



등록특허 10-2737517



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년12월04일
(11) 등록번호 10-2737517
(24) 등록일자 2024년11월28일

- (51) 국제특허분류 (Int. Cl.)
C09D 5/32 (2006.01) *C08K 5/3435* (2006.01)
C09D 127/20 (2006.01) *C09D 133/06* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C09D 5/32 (2013.01)
C08K 5/3435 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7017426
- (22) 출원일자(국제) 2016년11월18일
심사청구일자 2021년11월15일
- (85) 번역문제출일자 2018년06월19일
- (65) 공개번호 10-2018-0072857
- (43) 공개일자 2018년06월29일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2016/062780
- (87) 국제공개번호 WO 2017/087806
국제공개일자 2017년05월26일
- (30) 우선권주장
62/257,875 2015년11월20일 미국(US)
15/353,678 2016년11월16일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
US20150112015 A1*
US20150299498 A1*
- *는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
허니웰 인터내셔널 인코포레이티드
미국 뉴저지 07950 모리스 플레인스 테이버 로드 115
- (72) 발명자
듀안, 린린
미국 뉴저지 07950 모리스 플레인스 페.오. 박스 377 웹/에스 4디3 테이버 로드 115 허니웰 인터내셔널 인코포레이티드 지식 재산-특허 서비스
지양, 원차오
미국 뉴저지 07950 모리스 플레인스 페.오. 박스 377 웹/에스 4디3 테이버 로드 115 허니웰 인터내셔널 인코포레이티드 지식 재산-특허 서비스
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 12 항

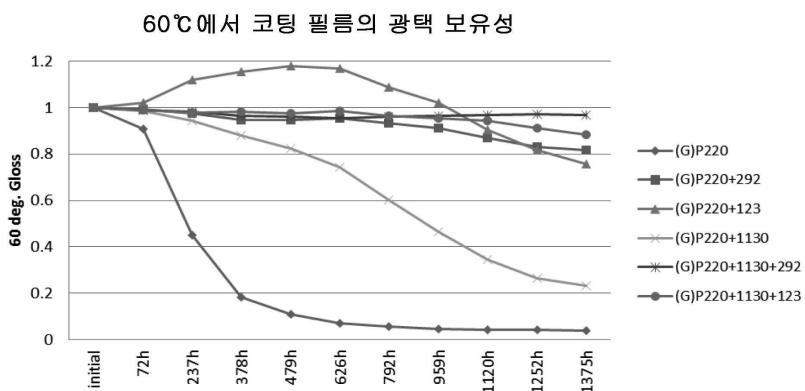
심사관 : 정상우

(54) 발명의 명칭 코팅 적용을 위한 광택 보유성 플루오로코폴리머

(57) 요약

(i) (1) 하이드로플루오로에틸렌, 하이드로플루오로프로펜, 하이드로플루오로부텐, 하이드로플루오로펜텐 및 이들의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 하이드로플루오로올레핀 모노머(들), (2) 하나 이상의 비닐 에스테르 모노모(들), 및 (3) 하나 이상의 비닐 에테르 모노머(들)(여기서, 상기 비닐 에테르 모노머의 적(뒷면에 계속))

대 표 도 - 도 1



어도 일부는 히드록시기-함유 비닐 에테르 모노머임)의 공중합에 의해 하나 이상의 플루오로코폴리머를 제공하는 단계로서, 여기서 상기 코폴리머는 바람직하게 약 10,000 초파의 수 평균 분자량을 갖는, 하나 이상의 플루오로코폴리머를 제공하는 단계; (ii) 상기 하나 이상의 플루오로코폴리머에 대한 담체를 함유하는 VOC를 제공하는 단계; 및 (iii) a) 라디칼 스캐빈저 및 b) UV 광의 흡수제를 포함하는 안정화제를 제공하는 단계; 및 (iv) 상기 하나 이상의 플루오로코폴리머를 상기 담체 및 상기 안정화제와 혼합하여 폴리머 코팅 조성물을 제조하는 단계를 포함하는 단계들에 의해 형성되는 향상된 광택 보유 특성을 갖는 보호 코팅 조성물이 개시된다.

(52) CPC특허분류

C09D 127/20 (2013.01)

C09D 133/06 (2013.01)

(72) 발명자

쉬, 강

미국 일리노이 60017-5017 데스 플레인스 피.오. 박스 5017 이스트 알곤퀸 로드 25 유오피 엘엘씨

장, 시위엔

미국 뉴저지 07950 모리스 플레인스 피.오. 박스 377 엠/에스 4디3 테이버 로드 115 허니웰 인터내셔널 인코포레이티드 지식 재산-특허 서비스

바나발리, 라지브

미국 뉴저지 07950 모리스 플레인스 피.오. 박스 377 엠/에스 4디3 테이버 로드 115 허니웰 인터내셔널 인코포레이티드 지식 재산-특허 서비스

딩, 저

미국 뉴저지 07950 모리스 플레인스 피.오. 박스 377 엠/에스 4디3 테이버 로드 115 허니웰 인터내셔널 인코포레이티드 지식 재산-특허 서비스

평, 수원

미국 뉴저지 07950 모리스 플레인스 피.오. 박스 377 엠/에스 4디3 테이버 로드 115 허니웰 인터내셔널 인코포레이티드 지식 재산-특허 서비스

명세서

청구범위

청구항 1

향상된 광택 보유 특성을 갖는 보호 코팅 조성물로서,

(i) (1) 하이드로플루오로에틸렌, 하이드로플루오로프로펜, 하이드로플루오로부텐, 하이드로플루오로펜텐 및 이들의 조합으로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 하이드로플루오로올레핀 모노머(들), (2) 하나 이상의 비닐 에스테르 모노머(들), 및 (3) 하나 이상의 비닐 에테르 모노머(들)로서, 여기서, 상기 비닐 에테르 모노머의 적어도 일부는 히드록실기-함유 비닐 에테르 모노머인, 하나 이상의 비닐 에테르 모노머(들)의 공중합 생성물을 포함하는 하나 이상의 플루오로코폴리머로서, 여기서 상기 플루오로코폴리머는 10,000 초과의 수 평균 분자량을 갖는, 하나 이상의 플루오로코폴리머;

(ii) 하나 이상의 VOC 화합물을 포함하는 담체; 및

(iii) a) 라디칼 스캐빈저; 및 b) UV광의 흡수체를 포함하는 안정화제

를 포함하며;

여기서 상기 코팅 조성물은 30중량% 이하의 상기 담체를 포함하는, 보호 코팅 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 비닐 에스테르는 화학식 $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{O}(\text{C=O})_x\text{R}^2$ 을 가지며, 여기서 x는 1이며, R^1 은 수소 또는 메틸기이며, 그리고 R^2 는 1 내지 12 탄소원자를 갖는 비치환된 직쇄, 분지쇄 또는 지환식 알킬기로 구성되는 그룹으로부터 선택되는, 보호 코팅 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 비닐 에테르는 화학식 $\text{CH}_2=\text{CR}^3-\text{OR}^4$ 의 비닐 에테르를 포함하며, 여기서 R^3 은 수소 또는 메틸기이며, 그리고 R^4 는 1 내지 12 탄소원자를 갖는 비치환된 직쇄, 분지쇄 또는 지환식 알킬기로 구성되는 그룹으로부터 선택되는, 보호 코팅 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 라디칼 스캐빈저는 헌더드 아민 라디칼 스캐빈저인, 보호 코팅 조성물.

청구항 5

향상된 광택 보유 특성을 갖는 보호 코팅 조성물로서,

(i) 하기의 공중합 생성물을 포함하는 플루오로코폴리머:

(1) 하이드로플루오로에틸렌, 하이드로플루오로프로펜, 하이드로플루오로부텐 및 하이드로플루오로펜텐으로

구성되는 그룹으로부터 선택된 하이드로플루오로올레핀 모노머(들) 40몰% 내지 60몰%;

(2) 비닐 에스테르, 비닐 에테르 또는 이의 혼합물 10몰% 내지 45몰%로서, 여기서 상기 비닐 에스테르는 화학식 $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{O}(\text{C=O})_x\text{R}^2$ 을 가지며, 여기서 x는 1이고, R^1 은 수소 또는 메틸기이며, 그리고 R^2 는 1 내지 12 탄소원자를 갖는 비치환된 직쇄, 분지쇄 또는 지환식 알킬기로 구성되는 그룹으로부터 선택되며,

여기서 상기 비닐 에테르는 화학식 $\text{CH}_2=\text{CR}^3-\text{OR}^4$ 을 가지며, 여기서 R^3 은 수소 또는 메틸기이고, 그리고 R^4 는 1 내지 12 탄소원자를 갖는 비치환된 직쇄, 분지쇄 또는 지환식 알킬기로 구성되는 그룹으로부터 선택되는, 비닐 에스테르, 비닐 에테르 또는 이의 혼합물 10몰% 내지 45몰%; 및

(3) 화학식 $\text{CH}_2=\text{CR}^3-\text{O}-\text{R}^5-\text{OH}$ 로 나타내는 히드록시알킬 비닐 에테르 3몰% 내지 30몰%로서, 여기서 R^3 은 수소 또는 메틸기이며, 그리고 R^5 는 C2 내지 C12의 비치환된 직쇄, 분지쇄 또는 지환식 알킬기로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 히드록시알킬 비닐 에테르 3몰% 내지 30몰%,

여기서 몰%는 코폴리머 내의 모노머들의 합을 기준으로 함;

(ii) 하나 이상의 VOC 화합물을 포함하는 담체; 및

(iii) a) 라디칼 스캐빈저; 및 b) UV광의 흡수체를 포함하는 안정화제

를 포함하며;

여기서 상기 코팅 조성물은 30중량% 이하의 상기 담체를 포함하는, 보호 코팅 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서,

하이드로플루오로올레핀 모노머들 45몰% 내지 60몰%를 포함하는, 보호 코팅 조성물.

청구항 7

제5항에 있어서,

하나 이상의 하이드로플루오로올레핀 모노머(들)는 하이드로플루오로프로펜으로부터 선택되는, 보호 코팅 조성물.

청구항 8

제5항에 있어서,

하나 이상의 하이드로플루오로올레핀 모노머(들)는 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 이의 조합으로부터 선택되는, 보호 코팅 조성물.

청구항 9

제5항에 있어서,

하나 이상의 하이드로플루오로올레핀 모노머(들)는 트랜스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜으로부터 선택되는, 보호 코팅 조성물.

청구항 10

제5항에 있어서,

비닐 에스테르, 비닐 에테르 또는 이의 혼합물 10몰% 내지 40몰%를 포함하는, 보호 코팅 조성물.

청구항 11

삭제

청구항 12

제5항에 있어서,

비닐 에스테르, 비닐 에테르 또는 이의 혼합물 20몰% 내지 40몰% 및 히드록시알킬 비닐 에테르 3몰% 내지 20몰%를 포함하는, 보호 코팅 조성물.

청구항 13

삭제

청구항 14

향상된 광택 보유 특성을 갖는 보호 코팅 조성물로서,

(i) 하기의 공중합 생성물을 포함하는 플루오로코폴리머:

(1) 트랜스-HF0-1234ze 40몰% 내지 60몰%로 필수적으로 구성된 제1 모노머,

(2) 제2 모노머(들)로서,

A) 화학식 $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{O}(\text{C}=\text{O})_x\text{R}^2$ 로 나타내는 비닐 에스테르 모노머 5몰% 내지 45몰%로서, 여기서 x는 1이고, R^1 은 수소이고, R^2 는 6 내지 8 탄소원자를 갖는 비치환된 분자쇄 알킬기이며, 여기서 상기 알킬기는 적어도 하나의 4차 탄소원자를 포함하는, 비닐 에스테르 모노머 5몰% 내지 45몰%; 및

B) 화학식 $\text{CH}_2=\text{CR}^3-\text{O}-\text{R}^4$ 로 나타내는 비닐 에테르 모노머(들) 5몰% 내지 40몰%로서, 여기서 R^3 은 수소이고, R^4 는 1 내지 3 탄소원자를 갖는 치환 또는 비치환된 분자쇄 알킬기로 구성되는 그룹으로부터 선택되는, 비닐 에테르 모노머(들) 5몰% 내지 40몰%

를 포함하는 제2 모노머(들); 및

(3) 화학식 $\text{CH}_2=\text{CR}^3-\text{O}-\text{R}^5-\text{OH}$ 로 나타내는 히드록시 알킬 비닐 에테르로 구성되는 제3 모노머(들) 3몰% 내지 30몰%로서, 여기서 R^3 은 수소이고, R^5 는 C4 비치환된 칙쇄 알킬기인, 제3 모노머(들); 및

(ii) C2-C5 알킬 아세테이트 적어도 50중량%를 포함하는 담체; 및

(iii) 안정화제로서,

a) 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-페리디닐)-세바케이트; 1-(메틸)-8-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-페리디닐)-세바케이트; 비스(1-옥틸옥시-2,2,6-테트라메틸-4-페리딜)세바케이트 및 이들의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 라디칼 스캐빈저; 및

b) 베타-[3-(2-H-벤조트리아졸-2-일)-4-히드록시-5-tert-부틸페닐]-프로피온산 폴리(에틸렌 글리콜) 300-에스테르; 비스{b-[3-(2-H-벤조트리아졸-2-일)-4-히드록시-5-tert-부틸페닐]-프로피온산}-폴리(에틸렌 글리콜) 300-에스테르; 및 이들의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 화합물을 포함하는 UV광의 흡수제

를 포함하는 안정화제

를 포함하며,

여기서 상기 코팅 조성물은 30중량% 이하의 상기 담체를 포함하는, 보호 코팅 조성물.

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2015년 11월 20일자로 출원된 미국 가출원 제 62/257,875호의 우선권을 주장하며, 이의 전체는 본 명세서에 참고문헌으로 편입된다.

[0002] 본 발명은 향상된 광택 보유 특성을 갖는 신규한 코팅 조성물, 및 기질(substrates) 상에 보호 코팅을 형성하면서 휘발성 유기 화합물(VOCs)에 지구 대기의 노출을 감소시키는 방법, 및 이러한 방법에 사용되는 코팅 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 휘발성 유기 화합물(VOCs)은 다양한 정부 당국에 의해 규제되는 휘발성 화합물이며, 본 발명의 목적상, 이 용어는 미국 환경 보호국(EPA)에 의해 확립된 제안 규정과 일치하는 것으로 사용된다. 보다 구체적으로, 이 제안 규정은 탄소 화합물이 20°C에서 약 0.1 밀리미터 미만의 수증기압을 갖는 경우 VOC인 것으로 확립한다.

