



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년03월31일
(11) 등록번호 10-2094753
(24) 등록일자 2020년03월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 127/20 (2006.01) C03C 17/32 (2006.01)
C09D 7/40 (2018.01)
(21) 출원번호 10-2014-7025910
(22) 출원일자(국제) 2013년02월06일
심사청구일자 2018년02월05일
(85) 번역문제출일자 2014년09월17일
(65) 공개번호 10-2014-0129192
(43) 공개일자 2014년11월06일
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/024807
(87) 국제공개번호 WO 2013/126208
국제공개일자 2013년08월29일
(30) 우선권주장
61/600,847 2012년02월20일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2009144133 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
올슨 에릭 디
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터
플린 리처드 엠
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 2 항

심사관 : 강영진

(54) 발명의 명칭 **내유성 코팅**

(57) 요약

유리 기재용 중합체성 코팅은 헥사플루오로프로필렌 산화물 유도된 실란 중합체를 포함한다. 헥사플루오로프로필렌 산화물 유도된 실란 중합체는 분자량이 약 5500 초과, 두께가 약 2 내지 약 15 나노미터 및 마찰 계수 상수가 약 0.35 미만이다. 중합체성 헥사플루오로프로필렌 산화물 유도된 실란 코팅의 물 접촉각은 10000 회의 마모 사이클 처리 후 약 27% 미만 감소된다.

(72) 발명자

비트카 다니엘 알

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

만스케 칼 제이

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

베치틀드 케빈 제이

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

탄 리안 에스

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

명세서

청구범위

청구항 1

헥사플루오로프로필렌 산화물 유도된 하기 화학식의 실란 중합체를 포함하는 유리 기재용 중합체성 코팅으로서:

$$F(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)-CH_2O-CH_2CH_2CH_2-L-Si(R^1)_3(R^2)_x$$
 (L 은 단일 결합 또는 $-S-CH_2CH_2CH_2-$ 이고, R^1 기는 하이드록시기 또는 가수분해성 기이며, R^2 기는 비가수분해성 기이고, 변수 x는 0, 1 또는 2이며, 변수 n은 4 내지 150의 범위 내의 정수임.)

헥사플루오로프로필렌 산화물 유도된 실란 중합체는 5500 초과와 분자량을 갖고;

중합체성 헥사플루오로프로필렌 산화물 유도된 실란 코팅의 물 접촉각은 10000 회의 마모 사이클 후 27% 미만 감소되고;

중합체성 헥사플루오로프로필렌 산화물 유도된 실란 코팅은 2 내지 15 나노미터의 두께를 갖고;

중합체성 헥사플루오로프로필렌 산화물 유도된 실란 코팅은 0.35 미만의 마찰 계수 상수(coefficient of friction constant)를 갖는, 중합체성 코팅.

청구항 2

제1항에 있어서, 중합체성 코팅은 소비자 전자 장치 상에 배치되는 것인, 중합체성 코팅.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 내유성 코팅 분야에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 분자량이 증가함에 따라 감소된 마찰 계수 및 증가된 내마모성을 갖는 헥사플루오로프로필렌 산화물 유도된 실란 코팅이다.

배경 기술

[0002] 불소화합물 재료의 각종 조성물은 표면에 발유성 및/또는 발수성 (내유성 및/또는 소수성)과 같은 낮은 표면 에너지 특징을 부여하기 위하여 적용되어 왔다. 이들 불소화합물 재료의 일부는 플루오르화된 실란이다. 플루오

르화 실란, 즉, 하나 이상의 플루오르화기를 갖는 실란 화합물을 사용하여 유리 및 세라믹과 같은 기체가 발수 및 발수성으로 되게 하는 것이 알려져 있다. 각종 플루오르화된 실란은 예로서 미국 특허 제 7,294,731 B1호 (Flynn 등), 미국 특허 출원 공개 제 2006/0014895호 (Shiono), 미국 특허 출원 공개 제 2009/0208728호 (Itami 등), 및 미국 특허 제 3,250,808호 (Moore 등)에 설명되어 있다.

[0003] 추가적으로, 미국 특허 제 6,200,884호는 개선된 발수성과 발유성 및 오염방지성을 갖는 필름으로 경화되는 퍼플루오로폴리에테르-개질된 아미노실란 조성물을 개시한다. EP 789050 호는 복합체 필름 코팅을 제조하기 위한 플루오르화된 폴리에테르 실란의 이용을 개시한다. 미국 특허 제 3,646,085 호는 유리 또는 금속 표면을 발수 및 발수성으로 만들기 위한 플루오르화된 폴리에테르 실란을 교시한다. WO 99/37720 호는 유리 또는 플라스틱과 같은 기재 상의 반사방지성 표면에 방오 코팅을 제공하기 위한 플루오르화된 폴리에테르 실란을 개시한다. 미국 특허 제 3,950,588호는, 옥실 타일 또는 조리기구와 같은 세라믹 표면을 발수 및/또는 발유성으로 만들기 위하여 플루오르화된 폴리에테르 실란의 이용을 개시한다.

발명의 내용

[0004] 한 실시양태에서, 본 발명은 유리 기재용 중합체성 코팅이다. 상기 중합체성 코팅은 헥사플루오로프로필렌 산화물 유도된 실란 중합체를 포함한다. 상기 헥사플루오로프로필렌 산화물 유도된 실란 중합체는 분자량이 약 5500 초과, 두께가 약 2 내지 약 15 나노미터 및 마찰계수 상수가 약 0.35 미만이다. 중합체성 헥사플루오로프로필렌 산화물 유도된 실란 코팅의 물 접촉각은 10000 회의 마모 사이클 처리된 후 약 27% 미만 감소된다.

[0005] (발명의 상세한 설명)

[0006] 몰 당 약 5500 그램 이상의 수평균 분자량을 갖는 헥사플루오로프로필렌 산화물 유도된 실란 중합체를 포함하는 코팅 조성물이 제공된다. 코팅 조성물은 규질 (siliceous) 기재에 적용되어 용품을 형성할 수 있다. 중합체성 헥사플루오로프로필렌 산화물 유도된 실란은 -Si-O-Si- 결합을 형성하는 규질 기재의 표면과 반응할 수 있는 실릴기를 갖는다. 결과의 용품은 내마모성, 세정 용이성, 양호한 질감 반응 (tactile response) (즉, 손가락이 표면위에서 쉽게 미끄러질 수 있음), 또는 그의 조합을 갖는 표면을 제공하는데 사용될 수 있다. 코팅 조성물의 분자량과 내마모성간의 놀라운 관계가 발견되었다. 추가적으로, 본 코팅 조성물의 분자량의 변경에 의하여, 마찰 계수가 변경 또는 개선될 수 있음이 놀랍게도 발견되었다. 코팅 조성물의 분자량이 증가함에 따라, 내마모성은 증가한다. 코팅의 분자량 증가에 따라, 마찰 계수가 감소되고, 그 결과 마찰 계수가 개선된다.

[0007] 종점에 의한 임의의 수치 범위의 언급은 그 범위의 종점, 그 범위 내의 모든 수치, 및 언급된 범위 내의 임의의 좁은 범위를 포함하는 의미이다.

[0008] 단수형 용어는 설명되는 요소 중 하나 이상을 의미하는, "하나 이상 (적어도 하나)"와 상호교환가능하게 사용된다.

[0009] 용어 "및/또는"은 어느 한쪽 또는 양쪽 모두를 의미한다. 예로서, 표현 "A 및/또는 B"는 A, B, 또는 A 및 B의 조합을 의미한다.

[0010] 용어 "플루오르화된"은 탄소 원자에 부착된 하나 이상의 불소 원자를 포함하는 기 또는 화합물을 지칭한다.

[0011] 용어 "퍼플루오르화된"은 모든 C-H 결합이 C-F 결합으로 대체된 기 또는 화합물을 지칭한다. 예로는 퍼플루오로폴리에테르기 또는 화합물, 퍼플루오로에테르기 또는 화합물, 및 퍼플루오로알칸기 또는 화합물을 포함한다. 퍼플루오르화기 또는 화합물은 플루오르화된 기 또는 화합물의 하위군이다.

[0012] 용어 "에테르"는 2 개의 탄소 원자 사이에 옥시기를 갖는 기 또는 화합물을 지칭한다. 에테르기는 종종 -CH₂-O-CH₂- 또는 -CF₂-O-CF₂-과 같은, 2가 기이다.

[0013] 용어 "폴리에테르"는 다수의 에테르기를 갖는 기 또는 화합물을 지칭한다.

[0014] 용어 "티오에테르"는 2 개의 탄소 원자 사이에 티오기를 갖는 기 또는 화합물을 지칭한다. 티오에테르 기는 2가 기 -CH₂-S-CH₂-이다.

[0015] 용어 "헥사플루오로프로필렌 산화물 유도된 실란"은 실란 작용기로 작용화된 헥사플루오로프로필렌 산화물의 중합체를 지칭한다.

[0016] 코팅 조성물은 약 5500 그램/몰 이상, 특히 약 9000 그램/몰 이상 및 더욱 특히 약 20000 그램/몰 이상의 수평

균 분자량을 갖는 헥사플루오로프로필렌 산화물 유도된 실란 중합체를 포함한다. 5500 그램/몰 미만의 수평균 분자량에서, 중합체성 코팅은 효과적인 내마모성을 나타내지 않고, 보다 높은 마찰 계수를 갖는다. 헥사플루오로프로필렌 산화물 유도된 실란 중합체의 수평균 분자량은 단일 분자량 또는 분자량의 조합일 수 있다. 예로서, 헥사플루오로프로필렌 산화물 유도된 실란 중합체는 하나 이상의 고분자 재료의 블렌드일 수 있으며, 단, 블렌드된 헥사플루오로프로필렌 산화물 유도된 실란 중합체의 수평균분자량은 약 5500 그램/몰 이상이다. 적합한 중합체성 헥사플루오로프로필렌 산화물 유도된 실란의 예로는, 이에 제한되지는 않지만, 분자량 약 5500 이상을 갖는 헥사플루오로프로필렌 산화물 유도된 티오에테르 실란 및 헥사플루오로프로필렌 산화물 유도된 에테르 실란이 포함된다.

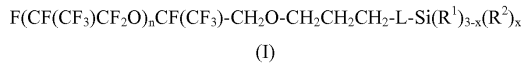
[0017] 물 및 헥사데칸 접촉각은 중합체성 헥사플루오로프로필렌 산화물 유도된 실란의 내구성의 표지를 제공한다. 중합체성 코팅이 마모되어, 그 밑에 있는 기재가 노출됨에 따라, 헥사데칸 및 물 접촉각 모두는 초기 코팅된 기재 상에서 측정된 값보다 감소된다. 중합체성 헥사플루오로프로필렌 산화물 유도된 실란 코팅의 접촉각은 바람직 하게는 많은 마모 사이클을 거친 후 실질적으로 동일하게 유지되어만 한다. 한 실시양태에서, 10000 회의 마모 사이클 후, 중합체성 헥사플루오로프로필렌 산화물 유도된 실란 코팅의 물 접촉각은 그의 초기 접촉각에서 약 27% 미만, 특히 약 25% 미만, 및 더욱 특히 약 22% 미만 감소되었다.

[0018] 한 실시양태에서, 10000 회의 마모 사이클 후, 중합체성 헥사플루오로프로필렌 산화물 유도된 실란 코팅의 헥사 데칸 접촉각은 그의 초기 접촉각에서 약 8% 미만, 특히 약 6% 미만, 및 더욱 특히 약 4% 미만 감소되었다.

[0019] 한 실시양태에서, 플로트 (float) 유리 조각 상에 적용된 중합체성 헥사플루오로프로필렌 산화물 유도된 실란 코팅은 약 0.35 미만, 특히 약 0.32 미만 및 더욱 특히 약 0.30 미만의 마찰 계수 상수를 갖는다.

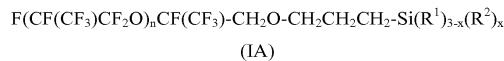
[0020] 1 나노미터 이하의 매우 얇은 코팅은 충분한 마찰 내구성을 갖지 않으며, 역으로 약 1000 나노미터 초과보다 두꺼운 코팅은 매우 불량한 마모 내구성을 갖는다. 한 실시양태에서, 중합체성 헥사플루오로프로필렌 산화물 유 도된 실란 코팅은 약 2 내지 약 15 나노미터, 특히 약 2 내지 약 10 나노미터, 및 더욱 특히 약 4 내지 약 10 나노미터의 두께를 갖는다.

