

にこの溶液にNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液を滴下する。Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の滴下により、前記と同様に反応温度の上昇が確認されるが、やはり該反応温度を0~5に保持して攪拌と滴下を続け、その後反応混合物を水中に注ぐか又は溶剤を除去後水洗することにより、粗製のパーフロロ基含有トリアジンジクロリドを得る。

【0025】次いで、パーフロロ基含有トリアジンチオール誘導体の代表的な合成反応を次の〔化12〕に示す。

【化12】

アルカリを用いてもよい。

【0026】また、カルバミン酸アルカリ金属塩やゼンテートアルカリ金属塩も間接的なチオール化法として用いることが可能であり、生成物と第二アミンとの反応を経て、本発明のパーフロロ基含有トリアジンチオール誘

導体を得ることができる。

【0027】本発明のパーフロロ基含有トリアジンチオール誘導体は、浸漬法、トライボ法及び電解重合法を用いて金属表面にパーフロロ基からなる皮膜を形成することができ、金属表面に汚染性、非粘着性、防曇性、潤滑性及び氷結防止性等の性能を賦与することが可能となる。

【0028】浸漬法は、銅及び銅合金、ニッケル、鉄、アルミニウムなどの金属をパーフロロ基含有トリアジンチオール誘導体の水溶液または有機溶液に0.1~120分間、好ましくは3~30分間浸漬して、皮膜を形成させる方法である。この場合のパーフロロ基含有トリアジンチオール誘導体の溶液の濃度は、0.001~5重量%、好ましくは0.01~1重量%であるが、金属の種類や、浸漬温度、浸漬時間によって最適値は変化する。

【0029】浸漬温度は、溶液濃度や金属の種類によって異なり、特に使用される溶剤によつて決定されるため特定できないが、水溶液では一般に1~99まで可能であり、望ましくは20~80の範囲である。浸漬処理法は形状の複雑な金属製品に均一に皮膜を生成させることができるが、そのままではモノマー皮膜であり強度的に弱いので、浸漬後、次いで実施する100以上の加熱によりポリマー皮膜に変化させることが可能である。かかる浸漬処理法は銅及び銅合金の表面処理に特に有効である。

【0030】トライボ重合処理法は、水系及びオイル系潤滑油にパーフロロ基含有トリアジンチオール誘導体を溶解または混合して、あるいはパーフロロ基含有トリアジンチオール誘導体を潤滑剤として、金属の延伸、切削、伸線及び鍛造成型加工中に使用し、加工と同時に金属の表面処理を行う方法である。延伸、切削、伸線及び鍛造成型加工機は通常使用されているものであれば特に限定されない。金属がこれらの加工の過程で瞬間的に高熱を発生し活性な新生面を生成し、エキソ電子を放出することによって、潤滑剤と接触するパーフロロ基含有トリアジンチオール誘導体を重合させて皮膜を形成させる。現在使用されている潤滑剤にパーフロロ基含有トリアジンチオール誘導体を溶解または混合する濃度は一般に、0.001~5重量%、望ましくは0.01~1重量%の範囲である。もちろん、パーフロロ基含有トリアジンチオール誘導体が潤滑剤に溶解しにくい場合には、混合微分散させることによつても目的を達成することは可能である。

【0031】電解重合法は、電解質を含むパーフロロ基含有トリアジンチオール誘導体の水溶液または有機溶液に、処理金属を陽極として、一方白金又はステンレス板を陰極として、サイクリック法、定電流法、定電位法、パルス定電位法及びパルス定電流法等の電解法によつて金属または導電体表面にパーフロロ基含有トリアジンチ

オールポリマーの皮膜を生成させる方法である。金属としては、導電性である金属であれば特に限定されず、鉄及び鉄合金（ステンレス、パーマロイなど）、銅及び銅合金、ニッケル、金、銀、プラチナ、白金、コバルト、アルミニウム、亜鉛、鉛、錫及び錫合金、チタン又はクロムなどを挙げることができる。上記導電体としては導電性皮膜、ITO、カーボン、導電性ゴム、有機導電体等が含まれる。

