



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0081403
(43) 공개일자 2009년07월28일

(51) Int. Cl.

C23C 16/18 (2006.01) C23C 16/22 (2006.01)

C23C 16/513 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7010211

(22) 출원일자 2007년10월18일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2009년05월19일

(86) 국제출원번호 PCT/US2007/081759

(87) 국제공개번호 WO 2008/051789

국제공개일자 2008년05월02일

(30) 우선권주장

60/862,303 2006년10월20일 미국(US)

(71) 출원인

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자

데이비드, 모지스, 엠.

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

마틴, 스티븐, 제이.

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

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김영, 양영준

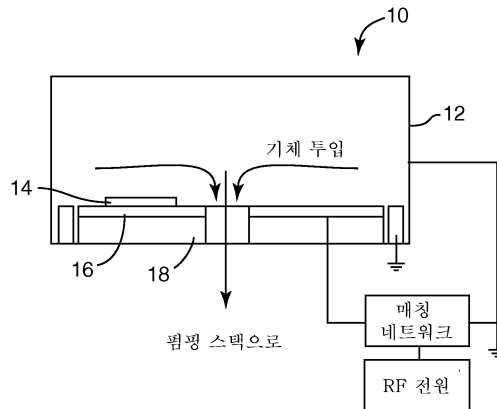
전체 청구항 수 : 총 41 항

(54) 세정 용이성 기재를 위한 방법 및 그로부터의 물품

(57) 요약

플라즈마 증착에 의해 기재 표면의 적어도 일부분 상에 규소, 산소 및 수소를 포함하는 층을 형성하는 단계, 및 적어도 하나의 실란기를 포함하는 적어도 부분적으로 플루오르화된 조성물을 규소, 산소 및 수소를 포함하는 층의 표면의 적어도 일부분에 적용하는 단계를 포함하는 세정 용이성 금속 또는 금속화 기재 형성 방법과 상기 방법으로 제조된 세정 용이성 물품이 개시된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

담스, 루돌프

벨기에 비-1831 디에젠펙 헤르메슬란 7

판, 웨인, 더블유.

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

특허청구의 범위

청구항 1

플라즈마 증착에 의해 기재 표면의 적어도 일부분 상에 규소, 산소 및 수소를 포함하는 층을 형성하는 단계; 및 적어도 하나의 실란기를 포함하는 적어도 부분적으로 플루오르화된 조성물을 규소, 산소 및 수소를 포함하는 층의 표면의 적어도 일부분에 적용하는 단계를 포함하는, 적어도 하나의 세정 용이성 금속 기재 또는 세정 용이성 금속화 기재를 형성하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 규소, 산소 및 수소를 포함하는 층을 형성하는 단계는 적어도 하나의 유기규소 또는 실란 화합물을 포함하는 기체를 이온화하는 것을 포함하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 적어도 하나의 유기규소 또는 실란 화합물의 규소는 기체의 전체 원자량을 기준으로 기체의 적어도 약 5 원자%의 양으로 존재하는 방법.

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서, 기체는 유기 규소를 포함하는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 유기규소는 테트라메틸실란을 포함하는 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 규소, 산소 및 수소를 포함하는 층은 탄소를 추가로 포함하는 방법.

청구항 7

제2항 또는 제3항에 있어서, 기체는 실란 화합물을 포함하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 실란 화합물은 SiH_4 를 포함하는 방법.

청구항 9

제2항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 기체는 산소를 추가로 포함하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 기체는 아르곤, 암모니아, 수소 및 질소 중 적어도 하나를 추가로 포함하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 암모니아, 수소 및 질소 중 적어도 하나의 총량이 기체의 약 5 몰 퍼센트 이상 및 약 50 몰 퍼센트 이하가 되도록 기체는 암모니아, 수소 및 질소 중 적어도 하나를 추가로 포함하는 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 규소, 산소 및 수소를 포함하는 층의 플라즈마 증착은 약 5초 이상 및 약 15초 이하의 시간 동안 수행되는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 시간은 약 10초인 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 규소, 산소 및 수소를 포함하는 층의 플라즈마 증착 전에 기재는 산소 플라즈마에 노출되는 방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 규소, 산소 및 수소를 포함하는 층은 산소 플라즈마에 노출되는 방법.

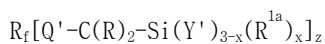
청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 실란기를 포함하는 적어도 부분적으로 플루오르화된 조성물은 폴리플루오로폴리에테르 실란인 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 폴리플루오로폴리에테르 실란은 하기 화학식 Ia의 것인 방법:

[화학식 Ia]



(여기서, R_f는 1가 또는 다가 폴리플루오로폴리에테르 세그먼트이고,

Q'은 유기 2가 연결기이고,

각각의 R은 독립적으로 수소 또는 C₁₋₄ 알킬기이고,

각각의 Y'은 할로젠, 알콕시, 아실옥시, 폴리알킬렌옥시 및 아릴옥시 기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는 가수분해성 기이고;

R^{1a}는 C₁₋₈ 알킬 또는 페닐기이고,

x는 0 또는 1 또는 2이고,

z는 1, 2, 3 또는 4임).

청구항 18

제17항에 있어서, 폴리플루오로폴리에테르 세그먼트, R_f는 -(C_nF_{2n}O)-, -(CF(Z)O)-, -(CF(Z)C_nF_{2n}O)-, -(C_nF_{2n}CF(Z)O)-, -(CF₂CF(Z)O)- 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 퍼플루오르화된 반복 단위 (여기서, Z는 퍼플루오로알킬기, 산소 함유 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로알콕시기, 또는 산소 치환된 퍼플루오로알콕시기이고, 이들 각각은 선형, 분지형 또는 환형일 수 있으며 1 내지 9개의 탄소 원자 및 산소 함유 또는 산소 치환의 경우 최대 4개의 산소 원자를 가지며, n은 1 내지 12의 정수임)를 포함하는 방법.

청구항 19

제17항 또는 제18항에 있어서, z는 2이고, R_f는 -CF₂O(CF₂O)_m(C₂F₄O)_pCF₂-, -CF(CF₃)-(OCF₂CF(CF₃))_pO-R_f'-O(CF(CF₃)CF₂O)_pCF(CF₃)-, -CF₂O(C₂F₄O)_pCF₂- 및 -(CF₂)₃O(C₄F₈O)_p(CF₂)₃- (여기서, R_f'은 적어도 하나의 탄소 원자를 포함하며 0 또는 N이 사슬에서 개재된 2가의 퍼플루오로알킬렌기이며, m은 1 내지 50이고, p는 3 내지 40 임)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, R_f는 -CF₂O(CF₂O)_m(C₂F₄O)_pCF₂-이고,

Q'-C(R)₂-Si(Y')_{3-x}(R^{1a})_x는 C(O)NH(CH₂)₃Si(OR')₃ (여기서, R'은 메틸 또는 에틸임)인 방법.

청구항 21

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 실란기를 포함하는 적어도 부분적으로 플루오르화된 조성물은 유기 용매를 추가로 포함하는 방법.

청구항 22

제16항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리플루오로폴리에테르 실란은 폴리플루오로폴리에테르 실란 및 유기 용매를 포함하는 조성물로서 적용되는 방법.

청구항 23

제21항 또는 제22항에 있어서, 유기 용매는 플루오르화된 용매인 방법.

청구항 24

제21항 또는 제22항에 있어서, 용매는 저급 알코올인 방법.

청구항 25

제24항에 있어서, 조성물은 산을 추가로 포함하는 방법.

청구항 26

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 실란기를 포함하는 적어도 부분적으로 플루오르화된 조성물 또는 폴리플루오로폴리에테르 실란은 화학 증착에 의해 적용되는 방법.

청구항 27

제1항 내지 제15항, 제21항 및 제23항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 실란기를 포함하는 적어도 부분적으로 플루오르화된 조성물을 적용한 후 기재를 승온에 있게 하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 28

제16항 내지 제20항 및 제22항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리플루오로폴리에테르 실란을 적용한 후 기재를 승온에 있게 하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 29

제25항에 있어서, 조성물을 적용한 후 약 15℃ 내지 약 30℃의 온도에서 기체가 건조되게 하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

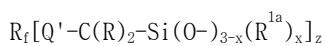
청구항 30

적어도 하나의 금속 기재 또는 금속화 기재와;

기재 상에 배치되고, 적어도 10 원자%의 규소, 적어도 10 원자%의 산소 및 적어도 5 원자%의 수소를 포함하는 플라즈마 증착 층 - 여기서, 모든 원자% 값은 플라즈마 증착 층의 전체 원자량을 기준으로 함 - 과;

플라즈마 증착 층에 접합된 폴리플루오로폴리에테르 함유 코팅 - 여기서, 폴리플루오로폴리에테르 함유 코팅은 플라즈마 증착 층과 적어도 하나의 공유 결합을 공유하는 하기 화학식 Ib의 폴리플루오로폴리에테르 실란기를 포함함 - 을 포함하는 세정 용이성 코팅 물품:

[화학식 Ib]



[여기서, R_f는 1가 또는 다가 폴리플루오로폴리에테르 세그먼트이고,

Q'은 유기 2가 연결기이고,

각각의 R은 독립적으로 수소 또는 C₁₋₄ 알킬기이고,

R^{1a}는 C₁₋₈ 알킬 또는 페닐기이고,

x는 0 또는 1 또는 2이고,

z는 1, 2, 3 또는 4임).

청구항 31

제30항에 있어서, 플라즈마 증착 층은 플라즈마 증착 층의 전체 원자량을 기준으로 적어도 약 20 원자%의 규소를 포함하는 세정 용이성 코팅 물질.

청구항 32

제30항 또는 제31항에 있어서, 플라즈마 증착 층은 플라즈마 증착 층의 전체 원자량을 기준으로 적어도 약 15 원자%의 산소를 추가로 포함하는 세정 용이성 코팅 물질.

청구항 33

제30항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서, 플라즈마 증착 층은 플라즈마 증착 층의 전체 원자량을 기준으로 탄소 또는 질소 중 적어도 하나의 전체 원자 함량이 적어도 5 원자%가 되도록 탄소 또는 질소 중 적어도 하나를 추가로 포함하는 세정 용이성 코팅 물질.

청구항 34

제33항에 있어서, 플라즈마 증착 층은 플라즈마 증착 층의 전체 원자량을 기준으로 탄소의 전체 원자 함량이 적어도 5 원자%가 되도록 탄소를 추가로 포함하는 세정 용이성 코팅 물질.

청구항 35

제30항 내지 제34항 중 어느 한 항에 있어서, 플라즈마 증착 층의 두께가 약 0.5 나노미터 이상 및 약 100 나노미터 이하인 세정 용이성 코팅 물질.

청구항 36

제35항에 있어서, 플라즈마 증착 층의 두께가 약 1 나노미터 이상 및 약 10 나노미터 이하인 세정 용이성 코팅 물질.

청구항 37

제30항 내지 제36항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리플루오로폴리에테르 세그먼트, R_f는 -(C_nF_{2n}O)-, -(CF(Z)O)-, -(CF(Z)C_nF_{2n}O)-, -(C_nF_{2n}CF(Z)O)-, -(CF₂CF(Z)O)-, 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 퍼플루오르화된 반복 단위 (여기서, Z는 퍼플루오로알킬기, 산소 함유 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로알콕시기 또는 산소 치환된 퍼플루오로알콕시기이고, 이들 각각은 선형, 분지형 또는 환형일 수 있으며 1 내지 9개의 탄소 원자 및 산소 함유 또는 산소 치환의 경우 최대 4개의 산소 원자를 가지며, n은 1 내지 12의 정수임)를 포함하는 세정 용이성 코팅 물질.

청구항 38

제30항 내지 제36항 중 어느 한 항에 있어서, z는 2이고, R_f는 -CF₂O(CF₂O)_m(C₂F₄O)_pCF₂-, -CF(CF₃)-(OCF₂CF(CF₃))_pO-R_f'-O(CF(CF₃)CF₂O)_pCF(CF₃)-, -CF₂O(C₂F₄O)_pCF₂-, 및 -(CF₂)₃O(C₄F₈O)_p(CF₂)₃-로 이루어진 군 (여기서, R_f'은 적어도 하나의 탄소 원자를 포함하며 0 또는 N이 사슬에서 선택적으로 개재된 2개의 퍼플루오로알킬렌기이며, m은 1 내지 50이고, p는 3 내지 40임)으로부터 선택되는 세정 용이성 코팅 물질.

청구항 39

제38항에 있어서, R_f 는 $-\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_m(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_p\text{CF}_2-$ 이고, $\text{Q-C}(\text{R})_2\text{-Si}(\text{Y})_{3-x}(\text{R}^1)_x$ 는 $\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OR}^1)_3$ (여기서, R^1 은 메틸 또는 에틸입)인 세정 용이성 코팅 물품.

청구항 40

제1항 내지 제39항 중 어느 한 항에 있어서, 기제가 경질 표면을 포함하는 방법 또는 세정 용이성 물품.

청구항 41

제1항 내지 제40항 중 어느 한 항에 있어서, 기제가 크롬 또는 크롬 합금을 포함하는 방법 또는 세정 용이성 물품.

명세서

<1> 관련 출원에 대한 상호 참조

<2> 본 발명은 2006년 10월 20일 출원된 미국 가특허 출원 제60/862303호의 우선권을 주장하며, 이 출원은 본 명세서에 참고로 포함된다.

배경 기술

<3> 이전에, 기체에 반발 특성을 부여하려는 다양한 노력이 있어 왔다. 예를 들어, 하나 이상의 플루오르화된 기를 갖는 실란 화합물 또는 조성물이 유리 및 세라믹과 같은 기체에 발유성 및 발수성을 부여하는 데 성공적으로 사용되어 왔다. 이러한 실란 화합물 또는 조성물은 전형적으로 하나 이상의 가수분해성 기 및 적어도 하나의 플루오르화된 알킬기 또는 플루오르화된 폴리테트라기를 포함한다. 발유성 및 발수성을 목적으로 처리된 기체는 유리, 옥실 타일과 같은 세라믹, 에나멜, 금속, 천연 및 인조 석재, 중합체, 및 목재가 포함된다. 이러한 진보에도 불구하고, 기체에 반발 특성을 부여하기 위한 개선된 방법, 및 개선된 반발 특성을 갖는 기체에 대한 요구가 계속되고 있다.

<4> 발명의 개요

<5> 금속 기체 및 금속화 기체는 주방 및 욕실뿐만 아니라 실외 지역을 포함하는 다양한 환경에서 발견되는데, 여기서 상기 기체는 수성 잔류물, 예를 들어 음식물, 비누, 및 광물, 예를 들어 석회와 접촉될 수 있다. 예를 들어, 수도꼭지, 샤워헤드, 난간 등으로부터 이러한 침착물을 제거하려면 흔히 산성 세정제 또는 세척제를 사용하여 세척 문질러야 할 필요가 있으며, 흔히 이러한 기체 표면의 미적 외관 및 내구성에 문제가 된다. 그러므로, 세척 문질을 필요 없이 와이프(wipe)를 사용하여 광물 침착물과 같은 수성 침착물의 제거가 가능하고 반복된 와이핑에도 이러한 특성을 유지하는 세정 용이성 금속 기체 및 금속화 기체가 유리할 것이다. 이를 달성할 수 있는 방법 및 그로부터 제조된 물품을 이제 밝혀냈다.

