

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2008年9月12日 (12.09.2008)

PCT

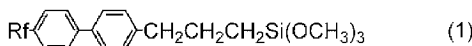
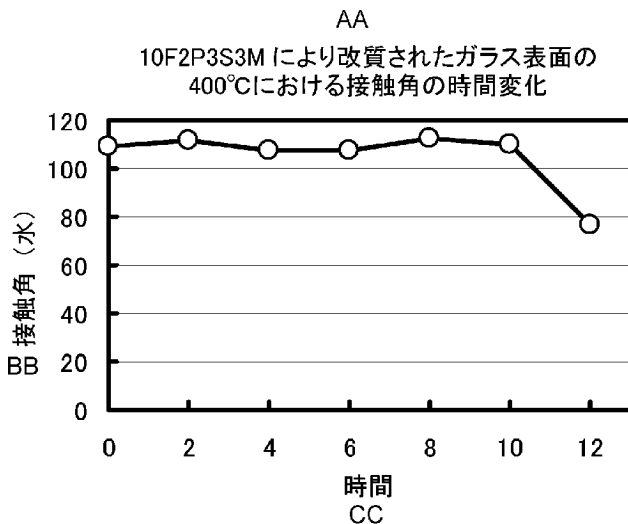
(10) 国際公開番号  
WO 2008/108438 A1

- (51) 国際特許分類:  
C07F 7/18 (2006.01) C09D 5/16 (2006.01)  
C08G 77/24 (2006.01) C09K 3/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/054074
- (22) 国際出願日: 2008年3月6日 (06.03.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2007-055975 2007年3月6日 (06.03.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 学校法人東京理科大学 (TOKYO UNIVERSITY OF SCIENCE EDUCATIONAL FOUNDATION ADMINISTRATIVE ORGANIZATION) [JP/JP]; 〒1628601 東京都新宿区神楽坂1丁目3番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 好野 則夫 (YOSHINO, Norio) [JP/JP]; 〒1628601 東京都新宿区神楽坂1丁目3番地 学校法人東京理科大学内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 正林 真之 (SHOBAYASHI, Masayuki); 〒1700013 東京都豊島区東池袋1丁目25番8号 タカセビル本館 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,

[ 続葉有 ]

(54) Title: SILANE COUPLING AGENTS WITH HEAT RESISTANCE, DURABILITY, RELEASABILITY, AND ANTIFOULING PROPERTY AND PROCESS FOR PRODUCING THESE COMPOUNDS

(54) 発明の名称: 耐熱性、耐久性、離型性、及び防汚性シランカップリング剤、並びにそれらの化合物の製造方法



AA CHANGE IN CONTACT ANGLE AT 400°C WITH  
TIME OF GLASS SURFACE  
MODIFIED WITH 10F2P3S3M  
BB CONTACT ANGLE (WATER)  
CC TIME

(57) Abstract: Silane coupling agents which are so high in heat resistance, durability, releasability, and antifouling properties that no decrease in contact angle is observed even after exposure to an atmosphere having a temperature of 350°C or higher for 4 hours or longer. The silane coupling agents have a biphenylalkyl group and are represented by the following general formula (1). The silane coupling agents are so high in heat resistance, durability, releasability, and antifouling properties that surfaces modified with these compounds show no decrease in contact angle when exposed to an atmosphere having a temperature of 350°C or higher for 4 hours or longer. The coupling agents have an extraordinary effect and usefulness. (1) [In the formula (1), Rf represents perfluoroalkyl of F(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, wherein n is an integer of 1-14, desirably 1-12, preferably 4-12, more desirably 4-10.]

(57) 要約: 350°C以上の雰囲気  
に4時間以上曝露しても接触角の低下が  
見られないほどの耐熱性、耐久性、離  
型性、及び防汚性を有するシランカッ  
プリング剤を提供する。下記一般式  
(1)で表されるビフェニルアルキル  
基を有するシランカップリング剤は、

350°C以上の雰囲気にて4時間以上曝露しても、これら化合物による改質表面の接触角の低

[ 続葉有 ]

WO 2008/108438 A1



GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

下が見られないというほどの優れた耐熱性、耐久性、離型性、及び防汚性を有するものであり、格別の効果と有用性を有する。 [式 (1) 中、R f は  $F(CF_2)_n$  のペルフルオロアルキル基を示し、n は 1 ~ 14 の整数、好ましくは 1 ~ 12 の整数、より好ましくは 4 ~ 12 の整数、さらに好ましくは 4 ~ 10 の整数を示す。]

## 明 細 書

耐熱性、耐久性、離型性、及び防汚性シランカップリング剤、並びにそれらの化合物の製造方法

## 技術分野

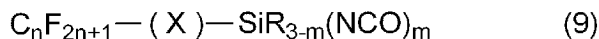
[0001] 本発明は、ペルフルオロアルキル鎖及びビフェニルアルキル鎖を有する耐熱性、耐久性、離型性、及び防汚性シランカップリング剤、並びにそれらのシランカップリング剤の製造方法に関するものである。

## 背景技術

[0002] 従来より、各種のシランカップリング剤が知られている。

例えば、歯表面と反応するNCO基を有するフルオロアルキル基含有シランカップリング剤がある。この具体例としては、例えば下記一般式(9)で表されるものが知られている(特許文献1参照)。

[0003] [化1]



[式(9)中、Xは $(\text{CH}_2)_w$ 又は $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_w$ を示し、wは1~4の整数を示し、Rはアルキル基を示し、nは1~20の整数を示し、mは1~3の整数を示す。]

[0004] また、ゾルーゲル法により形成され、かつ $\text{SiO}_2$ を主成分とする酸化物膜に、フルオロアルキル基を有するシランカップリング剤を主成分とするゾルをコーティングする技術が知られている(特許文献2参照)。このシランカップリング剤はフルオロアルキルシランである。

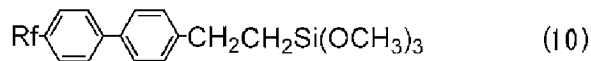
[0005] さらに、表面に凹凸を形成した基材にフルオロアルキル基や長鎖アルキル基等を有するシランカップリング剤を固定化した汚濁物質付着抑制剤が提案されている(特許文献3参照)。

[0006] しかし、従来のシランカップリング剤では耐熱性が不足しており、高温で使用できる耐熱性シランカップリング剤が待望されていた。

そこで、本発明者は、下記一般式(10)で表されるビフェニルアルキル基を有するシランカップリング剤(nF2P2S3M)を発明して特許出願した(特許文献4参照)。この

シランカップリング剤は、300°Cの雰囲気中に2時間以上暴露しても接触角の低下が見られないほどの高い耐熱性を有するものであった。

[0007] [化2]



[式(10)中、Rfは $F(CF_2)_n$ のペルフルオロアルキル基を示し、nは1~12の整数を示す。]

[0008] その後の研究によって、前記一般式(10)で表されるシランカップリング剤は、 $\alpha$ 付加体と $\beta$ 付加体との混合物であることが分かった。

$nF_2P_2S_3M$ の $\alpha$ 付加体、 $\beta$ 付加体の構造式を図1に示す。

$\alpha$ 付加体と $\beta$ 付加体との割合は、ペルフルオロアルキル基の炭素数、及び反応温度によって変化する。

また、 $\alpha$ 付加体と $\beta$ 付加体とは沸点が接近しており、分離は困難であった。

ガラスの表面改質にそのまま混合物を使用した場合、改質表面でのベンゼン環同士の $\pi-\pi$ 相互作用( $\pi-\pi$  stacking)により、高い耐熱性、耐久性、離型性、及び防汚性を有するも、その改質表面構造は $\alpha$ 付加体のために乱れ、ベンゼン環同士の相互作用を大きく弱めていることが分かった。

前記一般式(10)において $n=8$ とした $8F_2P_2S_3M$ の改質表面を示す模式図を図2に示す。

さらに、合成時の反応温度を100°C以上の高温にすると、生成物は $\alpha$ 付加体だけになることも分かった。

特許文献1:特開平9-315923号公報

特許文献2:特開平10-265242号公報

特許文献3:特開2000-342602号公報

特許文献4:特開2004-107274号公報

非特許文献1:Journal of Fluorine Chemistry 127, (2006) 1058-1065

非特許文献2:2006年12月22日、株式会社情報機構発行(第1刷)「撥水・親水・防汚剤の開発とコーティングおよびねれ性の制御」第3節 フッ素系コーティング剤の

開発と性能向上」第108～121頁

発明の開示

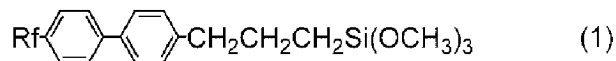
発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的はさらに耐熱性、耐久性、離型性、及び防汚性の良好な、特に350°C以上の温度においても、これら化合物による改質表面接触角の低下が見られない等の優れた物性を有する耐熱性シランカップリング剤を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、下記一般式(1)で表されるビフェニルアルキル基を有するシランカップリング剤が、優れた耐熱性、耐久性、離型性、及び防汚性を有することを見いだした。

[0011] [化3]



[式(1)中、Rfは $\text{F}(\text{CF}_2)_n$ のペルフルオロアルキル基を示し、nは1～14の整数、好ましくは1～12の整数、より好ましくは4～12の整数、さらに好ましくは4～10の整数を示す。]

発明の効果

[0012] 本発明の製造方法により得られたビフェニルアルキル鎖を有するシランカップリング剤は、350°C以上の雰囲気中に4時間以上曝露しても、これら化合物による改質表面の接触角の低下が見られないというほどの優れた耐熱性、耐久性、離型性、及び防汚性を有するものであり、格別の効果と有用性を有する。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]nF2P2S3Mの $\alpha$ 付加体、 $\beta$ 付加体の構造式を示す図である。

[図2]8F2P2S3Mの改質表面を示す模式図である。

[図3]8F2PBのNMRスペクトルである(実施例3)。

[図4]8F2PBのIRスペクトルである(実施例3)。

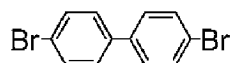
[図5]8F2PBのMassスペクトルである(実施例3)。

- [図6]8F2PAのNMRスペクトルである(実施例3)。
- [図7]8F2PAのIRスペクトルである(実施例3)。
- [図8]8F2PAのMassスペクトルである(実施例3)。
- [図9]8F2P3S3MのNMRスペクトルである(実施例3)。
- [図10]8F2P3S3MのIRスペクトルである(実施例3)。
- [図11]8F2P3S3MのMassスペクトルである(実施例3)。
- [図12]10F2PBのNMRスペクトルである(実施例4)。
- [図13]10F2PBのIRスペクトルである(実施例4)。
- [図14]10F2PBのMassスペクトルである(実施例4)。
- [図15]10F2PAのNMRスペクトルである(実施例4)。
- [図16]10F2PAのIRスペクトルである(実施例4)。
- [図17]10F2PAのMassスペクトルである(実施例4)。
- [図18]10F2P3S3MのNMRスペクトルである(実施例4)。
- [図19]10F2P3S3MのIRスペクトルである(実施例4)。
- [図20]10F2P3S3MのMassスペクトルである(実施例4)。
- [図21]8F2P3S3Mの改質表面を示す模式図である。
- [図22]8F2P3S3Mの耐熱性を接触角により示すグラフである。
- [図23]8F2P3S3Mの350°Cにおける接触角の時間変化を示すグラフである。
- [図24]シランカップリング剤の構造の違いによる耐熱性の比較を示すグラフである。
- [図25]8F2P2S3Mの $\alpha$ ・ $\beta$ 異性体による耐熱性の違いを示すグラフである。
- [図26]8F2P3S3Mと比較した10F2P3S3Mの耐熱性を接触角により示すグラフである。
- [図27]10F2P3S3Mの400°Cにおける接触角の時間変化を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0014] 下記一般式(2)

[化4]



(2)

で表される4, 4'-ジブロモビフェニルを、下記式(3)

[化5]



[式(3)中、nは1~14の整数、好ましくは1~12の整数、より好ましくは4~12の整数、さらに好ましくは4~10の整数を示す。]

で表されるペルフルオロアルキルヨードと極性溶媒中で、銅ブロンズ粉触媒を用いて反応させて得られる、下記一般式(4)

[化6]

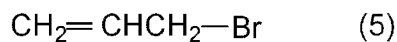


で表される4-ペルフルオロアルキル-4'-ブロモビフェニルを合成する第1の工程

、

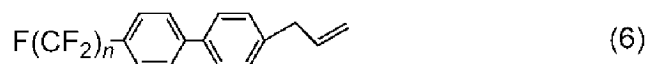
次いで、下記式(5)

[化7]



で表されるアリルブロミドと極性溶媒中で、 $\text{CuI}_2$ 触媒を用いて反応させて得られる、下記一般式(6)

[化8]

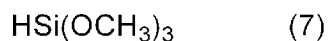


で表される4-ペルフルオロアルキル-4'-アリルビフェニルを合成する第2の工程

、

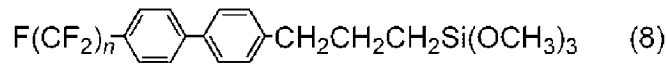
次いで、下記式(7)

[化9]



で表されるトリメキシシランと有機溶媒中で、塩化白金酸触媒を用いて反応させて得られる、下記一般式(8)

[化10]



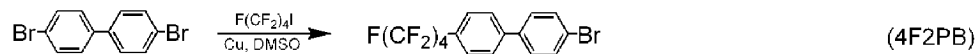
で表される(4-ペルフルオロアルキルビフェニル)プロピルトリメトキシシランを合成する第3の工程からなることを特徴とする、ペルフルオロアルキル基及びビフェニルアルキル基を有する、耐熱性、耐久性、離型性、及び防汚性シランカップリング剤の製造方法である。

### 実施例 1

[0015] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

「式  $\text{F}(\text{CF}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Br}$  [4F2PB] の合成」

[化11]



[0016] 還流冷却器及び滴下漏斗を取り付けた500mlナス型フラスコを窒素雰囲気置換し、銅ブロンズ粉20.2g(318mmol)、4,4'-ジブロモビフェニル24.5g(74.5mmol)、さらに溶媒としてDMSO 120mlを加えた後、120°Cで加熱攪拌した。2時間後、ペルフルオロブチルヨード26.3g(76.0mmol)をゆっくりと滴下し、引き続き120°C、24時間加熱攪拌した。還流終了後、溶液を室温まで冷却し、桐山漏斗を用いて過剰の銅粉を濾別した。濾液よりCuBr<sub>2</sub>、CuI<sub>2</sub>を飽和NaCl水で洗浄除去し、硫酸マグネシウムで脱水後、減圧蒸留して留出物を得た。

得られた留出物についてMassスペクトルを分析した結果、m/z(分子量)451により、4F2PBであると同定した。

収量 15.9g(35mmol)

収率 47%

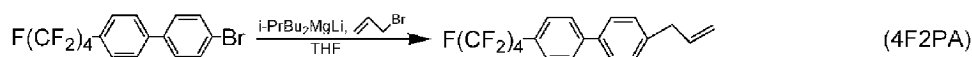
沸点 125-128°C/31Pa

性状は、無色液体であった。

[0017] 「式  $\text{F}(\text{CF}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  [4F2PA] の合成」

[化12]





[0018] 滴下漏斗を取り付けた200mlナス型フラスコを窒素雰囲気中に置換し、ドライアイス／メタノール冷媒(−78°C)で冷却した後、2.66M n-ブチルリチウム／ヘキサン溶液8.0ml(21.3mmol)を加え、続いて0.76M イソプロピルマグネシウムブロミド／THF溶液9.3ml(12.2mmol)を加え、1時間攪拌した。その後、50mlのジエチルエーテルに溶解させた4F2PB 4.6g(10.2mmol)をゆっくりと滴下し、−78°Cで1時間攪拌した。黄褐色に変化した溶液に触媒CuI<sub>2</sub> 0.48g(1.5mmol)を加えた後、アリルブロミド5.5g(45mmol)を滴下し、2時間攪拌した。飽和NH<sub>4</sub>Cl水溶液を沈殿が生じなくなるまで加え、反応を停止した。硫酸マグネシウムで脱水後、減圧蒸留して留出物を得た。

得られた留出物についてMassスペクトルを分析した結果、m/z(分子量)412により、4F2PAであると同定した。

収量 1.86g(4.5mmol)