[0004] 다양한 화학물질이 VOC의 정의 내에 포함되며, 이들 화학물질 중 일부는 대기로 방출될 경우에 단기 및 장기간 유해한 건강 영향을 갖는다. 따라서, 많은 국가들이 지구 대기로 그러한 화합물들을 방출하는 것을 관리하는 규정을 가지고 있다. 이러한 화합물들을 환경으로 방출하는 비교적 큰 하나의 공급원은 도료, 바니시, 왁스, 접착제, 잉크 등과 같은 코팅 제품에 사용되는 용매로부터 존재한다. 많은 세척, 소독, 화장품, 탈지 및 취미 용품에는 VOCs가 용매 또는 담체로 함유되어 있다. 대기로 이러한 화합물들의 방출을 감소시키거나 제거하는 하나의 방법은 코팅 조성물로부터 증발될 때 용매의 방출을 포집하여 방지하는 것이다. 그러한 방법은 예를 들어, 증기를 포집하고 소각로에서 이러한 증기를 처리하는 메카니즘의 설치를 포함할 수 있다. 그러나, 당업자라면 이해할 수 있는 바와 같이, 이러한 작업의 결과로서 상당한 자본 비용 및/또는 처리 비용이 발생하고, 이러한 작업은 때때로 이러한 코팅 작업을 완료하는 데 필요한 시간에 악영향을 추가할 수 있다.

[0005] 지구 대기로의 VOC 배출을 감소시키고 제어하기 위해, 점점 더 많은 국가들이 VOC 배출을 규제하기 시작했다. 그러한 규정은 여러 국가에서 그러한 화합물들의 방출시 VOC 세금을 부과하는 것을 포함한다. 따라서, 대기로의 VOCc 방출을 줄이기 위한 많은 장려책이 존재한다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 견지는 강화된 광택 보유 특성을 갖는 보호 코팅 조성물을 제공한다. 바람직한 코팅 조성물은 하기를 포함하는 단계에 의해 형성된다:

[0007] (i) (1) 하이드로플루오로에틸렌, 하이드로플루오로프로펜, 하이드로플루오로부텐, 하이드로플루오로펜텐 및 이들의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 하이드로플루오로올레핀 모노머(들) 및 바람직하게는 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 트랜스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜으로 필수적으로 구성되거나 또는 이로 구성되는 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 이들의 조합으로부터 선택된 하나 이상의 하이드로플루오로올레핀 모노머(들), (2) 하나 이상의 비닐 에스테르 모노머(들), 및 (3) 하나 이상의 비닐 에테르 모노머(들)의 공중합에 의해 하나 이상의 플루오로코폴리머를 제공하는 단계로서, 여기서 상기 비닐 에테르 모노머의 적어도 일부는

히드록실기-함유 비닐 에테르 모노머이고, 여기서 코폴리머는 본 명세서에 기재된 방법에 따라 측정시 바람직하게 약 10,000 초과의 수평균분자량을 가지며, 바람직하게 약 20,000 초과의 중량 평균 분자량을 갖는, 하나 이상의 플루오로코폴리머를 제공하는 단계; 및

- [0008] (ii) 상기 하나 이상의 플루오로코폴리머를 위한 담체를 제공하는 단계로서, 바람직한 구현에서 상기 담체는 하나 이상의 VOC 화합물을 포함하는, 담체를 제공하는 단계; 및
- [0009] (iii) 하기를 포함하는 안정화제를 제공하는 단계:

 - [0010] a) 라디칼 스캐빈저, 바람직하게는 상기 플루오로코폴리머의 광산화에서 생성된 하나 이상의 라디칼 중간체를 제거(scavenging)할 수 있는 헌더드 아민; 및
 - [0011] b) UV 광 흡수제; 및

- [0012] (iv) 상기 하나 이상의 플루오로코폴리머를 상기 담체 및 상기 안정화제와 결합(combining)시켜 폴리머 코팅 조성물을 제조하는 단계로서, 상기 코팅 조성물은 약 30중량% 이하의 상기 담체, 바람직하게는 적어도 약 70중량%의 고형분 함량을 갖는 상기 담체를 포함하는, 폴리머 코팅 조성물을 제조하는 단계.
- [0013] 본 발명의 일 견지는 본 발명의 코팅 조성물로 기질을 코팅하고, 상기 담체의 적어도 상당 부분, 바람직하게는 상기 담체 내의 VOCs를 지구 대기로 증발시킴으로써 상기 기질 상에 보호 폴리머 층을 형성시켜, 이에 따라 상기 보호 코팅이 형성되는 것을 포함한다.
- [0014] 본 발명의 다른 견지는 휘발성 유기 화합물(VOCs)의 지구 대기로의 방출을, VOCs의 지구 대기로의 탈출을 허용하는 유형의 기준(baseline) 코팅 작업과 비교하여, 감소시킨 결과로서 VOC 세액 공제를 얻는 방법을 제공한다. 바람직한 구현에서, 이 견지에 따른 방법은 하기의 단계들을 포함한다:

 - [0015] (a) 기준 코팅 조성물로 기질을 코팅하는 것을 포함하는 기준 작업으로부터 VOCs의 기준 방출을 확립하는 단계;
 - [0016] (b) 하기를 포함하는 단계들에 의해 형성된 감소된 VOC 코팅 조성물을 제공하는 단계:

 - [0017] (i) (1) 하이드로플루오로에틸렌, 하이드로플루오로프로펜, 하이드로플루오로부텐, 하이드로플루오로펜텐 및 이들의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택된, 그리고 바람직하게 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 이들의 조합으로부터 선택된, 하나 이상의 하이드로플루오로올레핀 모노머(들)로서, 상기 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜은 바람직하게 트랜스-, 3,3,3-테트라플루오로프로펜을 포함하거나, 이로 필수적으로 구성되거나 또는 이로 구성되는, 하나 이상의 하이드로플루오로올레핀 모노머(들), (2) 하나 이상의 비닐 에스테르 모노머(들), 및 (3) 하나 이상의 비닐 에테르 모노머(들)의 공중합에 의해 하나 이상의 플루오로폴리머를 제공하는 단계로서, 여기서 상기 비닐 에테르 모노머의 적어도 일부는 바람직하게 히드록실기-함유 비닐 에테르 모노머인, 하나 이상의 플루오로폴리머를 제공하는 단계; 및
 - [0018] (ii) 상기 하나 이상의 플루오로폴리머를 위한 담체를 제공하는 단계로서, 상기 담체는 하나 이상의 VOC 화합물을 포함하는, 담체를 제공하는 단계; 및
 - [0019] (iii) 하기를 포함하는 안정화제를 제공하는 단계:

 - [0020] a) 라디칼 스캐빈저, 바람직하게는 상기 플루오로코폴리머의 광산화에서 생성된 하나 이상의 라디칼 중간체를 제거할 수 있는 헌더드 아민; 및
 - [0021] b) UV 광 흡수제; 및

 - [0022] (iv) 상기 하나 이상의 플루오로폴리머를 상기 담체 및 상기 광 안정화제와 결합시켜 약 30중량% 이하의 상기 담체, 바람직하게는 적어도 약 70중량%의 고형분 함량을 갖는 상기 담체를 포함하는 폴리머 조성물을 제조하는 단계;
 - [0023] (c) 기질을 상기 감소된 VOC 코팅 조성물로 코팅하는 단계; 및
 - [0024] (d) 상기 담체 내의 상기 VOCs의 적어도 상당 부분을 지구 대기로 증발시킴으로써 상기 기질 상에 보호 폴리머 층을 형성하는 단계로서, 이에 따라 상기 보호 코팅이 형성되고, 이에 따라 상기 감소된 VOC 코팅 조성물을 사용하여 방출된 VOCs가 VOC의 상기 기준 방출과 비교하여 감소되는, 상기 기질 상에 보호 폴리머 층을 형성하는 단계; 및
 - [0025] (e) 상기 코팅 작업으로부터 방출된 VOCs의 감소에 적어도 부분적으로 기초하여 세액 공제 요청을 적절한 정부

기관에 제출하는 단계.

- [0026] 특정 바람직한 구현에 따르면, 본 발명의 단계 (b)에 의해 형성된 플루오로코폴리머 코팅 조성물은 약 70중량% 내지 약 90중량%, 더욱 더 바람직하게는 특정 구현으로 약 75중량% 내지 약 85중량%의 고형분 함량을 갖는다.
- [0027] 바람직한 구현에 따르면, 본 발명의 단계 (b)에 의해 형성된 플루오로코폴리머 코팅 조성물은 약 450g/1 미만, 보다 바람직하게는 약 400g/1 미만, 및 더욱 바람직하게는 약 350g/1 미만의 VOC 함량을 갖는다.
- [0028] 바람직한 구현에 따르면, 본 발명의 단계 (b)에 의해 형성된 플루오로코폴리머 코팅 조성물은 약 450g/1 내지 약 100g/1, 보다 바람직하게는 약 400g/1 내지 약 200g/1, 및 더욱 더 바람직하게는 약 350g/1 내지 약 250g/1의 VOC 함량을 갖는다.
- [0029] 본 명세서에 사용된 용어 하이드로플루오로올레핀은 이에 한정하는 것은 아니나 하이드로플루오로에틸렌, 하이드로플루오로프로펜, 하이드로플루오로부텐 및 하이드로플루오로펜텐 등을 포함한다. 특정 바람직한 구현에 따르면, 단계 (b)의 코팅 조성물을 형성하기 위해 사용되는 하이드로플루오로올레핀은 1,3,3,3-테트라플루오로올레핀(HFO-1234ze) 및/또는 2,3,3,3-테트라플루오로올레핀(HFO-1234yf)을 포함하며, 상기 HFO-1234ze는 바람직하게 트랜스-HFO-1234ze를 포함하거나, 이로 필수적으로 구성되거나 또는 이로 구성되는 것이다.
- [0030] 바람직한 구현으로, 단계 (b)의 플루오로폴리머는 단계 (b)(i)의 (1), (2) 및 (3)으로 나타낸 모노머의 용액 공중합에 의해 형성된다. 바람직한 구현으로, 단계 (b)(i)는
- [0031] (1) 약 40몰% 내지 약 60몰%, 보다 더 바람직하게 약 45몰% 내지 약 55몰%, 더욱 더 바람직하게 약 50몰%의 하이드로플루오로올레핀 모노머(들), 바람직하게는, 하이드로플루오로에틸렌, 하이드로플루오로프로펜, 하이드로플루오로부텐 및 하이드로플루오로펜텐으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는, 보다 바람직하게는, HFO-1234ze, HFO-1234yf 및 이들의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는, 그리고 더욱 더 바람직하게는, HFO-1234ze이며, 상기 HFO-1234ze는 바람직하게 트랜스-HFO-1234ze를 포함하거나, 이로 필수적으로 구성되거나 또는 이로 구성되는, 하이드로플루오로올레핀 모노머(들);
- [0032] (2) 각각, 화학식 $CH_2=CR^1-O(C=O)xR^2$ 및 $CH_2=CR^3-OR^4$ 으로 나타내며, 약 5mol% 내지 45mol%, 보다 바람직하게 약 10mol% 내지 약 40mol%, 더욱 더 바람직하게 약 20mol% 내지 약 40mol%의 비닐 에스테르 또는 비닐 에테르 또는 이들 모두로서, 여기서 x는 1이고, 여기서 R^1 및 R^3 은 독립적으로 수소 또는 메틸기이거나, 바람직하게는 수소이며, 그리고 여기서 R^2 및 R^4 는 각각 독립적으로 1 내지 12개의 탄소원자, 바람직하게는 2 내지 8개의 탄소원자를 갖는, 비치환된 칙쇄, 분지쇄 또는 지환식 알킬기로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는, 비닐 에스테르 또는 비닐 에테르 또는 이들 모두; 및
- [0033] (3) 화학식 $CH_2=CR^3-O-R^5-OH$ 로 나타내며, 약 3몰% 내지 약 30몰%의 히드록시알킬 비닐 에테르, 보다 바람직하게는 약 3몰% 내지 약 20몰%, 그리고 보다 더 바람직하게는 약 3몰% 내지 약 10몰%의 히드록시알킬 비닐 에테르로서, 여기서 R^3 은 상기 정의된 바와 같으며, 바람직하게 수소이며, 그리고 R^5 는 C2 내지 C12의 비치환된 칙쇄, 분지쇄 또는 지환족 알킬기, 보다 바람직하게는 3 내지 5개의 탄소, 바람직하게 4개의 탄소를 갖는 비치환된 칙쇄 알킬기이며, 여기서 mol%는 코폴리머 형성 단계에서 모노머의 총량을 기준으로 하는, 히드록시알킬 비닐 에테르 또는 히드록시알킬 비닐 에테르를 용액 공중합하는 것을 포함한다.
- [0034] 바람직한 구현에 따르면, 본 발명의 단계 (b)에 의해 형성된 플루오로코폴리머 코팅 조성물은 약 450g/1 내지 약 100g/1, 보다 바람직하게는 약 400g/1 내지 약 200g/1, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 350g/1 내지 약 250g/1의 VOC 함량을 갖는다.
- [0035] 본 명세서에서 사용되는 용어 하이드로플루오로올레핀은 이에 한정하는 것은 아니나 하이드로플루오로에틸렌, 하이드로플루오로프로펜, 하이드로플루오로부텐 및 하이드로플루오로펜텐 등을 포함한다. 특정 바람직한 구현에 따르면, 단계 (b)의 코팅 조성물을 형성하는 데 사용되는 하이드로플루오로올레핀은 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234ze) 및/또는 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf)을 포함하며, 상기 HFO-1234ze는 바람직하게 트랜스-HFO-1234ze를 포함하거나, 이로 필수적으로 구성되거나 또는 이로 구성된다.
- [0036] 바람직한 구현으로, 단계 (b)(i)의 플루오로코폴리머는 하기 (1), (2) 및 (3)으로 나타낸 모노머의 공중합, 바람직하게는 용액 공중합에 의해 형성된다:

- [0038] (1) 약 40몰% 내지 약 60몰%, 그리고 보다 바람직하게 약 45몰% 내지 약 55몰%, 그리고 보다 바람직하게 약 50몰%의 하이드로플루오로올레핀 모노머, 바람직하게는 하이드로플루오로에틸렌, 하이드로플루오로프로펜, 하이드로플루오로부텐 및 하이드로플루오로펜텐으로 구성되는 그룹으로부터 선택된, 바람직하게는 HFO-1234ze, HFO-1234yf 및 이들의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택된, 그리고 더욱 바람직하게는 HFO-1234ze이며, 상기 HFO-1234ze는 바람직하게 트랜스-HFO-1234ze를 포함하거나, 이로 필수적으로 구성되거나 또는 이로 구성되는, 하이드로플루오로올레핀 모노머;
- [0039] (2A) 화학식 $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{O}(\text{C}=\text{O})_x\text{R}^2$ 으로 나타내며, 약 10몰% 내지 약 40몰%의 비닐 에스테르, 보다 바람직하게 약 10몰% 내지 약 30몰%, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 10몰% 내지 약 20몰%의 비닐 에스테르로서, 여기서 x는 1이고, 그리고 여기서 R^1 은 수소 또는 메틸기이며, 그리고 여기서 R^2 는 1 내지 12개의 탄소원자를 갖는 비치환된 직쇄, 분지쇄 또는 지환식 알킬기로 구성되는 그룹으로부터 선택되는, 비닐 에스테르;
- [0040] (2B) 화학식 $\text{CH}_2=\text{CR}^3-\text{OR}^4$ 으로 각각 나타내며, 약 10몰% 내지 약 40몰%의 비닐 에테르, 보다 바람직하게 약 10몰% 내지 약 30몰%, 그리고 더욱 더 바람직하게 약 10몰% 내지 약 20몰%의 비닐 에테르로서, 여기서 R^3 는 독립적으로 수소 또는 메틸기이며, 그리고 여기서 R^4 는 독립적으로 1 내지 12개의 탄소원자를 갖는 비치환된 직쇄, 분지쇄 또는 지환식 알킬기로 구성되는 그룹으로부터 선택되는, 비닐 에테르; 및
- [0041] (3) 화학식 $\text{CH}_2=\text{CR}^3-\text{O}-\text{R}^5-\text{OH}$ 로 나타내며, 약 3몰% 내지 약 30몰%의 히드록시알킬 비닐 에테르, 보다 바람직하게 약 3몰% 내지 약 20몰%, 그리고 보다 바람직하게 약 3몰% 내지 약 10몰%의 히드록시알킬 비닐 에테르로서, 여기서 R^3 는 상기 정의한 바와 같으며, 바람직하게 수소이며, 그리고 여기서 R^5 는 C2 내지 C12 비치환된 직쇄, 분지쇄 또는 지환식 알킬기로 구성되는 그룹으로부터 선택되며, 여기서 몰%는 코폴리머 형성 단계에서 모노머들의 합계에 기초하는, 히드록시알킬 비닐 에테르.
- [0042] 바람직한 구현으로, 본 발명의 단계 (b)에 의해 형성된 플루오로폴리머 코팅 조성물은 약 70중량% 내지 약 90중량%, 보다 바람직하게는 특정 구현으로 약 75중량% 내지 약 85중량%의 고형분 함량을 가지며, 그리고 동시에 약 450g/1 내지 약 100g/1, 보다 바람직하게 약 400g/1 내지 약 200g/1, 및 더욱 더 바람직하게는 약 300g/1 내지 약 200g/1의 VOC 함량을 갖는다.
- [0043] 본 발명의 바람직한 구현에 따르면, 코폴리머 형성 단계 (b)(i)는 하기의 공중합에 의해 하나 이상의 플루오로 코폴리머를 제공하는 단계를 포함한다:
- [0044] (1) HFO-1234ze 및/또는 HFO-1234yf로 필수적으로 구성되는 제1 모노머(들)로서, 상기 HFO-1234ze는 트랜스-HFO-1234ze를 포함하거나, 이로 필수적으로 구성되거나 또는 이로 구성되며, 바람직하게 제1 모노머(들)은 약 40몰% 내지 약 60몰%, 그리고 보다 바람직하게 약 45몰% 내지 약 55몰%의 양인, 제1 모노머(들),
- [0045] (2) 제2 모노머(들)로서,
- [0046] A) 화학식 $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{O}(\text{C}=\text{O})_x\text{R}^2$ 로 나타내는 비닐 에스테르 모노머(들)로서, 바람직하게 약 5mol% 내지 약 45mol%, 보다 바람직하게 약 10mol% 내지 약 30mol%, 더욱 더 바람직하게는 약 10mol% 내지 약 20mol%의 양이며, 여기서 x는 1이며, 그리고 여기서 R^1 은 수소 또는 메틸기이며, 그리고 여기서 R^2 는 5 내지 12개의 탄소원자를 갖는 치환된 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄 알킬기로 구성되는 그룹으로부터 선택되며, 여기서 상기 알킬기는 적어도 하나의 3차 또는 4차 탄소원자를 포함하는, 비닐 에스테르 모노머(들), 및
- [0047] B) 화학식 $\text{CH}_2=\text{CR}^3-\text{OR}^4$ 로 각각 나타내는 비닐 에테르 모노머(들)로서, 바람직하게 약 10mol% 내지 약 40mol%의 비닐 에테르, 보다 바람직하게는 약 5mol% 내지 약 45mol%, 보다 바람직하게는 약 10mol% 내지 약 30mol%, 그리고 보다 바람직하게는 약 10mol% 내지 약 20mol%의 양이며, 여기서 R^3 은 독립적으로 수소 또는 메틸기이고, 그리고 여기서 R^4 는 독립적으로 1 내지 5개의 탄소원자를 갖는 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄 알킬기로 구성되는 그룹으로부터 선택되는, 비닐 에테르 모노머(들); 및
- [0048] (3) 화학식 $\text{CH}_2=\text{C}-\text{R}^5-\text{OH}$ 으로 나타내는 제3 모노머(들)로서, 히드록실기-함유 비닐 에테르 모노머(들)로부터 선

택되며, 바람직하게는 약 3몰% 내지 약 60몰%의 양으로 히드록시 비닐 에테르 모노머, 바람직하게는 약 3몰% 내지 약 30몰%, 보다 바람직하게 약 3몰% 내지 약 20몰%, 그리고 보다 바람직하게 약 3몰% 내지 약 10몰%의 양으로 히드록시 비닐 에테르 모노머이며, 여기서 R^5 는 C2 내지 C6 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄 알킬기로 구성되는 그룹으로부터 선택되며, 여기서 몰%는 코폴리머 형성 단계에서 모노머들의 합에 기초하는, 제3 모노머(들).

[0049] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 달리 구체적으로 표시되지 않는 한, 몰%는 모노머들의 합에 기초하여 본 발명의 풀루오로코폴리머의 형성에 사용된 모노머들의 몰%를 나타낸다.

[0050] 상기 공정의 특정 구현으로, 본 발명의 단계 (b)에 의해 형성된 코폴리머는 본 명세서에 참고문헌으로 편입된 문헌 [Skoog, D.A. Principles of Instrumental Analysis, 6th ed.; Thompson Brooks/Cole: Belmont, California, 2006, Chapter 28]에 기재된 방법에 따른 젤상 크로마토그래피("GPC")에 의해 측정시, 약 5000 내지 50,000, 보다 바람직하게는 약 7000 내지 약 15,000의 수평균 분자량 및 바람직하게 약 5,000 내지 약 30,000, 그리고 보다 바람직하게 약 20,000 내지 약 30,000의 중량 평균 분자량을 갖는다. 분자량에 대해 본 명세서에 기재된 값은 Agilent-PL 젤 크로마토그래피 컬럼(5 μ m MIXED-C 300*7.5mm)을 사용하는 측정치에 기초한다. 이동상은 1ml/분의 유속 및 35°C의 온도에서 테트라하이드로퓨란(THF)이다. 굴절률 검출기가 사용된다. 이 장치는 Agilent에서 구입가능한 폴리스티렌 내로우(narrow) 표준으로 보정되었다.

[0051] 특정 구현으로, 단계 (b)에 의해 형성된 코팅 조성물은 약 450g/1 미만, 보다 바람직하게 약 400g/1 미만, 더욱 더 바람직하게는 약 300g/1 미만의 VOC 함량을 갖는다. VOC에 대해 본 명세서에서 기재된 값은 용매계(solvent-borne) 및 수계(water-borne) 코팅의 휘발성 함유량의 중량 퍼센트를 결정하기 위한 표준 시험 방법을 다루는 ASTM 22369.9963에 따라 수행되는 측정을 기반으로 한다. 액체 코팅의 휘발성 유기 화합물(VOC) 함량을 계산하는 절차는 시험할 액체 코팅의 샘플을 얻은 다음, 알루미늄 호일 접시에서 코팅의 중량을 재어, 가장 가까운 0.1mg까지의 중량을 얻는 것이며, 이는 다음 계산에서 (W1)로 지정된다. 알루미늄 호일 접시에 톨루엔 용매 3±1ml를 첨가하여 코팅 시편을 형성한다. 시편을 주사기에 넣고, 채워진 주사기를 눈금에 놓고 눈금을 표시한다. 뚜껑을 주사기에서 제거하고, 주사기에서 시편을 상기 접시에 표적 시편 중량까지 분배한다(예상 결과가 =< 40% 휘발성이면 0.3±0.1g, 예상 결과가 => 40% 휘발성이면 0.5±0.1g). 시편을 가능한 한 균일한 두께로 완전히 접시의 바닥을 커버하도록 접시에 펼쳐 놓는다. 시편의 중량을 하기 계산으로 시편 중량(SA)으로 지정된 가장 가까운 0.1mg까지 구하여 기록한다. 그 다음, 시편을 함유하는 호일 접시를 강제 통풍 오븐에서 110°C로 60분간 가열한다. 각 접시를 오븐에서 꺼내어 데시케이터에 즉시 놓고, 주변 온도로 식힌 다음, 가장 가까운 0.1mg까지 중량을 재고, 이 중량을 기록하고, 하기 식에서 W2로 표시한다.

[0052] 액체 코팅에서의 VOC, V를 계산하기 위해, 하기 식이 사용된다:

$$VA = 1000 * DA * (W2-W1)/SA]$$

[0054] 여기서:

[0055] $VA = \% \text{휘발성 물질(제1 측정)},$

[0056] $W1 = \text{접시의 중량},$

[0057] $W2 = \text{접시} + \text{시편의 중량}$

[0058] $SA = \text{시편 중량},$

[0059] $DA = \text{시편 비중(specimen specific Gravity) 및}$

[0060] $VB = \% \text{휘발성 물질(이중 측정; VA와 동일한 방식으로 계산)}.$

[0061] 본 명세서에 사용된, 용어 "기질(substrate)"은 코팅될 임의의 장치 또는 물품, 또는 장치 또는 물품의 일부를 지칭한다.

[0062] 본 명세서에 사용된 용어 "담체(carrier)"는 조성물의 모노머성 또는 폴리머성 성분을 용매화, 분산 및/또는 에멀젼화시키는 역할을 하는 조성물의 성분을 지칭한다.

도면의 간단한 설명

[0063] 도 1은 코팅 필름의 광택 보유를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0064] 상술한 바와 같이, 본 발명의 바람직한 견지는 감소된 VOC 방출을 제공하면서 동시에 기질 상에 효과적이고 효율적인 보호 코팅을 제공하는 코팅 방법을 포함한다. 당업자가 알 수 있는 바와 같이, 기질에 적용된 보호 코팅의 품질은 특정 적용에 따라 달라지는 다양한 코팅 특성에 의해 측정될 수 있으며, 주어진 기질 상에 상업적으로 성공적인 코팅을 달성하는 데 중요하다. 이러한 특성에는 이에 한정하는 것은 아니나 (1) 점도; (2) 색상 유지 및 광택 보유를 포함한다.
- [0065] 본 명세서에서 사용된 점도는 차동 점도계, 명칭 D5225-14를 갖는 폴리머의 용액 점도 측정에 대한 ASTM 표준 시험 방법에 따라 측정된다. 본 명세서에 사용된 방법에 따르면, 사용된 점도계는 약 $23\pm2^{\circ}\text{C}$ 의 실온에서 40% 내지 80%의 토크 값을 사용하는 스펀들 S18/S31을 사용하는 브룩필드 점도계(DV-II + Pro)이다. 측정에 용매가 사용되는 경우, 이는 부틸 아세테이트이다.
- [0066] 특정 바람직한 구현에 따르면, 본 방법에 따라 형성된 코팅 조성물은 (1) 적어도 약 70중량%의 고형분 농도; (2) 차동 점도계, 명칭 D5225-14를 갖는 폴리머의 용액 점도 측정에 대한 ASTM 표준 시험 방법에 따라 측정시, 약 $23\pm2^{\circ}\text{C}$ 에서 약 $1700\text{mPa}\cdot\text{s}$ 이하의 점도 및 각각 ASTM D 7251, QUV-A에 의해 측정시, 초기 색과 비교하여 측정했을 때, 약 1000 시간 후에, 2.0 이하, 보다 바람직하게는 약 1.5 이하, 더욱 바람직하게는 약 1.2 이하의 색 변화; 및 약 450g/l 이하, 보다 바람직하게는 약 400g/l 이하, 더욱 바람직하게는 약 350g/l 이하의 VOC 함량을 나타낸다.
- [0067] 상기 QUV-A는 ASTM D 7251에 따라 상기 나타낸 바와 같이 측정되며, 이는 QUV 촉진 내후 시험기 수행 절차 (Accelerated Weathering Tester Operating Procedure)에 의한 것으로, 촉진 시험은 클리브랜드 오하이오의 Q-Lab Corporation에 의해 제조된 상표명 QUV® 하에 판매되는 촉진 시험 캐비넷에서 수행된다. 이 시험 캐비넷에는 두 개의 램프가 사용된다: "A" 램프(UVA-340)는 340nm m 에서 $0.69\text{W}/\text{m}^2$ 의 노말 출력과 340nm m 에서 $1.38\text{W}/\text{m}^2$ 의 최대 출력을 가지며; 그리고 "B" 램프(UVA-313)는 310nm 0.67 에서 $0.67\text{W}/\text{m}^2$ 의 노말 출력 및 310nm m 에서 $1.23\text{W}/\text{m}^2$ 의 최대 출력을 갖는다. 본 명세서에서 명칭 QUV-A는 A 램프를 사용하는 시험을 나타내고, 명칭 QUA-B는 B 램프를 사용하는 시험을 나타낸다. 절차는 다음 단계를 사용하여 수행된다:
1. 코팅 필름의 초기 광택을 3회 측정하고, 다음 계산에서 "A"로 지정된 측정 평균을 구한다.
 2. 코팅이 함유되어 있는 시험 플레이트를 캐비넷의 패널 홀더에 놓고 캐비넷의 전원을 켠다.
 3. 컨트롤 패널에서 PROGRAM 버튼을 설정하고 원하는 프로그램 작동을 선택한다.
 4. RUN 버튼을 눌러 테스트를 시작한다.
 5. LED 패널에 표시된 노출 시간을 기록한다.
 6. 표시된 시간 후에 기계를 멈추고, 시험 플레이트를 제거하고, 광택을 3회 측정하여 표시된 노출 시간에 대한 평균 결과를 얻은 다음, 이 값을 "B"로 기록하여 아래 계산에 사용한다.
 7. 광택 보유 = B/A 라는 식을 사용하여 광택 보유를 결정한다.
- [0075] 상술한 바와 같이, 이러한 방법을 달성할 수 있는 능력은, 부분적으로, 본 발명의 플루오로폴리머 및 코팅 조성물을 형성하는 데 사용되는 다양한 성분의 종류 및 양의 적절한 선택에 따라 존재한다.
- [0076] **모노머**
- [0077] **하이드로플로오로올레핀**
- [0078] 본 발명의 방법에 따른 하이드로플루오로올레핀 모노머는 특정 바람직한 구현으로 하이드로플루오로에틸렌 모노머, 즉 화학식 $\text{CX}^1\text{X}^2=\text{CX}^3\text{X}^4$ 을 갖는 화합물을 포함할 수 있으며; 여기서 X^1 , X^2 , X^3 , X^4 는 각각 독립적으로 H 또는 F 또는 Cl 원자로부터 선택되나, 이들 중 적어도 하나는 수소 원자이다. 하이드로플루오로에틸렌 모노머의 예로는 다음을 포함한다:
- [0079] $\text{CH}_2=\text{CHF}$,
- [0080] $\text{CHF}=\text{CHF}$,