【0032】上記電解質としては、溶剤に溶解し、通電性を発揮しかつ安定性を有すれば特に限定されず、一般にNaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, NaNO<sub>2</sub>, KNO<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub>, NaClO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COONa, Na<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>, (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>SiO<sub>3</sub>等を好適に用いることができる。これらの濃度は一般に、0.001~1モル/L、望ましくは0.01~0.5モル/Lの範囲であることが皮膜の生長速度の点から好ましい。

【0033】前記溶剤は電解質とパーフロロ基含有トリアジンチオール誘導体とを同時に溶解するものが望ましく、その組み合わせは特に限定されず、例えば、水、メタノール、エタノール、カルビトール、セルソルブ、ジメチルホルムアミド、メチルピロリドン、アクリルニトリル、エチレンカーボナイトなどを用いることができる。

【0034】パーフロロ基含有トリアジンチオール誘導体の濃度は0.01~100ミリモル/L、望ましくは0.1~10ミリモル/Lである。電解液の温度は溶剤の凝固点や沸点と関係するので一義的に特定できないが、例えば、水溶液では1~99、好ましくは20~80である。

【0035】対極（陰極）材料は、電解溶液と反応したり、導電性の著しく低いものでない限り、任意のものが使用できるが、一般にステンレス、白金、カーボン等の不活性導電体がいられる。

【0036】また、サイクリック法は、電位幅を溶剤の分解しない範囲内で行ない、かかる範囲は溶剤や電解質の種類等の影響を受けるので一義的に限定できない。定電位法は-0.5~2VvsCES、好ましくは自然電位から酸化電位の範囲である。自然電位より低いと全く重合せず、酸化電位を超えると溶剤の分解が起こる危険性がある。

【0037】定電流法においては電流密度は0.005~50mA/cm<sup>2</sup>、好ましくは0.05~5mA/cm<sup>2</sup>が適当である。0.05mA/cm<sup>2</sup>より少ないと、皮膜成長に時間がかかりすぎる。また5mA/cm<sup>2</sup>より大きいと皮膜に亀裂が生成したり、金属の溶出が見られ好ましくはない。

【0038】パルス法における電解電位及び電解電流密度は上記の通りであるが、時間幅は0.01~10分

間、好ましくは0.1～2分間である。0.01分間より短くてもまた10分間より長くてもパルス法の効果が十分に発揮されなくなる。

【0039】金属の前処理は有機物などの異物が付着している場合はこれを除去しなければならないが、酸化物等は表面の導電性を著しく低下させない限り問題ではなく、活性化処理等も同様である。

【0040】

【実施例】本発明を、次の実施例及び比較例により説明する。

#### 実施例1～10

パーフロロアルキルカルボン酸(0.50mol)とジメチルホルムアミド(DMF)をヘキサン(200ml)に添加し、これに塩化チオニル(1mol)を滴下して、24時間加熱還流した。エバポレータにより溶剤と過剰の塩化チオニルを除去し、ついで減圧下で蒸留して、パーフロロアルキルカルボン酸クロリドを得た。この減圧蒸留を更に2度行い、パーフロロアルキルカルボン酸クロ

リドを精製した。その収率は45～89%であった。

【0041】また、炭素数が4以下の炭素数の少ないパーフロロアルキルカルボン酸の場合には、五塩化リンとトルエンを用いて50℃で、24時間反応させた。反応溶液を蒸留することにより得られた初期留出物がパーフロロアルキルカルボン酸クロリドであり、これを再度蒸留して精製した。その収率は45～62%であった。次いで、パーフロロ基含有トリアジンチオール誘導体は前記化10で示される式(1-1)、式(1-2)及び式(1-3)、並びに化11で示される式(2-1)、次いで化12で示される式(3-1)を経て合成される。

【0042】実施例1～10で得られたパーフロロアルキルアミン、6-パーフロロアルキルアミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジクロリド及び6-パーフロロアルキルアミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールの特性値を各々表1～3に示す。