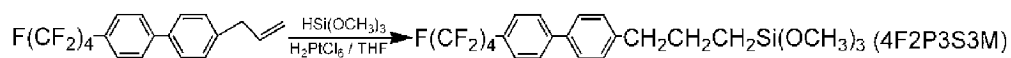
収率 44%

沸点 155–158°C/80Pa

性状は、無色液体であった。

[0019] 「式  $F(CF_2)_4(C_6H_4)_2CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$  [4F2P3S3M]の合成」

[化13]



[0020] 還流冷却器を取り付けた200mlナス型フラスコを窒素雰囲気中に置換し、THF 10ml、4F2PA 1.86g(4.5mmol)、トリメトキシシラン0.8g(6.6mmol)、触媒として0.1M H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>/THF溶液0.1ml(0.01mmol)を採取し、50°Cで48時間攪拌した。放冷後、THF、トリメトキシシランを減圧留去した。残留物を減圧蒸留して留出物を得た。

得られた留出物についてMassスペクトルを分析した結果、m/z(分子量)534により、4F2P3S3Mであると同定した。

収量 1.60g(3.0mmol)

収率 67%

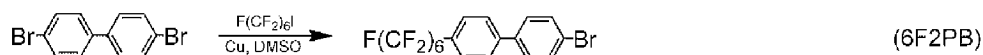
沸点 151–153°C/30Pa

性状は、無色液体であった。

## 実施例 2

[0021] 「式  $F(CF_2)_6(C_6H_4)_2Br$  [6F2PB] の合成」

[化14]



[0022] 還流冷却器及び滴下漏斗を取り付けた500mlナス型フラスコを窒素雰囲気置換し、銅ブロンズ粉18.5g(291mmol)、4,4'-ジブロモビフェニル23.0g(73.7mmol)、さらに溶媒としてDMSO 120mlを加えた後、120°Cで加熱撹拌した。2時間後、ペルフルオロヘキシルヨード33.5g(75mmol)をゆつくりと滴下し、引き続き120°C、24時間加熱撹拌した。還流終了後、溶液を室温まで冷却し、桐山漏斗を用いて過剰の銅粉を濾別した。濾液よりCuBr<sub>2</sub>、CuIを飽和NaCl水で洗浄除去し、硫酸マグネシウムで脱水後、減圧蒸留して留出物を得た。

得られた留出物についてMassスペクトルを分析した結果、*m/z*(分子量)551により、6F2PBであると同定した。

収量 19.8g(36mmol)

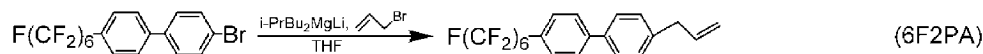
収率 48%

沸点 130–132°C/29Pa

性状は、無色液体であった。

[0023] 「式  $F(CF_2)_6(C_6H_4)_2CH_2CH=CH_2$  [6F2PA] の合成」

[化15]



[0024] 滴下漏斗を取り付けた200mlナス型フラスコを窒素雰囲気置換し、ドライアイス/メタノール冷媒(−78°C)で冷却した後、2.66M *n*-ブチルリチウム/ヘキサン溶液7.4ml(19.7mmol)を加え、続いて0.76M イソプロピルマグネシウムブロミド/THF溶液11.8ml(9.0mmol)を加え、1時間撹拌した。その後、50

mlのジエチルエーテルに溶解させた6F2PB 5.20g(9.4mmol)をゆっくりと滴下し、 $-78^{\circ}\text{C}$ で1時間攪拌した。黄褐色に変化した溶液に触媒 $\text{CuI}_2$  0.45g(1.4mmol)を加えた後、アリルブロミド5.7g(47mmol)を滴下し、2時間攪拌後、飽和 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 水溶液を沈殿が生じなくなるまで加え、反応を停止した。硫酸マグネシウムで脱水後、減圧蒸留して留出物を得た。

得られた留出物についてMassスペクトルを分析した結果、 $m/z$ (分子量)512により、6F2PAであると同定した。

収量 2.0g(4.0mmol)

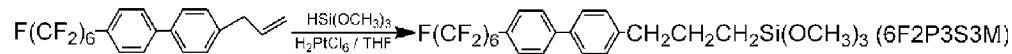
収率 43%

沸点  $164-167^{\circ}\text{C}/80\text{Pa}$

性状は、無色液体であった。

[0025] 「式  $\text{F}(\text{CF}_2)_6(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  [6F2P3S3M]の合成」

[化16]



[0026] 還流冷却器を取り付けた200mlナス型フラスコを窒素雰囲気中に置換し、THF 10ml、6F2PA 2.0g(4.0mmol)、トリメトキシシラン1.0g(8.2mmol)、触媒として0.1M  $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{THF}$ 溶液0.1ml(0.01mmol)を採取し、 $50^{\circ}\text{C}$ で48時間攪拌した。放冷後、THF、トリメトキシシランを減圧留去した。残留物を減圧蒸留して留出物を得た。

得られた留出物についてMassスペクトルを分析した結果、 $m/z$ (分子量)634により、6F2P3S3Mであると同定した。

収量 1.40g(2.73mmol)

収率 68%

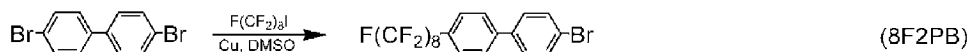
沸点  $155-161^{\circ}\text{C}/29\text{Pa}$

性状は、無色液体であった。

### 実施例 3

[0027] 「式  $\text{F}(\text{CF}_2)_8(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Br}$  [8F2PB]の合成」

[化17]



[0028] 還流冷却器及び滴下漏斗を取り付けた500mlナス型フラスコを窒素雰囲気置換し、銅ブロンズ粉23.0g(362mmol)、4,4'-ジブロモビフェニル25.0g(80.1mmol)、さらに溶媒としてDMSO 120mlを加えた後、120°Cで加熱撹拌した。2時間後、ペルフルオロオクチルヨード23.6ml(80.5mmol)をゆっくりと滴下し、引き続き120°C、24時間加熱撹拌した。還流終了後、溶液を室温まで冷却し、桐山漏斗を用いて過剰の銅粉と白色固体とを濾別した。得られた銅粉と白色固体との混合物から酢酸エチルを溶媒に用いソックスレー抽出した。抽出液中に存在するCuBr<sub>2</sub>、CuI<sub>2</sub>を飽和NaCl水で洗浄除去し、さらに抽出液を硫酸マグネシウムで脱水、酢酸エチルを減圧留去した。残留物を減圧蒸留により精製して、留出物を得た。

得られた留出物について<sup>1</sup>H-NMR、FT-IR、Massの各スペクトルにより分析を行った。NMR、IR、Massの各スペクトルを図3、図4、図5に示す。

得られた留出物は、<sup>1</sup>H-NMR、FT-IR、Mass(m/z 651)の各スペクトルにより、8F2PBであると同定した。

収量 22.9g(35.2mmol)

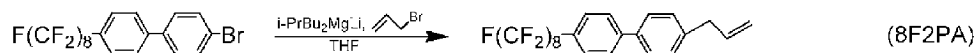
収率 44%

沸点 134-135°C/30Pa

性状は、白色固体であった。

[0029] 「式  $\text{F(CF}_2)_8(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  [8F2PA]の合成」

[化18]



[0030] 滴下漏斗を取り付けた200mlナス型フラスコを窒素雰囲気置換し、ドライアイス/メタノール冷媒(-78°C)で冷却した後、2.66Mのn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液6.79ml(18.1mmol)を加え、続いて0.76Mのイソプロピルマグネシウムブロミド/THF溶液11.9ml(9.04mmol)を加え、1時間撹拌した。その後、50mlのジエチルエーテルに溶解させた8F2PB 4.80g(7.40mmol)をゆっくりと滴下し、

−78°Cで1時間撹拌した。黄褐色に変化した溶液に触媒CuI<sub>2</sub> 0.42g(22.2mmol)を加えた後、アリルブロミド3.82ml(45.18mmol)を滴下し、2時間撹拌後、飽和NH<sub>4</sub>CL水溶液を沈殿が生じなくなるまで加え、反応を停止した。酢酸エチルで抽出後、硫酸マグネシウムで脱水し、酢酸エチルを減圧除去した。残留物を減圧蒸留により精製して留出物を得た。

得られた留出物について<sup>1</sup>H-NMR、FT-IR、Massの各スペクトルにより分析を行った。NMR、IR、Massの各スペクトルを図6、図7、図8に示す。

得られた留出物は、<sup>1</sup>H-NMR、FT-IR、Mass(m/z 612)の各スペクトルにより、8F2PAであると同定した。

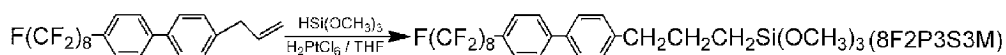
収量 1.86g(3.04mmol)

収率 41%

沸点 164–167°C/80Pa

性状は、白色固体であった。

[0031] 「式  $F(CF_2)_8(C_6H_4)_2CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$  [8F2P3S3M]の合成」  
[化19]



[0032] 還流冷却器を取り付けた200mlナス型フラスコを窒素雰囲気置換し、THF 10ml、8F2PA 1.86g(3.04mmol)、トリメキシシラン0.77g(6.08mmol)、触媒として0.1M H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>/THF溶液0.1ml(0.01mmol)を採取し、50°Cで48時間撹拌した。放冷後、THF、トリメキシシランを減圧留去した。残留物を減圧蒸留により精製して留出物を得た。

得られた留出物について<sup>1</sup>H-NMR、FT-IR、Massの各スペクトルにより分析を行った。NMR、IR、Massの各スペクトルを図9、図10、図11に示す。

得られた留出物は、<sup>1</sup>H-NMR、FT-IR、Massの各スペクトルにより、8F2P3S3Mであると同定した。

収量 1.50g(2.04mmol)

収率 67%

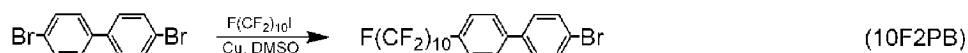
沸点 160–165°C/30Pa

性状は、白色固体であった。

#### 実施例 4

[0033] 「式  $F(CF_2)_{10}(C_6H_4)_2Br$  [10F2PB] の合成」

[化20]



[0034] 還流冷却器及び滴下漏斗を取り付けた500mlナス型フラスコを窒素雰囲気中に置換し、銅ブロンズ粉20.0g(315mmol)、4,4'-ジブロモビフェニル20.0g(64.1mmol)、さらに溶媒としてDMSO 120mlを加えた後、120°Cで加熱攪拌した。2時間後、ペルフルオロデシルヨード42.6g(66mmol)をゆっくりと滴下し、引き続き120°C、24時間加熱攪拌した。還流終了後、溶液を室温まで冷却し、桐山漏斗を用いて過剰の銅粉と白色固体とを濾別した。得られた銅粉と白色固体との混合物から酢酸エチルを溶媒に用いソックスレー抽出した。抽出液中に存在するCuBr<sub>2</sub>、CuI<sub>2</sub>を飽和NaCl水で洗浄除去し、さらに抽出液を硫酸マグネシウムで脱水し、酢酸エチルを減圧留去した。残留物を減圧蒸留して、留出物を得た。

得られた留出物について、<sup>1</sup>H-NMR、FT-IR、Massの各スペクトルにより分析を行った。NMR、IR、Massの各スペクトルを図12、図13、図14に示す。

得られた留出物は、<sup>1</sup>H-NMR、FT-IR、Mass(m/z 751)の各スペクトルにより、10F2PBであると同定した。

収量 28.2g(37.5mmol)

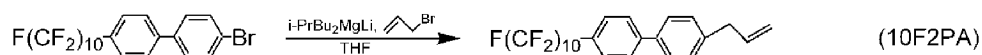
収率 65%

沸点 139–143°C/32Pa

性状は、白色固体であった。

[0035] 「式  $F(CF_2)_{10}(C_6H_4)_2CH_2CH=CH_2$  [10F2PA] の合成」

[化21]



[0036] 滴下漏斗を取り付けた200mlナス型フラスコを窒素雰囲気中に置換し、氷冷下、2.6

6M n-ブチルリチウム／ヘキサン溶液7.2ml(19.2mmol)を加え、続いて0.76M イソプロピルマグネシウムブロミド／THF溶液12.3ml(9.3mmol)を加え、1時間攪拌した。その後、50mlのジエチルエーテルに溶解させた10F2PB 5.27g(7.40mmol)をゆっくりと滴下し、氷冷下で1時間攪拌した。黄褐色に変化した溶液に触媒CuI<sub>2</sub> 0.5g(1.6mmol)を加えた後、アリルブロミド5.4g(45mmol)を滴下し、2時間攪拌後、飽和NH<sub>4</sub>Cl水溶液を沈殿が生じなくなるまで加え、反応を停止した。酢酸エチルで抽出後、硫酸マグネシウムで脱水し、酢酸エチルを減圧除去した。残留物を減圧蒸留して、留出物を得た。

得られた留出物について、<sup>1</sup>H-NMR、FT-IR、Massの各スペクトルにより分析を行った。NMR、IR、Massの各スペクトルを図15、図16、図17に示す。

得られた留出物は、<sup>1</sup>H-NMR、FT-IR、Mass(m/z 712)の各スペクトルにより、10F2PAであると同定した。

収量 2.16g(3.04mmol)

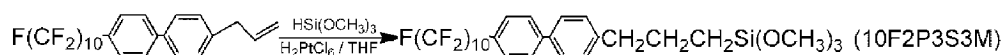
収率 41%

沸点 169-173°C/77Pa

性状は、白色固体であった。

[0037] 「式  $F(CF_2)_{10}(C_6H_4)_2CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$  [10F2P3S3M]の合成」

[化22]



[0038] 還流冷却器を取り付けた200mlナス型フラスコを窒素雰囲気置換し、THF10ml、10F2PA 2.16g(3.04mmol)、トリメキシシラン1.0g(8.2mmol)、触媒として0.1M H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>/THF溶液0.1ml(0.01mmol)を採取し、50°Cで48時間攪拌した。放冷後、THF、トリメキシシランを減圧留去した。残留物を減圧蒸留して留出物を得た。

得られた留出物について、<sup>1</sup>H-NMR、FT-IR、Massの各スペクトルにより分析を行った。NMR、IR、Massの各スペクトルを図18、図19、図20に示す。

得られた留出物は、<sup>1</sup>H-NMR、FT-IR、Massの各スペクトルにより、10F2P3S

3Mであると同定した。HRMS=834. 1083(計算値:834. 5323)。

収量 1. 65g(1. 98mmol)

収率 65%

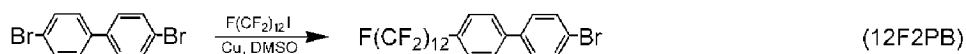
沸点 164–167°C/28Pa

性状は、白色固体であった。

### 実施例 5

[0039] 「式  $F(CF_2)_{12}(C_6H_4)_2Br$  [12F2PB]の合成」

[化23]



[0040] 還流冷却器及び滴下漏斗を取り付けた500mlナス型フラスコを窒素雰囲気中に置換し、銅ブロンズ粉20. 0g(315mmol)、4, 4'-ジブロモビフェニル20. 0g(64. 1mmol)、さらに溶媒としてDMSO 120mlを加えた後、120°Cで還流した。2時間後、ペルフルオロドデシルヨード49. 2g(66mmol)をゆっくりと滴下し、引き続き120°C、24時間還流した。還流終了後、溶液を室温まで冷却し、桐山漏斗を用いて過剰の銅粉と白色固体(10F2PB)とを濾別した。得られた銅粉と白色固体との混合物から酢酸エチルを溶媒に用いソックスレー抽出した。抽出液中に存在するCuBr<sub>2</sub>、CuI<sub>2</sub>を飽和NaCl水で洗浄除去し、さらに抽出液を硫酸マグネシウムで脱水し、酢酸エチルを減圧留去した。残留物を減圧蒸留して、留出物を得た。

得られた留出物についてMassスペクトルを分析した結果、 $m/z$ (分子量)851により、12F2PBであると同定した。

収量 35. 5g(41. 7mmol)

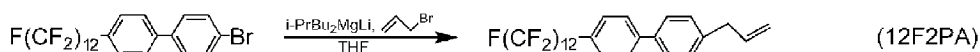
収率 65%

沸点 145–148°C/30Pa

性状は、白色固体であった。

[0041] 「式  $F(CF_2)_{12}(C_6H_4)_2CH_2CH=CH_2$  [12F2PA]の合成」

[化24]