- [0081] $\text{CH}_2=\text{CF}_2$, 및

[0082] $\text{CHF}=\text{CF}_2$.

[0083] 본 발명의 방법의 특정 바람직한 견지에 따른 하이드로플루오로올레핀 모노머는 화학식 $\text{CX}^5\text{X}^6=\text{CX}^7\text{CX}^8\text{X}^9\text{X}^{10}$ 을 갖는 하이드로플루오로프로펜을 포함하고, 바람직하게는 이로 구성되며; 여기서 X^5 , X^6 , X^7 , X^8 , X^9 및 X^{10} 은 독립적으로 H 또는 F 또는 Cl 원자로부터 선택되나, 이들 중 적어도 하나는 수소 원자이다. 하이드로플루오로-프로펜 모노머의 예는 다음을 포함한다:

[0084] $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ (HFO-1234yf),

[0085] 트랜스- $\text{CHF}=\text{CHCF}_3$ (트랜스-HFO-1234ze),

[0086] $\text{CHCl}=\text{CFCF}_3$ 및

[0087] $\text{CH}_2=\text{CHCF}_3$.

[0088] 바람직한 구현으로, 하이드로플루오로올레핀은 HFO-1234yf 및/또는 HFO-1234ze를 포함하거나, 이로 필수적으로 구성되거나 또는 이로 구성된다. 바람직한 구현으로, 하이드로플루오로올레핀은 HFO-1234ze를 포함하거나, 이로 필수적으로 구성되거나 또는 이로 구성되며, 상기 HFO-1234ze는 바람직하게 트랜스-HFO-1234ze를 포함하거나, 이로 필수적으로 구성되거나 또는 이로 구성된다.

[0089] 본 발명의 방법의 특정 바람직한 견지에 따른 하이드로플루오로올레핀 모노머는 하기 화학식에 따른 하이드로플루오로부텐을 포함한다: $\text{CX}^{11}\text{X}^{12}=\text{CX}^{13}\text{CX}^{14}\text{X}^{15}\text{CX}^{16}\text{X}^{17}\text{X}^{18}$; 여기서 X^{11} , X^{12} , X^{13} , X^{14} , X^{15} , X^{16} , X^{17} 및 X^{18} 은 독립적으로 H 또는 F 또는 Cl 원자로부터 선택되나, 이들 중 적어도 하나는 수소 원자이고, 다른 하나는 불소 원자이다. 하이드로플루오로부텐의 예는 특히 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 을 포함한다.

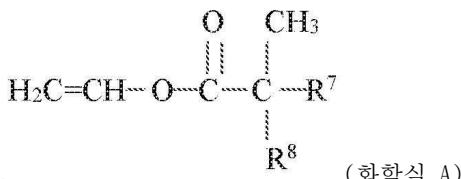
[0090] **비닐 에스테르**

[0091] 본 발명에 따른 코폴리머는 바람직하게 비닐 에스테르 모노머 단위로부터, 바람직하게는 약 5mol% 내지 약 45mol%, 더욱 바람직하게는 약 10mol% 내지 약 30mol%의 양으로, 더욱 더 바람직하게는 약 10mol% 내지 약 20mol%의 양으로 형성된다. 바람직한 구현으로, 비닐 에스테르 모노머(들)은 화학식 $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{O}(\text{C}=\text{O})_x\text{R}^2$ 로 나타내어지고, 여기서, x는 1이고 R^1 은 수소 또는 메틸기이며, 그리고 R^2 는 치환 또는 비치환된, 바람직하게는 비치환된, 칙쇄 또는 분지쇄, 바람직하게는 분지쇄의 5 내지 12 탄소원자를 갖는, 보다 바람직하게는 5 내지 10 탄소원자를 갖는, 그리고 보다 바람직하게는 8 내지 10 탄소원자를 갖는 알킬기이다. 바람직한 구현으로, 알킬기는 적어도 하나의 3차 또는 4차 탄소원자를 포함한다. 매우 바람직한 구현으로, 비닐 에스테르는 하기 화학식에 따른 적어도 하나의 4차 탄소를 포함하는 화합물이다:

$$\begin{array}{c}
 \text{O} \quad \text{CH}_3 \\
 || \quad \quad | \\
 \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-\text{C} \cdots \text{C}-\text{R}^7 \\
 \quad \quad \quad | \\
 \quad \quad \quad \text{R}^8
 \end{array}
 \quad (\text{화학식 A})$$

[0092] 여기서 각각의 R^7 및 R^8 은 알킬기이며, 바람직하게는 5 내지 약 8, 보다 바람직하게 6 내지 7 탄소원자를 함께 함유하는 분지형 알킬기이다.

[0093] 특정 바람직한 구현에 따른 바람직한 비닐 에스테르 모노머의 예는 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트, 비닐 피발레이트, 비닐 카프로네이트, 비닐 라우레이트, VEOVA-9(C9 카르보실산(carbocyclic acid)으로부터 형성된 비닐 베서테이트(versatate) 에스테르, Momentive에서 제조됨), VEOVA-10(C10 카르보실산(carbocyclic acid)으로부터 형성된 비닐 베서테이트(versatate) 에스테르, Momentive에서 제조됨) 및 비닐 시클로헥산카르복실레이트를 포함한다. VEOVA-9 및 VEOVA-10 각각은 상기 화학식 A에 따른 적어도 하나의 4차 탄소를 함유한다. 바람직한 구현에 따르면, 비닐 에스테르는 분자 내에 11-12개 탄소원자를 갖는, 바람직하게는



여기서 각각의 R^7 및 R^8 은 알킬기이며, 바람직하게는 5 내지 약 8, 보다 바람직하게 6 내지 7 탄소원자를 함께 함유하는 분지형 알킬기이다.

특정 바람직한 구현에 따른 바람직한 비닐 에스테르 모노머의 예는 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트, 비닐 피발레이트, 비닐 카프로네이트, 비닐 라우레이트, VEOVA-9(C9 카르보실산(carboxylic acid)으로부터 형성된 비닐 베서테이트(versatate) 에스테르, Momentive에서 제조됨), VEOVA-10(C10 카르보실산(carboxylic acid)으로부터 형성된 비닐 베서테이트(versatate) 에스테르, Momentive에서 제조됨) 및 비닐 시클로헥산카르복실레이트를 포함한다. VEOVA-9 및 VEOVA-10 각각은 상기 화학식 A에 따른 적어도 하나의 4차 탄소를 함유한다. 바람직한 구현에 따르면, 비닐 에스테르는 분자 내에 11-12개 탄소원자를 갖는, 바람직하게는

상기 화학식 A에 따른 적어도 하나의 4차 탄소를 갖는 비닐 버서테이트 에스테르를 포함한다.

[0095] **비닐 에테르**

본 발명에 따른 코폴리머는 또한 바람직하게 비닐 에테르 모노머 단위로부터, 바람직하게는 약 5mol% 내지 약 45mol%, 보다 바람직하게는 약 10mol% 내지 약 30mol%, 더욱 더 바람직하게는 약 10mol% 내지 약 20mol%의 양으로 형성된다. 바람직한 구현으로, 비닐 에스테르 모노머(들)은 화학식 $\text{CH}_2=\text{CR}^3-\text{OR}^4$ 으로 나타내어지며, 여기서 R^3 은 독립적으로 수소 또는 메틸기이고, R^4 는 치환 또는 비치환된, 바람직하게는 비치환된, 직쇄 또는 분지쇄의, 바람직하게는 직쇄의, 1 내지 5 탄소원자, 보다 바람직하게 1 내지 3 탄소원자를 갖는 알킬기이다. 특정의 바람직한 구현에 따른 바람직한 비닐 에테르 모노머의 예는 메틸 비닐 에테르, 에틸, 프로필 비닐 에테르, n-부틸 비닐 에테르, 이소부틸 비닐 에테르, 헥실 비닐 에테르, 옥틸 비닐 에테르, 테실 비닐 에테르 및 라우릴 비닐 에테르와 같은 알킬 비닐 에테르를 포함한다. 치환식기를 포함하는 비닐 에테르, 예를 들어 시클로부틸 비닐 에테르, 시클로펜틸 비닐 에테르 및 시클로헥실 비닐 에테르가 또한 사용될 수 있다. 바람직한 구현에 따르면, 비닐 에테르는 에틸 비닐 에테르를 포함하거나, 이로 필수적으로 구성되거나, 또는 이로 구성된다.

바람직하게는, 비닐 에테르 및 비닐 에스테르 모노머가 모두 존재하는 구현에서, 비닐 에테르 및 비닐 에스테르 모노머의 양은 함께 전체 모노머의 약 25몰% 내지 약 45몰%를 포함한다.

[0098] **히드록시 비닐 에테르**

본 발명에 따른 코폴리머는 또한 바람직하게 히드록실 비닐 에테르 모노머 단위로부터, 바람직하게는 약 3몰% 내지 약 60몰%의 양으로, 바람직하게는 약 3몰% 내지 약 30몰%, 보다 바람직하게는 약 3몰% 내지 약 20몰%, 더욱 더 바람직하게는 약 3몰% 내지 약 10몰%의 양으로 형성된다. 바람직한 구현으로, 히드록실 비닐 에테르 모노머(들)은 화학식 $\text{CH}_2=\text{CR}^3-\text{O}-\text{R}^5-\text{OH}$ 로 나타내어지며, 여기서 R^3 은 상기 정의된 바와 같으며, 바람직하게는 수소이고, R^5 는 C2 내지 C6 치환 또는 비치환된, 바람직하게는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의, 바람직하게는 직쇄의 알킬기이다. 바람직한 히드록시알킬 비닐 에테르 모노머의 예는 히드록실-에틸 비닐 에테르, 히드록시프로필 비닐 에테르, 히드록시부틸 비닐 에테르, 히드록시펜틸 비닐 에테르 및 히드록시헥실 비닐 에테르를 포함한다. 특정 구현으로, 코폴리머는 모노머의 총 중량을 기준으로 약 5몰% 내지 약 20몰%의 히드록시알킬 비닐 에테르 모노머로부터 형성된다.

바람직한 구현으로, 플루오로코폴리머 형성 단계 (b)(i)에 따른 코-모노머는 다음을 포함하며, 바람직하게는 다음과으로 필수적으로 구성된다:

[0100] (1) HFO-1234ze로 필수적으로 구성된 제1 모노머로서, 상기 HFO-1234ze는 바람직하게 트랜스-HFO-1234ze를, 바람직하게는 약 40mol% 내지 약 60mol%, 보다 바람직하게는 약 45몰% 내지 약 55몰%, 더욱 더 바람직하게는 약 50몰%의 양으로, 포함하거나, 이로 필수적으로 구성되거나 또는 이로 구성되는, 제1 모노머,

[0101] (2) 제2 모노머(들)로서,

[0102] A) 화학식 $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{O}(\text{C}=\text{O})_x\text{R}^2$ 으로 나타내어지는 비닐 에스테르 모노머로서, 여기서 x는 1이고, R^1 은 수소 또는 메틸기, 바람직하게는 수소이며, 그리고 R^2 는 6 내지 8 탄소원자를 갖는 비치환된 분지쇄 알킬기이며, 여기서 상기 알킬기는 바람직하게 적어도 하나의 3차 또는 4차 탄소원자를 포함하며, 여기서 상기 비닐 에스테르 모노머는 약 5몰% 내지 약 45몰%, 보다 바람직하게는 약 10몰% 내지 약 30몰%, 그리고 더욱 바람직하게는 약 10몰% 내지 약 20몰%의 양으로 존재하는, 비닐 에스테르 모노머; 및

[0103] B) 화학식 $\text{CH}_2=\text{CR}^3-\text{O}-\text{R}^4$ 로 각각 나타내어지는 비닐 에테르 모노머(들)로서, 여기서, R^3 은 독립적으로 수소 또는 메틸기, 바람직하게는 수소이고, R^4 는 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의, 바람직하게는 직쇄의, 1 내지 3 탄소원자, 바람직하게는 2 탄소원자를 갖는 알킬기이고, 상기 비닐 에테르 모모머(들)은 바람직하게 약 10몰% 내지 약 40몰%, 보다 바람직하게 약 5몰% 내지 약 45몰%, 보다 바람직하게는 약 10몰% 내지 약 30몰%, 더욱 더 바람직하게는 약 10몰% 내지 약 20몰%의 양으로 존재하는, 비닐 에테르 모노머(들)

[0104] 를 포함하는, 제2 모노머(들); 및

[0106] (3) 화학식 $\text{CH}_2=\text{CR}^3-0-\text{R}^5-\text{OH}$ 으로 나타내어지는 히드록시알킬 비닐 에테르로 구성되는 제3 모노머(들)로서, 여기서 R^3 은 메틸 또는 수소, 바람직하게는 수소이고, R^5 는 C3 내지 C5로 구성되는 그룹으로부터 선택되고, 바람직하게는 C4의 비치환된 직쇄 알킬기이고, 여기서 상기 제3 모노머의 양은 바람직하게 약 3몰% 내지 약 30몰%의 양으로 존재하는, 제3 모노머(들).