【0043】

【表1】

パーフロロアルキルアミンの特性値							
実施例	含フッ素アミン類	収率 (%)	形状	蒸留沸点 (°C) / Torr	融点 (°C)	N <sup>1)</sup> (%)	IR特性吸収 (cm <sup>-1</sup> )
1	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	84	無色液体	49-50 / 760	-	9.4 / 9.39	NH:3312w,31924w CH:2958m,2878m CF:1209s,1149s,
2	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	53	無色液体	79-82 / 32	-	3.6 / 3.51	NH:3312w,31924w, CH:2958m,2878m CF:1209s,1149s
3	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	45	無色固体	95-9 / 15	43-44	2.7 / 2.81	NH:3420w,3215w, CH:2952m,2872m CF:1245s,1205s,1149s
4	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> NHC <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	72	無色固体	再結晶	104-105	3.0 / 3.09	NH:3421w,3216w CH:2950m,2871m CF:1245s,1204s,1150s
5	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	79	無色液体	39-40 / 0.3	-	2.7 / 2.55	NH:3367w CH:2966m,2862m CF:1242s,1210s,1150s
6	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> NHC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	59	無色液体	40-84 / 0.07	-	2.8 / 2.74	NH:3375w CH:2931m,2860m CF:1242s,1211s,1150s
7	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> NHC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	74	無色液体	113-118 / 0.07	-	2.4 / 2.47	NH:3346w CH:2928m,2857m, CF:1243s,1211s,1150s
8	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	93	無色固体	78-79 / 0.3	41-42	3.0 / 2.95	NH:3417w CH:3058w,1606m CF:1232s,1200s,1144s
9	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> NHC <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	82	無色液体	65-68 / 0.3	-	2.8 / 2.91	NH:3443w CH:2935m,2860m CF:1241s,1209s,1150s
10	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>2</sub> NHC <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	41	無色液体	41-43 / 0.3	-	2.3 / 2.32	NH:33469w CH:2930m,2859m CF:1243s,1211s,1150s

1)ケルダール法により分析、上段；実測値、下段；計算値

2)w:ピーク強度が弱い、m:ピーク強度が中程度、s:ピーク強度が強い。

【0044】

【表2】

6-パーフルオロアルキルアミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジクロリドの特性値						
実施例	6位置換基	収率 (%)	融点 (°C)	N <sup>1)</sup> (%)	Cl <sup>1)</sup> (%)	IR特性吸収 <sup>2)</sup> (cm <sup>-1</sup> )
1	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> NH-	90	84-85	18.6/ 18.87	23.6/ 23.87	NH:3247w,CH:2947m -N=C<:1587s,1524m CF:1235s,1201s,1144s
2	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> NH-	89	89-90	10.3/ 10.24	12.8 /12.96	NH:3286w,CH:2947m -N=C<:1596s,1523m CF:1209s,1149s
3	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>2</sub> NH-	75	98-9	8.8/ 8.66	10.5/ 10.95	NH:3274w,CH:3138m -N=C<:1612s,1553m CF:1252s,1211s,1150s
4	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>2</sub> NH-	49	102-3	7.9/ 8.04	8.7/ 8.94	NH:3264w,CH:3118m -N=C<:1615s,1559m CF:1258s,1211s,1150s
5	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> )N-	87	144-/ 53) /1	9.5/ 9.32	11.9/ 11.79	CH:2967m,2879m -N=C<:1560s,1493m CF:1242s,1211s,1149s
6	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> )N-	71	144-/ 73) /0.2	8.6/ 8.50	10.7/ 10.75	CH:2957m,2860m -N=C<:1558s,1494m CF:1243s,1211s,1150s
7	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> (C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> )N-	67	160-/ 23) /0.1	7.9/ 7.83	10.0/ 9.91	CH:2929m,2858m -N=C<:1560s,1493m CF:1243s,1211s,1150s
8	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )N-	55	75-6	9.2/ 8.99	11.2/ 11.38	CH:3068m,1612m -N=C<:1559s,1491m CF:1243s,1211s,1150s
9	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> )N-	77	60-1	8.7/ 8.91	11.4/ 11.27	CH:2935w,2860m -N=C<:1561s,1492m CF:1245s,1207s,1147s
10	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> )N-	65	55-6	7.6/ 7.46	9.7/ 9.44	CH:2967w,2879m -N=C<:1560s,1493m CF:1244s,1210s,1149s