[0042] 滴下漏斗を取り付けた200mlナス型フラスコを窒素雰囲気中に置換し、氷冷下、2.6 M n-ブチルリチウム/ヘキサン溶液7.2ml(19.2mmol)を加え、続いて0.76 M イソプロピルマグネシウムブロミド/THF溶液12.3ml(9.3mmol)を加え、1時間攪拌した。その後、50mlのジエチルエーテルに溶解させた12F2PB 6.81g(8.00mmol)をゆっくりと滴下し、氷冷下で1時間攪拌した。黄褐色に変化した溶液に触媒CuI<sub>2</sub> 0.5g(1.6mmol)を加えた後、アリルブロミド5.4g(45mmol)を滴下し、2時間攪拌後、飽和NH<sub>4</sub>Cl水溶液を沈殿が生じなくなるまで加え、反応を停止した。酢酸エチルで抽出後、硫酸マグネシウムで脱水し、酢酸エチルを減圧除去した。残留物を減圧蒸留して、留出物を得た。

得られた留出物について、Massスペクトルを分析した結果、m/z(分子量)812により、12F2PAであると同定した。

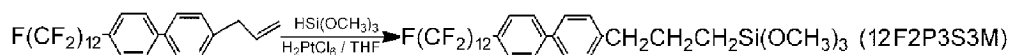
収量 2.72g(3.36mmol)

収率 42%

沸点 175-179°C/75Pa

性状は、白色固体であった。

[0043] 「式  $F(CF_2)_{12}(C_6H_4)_2CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$  [12F2P3S3M]の合成」  
[化25]



[0044] 還流冷却器を取り付けた200mlナス型フラスコを窒素雰囲気中に置換し、THF10ml、12F2PA 2.50g(3.07mmol)、トリメキシシラン1.0g(8.2mmol)、触媒として0.1M H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>/THF溶液0.1ml(0.01mmol)を採取し、50°Cで48時間攪拌した。放冷後、THF、トリメキシシランを減圧留去した。残留物を減圧蒸留して留出物を得た。

得られた留出物について、Massスペクトルを分析した結果、m/z(分子量)934により、12F2P3S3Mであると同定した。

収量 1.96g(2.09mmol)

収率 65%

沸点 172–174°C/26Pa

性状は、白色固体であった。

### 実施例 6

[0045] 以下に、物性の測定について詳述する。物性の測定は、基質として、ガラスを用いて行った。

(ガラスの洗浄)

スライドガラス(マツナミ製S-7214)を1N水酸化カリウム水溶液(pH>9)に2時間浸した後に取り出し、蒸留水で十分に洗浄した。その後、スライドガラスをデシケーター中で乾燥し、次の表面改質に使用した。

(改質溶液の調製)

各種のペルフルオロアルキル鎖を有するシランカップリング剤を $\text{iso-C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$  (3M製HFE-7100)溶媒に濃度15mmol/lとなるように調製してガラスの表面改質に用いた。

[0046] (ガラスの表面改質)

200ml広口受器に前記の方法で洗浄済みのスライドガラスを入れ、窒素置換を行った。これに対して、前記で調製した改質溶液を広口受器に加え、改質溶液中にスライドガラスを完全に浸し、2時間、加熱還流を行った。冷却後、取り出したガラスを改質溶媒、次いで蒸留水で洗浄した。その後、ガラス表面に結合したシランカップリング剤の残り2つのメキシ基を、隣同士のメキシ基や他のメキシ基と縮合反応させて、2次元ないし3次元の網状のシロキサン結合を形成するシロキサンネットワークを構築する目的で、オーブン中150°Cで30分間加熱処理を行った。加熱処理後は、デシケーター中で室温まで冷却し、改質ガラスとした。

シランカップリング剤として8F2P3S3Mを用いた改質表面を示す模式図を図21に示す。

[0047] (改質ガラスの接触角の測定)

改質ガラスに対する水の接触角を測定した。接触角の測定は、協和界面化学製CA-X型接触角測定装置を使用し、0.9 $\mu$ lの水滴を水平なガラス板上に滴下して接触角を測定する液滴法を用いた。

## [0048] (8F2P3S3Mを用いた改質ガラスの耐熱性試験)

シランカップリング剤として8F2P3S3Mを用いた場合について、その特性試験結果を示す。

前記(ガラスの表面改質)項に記載の方法で、試料の改質ガラスを作製した。

次に、この改質ガラスを、所定温度(200、250、300、350、370、400℃)のオーブン中で2時間、加熱処理した。加熱処理後はデシケーター中で室温まで冷却し、改質ガラスに対する水の接触角を測定した。接触角の測定は、前記した方法で行った。結果を表1に示す。

## [0049] [表1]

表1	8 F 2 P 3 S 3 M
温度 (°C)	接触角 (水)
0	112.0
200	110.0
250	109.0
300	108.0
350	108.0
370	98.0
400	37.0

## [0050] 上記表1のデータをグラフ化したものを図22に示す。

この結果から、シランカップリング剤8F2P3S3Mにより改質されたガラス表面は、350℃の温度において2時間後も高い接触角を示していることが分かる。

## [0051] (8F2P3S3Mを用いた改質ガラスの耐久性試験)

前記と同様にして、8F2P3S3M溶液を用いて作製した改質ガラスに対し、350℃の熱曝露時間に対する改質ガラス表面の接触角(水)変化を調べ、耐熱耐久性を調べた。その結果を表2に示す。

## [0052] [表2]

表2	8 F 2 P 3 S 3 M
時間	350℃の接触角
0	115.0
4	114.8
5	114.0
6	114.2
7	114.5
8	113.0

## [0053] 上記表2のデータをグラフ化したものを図23に示す。

この結果から、シランカップリング剤8F2P3S3M溶液を用いた改質ガラスは、350℃で、8時間後も高い接触角を維持していることが分かる。

[0054] (シランカップリング剤の構造の違いによる耐熱性)

比較のために、シランカップリング剤として、8F2P3S3M、8F2P2S3M、及び8F2S3Mを用いて調製した各改質溶液を用いて作製した改質ガラスに対し、前記と同様にして、350℃の熱曝露時間に対する改質ガラス表面の接触角(水)について、各時間経過後の接触角を測定した。その結果を表3に示す。

[0055] [表3]

時間	8 F 2 P 3 S 3 M	8 F 2 P 2 S 3 M	8 F 2 S 3 M
0	1 1 2	1 1 2	1 1 8
0. 5	1 1 2	1 0 2	6 3
1. 0	1 1 1	1 0 1. 5	6 0
1. 5	1 1 1	9 8	5 5
2. 0	1 1 0	9 2	4 8

[0056] 上記表3のデータをグラフ化したものを図24に示す。

この結果から、シランカップリング剤8F2P3S3Mは、8F2P2S3Mよりも耐熱性が高いことが分かる。

[0057] (8F2P2S3Mのα・β異性体の耐熱性)

さらに、シランカップリング剤として、8F2P2S3Mのα・β異性体について、前記と同様にして、各温度における接触角を測定した。その結果を表4に示す。

[0058] [表4]

温度 (℃)	α : β = 1 : 4 混合物	α 付加体のみ
2 5	1 1 6. 0	1 0 5. 0
2 0 0	1 1 5. 0	1 0 4. 0
2 5 0	1 1 4. 0	8 3. 0
3 0 0	9 8. 0	4 8. 0
3 5 0	8 8. 0	4 0. 0

[0059] 上記表4のデータを8F2P2S3Mの異性体による耐熱性の違いとしてグラフ化したものを図25に示す。

[0060] (10F2P3S3Mを用いた改質ガラスの耐熱性試験)

シランカップリング剤として10F2P3S3Mを用いた場合について、その特性試験結

果を示す。

前記(ガラスの表面改質)項に記載の方法で、試料の改質ガラスを作製した。

次に、この改質ガラスを、所定温度(250、300、350、400、450℃)のオープン中で2時間、加熱処理した。加熱処理後はデシケーター中で室温まで冷却し、改質ガラスに対する水の接触角を測定した。接触角の測定は、前記した方法で行った。8F2P3S3Mを用いた場合と比較した結果を表5に示す。

[0061] [表5]

温度 (°C)	10F2P3S3M	8F2P3S3M
0	109.0	112.0
250	105.5	109.0
300	108.3	108.0
350	108.8	108.0
400	111.4	37.0
450	80.9	—

[0062] 上記表5のデータをグラフ化したものを図26に示す。

この結果から、シランカップリング剤10F2P3S3Mにより改質されたガラス表面は、400℃の温度において2時間後も高い接触角を示していることが分かる。

[0063] (10F2P3S3Mを用いた改質ガラスの耐久性試験)

前記と同様にして、10F2P3S3M溶液を用いて作製した改質ガラスに対し、400℃の熱曝露時間に対する改質ガラス表面の接触角(水)変化を調べ、耐熱耐久性を調べた。その結果を表6に示す。

[0064] [表6]

時間	10F2P3S3M 400℃の接触角
0	119.0
2	111.4
4	107.2
6	107.2
8	112.5
10	110.2

[0065] 上記表6のデータをグラフ化したものを図27に示す。

この結果から、シランカップリング剤10F2P3S3M溶液を用いた改質ガラスは、400℃で、10時間後も高い接触角を維持していることが分かる。

[0066] 以上のデータに示した水との接触角が高いということは、表面自由エネルギーが低いことを示しており、離型性及び防汚性が高いことを示している。

なお、具体的なデータは示さないが、特開2004-107274号公報と同様に、本発明のシランカップリング剤は、耐酸性、耐酸化性も高いものである。

#### 産業上の利用可能性

[0067] 以上説明したように、本発明のペルフルオロアルキル基及びビフェニルアルキル基を有するシランカップリング剤は、耐熱性、耐久性、離型性、及び防汚性がいずれも高いものであり、また、改質表面がモノレイヤー(分子一層)であることから、精密な離型処理が可能な優れた耐熱耐久離型剤として、一般の離型剤としてばかりでなく、ミクロなパターンングを施した金属、石英、ニッケル電鍍等に最も適した離型剤となり得る。

また、近い将来大きな発展が見込まれるナノインプリント用耐熱耐久離型剤として、現段階では最も優れた離型剤となる。

もちろん、耐熱性の高い撥水撥油性表面改質剤として、例えば、電子レンジ内でも使用可能な防汚性のガラス容器等の表面改質剤として使用できる。

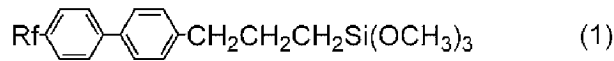
また、いずれのシランカップリング剤も、基質や粉体の表面に使用でき、それらの表面を改質できるものである。

さらに、融点が300℃以上の耐熱性プラスチック、エンジニアリングプラスチック等に対する離型剤、カップリング剤として格別の効果と有用性を有するものである。

## 請求の範囲

- [1] 下記一般式(1)で表されるビフェニルアルキル基を有する耐熱性、耐久性、離型性、及び防汚性シランカップリング剤。

[化1]



[式(1)中、Rfは $\text{F}(\text{CF}_2)_n$ のペルフルオロアルキル基を示し、nは1~14の整数、好ましくは1~12の整数、より好ましくは4~12の整数、さらに好ましくは4~10の整数を示す。]

- [2] 下記一般式(2)

[化2]



で表される4, 4'-ジブロモビフェニルを、下記式(3)

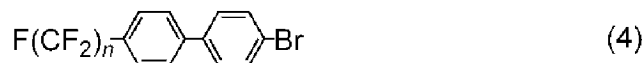
[化3]



[式(3)中、nは1~14の整数、好ましくは1~12の整数、より好ましくは4~12の整数、さらに好ましくは4~10の整数を示す。]

で表されるペルフルオロアルキルヨードと極性溶媒中で、銅ブロンズ粉触媒を用いて反応させて得られる、下記一般式(4)

[化4]

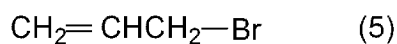


で表される4-ペルフルオロアルキル-4'-ブロモビフェニルを合成する第1の工程

、

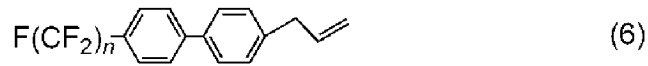
次いで、下記式(5)

[化5]



で表されるアリルブロミドと極性溶媒中で、 $\text{CuI}_2$  触媒を用いて反応させて得られる、  
下記一般式(6)

[化6]

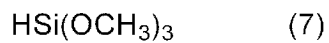


で表される4-ペルフルオロアルキル-4'-アリルビフェニルを合成する第2の工程

、

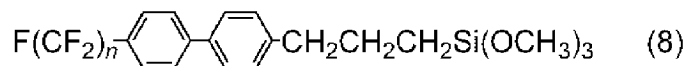
次いで、下記式(7)

[化7]



で表されるトリメトキシシランと有機溶媒中で、塩化白金酸触媒を用いて反応させて得られる、下記一般式(8)

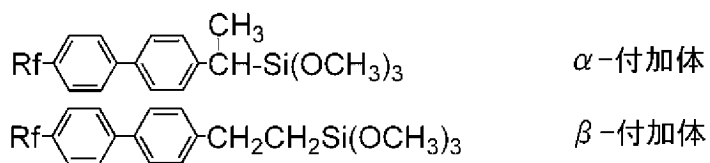
[化8]



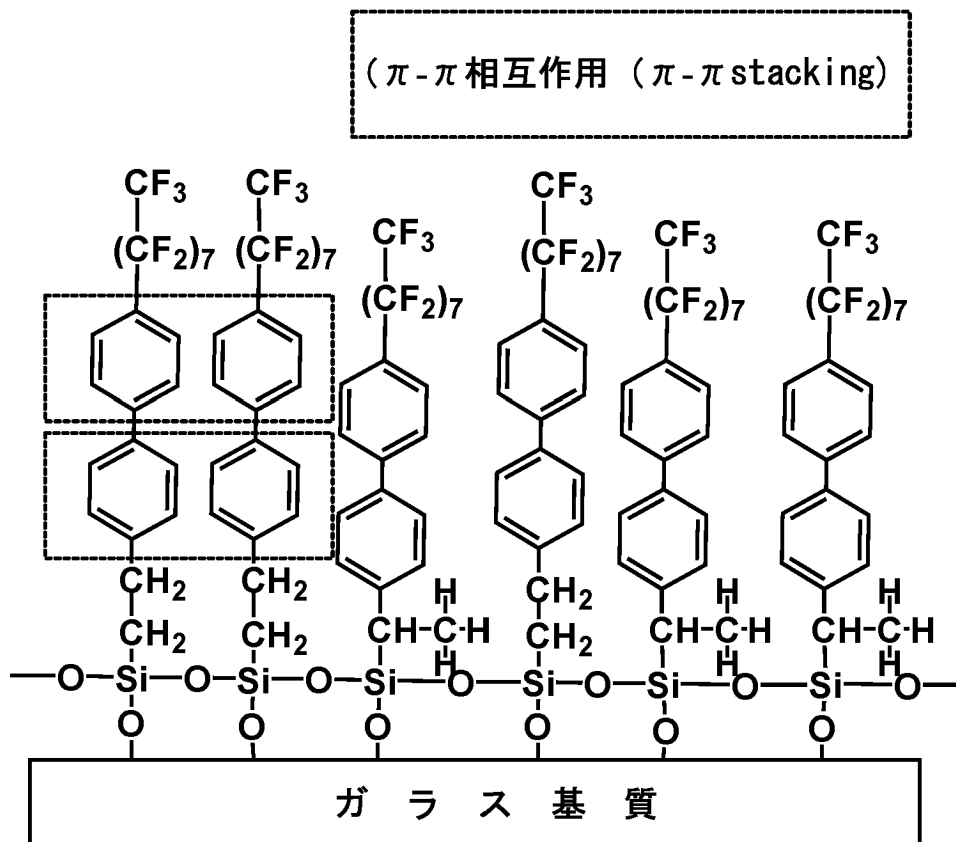
で表される(4-ペルフルオロアルキルビフェニル)プロピルトリメトキシシランを合成する第3の工程からなることを特徴とする、ペルフルオロアルキル基及びビフェニルアルキル基を有する、耐熱性、耐久性、離型性、及び防汚性シランカップリング剤の製造方法。



[図1]