안정화제

[0108] 상술한 바와 같이, 본 발명의 보호 코팅 조성물은 바람직하게, a) 라디칼 스 캐빈저, 바람직하게는 상기 플루오로코폴리머의 광산화에서 생성된 하나 이상의 라디칼 중간체를 제거(scavenging)할 수 있는 헌더드 아민; 및 b) UV 광의 흡수제를 포함하는 광 안정제를 포함한다. 출원인은 이하의 실시예에 의해 입증된 바와 같이, 이들 유형의 안정화제들의 조합이 본 발명의 코팅 배합물에 사용될 경우에 예기치 않은 이점을 생성한다는 것을 발견하였다.

[0109] 라디칼 스캐빈저와 관련하여, 다양한 이러한 화합물이 본 명세서에 포함된 교시의 관점에서 효과적으로 사용될 수 있다고 생각된다. 그러나, 라디칼 스캐빈저는 헌더드 아민 화합물을 포함하거나, 이로 필수적으로 구성되거나, 또는 이로 구성되는 것이 바람직하다. 이러한 헌더드 아민 라디칼 스캐빈저의 예로는 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-페리디닐)-세바케이트; 1-(메틸)-8-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-페리디닐)-세바케이트; 비스(1-옥틸옥시-2,2,6-테트라메틸-4-페리딜)세바케이트 및 이들의 조합을 포함한다. 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-페리디닐)-세바케이트 및 1-(메틸)-8-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-페리디닐)-세바케이트의 바람직한 조합의 예는 Ciba Chemicals로부터 상표 TNUVIN 292 하에 입수 가능하다. 바람직한 비스(1-옥틸옥시-2,2,6-테트라메틸-4-페리딜)세바케이트의 예는 BASF의 Ciba Chemicals Division으로부터 상표 TNUVIN 123 하에 입수 가능하다.

[0110] UV 흡수제와 관련하여, 다양한 이러한 화합물이 본 명세서에 포함된 교시 관점에서 효과적으로 사용될 수 있다고 생각된다. 그러나, UV 흡수제는 히드록시페닐벤조트리아졸 계열의 하나 이상의 UV 흡수제를 포함하거나, 이로 필수적으로 구성되거나, 또는 이로 구성되는 것이 바람직하다. 특정의 바람직한 구현으로, UV 흡수제는 베타-[3-(2-H-벤조트리아졸-2-일)-4-히드록시-5-tert-부틸페닐]-프로피온산 폴리(에틸렌 글리콜) 300-에스테르; 비스{b-[3-(2-H-벤조트리아졸-2-일)-4-히드록시-5-tert-부틸페닐]-프로피온산}-폴리(에틸렌 글리콜) 300-에스테르; 및 이들의 조합을 포함한다. 베타-[3-(2-H-벤조트리아졸-2-일)-4-히드록시-5-tert-부틸페닐]-프로피온산 폴리(에틸렌 글리콜) 300-에스테르 및 비스{베타-[3-(2-H-벤조트리아졸-2-일)-4-히드록시-5-tert-부틸페닐]-프로피온산}-폴리(에틸렌 글리콜) 300-에스테르의 조합인 UV 흡수제의 예는 BASF의 Ciba Chemicals Division으로부터 상표명 TINUVIN 1130 하에 판매된다.

코폴리머 형성 방법

[0112] 본 명세서에 포함된 교시에 기초하여, 당해 기술분야의 숙련가는 다양한 기술을 사용하여 본 명세서에 기술된 바람직한 특성을 달성하도록 본 발명의 코폴리머를 형성할 수 있으며, 이러한 모든 기술은 본 발명의 넓은 범위 내에 포함된다.

[0113] 바람직한 구현으로, 플루오로코폴리머는 바람직하게, 형성 중에 및/또는 형성 후에 모노머/폴리머를 위한 담체를 사용하는 중합 시스템에서 제조된다. 하나의 바람직한 구현에 따라, 담체는 모노머 및/또는 폴리머에 대한 용매 및/또는 분산제로서 작용하며, 이러한 수행은 분산, 에멀션 및 용액 중합을 포함한다. 이러한 시스템에서 담체의 예로는 바람직하게는 용액 중합용 용매를 포함하여, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트 및 부틸 아세테이트와 같은 에스테르; 아세톤, 메틸 에틸 아세톤 및 사이클로 헥산온과 같은 케톤; 헥산, 시클로헥산, 옥탄, 노난, 테칸, 운데칸, 도데칸 및 미네랄 스피릿과 같은 지방족 하이드로카본; 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 나프탈렌 및 용매 냅타(naphttha)와 같은 방향족 하이드로카본; 메탄올, 에탄올, tert-부탄올, 이소-프로판올, 에틸렌 글리콜 모노알킬 에테르와 같은 알코올; 테트라하이드로퓨란, 테트라하이드로피란 및 디옥산과 같은 시클릭 에테르; HCFC-225 및 HCFC-141b와 같은 플루오르화 용매; 디메틸 술폴시드; 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0114] 본 발명의 중합 공정에 사용되는 온도 조건은, 관련된 특정 장비 및 용도에 따라 달라질 수 있으며, 이러한 모든 온도는 본 발명의 범위 내에 포함되는 것으로 고려된다. 바람직하게, 중합은 약 30°C 내지 약 150°C, 보다 바람직하게는 약 40°C 내지 약 100°C, 보다 더 바람직하게는 약 50°C 내지 약 70°C 범위의 온도에서 수행되며, 이는 중합 개시 공급원 및 중합 매질의 유형과 같은 요인에 따라 달라진다.

[0115] 특정의 바람직한 구현에서, 용액 중합은 용액 중의 용매 및 모노머의 중량을 기준으로 코폴리머 공정에 사용되

는 용매의 총량이 약 10중량% 내지 약 40중량%, 보다 바람직하게는 약 10중량% 내지 약 30중량%, 그리고 보다 바람직하게는, 특정 구현에서 약 15중량% 내지 약 25중량%의 양으로 존재하는 조건 하에서 수행되는 것이 바람직하다. 이러한 특정의 구현에서, 용액 코폴리머 공정에 사용되는 용매는 C2-C5 알킬 아세테이트, 더욱 더 바람직하게는 부틸 아세테이트를 포함하며, 바람직하게는 이로 필수적으로 구성되며, 보다 바람직하게는 특정 구현으로 이로 구성된다.

[0116] 바람직한 구현으로, 본 명세서에 기술된 바람직한 방법에 따라 형성된 코폴리머는 5000 내지 50,000의 수 평균 분자량을 갖는, 또는 일부 구현으로는, 본 명세서에 참고문헌으로 편입된 문헌 [Skoog, D.A. Principles of Instrumental Analysis, 6th ed.; Thompson Brooks/Cole: Belmont, California, 2006, Chapter 28]에 기재된 방법에 따라 젤상 크로마토그래피("GPC")에 의해 측정시, 5000 내지 10,000의 수 평균 분자량을 갖는 코폴리머를 달성하기에 효과적인 조건 하에서 이들 모노머들을 공중합시킴으로써 제조된다. 특정 구현으로, 상기 코폴리머는 약 10000 초과, 더욱 바람직하게는 10,000 내지 약 14,000의 수 평균 분자량을 갖는다. 특정의 바람직한 구현에 따르면, 상기 코폴리머는 2 내지 10, 보다 바람직하게는 2.5 내지 8, 그리고 가장 바람직하게는 3 내지 6의 분자량 분포를 갖는다. 출원인은, 특정 구현에서, 5000 미만의 분자량을 갖는 코폴리머의 사용은 일부 적용에 대해 요구되는 것보다 적은 보호 코팅의 내후성 및 내화학성을 생성하며, 상기 폴리머가 50,000보다 큰 분자량을 갖는 경우에, 코팅 조성물의 스프레딩 또는 코팅 특성에 부정적으로 영향을 줄 수 있는 점도를 가지며 이에 따라 코팅 작업에 어려움을 갖는 코팅 조성물을 생성하는 것을 발견하였다.

[0117] 바람직한 구현으로, 플루오로코폴리머 코팅 조성물의 형성은 다음을 포함하며, 바람직하게는 이로 필수적으로 구성된다:

[0118] (i) 하기의 공중합에 의해 하나 이상의 플루오로코폴리머를 제공하는 단계

[0119] (1) HFO-1234ze로 필수적으로 구성되는 제1 모노머로서, 상기 HFO-1234ze는 바람직하게 약 40몰% 내지 약 60몰%, 보다 더 바람직하게 약 45몰% 내지 약 55몰%, 더욱 더 바람직하게 약 50몰%의 양으로, 바람직하게 트랜스-HFO-1234ze를 포함하거나, 이로 필수적으로 구성되거나 또는 이로 구성되는, 제1 모노머;

[0120] (2) 제2 모노머(들)로서,

[0121] A) 화학식 $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{O}(\text{C}=\text{O})_x\text{R}^2$ 으로 나타내는 비닐 에스테르 모노머로서, 여기서 x는 1이고, 여기서 R^1 은 수소 또는 메틸기, 바람직하게는 수소이며, 그리고 여기서 R^2 는 6 내지 8 탄소원자를 갖는 치환 또는 비치환된, 분지쇄 또는 비분지쇄의 알킬기, 바람직하게는 6 내지 8 탄소원자를 갖는 비치환된, 분지쇄의 알킬기이며, 여기서 상기 알킬기는 바람직하게 적어도 하나의 3차 또는 4차 탄소원자를 포함하며, 여기서 상기 비닐 에스테르 모노머는 약 5mol% 내지 45mol%, 보다 바람직하게 약 10mol% 내지 약 30mol%, 더욱 더 바람직하게 약 10mol% 내지 약 20mol%의 양으로 존재하는, 비닐 에스테르 모노머; 및

[0122] B) $\text{CH}_2=\text{CR}^3-\text{O}-\text{R}^4$ 으로 나타내는 비닐 에테르 모노머(들)로서, 여기서 R^3 은 수소 또는 메틸기, 바람직하게 수소이며, 그리고 여기서 R^4 는 1 내지 3 탄소원자, 바람직하게 2 탄소원자를 갖는 치환 또는 비치환된, 칙쇄 또는 분지쇄, 바람직하게 칙쇄의 알킬기로 구성되는 그룹으로부터 선택되며, 상기 비닐 에테르 모노머(들)는 바람직하게 약 10몰% 내지 약 40몰%, 보다 바람직하게 약 5몰% 내지 약 45몰%, 보다 바람직하게 약 10몰% 내지 약 30몰%, 그리고 보다 더 바람직하게 약 10몰% 내지 약 20몰%의 양으로 존재하는, 비닐 에테르 모노머(들)

[0123] 를 포함하는 제2 모노머(들); 및

[0124] (3) 화학식 $\text{CH}_2=\text{CR}^3-\text{O}-\text{R}^5-\text{OH}$ 으로 나타내는 히드록시알킬 비닐 에테르로 구성되는 제3 모노머(들)로서, 여기서 R^3 은 메틸 또는 수소, 바람직하게 수소이며, 그리고 R^5 는 치환 또는 비치환된 칙쇄 또는 분지쇄의 C3 내지 C5 알킬, 바람직하게 C4, 비치환된 칙쇄 알킬기로 구성되는 그룹으로부터 선택되며, 여기서 상기 제3 모노머의 양은 바람직하게 약 3몰% 내지 약 30몰%인, 제3 모노머(들); 및

[0125] (ii) 상기 하나 이상의 플루오로코폴리머에 대한 담체를 제공하는 단계로서, 상기 담체는 하나 이상의 VOC 화합물을 포함하며, 바람직하게 자일렌 및 톨루엔과 같은 방향족 하이드로카본; n-부탄올과 같은 알코올; 부틸 아세테이트와 같은 에스테르; 메틸 이소부틸 케톤과 같은 케톤, 및 에틸 셀루솔브와 같은 글리콜 에테르로부터 선택되며, C2-C5 알킬 아세테이트가 바람직하며, 그리고 보다 더 바람직하게는 부틸 아세테이트를 포함하거나, 이로

필수적으로 구성되거나 또는 이로 구성되는, 담체를 제공하는 단계; 및

[0126] (iii) 안정화제를 제공하는 단계로서, 상기 안정화제는

[0127] a) 라디칼 스캐빈저, 바람직하게 상기 플루오로코폴리머의 광산화에서 생성된 하나 이상의 라디칼 중간체를 제거할 수 있는 헌더드 아민; 및

[0128] b) UV광의 흡수제

[0129] 를 포함하는 안정화제를 제공하는 단계; 및

[0130] (iv) 상기 하나 이상의 플루오로코폴리머를 상기 담체 및 상기 광 안정화제와 혼합하여 약 30중량% 이하의 상기 담체를 포함하는, 바람직하게는 적어도 약 70중량%의 고형분 함량을 갖는 상기 담체를 포함하는 폴리머 조성물을 제조하는 단계. 바람직한 구현에 따라, 본 발명의 플루오로코폴리머 조성물, 특히 상술한 바와 같이 형성된 플루오로코폴리머는 본 명세서에 참고문헌으로 편입된 문헌 [Skoog, D.A. Principles of Instrumental Analysis, 6th ed.; Thompson Brooks/Cole: Belmont, California, 2006, Chapter 28]에 기재된 방법에 따라 젤상 크로마토그래피("GPC")에 의해 측정시, 약 5000 내지 50,000, 보다 바람직하게 약 7000 내지 약 15,000의 폴리머 수 평균 분자량을 가지며, 그리고 약 70-90중량%, 그리고 보다 바람직하게 약 70-85중량%의 고형분 함량을 가지며, 그리고 바람직하게 약 400g/1 미만, 보다 바람직하게 약 400g/1 내지 약 100g/1, 그리고 보다 더 바람직하게 약 350g/1 내지 약 200g/1의 VOC 함량을 갖는다. 또한, 본원에서 일반적으로 그리고 본 단락에서 구체적으로 기술하는 바와 같이, 이러한 구현에서, 본 발명의 코팅 조성물은, 분당 12회전(r/m), 30r/m 및 60r/m 중 적어도 하나에서, 그리고 바람직하게 3개의 속도 모두에서, Ford Cup에 의해 측정시, 바람직하게는 ASTM D1200-10(2014) 또는 ASTM D2196에 따라 적절하게 측정된 경우에, 25°C에서 약 1900mPa-s 미만, 보다 바람직하게 약 1800mPa-s 미만, 그리고 보다 바람직하게 약 1700mPa-s 미만의 점도를 갖는 것이 바람직하다.