<6> 일 태양에서, 본 발명은 적어도 하나의 세정 용이성 금속 기체 또는 세정 용이성 금속화 기체를 형성하는 방법을 제공하는데, 이 방법은

<7> 플라즈마 증착에 의해 기체 표면의 적어도 일부분 상에 규소, 산소 및 수소를 포함하는 층을 형성하는 단계; 및

<8> 적어도 하나의 실란기를 포함하는 적어도 부분적으로 플루오르화된 조성물을 규소, 산소 및 수소를 포함하는 층의 표면의 적어도 일부분에 적용하는 단계를 포함한다.

<9> 소정 실시 형태에서, 세정 용이성 금속 또는 금속화 기체를 형성하는 방법은 하기 특성들 중 임의의 하나 또는 임의의 조합을 기체에 제공한다. 즉, 표면 오염물이 쉽게 제거될 수 있고, 석회석 침착물이 쉽게 제거될 수 있고, 외관이 본질적으로 변화되지 않을 수 있으며 오일, 물, 얼룩 및 오물에 대한 반발성을 가질 수 있다. 소정 실시 형태에서, 색조 또는 색조의 강도 중 적어도 하나가 변할 수 있다. 이러한 특성은 장기간 동안 그리고 예를 들어 건식 종이 와이프를 사용한 반복된 와이핑 후에도 유지될 수 있다.

<10> 다른 태양에서 세정 용이성 코팅 물품이 제공되는데, 이 물품은

<11> 적어도 하나의 금속 기체 또는 금속화 기체와;

<12> 기체 상에 배치되고, 적어도 약 10 원자%의 규소, 적어도 약 10 원자%의 산소 및 적어도 약 5 원자%의 수소를 포함하는 플라즈마 증착 층 - 여기서, 모든 원자% 값은 플라즈마 증착 층의 전체 원자량을 기준으로 함 -

과;

- <13> 플라즈마 증착 층에 접합된 코팅 - 여기서, 코팅은 적어도 하나의 공유 결합을 플라즈마 증착 층과 공유하는 적어도 하나의 실란기를 포함하는 적어도 부분적으로 플루오르화된 조성을 포함함 - 을 포함한다.
- <14> 바람직한 일 실시 형태에서, 세정 용이성 코팅 물질이 제공되는데, 이 물질은
- <15> 적어도 하나의 금속 기재 또는 금속화 기재와;
- <16> 기재 상에 배치되고, 적어도 약 10 원자%의 규소, 적어도 약 10 원자%의 산소 및 적어도 약 5 원자%의 수소를 포함하는 플라즈마 증착 층 - 여기서, 모든 원자% 값은 플라즈마 증착 층의 전체 원자량을 기준으로 함 - 과;
- <17> 플라즈마 증착 층에 접합된 폴리플루오로폴리에테르 함유 코팅 - 여기서, 폴리플루오로폴리에테르 함유 코팅은 플라즈마 증착 층과 적어도 하나의 공유 결합을 공유하는 하기 화학식 Ib의 폴리플루오로폴리에테르 실란기를 포함함 - 을 포함한다:
- <18> [화학식 Ib]
- <19> $R_f[Q'-C(R)_2-Si(O-)_3-x(R^{1a})_x]_z$
- <20> (여기서, R_f 는 1가 또는 다가 폴리플루오로폴리에테르 세그먼트이고,
- <21> Q' 은 유기 2가 연결기이고,
- <22> 각각의 R은 독립적으로 수소 또는 C_{1-4} 알킬기이고,
- <23> R^{1a} 는 C_{1-8} 알킬 또는 페닐기이고,
- <24> x는 0 또는 1 또는 2이고,
- <25> z는 1, 2, 3 또는 4임).
- <26> 소정 실시 형태에서, 세정 용이성 코팅 물질은 하기 특성들 중 임의의 하나 또는 임의의 조합을 갖는다. 즉, 표면 오염물이 쉽게 제거될 수 있고, 석회석 침착물이 쉽게 제거될 수 있고, 외관이 본질적으로 변화되지 않을 수 있으며 오일, 물, 얼룩 및 오물 반발성을 가질 수 있고, 코팅은 석회석 침착물을 제거하는 데 사용될 수 있는 산성 세정제를 포함하는 비-마모성 세정제 및 세척제에 대해 저항성이 있을 수 있고, 코팅은 기계적 마모에 대해 극도의 내구성이 있을 수 있다. 소정 실시 형태에서, 플라즈마 증착 층 및 코팅이 없는 기재와 비교하여 색조 또는 색조의 강도 중 적어도 하나가 변할 수 있다. 이러한 특성은 장기간 동안 그리고 예를 들어 건식 종이 와이프를 사용한 반복된 와이핑 후에도 유지될 수 있다.
- <27> 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "알킬" 및 접두사 "알크"는 직쇄 및 분지쇄 기와 환식 기, 예를 들어 사이클로알킬 모두를 포함한다. 달리 특정되지 않는다면, 이들 기는 1 내지 20개의 탄소 원자를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 이들 기는 총계로 최대 10개의 탄소 원자, 최대 8개의 탄소 원자, 최대 6개의 탄소 원자, 또는 최대 4개의 탄소 원자를 갖는다. 환식 기는 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭일 수 있으며, 바람직하게는 3 내지 10개의 고리 탄소 원자를 갖는다.
- <28> 용어 "알킬렌"은 상기에 정의된 "알킬" 기의 2가 형태이다.
- <29> 달리 표시되지 않는다면, 용어 "할로겐"은 염소, 브롬, 요오드 및 불소 원자를 포함하는 할로겐 원자 또는 하나 이상의 할로겐 원자들을 말한다.
- <30> 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "아릴"은 적어도 하나의 헤테로원자를 선택적으로 포함하는 탄소환식 방향족 고리 또는 고리 시스템을 포함한다. 아릴 기의 예에는 페닐, 나프틸, 바이페닐, 및 피리디닐이 포함된다.
- <31> 용어 "아릴렌"은 상기에 정의된 "아릴" 기의 2가 형태이다.
- <32> 용어 "카르바메이트"는 기 $-O-C(O)-N(R)-$ (여기서, R은 상기에 정의된 바와 같음)을 말한다.
- <33> 용어 "우레일렌"은 기 $-N(R)-C(O)-N(R)-$ (여기서, R은 상기에 정의된 바와 같음)을 말한다.

- <34> 용어 "치환된 아틸"은 C₁₋₄ 알킬, C₁₋₄ 알콕시, 할로젠, 하이드록시, 아미노 및 니트로로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 하나 이상의 치환기로 치환된, 상기에 정의된 바와 같은 아틸기를 말한다.
- <35> 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 단수형 용어, "적어도 하나" 및 "하나 이상"은 서로 바꾸어서 사용된다.
- <36> 또한 본 명세서에서, 종점(endpoint)에 의한 수치 범위의 설명은 종점을 비롯한 그 범위 내에 포함되는 모든 수치를 포함한다(예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4, 5 등을 포함함). 수치가 정수인 경우, 전수(whole number)만 포함된다(예컨대, 1, 2, 3, 4, 5 등).

<37> 상기의 본 발명의 개요는 본 발명의 각각의 개시된 실시 형태 또는 모든 구현 형태를 설명하고자 하는 것이 아니다. 이어지는 설명은 예시적인 실시 형태를 더욱 상세히 예시한다. 본 출원 전체에 걸쳐 여러 곳에서, 실시 예 목록을 통해 지침이 제공되며, 이들 실시예는 개별적으로 그리고 다양한 조합으로 이용될 수 있다. 각각의 경우, 열거된 목록은 단지 대표적인 군으로서의 역할을 하며, 배타적인 목록으로 해석되어서는 안된다.

발명의 상세한 설명

- <39> 일 태양에서, 본 발명은 적어도 하나의 세정 용이성 금속 기재 또는 세정 용이성 금속화 기재를 형성하는 방법을 제공하는데, 이 방법은
- <40> 플라즈마 증착에 의해 기재 표면의 적어도 일부분 상에 규소, 산소 및 수소를 포함하는 층을 형성하는 단계; 및
- <41> 적어도 하나의 실란기를 포함하는 적어도 부분적으로 플루오르화된 조성물을 규소, 산소 및 수소를 포함하는 층의 표면의 적어도 일부분에 적용하는 단계를 포함한다.
- <42> 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "금속 또는 금속화 기재"는 실온에서 고체인, 금속 및/또는 금속 합금으로 구성된 기재를 말한다. 소정 실시 형태에서, 금속 및/또는 금속 합금은 크롬, 크롬 합금, 철, 알루미늄, 구리, 니켈, 아연, 주석, 스테인리스 강, 및 황동으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 소정의 이러한 실시 형태에서, 금속 및/또는 금속 합금은 크롬 또는 스테인리스 강이다. 금속 기재는 주 표면에 하나 이상의 금속 및/또는 금속 합금을 포함하고, 기재의 본체 전체에 걸쳐 하나 이상의 금속 및/또는 금속 합금을 포함한다. 소정 실시 형태에서, 금속 기재의 주 표면은 크롬을 포함한다. 금속화 기재는 주 표면에 하나 이상의 금속 및/또는 금속 합금을 포함한다. 금속화 기재는 열경화성 및 열가소성 중합체 중 하나 또는 둘 모두를 포함하는 중합체성 재료, 세라믹, 유리, 자기(porcelain)뿐만 아니라 금속화 표면을 가질 수 있는 다른 재료를 추가로 포함할 수 있다. 소정 실시 형태에서, 금속화 기재의 주 표면은 크롬을 포함한다. 금속 또는 금속화 기재의 예는 주방 및 욕실 수도꼭지(faucet), 수전(tap), 손잡이, 홈통(spout), 싱크(sink), 배수구(drain), 난간, 타월 걸이, 커튼 봉, 식기세척기 패널, 냉장고 패널, 스토브 윗면(stove top), 스토브, 오븐 및 전자레인지 패널, 배기 후드, 그릴, 금속 휠 또는 림(rim) 등을 포함하지만 이로 한정되지 않는다.
- <43> 플라즈마 증착에 의해 기재의 표면의 적어도 일부분 상에 규소, 산소 및 수소를 포함하는 층을 형성하는 것은, 미국 특허 제6,696,157호 (데이비드(David) 등) 및 제6,878,419호(데이비드 등)에 기재된 것과 같이, RF(고주파) 공급원에 의해 전력이 공급되는 적어도 하나의 전극 및 적어도 하나의 접지 전극이 있는 용량-결합 시스템을 갖는 적합한 반응 챔버 내에서 실시될 수 있다. 도 1은 펌핑 스택(pumping stack; 도시하지 않음)에 의해서 공기가 제거되는 접지 챔버(12)를 도시하는 플라즈마 증착에 적합한 평행판 장치(10)를 나타낸다. 플라즈마를 형성하는 기체 또는 기체들을 반응기 벽을 통해 챔버 중앙의 출구 펌핑 포트에 방사상 내향으로 주입한다. 기재(14)는 RF-전력 공급된 전극(16)에 인접하게 배치된다. 전극(16)은 폴리테트라플루오로에틸렌 지지체(18)에 의해 챔버(12)로부터 절연된다.
- <44> 처리할 기재는 본 기술 분야에 알려진 방법으로 예비 세정하여 플라즈마 증착을 방해할 수 있는 오염물을 제거할 수 있다. 유용한 예비 세정 방법 중 하나는 산소 플라즈마에 노출시키는 것이다. 이러한 예비 세정에서, 챔버 내의 압력은 1.3 Pa (10 mTorr) 내지 27 Pa (200 mTorr)로 유지된다. 플라즈마는 500 W 내지 3000 W의 RF 전력 수준을 사용하여 생성된다.
- <45> 산소 플라즈마에 노출하기 전에 아세톤 또는 에탄올과 같은 유기 용매를 사용하는 용매 세척 단계가 또한 포함될 수 있다.
- <46> 기재는 챔버 내의 전력 공급된 전극 상에 위치하며, 챔버는 공기 및 임의의 불순물을 제거하는 데 필요한 정도로 소기된다. 이는 챔버에 연결된 펌핑 스택에서 진공 펌프에 의해 달성될 수 있다. 반응기의 크기, 전극의 표면적 및 기재의 표면적에 좌우되는 원하는 유량으로 소스 기체(source gas)를 챔버 내로 도입한다. 산소 플

라즈마에서 예비 세정을 실시하는 경우, 기체는 산소이다. 플라즈마 증착 중에, 기체는 유기규소 및/또는 실란 화합물을 포함하며, 유량은 플라즈마 증착을 실시하기에 적합한 압력, 전형적으로 0.13 Pa (0.001 Torr) 내지 130 Pa (1.0 Torr)을 달성하기에 충분하다. 내경이 약 55 cm이고 높이가 약 20 cm인 원통형 반응기에 있어서, 유량은 전형적으로 분당 약 50 내지 약 500의 표준 세제곱센티미터(sccm)이다. 플라즈마 증착의 압력 및 온도 (약 50°C 미만)에서, 기체는 증기 형태로 남아있다. 전력 공급된 전극에 RF 전기장을 인가하여, 기체를 이온화 하고 플라즈마를 생성한다. RF 생성된 플라즈마에서, 에너지는 전자를 통해 플라즈마 내로 커플링된다. 플라즈마는 전극들 사이의 전하 캐리어(charge carrier)로서 작용한다. 플라즈마가 전체 반응 챔버를 채울 수 있고, 전형적으로 유색 구름으로 보일 수 있다.

<47> 플라즈마는 적어도 하나의 전극에 인접한 이온 시스(ion sheath)를 또한 형성한다. 이온 시스는 전형적으로 전극 주위의 더 어두운 영역으로 나타난다. 이온 시스 내에서, 전극을 향해 가속되는 이온이 플라즈마로부터 기체 상에 증착되는 화학종에 충격을 가한다. 이온 시스의 깊이는 통상 약 1 mm 내지 약 50 mm의 범위이고, 사용되는 기체의 유형 및 농도, 챔버 내의 압력, 전극들 사이의 간격 및 전극들의 상대 크기와 같은 인자들에 좌우된다. 예를 들어, 압력이 감소되면 이온 시스의 크기가 증가할 것이다. 전극들이 상이한 크기인 경우, 더 크고 더 강력한 이온 시스가 더 작은 전극 주변에 형성될 것이다. 일반적으로, 전극 크기의 차이가 클수록 이온 시스의 크기 차이가 크며, 이온 시스를 가로지르는 전압이 증가하면 이온 충격 에너지(ion bombardment energy)를 증가시킬 것이다.

<48> 기체를 플라즈마로부터 증착되는 이온 충격된 화학종에 노출시킨다. 플라즈마 내의 생성된 반응성 화학종은 기체의 표면 상에서 반응하여, 층을 형성하고, 그 조성은 플라즈마 내에서 이온화되는 기체의 조성에 의해 제어된다. 층을 형성하는 화학종은 공유 결합에 의해 기체의 표면에 부착될 수 있으며, 따라서 층은 공유 결합에 의해 기체에 접합될 수 있다.