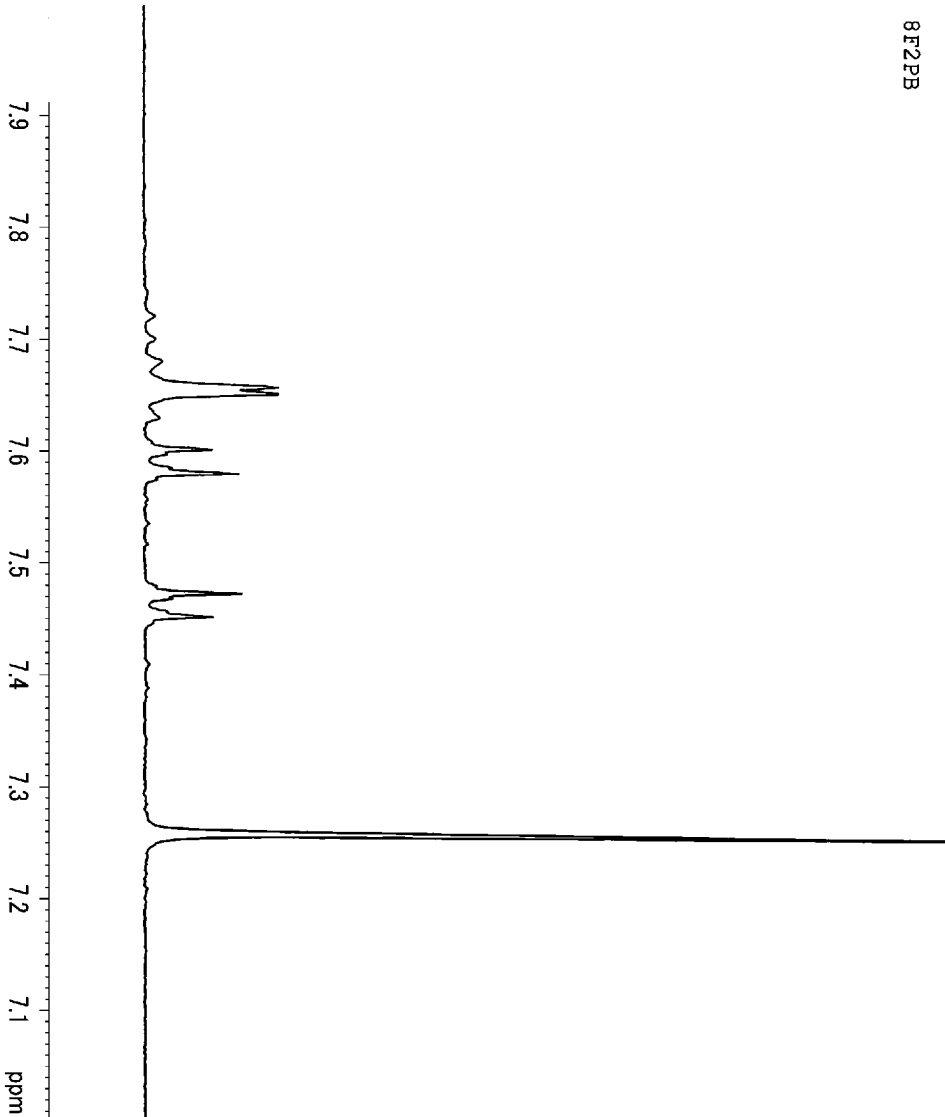


[図2]



[ 3 ]

8F2PB



Current Data Parameters  
 NAME Nov1-2006  
 EXPNO 20  
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date\_ 20061101  
 Time 11.15  
 INSTRUM dp4400  
 PROBHD 5 mm BBO 13C-1  
 PULPROG zg30  
 TD 32768  
 SOLVENT CDCl3  
 NS 8  
 DS 0  
 SWH 8223.685 Hz  
 FIDRES 0.230967 Hz  
 AQ 1.9923444 sec  
 RG 161.3  
 DW 60.800 usec  
 DE 6.00 usec  
 TE 296.2 K  
 D1 1.00000000 sec  
 MCREST 0.00000000 sec  
 MCWRK 0.01500000 sec

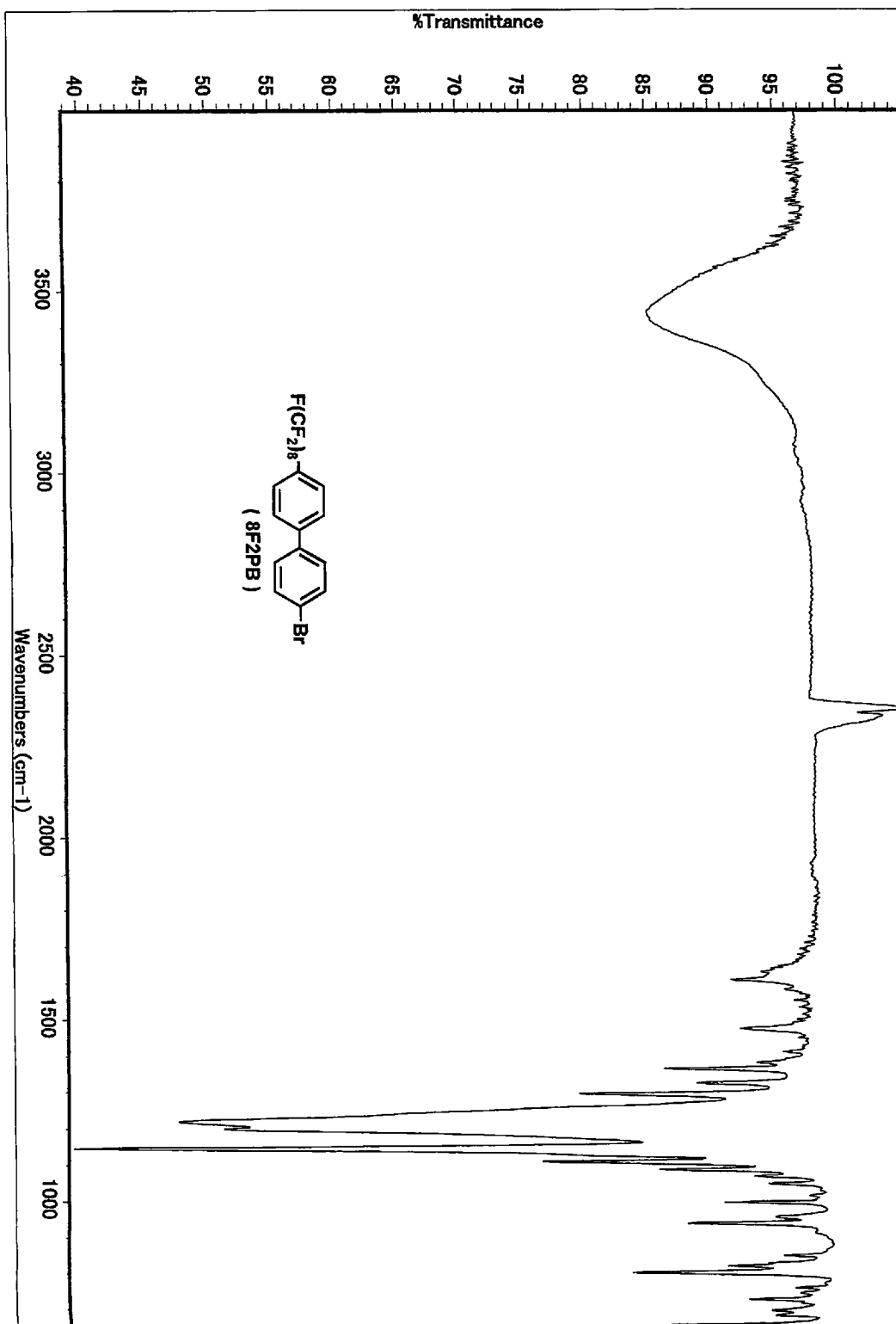
CHANNEL f1

NUC1 1H  
 P1 7.90 usec  
 PL1 3.00 dB  
 SFO1 400.1324710 MHz

F2 - Processing parameters

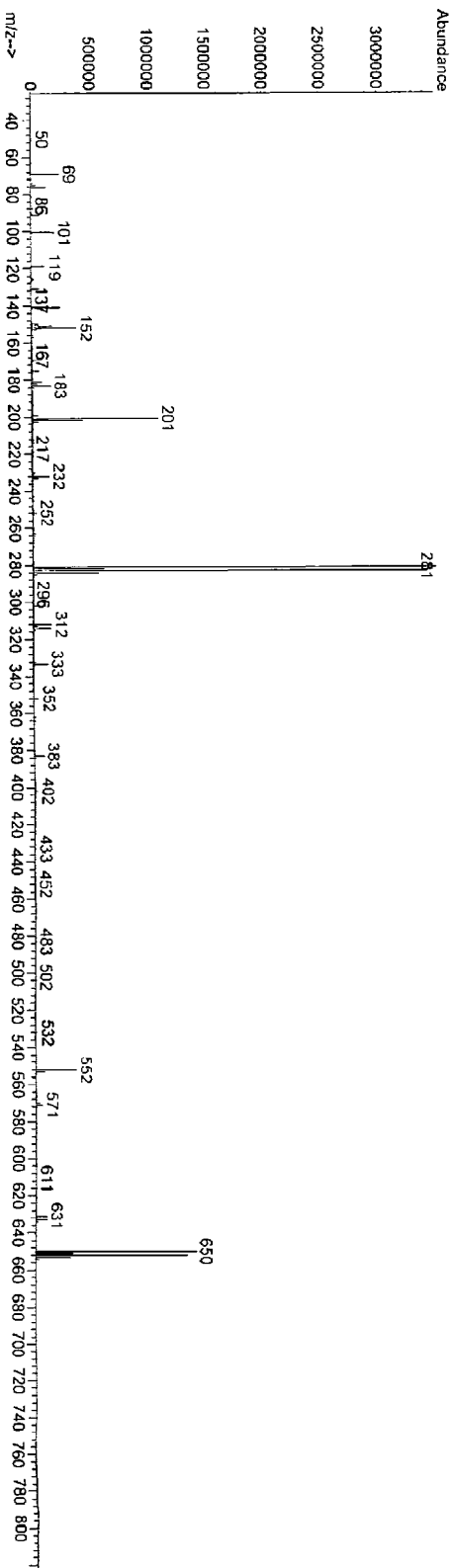
SI 16384  
 SF 400.1300092 MHz  
 WDW EM  
 SSB 0  
 GB 0.30 Hz  
 PC 1.00

[図4]

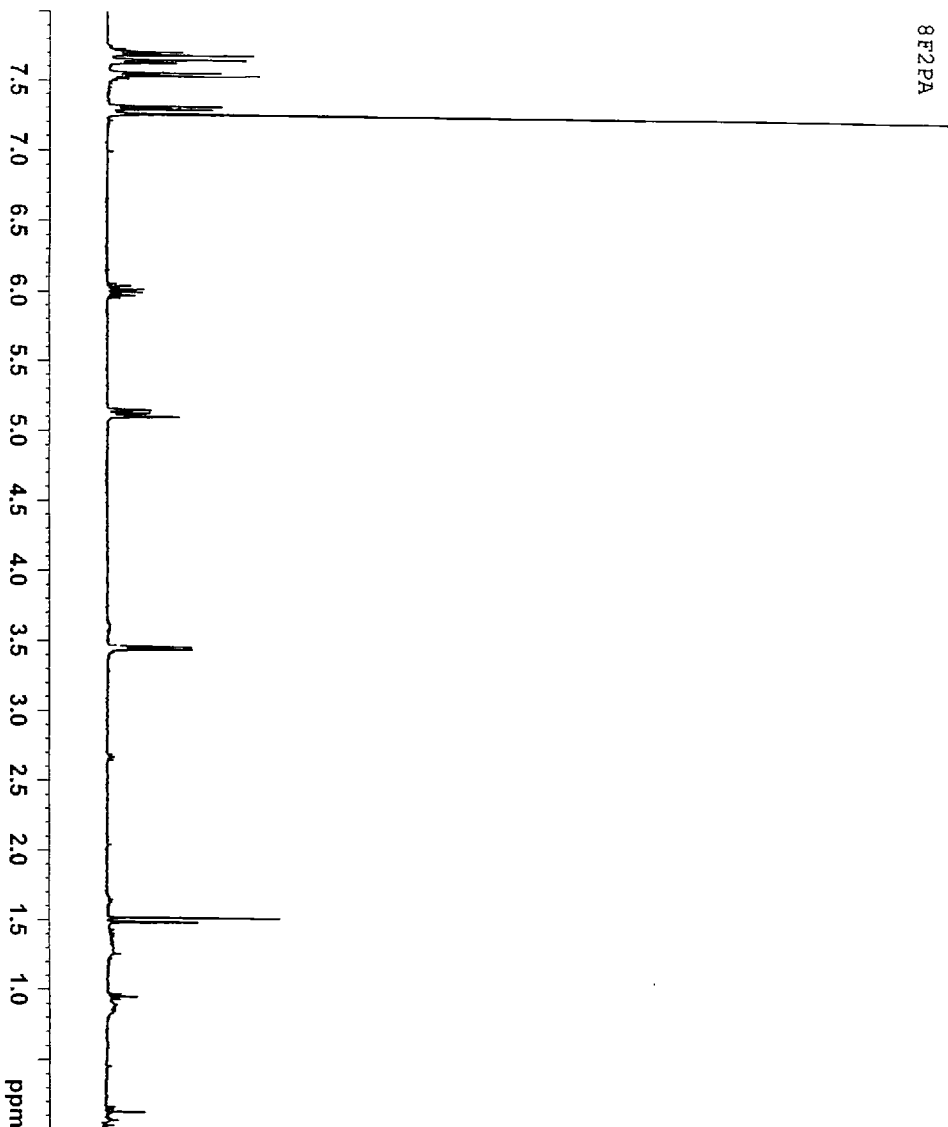


File : UCHIDA08.D  
Operator : naikon  
Acquired : 26 Jun 2006 17:27  
Instrument : Instrument #1  
Sample Name: 8F2PB  
Misc Info : chloroform  
Vial Number: 1  
using AcqMethod 3\_35.M

5



[圖6]



8F2PA



Current Data Parameters  
 NAME Nov15-2006  
 EXPNO 20  
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 20061115  
 Time 12.58

INSTRUM dpv400  
 PROBHD 5 mm BBO 13C-1  
 PULPROG zg30  
 TD 32768  
 SOLVENT CDCl3  
 NS 8

DS 0  
 SMH 8223.685 Hz  
 FIDRES 0.250967 Hz  
 AQ 1.9923444 sec  
 RG 1290.2

DW 60.800 usec  
 DE 6.00 usec  
 TE 303.2 K  
 D1 1.00000000 sec  
 MCREST 0.00000000 sec  
 MCWREK 0.01500000 sec

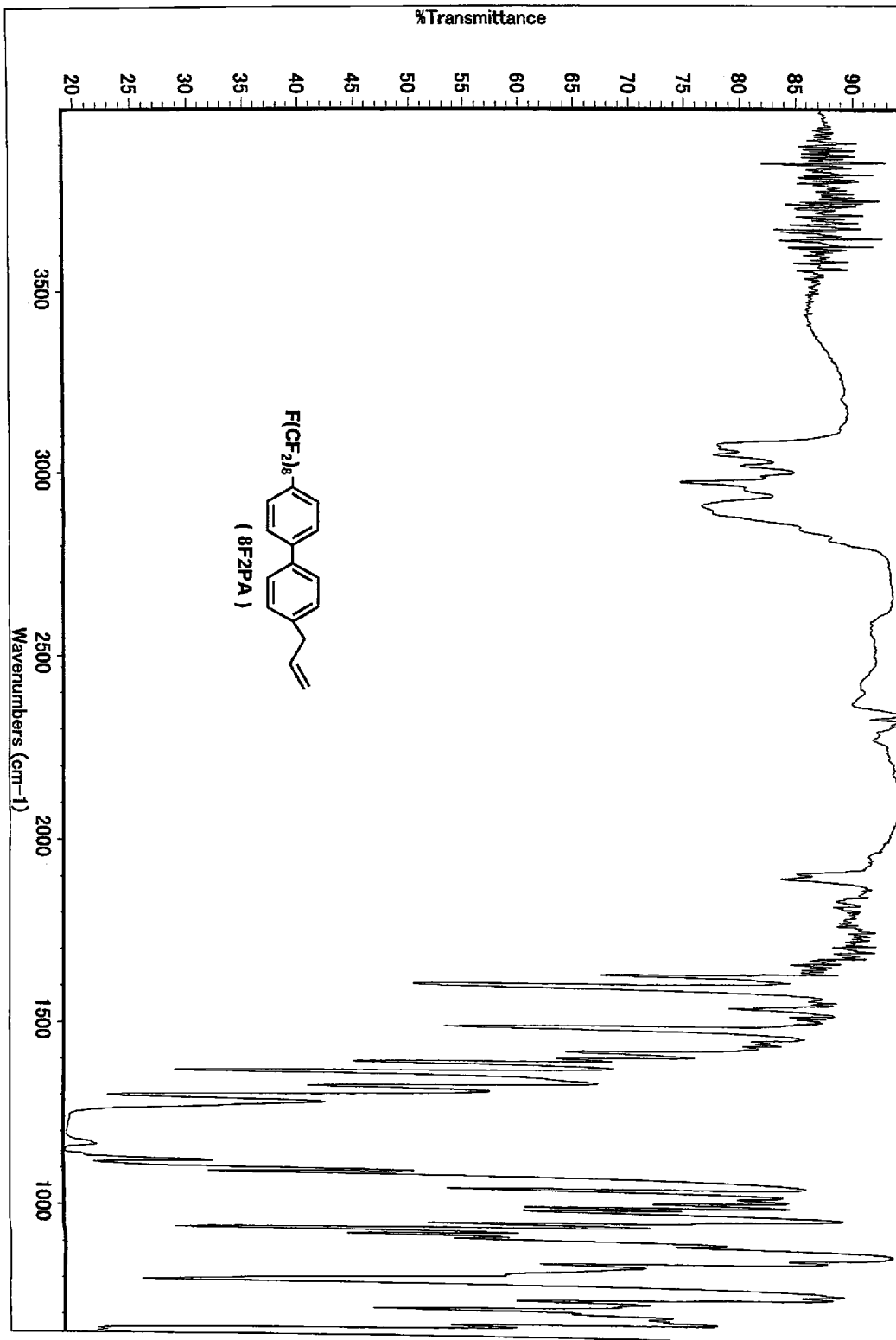
===== CHANNEL f1 =====  
 NUC1 1H

P1 7.90 usec  
 PL1 3.00 dB  
 SFO1 400.1324710 MHz

F2 - Processing parameters  
 SI 16384  
 SF 400.1300092 MHz

WDW EM  
 SSB 0  
 GB 0  
 PC 1.00

[図7]