[0021] 중합체성 헥사플루오로프로필렌 산화물 유도된 실란 코팅은 하기 화학식 (I)의 플루오르화된 실란을 포함한다:

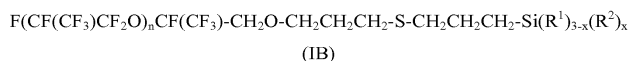


[0023] 화학식 (I)에서, L 은 단일 결합 또는 $-S-CH_2CH_2CH_2-$ 이다. R^1 기는 하이드록시기 또는 가수분해성 기이다. R^2 기 는 비가수분해성 기이다. 변수 x는 0, 1 또는 2이다. 변수 n은 약 4 내지 약 150의 범위, 약 5 내지 약 150의 범위, 약 10 내지 약 150의 범위, 약 10 내지 약 120의 범위, 약 10 내지 약 100의 범위, 약 10 내지 약 60의 범위, 약 10 내지 약 40의 범위, 약 20 내지 약 150의 범위, 약 40 내지 약 150의 범위, 약 50 내지 약 150의 범위, 또는 약 60 내지 약 150의 범위 내의 정수이다.

[0024] 일부 플루오르화된 실란에서, L 기가 단일 결합이고, 화학식 (I)의 플루오르화된 실란은 화학식 (IA)이다.



[0026] 다른 플루오르화된 실란에서, L 기는 $-S-CH_2CH_2CH_2-$ 이고, 화학식 (I)의 플루오르화된 실란은 화학식 (IB)이다.



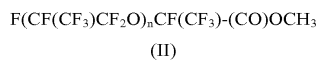
[0028] 플루오르화된 실란은 화학식 $F(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)-$ 의 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는다. 퍼플루오로폴리에테 르기는 다수의 분지된 헥사플루오로프로필렌 산화물 $-(CF(CF_3)CF_2O)-$ 기를 갖는다. 플루오르화된 실란 중 퍼플 루오로폴리에테르기의 수평균분자량은 약 5500 그램/몰 이상, 약 8000 그램/몰 이상, 약 12000 그램/몰 이상, 또는 약 20000 그램/몰 이상이다. 일부 실시양태에서, 보다 높은 수평균분자량은 내구성을 더욱 증진시킬 수 있다. 일반적으로, 이용 및 적용 용이성을 위하여, 퍼플루오로폴리에테르 기의 수평균분자량은 종종 약 20,000 그램/몰 이하, 약 12,000 그램/몰 이하, 약 10,000 그램/몰 이하, 약 7,500 그램/몰 이하, 약 6000 그램/몰 이 하 또는 약 5500 그램/몰 이하이다. 일부 실시양태에서, 퍼플루오로폴리에테르 기의 수평균분자량은 약 5500 내지 약 20,000 그램/몰의 범위, 약 5500 내지 약 15,000 그램/몰의 범위, 약 5500 내지 약 10000 그램/몰의

범위이다.

- [0029] 화학식 (I)의 플루오르화된 실란은 실릴기 $-Si(R^1)_{3-x}(R^2)_x$ 를 가지며, 상기 식 중 각 R^1 기는 하이드록실기 또는 가수분해성 기로부터 선택되고, 각 R^2 기는 비가수분해성 기로부터 선택된다. 하나 이상의 R^1 기가 존재한다. 즉, 1 개의 R^1 기 및 2 개의 R^2 기, 2 개의 R^1 기 및 1 개의 R^2 기, 또는 3 개의 R^1 기 및 0개의 R^2 기가 존재할 수 있다. 다수의 R^1 기가 있는 경우, 그들은 동일하거나 또는 상이할 수 있다. 유사하게, 다수의 R^2 기가 있는 경우, 그들은 동일하거나 상이할 수 있다. 많은 실시양태에서, 3 개의 동일한 R^1 기가 있다.
- [0030] 용어 "가수분해성 기"는 대기압 조건 하에서 1 내지 10의 pH를 갖는 물과 반응할 수 있는 기를 지칭한다. 가수분해성 기는 반응시 대개 하이드록실기로 전환된다. 하이드록실기는 예컨대 규질 기체를 이용하여 종종 추가 반응된다. 전형적인 가수분해성 기는 알콕시, 아릴옥시, 아르알킬옥시, 아실옥시, 및 할로기를 포함한다.
- [0031] 적합한 알콕시 R^1 기는, 이에 제한되지는 않지만, 화학식 $-OR^a$ 의 것들을 포함하며, 식 중 R^a 는 1 내지 10 개의 탄소 원자, 1 내지 6 개의 탄소 원자, 1 내지 4 개의 탄소 원자, 1 내지 3 개의 탄소 원자, 또는 1 내지 2 개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이다. 알콕시기의 알킬 부분은 선형, 분지형, 환형, 또는 그의 조합일 수 있다. 화학식 (I)의 많은 실시양태에서, 각 R^1 기는 1 내지 4 개의 탄소 원자 또는 1 내지 3 개의 탄소 원자를 갖는 알콕시이다.
- [0032] 적합한 아릴옥시 R^1 기는, 이에 제한되지는 않지만, 화학식 $-OAr$ 의 것들을 포함하며, 식 중 Ar은 아릴기이다. 아릴기는 하나 이상의 탄소환식 방향족 고리를 갖는 1가 기이다. 추가적인 탄소환식 고리는 방향족 고리에 융합될 수 있다. 임의의 추가적인 고리는 불포화, 부분적으로 포화, 또는 포화될 수 있다. 아릴옥시기의 아릴 부분은 6 내지 12 개의 탄소 원자 또는 6 내지 10개의 탄소 원자를 종종 갖는다. 많은 실시양태에서, 아릴옥시기는 페닐이다.
- [0033] 적합한 아르알킬옥시 R^1 기는, 이에 제한되지는 않지만, 화학식 $-OR^b-Ar$ 의 것들을 포함한다. 상기 R^b 기는, 1 내지 10 개의 탄소 원자, 1 내지 6 개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 2가 알킬렌기 (즉, 알칸의 2가 라디칼)이다. 알킬렌은 선형, 분지형, 환형, 또는 그 조합일 수 있다. Ar 기는 하나 이상의 탄소환식 방향족 고리를 갖는 아릴기이다. 추가적인 탄소환식 고리는 방향족 고리에 융합될 수 있다. 임의의 추가적인 고리는 불포화, 부분적으로 포화, 또는 포화될 수 있다. 아릴기는 6 내지 12 개의 탄소 원자 또는 6 내지 10 개의 탄소 원자를 종종 갖는다. 아릴기는 종종 페닐이다.
- [0034] 적합한 아실옥시 R^1 기는, 이에 제한되지는 않지만, 화학식 $-O(CO)R^c$ 의 것들을 포함하며, 식 중 R^c 는 알킬, 아릴, 또는 아르알킬이다. 상기 기 (CO)는 카르보닐기를 나타낸다. 적합한 알킬 R^c 기는 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6 개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4 개의 탄소 원자를 종종 갖는다. 알킬은 선형, 분지형, 환형, 또는 그 조합일 수 있다. 적합한 아릴 R^c 기는 탄소환식이며, 하나 이상의 방향족 고리를 갖는다. 추가적인 탄소환식 고리는 방향족 고리에 융합될 수 있다. 임의의 추가적인 고리는 불포화, 부분적으로 포화, 또는 포화될 수 있다. 아릴기는 일반적으로 6 내지 12 개의 탄소 원자, 또는 6 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는다. 아릴기는 종종 페닐이다. 적합한 아르알킬 R^c 기는 1 내지 10 개의 탄소 원자, 1 내지 6 개의 탄소 원자 또는 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌기, 및 6 내지 12 개의 탄소 원자, 또는 6 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 아릴기를 종종 갖는다 아르알킬기의 알킬렌 부분은 선형, 분지형, 환형 또는 그의 조합일 수 있다. 아르알킬기의 아릴 부분은 하나 이상의 탄소환식 방향족 고리를 갖는다. 추가적인 탄소환식 고리는 방향족 고리에 융합될 수 있다. 임의의 추가적인 고리는 불포화, 부분적으로 포화, 또는 포화될 수 있다. 아릴기는 종종 6 내지 12 개의 탄소 원자 또는 6 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는다. 아르알킬기의 아릴 부분은 종종 페닐이다.
- [0035] 적합한 할로 R^1 기는, 이에 제한되지는 않지만: 브로모, 요오도, 또는 클로로를 포함한다. 할로는 종종 클로로이다.
- [0036] 화학식 (I) 중 각 R^2 기는 비가수분해성 기이다. 용어 "비가수분해성 기"는 대기압 조건 하에서 pH 1 내지 10의 물과 반응하지 않는 기를 지칭한다. 많은 실시양태에서, 비가수분해성 기는 알킬, 아릴, 또는 아르알킬기이다.

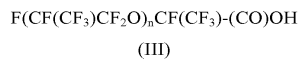
적합한 알킬 R² 기는 1 내지 10 개의 탄소 원자, 1 내지 6 개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 것들을 포함한다. 알킬은 선형, 분지형, 환형, 또는 그 조합일 수 있다. 적합한 아릴 R² 기는 탄소환식이며, 하나 이상의 방향족 고리를 갖는다. 추가적인 탄소환식 고리는 방향족 고리에 융합될 수 있다. 임의의 추가적인 고리는 불포화, 부분적으로 포화, 또는 포화될 수 있다. 아릴기는 종종 6 내지 12 개의 탄소 원자 또는 6 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는다. 아릴기는 종종 페닐이다. 적합한 아르알킬 R² 기는 1 내지 10 개의 탄소 원자, 1 내지 6 개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기, 및 6 내지 12 개의 탄소 원자, 또는 6 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 아릴 기를 종종 갖는다. 아르알킬기의 알킬렌 부분은 선형, 분지형, 환형 또는 그의 조합일 수 있다. 아르알킬기의 아릴 부분은 하나 이상의 탄소환식 방향족 고리를 갖는다. 추가적인 탄소환식 고리는 방향족 고리에 융합될 수 있다. 임의의 추가적인 고리는 불포화, 부분적으로 포화, 또는 포화될 수 있다. 아릴기는 6 내지 12 개의 탄소 원자 또는 6 내지 10 개의 탄소 원자를 종종 갖는다. 아르알킬기의 아릴 부분은 종종 페닐이다.

[0037] 화학식 (IA)의 화합물의 제조방법은 알려져 있다. 이들 플루오르화된 실란은 화학식 (II)의 플루오르화 메틸 에스테르를 먼저 제조함으로써 제조될 수 있으며, 식 중 n은 화학식 (I)에 대하여 정의된 것과 동일하다.



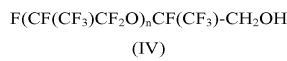
[0038] 화학식 (II)의 플루오르화된 메틸 에스테르는 몇몇 방법에 의하여 제조될 수 있다. 첫번째 방법에서, 플루오르화된 메틸 에스테르는 그 기재 내용이 본 명세서에 참조로 포함되는 미국 특허 제 3,250,808호 (Moore 등)에 설명된 방법에 따라 다이글라이미 (즉, 비스(2-메톡시에틸)에테르) 용매 중 헥사플루오로프로필렌 산화물의 금속 플루오라이드-개시된 올리고머화에 의하여 제조된다. 플루오르화된 메틸 에스테르는 저비점 성분을 제거하기 위하여 증류에 의해 정제될 수 있다. Moore 등에 설명된 것들에 추가하여, 기타 용매도 사용될 수 있으며, 이는 문헌 [S. V. Kostjuk et al. in *Macromolecules*, 42, 612-619 (2009)]에 기재된 헥사플루오로프로펜, 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄 및 1,3-비스(트라이플루오로메틸)벤젠을 포함한다.

[0040] 대안적으로, 화학식 (II)의 플루오르화된 메틸 에스테르는 화학식 (III)의 대응하는 플루오르화된 카르복실산으로부터 제조될 수도 있다.

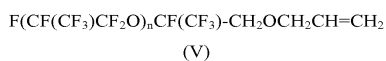


[0042] 적합한 플루오르화된 카르복실산은 상표명 "KRYTOX (예로서, KYTOX 157FS(H))" 하에 상업적으로 구매가능하다. 플루오르화된 카르복실산은 염화티오닐 또는 염화옥살릴과 같은 염소화제와 반응하여, 대응하는 플루오르화된 카르복실산 염화물을 형성할 수 있다. 플루오르화된 카르복실산 염화물은 그 후 메탄올과 반응하여 화학식 (II)의 플루오르화된 메틸 에스테르를 형성할 수 있다.

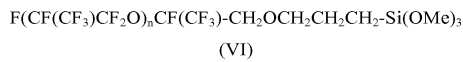
[0043] 화학식 (II)의 플루오르화된 메틸 에스테르는 그 후 나트륨 보로하이드라이드를 이용하여 화학식 (IV)의 플루오르화된 알코올로 환원될 수 있다.



[0045] 화학식 (IV)의 플루오르화된 알코올은 알릴 브로마이드와 반응하여 화학식 (V)의 플루오르화된 알릴 에테르를 형성할 수 있다.



[0047] 화학식 (V)의 플루오르화된 알릴 에테르는 그 후 트라이클로로실란과 반응하여 트라이클로로실릴기를 갖는 플루오르화된 실란을 형성할 수 있다. 트라이클로로실릴기는 메탄올과 같은 알코올과 반응하여 트라이알콕시실릴기를 형성할 수 있다 (예로서, 화학식 (VI)에서와 같은 트라이메톡시실릴기).