1)ケルダール法により分析、上段；実測値、下段；計算値

2)w:ピーク強度が弱い、m:ピーク強度が中程度、s:ピーク強度が強い

3)上段；蒸留温度(°C)、下段；真空度(Torr)

【0045】

【表3】



6-パーフロロアルキルアミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールの 特性値						
実施例	6位置換基	融点 (°C)	UV <sup>1)</sup>	SH <sup>2)</sup> (%)	N <sup>2)</sup> (%)	IR特性吸収 (cm <sup>-1</sup> )
1	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> NH-	146 -8	227/ 2.81	22.5/ 22.63	19.2/ 19.17	NH:3245w,CH:2946m, -NHCS-:1595s,1523m CF:1197s,1157s
2	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> NH-	246 -8	296/ 2.96	12.3/ 12.19	10.1/ 10.33	NH:32067w,CH:2946m, -NHCS-:1592s,1523m CF:1209s,1148s
3	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>2</sub> NH-	-	270/ 2.83	9.9/ 10.30	9.1/ 8.72	NH:3274w,CH:3120m, -NHCS-:1633s,1581m CF:1236s,1208s,1150s
4	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>2</sub> NH-	-	270/ 2.77	9.6/ 9.56	7.9/ 8.09	NH:3261w,CH:3120m, -NHCS-:1616s,1558m CF:1248s,1207s,1150s
5	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> )N-	217 -9	270/ 2.83	11.2/ 11.05	9.1/ 9.36	CH:2965m,2879m -NHCS-:s,m CF:1242s,1211s,1149s
6	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> )N-	146 -8	270/ 2.81	10.3/ 10.11	8.7/ 8.56	CH:2931m,2861m -NHCS-:1591s,1496m CF:1278s,1207s,1149s
7	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> (C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> )N-	117 -8	270/ 2.77	9.4/ 9.31	7.8/ 7.89	CH:2928m,2857m -NHCS-:1588s,1498m CF:1238s,1200s,1143s
8	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )N-	125 -7	285/ 2.89	10.9/ 10.70	9.3/ 9.06	CH:3068m,1612m -NHCS-:1558s,1494m CF:1243s,1211s,1150s
9	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> )N-	119 - 120	270/ 2.84	10.2/ 10.59	8.8/ 8.97	CH:2942m,2866m -NHCS-:1576s,1535m CF:1245s,1207s,1147s
10	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> )N-	223 -4	270/ 2.74	8.8/ 8.86	7.5/ 7.51	CH:2937m,2859m -NHCS-:1588s,1539m CF:1242s,1212s,1150s

1)上段:ピーク波長(nm),下段:×10<sup>-4</sup>(mol/L)

2)上段:実測値,下段:計算値(NとSH分析はケルダール法、Ag-ホルハルト法による)。

3)w:ピーク強度が弱い、m:ピーク強度が中程度、s:ピーク強度が強い

【0046】実施例11~18

表4に6-パーフロロアルキルアミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールの溶解性について示す。

【0047】

【表4】

6-パーフロロアルキルアミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールの溶解性						
実施例	溶剤	水	エタノール	トルエン	酢エチ	MEK
11	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> NH-	○	○	△	△	○
12	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> )N-	○	○	○	○	◎
13	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> )N-	○	○	○	○	◎
14	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> )N-	○	○	○	○	◎
比較例	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH-	△	△	X	△	△

X: 不溶、△: 難溶 (1wt%以下), ○: 溶解 (1-10wt%)

◎: 易溶 (10wt%以上)

これより、実施例は比較例の置換基より屈曲性に富むため、一般に溶解性に優れており、表面処理剤として有効であることがわかる。

【0048】表5は6-パーフロロアルキルアミノ-

1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールの解離定数、酸化電位および臨界ミセル濃度について実施例の有効性を比較例と比較して示した。