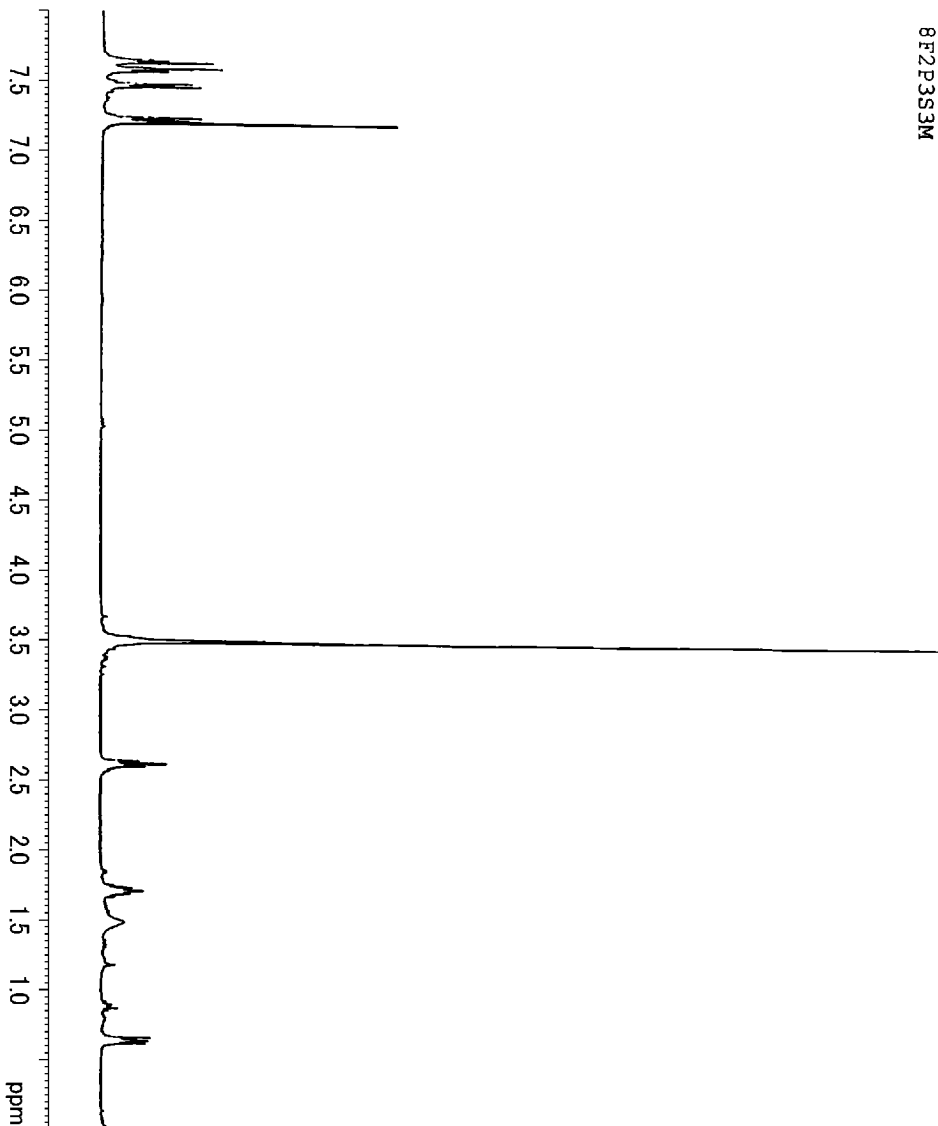
[ 8 ]

File : UCHIDA57.D  
Operator : nagasaki  
Acquired : 2 Nov 2006 20:46 using AcqMethod 3\_35.M  
Instrument : Instrument #1  
Sample Name: 8F2PA  
Misc Info : ethylacetate  
Vial Number: 1



[9]

8F2P3S3M



Current Data Parameters  
 NAME Feb24-2007-yoshino  
 EXPNO 10  
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 20070224  
 Time 16:34  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm PABBO BB-  
 PULPROG zg30  
 TD 65536  
 SOLVENT CDCl3  
 NS 16  
 DS 2

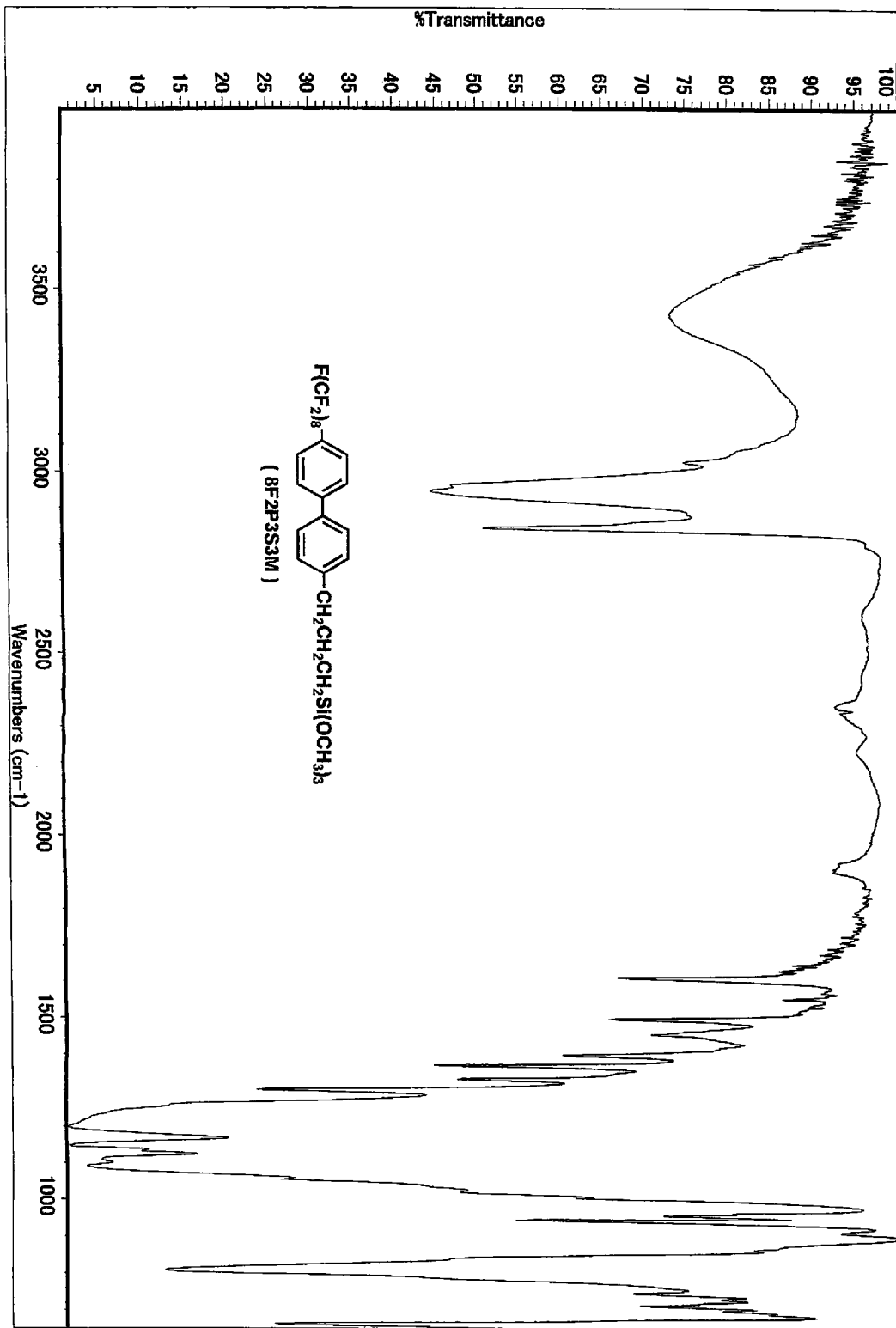
SWH 8223.685 Hz  
 FIDRES 0.125483 Hz  
 AQ 3.9846387 sec  
 RG 362  
 DW 60.800 usec  
 DE 6.00 usec  
 TE 296.3 K  
 D1 1.00000000 sec  
 TDO 1

----- CHANNEL f1 -----  
 NUC1 1H  
 P1 12.00 usec  
 PL -4.00 dB  
 SFO1 400.1824713 MHz

F2 - Processing parameters  
 SI 32768  
 SF 400.1800355 MHz  
 WDW EM  
 SSB 0  
 GB 0  
 PC 1.00

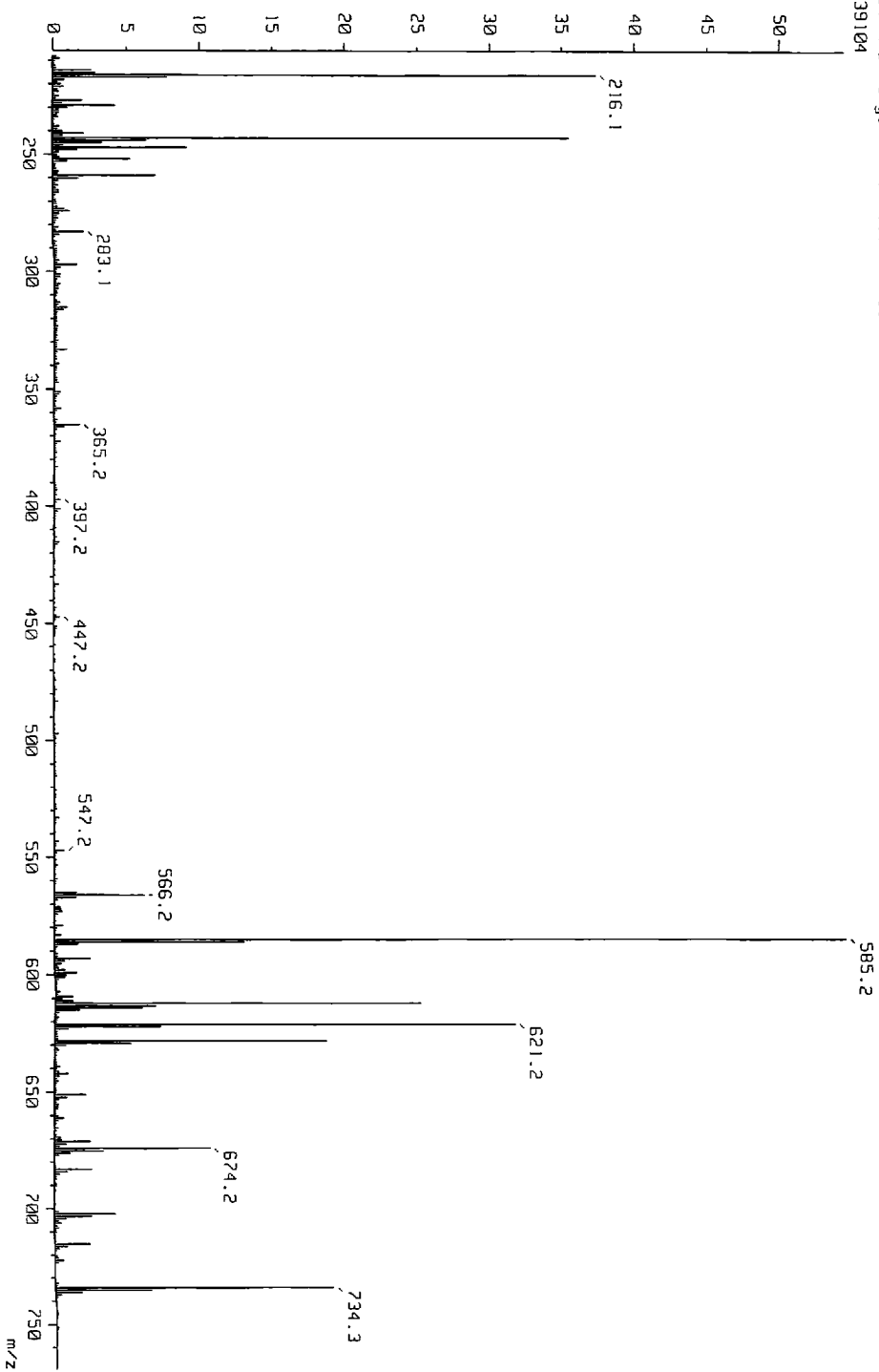


[図10]



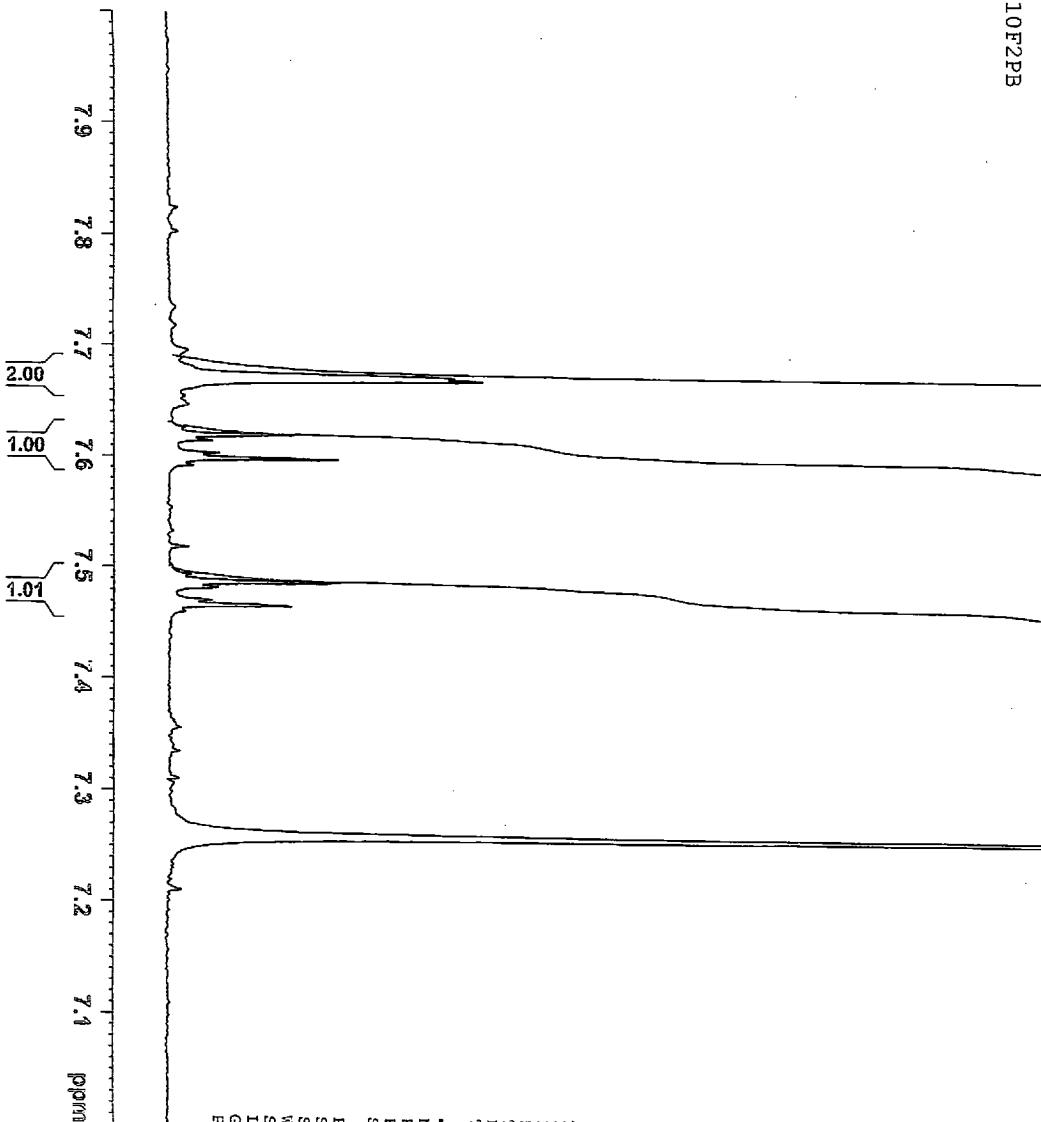
11

[ Mass Spectrum ]  
Data : 20-Dec-2006 15:51  
Sample: BF2P3S3M  
Note : JEOL JMS-SX102R, Fukuko Hasegawa, Tokyo University of Science  
Inlet : Direct Ion Mode : EI+  
Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]  
RT : 9.34 min Scan# : 57  
BP : m/z 121.0857 Int. : 898.31  
Output m/z range : 208.0119 to 769.4362 Cut Level : 0.00 %  
5139104