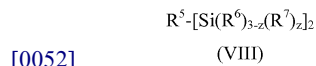
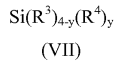


[0049] 화학식 (IB)의 화합물을 제조하는 방법은 알려져 있다. 이들 플루오르화된 실란은, 예로서 미국 특허 제 7,294,731 B1호 (Flynn 등)에서 설명된 것과 같이 제조될 수 있다. 더욱 특히, 상기 화학식 (V)의 플루오르화

된 알릴 에테르는, 예로서 $\text{HSC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 과 같은 머캡토실란과 반응시킬 수 있다.

[0050] 화학식 (I)의 플루오르화된 실란에 추가하여, 헥사플루오로프로필렌 산화물 유도된 실란 코팅 조성물은 선택적인 가교제를 포함할 수 있다. 가교제는 전형적으로 둘 이상의 실릴기 (즉, 반응성 실릴기는 하나 이상의 하이드록실 또는 가수분해성 기를 갖는 것이다)를 갖는다. 가교제의 이들 실릴기는, 규질 기재와 반응하지 않는 플루오르화된 실란의 임의의 반응성 실릴기와 반응할 수 있다. 대안적으로, 가교제의 제 1 기는 규질 기재와 반응할 수 있고, 그리고 가교제의 제 2 기는 플루오르화된 실란의 반응성 실릴기와 반응할 수 있다. 이러한 대안적인 반응에서, 가교제는 플루오르화된 실란과 규질 기재 사이의 연결기로서 작용할 수 있다.

[0051] 일부 가교제는 다수의 반응성 실릴기를 갖는다. 일부 가교제는 다수의 실릴기를 갖는 중합체일 수 있다. 그러한 중합체는 폴리(다이에톡시실란)이다. 기타 가교제는 화학식 (XII) 또는 화학식 (XIII)의 것일 수 있다.



[0052] 화학식 (VII) 또는 (VIII)에서, 각 R^3 또는 R^6 은 독립적으로 하이드록실 또는 가수분해성 기이고, 각 R^4 또는 R^7 은 독립적으로 비가수분해성 기이다. 화학식 (VII) 중 변수 y 는 0 내지 3의 범위 내의 정수(즉, 0, 1, 2, 또는 3)이다. 화학식 (VIII) 중 변수 z 는 0 내지 2의 범위 내의 정수(즉, 0, 1, 또는 2)이다. 화학식 (VIII) 중 R^5 기는, 1 내지 10 개의 탄소 원자, 1 내지 6 개의 탄소 원자, 1 내지 4 개의 탄소 원자, 또는 1 내지 3 개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌이다. 상기 알킬렌 R^5 는 선형, 분지형, 환형 또는 그의 조합일 수 있다.

[0054] 화학식 (VII) 또는 (VIII) 중 각 R^3 또는 R^6 기는 각각 하이드록실 또는 가수분해성 기이다. 이 기는 플루오르화된 실란 내 잔여하는 반응성 실릴과 반응할 수 있다. 다수의 플루오르화된 실란과 다수의 그러한 R^3 또는 R^6 기의 반응 결과, 플루오르화된 실란의 가교가 형성될 수 있다. 대안적으로, 그러한 하나의 기는 규질 기재의 표면과 반응할 수도 있으며, 또 다른 그러한 기는 플루오르화된 실란과 반응하여 플루오르화된 실란을 규질 기재에 공유결합시킬 수 있다. 적합한 가수분해성 R^3 또는 R^6 기는, 예로서 알콕시, 아릴옥시, 아르알킬옥시, 아실옥시, 또는 할로기를 포함한다.

[0055] 적합한 알콕시 R^3 또는 R^6 기는 화학식 $-\text{OR}^a$ 의 것으로, 식 중 R^a 는 1 내지 10 개의 탄소 원자, 1 내지 6 개의 탄소 원자, 1 내지 4 개의 탄소 원자, 1 내지 3 개의 탄소 원자, 또는 1 내지 2 개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이다. 알콕시기의 알킬 부분은 선형, 분지형, 환형, 또는 그의 조합일 수 있다. 화학식 (I)의 많은 실시양태에서, 각 R^3 또는 R^6 기는 1 내지 4 개의 탄소 원자 또는 1 내지 3 개의 탄소 원자를 갖는 알콕시이다.

[0056] 적합한 아릴옥시 R^3 또는 R^6 기는 화학식 $-\text{OAr}$ 의 것으로, 식 중 Ar 는 아릴기이다. 아릴기는 하나 이상의 탄소 환식 방향족 고리를 갖는 1가 기이다. 추가적인 탄소환식 고리는 방향족 고리에 융합될 수 있다. 임의의 추가적인 고리는 불포화, 부분적으로 포화, 또는 포화될 수 있다. 아릴옥시기의 아릴 부분은 6 내지 12 개의 탄소 원자 또는 6 내지 10개의 탄소 원자를 종종 갖는다. 많은 실시양태에서, 아릴옥시기는 페녹시이다.

[0057] 적합한 아르알킬옥시 R^3 또는 R^6 기는 화학식 $-\text{OR}^b\text{-Ar}$ 의 것이다. 상기 R^b 기는 1 내지 10 개의 탄소 원자, 1 내지 6 개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 2가 알킬렌 기, 및 6 내지 12 개의 탄소 원자, 또는 6 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 아릴 부분이다. 알킬렌은 선형, 분지형, 환형, 또는 그 조합일 수 있다. Ar 기는 하나 이상의 탄소환식 방향족 고리를 갖는 아릴기이다. 추가적인 탄소환식 고리는 방향족 고리에 융합될 수 있다. 임의의 추가적인 고리는 불포화, 부분적으로 포화, 또는 포화될 수 있다. 아릴기는 6 내지 12 개의 탄소 원자 또는 6 내지 10 개의 탄소 원자를 종종 갖는다. 아릴기는 종종 페닐이다.

[0058] 적합한 아실옥시 R^3 또는 R^6 기는 화학식 $-\text{O}(\text{CO})\text{R}^c$ 의 것으로, 식 중 R^c 는 알킬, 아릴, 또는 아르알킬이다. 상기 (CO) 기는 카르보닐기를 나타낸다. 적합한 알킬 R^c 기는 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6 개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4 개의 탄소 원자를 종종 갖는다. 알킬은 선형, 분지형, 환형, 또는 그 조합일 수 있다. 적합한 아릴 R^c 기는 탄소환식이며, 하나 이상의 방향족 고리를 갖는다. 추가적인 탄소환식 고리는 방향족 고리

에 융합될 수 있다. 임의의 추가적인 고리는 불포화, 부분적으로 포화, 또는 포화될 수 있다. 아틸기는 6 내지 12 개의 탄소 원자 또는 6 내지 10 개의 탄소 원자를 종종 갖는다. 아틸기는 종종 페닐이다. 적합한 아르알킬 R^c기는 1 내지 10 개의 탄소 원자, 1 내지 6 개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기, 및 6 내지 12 개의 탄소 원자, 또는 6 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 아틸기를 종종 갖는다. 아르알킬기의 알킬렌 부분은 선형, 분지형, 환형 또는 그의 조합일 수 있다. 아르알킬기의 아틸 부분은 하나 이상의 탄소환식 방향족 고리를 갖는다. 추가적인 탄소환식 고리는 방향족 고리에 융합될 수 있다. 임의의 추가적인 고리는 불포화, 부분적으로 포화, 또는 포화될 수 있다. 아틸기는 6 내지 12 개의 탄소 원자 또는 6 내지 10 개의 탄소 원자를 종종 갖는다. 아르알킬기의 아틸 부분은 종종 페닐이다.

[0059] 적합한 할로 R³ 또는 R⁶ 기는, 이에 제한되지는 않지만, 브로모, 요오도, 또는 클로로를 포함한다. 할로는 종종 클로로이다.

[0060] 화학식 (VII) 또는 (VIII)에서 각 R⁴ 또는 R⁷ 기는 각각 비가수분해성 기이다. 많은 비가수분해성 기는 알킬, 아틸, 및 아르알킬기이다. 적합한 알킬 R⁴ 또는 R⁷기는 1 내지 10 개의 탄소 원자, 1 내지 6 개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 것들을 포함한다. 알킬은 선형, 분지형, 환형, 또는 그 조합일 수 있다. 적합한 아틸 R⁴ 또는 R⁷기는 탄소환식이고, 하나 이상의 방향족 고리를 갖는다. 추가적인 탄소환식 고리는 방향족 고리에 융합될 수 있다. 임의의 추가적인 고리는 불포화, 부분적으로 포화, 또는 포화될 수 있다. 아틸기는 6 내지 12 개의 탄소 원자 또는 6 내지 10 개의 탄소 원자를 종종 갖는다. 아틸기는 종종 페닐이다. 적합한 아르알킬 R⁴ 또는 R⁷기는 1 내지 10 개의 탄소 원자, 1 내지 6 개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기, 및 6 내지 12 개의 탄소 원자, 또는 6 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 아틸기를 종종 갖는다. 아르알킬기의 알킬렌 부분은 선형, 분지형, 환형 또는 그의 조합일 수 있다. 아르알킬기의 아틸 부분은 하나 이상의 탄소환식 방향족 고리를 갖는다. 추가적인 탄소환식 고리는 방향족 고리에 융합될 수 있다. 임의의 추가적인 고리는 불포화, 부분적으로 포화, 또는 포화될 수 있다. 아틸기는 6 내지 12 개의 탄소 원자 또는 6 내지 10 개의 탄소 원자를 종종 갖는다. 아르알킬기의 아틸 부분은 종종 페닐이다.

[0061] 예시적인 가교제는, 이에 제한되지 않지만 테트라에톡시실란 (TEOS) 및 비스(트라이에톡시실릴)에탄과 같은 테트라알콕시실란을 포함한다.

[0062] 경화성 코팅 조성물에 포함된 경우, 가교제 대 플루오르화된 실란 (가교제: 플루오르화된 실란)의 중량비는 종종 0.5:100 이상, 1:100 이상, 2:100 이상, 또는 5:100 이상이다. 중량비는 30:100 이하, 20:100 이하, 또는 10:100 이하일 수 있다. 예로서, 가교제 대 플루오르화된 실란의 중량비는 0.5:100 내지 30:100의 범위, 1:100 내지 20:100의 범위, 또는 1:100 내지 10:100의 범위일 수 있다.

[0063] 임의의 코팅 조성물은 대개 플루오르화된 용매인 선택적 용매를 포함할 수 있다. 플루오르화된 용매는 전형적으로 플루오르화된 실란과 또는 플루오르화된 실란 및 플루오르화된 폴리에테르 오일 모두와 혼화성이다. 상기 플루오르화된 용매는, 이에 제한되지는 않지만, 예로서 퍼플루오르화된 탄화수소, 예컨대 퍼플루오로헥산, 퍼플루오로헵탄 및 퍼플루오로옥탄; 플루오르화된 탄화수소, 예컨대 펜타플루오로부탄, 퍼플루오로헥실에텐 (C₆F₁₃CH=CH₂), 퍼플루오로부틸에텐 (C₄F₉CH=CH₂), C₄F₉CH₂CH₃, C₆F₁₃CH₂CH₃, C₆F₁₃H, C₂F₅CH=CHC₄F₉, 또는 2,3-다이하이드로데카플루오로펜탄; 하이드로플루오로에테르, 예컨대 메틸 퍼플루오로부틸 에테르, 에틸 퍼플루오로부틸 에테르, CF₃CH₂OCF₂CF₂H, 및 C₂F₅CF=CF(OC₂H₅)C₂F₅; 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일부 하이드로플루오로에테르는, 상표명 "3M NOVEC™ ENGINEERED FLUID (예로서, 3M NOVEC™ ENGINEERED FLUID 7000, 7100, 7200, 7200DL, 7300, 7500, 71DE 및 71DA)" 하에 3M 컴퍼니 (Company) (Saint Paul, MN 소재)로부터 상업적으로 구매 가능하다.

[0064] 플루오르화된 용매는 플루오르화된 용매와 혼화가능한 소량의 선택적인 유기 용매를 포함할 수 있다. 예로서, 용매 (즉, 플루오르화된 용매 + 선택적인 유기 용매)는, 용매의 총 중량을 기준으로, 약 10 중량 퍼센트 이하, 약 8 중량 퍼센트 이하, 약 6 중량 퍼센트 이하, 약 4 중량 퍼센트 이하, 약 2 중량 퍼센트 이하, 또는 약 1 중량 퍼센트 이하의 유기 용매를 포함할 수 있다. 플루오르화된 용매와의 조합에 적합한 유기 용매는, 이에 제한되지는 않지만, 다음을 포함한다: 예로서 지방족 알코올, 예컨대 메탄올, 에탄올, 및 아이소프로판올; 케톤, 예컨대 아세톤 및 메틸 에틸 케톤; 에스테르, 예컨대 에틸 아세테이트 및 메틸 포르메이트; 에테르, 예컨대 다이에틸 에테르, 다이아이소프로필 에테르, 메틸 t-부틸 에테르, 및 다이프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 (DPM); 염소화된 탄화수소, 예컨대 트랜스-다이클로로에틸렌; 알칸, 예컨대 헵탄, 데칸, 및 기타 파라핀성 (즉, 올레핀

성) 유기 용매. 바람직한 유기 용매는, 예컨대 에탄올 및 아이소프로판올과 같은 지방족 알코올을 종종 포함한다.