[0131] 바람직한 구현으로, 플루오로코폴리머 코팅 조성물의 형성은 다음을 포함하며, 바람직하게는 이로 필수적으로 구성된다:

[0132] (i) 하기의 공중합에 의해 하나 이상의 플루오로코폴리머를 제공하는 단계

[0133] (1) HFO-1234ze로 필수적으로 구성되는 제1 모노머로서, 상기 HFO-1234ze는 바람직하게 약 40몰% 내지 약 60몰%, 보다 더 바람직하게 약 45몰% 내지 약 55몰%, 더욱 더 바람직하게 약 50몰%의 양으로, 바람직하게 트랜스-HFO-1234ze를 포함하거나, 이로 필수적으로 구성되거나 또는 이로 구성되는, 제1 모노머;

[0134] (2) 제2 모노머(들)로서,

[0135] A) 화학식 $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{O}(\text{C=O})_x\text{R}^2$ 으로 나타내는 비닐 에스테르 모노머로서, 여기서 x는 1이고, 여기서 R^1 은 수소 또는 메틸기, 바람직하게는 수소이며, 그리고 여기서 R^2 는 적어도 하나의 3차 탄소원자를 포함하는 6 내지 8 탄소원자를 갖는 비치환된, 분자쇄의 알킬기이며, 여기서 상기 비닐 에스테르 모노머는 약 5mol% 내지 45mol%, 보다 바람직하게 약 10mol% 내지 약 30mol%, 더욱 더 바람직하게 약 10mol% 내지 약 20mol%의 양으로 존재하는, 비닐 에스테르 모노머; 및

[0136] B) $\text{CH}_2=\text{CR}^3-\text{O}-\text{R}^4$ 으로 나타내는 비닐 에테르 모노머(들)로서, 여기서 R^3 은 수소 또는 메틸기, 바람직하게 수소이며, 그리고 여기서 R^4 는 1 내지 3 탄소원자, 바람직하게 2 탄소원자를 갖는 치환 또는 비치환된, 직쇄 또는 분자쇄, 바람직하게 직쇄의 알킬기로 구성되는 그룹으로부터 선택되며, 상기 비닐 에테르 모노머(들)는 바람직하게 약 10몰% 내지 약 40몰%, 보다 바람직하게 약 5몰% 내지 약 45몰%, 보다 바람직하게 약 10몰% 내지 약 30몰%, 그리고 보다 더 바람직하게 약 10몰% 내지 약 20몰%의 양으로 존재하는, 비닐 에테르 모노머(들)

[0137] 를 포함하는 제2 모노머(들); 및

[0138] (3) 화학식 $\text{CH}_2=\text{CR}^3-\text{O}-\text{R}^5-\text{OH}$ 으로 나타내는 히드록시알킬 비닐 에테르로 구성되는 제3 모노머(들)로서, 여기서 R^3 은 수소 또는 메틸기이며, 그리고 R^5 는 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분자쇄의 C3 내지 C5 알킬, 바람직하게 C4, 비치환된 직쇄 알킬기로 구성되는 그룹으로부터 선택되며, 여기서 상기 제3 모노머의 양은 바람직하게 약 3 몰% 내지 약 30몰%인, 제3 모노머(들); 및

[0139] (ii) 상기 하나 이상의 플루오로코폴리머에 대한 담체를 제공하는 단계로서, 상기 담체는 자일렌 및 틀루엔과

같은 방향족 하이드로카본; n-부탄올과 같은 알코올; 부틸 아세테이트와 같은 에스테르; 메틸 이소부틸 케톤과 같은 케톤, 및 에틸 셀루솔브와 같은 글리콜 에테르로부터 선택된 하나 이상의 VOC 화합물을 포함하며, C2-C5 알킬 아세테이트가 바람직하며, 그리고 보다 더 바람직하게는 부틸 아세테이트를 포함하거나, 이로 필수적으로 구성되거나 또는 이로 구성되는, 담체를 제공하는 단계;

[0140] (iii) 안정화제를 제공하는 단계로서, 상기 안정화제는

[0141] a) 라디컬 스캐빈저, 바람직하게 상기 플루오로코폴리머의 광산화에서 생성된 하나 이상의 라디컬 중간체를 제거할 수 있는 헌더드 아민; 및

[0142] b) UV광의 흡수제

[0143] 를 포함하는 안정화제를 제공하는 단계; 및

[0144] (iv) 상기 하나 이상의 플루오로코폴리머를 상기 담체와 혼합하여 약 30중량% 이하의 상기 담체를 포함하는, 바람직하게는 적어도 약 70중량%의 고형분 함량을 갖는 상기 담체를 포함하는 폴리머 조성물을 제조하는 단계.

[0145] 바람직한 구현으로, 플루오로코폴리머 코팅 조성물의 형성은 다음을 포함하며, 바람직하게는 이로 필수적으로 구성된다:

[0146] (i) 하기의 공중합에 의해 하나 이상의 플루오로코폴리머를 제공하는 단계

[0147] (1) HFO-1234ze로 필수적으로 구성되는 제1 모노머로서, 상기 HFO-1234ze는 바람직하게 약 40몰% 내지 약 60몰%, 보다 더 바람직하게 약 45몰% 내지 약 55몰%, 더욱 더 바람직하게 약 50몰%의 양으로, 바람직하게 트랜스-HFO-1234ze를 포함하거나, 이로 필수적으로 구성되거나 또는 이로 구성되는, 제1 모노머;

[0148] (2) 제2 모노머(들)로서,

[0149] A) 화학식 $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{O}(\text{C=O})_x\text{R}^2$ 으로 나타내는 비닐 에스테르 모노머로서, 여기서 x는 1이고, 여기서 R^1 은 메틸기, 바람직하게는 수소이며, 그리고 여기서 R^2 는 6 내지 8 탄소원자를 갖는 비치환된, 분자쇄의 알킬기이며, 여기서 상기 알킬기는 바람직하게 적어도 하나의 3차 탄소원자를 포함하며, 여기서 상기 비닐 에스테르 모노머는 약 5mol% 내지 45mol%, 보다 바람직하게 약 10mol% 내지 약 30mol%, 더욱 더 바람직하게 약 10mol% 내지 약 20mol%의 양으로 존재하는, 비닐 에스테르 모노머; 및

[0150] B) $\text{CH}_2=\text{CR}^3-\text{O}-\text{R}^4$ 으로 나타내는 비닐 에테르 모노머(들)로서, 여기서 R^3 은 수소 또는 메틸기이며, 그리고 여기서 R^4 는 1 내지 3 탄소원자, 바람직하게 2 탄소원자를 갖는 치환 또는 비치환된, 칙쇄 또는 분자쇄, 바람직하게 칙쇄의 알킬기로 구성되는 그룹으로부터 선택되며, 상기 비닐 에테르 모노머(들)는 바람직하게 약 10몰% 내지 약 40몰%, 보다 바람직하게 약 5몰% 내지 약 45몰%, 보다 바람직하게 약 10몰% 내지 약 30몰%, 그리고 보다 더 바람직하게 약 10몰% 내지 약 20몰%의 양으로 존재하는, 비닐 에테르 모노머(들)

[0151] 를 포함하는 제2 모노머(들); 및

[0152] (3) 화학식 $\text{CH}_2=\text{CR}^3-\text{O}-\text{R}^5-\text{OH}$ 으로 나타내는 헤드록시알킬 비닐 에테르로 구성되는 제3 모노머(들)로서, 여기서 R^3 은 메틸 또는 수소, 바람직하게 수소이며, 그리고 R^5 는 치환 또는 비치환된 칙쇄 또는 분자쇄의 C3 내지 C5 알킬, 바람직하게 C4, 비치환된 칙쇄 알킬기로 구성되는 그룹으로부터 선택되며, 여기서 상기 제3 모노머의 양은 바람직하게 약 3몰% 내지 약 30몰%인, 제3 모노머(들); 및

[0153] (ii) 상기 하나 이상의 플루오로코폴리머에 대한 담체를 제공하는 단계로서, 상기 담체는 자일렌 및 톨루엔과 같은 방향족 하이드로카본; n-부탄올과 같은 알코올; 부틸 아세테이트와 같은 에스테르; 메틸 이소부틸 케톤과 같은 케톤, 및 에틸 셀루솔브와 같은 글리콜 에테르로부터 선택된 하나 이상의 VOC 화합물을 포함하며, C2-C5 알킬 아세테이트가 바람직하며, 그리고 보다 더 바람직하게는 부틸 아세테이트를 포함하거나, 이로 필수적으로 구성되거나 또는 이로 구성되는, 담체를 제공하는 단계;

[0154] (iii) 안정화제를 제공하는 단계로서,

[0155] a) 라디컬 스캐빈저, 바람직하게 상기 플루오로코폴리머의 광산화에서 생성된 하나 이상의 라디컬 중간체를 제거할 수 있는 헌더드 아민; 및

[0156] b) UV광의 흡수제

[0157] 를 포함하는 안정화제를 제공하는 단계; 및

[0158] (iv) 상기 하나 이상의 플루오로코폴리머를 상기 담체와 혼합하여 약 30중량% 이하의 상기 담체를 포함하는, 바람직하게는 적어도 약 70중량%의 고형분 함량을 갖는 상기 담체를 포함하는 폴리머 조성물을 제조하는 단계.

[0159] 바람직한 구현으로, 플루오로코폴리머 코팅 조성물의 형성은 다음을 포함하며, 바람직하게는 이로 필수적으로 구성된다:

[0160] (i) 하기의 공중합에 의해 하나 이상의 플루오로코폴리머를 제공하는 단계

[0161] (1) 약 40몰% 내지 약 60몰%, 보다 더 바람직하게 약 45몰% 내지 약 55몰%, 더욱 더 바람직하게 약 50몰%의 양으로, 트랜스-HFO-1234ze로 필수적으로 구성되는 제1 모노머;

[0162] (2) 제2 모노머(들)로서,

[0163] A) 화학식 $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{O}(\text{C=O})_x\text{R}^2$ 으로 나타내는 비닐 에스테르 모노머로서, 여기서 x는 1이고, 여기서 R^1 은 메틸기, 바람직하게는 수소이며, 그리고 여기서 R^2 는 적어도 하나의 4차 탄소원자를 포함하는 6 내지 8 탄소원자를 갖는 비치환된, 분지쇄의 알킬기이며, 여기서 상기 비닐 에스테르 모노머는 약 5mol% 내지 45mol%, 보다 바람직하게 약 10mol% 내지 약 30mol%, 더욱 더 바람직하게 약 10mol% 내지 약 20mol%의 양으로 존재하는, 비닐 에스테르 모노머; 및

[0164] B) $\text{CH}_2=\text{CR}^3-\text{O}-\text{R}^4$ 으로 나타내는 비닐 에테르 모노머(들)로서, 여기서 R^3 은 수소 또는 메틸기, 바람직하게 수소이며, 그리고 여기서 R^4 는 1 내지 3 탄소원자, 바람직하게 2 탄소원자를 갖는 치환 또는 비치환된, 직쇄 또는 분지쇄, 바람직하게 직쇄의 알킬기로 구성되는 그룹으로부터 선택되며, 상기 비닐 에테르 모노머(들)는 바람직하게 약 10몰% 내지 약 40몰%, 보다 바람직하게 약 5몰% 내지 약 45몰%, 보다 바람직하게 약 10몰% 내지 약 30몰%, 그리고 보다 더 바람직하게 약 10몰% 내지 약 20몰%의 양으로 존재하는, 비닐 에테르 모노머(들)

[0165] 를 포함하는 제2 모노머(들); 및

[0166] (3) 화학식 $\text{CH}_2=\text{CR}^3-\text{O}-\text{R}^5-\text{OH}$ 으로 나타내는 히드록시알킬 비닐 에테르로 구성되는 제3 모노머(들)로서, 여기서 R^3 은 수소 또는 메틸기이며, 그리고 R^5 는 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 C3 내지 C5 알킬, 바람직하게 C4, 비치환된 직쇄 알킬기로 구성되는 그룹으로부터 선택되며, 여기서 상기 제3 모노머의 양은 바람직하게 약 3몰% 내지 약 30몰%인, 제3 모노머(들); 및

[0167] (ii) 상기 하나 이상의 플루오로코폴리머에 대한 담체를 제공하는 단계로서, 상기 담체는 자일렌 및 톨루엔과 같은 방향족 하이드로카본; n-부탄올과 같은 알코올; 부틸 아세테이트와 같은 에스테르; 메틸 이소부틸 케톤과 같은 케톤, 및 에틸 셀루솔브와 같은 글리콜 에테르로부터 선택된 하나 이상의 VOC 화합물을 포함하며, C2-C5 알킬 아세테이트가 바람직하며, 그리고 보다 더 바람직하게는 부틸 아세테이트를 포함하거나, 이로 필수적으로 구성되거나 또는 이로 구성되는, 담체를 제공하는 단계;

[0168] (iii) 안정화제를 제공하는 단계로서,

[0169] a) 라디컬 스캐빈저, 바람직하게 상기 플루오로코폴리머의 광산화에서 생성된 하나 이상의 라디컬 중간체를 제거할 수 있는 헌더드 아민; 및

[0170] b) UV광의 흡수제

[0171] 를 포함하는 안정화제를 제공하는 단계; 및

[0172] (iv) 상기 하나 이상의 플루오로코폴리머를 상기 담체 및 광 안정화제와 혼합하여 약 30중량% 이하의 상기 담체를 포함하는, 바람직하게는 적어도 약 70중량%의 고형분 함량을 갖는 상기 담체를 포함하는 폴리머 조성물을 제조하는 단계.