<49> 특정 실시 형태에서, 규소, 산소 및 수소를 포함하는 층을 형성하는 것은 적어도 하나의 유기규소 또는 실란 화합물을 포함하는 기체를 이온화하는 것을 포함한다. 소정의 이러한 실시 형태에서, 적어도 하나의 유기규소 또는 실란 화합물의 규소는 기체 혼합물의 적어도 약 5 원자%의 양으로 존재한다. 따라서, 산소와 같은 반응성 기체 또는 아르곤과 같은 불활성 기체를 유기규소 또는 실란 전구체와 함께 혼합하는 경우, 기체 혼합물 중 규소의 원자%는 혼합물 중 구성성분 기체들의 체적 (또는 몰) 유량에 기초하여 계산된다. 소정의 이러한 실시 형태에서, 기체는 유기규소를 포함한다. 소정의 이러한 실시 형태에서, 유기규소는 트라이메틸실란, 트라이에틸실란, 트라이메톡시실란, 트라이에톡시실란, 테트라메틸실란, 테트라에틸실란, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 헥사메틸사이클로트리실록산, 테트라메틸사이클로테트라실록산, 테트라에틸사이클로테트라실록산, 옥타메틸사이클로테트라실록산, 헥사메틸다이실록산 및 비스트라이메틸실릴메탄 중 적어도 하나를 포함한다. 소정의 이러한 실시 형태에서, 유기규소는 테트라메틸실란을 포함한다. 추가적으로 또는 대안적으로, 소정의 이러한 실시 형태에서, 기체는 실란 화합물을 포함한다. 소정의 이러한 실시 형태에서, 실란 화합물은 SiH_4 (4수소화규소), Si_2H_6 (다이실란), 및 SiClH_3 (클로로실란)을 포함한다. 소정의 이러한 실시 형태에서, 실란 화합물은 SiH_4 (4수소화규소)를 포함한다.

<50> 상기 실시 형태 중 어느 하나를 포함하는 소정 실시 형태에서, 바람직하게 기체는 산소를 추가로 포함한다.

<51> 상기 실시 형태 중 어느 하나를 포함하는 소정 실시 형태에서, 기체는 아르곤, 암모니아, 수소 및 질소 중 적어도 하나를 추가로 포함한다. 각각의 추가적인 기체는 별도로 첨가하거나 또는 서로 조합하여 첨가될 수 있다. 소정의 이러한 실시 형태에서, 기체는 암모니아, 수소 및 질소 중 적어도 하나의 총량이 기체의 약 5 몰% 이상 및 약 50 몰% 이하가 되도록 암모니아, 수소 및 질소 중 적어도 하나를 추가로 포함한다.

<52> 층의 플라즈마 증착은 전형적으로 약 1 내지 약 100 nm/s 범위의 속도로 일어난다. 속도는 압력, 전력, 기체 농도, 기체 유형, 전극의 상대 크기 등을 포함하는 조건에 좌우될 것이다. 일반적으로, 전력, 압력 및 기체 농도가 증가함에 따라 증착 속도가 증가하지만, 이 속도는 상한치에 접근할 수 있다.

<53> 상기 실시 형태 중 어느 하나를 포함하는 소정 실시 형태에서, 규소, 산소 및 수소를 포함하는 층의 플라즈마 증착은 약 2초 이상, 약 5초 이상, 또는 약 10초 이상의 시간 동안 실시된다.

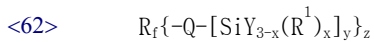
<54> 상기 실시 형태 중 어느 하나를 포함하는 소정 실시 형태에서, 규소, 산소 및 수소를 포함하는 층의 플라즈마 증착은 약 30초, 약 20초 또는 약 15초 이하의 시간 동안 실시된다.

<55> 상기 실시 형태 중 어느 하나를 포함하는 소정 실시 형태에서, 규소, 산소 및 수소를 포함하는 층의 플라즈마

증착은 약 5 초 이상 및 약 15초 이하의 시간 동안 실시된다. 소정의 이러한 실시 형태에서, 시간은 약 10초이다.

- <56> 소정 실시 형태에서, 규소, 산소 및 수소를 포함하는 층의 플라즈마 증착은 기체의 색조 또는 색조의 강도 중 적어도 하나가 변화도록 일정 시간 동안 실시된다. 소정의 이러한 실시 형태에서, 기체의 색조는 시각적으로 관찰되는 바와 같이 청색 색조의 증가를 포함하도록 변한다.
- <57> 상기 실시 형태 중 어느 하나를 포함하는 소정 실시 형태에서, 기체는 규소, 산소 및 수소를 포함하는 층의 플라즈마 증착 전에 산소 플라즈마에 노출된다.
- <58> 플라즈마 증착에 의해 규소, 산소 및 수소를 포함하는 층을 형성한 후에, 층의 표면을 산소 플라즈마에 노출시켜 층의 표면 상에 실라놀기를 형성하거나 또는 추가적인 실라놀기를 형성할 수도 있다. 이러한 후처리에 있어서, 챔버 내 압력은 1.3 Pa (10 mTorr) 내지 27 Pa (200 mTorr)로 유지된다. 산소 플라즈마는 약 50 W 내지 약 3000 W의 RF 전력 수준을 사용하여 생성된다.
- <59> 상기 실시 형태 중 어느 하나를 포함하는 소정 실시 형태에서, 그 증착을 완료한 후, 규소, 산소 및 수소를 포함하는 층을 산소 플라즈마에 노출시킨다.
- <60> 상기 실시 형태 중 어느 하나를 포함하는 소정 실시 형태에서, 규소, 산소 및 수소를 포함하는 층은 바람직하게는 탄소를 추가로 포함한다. 탄소의 존재는 향상된 가요성 및 인성을 층에 부여할 수 있다.
- <61> 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "적어도 하나의 실란기를 포함하는 적어도 부분적으로 플루오르화된 조성물"은 적어도 하나의 폴리플루오로폴리에테르 실란, 퍼플루오로알킬 실란, 플루오르화된 올리고머성 실란, 또는 스왈로우-테일(swallow-tail) 실란을 말한다. 일 실시 형태에서, 적어도 하나의 실란기를 포함하는 적어도 부분적으로 플루오르화된 조성물은 폴리플루오로폴리에테르 실란이다. 폴리플루오로폴리에테르 실란은 하기 화학식 I로 나타내어진다:

화학식 I

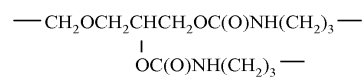


<63> 여기서, R_f는 1가 또는 다가 폴리플루오로폴리에테르 세그먼트이고; Q는 유기 2가 또는 3가 연결기이고; 각각의 Y는 독립적으로 가수분해성 기이고; R¹은 알킬기 또는 페닐기이고; x는 0 또는 1 또는 2이고; y는 1 또는 2이고, z는 1, 2, 3 또는 4이다.

<64> 1가 또는 다가 폴리플루오로폴리에테르 세그먼트, R_f는 포화 또는 불포화될 수 있는 선형, 분지형 및/또는 환형 구조를 포함하며, 둘 이상의 사슬내 산소 원자를 포함한다. R_f는 바람직하게는 퍼플루오르화된 기이다(즉, 모든 C-H 결합이 C-F 결합으로 대체된다). 그러나, 수소 또는 염소 중 어느 하나의 1개 이하의 원자가 2개의 탄소 원자마다 존재한다면, 수소 또는 염소 원자가 불소 원자 대신에 존재할 수 있다. 수소 및/또는 염소가 존재하는 경우, 바람직하게는 R_f는 적어도 하나의 퍼플루오로메틸기를 포함한다.

<65> 유기 2가 또는 3가 연결기, Q는 포화 또는 불포화될 수 있는 선형, 분지형, 또는 환형 구조를 포함할 수 있다. 유기 2가 또는 3가 연결기, Q는 황, 산소 및 질소로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 선택적으로 포함하고/하거나, 에스테르, 아미드, 설포아미드, 카르보닐, 카르보네이트, 우레일렌, 및 카르바메이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 작용기를 선택적으로 포함한다. Q는 2 이상의 탄소 원자 내지 약 25 이하의 탄소 원자를 포함한다. Q는 바람직하게는 가수분해에 대해 실질적으로 안정하다. 하나 이상의 Q기가 존재하는 경우, Q기는 동일하거나 상이할 수 있다.

<66> 상기 실시 형태 중 어느 하나를 포함하는 소정 실시 형태에서, Q는 -C(O)N(R)-(CH₂)_k-, -S(O)₂N(R)-(CH₂)_k-, -(CH₂)_k-, -CH₂O-(CH₂)_k-, -C(O)S-(CH₂)_k-, -CH₂OC(O)N(R)-(CH₂)_k-, 및



<67> <68> (여기서, R은 수소 또는 C₁₋₄ 알킬이고, k는 2 내지 약 25임)와 같은 유기 연결기를 포함한다. 소정의 이러한

실시 형태에서, k는 2 내지 약 15 또는 2 내지 약 10이다.

- <69> 가수분해성 기, Y는 동일하거나 상이할 수 있으며, 예를 들어 물의 존재 하에, 선택적으로 산성 또는 염기성 조건 하에 가수분해되어 축합 반응을 겪을 수 있는 기, 예를 들어 실라놀기를 생성할 수 있다.
- <70> 상기 실시 형태 중 어느 하나를 포함하는 소정 실시 형태에서, 폴리플루오로폴리에테르 실란은 하기 화학식 Ia로 나타내어진다:

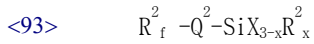
화학식 Ia

- <71> $R_f[Q'-C(R)_2-Si(Y')_{3-x}(R^{1a})_x]_z$
- <72> 여기서,
- <73> R_f 는 1가 또는 다가 폴리플루오로폴리에테르 세그먼트이고,
- <74> Q' 은 유기 2가 연결기이고,
- <75> 각각의 R 은 독립적으로 수소 또는 C_{1-4} 알킬기이고,
- <76> 각각의 Y' 은 할로젠, 알콕시, 아실옥시, 폴리알킬렌옥시, 및 아릴옥시 기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는 가수분해성 기이고;
- <77> R^{1a} 는 C_{1-8} 알킬 또는 페닐 기이고;
- <78> x 는 0 또는 1 또는 2이고;
- <79> z 는 1, 2, 3 또는 4이다.
- <80> 화학식 I 또는 화학식 Ia의 상기 실시 형태 중 어느 하나를 포함하는 소정 실시 형태에서, 1가 또는 다가 폴리플루오로폴리에테르 세그먼트, R_f 는 $-(C_nF_{2n})-$, $-(C_nF_{2n}O)-$, $-(CF(Z))-$, $-(CF(Z)O)-$, $-(CF(Z)C_nF_{2n}O)-$, $-(C_nF_{2n}CF(Z)O)-$, $-(CF_2CF(Z)O)-$, 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 퍼플루오르화된 반복 단위를 포함하고; Z 는 퍼플루오로알킬기, 산소 함유 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로알콕시기, 또는 산소 치환된 퍼플루오로알콕시기이고, 이들 각각은 선형, 분지형 또는 환형일 수 있으며 1 내지 9개의 탄소 원자 및 최대 4개의 산소 원자 - 산소를 함유하거나 산소로 치환될 때 - 를 가질 수 있으며; n 은 1 내지 12의 정수이다. 이들 화합물은 특성상 올리고머 또는 중합체이므로 혼합물로서 존재하며 그대로 사용하기에 적합하다. 퍼플루오르화된 반복 단위는 랜덤하게, 블록으로, 또는 교대하는 순서로 배열될 수 있다. 소정의 이러한 실시 형태에서, 폴리플루오로폴리에테르 세그먼트는 $-(C_nF_{2n}O)-$, $-(CF(Z)O)-$, $-(CF(Z)C_nF_{2n}O)-$, $-(C_nF_{2n}CF(Z)O)-$, $-(CF_2CF(Z)O)-$, 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 퍼플루오르화된 반복 단위를 포함한다. 소정의 이러한 실시 형태에서, n 은 1 내지 12, 1 내지 6, 1 내지 4, 또는 1 내지 3의 정수이다.
- <81> 상기 실시 형태 중 어느 하나를 포함하는 소정 실시 형태에서, R_f 는 1가이고 z 는 1이다. 소정의 이러한 실시 형태에서, R_f 는 $C_nF_{2n+1}-$, $C_nF_{2n+1}O-$, 및 $X'C_nF_{2n}O-$ (여기서, X' 은 수소 또는 염소 원자임)으로 이루어진 군으로부터 선택된 기로 종결된다. 소정의 이러한 실시 형태에서, 말단기는 $C_nF_{2n+1}-$ 또는 $C_nF_{2n+1}O-$ (여기서, n 은 1 내지 6 또는 1 내지 3의 정수임)이다. 소정의 이러한 실시 형태에서, R_f 의 근사 평균 구조(approximate average structure)는 $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)-$ 또는 $CF_3O(C_2F_4O)_pCF_2-$ (여기서, p 의 평균값은 3 내지 50임)이다.
- <82> R_f 가 1가인 경우를 제외한 상기 실시 형태 중 어느 하나를 포함하는 소정 실시 형태에서, R_f 는 2가이고 z 는 2이다. 소정의 이러한 실시 형태에서, R_f 는 $-CF_2O(CF_2O)_m(C_2F_4O)_pCF_2-$, $-CF(CF_3)-(OCF_2CF(CF_3))_pO-R_f'-O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)-$, $-CF_2O(C_2F_4O)_pCF_2-$, 및 $-(CF_2)_3O(C_4F_8O)_p(CF_2)_3-$ 로 이루어진 군으로부터 선택되며, 여기서 R_f' 은 적어도 하나의 탄소 원자를 포함하며 0 또는 N 이 사슬에서 선택적으로 개재된 2가의 퍼플루오로알킬렌기이며, m 은 1 내지 50이고, p 는 3 내지 40이다. 소정의 이러한 실시 형태에서, R_f' 은 (C_nF_{2n}) 이고, 여기서 n 은 2 내지 4이다. 소정의 이러한 실시 형태에서, R_f 는 $-CF_2O(CF_2O)_m(C_2F_4O)_pCF_2-$, $-CF_2O(C_2F_4O)_pCF_2-$, 및 $-CF(CF_3)-$

$(OCF_2CF(CF_3))_pO-(C_nF_{2n})-O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)-$ 로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 n은 2 내지 4이고, m+p 또는 p+p 또는 p의 평균값은 약 4 내지 약 24이다.