[0065] 용매 (즉, 플루오르화된 용매 + 임의의 선택적인 유기 용매)가 코팅 조성물에 첨가되는 경우, 임의의 적합한 양의 용매가 사용될 수 있다. 전형적으로, 플루오르화된 실란과 같은 코팅 조성물 중 기타 성분은 용매 중에 용해된다. 용매 성분은, 경화성 코팅 조성물의 규질 기재로의 적용에 바람직한 점도를 제공하도록 선택될 수도 있다. 일부 예시적인 코팅 조성물은 약 50 중량 퍼센트 이하, 약 60 중량 퍼센트 이하, 약 70 중량 퍼센트 이하, 약 75 중량 퍼센트 이하, 약 80 중량 퍼센트 이하, 약 90 중량 퍼센트 이하, 약 95 중량 퍼센트 이하, 약 98 중량 퍼센트 이하, 또는 약 99.9 중량 퍼센트 이하의 용매를 포함한다. 일부 예시적인 경화성 코팅 조성물은 약 1 중량 퍼센트 이상, 약 5 중량 퍼센트 이상, 약 10 중량 퍼센트 이상, 약 15 중량 퍼센트 이상, 약 20 중량 퍼센트 이상, 약 25 중량 퍼센트 이상, 또는 약 30 중량 퍼센트 이상의 용매를 포함한다. 예로서, 경화성 코팅 조성물은, 약 1 내지 약 99.9 중량 퍼센트, 약 1 내지 약 95 중량 퍼센트, 약 5 내지 약 90 중량 퍼센트, 약 10 내지 약 90 중량 퍼센트, 약 20 내지 약 90 중량 퍼센트, 약 30 내지 약 90 중량 퍼센트, 약 40 내지 약 90 중량 퍼센트, 약 50 내지 약 90 중량 퍼센트, 약 50 내지 약 85 중량 퍼센트, 또는 60 내지 약 85 중량 퍼센트의 용매를 포함할 수 있다.

[0066] 일부 실시양태에서, 중합체성 헥사플루오로프로필렌 산화물 유도된 실란 코팅 조성물은 화학식 (I)의 플루오르화된 실란 및 플루오르화된 용매를 포함하는 농축물 형태로 제공될 수 있다. 상기 농축물은, 농축물의 총 중량을 기준으로, 약 99 중량 퍼센트 이하, 약 98 중량 퍼센트 이하, 약 95 중량 퍼센트 이하, 약 90 중량 퍼센트 이하, 약 85 중량 퍼센트 이하, 약 80 중량 퍼센트 이하, 약 75 중량 퍼센트 이하, 또는 약 70 중량 퍼센트 이하의 플루오르화된 용매를 포함한다.

[0067] 일부 실시양태에서, 선택적인 수분 경화성 촉매가 중합체성 코팅 조성물 내에 포함된다. 적합한 수분 경화성 촉매는 중합체성 코팅 조성물 (예로서, 플루오르화된 용매 중 또는 플루오르화된 용매 + 선택적인 유기 용매의 조합 중) 중에서 가용성인 것들이고, 예로서 암모니아, N-헤테로사이클릭 화합물, 모노알킬아민, 다이알킬아민, 또는 트라이알킬아민, 유기산 또는 무기산, 금속 카르복실레이트, 메탈 아세틸아세토네이트 복합체, 금속 분말, 과산화물, 금속 염화물, 유기금속 화합물 등, 및 그의 조합을 포함할 수 있다. 사용된 경우, 수분 경화성 촉매는 경화성 코팅 조성물 내에 용해가능한 양으로 사용된다. 일부 실시양태에서, 수분 경화제는, 경화성 코팅 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 0.1 내지 약 10 중량 퍼센트의 범위 내, 약 0.1 내지 약 5 중량 퍼센트의 범위 내, 또는 약 0.1 내지 약 2 중량 퍼센트의 범위 내의 양으로 존재한다.

[0068] 수분 경화성 촉매로서 작용할 수 있는 예시적인 N-헤테로사이클릭 화합물은, 이에 제한되지 않지만: 1-메틸피페라진, 1-메틸피페리딘, 4,4'-트라이메틸렌다이피페리딘, 4,4'-트라이메틸렌-비스(1-메틸피페리딘), 다이아조바이사이클로[2.2.2]옥탄, 시스-2,6-다이메틸피페라진 등, 및 그의 조합을 포함한다. 수분 경화성 촉매로서 작용할 수 있는 예시적인 모노알킬아민, 다이알킬아민, 및 트라이알킬아민은, 이에 제한되지는 않지만, 메틸아민, 다이메틸아민, 트라이메틸아민, 페닐아민, 다이페닐아민, 트라이페닐아민, DBU (즉, 1,8-다이아자바이사이클로[5.4.0]-7-운데센), DBN (즉, 1,5-다이아자바이사이클로[4.3.0]-5-노넨), 1,5,9-트리아자사이클로도데칸, 1,4,7-트리아자사이클로노난 등, 및 그의 조합을 포함한다. 수분 경화성 촉매로서 작용할 수 있는 예시적인 유기산 또는 무기산은, 이에 제한되지는 않지만, 아세트산, 포름산, 트라이플릭산 (triflic acid), 트라이플루오로아세트산, 퍼플루오로부티르산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 말레인산, 스테아르산, 시트르산, 염산, 질산, 황산, 인산, 염소산, 차아염소산 등, 및 그의 조합을 포함한다.

[0069] 또 다른 측면에서, a) 규질 기재 및 b) 규질 기재에 인접한 경화성 코팅 조성물의 층을 포함하는 용품이 제공된다. 중합체성 코팅 조성물은 본 명세서에 설명된 것들 중 임의의 것이다.

[0070] 규질 기재는 기재 전체에 분포된 규소를 포함하는 각종 재료로 형성된 것들을 포함한다. 규질 기재의 예는 이에 제한되지는 않지만: 유리, 세라믹 재료, 유약처리된 세라믹 재료, 콘크리트, 모르타르 (mortar), 그라우트 (grout), 및 천연석 또는 인조석이 포함된다. 규질 기재는 예로서, 전자 디스플레이 (예로서, 터치 스크린과 같은 전자 디스플레이의 외측 표면), 거울, 창문, 바람막이 창 (windshield), 세라믹 타일, 샤워실 (shower stall), 변기, 싱크 등의 부품일 수 있다. 많은 실시양태에서, 규질 기재는 투명한데, 이는 보조물 없이 육안으로 규질 기재를 통과하여 보는 것이 가능함을 의미한다. 투명 기재는 투명하거나 착색될 수 있다.

[0071] 또 다른 측면에서, 플루오르화된 표면의 제조방법이 제공된다. 상기 방법은 규질 기재를 제공하고, 규질 기재에 인접하게 코팅 조성물을 배치하는 것을 포함한다. 본 명세서에서 설명된 임의의 코팅 조성물이 사용될 수 있다. 본 방법은 코팅 조성물을 규질 기재의 표면과 반응시켜 코팅 조성물을 형성하는 것을 포함한다. 규질

기재 상의 코팅 조성물은 예로서, 내마모성 표면, 세정 용이성, 양호한 질감 반응 (즉, 손가락이 표면위에서 쉽게 미끄러질 수 있음)을 갖는 표면, 또는 그의 조합을 제공할 수 있다.

- [0072] 본 발명의 헥사플루오로프로필렌 산화물 유도된 실란 중합체를 포함하는 코팅은 각종 기재, 특히 경성 기재에 적용되어, 그를 발유성, 발수성 및 발오성으로 만들 수 있다. 중합체성 코팅 조성물은 임의의 적합한 적용 방법을 이용하여 규질 기재에 적용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 중합체성 코팅 조성물은 증착 방법을 이용하여 적용된다. 다른 실시양태에서, 코팅 조성물은 분무 코팅, 나이프 코팅, 딥 코팅, 스핀 코팅, 메니스커스 (meniscus) 코팅 등과 같은 기술을 이용하여 적용된다.
- [0073] 증착 방법은 단독으로 또는 기타 적용 방법들과 조합하여 사용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 헥사플루오로프로필렌 산화물 유도된 실란 중합체가 규질 기재 상에 증착된다. 용액은 하기 설명된 것과 같은 분무 코팅, 나이프 코팅, 딥 코팅, 또는 메니스커스 코팅과 같은 각종 코팅 방법을 이용하여 적용될 수 있다.
- [0074] 증착이 헥사플루오로프로필렌 산화물 유도된 실란 중합체의 증착에 사용된 경우, 규질 기재는 전형적으로 진공 챔버 내에 위치된다. 압력이 감소된 후, 플루오르화된 실란은 진공 챔버 내에서 증기화된다. 헥사플루오로프로필렌 산화물 유도된 실란 중합체는 도가니 내에 위치될 수 있거나, 또는 진공 챔버 내에서 가열된 다공성 펠릿 내에 흡수될 수 있다. 증착에 사용된 조건은 헥사플루오로프로필렌 산화물 유도된 실란 중합체의 분자량에 따라 달라진다. 일부 실시양태에서, 증착 동안의 압력은 약 2.6 Pa (10^{-2} torr) 미만, 약 0.40 Pa (10^{-3} torr) 미만, 약 0.053 (10^{-4} torr) 미만, 또는 약 0.0067 Pa (10^{-5} torr) 미만이다. 플루오르화된 용매가 코팅 조성물 내에 포함된 경우, 상기 플루오르화된 용매는 진공 챔버 내 압력이 저하됨에 따라 전형적으로 제거된다. 코팅 온도는 증착되는 재료의 비점을 기준으로 선택된다. 전형적으로, 비점 이상이지만 분해 온도 미만인 코팅 온도가 선택된다. 적합한 온도는 종종 약 100°C 이상, 약 150°C 이상, 약 200°C 이상, 또는 250°C 이상이다.
- [0075] 분무 코팅, 나이프 코팅, 딥 코팅, 스핀 코팅, 또는 메니스커스 코팅과 같은 코팅 기술이 사용된 경우, 코팅 조성물은 플루오르화된 용매를 전형적으로 포함한다. 코팅 조성물의 고형분 퍼센트는, 특정 적용 방법에 적합한 용액 점도를 제공하고, 플루오르화된 실란과 같은 코팅 조성물의 각종 성분을 용해시키도록 일반적으로 선택된다. 많은 적용 방법에서, 고형분 퍼센트는 약 50 중량 퍼센트 이하, 약 40 중량 퍼센트 이하, 약 30 중량 퍼센트 이하, 약 25 중량 퍼센트 이하, 약 20 중량 퍼센트 이하, 약 15 중량 퍼센트 이하, 약 10 중량 퍼센트 이하, 또는 약 5 중량 퍼센트 이하이다. 고형분 퍼센트는 일반적으로 약 0.1 중량 퍼센트 이상, 약 1 중량 퍼센트 이상, 약 2 중량 퍼센트 이상, 또는 약 5 중량 퍼센트 이상이다. 고형분은 헥사플루오로프로필렌 산화물 유도된 실란 중합체 및 플루오르화된 용매 중에 용해되거나 또는 현탁된 임의의 기타 재료를 포함한다.
- [0076] 중합체성 코팅 조성물은 일반적으로 실온 (약 15°C 내지 약 30°C의 범위 또는 약 20°C 내지 약 25°C의 범위)에서 규질 기재에 적용된다. 대안적으로, 코팅 조성물은 예로서 약 40°C 내지 약 300°C의 범위, 약 50°C 내지 약 200°C의 범위, 또는 약 60°C 내지 약 150°C의 범위와 같은 고온에서 예열된 규질 기재에 적용될 수 있다.
- [0077] 퍼플루오로폴리에테르 실란 코팅 조성물로 처리될 수 있는 적합한 기재는, 바람직하게는 헥사플루오로프로필렌 산화물 유도된 실란 중합체와 반응할 수 있는 작용기를 갖는 단단한 표면을 갖는 기재를 포함한다. 바람직하게는, 기재 표면의 그러한 반응성은 활성 수소 원자에 의하여 제공된다. 그러한 활성 수소 원자가 존재하지 않는 경우, 기재를 산소를 포함하는 플라즈마 내 또는 코로나 분위기 내에서 먼저 처리하여, 그를 반응성으로 만들 수 있다.
- [0078] 기재 처리에 의해, 처리된 표면의 발유 및 발수 성질로 인하여 처리된 표면이 오염물을 덜 보유하게 되고 더욱 쉽게 세정될 수 있게 된다. 이들 바람직한 특성은 본 발명의 조성물을 통해 얻어질 수 있는 처리된 표면의 높은 내구도 때문에 연장된 노출 또는 사용과 반복되는 세정에도 불구하고 유지된다.
- [0079] 최적의 특성, 특히 내구성을 수득하기 위하여, 기재는 본 발명의 조성물을 적용하기 전에 세정될 수 있다. 즉, 코팅될 기재의 표면은 코팅 전에 사실상 유기 오염물질이 없어야 한다. 세정 기술은 기재의 유형에 의존하며, 예를 들어, 아세톤 또는 에탄올과 같은 유기 용매를 이용한 용매 세정 단계를 포함한다.
- [0080] 또 다른 측면에서, a) 규질 기재 및 b) 규질 기재에 인접한 코팅 조성물의 층을 포함하는 용품이 제공된다. 코팅 조성물은 규질 기재의 표면과 코팅 조성물의 반응 생성물을 포함한다. 본 명세서에서 설명된 임의의 코팅 조성물은 코팅 조성물의 형성에 사용될 수 있다.
- [0081] 본 명세서에서 사용된 것과 같이, 용어 "경화"는 헥사플루오로프로필렌 산화물 유도된 실란 중합체의 실릴기와 규질 기재와의 반응을 지칭한다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같은, 용어 "경화된 코팅 조성물"은 경화처리된

코팅 조성물을 지칭한다. 경화 반응은 $-Si-O-Si-$ 기의 형성 및 헥사플루오로프로필렌 산화물 유도된 실란 중합체의 규질 기재로의 공유결합을 초래한다. 이 실록산 기에서, 하나의 규소 원자는 헥사플루오로프로필렌 산화물 유도된 실란 중합체의 실릴기로부터의 것이고, 다른 실리콘 원자는 규질 기재로부터의 것이다.