【表5】

6-パーフロロアルキルアミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールの解離定数、酸化電位および臨界ミセル濃度					
実施例	6位置換基	pKa <sub>1</sub>	pKa <sub>2</sub>	酸化電位 (V vs. Ag <sup>+</sup> /Ag)	臨界ミセル濃度 (mol/L)
15	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> NH-	8.1	10.3	0.62	2.1×10 <sup>-3</sup>
16	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> )N-	7.4	10.4	0.46	2.1×10 <sup>-5</sup>
17	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> )N-	6.2	10.6	0.78	5.6×10 <sup>-5</sup>
18	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> )N-	7.5	9.8	0.56	1.1×10 <sup>-5</sup>
比較例	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH-	8.3	10.7	0.90	2.2×10 <sup>-2</sup>

【0049】反応性の目安となる解離定数 (pKa<sub>1</sub>、pKa<sub>2</sub>) は実施例の方が比較例より低く、反応性に富むことが分かる。またトライボ重合性及び電解重合性の目安となる酸化電位はいずれも実施例の方が比較例より低く、酸化重合し易いことが分かる。さらに、臨界ミセル濃度はやはり実施例の方が比較例より低く、ミセル形成し易く、界面活性能力に優れていることを示す。換言すれば、界面活性能力に優れたものほど反応した分子が規則正しく配列していることが予想され、緻密で耐食性に優れた膜であることを示唆する。

【0050】実施例19~22

浸漬処理

表6に示される6-パーフロロアルキルアミノ-1,3,5,トリアジン-2,4-ジチオールのNa塩を10<sup>-3</sup> mol/Lの濃度で水に溶解し、これに鉄、銅、ニッケル及び銀(銀メッキ)板(3×6×0.2mm)を70

で30分間浸漬した。これらの金属はトリクレン中で3分間超音波脱脂して付着物などを除き、前処理したものを新しいトリクレン中に保存した物を使用した。金属との表面処理性を水の接触角と陽分極曲線〔電解液: 0.1M-(NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>水溶液〕から得られる金属溶出電位の測定から評価した。接触角は金属表面に撥水性が賦与されたことを、また溶出電位は皮膜の厚さと耐食性の目安となる。接触角が高いほどh撥水性が高いことを、また溶出電位が高いほど皮膜が厚く耐食性に優れていることを意味する。実施例19~22及び比較例の両者にフッ素基の効果が認められる。しかしながら、実施例の効果は接触角及び溶質電位ともに比較例の方が優っている。これは金属表面との反応性と皮膜の厚さが比較例より実施例の方が優れていることを意味する。

【0051】

【表6】

6-パーフロロアルキルアミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールによる金属の浸漬処理						
実施例	6位置換基	評価性質	鉄板	銅板	ニッケル	銀
19	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> NH-	接触角(°)	113 (56)	121 (67)	117 (82)	121 (68)
		溶質電位 (VV <sub>SCE</sub> )	1.5 (1.4)	1.7 (-0.2)	1.75 (1.5)	1.1 (0.3)
20	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> )N-	接触角(°)	114 (56)	120 (67)	119 (82)	121 (68)
		溶質電位 (VV <sub>SCE</sub> )	1.6 (1.4)	1.9 (-0.2)	1.9 (1.5)	1.5 (0.3)
21	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> )N-	接触角(°)	116 (56)	121 (67)	120 (82)	120 (68)
		溶質電位 (VV <sub>SCE</sub> )	1.6 (1.4)	1.9 (-0.2)	1.9 (1.5)	1.6 (0.3)
22	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> )N-	接触角(°)	112 (56)	120 (67)	121 (82)	120 (68)
		溶質電位 (VV <sub>SCE</sub> )	1.6 (1.4)	1.9 (-0.2)	1.9 (1.5)	1 (0.3)
比較例	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH-	接触角(°)	90 (56)	114 (67)	110 (82)	1.6 (68)
		溶質電位 (VV <sub>SCE</sub> )	1.4 (1.4)	0.2 (-0.2)	1.6 (1.5)	0.5 (0.3)