[ 12 ]

10F2PB



Current Data Parameters  
 NAME Nov22-2007-yoshino  
 EXPNO 50  
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 20071122  
 Time 15.23

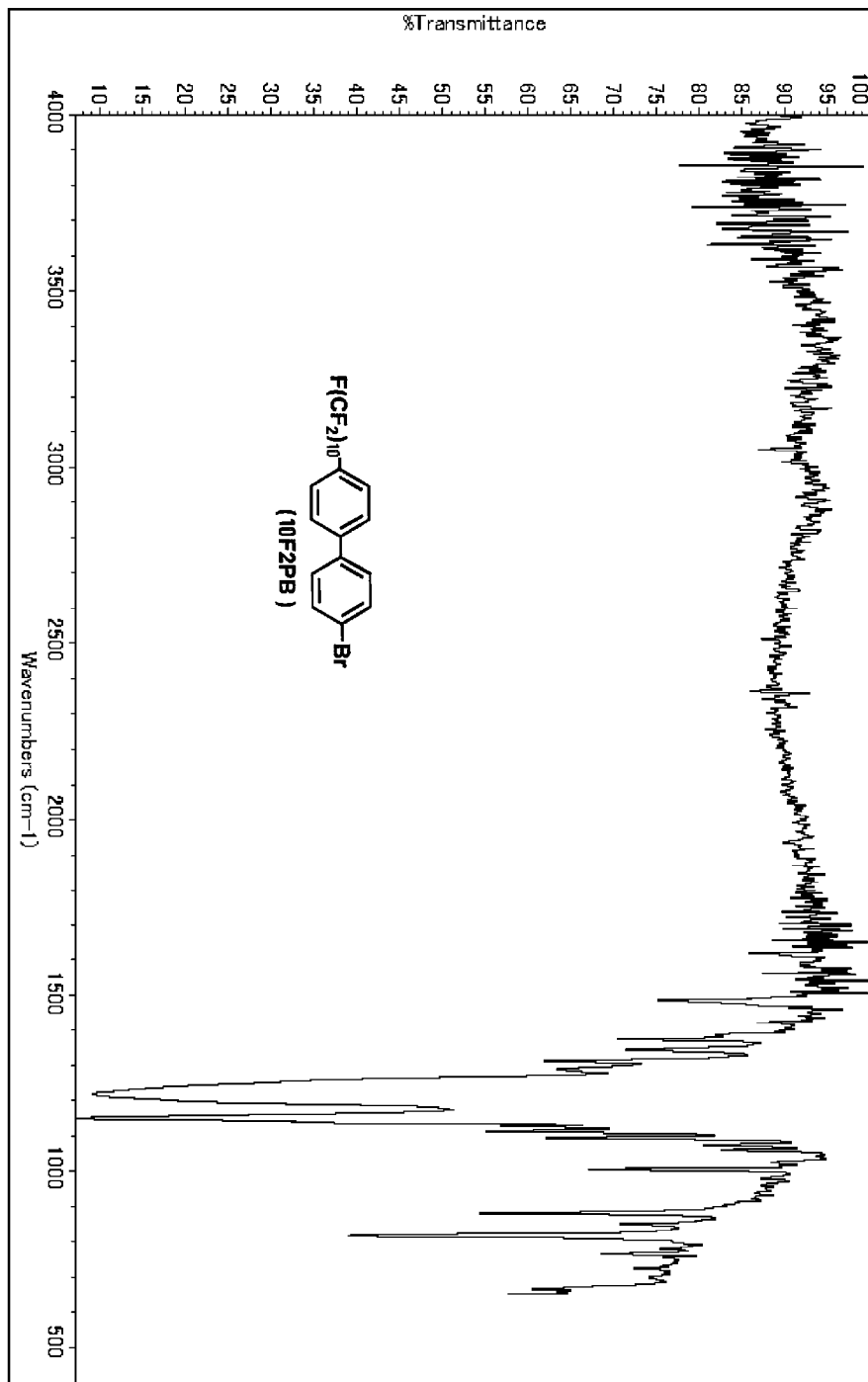
INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm PABBO BB-  
 PULPROG zg30  
 TD 65536  
 SOLVENT CDCl3  
 NS 16  
 DS 2

SWH 8323.685 Hz  
 FIDRES 0.125483 Hz  
 AQ 3.9846387 sec  
 RG 312  
 DW 60.800 usec  
 DE 5.00 usec  
 TE 303.0 K  
 D1 1.00000000 sec  
 TDO 1

===== CHANNEL f1 =====  
 NUC1 1H  
 P1 12.00 usec  
 PL1 -4.00 dB  
 SFO1 400.1824713 MHz

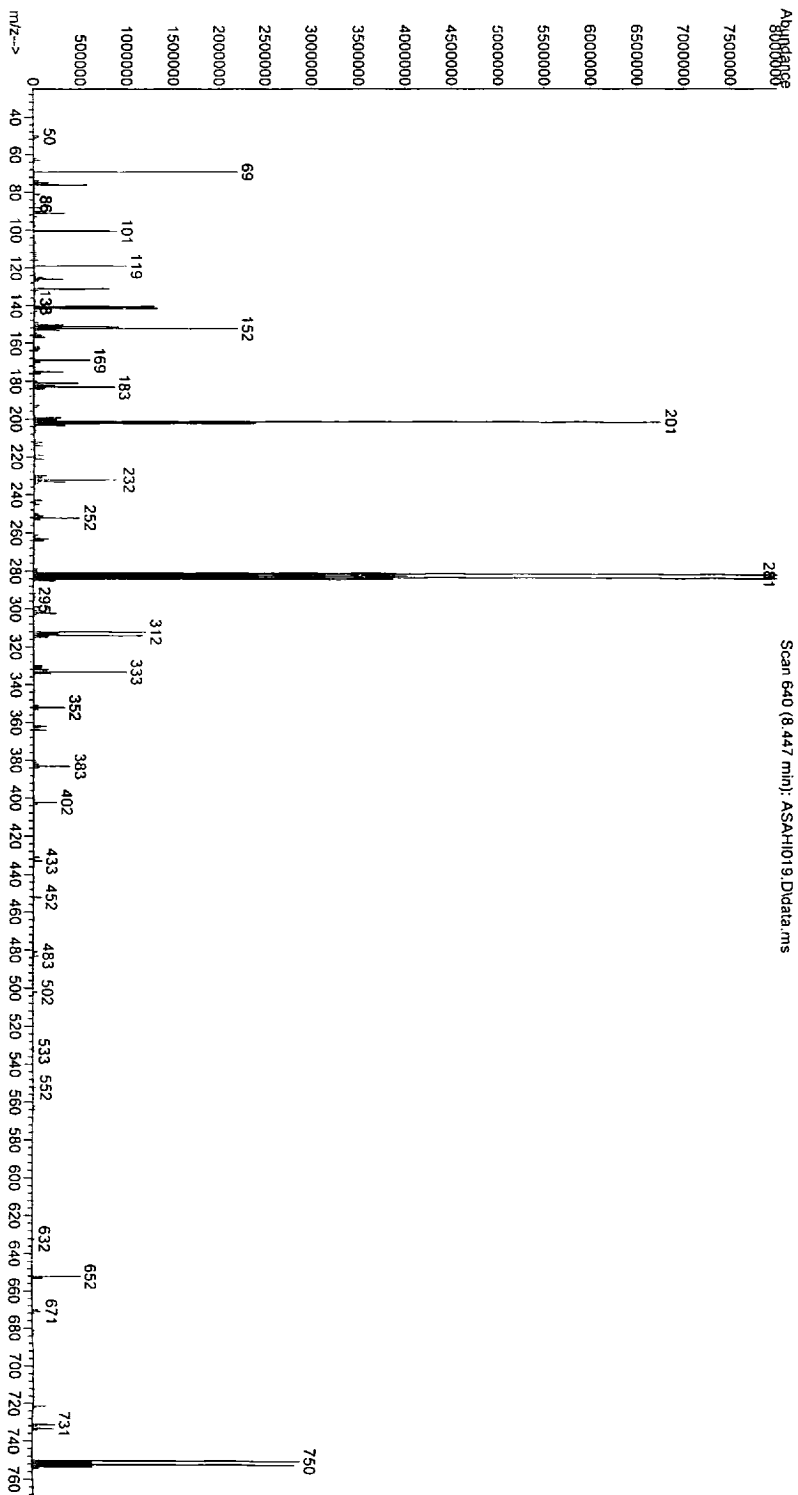
F2 - Processing parameters  
 SI 32768  
 SF 400.1800073 MHz  
 WDW EM  
 SSB 0  
 LB 0.30 Hz  
 GB 0  
 PC 1.00

[図13]

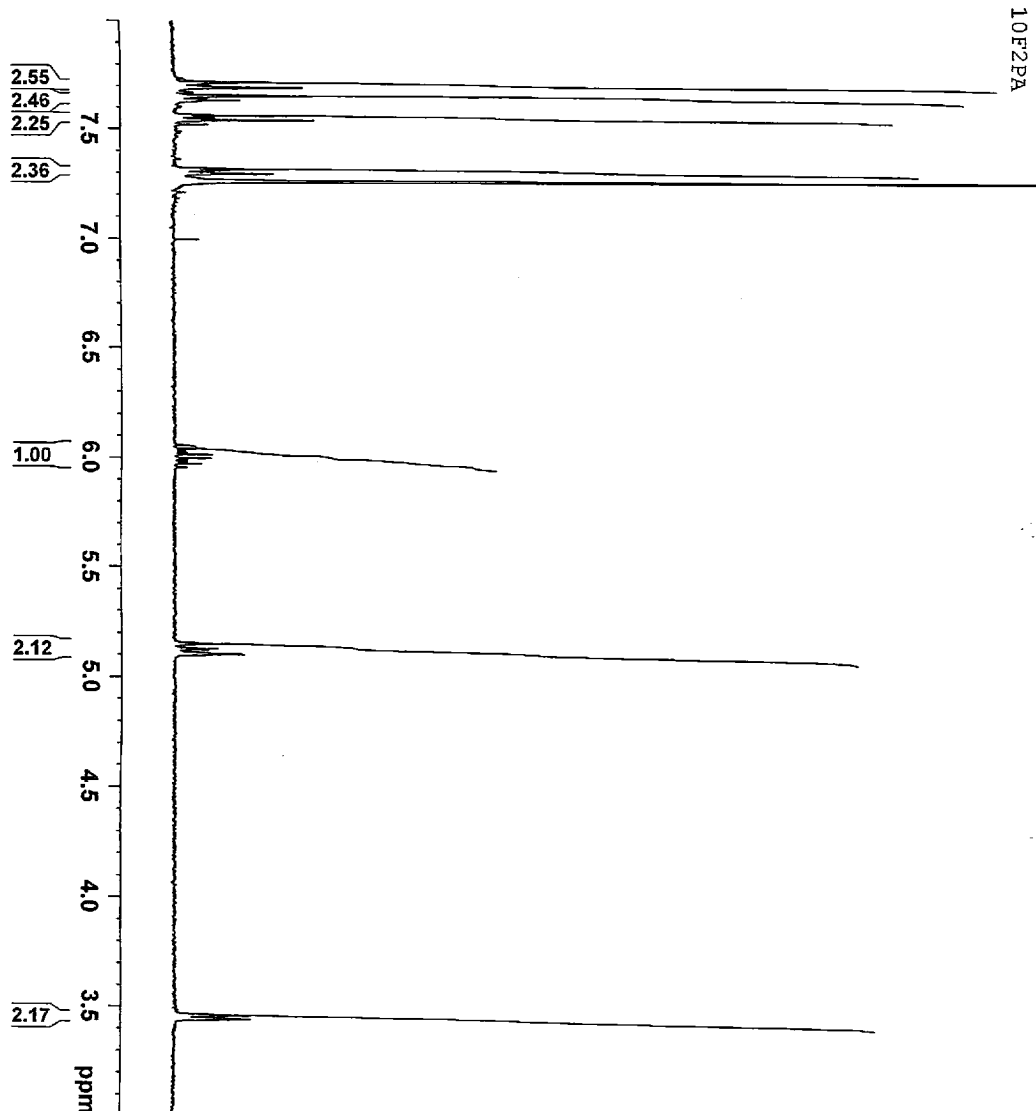


[ 14 ]

File : C:\msdchem\1\DATA\Asahi\ASAH1019.D  
Operator : nami  
Acquired : 22 Oct 2007 17:00 using AcqMethod 3\_35.M  
Instrument : Instrument #1  
Sample Name: 10F2PB  
Misc Info : ethyl acetate  
Vial Number: 1



[図15]



Current Data Parameters  
 NAME Dec04-2007-yoshino  
 EXPNO 100  
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 20071204  
 Time 15.58

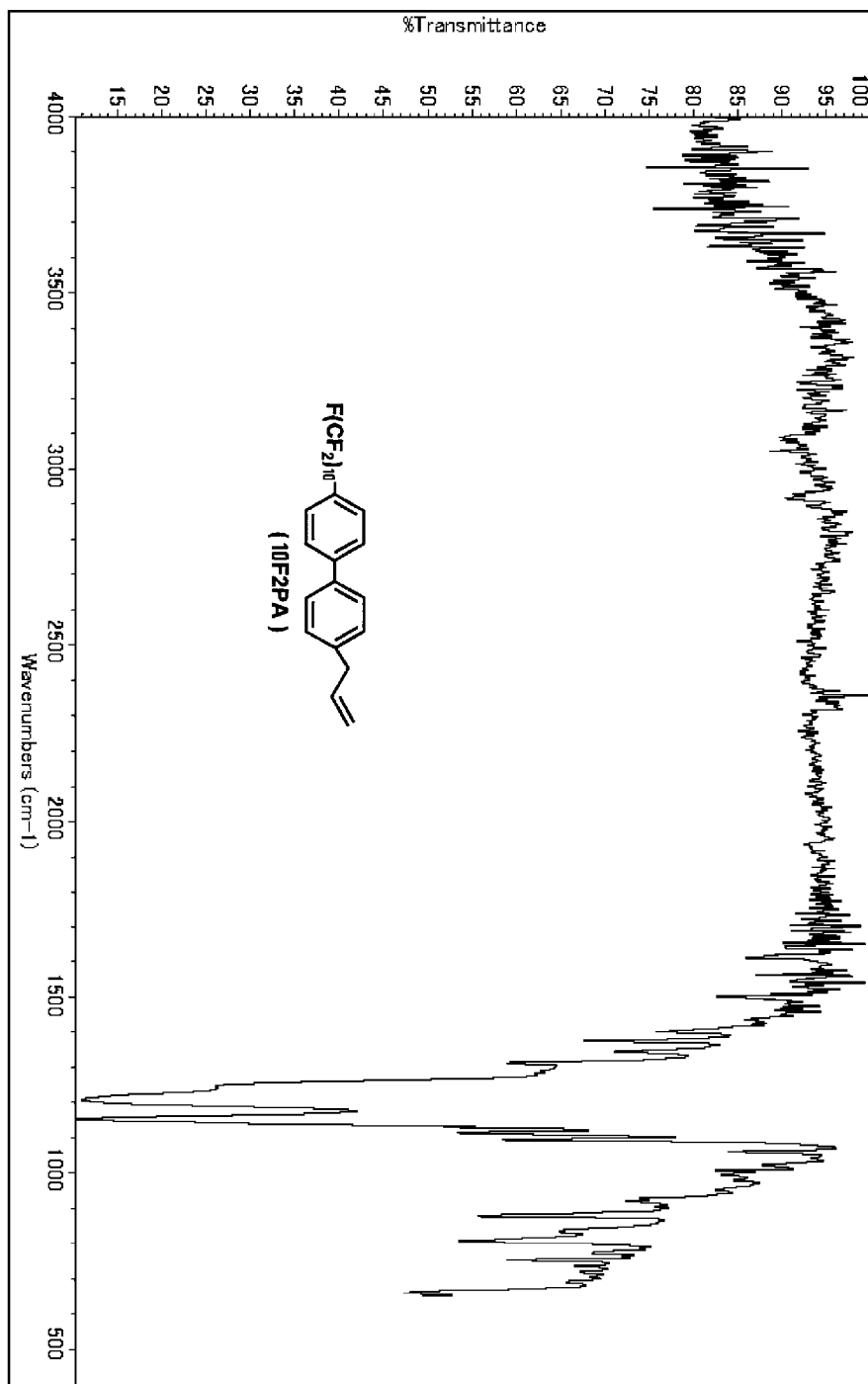
INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm PABBO BB-  
 PULPROG zg30  
 TD 65536  
 SOLVENT CDCl3  
 NS 16  
 DS 2