- <83> 상기한 폴리플루오로폴리에테르 실란은 전형적으로 올리고머 및/또는 중합체의 분포(distribution)를 포함하므로, p 및 m은 정수가 아닐 수 있다. 상기의 구조는 근사 평균이 이러한 분포보다 큰 근사 평균 구조이다. 이러한 분포는 또한 실란기가 전혀 없거나 또는 둘 초과의 실란기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르를 포함할 수 있다. 전형적으로, 실란기가 없는 화합물을 약 10 중량% 미만으로 포함하는 분포를 사용할 수 있다.
- <84> 유기 2가 연결기, Q'이 존재하는 상기 실시 형태 중 어느 하나를 포함하는 소정 실시 형태에서, Q'은 1 내지 약 15 개의 탄소 원자 및 선택적으로 1 내지 4개의 헤테로원자 및/또는 1 내지 4개의 작용기를 포함하는 포화 또는 불포화 탄화수소기이다. 소정의 이러한 실시 형태에서, Q'은 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 포함하고 선택적으로 1 내지 4개의 헤테로원자 및/또는 1 내지 4개의 작용기를 포함하는 선형 탄화수소이다. 소정의 이러한 실시 형태에서, Q'은 하나의 작용기를 포함한다. 소정의 이러한 실시 형태에서, Q'은 바람직하게는 $-C(O)N(R)(CH_2)_2-$, $-OC(O)N(R)(CH_2)_2-$, $-CH_2O(CH_2)_2-$, 또는 $-CH_2OC(O)N(R)-(CH_2)_2-$ 이고, 여기서 R은 수소 또는 C_{1-4} 알킬이다.
- <85> R이 존재하는 상기 실시 형태 중 어느 하나를 포함하는 소정 실시 형태에서, R은 수소이다.
- <86> 가수분해성 기, Y 또는 Y'이 존재하는 상기 실시 형태 중 어느 하나를 포함하는 소정 실시 형태에서, 각각의 Y 또는 Y'은 독립적으로 할로젠, 알콕시, 아실옥시, 아릴옥시 및 폴리알킬렌옥시와 같은 기이다. 알콕시는 $-OR'$ 이고, 아실옥시는 $-OC(O)R'$ 이며, 여기서 각각의 R'은 독립적으로 하나 이상의 할로젠 원자로 선택적으로 치환된 저급 알킬기이다. 소정 실시 형태에서, R'은 바람직하게는 C_{1-6} 알킬이고 더욱 바람직하게는 C_{1-4} 알킬이다. 아릴옥시는 $-OR''$ 이고, 여기서 R''은 할로젠 원자 및 하나 이상의 할로젠 원자로 선택적으로 치환된 C_{1-4} 알킬로부터 독립적으로 선택된 하나 이상의 치환기로 선택적으로 치환된 아릴이다. 소정 실시 형태에서, R''은 바람직하게는 비치환된 또는 치환된 C_{6-12} 아릴이고 더욱 바람직하게는 비치환된 또는 치환된 C_{6-10} 아릴이다. 폴리알킬렌옥시는 $-O-(CHR^4-CH_2O)_q-R^3$ 이고, 여기서 R^3 는 C_{1-4} 알킬이고, R^4 는 수소 또는 메틸이며, 적어도 70%의 R^4 가 수소이고, q는 1 내지 40, 바람직하게는 2 내지 10이다.
- <87> 상기 실시 형태 중 어느 하나를 포함하는 소정 실시 형태에서, x는 0이다.
- <88> 소정 실시 형태에서, 폴리플루오로폴리에테르 실란의 수평균 분자량은 약 750 내지 약 6000, 바람직하게는 약 800 내지 약 4000이다.
- <89> 상기 실시 형태 중 어느 하나, 특히 화학식 Ia를 포함하는 소정 실시 형태에서, R_f 는 $-CF_2O(CF_2O)_m(C_2F_4O)_pCF_2-$ 이고, $Q'-C(R)_2-Si(Y')_{3-x}(R^a)_x$ 는 $C(O)NH(CH_2)_3Si(OR')_3$ 이며, 여기서 R'은 메틸 또는 에틸이다. 소정의 이러한 실시 형태에서, m 및 p는 각각 약 9 내지 12이다.
- <90> 상기한 화학식 I 및 Ia의 화합물은 표준 기술을 사용하여 합성할 수 있다. 예를 들어, 구매가능하거나 또는 쉽게 합성되는 퍼플루오로폴리에테르 에스테르(또는 이의 작용성 유도체)를 미국 특허 제3,810,874호(미츨(Mitsch) 등)에 따라 3-아미노프로필알콕시실란과 같은 작용화된 알콕시실란과 조합할 수 있다. 실란기를 퍼플루오로폴리에테르에 혼입시키는 데에 에스테르 이외의 작용기가 동일한 편의성을 가지고 사용될 수 있다는 것이 이해될 것이다.
- <91> 퍼플루오로폴리에테르 다이에스테르는, 예를 들어, 탄화수소 폴리에테르 다이에스테르의 직접 플루오르화(fluorination)를 통해 제조할 수 있다. 직접 플루오르화는 탄화수소 폴리에테르 다이에스테르를 희석된 형태의 F_2 와 접촉시키는 것을 포함한다. 탄화수소 폴리에테르 다이에스테르의 수소 원자를 불소 원자로 대체함으로써, 일반적으로 상응하는 퍼플루오로폴리에테르 다이에스테르가 얻어질 것이다. 직접 플루오르화 방법은, 예를 들어, 미국 특허 제5,578,278호(폴(Fall) 등) 및 제5,658,962호(무어(Moore) 등)에 개시되어 있다.
- <92> 다른 실시 형태에서, 하나 이상의 실란기를 포함하는 적어도 부분적으로 플루오르화된 조성물은 하기 화학식 II의 퍼플루오로알킬 실란이다:

화학식 II



<94> 여기서, R_f^2 는 선택적으로 하나 이상의 헤테로원자(예를 들어, 산소 원자)를 포함하는 퍼플루오르화된 기이고; 연결기 Q^2 는 하나 이상의 헤테로원자(예컨대, 산소, 질소 또는 황) 또는 작용기(예컨대, 카르보닐, 아미도 또는 설포아미도)를 포함하고 약 2 내지 약 16개의 탄소 원자(바람직하게는, 약 3 내지 약 10개의 탄소 원자)를 포함하는 2가 알킬렌기, 아릴렌기, 또는 그 혼합물이고; R^2 는 저급 알킬기(예컨대, C₁₋₄ 알킬기, 바람직하게는 메틸기)이고; X는 할로겐 (예를 들어, 염소 원자), 저급 알콕시기 (예컨대, C₁₄ 알콕시기, 바람직하게는 메톡시 또는 에톡시 기), 또는 아실옥시기 (예컨대, OC(O)R³, 여기서 R³는 C₁₋₄ 알킬기임)이고; x는 0 또는 1이다. 소정 실시 형태에서, 바람직하게는 x는 0이다. 소정의 이러한 실시 형태에서, 각각의 X기는 저급 알콕시기이다. 소정의 이러한 실시 형태에서, X는 메톡시 또는 에톡시이다. 대안적으로, X기는 적어도 하나의 아실옥시 또는 할라이드 기를 포함한다. 소정의 이러한 실시 형태에서 각각의 X는 할라이드이고, 소정의 이러한 실시 형태에서 각각의 X는 클로라이드이다.

<95> 화학식 II의 소정 실시 형태에서, 퍼플루오르화된 기, R_f^2 는 포화 또는 불포화될 수 있는 선형, 분지형, 또는 환형 구조를 포함할 수 있다. 소정의 이러한 실시 형태에서, R_f^2 는 퍼플루오로알킬기 (C_nF_{2n+1})이며, 여기서 n은 약 3 내지 약 20이고, 더욱 바람직하게는 약 3 내지 약 12이고, 가장 바람직하게는 약 3 내지 약 8이다. 2가 Q^2 기는 포화 또는 불포화될 수 있는 선형, 분지형, 또는 환형 구조를 포함할 수 있다. 소정의 이러한 실시 형태에서, 2가 Q^2 기는 상기한 바와 같이 예를 들어 헤테로원자 또는 작용기를 포함하는 선형 기이다.

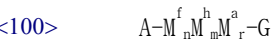
<96> 전형적으로, 적합한 플루오르화된 실란은 이성질체의 혼합물 (예컨대, 선형 및 분지형 퍼플루오로알킬기를 포함하는 화합물들의 혼합물)을 포함한다. 상이한 n 값을 나타내는 퍼플루오로알킬 실란들의 혼합물을 또한 사용할 수 있다.

<97> 소정 실시 형태에서, 퍼플루오로알킬 실란은 하기의 임의의 하나 또는 임의의 조합을 포함한다:
 $C_3F_7CH_2OCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$; $C_7F_{15}CH_2OCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$; $C_7F_{15}CH_2OCH_2CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$;
 $C_7F_{15}CH_2OCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$; $C_7F_{15}CH_2OCH_2CH_2CH_2SiCl_3$; $C_7F_{15}CH_2OCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)Cl_2$;
 $C_7F_{15}CH_2OCH_2CH_2CH_2SiCl(OCH_3)_2$; $C_7F_{15}CH_2OCH_2CH_2CH_2SiCl_2(OC_2H_5)$; $C_7F_{15}C(O)NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$;
 $CF_3(CF_2CF(CF_3))_3CF_2C(O)NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$; $C_8F_{17}SO_2N(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$;
 $C_8F_{17}SO_2N(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$; $C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$; $C_8F_{17}CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$;
 $C_6F_{13}CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$; $C_8F_{17}CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$; $C_8F_{17}SO_2N(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_2SiCl_3$;
 $C_8F_{17}SO_2N(CH_3)CH_2CH_2CH_2Si(CH_3)Cl_2$; 및 $C_8F_{17}CH_2OCH_2CH_2CH_2Si(OAc)_3$.

<98> 화학식 II의 퍼플루오로알킬 실란을 제조하는 방법이 알려져 있다. 예를 들어, 미국 특허 제5,274,159호(펠러 라이트(Pellerite) 등)를 참조한다.

<99> 다른 실시 형태에서, 적어도 하나의 실란기를 포함하는 적어도 부분적으로 플루오르화된 조성물은 하기 화학식 III의 플루오르화된 올리고머성 실란이다:

화학식 III



<101> 여기서, A는 수소 또는 개시 화학종(즉, 자유 라디칼 개시제의 분해로부터 유도되거나 또는 사슬 전달제로부터 유도되는 라디칼을 갖는 유기 화합물)의 잔기이고;

<102> M^f 는 하나 이상의 플루오르화된 단량체로부터 유도된 단위를 나타내고;

<103> M^h 는 하나 이상의 플루오르화되지 않은 단량체로부터 유도된 단위를 나타내고;

- <104> M^a 는 화학식 SiY''_3 로 나타내어지는 실릴기를 갖는 단위를 나타내며,
- <105> 여기서 각각의 Y'' 은 독립적으로 알킬기, 아릴기, 또는 상기에 정의된 바와 같은 가수분해성 기를 나타내고;
- <106> G는 사슬 전달제의 잔기를 포함하며, 화학식 $-S-Q''-SiY_3$ 를 갖는 1가 유기 기이며,
- <107> 여기서 Q'' 은 하기에 정의된 바와 같은 유기 2가 연결기이고,
- <108> 각각의 Y는 독립적으로 Y의 상기의 정의 중 어느 하나에 따른 가수분해성 기이다.
- <109> n, m, 및 r의 합으로 나타내어지는 단위들의 총수는 화합물이 올리고머성이 되도록 일반적으로 적어도 2이고 바람직하게는 적어도 3이다. 플루오르화된 올리고머성 실란에서 n 값은 1 내지 100이고, 바람직하게는 1 내지 20이다. m 및 r 값은 0 내지 100이고, 바람직하게는 0 내지 20이다. 바람직한 실시 형태에 따르면, m 값은 n 값보다 작고 $n+m+r$ 은 적어도 2이다.
- <110> 플루오르화된 올리고머성 실란은 전형적으로 수평균 분자량이 400 내지 100000, 바람직하게는 600 내지 20000, 더욱 바람직하게는 1000 내지 10000이다. 플루오르화된 올리고머성 실란은 바람직하게는 적어도 5 몰% (단위 M^f , M^h 및 M^a 의 전체 몰 기준)의 가수분해성 기를 포함한다. 단위 M^h 및/또는 M^a 가 존재하는 경우, 단위 M^f , M^h 및/또는 M^a 는 랜덤하게 분포될 수 있다.
- <111> 본 발명에 유용한 플루오르화된 올리고머성 실란의 제조는 화합물들의 혼합물을 야기하며, 따라서 일반식 III은 화합물들의 혼합물을 나타내며 화학식 III의 지수 n, m 및 r은 이러한 혼합물 중의 상응하는 단위의 몰 양을 나타내는 것으로서 이해되어야만 한다는 것이 당업자에 의해 또한 이해될 것이다. 따라서, n, m 및 r이 분수 값일 수 있다는 것이 명백할 것이다.
- <112> 플루오르화된 올리고머성 실란의 단위 M_n^f 은 플루오르화된 단량체, 바람직하게는 불소화합물계 아크릴레이트 및 메타크릴레이트로부터 유도된다.
- <113> 플루오르화된 올리고머성 실란의 제조를 위한 플루오르화된 단량체의 예는 하기 일반식으로 나타내어질 수 있는 것들을 포함한다:
- <114> $R_f^3-Q''-E$
- <115> 여기서, R_f^3 는 적어도 3개의 탄소 원자를 갖는 부분적으로 또는 완전히 플루오르화된 지방족 기 또는 플루오르화된 폴리에테르 기를 나타내며, Q'' 은 결합 또는 유기 2가 연결기이고, E는 에틸렌계 불포화 기를 나타낸다. 에틸렌계 불포화 기 E는 플루오르화되거나 또는 플루오르화되지 않을 수 있다.
- <116> 불소화합물계 단량체 중의 부분적으로 또는 완전히 플루오르화된 지방족 기, R_f^3 는 플루오르화된, 바람직하게는 포화된 비-극성, 1가 지방족 라디칼일 수 있다. 이는 직쇄, 분지쇄, 또는 환형 또는 그 조합일 수 있다. 산소, 2가 또는 6가 황, 또는 질소와 같은 헤테로원자를 포함할 수 있다. R_f^3 는 바람직하게는 완전히 플루오르화된 라디칼이지만, 수소 또는 염소 원자 중 1개 이하의 원자가 탄소 원자 2개마다 존재하는 경우에 수소 또는 염소 원자가 존재할 수 있다. R_f^3 기는 적어도 2개 및 최대 18개의 탄소 원자, 바람직하게는 3 내지 14개, 더욱 바람직하게는 4 내지 10개, 특히 4개의 탄소 원자를 갖는다. R_f^3 기의 말단부는 퍼플루오르화된 부분으로, 이는 바람직하게는 적어도 7개의 불소 원자를 포함할 것이며, 예컨대, $CF_3CF_2CF_2-$ 및 $(CF_3)_2CF-$ 이다. 바람직한 R_f^3 기는 완전히 또는 사실상 플루오르화되며, 바람직하게는 화학식 $C_nF_{2n+1}-$ (여기서, n은 3 내지 18, 특히 4 내지 10임)의 퍼플루오로알킬기이다. R_f^3 기가 C_4F_9- 인 화합물은 R_f^3 기가 더 많은 탄소 원자를 갖는 퍼플루오르화된 기로 이루어지는 화합물보다 일반적으로 더 환경친화적이다.
- <117> R_f^3 기는 또한 퍼플루오로폴리에테르 기일 수 있는데, 이는 포화 또는 불포화될 수 있고 하나 이상의 산소 원자

로 치환될 수 있는 선형, 분지형 및/또는 환형 구조를 포함할 수 있다. 소정 실시 형태에서, R_f^3 는 $-(C_nF_{2n})-$, $-(C_nF_{2n}O)-$, $-(CF(Z))-$, $-(CF(Z)O)-$, $-(CF(Z)C_nF_{2n}O)-$, $-(C_nF_{2n}CF(Z)O)-$, $-(CF_2CF(Z)O)-$ 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 퍼플루오르화된 반복 단위를 포함한다. 소정의 이러한 실시 형태에서, Z는 퍼플루오로알킬기, 산소 함유 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로알콕시기 또는 산소 치환된 퍼플루오로알콕시기이며, 이들 각각은 선형, 분지형, 환형일 수 있고 1 내지 9개의 탄소 원자, 및 최대 4개의 산소 원자 - 산소를 함유하거나 산소로 치환될 때 - 를 가질 수 있다. 소정의 이러한 실시 형태에서, R_f^3 는 $C_nF_{2n+1}-$, $C_nF_{2n+1}O-$ 및 $X'C_nF_{2n}O-$ (여기서, X'은 수소 또는 염소 원자임)로 이루어진 군으로부터 선택된 기로 종결된다. 소정의 이러한 실시 형태에서, 말단기는 $C_nF_{2n+1}-$ 또는 $C_nF_{2n+1}O-$ 이다. 이러한 반복 단위 또는 말단기에서, n은 1 이상의 정수이다. 소정 실시 형태에서, n은 1 내지 12, 1 내지 6, 또는 바람직하게는 1 내지 4의 정수이다. 소정의 이러한 실시 형태에서, R_f^3 의 근사 평균 구조는 $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)-$ 또는 $CF_3O(C_2F_4O)_pCF_2-$ (여기서, p의 평균값은 1 내지 약 50 임)이다. 합성시, 이들 물질은 전형적으로 중합체의 혼합물을 포함한다. 근사 평균 구조는 중합체의 혼합물의 근사 평균이다.