[0173] 바람직한 구현으로, 플루오로코폴리머 코팅 조성물의 형성은 다음을 포함하며, 바람직하게는 이로 필수적으로 구성된다:

- [0174] (i) 하기의 공중합에 의해 하나 이상의 플루오로코폴리머를 제공하는 단계
- [0175] (1) HFO-1234ze로 필수적으로 구성되는 제1 모노머로서, 상기 HFO-1234ze는 바람직하게 약 40몰% 내지 약 60몰%, 보다 더 바람직하게 약 45몰% 내지 약 55몰%, 더욱 더 바람직하게 약 50몰%의 양으로, 바람직하게 트랜스-HFO-1234ze를 포함하거나, 이로 필수적으로 구성되거나, 또는 이로 구성되는 제1 모노머;
- [0176] (2) 제2 모노머(들)로서,
- [0177] A) 화학식 $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{O}(\text{C=O})_x\text{R}^2$ 로 나타내는 비닐 에스테르 모노머로서, 여기서 x는 1이고, 여기서 R^1 은 메틸기이며, 그리고 여기서 R^2 는 6 내지 8 탄소원자를 갖는 비치환된, 분지쇄의 알킬기이며, 여기서 상기 알킬기는 바람직하게 적어도 하나의 4차 탄소원자를 포함하며, 여기서 상기 비닐 에스테르 모노머는 약 5mol% 내지 45mol%, 보다 바람직하게 약 10mol% 내지 약 30mol%, 더욱 더 바람직하게 약 10mol% 내지 약 20mol%의 양으로 존재하는, 비닐 에스테르 모노머; 및
- [0178] B) $\text{CH}_2=\text{CR}^3-\text{O}-\text{R}^4$ 로 나타내는 비닐 에테르 모노머(들)로서, 여기서 R^3 은 메틸기이며, 그리고 여기서 R^4 는 1 내지 3 탄소원자, 바람직하게 2 탄소원자를 갖는 치환 또는 비치환된, 직쇄 또는 분지쇄, 바람직하게 직쇄의 알킬기로 구성되는 그룹으로부터 선택되며, 상기 비닐 에테르 모노머(들)는 바람직하게 약 10몰% 내지 약 40몰%, 보다 바람직하게 약 5몰% 내지 약 45몰%, 보다 바람직하게 약 10몰% 내지 약 30몰%, 그리고 보다 더 바람직하게 약 10몰% 내지 약 20몰%의 양으로 존재하는, 비닐 에테르 모노머(들)
- [0179] 를 포함하는 제2 모노머(들); 및
- [0180] (3) 화학식 $\text{CH}_2=\text{CR}^3-\text{O}-\text{R}^5-\text{OH}$ 으로 나타내는 히드록시알킬 비닐 에테르로 구성되는 제3 모노머(들)로서, 여기서 R^3 은 메틸 또는 수소, 바람직하게 수소이며, 그리고 R^5 는 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 C3 내지 C5 알킬, 바람직하게 C4, 비치환된 직쇄 알킬기로 구성되는 그룹으로부터 선택되며, 여기서 상기 제3 모노머의 양은 바람직하게 약 3몰% 내지 약 30몰%인, 제3 모노머(들); 및
- [0181] (ii) 상기 하나 이상의 플루오로코폴리머에 대한 담체를 제공하는 단계로서, 상기 담체는 자일렌 및 톨루엔과 같은 방향족 하이드로카본; n-부탄올과 같은 알코올; 부틸 아세테이트와 같은 에스테르; 메틸 이소부틸 케톤과 같은 케톤, 및 에틸 셀루솔브와 같은 글리콜 에테르로부터 선택된 하나 이상의 VOC 화합물을 포함하며, C2-C5 알킬 아세테이트가 바람직하며, 그리고 보다 더 바람직하게는 부틸 아세테이트를 포함하거나, 이로 필수적으로 구성되거나 또는 이로 구성되는, 담체를 제공하는 단계;
- [0182] (iii) 안정화제를 제공하는 단계로서,
- [0183] a) 라디컬 스캐빈저, 바람직하게 상기 플루오로코폴리머의 광산화에서 생성된 하나 이상의 라디컬 중간체를 제거할 수 있는 헌더드 아민; 및
- [0184] b) UV광의 흡수제
- [0185] 를 포함하는 안정화제를 제공하는 단계; 및
- [0186] (iv) 상기 하나 이상의 플루오로코폴리머를 상기 담체 및 광 안정화제와 혼합하여 약 30중량% 이하의 상기 담체를 포함하는, 바람직하게는 적어도 약 70중량%의 고형분 함량을 갖는 상기 담체를 포함하는 폴리머 조성물을 제조하는 단계.
- [0187] 바람직한 구현으로, 플루오로코폴리머 코팅 조성물의 형성은 다음을 포함하며, 바람직하게는 이로 필수적으로 구성된다:
- [0188] (i) 하기의 공중합에 의해 하나 이상의 플루오로코폴리머를 제공하는 단계
- [0189] (1) 약 40몰% 내지 약 60몰%, 보다 더 바람직하게 약 45몰% 내지 약 55몰%, 더욱 더 바람직하게 약 50몰%의 양으로, 트랜스-HFO-1234ze로 필수적으로 구성되는 제1 모노머;
- [0190] (2) 제2 모노머(들)로서,
- [0191] A) 화학식 $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{O}(\text{C=O})_x\text{R}^2$ 로 나타내는 비닐 에스테르 모노머로서, 여기서 x는 1이고, 여기서 R^1 은 수소

또는 메틸기, 바람직하게 수소이며, 그리고 여기서 R^2 는 적어도 하나의 3차 탄소원자를 포함하는 6 내지 8 탄소원자를 갖는 비치환된, 분지쇄의 알킬기이며, 여기서 상기 비닐 에스테르 모노머는 약 5mol% 내지 45mol%, 보다 바람직하게 약 10mol% 내지 약 30mol%, 더욱 더 바람직하게 약 10mol% 내지 약 20mol%의 양으로 존재하는, 비닐 에스테르 모노머; 및

[0192] B) $CH_2=CR^3-O-R^4$ 로 나타내는 비닐 에테르 모노머(들)로서, 여기서 R^3 은 메틸기이며, 그리고 여기서 R^4 는 1

내지 3 탄소원자, 바람직하게 2 탄소원자를 갖는 치환 또는 비치환된, 직쇄 또는 분지쇄, 바람직하게 직쇄의 알킬기로 구성되는 그룹으로부터 선택되며, 상기 비닐 에테르 모노머(들)는 바람직하게 약 10몰% 내지 약 40몰%, 보다 바람직하게 약 5몰% 내지 약 45몰%, 보다 바람직하게 약 10몰% 내지 약 30몰%, 그리고 보다 더 바람직하게 약 10몰% 내지 약 20몰%의 양으로 존재하는, 비닐 에테르 모노머(들)

[0193] 를 포함하는 제2 모노머(들); 및

[0194] (3) 화학식 $CH_2=CR^3-O-R^5-OH$ 로 나타내는 히드록시알킬 비닐 에테르로 구성되는 제3 모노머(들)로서, 여기서 R^3 은 수소 또는 메틸기, 바람직하게 수소이며, 그리고 R^5 는 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 C3 내지 C5 알킬, 바람직하게 C4, 비치환된 직쇄 알킬기로 구성되는 그룹으로부터 선택되며, 여기서 상기 제3 모노머의 양은 바람직하게 약 3몰% 내지 약 30몰%인, 제3 모노머(들); 및

[0195] (ii) 상기 하나 이상의 플루오로코폴리머에 대한 담체를 제공하는 단계로서, 상기 담체는 자일렌 및 톨루엔과 같은 방향족 하이드로카본; n-부탄올과 같은 알코올; 부틸 아세테이트와 같은 에스테르; 메틸 이소부틸 케톤과 같은 케톤, 및 에틸 셀루솔브와 같은 글리콜 에테르로부터 선택된 하나 이상의 VOC 화합물을 포함하며, C2-C5 알킬 아세테이트가 바람직하며, 그리고 보다 더 바람직하게는 부틸 아세테이트를 포함하거나, 이로 필수적으로 구성되거나 또는 이로 구성되는, 담체를 제공하는 단계;

[0196] (iii) 안정화제를 제공하는 단계로서,

[0197] a) 라디컬 스캐빈저, 바람직하게 상기 플루오로코폴리머의 광산화에서 생성된 하나 이상의 라디컬 중간체를 제거할 수 있는 힌더드 아민; 및

[0198] b) UV광의 흡수제

[0199] 를 포함하는 안정화제를 제공하는 단계; 및

[0200] (iv) 상기 하나 이상의 플루오로코폴리머를 상기 담체 및 광 안정화제와 혼합하여 약 30중량% 이하의 상기 담체를 포함하는, 바람직하게는 적어도 약 70중량%의 고형분 함량을 갖는 상기 담체를 포함하는 폴리머 조성물을 제조하는 단계.

[0201] 바람직한 구현으로, 플루오로코폴리머 코팅 조성물의 형성을 다음을 포함하며, 바람직하게는 이로 필수적으로 구성된다:

[0202] (i) 하기의 공중합에 의해 하나 이상의 플루오로코폴리머를 제공하는 단계

[0203] (1) HFO-1234ze로 필수적으로 구성되는 제1 모노머로서, 상기 HFO-1234ze는 바람직하게 약 40몰% 내지 약 60몰%, 보다 더 바람직하게 약 45몰% 내지 약 55몰%, 더욱 더 바람직하게 약 50몰%의 양으로, 바람직하게 트랜스-HFO-1234ze를 포함하거나, 이로 필수적으로 구성되거나 또는 이로 구성되는 제1 모노머;

[0204] (2) 제2 모노머(들)로서,

[0205] A) 화학식 $CH_2=CR^1-O(C=O)_xR^2$ 로 나타내는 비닐 에스테르 모노머로서, 여기서 x는 1이고, 여기서 R^1 은 메틸

기이며, 그리고 여기서 R^2 는 6 내지 8 탄소원자를 갖는 비치환된, 분지쇄의 알킬기이며, 여기서 상기 알킬기는 바람직하게 적어도 하나의 4차 탄소원자를 포함하며, 여기서 상기 비닐 에스테르 모노머는 약 5mol% 내지 45mol%, 보다 바람직하게 약 10mol% 내지 약 30mol%, 더욱 더 바람직하게 약 10mol% 내지 약 20mol%의 양으로 존재하는, 비닐 에스테르 모노머; 및

[0206] B) $CH_2=CR^3-O-R^4$ 로 나타내는 비닐 에테르 모노머(들)로서, 여기서 R^3 은 메틸기이며, 그리고 여기서 R^4 는 1

내지 3 탄소원자, 바람직하게 2 탄소원자를 갖는 치환 또는 비치환된, 직쇄 또는 분지쇄, 바람직하게 직쇄의 알

길기로 구성되는 그룹으로부터 선택되며, 상기 비닐 에테르 모노머(들)는 바람직하게 약 10몰% 내지 약 40몰%, 보다 바람직하게 약 5몰% 내지 약 45몰%, 보다 바람직하게 약 10몰% 내지 약 30몰%, 그리고 보다 더 바람직하게 약 10몰% 내지 약 20몰%의 양으로 존재하는, 비닐 에테르 모노머(들)

[0207] 를 포함하는 제2 모노머(들); 및

[0208] (3) 화학식 $\text{CH}_2=\text{CR}^3-\text{O}-\text{R}^5-\text{OH}$ 로 나타내는 히드록시알킬 비닐 에테르로 구성되는 제3 모노머(들)로서, 여기서 R^3 는 메틸 또는 수소, 바람직하게 수소이며, 그리고 R^5 는 치환 또는 비치환된 칙체 또는 분자쇄의 C3 내지 C5 알킬, 바람직하게 C4, 비치환된 칙체 알킬기로 구성되는 그룹으로부터 선택되며, 여기서 상기 제3 모노머의 양은 바람직하게 약 3몰% 내지 약 30몰%인, 제3 모노머(들); 및

[0209] (ii) 상기 하나 이상의 플루오로코폴리머에 대한 담체를 제공하는 단계로서, 상기 담체는 자일렌 및 톨루엔과 같은 방향족 하이드로카본; n-부탄올과 같은 알코올; 부틸 아세테이트와 같은 에스테르; 메틸 이소부틸 케톤과 같은 케톤, 및 에틸 셀루솔브와 같은 글리콜 에테르로부터 선택된 하나 이상의 VOC 화합물을 포함하며, C2-C5 알킬 아세테이트가 바람직하며, 그리고 보다 더 바람직하게는 부틸 아세테이트를 포함하거나, 이로 필수적으로 구성되거나 또는 이로 구성되는, 담체를 제공하는 단계;

[0210] (iii) 안정화제를 제공하는 단계로서,

[0211] a) 라디컬 스캐빈저, 바람직하게 상기 플루오로코폴리머의 광산화에서 생성된 하나 이상의 라디컬 중간체를 제거할 수 있는 헌더드 아민; 및

[0212] b) UV광의 흡수제

[0213] 를 포함하는 안정화제를 제공하는 단계; 및

[0214] (iv) 상기 하나 이상의 플루오로코폴리머를 상기 담체 및 광 안정화제와 혼합하여 약 30중량% 이하의 상기 담체를 포함하는, 바람직하게는 적어도 약 70중량%의 고형분 함량을 갖는 상기 담체를 포함하는 폴리머 조성물을 제조하는 단계.