[0082] 임의의 방법을 이용하는 적용을 따라, 중합체성 코팅 조성물은 건조되어 용매를 제거하고, 그 후 경화가 일어나기에 충분한 시간 동안, 주위 온도 (예로서, 약 15°C 내지 약 30°C의 범위 또는 약 20°C 내지 약 25°C의 범위) 또는 승온된 온도 (예로서, 약 40°C 내지 약 300°C의 범위, 약 50°C 내지 약 250°C의 범위, 약 50°C 내지 약 200°C의 범위, 약 50°C 내지 약 175°C의 범위, 약 50°C 내지 약 150°C의 범위, 약 50°C 내지 약 125°C의 범위, 또는 약 50°C 내지 약 100°C의 범위)에서 경화될 수 있다. 샘플은 종종 경화 온도에서, 약 10 분 이상, 약 20 분 이상, 약 30 분 이상, 약 40 분 이상, 약 1 시간 이상, 약 2 시간 이상, 약 4 시간 이상, 또는 약 24 시간 이상 동안 유지된다. 상기 건조 및 경화 단계는 온도 조절에 의하여 동시에 또는 개별적으로 일어날 수 있다.

[0083] 경화는 종종 약간의 물 존재 하에서 일어난다. 상기 설명된 가수분해성 기의 가수분해를 일으키기에 충분한 물이 종종 존재하여, $-Si-O-Si-$ 기를 형성하는 축합이 일어날 수 있다 (그리고 이에 따라 경화가 달성될 수 있다). 물은 대기 중 (예로서, 약 20 퍼센트 내지 약 70 퍼센트의 상대 습도를 갖는 대기)에, 규질 기재의 표면 상에, 경화성 코팅 조성물 또는 그의 조합에 존재할 수 있다.

[0084] 경화된 코팅은 임의의 바람직한 두께를 가질 수 있다. 이 두께는 종종 약 2 내지 약 20 나노미터의 범위이다. 예로서, 두께는 약 2 내지 약 20, 약 2 내지 약 10, 또는 약 4 내지 약 10 나노미터의 범위일 수 있다.

[0085] 본 발명의 중합체성 코팅 조성물을 갖는 용품은, 코팅되지 않은 규질 기재에 비하여 개선된 내마모성을 갖는다. 코팅된 규질 기재는 스틸 울 (예로서, 유리 표면을 긁는 것이 가능한 스틸 울 제 0000호)로 마모될 수 있는 한편, 경화된 코팅의 발수성 및/또는 발유성을 유지한다. 코팅된 규질 기재는 코팅되지 않은 규질 기재에 비하여 더욱 낮은 마찰계수를 전형적으로 갖는다. 이러한 더욱 낮은 마찰 계수는 코팅된 규질 기재의 개선된 내마모성에 기여할 수 있다.

[0086] 본 발명의 중합체성 코팅 조성물을 갖는 용품은 양호한 질감 반응을 제공한다. 즉, 손가락이 그 용품의 표면 위에서 쉽게 미끄러질 수 있다. 이는 용품이 터치 스크린과 같은 전자 디스플레이에 사용된 경우 특히 바람직하다.

[0087] 상기 용품은 세정이 용이한 표면을 갖는다. 이러한 세정이 용이한 표면은 경화성 코팅 조성물 내에서 플루오르화된 재료의 이용에 의하여 제공된다. 경화된 코팅 조성물을 갖는 용품의 표면은 소수성인 경향이 있다. 물에 대한 접촉각은 종종 약 85 도 이상, 약 90 도 이상, 약 95 도 이상, 약 100 도 이상, 약 105 도 이상, 약 110 도 이상, 또는 약 115 도 이상이다.

[0088] 한 실시양태에서, 본 발명의 조성물로 코팅된 용품은 소비자 전자 장치이다. 소비자 전자 장치는, 이에 제한되지 않지만: 개인 컴퓨터 (휴대용 또는 탁상용); 태블릿 또는 슬레이트 (slate) 형 컴퓨팅 장치; 핸드헬드 (handheld) 전자 및/또는 통신 장치 (예로서, 스마트폰, 디지털 음악 재생기, 다-기능 장치, 등); 그 기능이 디지털 미디어의 창출, 저장 또는 소비를 포함하는 임의의 장치; 또는 임의의 소비자 전자 제품 내 임의의 성분 또는 하위-성분을 포함한다.

[0089] 경화성 코팅 조성물, 경화성 코팅 조성물을 포함하는 용품, 경화된 코팅 조성물을 포함하는 용품, 및 경화된 코팅 조성물을 갖는 용품의 제조방법인, 각종 항목들이 제공된다.

[0090] 실시예

[0091] 본 발명의 목적 및 이점은 하기의 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에서 언급된 특정 재료 및 그의 양뿐만 아니라 다른 조건 및 상세 사항도 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 이들 실시예는 단지 예시 목적을 위한 것이며, 첨부된 특허청구범위의 범주를 제한하려는 것이 아니다.

[0092] 재료

[0093] 모든 용매는 상업적 공급원으로부터 취득된 표준 시약 등급이었으며, 달리 특정되지 않는 한, 추가의 정제없이 사용되었다.

[0094] "플로트 유리 플레이트"는 카디널 글래스 인더스트리즈 (Cardinal Glass Industries) (Eden Prairie, MN, USA 소재)로부터 취득된 플로트 유리판을 지칭한다. 유리 플레이트의 한 면은 주석 표면 층을 갖는다.

[0095] "화학적으로 강화된 유리 플레이트"는 코닝 인코포레이티드 (Corning Incorporated)로부터 입수가 가능한 알칼리-

알루미늄노실리케이트 유리를 지칭한다.

- [0096] "HFPO"는 헥사플루오로프로필렌 산화물을 지칭한다.
- [0097] "PF-5060DL™"은, 3M 컴퍼니 (Saint Paul, MN, USA 소재)로부터 "3M PERFORMANCE FLUID PF-5060DL™" 이라는 상표명 하에 상업적으로 구매가능한 완전히 플루오르화된 액체를 지칭한다.
- [0098] "NOVEC™ 7100"은, 3M 컴퍼니 (Saint Paul, MN, USA 소재)로부터 "3M NOVEC™ ENGINEERED FLUID 7100"이라는 상표명 하에 상업적으로 구매가능한 하이드로플루오로에테르 용매를 지칭한다. "NOVEC™ 7200DL" 및 "NOVEC™ 7200"은, 3M 컴퍼니 (Saint Paul, MN, USA 소재)로부터 "3M NOVEC™ ENGINEERED FLUID 7200DL" 및 "3M NOVEC™ ENGINEERED FLUID 7200"이라는 상표명 하에 상업적으로 구매가능한 하이드로플루오로에테르 용매를 지칭한다.
- [0099] "NOVEC™ 7300"은, 3M 컴퍼니 (Saint Paul, MN, USA 소재)로부터 "3M NOVEC™ ENGINEERED FLUID 7300"이라는 상표명 하에 상업적으로 구매가능한 하이드로플루오로에테르 용매를 지칭한다.
- [0100] 증착 방법
- [0101] 두 가지 유형의 유리 플레이트: 플로트 유리 또는 화학적으로 강화된 유리를 시험에 사용하였다. 이들은, 실제에 항목 전체에 걸쳐서 "플로트 유리" 또는 "화학적으로 강화된 유리"로서 지칭될 것이다.
- [0102] 플로트 유리 플레이트 샘플을 제조할 때, 각각의 유리 플레이트 기재의 주석 표면 층을 갖는 면은 UV 광 하에서 형광을 이용하여 확인하였으며, "뒷면"으로 표시하였다. 하기 기재된 실시예에 따른 코팅을 유리 플레이트 (기재)의 앞면 또는 공기 면 상에만 증착시켰다.
- [0103] 화학적으로 강화된 유리 플레이트 샘플 제조시, 유리의 양쪽 면은 동일한 조성을 가졌으며, "앞" 또는 "뒷"면의 표시를 필요로 하지 않았다.
- [0104] 이용 전에, 모든 유형의 유리 플레이트 기재는 하나 이상의 방법에 의하여 세정되었다.
- [0105] 제 1의 방법은, 아이소프로필 알코올 (IPA)로 유리 표면을 적시고, 부드러운 직물 천을 이용하여 유리 플레이트의 가장자리를 포함하여 모든 표면을 닦아내는 것을 포함하였다 (VWR North America (Batavia, IL, USA 소재)로부터 상표명 "SPEC-WIPE 4 (카탈로그 번호 21912-046)" 하에 상업적으로 구매가능).
- [0106] 제 2의 방법은, 유리 플레이트 기재를 진한 황산 4 부 및 약 100℃로 가열된 30% 과산화수소 1부의 교반된 혼합물 내에서 10 분 동안 침지시키는 것을 포함하였다. 세정 혼합물로부터 제거시, 유리 플레이트를 탈이온수조 내에 위치시키고, 그 후 탈이온수의 흐름 하에 행구었다. 유리 플레이트를 그 후 질소 흐름 하에 건조시키고, 약 30분 정도 내로 코팅하였다.
- [0107] 제 3의 방법은, 유리 플레이트 기재를 1 부의 30% 수산화암모늄, 2 부의 30% 과산화수소 및 20 부의 탈이온수의 교반된 혼합물 중에서 10 분 동안 침지시키는 것을 포함하였다. 혼합물은 약 50℃로 가열하였다. 세정 혼합물로부터의 제거시, 유리 플레이트를 탈이온수조 내에 위치시키고, 그 후 탈이온수의 흐름 하에 행구었다. 유리 플레이트를 그 후 질소 흐름 하에 건조시키고, 약 30분 정도 내로 코팅하였다.
- [0108] 코팅은, Anest Iwata (Yokohama, Japan 소재)로부터 부품 번호 "RG-3L-3S"로서 상업적으로 구매가능한, 분무 층을 이용하여 적용하였다. 충분한 유체를 적용하여 유리 표면을 완전히 코팅하였다. 분무 코팅 후, 코팅된 유리 플레이트를 하기 각 실시예에서 특정된 것과 같이 일정 시간동안 135℃ 이상으로 가열된 오븐 중에서 경화시켰다. 경화 후, 코팅된 유리 플레이트를 냉각되도록 두고, 임의의 이후 시험 전에 최소 16 시간 동안 휴지시켰다.
- [0109] 접촉각 측정 방법
- [0110] 코팅된 기재는 상기 설명된 것과 같은 증착 방법을 이용하여, 하기 실시예에서 기재되는 바와 같이 제조하였다.
- [0111] 코팅된 기재는 직조된 천 (VWR North America (Batavia, IL, USA 소재)로부터 상업적으로 구매가능한 아이소프로필알코올 (IPA)로 습윤된 상표명 "SPEC-WIPE 4™ (카탈로그 번호 21912-046)")으로 닦았다. 상기 IPA는, 물 (H₂O) 및 헥사데칸 (HD) 접촉각 측정 전에 증발시켰다 (각각 습윤 액체로서 물 및 헥사데칸 이용).
- [0112] 수령된 바와 같은, 시약 등급의 헥사데칸 및 여과된 탈이온수를, Kruss GmbH (Hamburg, Germany 소재)로부터 제품 번호 DSA 100S로서 입수가 가능한, 크루스 (Kruss) 비디오 접촉각 분석기를 이용하여 측정하였다. 보고된 값은

3 개 이상의 액적에 대한 측정치 평균이다. 액적 부피는 정지 물 접촉각 측정의 경우 5 마이크로리터였고, 정지 핵사데칸 접촉각 측정의 경우 4 마이크로리터였다.