<118> 연결기 Q'은 플루오로지방족 또는 플루오르화된 폴리에테르 기 R_f^3 를 자유 라디칼 중합성 기 E에 연결하며, 일반적으로 플루오르화되지 않은 유기 연결기이다. 연결기는 화학 결합될 수 있으나, 바람직하게는 1 내지 약 20 개의 탄소 원자를 포함하며, 선택적으로 산소, 질소 또는 황 함유 기 또는 그 조합을 포함할 수 있다. 연결기는 바람직하게는 자유 라디칼 올리고머화를 실질적으로 방해하는 작용기 (예컨대, 중합성 올레핀계 이중 결합, 티올, 및 당업자에게 알려져 있는 다른 이러한 작용기)가 없다. 적합한 유기 2가 연결기, Q'은 예를 들어, $-C(O)Q^a-R^5-Q^b-C(O)-$, $-C(O)O-CH_2-CH(OH)-R^5-Q^a-C(O)-$, $-L^1-Q^a-C(O)NH-L^2-$, $-R^5-Q^a-C(O)-$, $-C(O)Q^a-R^5-$, $-R^5-$, $-C(O)Q^a-R^5-Q^a-$, $-S(O)_2NR^5-Q^a-$, $-S(O)_2NR^5-$ 및 $-S(O)_2NR^5-Q^a-C(O)-$ 를 포함하며, 여기서 Q^a 및 Q^b 는 독립적으로 O 또는 NR을 나타내고, R은 수소 또는 C_{1-4} 알킬이고, R^5 는 O 또는 N과 같은 하나 이상의 헤테로원자가 개재될 수 있는 선형, 환형 또는 분지형 알킬렌기를 나타내고, L^1 및 L^2 는 각각 독립적으로 알킬렌기, 카르보닐기, 카르복시 아미도 알킬렌기 및/또는 카르복시 알킬렌기를 포함하는 플루오르화되지 않은 유기 2가 연결기를 나타낸다. 바람직한 연결기, Q'은 $-S(O)_2N(R)-(CH_2)_d-OC(O)-$ 및 $-(CH_2)_d-OC(O)-$ (여기서, d는 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 4의 정수임)를 포함한다.

<119> 상기한 바와 같은 불소화합물계 단량체 $R_f^3-Q'-E$ 및 이의 제조 방법이 알려져 있으며, 예컨대 미국 특허 제 2,803,615호(알브레히트(Ahlbrecht) 등)에 개시되어 있다. 이러한 화합물의 예는 일반적인 부류의 불소화합물계 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 비닐 에테르, 및 플루오르화된 설포아미도 기를 포함하는 알릴 화합물, 불소화합물계 텔로머(telomer) 알코올로부터 유도된 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 불소화합물계 카르복실산으로부터 유도된 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 및 1997년 1월 15일 공개된 유럽 특허 제 0 526 976호에 개시된 바와 같은 퍼플루오로알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 포함한다.

<120> 퍼플루오로폴리에테르 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트가 미국 특허 제 4,085,137호(미츨(Mitsch) 등)에 기재되어 있다.

<121> 플루오르화된 단량체의 바람직한 예는 $CF_3(CF_2)_2CH_2OC(O)CH=CH_2$, $CF_3(CF_2)_2CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$, $CF_3(CF_2)_3CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$, $CF_3(CF_2)_3CH_2OC(O)CH=CH_2$, $CF_3(CF_2)_3S(O)_2N(R^a)-(CH_2)_2-OC(O)CH=CH_2$, $CF_3(CF_2)_3S(O)_2N(R^a)-(CH_2)_2-OC(O)C(CH_3)=CH_2$, $CF_3(CF_2)_3S(O)_2N(CH_3)-(CH_2)_2-OC(O)C(CH_3)=CH_2$, $CF_3(CF_2)_3S(O)_2N(CH_3)-(CH_2)_2-OC(O)CH=CH_2$, $CF_3CF_2(CF_2CF_2)_{2-8}(CH_2)_2OC(O)CH=CH_2$, $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2OC(O)CH=CH_2$, $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$, $CF_3(CF_2)_7S(O)_2N(R^a)-(CH_2)_2-OC(O)CH=CH_2$, $CF_3(CF_2)_7S(O)_2N(R^a)-(CH_2)_2-OC(O)C(CH_3)=CH_2$, $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2S(O)_2N(CH_3)-(CH_2)_2-OC(O)C(CH_3)=CH_2$, $CF_3O(CF_2CF_2)_4CH_2OC(O)CH=CH_2$, $CF_3O(CF_2CF_2)_4CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$, $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)CH_2OC(O)CH=CH_2$, 및

$C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_uCF(CF_3)CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$ 를 포함하며;

<122> 여기서 R^a 는 메틸, 에틸 또는 n-부틸을 나타내고, u는 약 1 내지 50이다.

<123> 플루오르화된 올리고머성 실란의 단위 M^h (존재하는 경우)는 일반적으로 플루오르화되지 않은 단량체, 바람직하게는 중합성 기 및 탄화수소 부분으로 이루어진 단량체로부터 유도된다. 단량체를 포함하는 탄화수소 기는 잘 알려져 있으며 일반적으로 구배가능하다. 단량체를 포함하는 탄화수소의 예는 하기 화학식에 따른 것들을 포함한다:

<124> $R^h-Q'''-E$

<125> 여기서, R^h 는 하나 이상의 옥시알킬렌기 또는 하나 이상의 반응성 기, 예를 들어 하이드록시기, 아미노기, 에폭시기, 및 염소 및 브롬과 같은 할로젠 원자를 선택적으로 포함하는 탄화수소기이고, Q''' 은 화학 결합 또는 Q'' 에 대해 상기에 정의된 바와 같은 2가 연결기 이고, E는 상기에 정의된 바와 같은 에틸렌계 불포화 기이다. 탄화수소기는 바람직하게는 선형, 분지형 또는 환형 알킬기, 아릴알킬렌기, 알킬아릴렌기, 및 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직한 탄화수소기는 4 내지 30개의 탄소 원자를 포함한다.

<126> 단위 M^h 가 유도될 수 있는 플루오르화되지 않은 단량체의 예는 자유 라디칼 중합이 가능한 일반적인 부류의 에틸렌계 화합물, 예를 들어 알릴 아세테이트 및 알릴 헵타노에이트와 같은 알릴 에스테르; 세틸 비닐 에테르, 도데실 비닐 에테르, 2-클로로에틸 비닐 에테르, 에틸 비닐 에테르와 같은 알킬 비닐 에테르 또는 알킬 알릴 에테르; 아크릴산, 메타크릴산, 알파-클로로 아크릴산, 크로톤산, 말레산, 푸마르산, 및 이타콘산과 같은 불포화 산의 무수물 및 에스테르; 비닐, 알릴, 메틸, 부틸, 아이소부틸, 헥실, 헵틸, 2-에틸헥실, 사이클로헥실, 라우릴, 스테아릴, 아이소보르닐 또는 알콕시에틸 아크릴레이트 및 메타크릴레이트; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 2-클로로아크릴로니트릴, 2-시아노에틸 아크릴레이트, 알킬 시아노아크릴레이트와 같은 알파-베타 불포화 니트릴; 알릴 글리콜레이트, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, n-다이아이소프로필 아크릴아미드, 다이아세톤 아크릴아미드, N,N-다이에틸아미노에틸메타크릴레이트, N-t-부틸아미노 에틸 메타크릴레이트; 스티렌 및 그 유도체, 예를 들어 비닐톨루엔, 알파-메틸스티렌, 알파-시아노메틸 스티렌; 에틸렌, 프로필렌, 아이소부텐, 3-클로로-1-아이소부텐, 부타다이엔, 아이소프렌, 클로로 및 다이클로로부타다이엔, 2,5-다이메틸-1,5-헥사다이엔과 같은, 할로젠을 포함할 수 있는 저급 올레핀계 탄화수소, 및 비닐 및 비닐리텐 클로라이드와 같은 알릴 또는 비닐 할라이드를 포함한다. 바람직한 플루오르화되지 않은 단량체는 옥타데실 메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, N-메틸올-아크릴아미드, 아이소부틸 메타크릴레이트, 에틸헥실 아크릴레이트 및 에틸헥실 메타크릴레이트; 및 비닐클로라이드 및 비닐리텐 클로라이드로부터 선택된 것들과 같은 단량체를 포함하는 탄화수소기를 포함한다.

<127> 본 발명에 유용한 플루오르화된 올리고머성 실란은 일반적으로 상기에 정의된 바와 같은 하나 이상의 플루오르화되지 않은 단량체로부터 유도된 단위의 말단의 가수분해성 기를 갖는 실릴기를 갖는 단위 M^a 를 추가로 포함한다. 단위 M^a 의 예는 하기 일반식에 상응하는 것들을 포함한다:

<128> $E-Z-SiY'''_3$

<129> 여기서, E는 상기에 정의된 바와 같은 에틸렌계 불포화 기이고, Y''' 은 상기에 정의된 바와 같고, Z는 화학 결합 또는 1 내지 20 개의 탄소 원자 및 선택적으로 산소, 질소 또는 황 함유 기 또는 그 조합을 포함하는 2가 연결기이다. Z는 바람직하게는 자유 라디칼 올리고머화를 실질적으로 방해하는 작용기 (예컨대, 중합성 올레핀계 이중 결합, 티올, 및 당업자에게 알려져 있는 다른 이러한 작용기)가 없다. 적합한 연결기 Z의 예는 직쇄, 분지쇄, 또는 환형 알킬렌, 아릴렌, 아릴알킬렌, 옥시알킬렌, 카르보닐옥시알킬렌, 옥시카르복시알킬렌, 카르복시아미도알킬렌, 옥시카르보닐아미도알킬렌, 우레일렌알킬렌, 및 그 조합을 포함한다. 소정 실시 형태에서, Z는 알킬렌, 옥시알킬렌, 카르보닐옥시알킬렌, 및 하기 화학식으로 이루어진 군으로부터 선택된다:

<130> $-Q^3-T-C(O)NH-Q^4-$

<131> 여기서, Q^3 및 Q^4 는 독립적으로 알킬렌, 아릴렌, 옥시알킬렌, 카르보닐옥시알킬렌, 옥시카르복시알킬렌, 카르복시아미도알킬렌, 옥시카르보닐아미도알킬렌, 및 우레일렌알킬렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 유기 2가 연결

기이고; T는 O 또는 NR^6 (여기서, R^6 는 수소, C_{1-4} 알킬, 또는 아릴임)이다. 소정의 이러한 실시 형태에서, Q^4 는 알킬렌 또는 아릴렌이다. 이러한 단량체의 전형적인 예는 비닐트라이클로로실란, 비닐트라이메톡시실란, 비닐트라이에톡시실란, 및 알콕시실란 작용화된 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 예를 들어 트라이메톡시실릴프로필 메타크릴레이트 등을 포함한다.

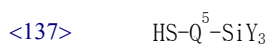
<132> 플루오르화된 올리고머성 실란은 사슬 전달제의 존재 하에 플루오르화된 단량체와 선택적으로 플루오르화되지 않은 단량체 및/또는 실릴기를 포함하는 단량체의 자유 라디칼 중합을 통해 편리하게 제조된다. 자유 라디칼 개시제가 중합 또는 올리고머화 반응을 개시하는 데 일반적으로 사용된다. 일반적으로 알려져 있는 자유 라디칼 개시제를 사용할 수 있으며, 그 예는 아조비스아이소부티로니트릴(AIBN), 아조-2-시아노발레르산 등과 같은 아조 화합물, 쿠멘, t-부틸 및 t-아밀 하이드로퍼옥사이드와 같은 하이드로퍼옥사이드, 다이-t-부틸 및 다이쿠밀 퍼옥사이드와 같은 다이알킬 퍼옥사이드, t-부틸퍼벤조에이트 및 다이-t-부틸퍼옥시 프탈레이트와 같은 퍼옥시 에스테르, 벤조일 퍼옥사이드 및 라우로일 퍼옥사이드와 같은 다이아실퍼옥사이드를 포함한다.

<133> 올리고머화 반응은 유기 자유 라디칼 반응에 적합한 임의의 용매 중에서 실시할 수 있다. 반응물은 임의의 적합한 농도(예컨대, 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 5 중량% 내지 약 90 중량%)로 용매 중에 존재할 수 있다. 적합한 용매의 예는 지방족 및 지환족 탄화수소(예컨대, 헥산, 헵탄, 사이클로헥산), 방향족 용매(예컨대, 벤젠, 톨루엔, 자일렌), 에테르(예컨대, 다이에틸에테르, 글라임(glyme), 다이글라임, 다이아이소프로필 에테르), 에스테르(예컨대, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트), 알코올(예컨대, 에탄올, 아이소프로필 알코올), 케톤(예컨대, 아세톤, 메틸에틸 케톤, 메틸 아이소부틸 케톤), 설폭사이드(예컨대, 다이메틸 설폭사이드), 아미드(예컨대, N,N-다이메틸포름아미드, N,N-다이메틸아세트아미드), 할로겐화된 용매, 예를 들어 메틸클로로포름, 1,1,2-트라이클로로-1,2,2-트라이플루오로에탄, 트라이클로로에틸렌, a, a, a-트라이플루오로톨루엔 등 및 그 혼합물을 포함한다.