SWH 8223.685 Hz  
 FIDRES 0.125683 Hz  
 AQ 3.9846387 sec  
 RG 512  
 DW 60.800 usec  
 DE 6.00 usec  
 TE 303.0 K  
 D1 1.00000000 sec  
 TDO 1

===== CHANNEL f1 =====  
 NUC1 1H  
 P1 12.00 usec  
 P11 -4.00 dB  
 SFO1 400.1824713 MHz

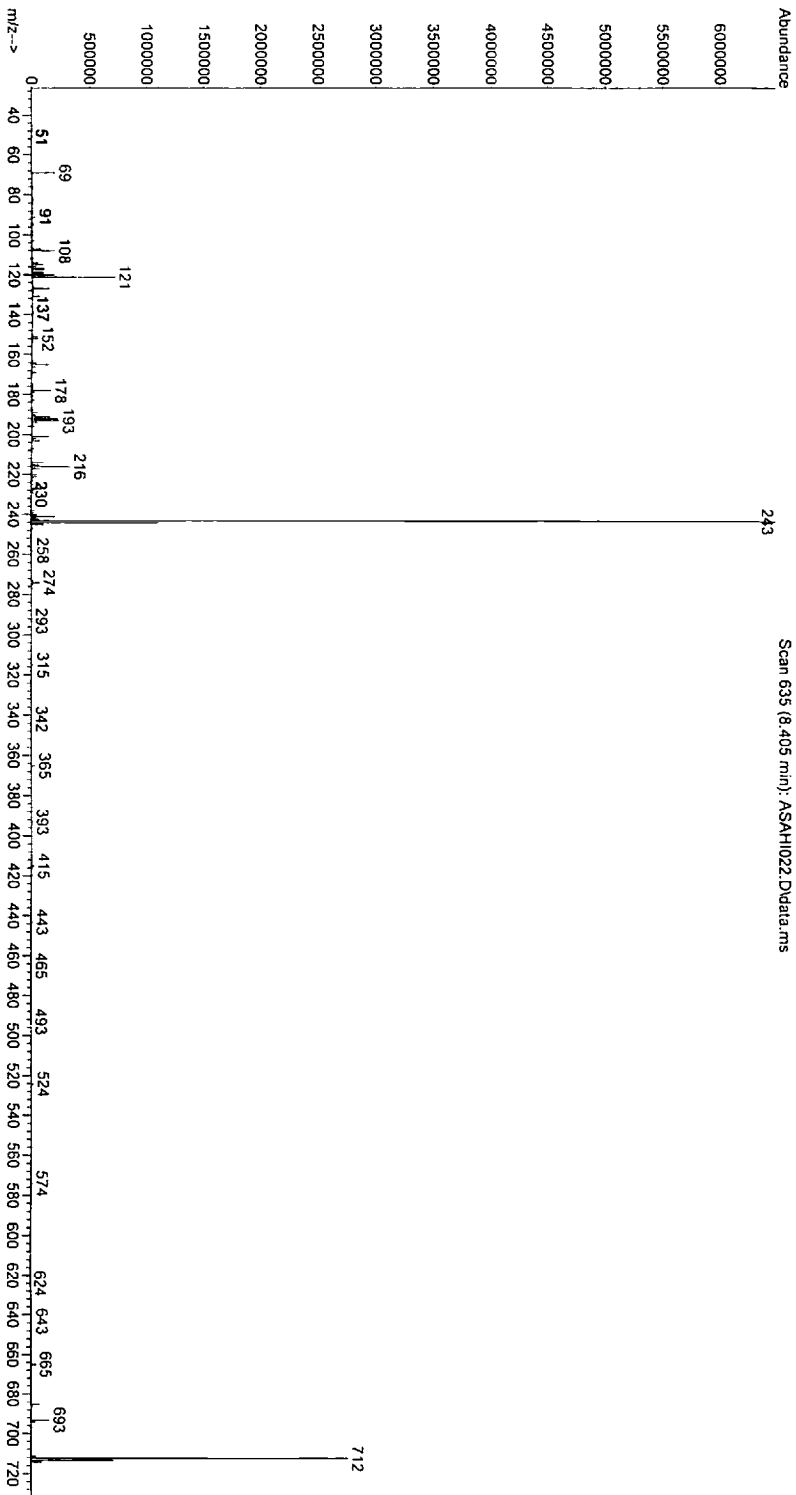
F2 - Processing parameters  
 SI 32768  
 SF 400.180073 MHz  
 WDW EM  
 SSB 0  
 LB 0.30 Hz  
 GB 0  
 PC 1.00

[図16]



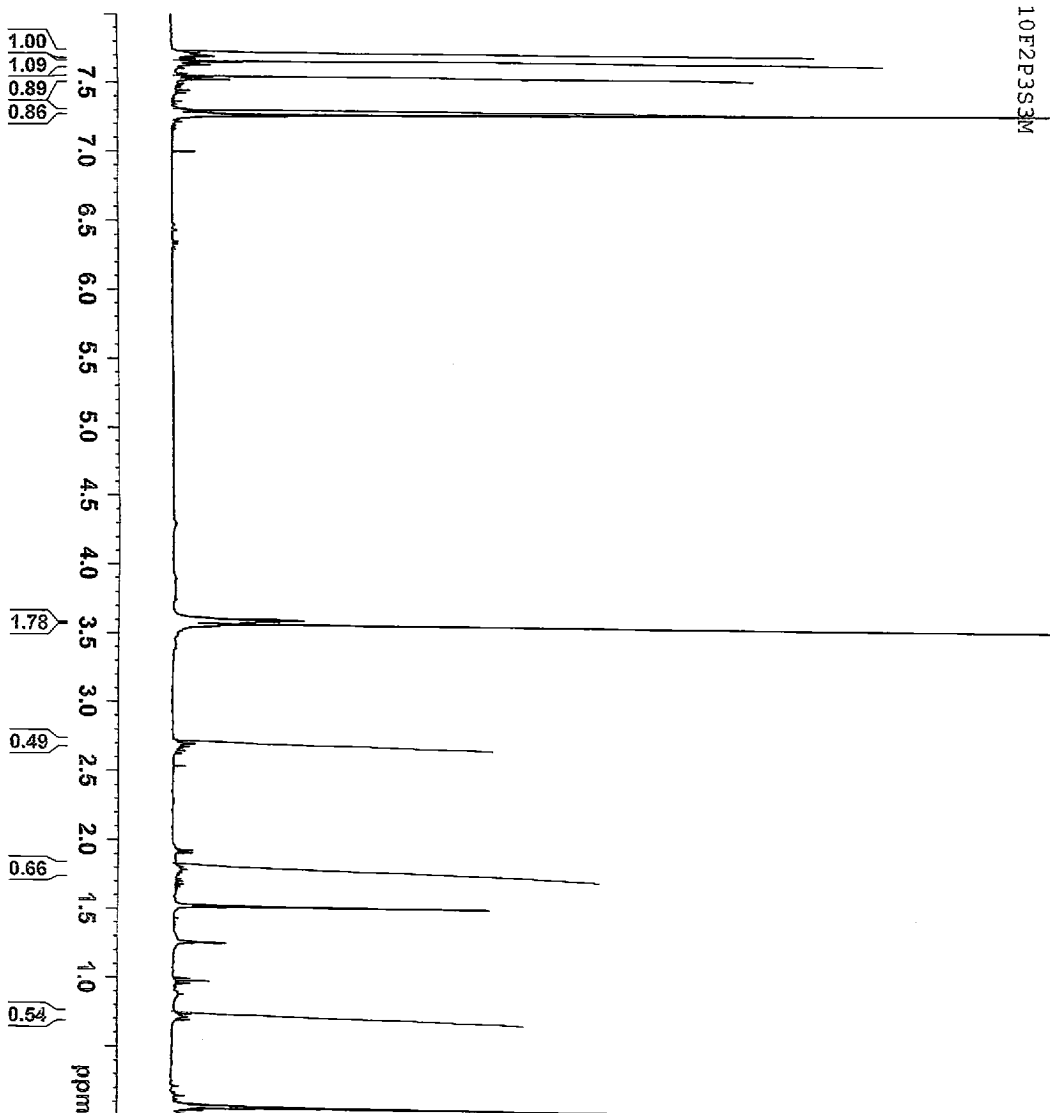
[ 17 ]

File : C:\msdchem\1\DATA\asahi\ASAH1022.D  
Operator : nam1  
Acquired : 2 Nov 2007 16:36 using AcqMethod 3\_35.M  
Instrument : Instrument #1  
Sample Name : 10F2PA  
Misc Info : ethyl acetate  
Vial Number: 1





[ 18 ]



Current Data Parameters  
 NAME Dec21-2007-yoshino  
 EXPNO 50  
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 20071221  
 Time 15.38

INSTRUM 5 mm PABBO BB-  
 PROBHD spect  
 PULPROG zg30  
 TD 65536  
 SOLVENT CDCl3  
 NS 16  
 DS 2

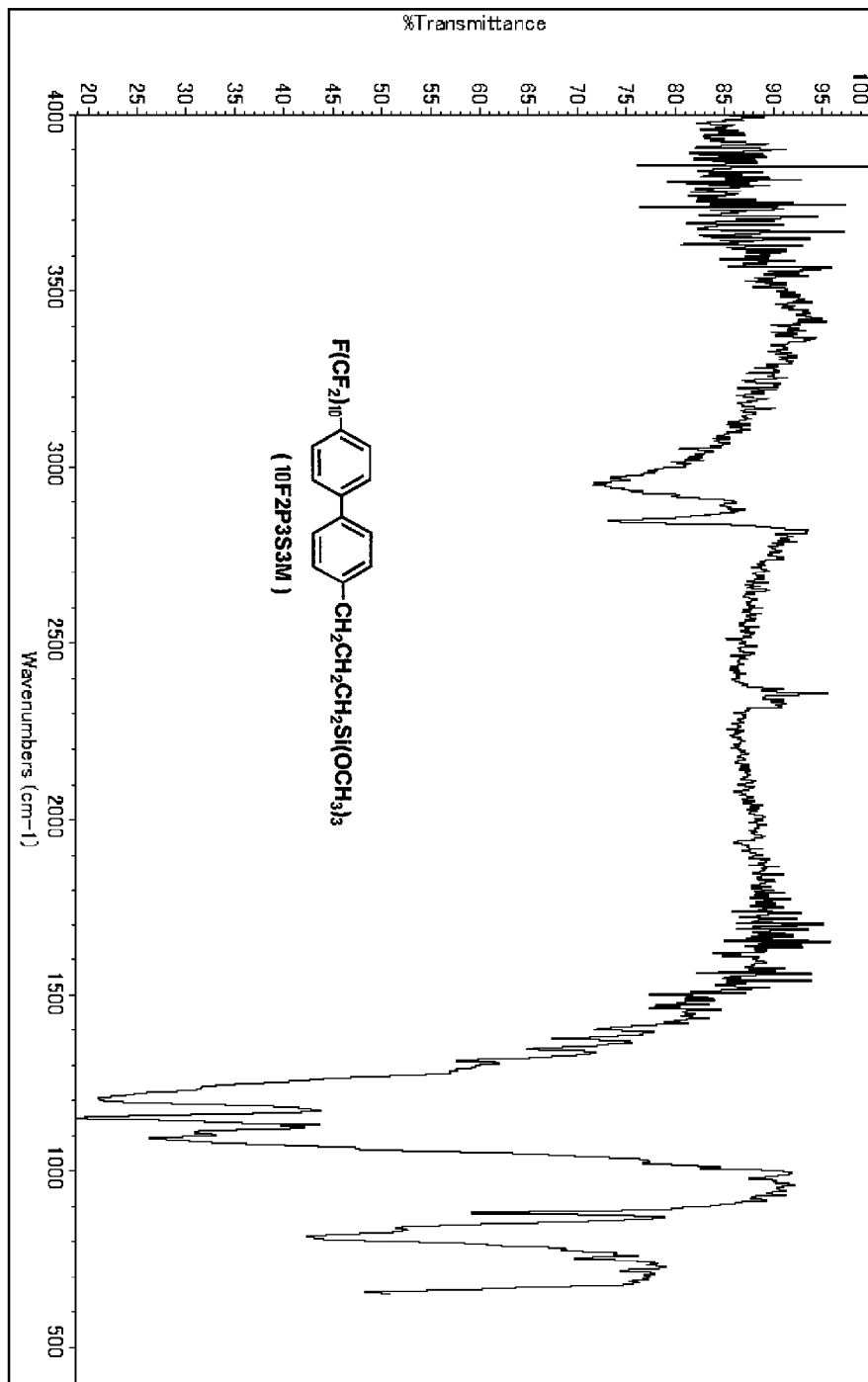
SWH 8223.685 Hz  
 FIDRES 0.123483 Hz  
 AQ 3.9846387 sec  
 RG 406