[0113] 마모 측정 방법

[0114] Taber Industries of North Tonawanda (NY, USA 소재)로부터 취득된, TABER 5900 선형 연마기를 사용하여 두 가지 마모 시험 방법 중 하나를 수행하였다.

[0115] 제 1 마모 시험 방법은 Taber Industries로부터 입수가 가능한 2.54 cm (1 인치) 직경의 둥근 알루미늄 도구를 이용하는 것을 포함하였다. 스틸 울 (번호 제 0000호)을 대략 2.54 cm × 2.54 cm (1 인치 × 1 인치)의 정사각형으로 잘라, 양면 테이프를 이용하여 마모 도구에 고정시켰다.

[0116] 제 2 마모 시험 방법은 Taber Industries로부터 입수가 가능한 1 센티미터 × 1 센티미터의 정사각형 도구를 이용하는 것을 포함하였다. 스틸 울 (유리 표면을 긁을 수 있는, 번호 제 0000 호)을 대략 20 밀리미터 × 40 밀리미터 크기로 잘라, 정사각형 도구와 시험될 코팅된 유리 기재 사이에 놓았다. 스틸 울의 알갱이를, 알갱이가 선형 마모 방향에 평행하도록 배열하였다.

[0117] 샘플을, 2.5 뉴턴 (N) (상기 제 1 마모 방법 이용) 또는 10 뉴턴 (N) (상기 제 2 마모 방법 이용) 중 어느 하나의 힘 및 70 밀리미터의 스트로크 (stroke) 길이를 이용하여, 60 사이클/분 (1 사이클은 전방 와이프 (forward wipe)에 이어 후방 (backward) 와이프로 이루어졌다)의 속도로 1,000 사이클 이상의 증분으로 마모시켰다. 각 1000 사이클 (또는 달리 특정됨)의 마모 후, 코팅된 기재를 IPA로 세정하였다. 물 및 핵사데칸 (HD) 접촉 각을 모두 측정하였다. 동일한 코팅된 기재를 IPA로 다시 세정하고, 또 다른 1000 사이클 (또는 달리 특정됨)의 마모에 투입하였다. 샘플들의 소정의 세트는 제 1 또는 제 2 마모 방법 중 하나를 이용하여 마모시켰으며, 이들은 조합 방법을 이용하여 마모시키지는 않았다.

[0118] 마찰 계수의 측정 방법

[0119] 마찰 계수 (CoF)를, ASTM D1894-08 (플라스틱 필름 및 시팅의 정적 및 동적 마찰 계수에 대한 표준 시험 방법 (Standard Test Method for Static and Kinetic Coefficients of Friction of Plastic Film and Sheet))에 설명된 방법의 변형을 이용하여 코팅된 유리 기재 상에서 측정하였다.

[0120] CoF의 측정은 확장능 슬립(Extended Capability Slip)/박리 시험기, 모델 # SP-102B-3M-90 (Instrumentors, Inc. 사제 (Strongsville, OH 소재))를 이용하여 취득하였다. 이 장비의 조각을 향온 향습 실험실에 위치시키고, 70 ± 1.6 e+1°C (3°F) 및 50 ± 5%RH에서 유지하였다.

[0121] 플롯트 유리 조각 (12.7 cm × 25.4 cm × 0.317 cm (5 in × 10 in × 0.125 in))을, 상기 설명된 바와 같이 제 1 방법에 이어 제 2 방법을 이용하여 세정하였다. 세정된 기재를 그 후 상기 설명된 것과 같이 코팅 및 경화시켰다. 코팅된 기재를 향온 향습 실험실에 놓고, 시험 전 최소 18 시간 동안 평형화되도록 하였다.

[0122] Poron® ThinStick 폴리우레탄 폼, Rogers Corporation (Rogers, CT)로부터의 p/n 4790-92TS1-12020-04를, 코팅된 유리 표면에 접촉하는, (시험 방법 절차에 따라) 슬레드 (sled)에 부착된 재료로서 사용하였다. 폼 조각을 정사각형 (6.3 cm × 6.3 cm (2.5 in × 2.5 in))으로 잘라내고, 향온 향습 실험실 내에 위치시키고, 시험 전 최소 18시간 동안 평형화되도록 두었다.

[0123] CoF를 ASTM D1894-08에 특정된 절차에 따라 측정하였다. 코팅된 기재를, 양면 테이프를 이용하여, 코팅된 면을 위로 하여 면에 부착시켰다. 폼을 양면 테이프를 이용하여 슬레드 (폼이 윗면)에 부착시켰다. 부착된 폼을 갖는 슬레드를 코팅된 기재 상에 위치시키고, ASTM에 설명된 것과 같이, 슬레드는 고정시키고, 하부에서 면은 30.4 cm/min (분 당 12 인치)의 속도로 이동시키며 측정하였다. 보고된 CoF 데이터는 동일한 조각의 폼 및 동일하게 코팅된 기재를 이용하여 연속으로 이루어진 3 회 이상의 측정의 평균에 기초하였다. 새로운 조각의 폼을 각 코팅된 기재에 사용하였다.

[0124] 제조예 1: HFPO-유도된 메틸 에스테르의 제조

[0125] 메틸 에스테르 F(CF(CF₃)CF₂O)_aCF(CF₃)C(O)OCH₃ [식 중, 변수 a는 4 내지 100의 범위 내의 평균 값이다]를, 그 기재 내용이 본 명세서에 참조로 포함되는 미국 특허 제 3,250,808호 (Moore 등)에 설명된 방법에 따라 다이글라이머 용매 중 핵사플루오로프로필렌 산화물의 금속 플루오라이드-개시된 올리고머화에 의하여 제조하였다. 생성물을, 증류에 의해 저비점 성분을 제거하여 정제하였다. 몇몇 상이한 수평균 분자량 재료를 제조하고, 그 후 하기 제조예에 설명된 화학반응에 따라 그에 대응하는 알릴 에테르로 전환시켰다.

- [0126] Moore 등에 설명된 것들에 추가하여, 기타 용매도 사용될 수 있으며, 이는 문헌 [S. V. Kostjuk et al. in *Macromolecules*, 42, 612-619 (2009)]에 기재된 것과 같은 헥사플루오로프로펜, 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄 및 1,3-비스(트라이플루오로메틸)벤젠을 포함한다.
- [0127] 대안적으로, 메틸 에스테르는, 대응하는 상업적으로 구매가능한 카르복실산으로부터 제조에 2에서 아래 설명되는 것과 같이 제조될 수도 있다.
- [0128] 제조예 2: HFPO-유도된 카르복실산으로부터의 HFPO-유도된 메틸 에스테르의 제조
- [0129] KRYTOX 157FS(H) (249.9 그램, 0.042 몰, $M_N = 5900$, $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CO_2H$, E. I. Du Pont de Nemours & Co. (Wilmington, DE, USA)로부터 입수가 가능) 및 다이메틸 포름아미드 (5.0 그램, 0.069 몰)를, 500 mL의 3-목 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였으며, 이에 오버헤드 교반기 및 건조 질소 공급원과 수성 탄산 칼륨의 희석 용액을 포함하는 스크러버 (scrubber)로 연결되는 질소 티 (tee)로 덮힌 (topped) 수분 응축기가 장치되었다. 혼합물을 75°C로 가열한 후, 염화티오닐 (10.1 그램, 0.085 몰, Aldrich Chemical Company로부터 수득 [Milwaukee, WI 소재])을 플라스크의 3번째 목을 통하여 피펫에 의해 첨가하였다. (65°C에서 가동된 반응을 이용하여, 균등량의 염화 옥살릴로 염화티오닐을 치환할 수 있다). 가스 발생이 관찰되었으며, 반응을 75°C에서 추가 16시간 동안 교반하였다. 생성물은 HFPO-유도된 카르복실산 염화물이었다.
- [0130] 이 시점 종료시, 메탄올 (25 mL)을 반응 혼합물에 첨가하여 HFPO-유도된 카르복실산 염화물을 메틸 에스테르로 전환시켰다. 반응 혼합물을 75°C에서 추가로 1 시간 동안 교반하였다. 혼합물이 냉각된 후, 결과의 2 상 계가 분리되었다. 하부의 생성물 상을 PF-5060DL (200 mL) 내에 용해시키고, 아세톤 (25 mL)으로 1회 세척하였다. 용액을, Horizon Technology, Inc. (Salem, NH, USA)로부터 입수가 가능한 GORE-TEX 공정 여과 매체를 이용하여 DRYDISK 분리막을 통하여 여과시켰다. 용매를 회전 증발기에 의해 제거하여, $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CO_2C H_3$ 를, 98 퍼센트가 넘는 수율로 제공하였다.
- [0131] 제조예 3: HFPO-유도된 메틸 에스테르로부터의 HFPO-유도된 알코올의 제조
- [0132] HFPO-유도된 메틸 에스테르 $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CO_2C H_3$ ($M_N = 5900$, 195.5 그램, 0.033 몰), NOVEC™ 7100 (293 그램) 및 테트라하이드로푸란 (60 그램)을, 오버헤드 교반기가 장착된 1L의 3-목 둥근 바닥 플라스크 내에 넣었다. 용액을 얼음조 내에서 약 3°C로 냉각시켰다. Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI, USA 소재)로부터 수득한, 나트륨 보로하이드라이드 (5.16 그램, 0.136 몰)를 용액에 첨가하였다. 온도가 1°C에 도달하였을 때, 무수 메탄올 (4.4 그램)을 첨가하였다.
- [0133] 메탄올의 3회 추가 첨가 (각각 약 4.4 그램)를 이후 약 1시간의 간격으로 첨가하고, 그 후 반응 혼합물은 최종 메탄올 주입량 첨가 후 약 16시간에 걸쳐서 실온으로 가온되도록 두었다. 반응 혼합물을 그 후 얼음조 내에서 약 1°C로 냉각시키고, 추가의 메탄올 (17.5 그램)을 첨가하였다. 혼합물을 30 분 동안 교반한 후 실온으로 가온되도록 두었다. NOVEC™ 7100 (101 그램) 및 빙초산 (2.1 그램)을 그 후 첨가하여 6 내지 9의 범위의 pH를 갖는 혼합물을 제공하였다. 총 33 그램에 대하여 pH가 약 5에 도달할 때까지 추가의 아세트산을 첨가하였다. 그 후 탈이온수 (200 mL)를 첨가하고, 플라스크의 내용물을 분액 깔때기로 옮겼다. 하부의 상을 제거하고 200 mL 물로 세척하였다. 하부의 유기상을 분리하고, 황산 마그네슘 상에 건조시키고, 여과하였다. 용매를 회전 증발기로 제거하여 193 그램의 생성물 알코올 $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CH_2OH$ 를 고순도로 수득하였다.
- [0134] 제조예 4: HFPO-유도된 알코올로부터의 HFPO-유도된 알릴 에테르의 제조
- [0135] HFPO-유도된 알코올 $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CH_2OH$ ($M_N = 5900$, 181 그램, 0.031 몰) 및 NOVEC™ 7200 (360 그램)을, 오버헤드 교반기가 장착된 1L의 3-목 둥근 바닥 플라스크에 넣었다. 탈이온수 (7 그램) 중 수산화 칼륨 (4.33 그램, 0.066 몰)의 용액 및 테트라부틸암모늄 브로마이드 (2 그램)를 첨가하였다. 반응 혼합물을 63°C로 30 분 동안 가열하였다. 알릴 브로마이드 (9.3 그램, 0.076 몰)를 그 후 첨가하고, 반응 혼합물을 약 16 시간 동안 63°C에서 유지시켰다. 냉각된 반응 혼합물을 그 후 분액 깔때기로 옮기고, 수성상을 분리 및 폐기하였다. 유기상을 약 2N 수성 염산 250 mL를 이용하고, 그 후 포화된 염화나트륨 수용액 50 mL를 이용하여 세척하였다. 하부의 유기상을 그 후 분리하고, 황산 마그네슘 상에서 건조시키고, 여과하였다. 실리카 겔 (15 그램)을 그 후 첨가하고, 용액을 간단하게 진탕하고, 실리카 겔을 여과에 의해 제거하였다. 용매를 진공 (60°C, 1.3 kPa (10 torr)) 하에 회전 증발에 의하여 제거하여, 173 그램의 알릴 에테르 생성물, $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CH_2OCH_2CH=CH_2$ 을 약 94 중량 퍼센트 순도로 수득하였으며, 이는 출발 재료 알코올의 일

부를 여전히 포함하였다.