<134> 올리고머화 반응은 유기 자유 라디칼 반응을 실시하는 데 적합한 임의의 온도에서 수행할 수 있다. 사용하기 위한 특정 온도 및 용매는 시약의 용해도, 특정 개시제를 사용하는 데 필요한 온도, 원하는 분자량 등과 같은 고려 사항에 기초하여 당업자에 의해서 용이하게 선택될 수 있다. 모든 개시제 및 모든 용매에 적합한 특정 온도를 열거하는 것은 실용적이지 않지만, 일반적으로 적합한 온도는 약 30°C 내지 약 200°C, 바람직하게는 50°C 내지 100°C이다.

<135> 플루오르화된 올리고머성 실란은 전형적으로 사슬 전달제의 존재 하에 제조된다. 적합한 사슬 전달제는 하이드록시-, 아미노-, 메르캅토 또는 할로젠 기를 포함할 수 있다. 사슬 전달제는 둘 이상의 이러한 하이드록시, 아미노-, 메르캅토 또는 할로젠 기를 포함할 수 있다. 플루오르화된 올리고머성 실란의 제조에 유용한 전형적인 사슬 전달제는 2-메르캅토에탄올, 3-메르캅토-2-부탄올, 3-메르캅토-2-프로판올, 3-메르캅토-1-프로판올, 3-메르캅토-1,2-프로판다이올, 2-메르캅토에틸아민, 다이(2-메르캅토에틸)설파이드, 옥틸메르캅탄, 및 도데실메르캅탄으로부터 선택된 것들을 포함한다.

<136> 바람직한 실시 형태에서, 가수분해성 기를 갖는 실릴기를 포함하는 사슬 전달제를 플루오르화된 올리고머성 실란을 제조하기 위한 올리고머화에 사용한다. 이러한 사슬 전달제는 하기 화학식으로 나타내어진다:



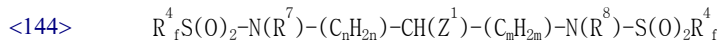
<138> 여기서, Q^5 는 예를 들어 직쇄, 분지쇄 또는 환형 알킬렌, 아릴렌 또는 아릴알킬렌과 같은 유기 2가 연결기를 나타내고; 그리고 각각의 Y는 독립적으로 상기에 정의된 바와 같은 가수분해성 기이다. Q^5 는 바람직하게는 C_{1-20} 알킬렌이다.

<139> 대안적으로, 작용화된 사슬 전달제 또는 작용화된 공단량체를 올리고머화에 사용할 수 있다. 이어서, 작용화된 사슬 전달제 또는 작용화된 공단량체에 의해 도입된 작용기가 올리고머화 후에 실릴기 함유 시약과 반응하여 가수분해성 기를 갖는 실릴기를 도입할 수 있다.

<140> 단일 사슬 전달제 또는 상이한 사슬 전달제들의 혼합물을 사용할 수 있다. 소정 실시 형태에서, 2-메르캅토에탄올, 옥틸메르캅탄 및 3-메르캅토프로필트라이메톡시실란이 바람직한 사슬 전달제이다. 사슬 전달제는 전형적으로 올리고머 내의 중합된 단량체 단위의 수를 제어하기에 그리고 올리고머성 불소화합물계 실란의 원하는 분자량을 얻기에 충분한 양으로 존재한다.

- <141> 플루오르화된 올리고머성 실란은 예를 들어 $HS-Q^5-SiY_3$ 와 같은 실릴기를 또한 선택적으로 포함할 수 있는 사슬 전달제의 존재 하에서, 플루오르화된 단량체 및 선택적인 플루오르화되지 않은 단량체를 단량체 E-Z-SiY'₃를 이용하여 올리고머화함으로써 제조될 수 있으며, 여기서 적어도 하나의 Y'은 가수분해성 기를 나타낸다.
- <142> 상기 방법의 변형으로서, 올리고머화는 실릴기 함유 단량체를 사용하지 않지만 실릴기를 함유하는 사슬 전달제를 사용하여 수행할 수 있다.
- <143> 다른 실시 형태에서, 적어도 하나의 실릴기를 포함하는 적어도 부분적으로 플루오르화된 조성물은 하기 화학식 IV의 스왈로우-테일 실란이다:

화학식 IV



<145> 여기서, 각각의 R⁴_f는 독립적으로 C_pF_{2p+1} (여기서, p는 1 내지 8임)이고; R⁷은 C₁₋₄ 알킬 또는 아릴이고; m 및 n은 둘 모두 1 내지 20의 정수이고; Z¹은 수소 또는 화학식, -(C_mH_{2m})'-X¹-Q⁵-Si(Y)₃ (여기서, m'은 0 내지 4이고, X¹은 O, S, 또는 NH이고, Q⁵는 -C(O)NH-(CH₂)_{n'}- 또는 -(CH₂)_{n'}-이고, n'은 1 내지 20의 정수이고, Y는 가수분해성 기임)의 기이고; R⁸은 R⁷ 또는 화학식 -(CH₂)_{n'}-Si(Y)₃의 기이고, 단 Z¹이 수소인 경우에는 R⁸은 화학식 -(CH₂)_{n'}-Si(Y)₃의 기이다.

<146> 각각의 R⁴_f는 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각은 1 내지 8개의 탄소 원자, 바람직하게는 2 내지 5개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 4개의 탄소 원자를 포함한다.

<147> 화학식 IV의 상기 실시 형태 중 어느 하나를 포함하는 소정 실시 형태에서, m은 1 내지 6의 정수이고, n은 1 내지 6의 정수이다.

<148> 화학식 IV의 상기 실시 형태 중 어느 하나를 포함하는 소정 실시 형태에서, R⁷은 C₁₋₄ 알킬이다. 소정의 이러한 실시 형태에서, C₁₋₄ 알킬은 메틸 또는 에틸이다.

<149> 화학식 IV의 상기 실시 형태 중 어느 하나를 포함하는 소정 실시 형태에서, R⁸은 C₁₋₄ 알킬이다. 소정의 이러한 실시 형태에서, C₁₋₄ 알킬은 메틸 또는 에틸이다.

<150> R⁷이 C₁₋₄ 알킬인 경우를 제외한 화학식 IV의 상기 실시 형태 중 어느 하나를 포함하는 소정 실시 형태에서, R⁷은 아릴이다.

<151> R⁸이 C₁₋₄ 알킬인 경우를 제외한 화학식 IV의 상기 실시 형태 중 어느 하나를 포함하는 소정 실시 형태에서, R⁸은 아릴이다.

<152> R⁷ 및/또는 R⁸이 아릴인 소정 실시 형태에서, 아릴은 치환되지 않은 또는 C₁₋₄ 알킬, C₁₋₄ 알콕시, 할로젠 (예컨대, 플루오로, 클로로, 브로모 및/또는 요오도 기), 하이드록시, 아미노 및 니트로로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 하나 또는 최대 5개의 치환기로 치환된 페닐이다. 치환기가 존재하는 경우, 할로젠 및 C₁₋₄ 알킬 치환기가 바람직하다.

<153> 화학식 IV의 상기 실시 형태 중 어느 하나를 포함하는 소정 실시 형태에서, n'은 1 내지 10의 정수이고, 일 실시 형태에서 n'은 3이다.

<154> 화학식 IV의 상기 실시 형태 중 어느 하나를 포함하는 소정 실시 형태에서, Y는 Y의 상기 정의 중 어느 하나에 서와 같이 정의된다. 소정의 이러한 실시 형태에서, Y는 -OC₁₋₄ 알킬, -OC(O)CH₃ 또는 Cl이다.

- <155> 소정 실시 형태에서, 화학식 IV의 스왈로우-테일 실란은 $[C_4F_9S(O)_2N(CH_3)CH_2]_2CHOCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$, $[C_4F_9S(O)_2N(CH_3)CH_2]_2CHOC(O)NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$, 및 $C_4F_9S(O)_2N(CH_3)CH_2CH_2CH_2N(S(O)_2C_4F_9)CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 을 포함하지만 이로 한정되지 않는다.
- <156> 화학식 IV의 스왈로우-테일 실란은 알려진 방법에 의해 제조할 수 있다. 예를 들어, $[C_4F_9S(O)_2N(CH_3)CH_2]_2CHOH$ 는 2몰의 $C_4F_9S(O)_2NHCH_3$ 를 1,3-다이클로로-2-프로판올 또는 에피클로로하이드린 중 어느 하나와 염기의 존재 하에 반응시킴으로써 제조할 수 있다. $[C_4F_9S(O)_2N(CH_3)CH_2]_2CHOCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 는 $[C_4F_9S(O)_2N(CH_3)CH_2]_2CHOH$ 로부터, $ClCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 를 사용한 알킬화, 또는 알릴 클로라이드를 사용한 알킬화, 이어서 $HSiCl_3$ 를 사용한 수소화규소첨가(hydrosilation) 및 메탄올 분해(methanolysis)에 의해 제조될 수 있다. $[C_4F_9S(O)_2N(CH_3)CH_2]_2CHOH$ 와 $OCNCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 의 반응은 $[C_4F_9S(O)_2N(CH_3)CH_2]_2CHOC(O)NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 를 생성한다.
- <157> 상기 실시 형태 중 어느 하나를 포함하는 소정 실시 형태에서, 적어도 하나의 실란기를 포함하는 적어도 부분적으로 플루오르화된 조성물은 유기 용매를 추가로 포함한다.
- <158> 적어도 하나의 실란기를 포함하는 적어도 부분적으로 플루오르화된 조성물이 폴리플루오로폴리에테르 실란인 상기 실시 형태 중 어느 하나를 포함하는 소정 실시 형태에서, 폴리플루오로폴리에테르 실란은 폴리플루오로폴리에테르 실란 및 유기 용매를 포함하는 조성물로서 적용된다.
- <159> 사용되는 유기 용매 또는 유기 용매들의 블렌드는 적어도 약 0.01 중량%의 하나 이상의 화학식 I 내지 IV의 실란을 용해시킬 수 있어야만 한다. 소정 실시 형태에서, 용매 또는 용매 혼합물은 물에 대한 용해도가 적어도 약 0.1 중량%인 것이 바람직하며; 소정의 이러한 실시 형태에서, 산에 대한 용해도는 적어도 약 0.01 중량%인 것이 바람직하다.
- <160> 적합한 유기 용매, 또는 용매 혼합물은 메탄올, 에탄올 및 아이소프로판올과 같은 지방족 알코올; 아세톤 및 메틸 에틸 케톤과 같은 케톤; 에틸 아세테이트 및 메틸 포르메이트와 같은 에스테르; 다이에틸 에테르, 다이아이소프로필 에테르, 메틸 t-부틸 에테르 및 다이프로필렌글리콜 모노메틸에테르 (DPM)와 같은 에테르; 탄화수소 용매, 예를 들어 알칸, 예컨대 헵탄, 데칸, 및 파라핀계 용매; 퍼플루오로헥산 및 퍼플루오로옥탄과 같은 플루오르화된 탄화수소; 펜타플루오로부탄과 같은 부분적으로 플루오르화된 탄화수소; 메틸 퍼플루오로부틸 에테르 및 에틸 퍼플루오로부틸 에테르와 같은 하이드로플루오로에테르로부터 선택할 수 있다.
- <161> 상기 실시 형태 중 어느 하나를 포함하는 소정 실시 형태에서, 유기 용매는 플루오르화된 탄화수소, 부분적으로 플루오르화된 탄화수소 및 하이드로플루오로에테르를 포함하는 플루오르화된 용매이다. 소정의 이러한 실시 형태에서, 플루오르화된 용매는 하이드로플루오로에테르이다. 소정의 이러한 실시 형태에서, 하이드로플루오로에테르는 메틸 퍼플루오로부틸 에테르이다.
- <162> 유기 용매가 플루오르화된 용매인 경우를 제외한 상기 실시 형태 중 어느 하나를 포함하는 소정 실시 형태에서, 유기 용매는 저급 알코올이다. 소정의 이러한 실시 형태에서, 저급 알코올은 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 소정의 이러한 실시 형태에서, 저급 알코올은 에탄올이다.
- <163> 유기 용매가 저급 알코올인 상기 실시 형태 중 어느 하나를 포함하는 소정 실시 형태에서, 적어도 하나의 실란기를 포함하는 적어도 부분적으로 플루오르화된 조성물은 산을 추가로 포함한다. 소정의 이러한 실시 형태에서, 산은 아세트산, 시트르산, 포름산, 트라이플릭산, 퍼플루오로부티르산, 황산 및 염산으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 소정의 이러한 실시 형태에서, 산은 염산이다.
- <164> 상기한 실시 형태 중 어느 하나를 포함하는 적어도 하나의 실란기를 포함하는 적어도 부분적으로 플루오르화된 조성물은 규소, 산소 및 수소를 포함하는 층의 표면의 적어도 일부분에 다양한 코팅 방법을 사용하여 적용할 수 있다. 이러한 방법은 분무(spraying), 디핑(dipping), 롤링(rolling), 브러싱(brushing), 스프레딩(spreading), 플로우 코팅(flow coating) 및 증착(vapor deposition)을 포함하지만 이로 한정되지 않는다.
- <165> 상기 실시 형태 중 어느 하나를 포함하는 소정 실시 형태에서, 적어도 하나의 실란기를 포함하는 적어도 부분적으로 플루오르화된 조성물은 상기한 실시 형태의 어느 하나에서 규소, 산소 및 수소를 포함하는 층이 형성된 기체의 적어도 일부분을 적어도 하나의 실란기를 포함하는 적어도 부분적으로 플루오르화된 조성물에 디핑함으로써 적용한다.