DW 60.800 usec  
 DE 6.00 usec  
 TE 303.0 K  
 D1 1.00000000 sec  
 TDO 1

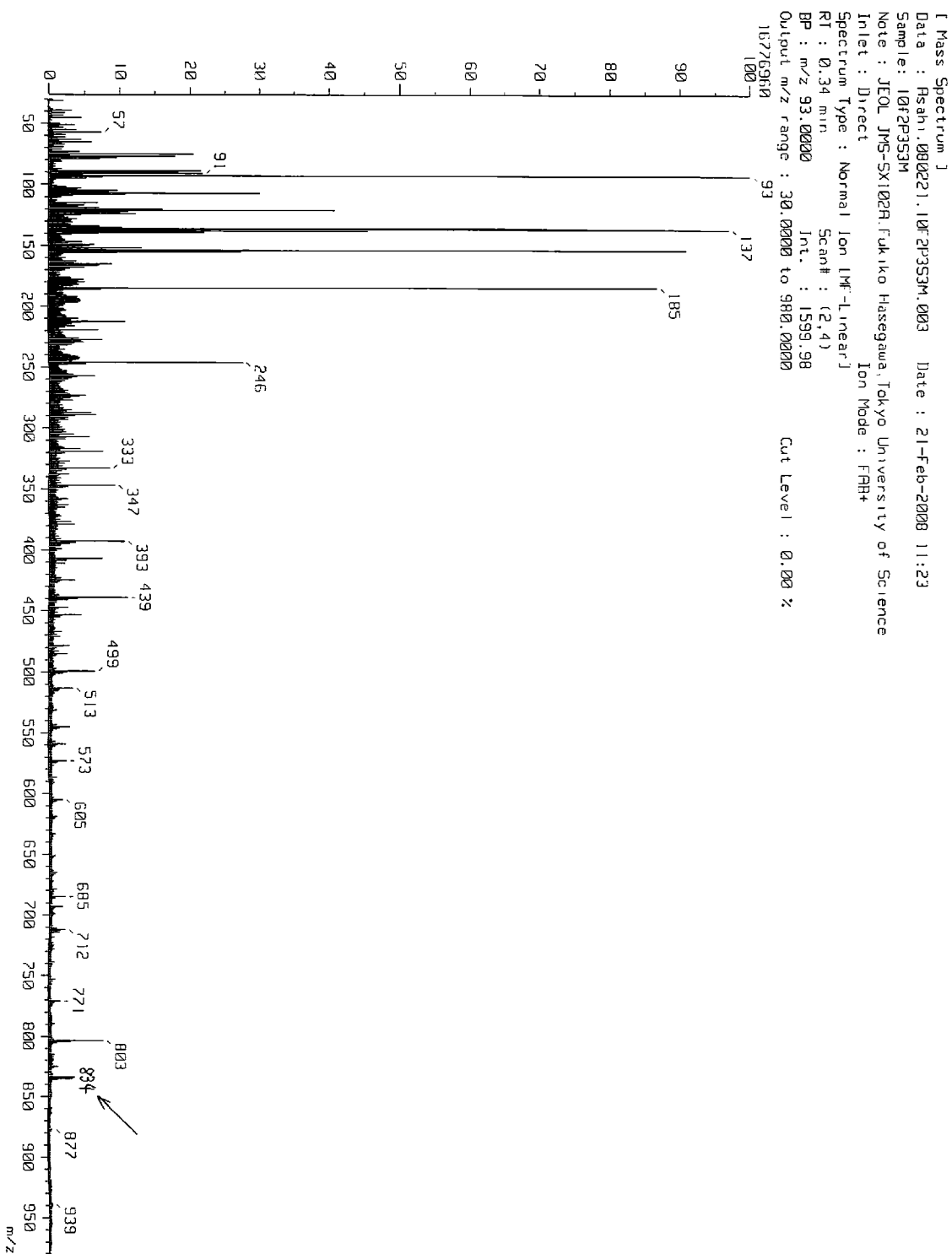
===== CHANNEL f1 =====  
 NUC1 1H  
 P1 12.00 usec  
 P11 -4.00 dB  
 SFO1 400.1824713 MHz

F2 - Processing parameters  
 SI 32768  
 SF 400.1800073 MHz  
 MDW EM  
 SSB 0  
 LB 0.30 Hz  
 GB 0  
 PC 1.00

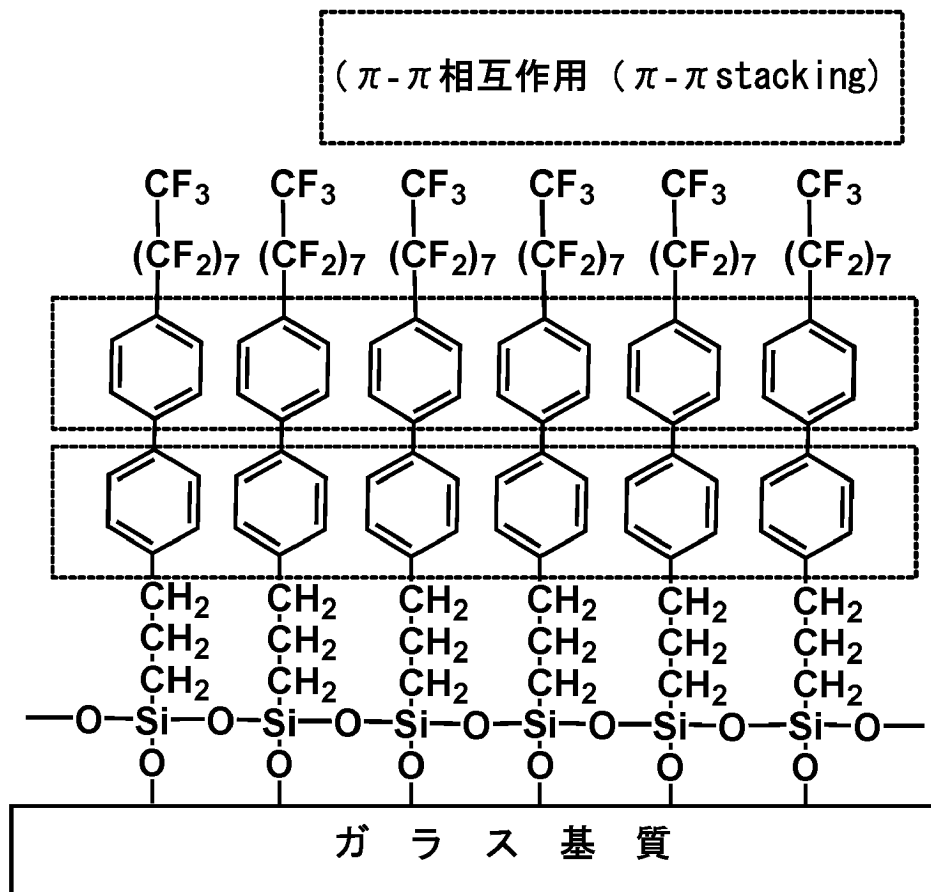
[図19]



[ 20 ]

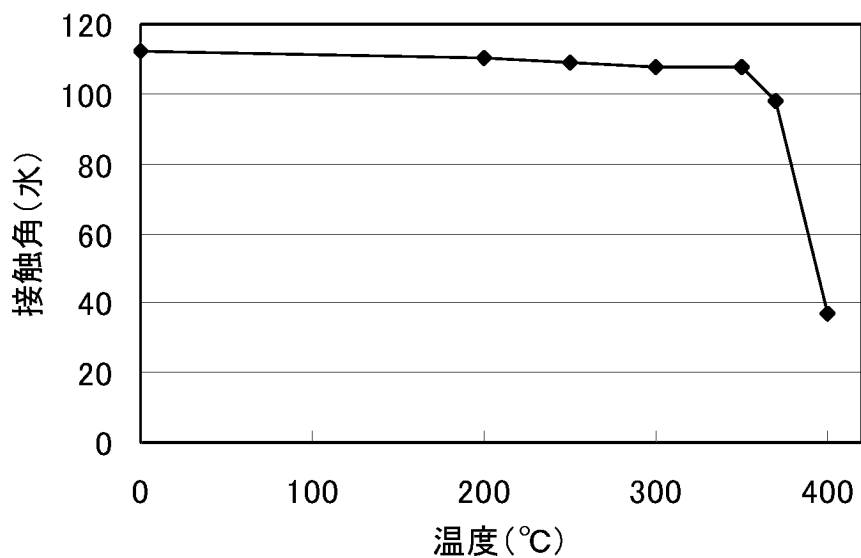


[図21]



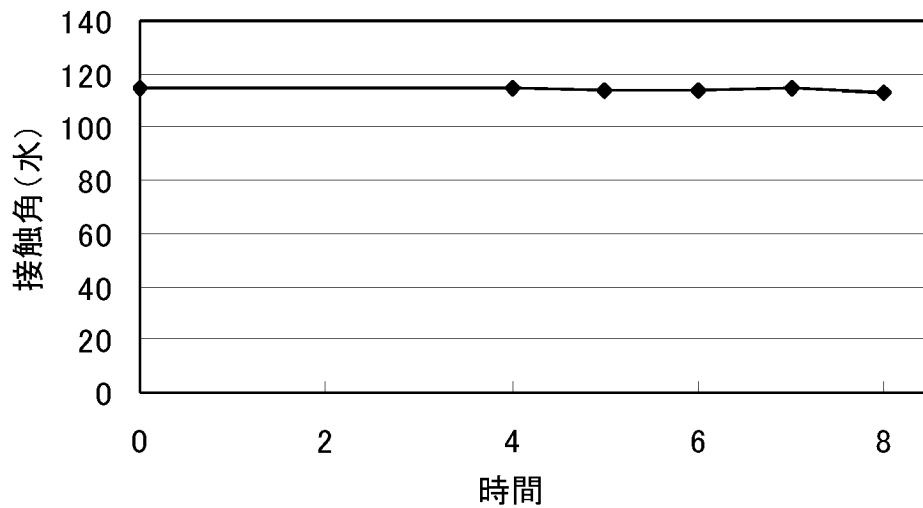
[図22]

8F2P3S3M 改質ガラス表面の2時間の耐熱性



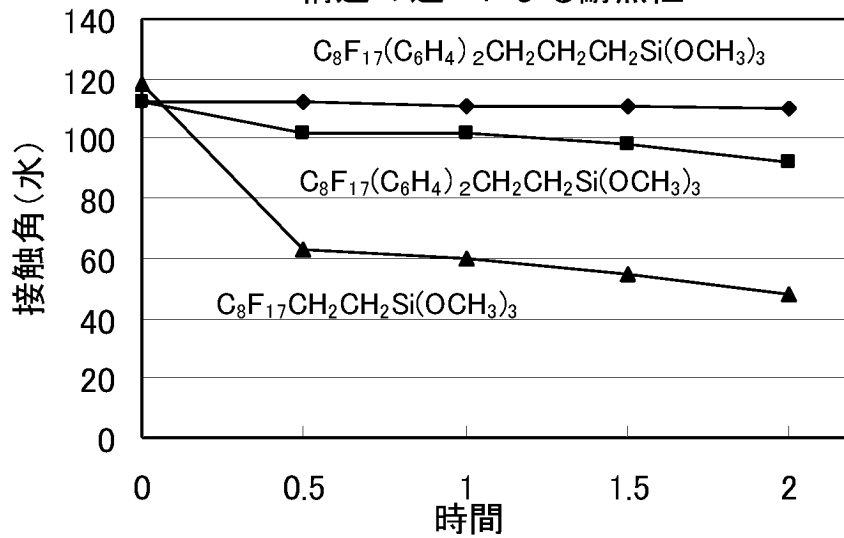
[図23]

8F2P3S3M により改質されたガラス表面の  
350°Cにおける接触角の時間変化

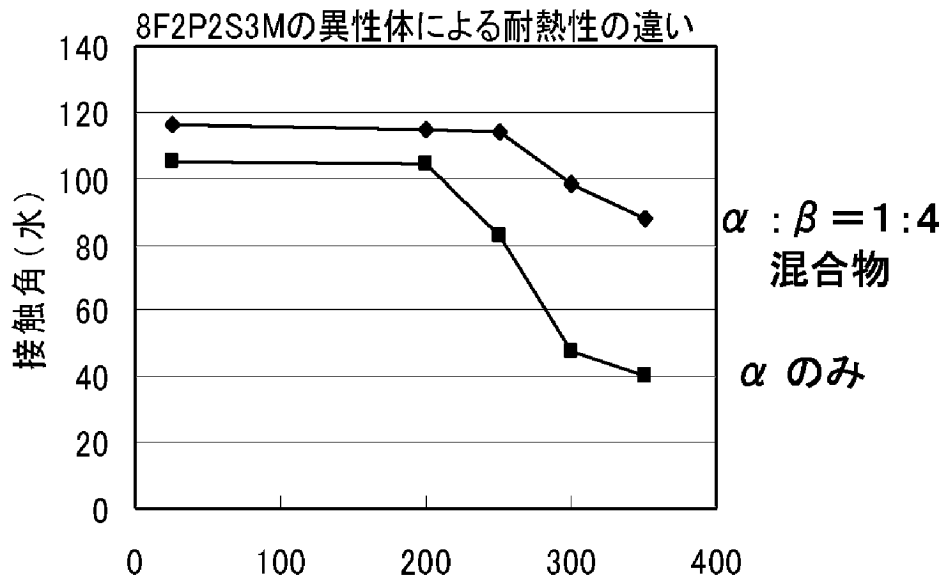


[図24]

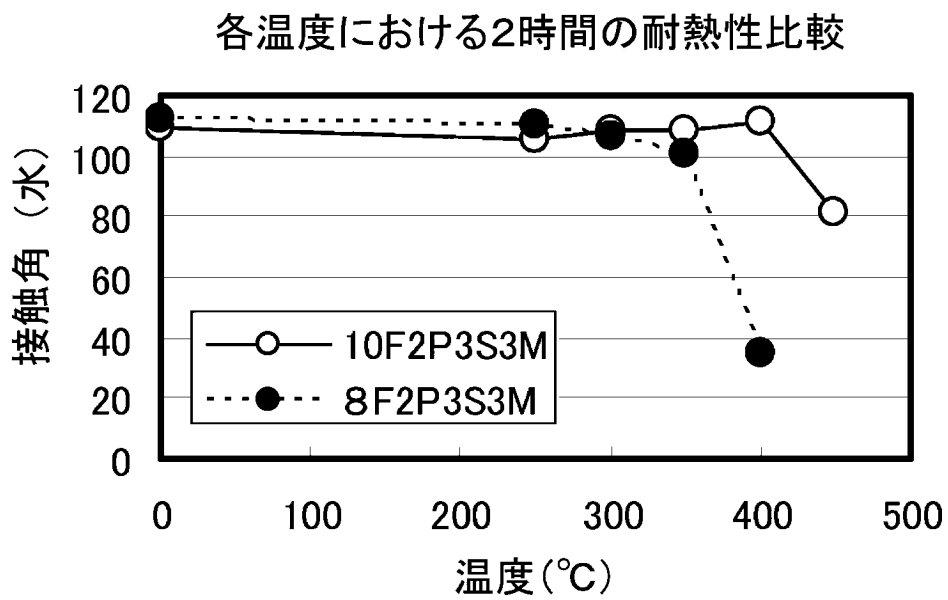
構造の違いによる耐熱性



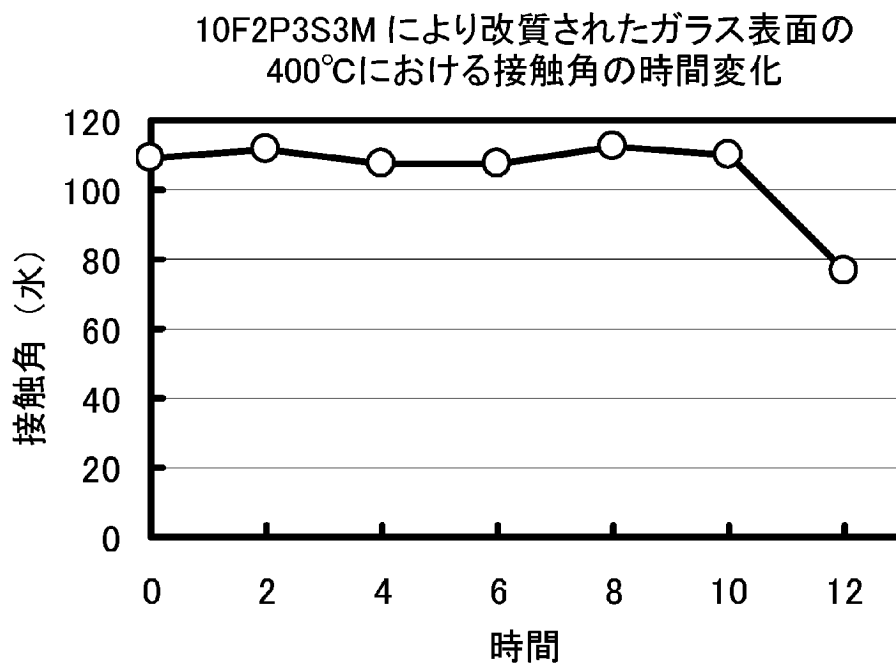
[図25]



[図26]



[図27]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2008/054074

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C07F7/18(2006.01)i, C08G77/24(2006.01)n, C09D5/16(2006.01)n, C09K3/18(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C07F7/18, C08G77/24, C09D5/16, C09K3/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
Caplus (STN), REGISTRY (STN)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2008-63594 A (T&K Inc.), 21 March, 2008 (21.03.08), Claims (Family: none)	1
A	JP 2004-107274 A (Norio YOSHINO), 08 April, 2004 (08.04.04), Claims (Family: none)	1, 2

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 19 May, 2008 (19.05.08)	Date of mailing of the international search report 27 May, 2008 (27.05.08)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C07F7/18(2006.01)i, C08G77/24(2006.01)n, C09D5/16(2006.01)n, C09K3/18(2006.01)n

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C07F7/18, C08G77/24, C09D5/16, C09K3/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2008年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2008年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2008年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
 CAplus(STN), REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E, X	JP 2008-63594 A (株式会社ティー アンド ケー) 2008.03.21 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1
A	JP 2004-107274 A (好野 則夫) 2004.04.08 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 2

C欄の続きにも文献が列挙されている。  パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー  
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 19.05.2008	国際調査報告の発送日 27.05.2008
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 爾見 武志 電話番号 03-3581-1101 内線 3443