- [0136] 하기 변화를 이용하여 반응을 반복하였다: 상기 반응으로부터의, 94 퍼센트 순도의 173 그램의 HFPO-유도된 알릴 에테르 생성물 (6 퍼센트의 HFPO-유도된 알코올 출발 재료 포함), NOVEC™ 7200 (347 그램), 탈이온수 (12.5 그램) 중 수산화 칼륨 (9.8 그램, 0.149 몰), 테트라부틸암모늄 브로마이드 (4 그램) 및 알릴 브로마이드 (23.9 그램, 0.195 몰). 반응물을 45°C에서 16 시간 동안 유지시켰다. 반응 혼합물을 결정성 고체로부터 따라내고, 분액 깔때기에 넣었다. 수성 층 및 소량의 상부 유성 층을 제거하였다. 용매 및 임의의 과량의 휘발성 시약을, 감압 하에서 회전 증발에 의하여 제거하고, 혼합물을 90°C, 1.3 kPa (10 torr)에서 1시간 동안 유지시켰다. 혼합물을 NOVEC™ 7200 (500 mL)에 재용해시키고, 여과하였다. 실리카 겔 (25 그램)을 첨가하고, 그 혼합물을 30 분 동안 교반하였다. 실리카 겔을 여과하여 제거하고, 용매를 65°C, 1.3 kPa (10 torr)에서 회전 증발에 의해 제거하여, HFPO-유도된 알코올 출발 재료를 포함하지 않는 173 그램의 HFPO-유도된 알릴 에테르 생성물을 수득하였다.
- [0137] 비교 샘플 A1: HFPO-유도된 티오에테르 실란 ($M_n = 1450$)의 제조
- [0138] HFPO-유도된 티오에테르 실란을 실질적으로, 그 기재 내용이 본 명세서에 참조로 포함되는 미국 특허 제 7,294,731호 (Flynn 등)에 설명된 방법에 따라 제조하였다. 1450 그램/몰의 수평균분자량을 갖는 HFPO-유도된 티오에테르 실란의 제조는 하기와 같았다.
- [0139] $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CH_2OCH_2CH=CH_2$, (40 그램, 0.028 몰, $M_n = 1250$), $HSC_3H_6Si(OCH_3)_3$ (11.1 그램, 0.056 몰, Alfa Aesar (Ward Hill, MA, USA 소재)로부터 수득), 에틸 아세테이트 (65 mL), NOVEC™ 7100 (65 mL) 및 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴) (0.13 그램, E. I. Du Pont de Nemours & Co. (Wilmington, DE, USA 소재)로부터 상표명 "VAZO 64" 하에 수득)을 열전쌍 온도 탐침자, 자석 교반 막대 및 물 충전된 응축기가 장착된 250 mL 둥근 바닥 플라스크 내에서, 질소 분위기 하에 배합하였다. 그 후 반응 용기 내 분위기를, 물 흡인기 및 건조 질소원에 연결된 파이어스톤 (Firestone) 밸브를 이용하여 건조 질소로 4회 교환하였다. 반응 혼합물을 70°C로 가열하고, 그 온도를 16시간 동안 유지하였다. 용매를 회전 증발에 의해 제거하였다. 과량의 실란을 증류 제거하고 (26.7 Pa (200 mTorr), 40°C), 그 후 PF-5060DL (300 mL)을 첨가하였다. 이 용액을 그 후 아세톤 (150 mL)으로 세척하였다. 하부 플루오로 화학물질 상을 분리하고, PF-5060DL을 회전 증발에 의해 제거하여 39 그램의 HFPO-유도된 티오에테르 실란을 제공하였다.
- [0140] 비교 샘플 A2: HFPO-유도된 티오에테르 실란 ($M_n = 3300$)의 제조
- [0141] 수평균분자량이 3300 그램/몰인 HFPO-유도된 티오에테르 실란의 제조는 하기와 같았다.
- [0142] $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CH_2OCH_2CH=CH_2$, (15.7 그램, 0.0051 몰, $M_n = 3100$), $HSC_3H_6Si(OCH_3)_3$ (4.0 그램, 0.02 몰), 에틸 아세테이트 (45 그램), NOVEC™ 7100 (45 그램) 및 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴) (0.1 그램)을 열전쌍 온도 탐침자, 자석 교반 막대 및 물 충전된 응축기가 장착된 250 mL 둥근 바닥 플라스크 내에서, 질소 분위기 하에 배합하였다. 그 후 반응 용기 내 분위기를, 물 흡인기 및 건조 질소원에 연결된 파이어스톤 밸브를 이용하여 건조 질소로 4회 교환하였다. 반응 혼합물을 63°C로 가열하고, 그 온도를 64시간 동안 유지시켰으며, 그 동안 반응은 완전히 균질하게 되었다. 용매는 회전 증발에 의하여 제거되었으며, PF-5060DL (350 mL)을 첨가하였다. 이 용액을 그 후 아세톤 (150 mL)으로 세척하였다. 하부 플루오로 화학물질 상을 분리하고, 이후 PF-5060DL을 회전 증발에 의하여 제거하여 12.6 그램의 HFPO-유도된 티오에테르 실란을 제공하였다.
- [0143] 샘플 A3 : HFPO-유도된 티오에테르 실란 ($M_n = 5860$)의 제조
- [0144] 5860 그램/몰의 수평균분자량을 갖는 HFPO-유도된 티오에테르 실란의 제조는 하기와 같았다.
- [0145] $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CH_2OCH_2CH=CH_2$, (24.9 그램, 0.0044 몰, $M_n = 5665$), $HSC_3H_6Si(OCH_3)_3$ (3.4 그램, 0.018 몰), 에틸 아세테이트 (20 그램), NOVEC™ 7200 (80 그램) 및 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트) (0.3 그램)를 열전쌍 온도 탐침자, 자석 교반 막대 및 물 충전된 응축기가 장착된 250 mL 둥근 바닥 플라스크 내에서, 질소 분위기 하에 배합하였다. 그 후 반응 용기 내 분위기를, 물 흡인기 및 건조 질소원에 연결된 파이어스톤 밸브를 이용하여 건조 질소로 4회 교환하였다. 반응 혼합물을 65°C로 가열하고, 그 온도를 16시간 동안 유지시켰으며, 그 동안 반응은 완전히 균질하게 되었다. 용매는 회전 증발에 의하여 제거되었으며, PF-5060DL (300 mL)을 첨가하였다. 이 용액을 그 후 아세톤 (150 mL)으로 세척하였다. 하부 플루오로 화학물질

상을 분리하고, 이후 PF-5060DL을 회전 증발에 의하여 제거하여 23.7 그램의 HFPO-유도된 티오에테르 실란을 제공하였다. 이 반응물 중에는 일부 알릴 에테르 출발 재료가 여전히 남아있어, 이 반응 혼합물을 NOVECT™ 7200 (100 mL)에 용해시키고, HSC₆H₆Si(OCH₃)₃ (10.0 그램, 0.051 몰) 및 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴) (0.7 그램)로 처리하였고, 상기와 같이 질소로 스파징(sparging)한 후, 65°C로 가열하고, 그 온도에서 16시간 동안 유지시키고, 이후 동일한 작업에 의하여 알릴 에테르가 완전히 소비된 최종 실란 생성물을 산출하였다.

[0146] 비교 샘플 B1: HFPO-유도된 에테르 실란 (M_N = 2420)의 제조

[0147] HFPO-유도된 알릴 에테르 C₃F₇O[CF(CF₃)CF₂O]_nCF(CF₃)CH₂OCH₂CH=CH₂ (M_N = 2300, 25 그램, 0.0109 몰, 실질적으로 M_N = 5900 알릴 에테르에 대해 상기 설명된 것과 같이 제조됨) 및 1,3-비스(트라이플루오로메틸)벤젠 (50 mL, TCI America (Portland OR, USA 소재)로부터 수득)을, 열전쌍 및 건조 질소원과 광유 버블러에 연결되는 유리 티로 덮힌 응축기가 장착된 100 mL 둥근 바닥 플라스크에 넣었다. 반응 용액을 그 후 60°C로 가열하고, 트라이클로로실란 (6.68 그램, 0.049 몰, Alfa Aesar (Ward Hill, MA, USA 소재)로부터 수득)을 첨가하였다. 그 후, 백금(0)-1,3-다이비닐-1,1,3,3-테트라메틸다이실록산 착체의 자일렌 중 용액 (약 2 중량 퍼센트의 Pt 0.15 그램, Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI, USA 소재)로부터 수득)을 60°C로 유지된 용액에, 2시간의 기간에 걸쳐 각각 약 0.05 그램의 3회 증분으로 첨가하였다. 용액을 추가 2시간 동안 60°C에서 유지시켰다. 이 균질 용액을 그 후 실온으로 냉각시키고, 과량의 실란을 진공 하에 제거하였다. 그 후 잔류 혼합물에 트라이메틸 오르토포르메이트 (14.2 그램, 0.134 몰, Alfa Aesar (Ward Hill, MA, USA 소재)로부터 수득) 및 메탄올 (0.5 그램)의 용액을 첨가하였다. 그 혼합물을 16시간 동안 60°C로 가열하였다. 메탄올 추가 15 그램을 첨가하고, 혼합물을 45 분 동안 60°C로 가열하였다. 가온된 용액을 분액 깔때기로 옮기고, 실온으로 냉각시켰다. 하부 상을 분리하고, 실란 중 잔류하는 소량의 용매를 감압 (50°C, 2 kPa (15 torr))에서 회전 증발에 의해 제거하여 20.3 그램의 투명한 HFPO-유도된 에테르 실란 (M_N = 2420) C₃F₇O[CF(CF₃)CF₂O]_nCF(CF₃)CH₂OCH₂CH₂CH₂Si(OMe)₃을 제공하였다.

[0148] 샘플 B2 : HFPO-유도된 에테르 실란 (M_N = 5711)의 제조

[0149] 상기 기재된 바와 같이 제조된 HFPO-유도된 알릴 에테르, C₃F₇O[CF(CF₃)CF₂O]_nCF(CF₃)CH₂OCH₂CH=CH₂ (M_N = 5588, 20.4 그램, 0.0037 몰) 및 1,3-비스(트라이플루오로메틸)벤젠 (50 mL)을, 열전쌍 및 건조 질소원과 광유 버블러에 연결되는 유리 티로 덮힌 응축기가 장착된 100 mL 둥근 바닥 플라스크에 넣었다. 그 후 반응 용액을 60°C로 가열하고, 트라이클로로실란 (5.6 그램, 0.041 몰)을 첨가하였다. 그 후, 백금(0)-1,3-다이비닐-1,1,3,3-테트라메틸다이실록산 착체의 자일렌 중 용액 (약 2 중량 퍼센트의 Pt 0.15 그램)을, 3시간의 기간에 걸쳐 각각 약 0.05 그램의 3회 증분으로 용액에 첨가하였다. 용액을 추가 3시간 동안 60°C에서 유지시켰다. 이 균질 용액을 그 후 실온으로 냉각시키고, 과량의 실란을 진공 하에 제거하였다. 그 후 잔류 혼합물에, 트라이메틸 오르토포르메이트 (10.0 그램, 0.094 몰) 및 메탄올 (0.5 그램)의 용액을 첨가하였다. 그 혼합물을 16시간 동안 60°C로 가열하였다. 추가 10 그램의 메탄올을 첨가하고, 혼합물을 45분 동안 60°C로 가열하였다. 가온된 용액을 분액 깔때기로 옮기고, 실온으로 냉각시켰다. 하부 상을 분리하고, 실란 중 잔류하는 소량의 용매를 감압 (50°C, 2 kPa (15 torr))에서 회전 증발에 의해 제거하여, 16.8 그램의 투명한 HFPO-유도된 에테르 실란 (M_N = 5711) C₃F₇O[CF(CF₃)CF₂O]_nCF(CF₃)CH₂OCH₂CH₂CH₂Si(OMe)₃을 제공하였다.

[0150] 샘플 C1 : HFPO-유도된 에테르 실란 (M_N = 7124)의 제조

[0151] 상기 설명된 바와 같이 제조된 HFPO-유도된 알릴 에테르, C₃F₇O[CF(CF₃)CF₂O]_nCF(CF₃)CH₂OCH₂CH=CH₂ (M_N = 7002, 43.4 그램, 0.0062 몰) 및 1,4-비스(트라이플루오로메틸)벤젠 (164 그램, 이는 Alfa Aesar로부터 구매가능)을 열전쌍 및 건조 질소원과 광유 버블러에 연결되는 유리 티로 덮힌 응축기가 장착된 500 mL 둥근 바닥 플라스크 내에 위치시켰다. 트라이클로로실란 (11.7 그램, 0.086 몰)을 첨가하고, 그 후 반응 용액을 60°C로 가열하였다. 그 후, 백금(0)-1,3-다이비닐-1,1,3,3-테트라메틸다이실록산 착체의 자일렌 중 용액 (약 2 중량 퍼센트의 Pt 약 0.4 그램)을 용액에 첨가하고, 이 용액을 16시간 동안 60°C에서 유지시켰다. 이 균질 용액을 그 후 실온으로 냉각시키고, 과량의 실란을 진공 하에 제거하였다. 그 후 잔류 혼합물에, 트라이메틸 오르토포르메이트 (9.1 그램, 0.085 몰)를 첨가하고, 이 혼합물을 16시간 동안 60°C로 가열하였다. 용액을 분액 깔때기로 옮기고, 메탄올 (200 mL)을 첨가하였다. 하부 상을 분리하고, 실란 중 잔류하는 소량의 용매를 감압 (50°C, 2 kPa (15 torr))에서 회전 증발에 의해 제거하여, 43.6 그램의 투명한 HFPO-유도된 에테르 실란 (M_N = 7124)

C₃F₇O[CF(CF₃)CF₂O]_nCF(CF₃)CH₂OCH₂CH₂CH₂Si(OMe)₃을 제공하였다.