- <166> 대안적으로, 상기 실시 형태 중 어느 하나를 포함하는 소정 실시 형태에서, 적어도 하나의 실란기를 포함하는 적어도 부분적으로 플루오르화된 조성물은 상기한 실시 형태의 어느 하나에서 규소, 산소 및 수소를 포함하는 층이 형성된 기재의 적어도 일부분에 적어도 하나의 실란기를 포함하는 적어도 부분적으로 플루오르화된 조성물을 분무함으로써 적용한다.
- <167> 적어도 하나의 실란기를 포함하는 적어도 부분적으로 플루오르화된 조성물을 다른 방법으로 적용하는 경우를 제외한 상기 실시 형태 중 어느 하나를 포함하는 소정 실시 형태에서, 적어도 하나의 실란기를 포함하는 적어도 부분적으로 플루오르화된 조성물은 상기한 실시 형태의 어느 하나에서 규소, 산소 및 수소를 포함하는 층이 형성된 기재의 적어도 일부분에 대한 화학 증착에 의해서 적용된다. 소정의 이러한 실시 형태에서, 적어도 하나의 실란기를 포함하는 적어도 부분적으로 플루오르화된 조성물은 폴리플루오로폴리에테르 실란이다.
- <168> 화학 증착 동안 적어도 하나의 실란기를 포함하는 적어도 부분적으로 플루오르화된 조성물, 예를 들어 폴리플루오로폴리에테르 실란이 증발되는 조건은 폴리플루오로폴리에테르 실란의 구조 및 분자량에 따라 달라질 수 있다. 소정 실시 형태에서, 증발은 약 1.3 Pa (약 0.01 torr) 미만의 압력, 약 0.013 Pa (약 10^{-4} torr) 미만의 압력, 또는 심지어 약 0.0013 Pa (약 10^{-5} torr) 내지 약 0.00013 Pa (약 10^{-6} torr)의 압력에서 일어날 수 있다. 소정의 이러한 실시 형태에서, 증발은 적어도 약 80°C, 적어도 약 100°C, 적어도 약 200°C, 또는 적어도 약 300°C의 온도에서 일어날 수 있다. 증발은 예를 들어 전도 가열, 대류 가열, 마이크로파 복사 가열 (microwave radiation heating) 등에 의해 에너지를 부여하는 것을 포함할 수 있다.
- <169> 화학 증착법은 추가적인 취급 및 환경에 대한 노출을 통해 기재 표면의 오염 가능성을 감소시킬 수 있으며, 그에 상응하는 낮은 수득 손실로 이어질 수 있다. 더욱이, 규소, 산소 및 수소를 포함하는 층을 플라즈마 증착에 의해 형성할 때, 적어도 하나의 실란기를 포함하는 적어도 부분적으로 플루오르화된 조성물, 예를 들어 폴리플루오로폴리에테르 실란을 동일 챔버 내에서 또는 연결된 진공 챔버 내에서 적용하는 것이 더 효과적일 수 있다. 추가적으로, 화학 증착에 의해 적용된 폴리플루오로폴리에테르 실란 코팅은 경화를 위한 추가적인 가열 및/또는 산성 조건이 필요하지 않을 수 있다. 유용한 진공 챔버 및 장비는 본 기술 분야에 알려져 있다. 예로는 (미국 뉴저지주 크레슨 소재의 플라즈마섬(Plasmatherm)으로부터 입수가 가능한) 플라즈마섬 모델 3032 및 (미국 오하이오주 그로브 포트 소재의 새티스 배큘 오브 아메리카(Satis Vacuum of America)로부터 입수가 가능한) 900 DLS가 포함된다.
- <170> 일 실시 형태에서, 화학 증착에 의해서 폴리플루오로폴리에테르 실란을 적용하는 단계는 폴리플루오로에테르 실란 및 표면의 적어도 일부분에 규소, 산소 및 수소를 포함하는 층을 갖는 기재를 챔버에 넣는 단계, 챔버 내 압력을 낮추는 단계, 및 폴리플루오로폴리에테르 실란을 가열하는 단계를 포함한다. 폴리플루오로폴리에테르 실란은 전형적으로 도가니 내에 유지되지만, 일부 실시 형태에서는 실란을 세라믹 펠렛과 같은 다공성 매트릭스 내에 흡수시키고, 펠렛을 진공 챔버 내에서 가열한다.
- <171> 화학식 I, II, III 및/또는 IV의 상기 실시 형태 중 어느 하나를 포함하는 적어도 하나의 실란기를 포함하는 적어도 부분적으로 플루오르화된 조성물은 기재 표면 상에 규소, 산소 및 수소를 포함하는 층, 예를 들어 -SiOH 기와 반응하여, Si-O-Si 기의 결합을 포함하는 공유 결합의 형성을 통해 내구성 코팅을 형성한다. 내구성 코팅의 제조를 위해서는, Si-O-Si 기를 형성하는 축합이 일어나서 경화가 일어나도록 상기한 가수분해성 기의 가수분해를 야기하기에 충분한 물이 존재해야만 한다. 물은, 예를 들어, 코팅 조성물 중에 존재하거나 또는 기재 표면에 흡착될 수 있다. 전형적으로, 코팅 방법을 실온에서 물을 포함하는 대기, 예를 들어 상대 습도가 약 30% 내지 약 50%인 대기에서 수행하는 경우에, 내구성 코팅의 제조를 위한 충분한 물이 존재한다.
- <172> 코팅할 기재는 전형적으로 실온 (전형적으로, 약 15°C 내지 약 30°C, 또는 약 20°C 내지 약 25°C)에서 코팅 조성물과 접촉할 수 있다. 대안적으로, 코팅 조성물은 예를 들어 60°C 내지 150°C 의 온도에서 예열된 기재에 적용할 수 있다. 적어도 하나의 실란기를 포함하는 적어도 부분적으로 플루오르화된 조성물을 적용한 다음, 처리된 기재를 건조시키고, 생성된 코팅을 주변 온도, 예컨대 약 15°C 내지 약 30°C, 또는 승온 (예컨대, 약 40°C 내지 약 300°C)에서 경화가 일어나기에 충분한 시간 동안 경화시킬 수 있다.
- <173> 상기 실시 형태 중 어느 하나를 포함하는 소정 실시 형태에서, 세정 용이성 금속 또는 금속화 기재를 형성하는 방법은 적어도 하나의 실란기를 포함하는 적어도 부분적으로 플루오르화된 조성물을 적용한 후에 기재를 승온에 있게 하는 단계를 추가로 포함한다.
- <174> 적어도 하나의 실란기를 포함하는 적어도 부분적으로 플루오르화된 조성물이 폴리플루오로폴리에테르 실란인 상기 실시 형태 중 어느 하나를 포함하는 소정 실시 형태에서, 세정 용이성 금속 또는 금속화 기재를 형성하는 방

법은 폴리플루오로폴리에테르 실란을 적용한 후에 기재를 승온에 있게 하는 단계를 추가로 포함한다.

- <175> 승온을 사용하는 경우를 제외하고 적어도 하나의 실란기를 포함하는 적어도 부분적으로 플루오르화된 조성물이 산을 추가로 포함하는 상기 실시 형태 중 어느 하나를 포함하는 소정 실시 형태에서, 세정 용이성 금속 또는 금속화 기재를 형성하는 방법은 조성물을 적용한 후에 기재를 약 15℃ 내지 약 30℃의 온도에서 건조되게 하는 단계를 추가로 포함한다.
- <176> 다른 태양에서,
- <177> 적어도 하나의 금속 기재 또는 금속화 기재와;
- <178> 기재 상에 배치되고, 적어도 약 10 원자%의 규소, 적어도 약 10 원자%의 산소 및 적어도 약 5 원자%의 수소를 포함하는 플라즈마 증착 층 - 여기서, 모든 원자% 값은 플라즈마 증착 층의 전체 원자량을 기준으로 함 - 과;
- <179> 플라즈마 증착 층에 접합된 코팅 - 여기서, 코팅은 적어도 하나의 공유 결합을 플라즈마 증착 층과 공유하는 적어도 하나의 실란기를 포함하는 적어도 부분적으로 플루오르화된 조성물을 포함함 - 을 포함하는 세정 용이성 코팅 물질이 제공된다.
- <180> 바람직한 일 실시 형태에서,
- <181> 적어도 하나의 금속 기재 또는 금속화 기재와;
- <182> 기재 상에 배치되고, 적어도 약 10 원자%의 규소, 적어도 약 10 원자%의 산소 및 적어도 약 5 원자%의 수소를 포함하는 플라즈마 증착 층 - 여기서, 모든 원자% 값은 플라즈마 증착 층의 전체 원자량을 기준으로 함 - 과;
- <183> 플라즈마 증착 층에 접합된 폴리플루오로폴리에테르 함유 코팅 - 여기서, 폴리플루오로폴리에테르 함유 코팅은 플라즈마 증착 층과 적어도 하나의 공유 결합을 공유하는 하기 화학식 Ib의 폴리플루오로에테르 실란기를 포함하는 세정 용이성 코팅 물질이 제공된다:

화학식 Ib

- <184> $R_f[Q'-C(R)_2-Si(O^-)_{3-x}(R^{1a})_x]_z$
- <185> (여기서, R_f 는 1가 또는 다가 폴리플루오로폴리에테르 세그먼트이고,
- <186> Q' 은 유기 2가 연결기이고,
- <187> 각각의 R 은 독립적으로 수소 또는 C_{1-4} 알킬기이고,
- <188> R^{1a} 는 C_{1-8} 알킬 또는 페닐기이고,
- <189> x 는 0 또는 1 또는 2이고,
- <190> z 는 1, 2, 3 또는 4임)
- <191> 플라즈마 증착 층과 공유된 적어도 하나의 공유 결합은 $Si(O^-)_{3-x}$ 의 산소 원자에 대한 결합이다.
- <192> 세정 용이성 코팅 물질의 소정 실시 형태에 있어서, 플라즈마 증착 층은 플라즈마 증착 층의 전체 원자량을 기준으로 적어도 약 20 원자%의 규소를 포함한다. 규소뿐만 아니라, 산소 및 탄소와 같은 다른 원소의 원자%는 화학 분석용 전자분광법(ESCA) 또는 오제 전자분광법(AES)과 같은 잘 확립된 정량적 표면 분석 기술에 의해 결정될 수 있다. ESCA 및 AES 기술에 의해 결정되는 것과 같은 원자 백분율은 수소가 없는 기준(basis)에 기초한다. 필름 중의 수소 함량은 적외선 분광법(IR)과 같은 기술에 의해 또는 연소 분석 또는 러더포드 후방산란 분광법(RBS)에 의해 정량적으로 결정될 수 있다.
- <193> 세정 용이성 코팅 물질의 상기 실시 형태 중 어느 하나를 포함하는 소정 실시 형태에서, 플라즈마 증착 층은 플라즈마 증착 층의 전체 원자량을 기준으로 적어도 약 15 원자%의 산소를 추가로 포함한다.
- <194> 세정 용이성 코팅 물질의 상기 실시 형태 중 어느 하나를 포함하는 소정 실시 형태에서, 플라즈마 증착 층은 플

라즈마 증착 층의 전체 원자량을 기준으로 탄소 및/또는 질소의 전체 원자 함량이 적어도 5 원자%가 되도록 탄소 및/또는 질소를 추가로 포함한다. 소정의 이러한 실시 형태에서, 플라즈마 증착 층은 플라즈마 증착 층의 전체 원자량을 기준으로 탄소의 전체 원자 함량이 적어도 5 원자%가 되도록 탄소를 추가로 포함한다.

- <195> 세정 용이성 코팅 물품의 상기 실시 형태 중 어느 하나를 포함하는 소정 실시 형태에서, 플라즈마 증착 층의 두께는 약 0.5 나노미터 이상 및 약 100 나노미터 이하이다. 소정의 이러한 실시 형태에서,
- <196> 플라즈마 증착 층의 두께는 약 1 나노미터 이상 및 약 10 나노미터 이하이다.
- <197> 소정 실시 형태에서, 플라즈마 증착 층은 색조 또는 증가하는 색조의 강도 중 적어도 하나를 부여한다.
- <198> 세정 용이성 코팅 물품의 상기 실시 형태 중 어느 하나를 포함하는 소정 실시 형태에서, 1가 또는 다가 폴리플루오로폴리에테르 세그먼트, R_f는 상기 방법에 기재된 R_f의 실시 형태 중 어느 하나에 따라 정의된다.
- <199> 세정 용이성 코팅 물품의 상기 실시 형태 중 어느 하나를 포함하는 소정 실시 형태에서, 폴리플루오로폴리에테르 세그먼트, R_f는 -(C_nF_{2n}O)-, -(CF(Z)O)-, -(CF(Z)C_nF_{2n}O)-, -(C_nF_{2n}CF(Z)O)-, -(CF₂CF(Z)O)- 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 퍼플루오르화된 반복 단위를 포함하며, 여기서, Z는 퍼플루오로알킬기, 산소 함유 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로알콕시기, 또는 산소 치환된 퍼플루오로알콕시기이고, 이들 각각은 선형, 분지형 또는 환형일 수 있으며 1 내지 9개의 탄소 원자 및 최대 4개의 산소 원자 - 산소를 함유하거나 산소로 치환될 때 - 를 가지며, n은 1 내지 12의 정수이다.
- <200> 세정 용이성 코팅 물품의 상기 실시 형태 중 어느 하나를 포함하는 소정 실시 형태에서, R_f는 -CF₂O(CF₂O)_m(C₂F₄O)_pCF₂-, -CF(CF₃)-(OCF₂CF(CF₃))_pO-R_f'-O(CF(CF₃)CF₂O)_pCF(CF₃)-, -CF₂O(C₂F₄O)_pCF₂- 및 -(CF₂)₃O(C₄F₈O)_p(CF₂)₃-로 이루어진 군으로부터 선택되며, 여기서 R_f'은 적어도 하나의 탄소 원자를 포함하며 0 또는 N이 사슬에서 선택적으로 개재된 2가의 퍼플루오로알킬렌기이며, m은 1 내지 50이고, p는 3 내지 40이다. 소정의 이러한 실시 형태에서, R_f는 -CF₂O(CF₂O)_m(C₂F₄O)_pCF₂-이고, Q-C(R)₂-Si(Y)_{3-x}(R¹)_x는 C(O)NH(CH₂)₃Si(OR¹)₃이고, 여기서 R¹은 메틸 또는 에틸이다.
- <201> 상기에 나타난 바와 같이, 본 발명의 방법 및 세정 용이성 물품에 사용되는 기체는 금속 및/또는 금속 합금으로 구성되며, 이는 실온에서 고체이다. 소정 실시 형태에서, 기체는 바람직하게는 경질 표면으로 구성된다. 경질 표면은 와이핑할 때 인지할 수 있을 정도의 변형 없이 그 형상 및 구조를 유지할 수 있다.
- <202> 상기 실시 형태 중 어느 하나를 포함하는 소정 실시 형태에서, 기체는 적어도 하나의 크롬 또는 크롬 합금을 포함한다. 소정의 이러한 실시 형태에서, 기체의 주 표면은 산화크롬을 추가로 포함한다.
- <203> 세정 용이성 코팅 물품의 상기 실시 형태 중 어느 하나를 포함하는 소정 실시 형태에서, 폴리플루오로폴리에테르 함유 코팅의 두께는 적어도 약 20 나노미터, 바람직하게는 적어도 약 30 나노미터, 가장 바람직하게는 적어도 약 50 나노미터이다. 소정의 이러한 실시 형태에서, 상기 두께는 약 200 나노미터 이하, 바람직하게는 약 150 나노미터 이하, 가장 바람직하게는 약 100 나노미터 이하이다.
- <204> 본 발명의 목적 및 이점은 다음의 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이러한 실시예들에서 언급되는 특정 재료 및 그의 양과 다른 조건 및 세부 사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

실시 예

- <205> (CH₃O)₃Si(CH₂)₃NHCOCF₂(OCF₂CF₂)₉₋₁₀(OCF₂)₉₋₁₀OCF₂CONH(CH₂)₃Si(OCH₃)₃의 제조 CH₃OC(O)CF₂(OCF₂CF₂)₉₋₁₀(OCF₂)₉₋₁₀OCF₂C(O)OCH₃ (상표명 "폼블린 즈딜"(FOMBLIN ZDEAL)로 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 솔베이 솔렉시스(Solvay Solexis)로부터 입수한 퍼플루오로폴리에테르 다이에스테르)(50 그램(g))를 오븐-건조된 100 ml 등근바닥 플라스크에 질소 분위기 하에서 첨가하였고, 실온에서 자석 교반기를 사용하여 신속히 교반하였다. 3-아미노프로필트라이메톡시실란 (9.1 g)(미국 코네티컷주 월턴 소재의 지이 실리콘즈(GE Silicones)로부터 상표명 "실퀘스트(SILQUEST) A-1110"으로 입수함)을 플라스크에 한꺼번에 첨가하였다. 초기에 혼합물은 2상이었고, 시약들을 혼합함에 따라 혼합물이 뿌옇게 되었다. 30℃의 온도로 반응 발열이 관찰되었고, 이어서 반응이 점진적으로 실온으로 냉각되었고 다소 탁한 열은 황색 액체가 되었다. 기체 크로마토그래피(GC)로 여분의 3-아미노프로필트라이메톡시실란을 관찰하고 푸리에 변환 적외선 분광법(FTIR)으로 비반응 에스테르 작용기를 관찰하여 반응을 모

니터링하였고, 3-아미노프로필트라이메톡시실란 첨가 후 30분 이내에 반응이 완료된 것으로 나타났다.