## 【0052】実施例23～26

## トライボ処理

通常用いられる水系潤滑剤（極圧防止剤、油性材、乳化剤及び発泡抑制剤等からなるエマルジョンタイプ）に表7のパーフロロアルキルアミノ-1,3,5-トリアジン2,4-ジチオールのNa塩を $5 \times 10^{-3}$ モル/Lの濃度で溶解し、これを潤滑剤とする。金属柱（30×30 mm）を旋盤（オーストリー・マイヤー社製 emcomat-7）により円形切削を1450 rpm の速度で、潤滑剤を3 cm<sup>3</sup>/分の速度で注ぎながら行った。得られたきりこ2 gを集め、水とメタノールでよく洗浄し、乾燥させ

た。これを20 mlのTHFに40 で12時間浸漬し、きりこの表面に付着した化合物を溶解させ、その分子量と皮膜量をGPC（ゲルパーミッションクロマトグラフ）で測定した。比較例の分子量は2～3量体であることを示すが、実施例23～26の場合はかなりの高分子体となっていることが分かる。また比較例の皮膜量は非常に少ないが、実施例のそれは2桁以上大きくなっている。また、分子量が高いほど皮膜の強度が高く、また皮膜量が多いほど耐食性に優れていることになる。

## 【0053】

## 【表7】

6-パーフロロアルキルアミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールによる金属のトライボ処理					
実施例	6位置換基	数平均分子量		皮膜量 ( $\mu\text{g/g}$ )	
		鉄柱	銅柱	鉄柱	銅柱
23	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{NH}-$	3,300	17,000	1.5	5.4
24	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2(\text{C}_4\text{H}_7)\text{N}-$	8,200	26,000	1.6	6.4
25	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{N}-$	9,300	31,000	1.9	6.9
26	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2(\text{C}_4\text{H}_7)\text{N}-$	9,800	36,000	2.1	7.1
比較例	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}-$	1,500	3,200	<0.1	<0.1

## 【0054】実施例27～30

## 電解重合

表8に示される6-パーフロロアルキルアミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールのNa塩を $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ の濃度で水に溶解し、電解溶液とする。これを電解セル(K. Mori: )に入れ、陰極に鉄またはSUS304板(30×60×0.2mm)を、陽極に白金板を用い、0.1mA/cm<sup>2</sup>の電流密度、40で10分間電解重合した。電解重合後、メタノールで洗

浄して未反応物を除き乾燥させた。これを20mlのTHFに40で12時間浸漬し、表面に付着した化合物を溶解させ、その分子量と皮膜量をGPC(ゲルパーミッシュンクロマトグラフ)で測定した。数平均分子量及び皮膜量ともに実施例は比較例より1～2桁も優れており実施例の構造が高い反応性を示すことが分かった。

【0055】

【表8】

6-パーフロロアルキルアミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールによる金属の電解重合処理					
実施例	6位置換基	数平均分子量		皮膜量 ( $\mu\text{g/cm}^2$ )	
		鉄板	SUS304	鉄板	SUS304
27	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{NH}-$	109,000	110,000	2.3	6.6
28	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2(\text{C}_4\text{H}_7)\text{N}-$	280,000	340,000	6.7	12.6
29	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{N}-$	310,000	350,000	6.8	13.2
30	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2(\text{C}_4\text{H}_7)\text{N}-$	320,000	330,000	6.7	13.6
比較例	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}-$	9,800	12,000	0.3	0.6

## 【0056】

【発明の効果】本発明のパーフロロ基含有トリアジンチオール誘導体は、反応性、溶解性及び界面活性に優れることから、その利用分野・用途が拡大し、当該パーフロロ基含有トリアジンチオール誘導体を用いて生成した金属表面用皮膜は耐食性、潤滑性、非汚染性、非粘着性、防曇性、及び氷結防止性等を有し、これらの特性が要求

される種々の製品(例えば、コネクタ材料、金属ギヤ、装飾用金属製品、金属鏡、金属金型、ハードデスク、磁気テープ、時計の針、金属食器、など)に利用可能である。さらにこの皮膜は低自由エネルギー表面を有するため、種々のフッ素化合物との複合化に有効であり、多くの金属や導電耐をフッ素化できることが可能である。