[0152] 샘플 C2 : HFPO-유도된 에테르 실란 (M_N = 14634)의 제조

[0153] 상기 기재된 바와 같이 제조된 HFPO-유도된 알릴 에테르, C₃F₇O[CF(CF₃)CF₂O]_nCF(CF₃)CH₂OCH₂CH=CH₂ (M_N = 14500, 37.3 그램, 0.0026 몰) 및 1,4-비스(트라이플루오로메틸)벤젠 (166 그램)을, 열전쌍 및 건조 질소 공급원과 광유 버블러로 연결되는 유리 티로 덮힌 응축기가 장착된 500 mL 둥근 바닥 플라스크에 넣었다. 트라이클로로실란 (6.76 그램, 0.049 몰)을 첨가하고, 그 후 반응 용액을 60℃로 가열하였다. 그 후, 백금(0)-1,3-다이비닐-1,1,3,3-테트라메틸다이실록산 착체의 자일렌 중 용액 (약 2 중량 퍼센트의 Pt 약 0.4 그램)을 용액에 첨가하고, 이 용액을 16시간 동안 60℃에서 유지시켰다. 이 균질 용액을 그 후 실온으로 냉각시키고, 과량의 실란을 진공 하에 제거하였다. 그 후에 잔류 혼합물에, 트라이메틸 오르토포르메이트 (5.3 그램, 0.05 몰)를 첨가하고, 혼합물을 16시간 동안 60℃로 가열하였다. 용액을 분액 깔때기로 옮기고, 메탄올 (200 mL)을 첨가하였다. 하부 상을 분리시키고, 메탄올 (50 mL)로 2회 세척하였으며, 잔류물을 NOVEC™ 7200에 용해시켜, 용액은 감압 (50℃, 2 kPa (15 torr))에서 회전 증발에 의해 제거하여 37 그램의 투명한 HFPO-유도된 에테르 실란 (M_N = 14634) C₃F₇O[CF(CF₃)CF₂O]_nCF(CF₃)CH₂OCH₂CH₂CH₂Si(OMe)₃을 제공하였다.

[0154] 실시예 1: 비교 샘플 A1 및 A2 및 샘플 A3

[0155] 아래 기재된 모든 샘플들은, 달리 나타내지 않는 한, 상기 기재된 방법 (증착 방법)에 따라 세정, 경화 및 시험된 플로트 유리 기재 상에 코팅되었다. 상기 기재된 제 2 방법에 따라 샘플을 세정하였다.

[0156] 비교 샘플 A1 (CS A1)의 경우, NOVEC™ 7300을 이용하여 총 중량 20 그램으로 희석된 NOVEC™ 7200 중 HFPO-유도된 티오에테르 실란 (MW 1450)의 20 중량 퍼센트 용액 2.5 그램 용액을 사용하여, 세정된 플로트 유리 플레이트 기재를 분무 코팅하였다.

[0157] 비교 샘플 A2 (CS A2)의 경우, NOVEC™ 7300을 이용하여 총 중량 20 그램으로 희석된 NOVEC™ 7200 중 HFPO-유도된 티오에테르 실란 (MW 3300)의 20 중량 퍼센트 용액 2.5 그램 용액을 사용하여, 세정된 플로트 유리 플레이트 기재를 분무 코팅하였다.

[0158] 샘플 A3의 경우, NOVEC™ 7300을 이용하여 총 중량 20 그램으로 희석된 NOVEC™ 7200 중 HFPO-유도된 티오에테르 실란 (MW 5860)의 20중량 퍼센트 용액 2.5 그램 용액을 사용하여, 세정된 플로트 유리 플레이트 기재를 분무 코팅하였다.

[0159] 비교 샘플 A1 및 A2 및 샘플 A3의 모든 샘플을 135℃에서 10 분 동안 경화시켰다. 휴지 후, 샘플을 세정하고, 초기 접촉각 측정을 수행하였다. 그 후 샘플을 상기 기재된 첫번째 마모 시험 방법에 따라 마모시켰다. 상기 기재된 바와 같이, 각각 1000 사이클의 마모 시험 후, 접촉각 측정을 수행하였다. 시험 결과를 하기 표 1에 요약한다.

표 1

	마모 사이클 후 H ₂ O 접촉각 (도)				
	0	2500	5000	7500	10000
CS A1	111.1	108.5	99.7	96.8	80.5
CS A2	115.1	114.4	110.4	103	79.6
A3	115.7	114.7	110.3	107.6	90.3
	마모 사이클 후 HD 접촉각 (도)				
	0	2500	5000	7500	10000
CS A1	74.5	70.6	68	58.7	46.3
CS A2	69.4	74.6	74.9	67.3	62.5
A3	68.1	71.6	70.7	68.7	69.4

[0160] 표 1은 10,000 사이클 완료시, 비교 샘플 A1 및 A2의 물 및 HD 접촉각은, 시험 완료시 대부분의 코팅 성능을 유지한 샘플 A3의 값들에 비하여 현저히 떨어졌음을 보여준다.

[0162] 실시예 2: 비교 샘플 B1 및 샘플 B2

[0163] 아래 기재된 모든 샘플들은, 달리 나타내지 않는 한, 상기 기재된 방법 (증착 방법)에 따라 세정, 경화 및 시험된 플로트 유리 기재 상에 코팅되었다. 상기 기재된 제 2 방법에 따라 샘플을 세정하였다.

[0164] 비교 샘플 B1 (CS B1)의 경우, NOVEC™ 7300을 이용하여 총 중량 20 그램으로 희석된 NOVEC™ 7200 중 HFPO-유도된 에테르 실란 (MW 2420)의 20 중량 퍼센트 용액 2.5 그램 용액을 사용하여, 세정된 플로트 유리 플레이트 기재를 분무 코팅하였다.

[0165] 샘플 B2의 경우, NOVEC™ 7300을 이용하여 총 중량 20 그램으로 희석된 NOVEC™ 7200 중 HFPO-유도된 에테르 실란 (MW 5711)의 20 중량 퍼센트 용액 2.5 그램 용액을 사용하여, 세정된 플로트 유리 플레이트 기재를 분무 코팅하였다.

[0166] 모든 샘플들은 185℃에서 60 분 동안 경화되었다. 휴지 후, 샘플을 세정하고, 초기 접촉각 측정을 수행하였다. 그 후 샘플을 상기 기재된 두 가지 마모 시험 방법에 따라 마모시켰다. 상기 기재된 바와 같이, 각각 1000 사이클의 마모 시험 후, 접촉각 측정을 수행하였다. 시험 결과를 하기 표 2에 요약한다.

표 2

	마모 사이클 후 H ₂ O 접촉각 (도)			
	0	1000	2000	3000
CS B1	116.2	114.5	45.0	45.0
B2	117.3	113.8	111.3	103.7
	마모 사이클 후 HD 접촉각 (도)			
	0	1000	2000	3000
CS B1	73.0	71.0	15.0	15.0
B2	73.1	72.0	68.5	68.4

[0167]

[0168] 표 2는 2000 사이클 완료시, CS B1은 물 접촉각 45도 및 HD 접촉각 15도로 나타나는 코팅의 완전한 파괴를 보여준다. 이들 값은 코팅되지 않은 유리 상에서의 접촉각과 일관된다. 3000 사이클 후, B2는 접촉각에서 최소의 저하를 나타내었다.

[0169] 실시예 3: 샘플 C1 및 C2

[0170] 아래 설명된 모든 샘플들은, 달리 나타내지 않는 한, 상기 기재된 방법 (액체 증착)에 따라 세정, 경화 및 시험된 화학적으로 강화된 유리 기재 상에 코팅되었다. 샘플들을 상기 기재된 것과 같이, 방법 1, 이어서 방법 3에 따라 세정하였다.

[0171] 샘플 C1의 경우, NOVEC™ 7300을 이용하여 총 중량 20 그램으로 희석된 NOVEC™ 7200 중 HFPO-유도된 에테르 실란 (MW 7124)의 20 중량 퍼센트 용액 2.5 그램 용액을 사용하여, 세정된 화학적으로 강화된 유리 플레이트 기재를 분무 코팅하였다.

[0172] 샘플 C2의 경우, NOVEC™ 7300을 이용하여 총 중량 20 그램으로 희석된 NOVEC™ 7200 중 HFPO-유도된 에테르 실란 (MW 14634)의 20 중량 퍼센트 용액 2.5 그램 용액을 사용하여, 세정된 화학적으로 강화된 유리 플레이트 기재를 분무 코팅하였다.

[0173] C1 및 C2의 모든 샘플을 185℃에서 60분간에 걸쳐서 경화시켰다. 휴지 후, 샘플을 세정하고, 초기 접촉각 측정을 수행하였다. 그 후 샘플을 상기 기재된 두 가지 마모 시험 방법에 따라 마모시켰다. 접촉각 측정을, 상기 기재된 것과 같은 마모 시험의 첫번째 2000 사이클 및 그 후 3000 사이클 완료 후에 수행하였다. 시험 결과를 하기 표 3에 요약하였다.

표 3

	마모 사이클 후 H ₂ O 접촉각 (도)		
	0	2000	3000
C1	118.8	105.2	98.7
C2	116.0	113.1	107.0
	마모 사이클 후 HD 접촉각 (도)		
	0	2000	3000
C1	72.1	66.6	63.6
C2	77.8	71.8	70.1

[0174]

[0175] 표 3은 3000 사이클 완료시, 샘플 C1 및 C2 모두 물 접촉각 및 HD 접촉각에서 저하가 최소임을 보여준다. 표 3은 증가된 분자량이 개선된 코팅 내구성이라는 결과를 가져 왔다는 것도 보여준다.

- [0176] 실시예 4: 비교 샘플 4A 및 4B 및 샘플 4C
- [0177] 아래 설명된 모든 샘플들은, 달리 나타내지 않는 한, 상기 기재된 방법 (액체 증착)에 따라 세정된 플로트 유리 기재 상에 코팅, 경화 및 시험되었다.
- [0178] 비교 샘플 4A (CS 4A)는 코팅되지 않은 플로트 유리였다.
- [0179] 비교 샘플 4B (CS 4B)을, NOVEC™ 7300을 이용하여 총 중량 20 그램으로 희석된 NOVEC™ 7200 중 HFPO-유도된 에테르 실란 (MW 2420)의 20 중량 퍼센트 용액 2.5 그램 용액을 이용하여 코팅하였다.
- [0180] 샘플 4C를, NOVEC™ 7300을 이용하여 총 중량 20 그램으로 희석된 NOVEC™ 7200 중 HFPO-유도된 에테르 실란 (MW 5711)의 20 중량 퍼센트 용액 2.5 그램을 이용하여 코팅하였다.
- [0181] 샘플 4D를, NOVEC™ 7300을 이용하여 총 중량 20 그램으로 희석된 NOVEC™ 7200 중 HFPO-유도된 에테르 실란 (MW 7112)의 20 중량 퍼센트 용액 2.5 그램을 이용하여 코팅하였다.
- [0182] 그 후에 비교 샘플 4B 및 샘플 4C 및 4D의 코팅된 유리 기재를 185℃에서 60 분 동안 경화시켰다. 30 분 동안 냉각시킨 후, 코팅된 유리 기재를 제어된 온도 및 습도실에 위치시키고 3 일동안 숙성시켰다. 마찰 계수를 측정하여 표 4에 보고하였다.

표 4

	CoF (단위없음)
CS 4A	0.55
CS 4B	0.35
4C	0.30
4D	0.28

- [0183]
- [0184] 표 4는 상이한 분자량을 갖는 코팅을 적용함으로써 마찰 계수가 변경되었음을 보여준다. 코팅되지 않은 플로트 유리는 최고 CoF를 가진 한편, 코팅된 플로트 유리는 보다 낮은 (그리고 보다 바람직한) CoF를 가졌다. 플로트 유리 상에서의 적합한 CoF는 약 0.35 미만이다.
- [0185] 특정 실시 형태들과 관련하여 본 발명을 설명하였지만, 당업자라면 본 발명의 사상 및 범주로부터 벗어나지 않고서 형태 및 세부 사항에서 변화가 이루어질 수도 있음을 인지할 것이다.