- <206> 반응 생성물을 신속히 교반하였고, 플라스크 내 압력을 133 Pa (1 mmHg)로 점진적으로 감소시켜 범핑(bumping)을 최소화하였다. 메탄올을 2시간에 걸쳐 플라스크로부터 증류해 내고, 57.5 g의 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCOCF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{9-10}(\text{OCF}_2)_{9-10}\text{OCF}_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 를 플라스크로부터 회수하였다.
- <207> 플라즈마섬 배치 반응기(Plasmatherm Batch Reactor)
- <208> 실시예 1 내지 실시예 8을 66 cm (26 인치) 저전력 전극 및 중앙 기체 펌핑을 사용하는 반응성 이온 에칭용으로 구성된, 미국 뉴저지주 크레센 소재의 플라즈마섬으로부터 입수가 가능한 배치 플라즈마 시스템 플라즈마섬 모델 3032에서 처리하였다. 챔버를 건조 기계식 펌프(영국 웨스트 석세스 소재의 북 에드워즈(Boc Edwards)의 에드워즈(Edwards) 모델 iQDP80)에 의해 지원되는 루트 스타일 블로어(roots style blower)(북 에드워즈의 에드워즈 모델 EH1200)에 연결하였다. 플라즈마에 5 kW, 13.56 MHz 고체 발생기(RF 플라즈마 프로덕츠 모델 RF50S0, 미국 매사추세츠주 윌밍턴 소재의 MKS 파워 제너레이터 앤드 서브시스템즈(MKS Power Generators and Subsystems)로부터 입수가 가능함) 및 고주파 임피던스 매칭 네트워크(플라즈마섬 모델 AMN-30, 플라즈마섬으로부터 입수가 가능함)로 전력을 공급하였다. 시스템은 공칭 기본 압력(nominal base pressure)이 0.67 Pa (5 mTorr)였다. 기체들의 유량을 MKS 파워 제너레이터 앤드 서브시스템즈로부터 입수가 가능한 유량 제어기로 제어하였다. 증착을 위한 기체를 저전력 전극 상에 배치하였다.
- <209> 실시예 1 내지 실시예 5 및 실시예 8, 비교예 1 및 대조 실험(즉, 처리하지 않은 기체 상에서의 시험)에 사용된 기체는 독일 비틀리히 소재의 아이디얼 스탠다드(Ideal Standard)로부터 입수하였다. 실시예 1 내지 실시예 3, 실시예 5 및 실시예 8, 비교예 1 및 대조 실험을 위한 기체는 표면에 전기도금된 크롬층을 갖는 금속 피팅(fitting)이었다. 실시예 4를 위한 기체는 표면에 전기도금된 크롬층을 갖는 플라스틱 판이었다. 실시예 7을 위한 기체는 미국 미시건주 힐스테일 소재의 ACT 래브러토리즈, 인크.(ACT Laboratories, Inc.)로부터 입수가 가능한 알루미늄 패널이었다.
- <210> 실시예 1 및 실시예 2
- <211> 플라즈마 처리 방법
- <212> 단계 1. 작은 수도꼭지 피팅(실시예 1) 및 큰 수도꼭지 피팅(실시예 2)을 먼저 분당 500의 표준 세제곱센티미터(sccm)의 유량으로 산소 기체(99.99%, UHP 등급, 미국 펜실베이니아주 플럼스테드빌 소재의 스코트 스페셜티 개시즈(Scott Specialty Gases)로부터 입수가 가능함)를 흐르게 하고 6.9 Pa (52 mtorr)의 압력 및 1000 W의 플라즈마 전력을 유지시킴으로써 산소 플라즈마에서 처리하였다. 산소 프라이밍 단계를 20초간 수행하였다.
- <213> 단계 2. 산소 플라즈마 프라이밍에 이어, 테트라메틸실란(99.9%, NMR 등급, 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치 케미컬즈로부터 입수가 가능함)을 도입하였다. 산소 유량을 500 sccm으로 유지하면서 테트라메틸실란 증기를 150 sccm의 유량으로 챔버 내로 도입하였다. 압력을 8.5 Pa (64 mtorr)로 유지하였고, 플라즈마 전력을 1000 W로 유지하였다. 처리 시간은 10초였다.
- <214> 단계 3. 이어서, 테트라메틸실란 기체를 차단하였고 산소 기체를 계속 500 sccm의 유량으로 흐르게 하였다. 압력은 20 Pa (150 mtorr)로 유지하였고, 플라즈마 전력은 300 W로 가하였다. 이러한 최종 단계의 증착후(post-deposition) 산소 플라즈마 처리를 60초간 지속하였다. 3가지 플라즈마 처리 단계를 완료한 후, 챔버를 대기압에 통기시키고 피팅들을 알루미늄 포일로 감쌌다.
- <215> 실란 처리
- <216> HFE-7100 유체 (미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)로부터 상표명 "노벡(NOVEC) HFE-7100"으로 입수가 가능함) 중 0.1% $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCOCF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{9-10}(\text{OCF}_2)_{9-10}\text{OCF}_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 의 용액(3 리터(l))을 실온에서 4-ℓ 비이커에 넣었다. 실온에서 4-ℓ 비이커에 넣었다. 비이커를 딥 코터(dip coater)에 넣었다. 전술된 방법에 따라 플라즈마 처리된 각각의 피팅을 용액 위에 수직으로 고정하고 제어된 속도로 용액 안으로 도입하였다. 피팅이 용액 중에 완전히 잠겼으면, 5초간 그 자리에 유지하였다. 피팅을 초당 15 밀리미터(mm)로 용액으로부터 빼낸 다음, 알루미늄 팬에 놓았다. 이어서, 팬을 100℃에서 30분간 오븐에 넣었다. 이어서, 적어도 24시간 동안 피팅을 정지시킨 후, 접촉각 측정을 수행하였다.
- <217> 크루스(KRUSS) G120/G140 MKI 측각기(미국 노스캐롤라이나주 샤를로트 소재의 크루스 유에스에이(Kruss USA))를 사용하여 실시예 1 및 실시예 2의 피팅에 대하여 물 및 헥사데칸에 대한 접촉각을 측정하였다. 접촉각의 값이

클수록 반발력이 더 좋음을 나타낸다. 3회 측정치의 평균값을 도(degree) 단위로 (하기의) 표 1에 보고한다.

표 1

처리	물에 대한 접촉각 (°)			헥사데칸에 대한 접촉각 (°)		
	전진	정	후진	전진	정	후진
실시예 1	120.6	110.9	88.2	72.55	69.9	56.25
실시예 2	122.33	112.83	96.26	71.7	69.35	60.4

<218>

<219>

실시예 3

<220>

전기도금된 크롬층을 갖는 거의 평평한 원형 금속 디스크를, 단계 1에서 압력을 6.0 Pa (45 mtorr)로 유지하고, 단계 2에서 압력을 6.7 Pa (50 mTorr)로 유지하는 것을 제외하고는, 실시예 1 및 실시예 2의 플라즈마 처리 방법에 따라 처리하였다. 플라즈마 처리 전에, 챔버를 1.3 Pa (10 mtorr)의 기본 압력으로 급격히 낮추었다. 이어서, 코팅 단계 후 샘플을 강제 공기 대류식 오븐에서 120℃로 20분간 가열한다는 것을 제외하고는, 실시예 1 및 실시예 2의 실란 처리 방법에 따라 디스크를 딥 코팅하였다.

<221>

단계 2에서 2초, 5초 및 20초의 처리 시간을 사용하여, 실시예 3의 방법을 반복하였다. 20초 처리 후, 피팅의 표면의 색상이 약간 갈색인 색상으로 변화하였다. 각각의 처리 시간에 의해 개선된 세정성을 갖는 피팅을 얻었다.

<222>

비교예 1

<223>

전기도금된 크롬층을 갖는 거의 평평한 원형 금속 디스크를, 샘플을 코팅 단계 후 강제 공기 대류식 오븐에서 120℃로 20분간 가열한다는 것을 제외하고는, 실시예 1 및 실시예 2의 실란 처리 방법에 따라 딥 코팅하였다. 플라즈마 처리 단계는 수행하지 않았다.

<224>

올림푸스 모델 TGHM 측각기(미국 플로리다주 폼파노 비치 소재의 올림푸스 코퍼레이션 오브 아메리카(Olympus Corporation of America)로부터 입수가능함)을 사용하여 실시예 3 및 비교예 (CE) 1의 디스크들과 비처리 디스크에 대하여 물 및 헥사데칸에 대한 정접촉각을 측정하였다. 다목적 세정제(미국 위스콘신주 라신 소재의 에스 씨 존슨(S C Johnson)으로부터 상표명 "엠펙 머슬"(MR MUSCLE)로 입수가능함)를 적용하고 와이프(미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터 상표명 "쓰리엠 하이 퍼포먼스 와이프"(3M HIGH PERFORMANCE WIPE)로 입수가능함)로 5000회 와이핑함으로써 마모 시험을 수행하였다. 마모 시험 후, 정접촉각을 다시 측정하였다. 접촉각 측정에 대해, 3회 측정치의 평균값을 도 단위로 (하기의) 표 2에 보고한다.

표 2

처리	마모 시험 전 접촉각 (°)		마모 시험 후 접촉각 (°)	
	물	헥사데칸	물	헥사데칸
실시예 3	108	68	95	58
CE 1	96	62	55	35
없음	42	< 20	40	< 20

<225>

<226>

미네랄 워터(독일의 토니스슈타이너(Tonissteiner)로부터 입수가능함)를 적용함으로써 실시예 3 및 CE 1의 피팅 들 및 비처리 디스크의 세정성 시험을 수행하였다. 기제가 완전히 덜일 때까지 실온에서 5×10^4 Pa (0.5 bar)로 물을 분무하였다. 기제를 2시간 동안 70℃ 오븐에 넣었고, 꺼내고, 냉각되게 하였다. 석회석 침착물이 기제 상에 존재하였고, 이어서 이를 건식 종이 와이프로 세정하였다. 세정 결과를 시각적으로 평가하였고 0(침착물을 제거할 수 없음) 내지 10(3회 와이핑 후 눈에 보이는 표시가 없음)으로 등급을 매겼다. 기제를 최대 5 회의 시험 절차에 따르게 하였다. 그 결과가 (하기의) 표 3에 도시되어 있다.

표 3

처리	세정성 등급 (0 - 10)
실시예 3	5회 시험 사이클 후 9
CE 1	2회 시험 사이클 후 1
없음	1회 시험 사이클 후 0

<227>

<228>

실시예 4 내지 실시예 8

<229>

실시예 1 및 실시예 2의 플라즈마 처리 방법을 (하기의) 표 4에 도시된 기재에 적용하였다.

표 4

예	기재	정접촉각 (°)		전진 접촉각 (°)		후진 접촉각 (°)	
		불	헥사데칸	불	헥사데칸	불	헥사데칸
4	크롬 도금된 플라스틱 판	106.9	68.3	116.7	70.0	84.1	67.2
5	크롬 도금된 금속판	105.9	67.7	115.0	71.7	72.4	66.0
6	스테인리스 강 판	103.3	67.6	111.5	69.2	75.5	65.1
7	알루미늄 판	105.5	67.8	112.5	70.9	65.5	56.3
8	크롬 도금된 금속 핸들	106.5	68.5	120.8	77.0	40.3	44.5
대조군	크롬 도금된 비처리 금속 판	53.2	낮음 ^a	49.9	낮음 ^a	14.2	낮음 ^a

^a 너무 낮아서 측정할 수 없음

<230>

<231>

플라즈마 처리 후, 기재를 편직 폴리에스테르 와이프(미국 펜실베이니아주 웨스트 체스터 소재의 VWR 인터내셔널(VWR International)로부터 입수가가능함)로 감쌌다.

<232>

실란의 화학 증착 (CVD)

<233>

기재를 증착 챔버에 넣고, 주사기를 사용하여 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3NHCOCF_2(OCF_2CF_2)_{9-10}(OCF_2)_{9-10}OCF_2CONH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 를 챔버 내의 블랙 그래파이트(black graphite) 스트립 상에 놓았다. 진공을 가하고, 챔버 내 압력이 5.3×10^{-4} Pa (4×10^{-6} torr)에 도달하였을 때 배리악(variac)을 사용하여 블랙 그래파이트 스트립에 열을 가하였다.

<234>

$(CH_3O)_3Si(CH_2)_3NHCOCF_2(OCF_2CF_2)_{9-10}(OCF_2)_{9-10}OCF_2CONH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 를 450°C 내지 500°C에서 증발시켜 금속 표면에 얇은 코팅을 형성하였다.

<235>

코팅된 기재를 주변 조건에서 24시간 동안 정치한 후 접촉각 측정을 수행하였다. 실시예 1 및 실시예 2에 대해 전술한 방법을 사용하여 실시예 4 내지 실시예 8 및 크롬 도금된 비처리 금속 판에 대해 접촉각을 측정하였다. 그 결과가 (상기의) 표 4에 도시되어 있다.

<236>

본 명세서에서 언급된 특허, 특허 문헌 및 간행물의 전체 개시 내용은 그들 각각이 개별적으로 포함된 것처럼 전체적으로 참고로 포함된다. 상충하는 경우, 정의를 포함하는 본 명세서가 좌우할 것이다. 본 발명의 범주 및 사상을 벗어나지 않고도 본 발명에 대한 각종 변형 및 수정이 당업자에게는 자명할 것이다. 예시적인 실시 형태 및 실시예는 단지 예로서 제공되며 본 발명의 범주를 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 발명의 범주는 하기에 기재된 청구의 범위에 의해서만 제한된다.

도면의 간단한 설명

<38> 도 1은 기체 표면의 적어도 일부분 상에 규소, 산소 및 수소를 포함하는 층을 플라즈마 증착하기에 적합한 원통형 평행판 장치의 단면도.

도면

도면1