[0215] 바람직한 구현으로, 플루오로코폴리머 코팅 조성물의 형성은 다음을 포함하며, 바람직하게는 이로 필수적으로 구성된다:

[0216] (i) 하기의 공중합에 의해 하나 이상의 플루오로코폴리머를 제공하는 단계

[0217] (1) 약 40몰% 내지 약 60몰%, 보다 더 바람직하게 약 45몰% 내지 약 55몰%, 더욱 더 바람직하게 약 50몰%의 양으로, 트랜스-HFO-1234ze로 필수적으로 구성되는 제1 모노머;

[0218] (2) 제2 모노머(들)로서,

[0219] A) 화학식 $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{O}(\text{C}=\text{O})_x\text{R}^2$ 로 나타내는 비닐 에스테르 모노머로서, 여기서 x는 1이고, 여기서 R^1 은 수소이며, 그리고 여기서 R^2 는 적어도 하나의 4차 탄소원자를 포함하는 6 내지 8 탄소원자를 갖는 비치환된, 분자쇄의 알킬기이며, 여기서 상기 비닐 에스테르 모노머는 약 5mol% 내지 45mol%, 보다 바람직하게 약 10mol% 내지 약 30mol%, 더욱 더 바람직하게 약 10mol% 내지 약 20mol%의 양으로 존재하는, 비닐 에스테르 모노머; 및

[0220] B) $\text{CH}_2=\text{CR}^3-\text{O}-\text{R}^4$ 로 나타내는 비닐 에테르 모노머(들)로서, 여기서 R^3 은 수소 또는 메틸기, 바람직하게 수소이며, 그리고 여기서 R^4 는 1 내지 3 탄소원자, 바람직하게 2 탄소원자를 갖는 치환 또는 비치환된, 분자쇄의 알킬기로 구성되는 그룹으로부터 선택되며, 상기 비닐 에테르 모노머(들)는 바람직하게 약 10몰% 내지 약 40몰%, 보다 바람직하게 약 5몰% 내지 약 45몰%, 보다 바람직하게 약 10몰% 내지 약 30몰%, 그리고 보다 더 바람직하게 약 10몰% 내지 약 20몰%의 양으로 존재하는, 비닐 에테르 모노머(들)

[0221] 를 포함하는 제2 모노머(들); 및

[0222] (3) 화학식 $\text{CH}_2=\text{CR}^3-\text{O}-\text{R}^5-\text{OH}$ 로 나타내는 히드록시알킬 비닐 에테르로 구성되는 제3 모노머(들)로서, 여기서 R^3 은 수소 또는 메틸기이며, 그리고 R^5 는 C3 내지 C5, 바람직하게 C4, 비치환된 칙체 알킬기로 구성되는 그룹으로부터 선택되며, 여기서 상기 제3 모노머의 양은 바람직하게 약 3몰% 내지 약 30몰%인, 제3 모노머(들); 및

- [0223] (ii) 상기 하나 이상의 플루오로코폴리머에 대한 담체를 제공하는 단계로서, 상기 담체는 자일렌 및 툴루엔과 같은 방향족 하이드로카본; n-부탄올과 같은 알코올; 부틸 아세테이트와 같은 에스테르; 메틸 이소부틸 케톤과 같은 케톤, 및 에틸 셀루솔브와 같은 글리콜 에테르로부터 선택된 하나 이상의 VOC 화합물을 포함하며, C2-C5 알킬 아세테이트가 바람직하며, 그리고 보다 더 바람직하게는 부틸 아세테이트를 포함하거나, 이로 필수적으로 구성되거나 또는 이로 구성되는, 담체를 제공하는 단계;
- [0224] (iii) 안정화제를 제공하는 단계로서,
- [0225] a) 라디컬 스캐빈저, 바람직하게 상기 플루오로코폴리머의 광산화에서 생성된 하나 이상의 라디컬 중간체를 제거할 수 있는 헌더드 아민; 및
- [0226] b) UV광의 흡수제
- [0227] 를 포함하는 안정화제를 제공하는 단계; 및
- [0228] (iv) 상기 하나 이상의 플루오로코폴리머를 상기 담체 및 광 안정화제와 혼합하여 약 30중량% 이하의 상기 담체를 포함하는, 바람직하게는 적어도 약 70중량%의 고형분 함량을 갖는 상기 담체를 포함하는 폴리머 조성물을 제조하는 단계.
- [0229] 바람직한 구현으로, 플루오로코폴리머 코팅 조성물의 형성은 다음을 포함하며, 바람직하게는 이로 필수적으로 구성된다:
- [0230] (i) 하기의 공중합에 의해 하나 이상의 플루오로코폴리머를 제공하는 단계
- [0231] (1) 약 40몰% 내지 약 60몰%, 보다 더 바람직하게 약 45몰% 내지 약 55몰%, 더욱 더 바람직하게 약 50몰%의 양으로, 트랜스-HFO-1234ze로 필수적으로 구성되는 제1 모노머;
- [0232] (2) 제2 모노머(들)로서,
- [0233] A) 화학식 $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{O}(\text{C=O})_x\text{R}^2$ 로 나타내는 비닐 에스테르 모노머로서, 여기서 x는 1이고, 여기서 R^1 은 수소이며, 그리고 여기서 R^2 는 6 내지 8 탄소원자를 갖는 비치환된, 분지쇄의 알킬기이며, 여기서 상기 알킬기는 바람직하게 적어도 하나의 4차 탄소원자를 포함하며, 여기서 상기 비닐 에스테르 모노머는 약 5mol% 내지 45mol%, 보다 바람직하게 약 10mol% 내지 약 30mol%, 더욱 더 바람직하게 약 10mol% 내지 약 20mol%의 양으로 존재하는, 비닐 에스테르 모노머; 및
- [0234] B) $\text{CH}_2=\text{CR}^3-\text{O}-\text{R}^4$ 로 나타내는 비닐 에테르 모노머(들)로서, 여기서 R^3 은 메틸기이며, 그리고 여기서 R^4 는 1 내지 3 탄소원자, 바람직하게 2 탄소원자를 갖는 치환 또는 비치환된, 직쇄 또는 분지쇄, 바람직하게 직쇄의 알킬기로 구성되는 그룹으로부터 선택되며, 상기 비닐 에테르 모노머(들)는 바람직하게 약 10몰% 내지 약 40몰%, 보다 바람직하게 약 5몰% 내지 약 45몰%, 보다 바람직하게 약 10몰% 내지 약 30몰%, 그리고 보다 더 바람직하게 약 10몰% 내지 약 20몰%의 양으로 존재하는, 비닐 에테르 모노머(들)
- [0235] 를 포함하는 제2 모노머(들); 및
- [0236] (3) 화학식 $\text{CH}_2=\text{CR}^3-\text{O}-\text{R}^5-\text{OH}$ 로 나타내는 히드록시알킬 비닐 에테르로 구성되는 제3 모노머(들)로서, 여기서 R^3 은 메틸이며, 그리고 R^5 는 C3 내지 C5, 바람직하게 C4, 비치환된 직쇄 알킬기로 구성되는 그룹으로부터 선택되며, 여기서 상기 제3 모노머의 양은 바람직하게 약 3몰% 내지 약 30몰%인, 제3 모노머(들); 및
- [0237] (ii) 상기 하나 이상의 플루오로코폴리머에 대한 담체를 제공하는 단계로서, 상기 담체는 자일렌 및 툴루엔과 같은 방향족 하이드로카본; n-부탄올과 같은 알코올; 부틸 아세테이트와 같은 에스테르; 메틸 이소부틸 케톤과 같은 케톤, 및 에틸 셀루솔브와 같은 글리콜 에테르로부터 선택된 하나 이상의 VOC 화합물을 포함하며, C2-C5 알킬 아세테이트가 바람직하며, 그리고 보다 더 바람직하게는 부틸 아세테이트를 포함하거나, 이로 필수적으로 구성되거나 또는 이로 구성되는, 담체를 제공하는 단계;
- [0238] (iii) 안정화제를 제공하는 단계로서,
- [0239] a) 라디컬 스캐빈저, 바람직하게 상기 플루오로코폴리머의 광산화에서 생성된 하나 이상의 라디컬 중간체를 제거할 수 있는 헌더드 아민; 및

[0240] b) UV광의 흡수제

[0241] 를 포함하는 안정화제를 제공하는 단계; 및

[0242] (iv) 상기 하나 이상의 플루오로코폴리머를 상기 단체 및 광 안정화제와 혼합하여 약 30중량% 이하의 상기 단체를 포함하는, 바람직하게는 적어도 약 70중량%의 고형분 함량을 갖는 상기 단체를 포함하는 폴리머 조성물을 제조하는 단계.

[0243] 바람직한 구현으로, 플루오로코폴리머 코팅 조성물의 형성은 다음을 포함하며, 바람직하게는 이로 필수적으로 구성된다:

[0244] (i) 하기의 공중합에 의해 하나 이상의 플루오로코폴리머를 제공하는 단계

[0245] (1) HFO-1234ze로 필수적으로 구성되는 제1 모노머로서, 상기 HFO-1234ze는 바람직하게 약 40몰% 내지 약 60몰%, 보다 더 바람직하게 약 45몰% 내지 약 55몰%, 더욱 더 바람직하게 약 50몰%의 양으로, 바람직하게 트랜스-HFO-1234ze를 포함하거나, 이로 필수적으로 구성되거나 또는 이로 구성되는 제1 모노머;

[0246] (2) 제2 모노머(들)로서,

[0247] A) 화학식 $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{O}(\text{C=O})_x\text{R}^2$ 로 나타내는 비닐 에스테르 모노머로서, 여기서 x는 1이고, 여기서 R^1 은 수소

또는 메틸기, 바람직하게 수소이며, 그리고 여기서 R^2 는 6 내지 8 탄소원자를 갖는 비치환된, 분자쇄의 알킬기이며, 여기서 상기 알킬기는 바람직하게 적어도 하나의 4차 탄소원자를 포함하며, 여기서 상기 비닐 에스테르 모노머는 약 5mol% 내지 45mol%, 보다 바람직하게 약 10mol% 내지 약 30mol%, 더욱 더 바람직하게 약 10mol% 내지 약 20mol%의 양으로 존재하는, 비닐 에스테르 모노머; 및

[0248] B) $\text{CH}_2=\text{CR}^3-\text{O}-\text{R}^4$ 로 나타내는 비닐 에테르 모노머(들)로서, 여기서 R^3 은 수소 또는 메틸기, 바람직하게 수소이며, 그리고 여기서 R^4 는 1 내지 3 탄소원자, 바람직하게 2 탄소원자를 갖는 치환 또는 비치환된, 칙쇄 또는 분자쇄, 바람직하게 칙쇄의 알킬기로 구성되는 그룹으로부터 선택되며, 상기 비닐 에테르 모노머(들)는 바람직하게 약 10몰% 내지 약 40몰%, 보다 바람직하게 약 5몰% 내지 약 45몰%, 보다 바람직하게 약 10몰% 내지 약 30몰%, 그리고 보다 더 바람직하게 약 10몰% 내지 약 20몰%의 양으로 존재하는, 비닐 에테르 모노머(들)

[0249] 를 포함하는 제2 모노머(들); 및

[0250] (3) 화학식 $\text{CH}_2=\text{CR}^3-\text{O}-\text{R}^5-\text{OH}$ 로 나타내는 히드록시알킬 비닐 에테르로 구성되는 제3 모노머(들)로서, 여기서 R^3 은 수소 또는 메틸, 바람직하게 수소이며, 그리고 R^5 는 C3 내지 C5, 바람직하게 C4, 비치환된 칙쇄 알킬기로 구성되는 그룹으로부터 선택되며, 여기서 상기 제3 모노머의 양은 바람직하게 약 3몰% 내지 약 30몰%인, 제3 모노머(들); 및

[0251] (ii) 상기 하나 이상의 플루오로코폴리머에 대한 단체를 제공하는 단계로서, 상기 단체는 자일렌 및 톨루엔과 같은 방향족 하이드로카본; n-부탄올과 같은 알코올; 부틸 아세테이트와 같은 에스테르; 메틸 이소부틸 케톤과 같은 케톤, 및 에틸 셀루솔브와 같은 글리콜 에테르로부터 선택된 하나 이상의 VOC 화합물을 포함하며, C2-C5 알킬 아세테이트가 바람직하며, 그리고 보다 더 바람직하게는 부틸 아세테이트를 포함하거나, 이로 필수적으로 구성되거나 또는 이로 구성되는, 단체를 제공하는 단계;

[0252] (iii) 안정화제를 제공하는 단계로서,

[0253] a) 라디컬 스캐빈저, 바람직하게 상기 플루오로코폴리머의 광산화에서 생성된 하나 이상의 라디컬 중간체를 제거할 수 있는 헌더드 아민; 및

[0254] b) UV광의 흡수제

[0255] 를 포함하는 안정화제를 제공하는 단계; 및

[0256] (iv) 상기 하나 이상의 플루오로코폴리머를 상기 단체 및 광 안정화제와 혼합하여 약 30중량% 이하의 상기 단체를 포함하는, 바람직하게는 적어도 약 70중량%의 고형분 함량을 갖는 상기 단체를 포함하는 폴리머 조성물을 제조하는 단계.

- [0257] 바람직한 구현으로, 플루오로코폴리머 코팅 조성물의 형성은 다음을 포함하며, 바람직하게는 이로 필수적으로 구성된다:
- [0258] (i) 하기의 공중합에 의해 하나 이상의 플루오로코폴리머를 제공하는 단계
- [0259] (1) 트랜스-HFO-1234ze로 필수적으로 구성되는 제1 모노머로서, 바람직하게 약 40몰% 내지 약 60몰%, 보다 더 바람직하게 약 45몰% 내지 약 55몰%, 더욱 더 바람직하게 약 50몰%의 양으로, 트랜스-HFO-1234ze로 필수적으로 구성되는 제1 모노머;
- [0260] (2) 제2 모노머(들)로서,
- [0261] A) 화학식 $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{O}(\text{C=O})_x\text{R}^2$ 로 나타내는 비닐 에스테르 모노머로서, 여기서 x는 1이고, 여기서 R^1 은 수소 또는 메틸, 바람직하게 수소이며, 그리고 여기서 R^2 는 6 내지 8 탄소원자를 갖는 비치환된, 분지쇄의 알킬기이며, 여기서 상기 알킬기는 바람직하게 적어도 하나의 4차 탄소원자를 포함하며, 여기서 상기 비닐 에스테르 모노머는 약 5mol% 내지 45mol%, 보다 바람직하게 약 10mol% 내지 약 30mol%, 더욱 더 바람직하게 약 10mol% 내지 약 20mol%의 양으로 존재하는, 비닐 에스테르 모노머; 및
- [0262] B) $\text{CH}_2=\text{CR}^3-\text{O}-\text{R}^4$ 로 나타내는 비닐 에테르 모노머(들)로서, 여기서 R^3 은 수소 또는 메틸기, 바람직하게 수소이며, 그리고 여기서 R^4 는 2 탄소원자를 갖는 직쇄의 알킬기이며, 상기 비닐 에테르 모노머(들)는 바람직하게 약 10몰% 내지 약 40몰%, 보다 바람직하게 약 5몰% 내지 약 45몰%, 보다 바람직하게 약 10몰% 내지 약 30몰%, 그리고 보다 더 바람직하게 약 10몰% 내지 약 20몰%의 양으로 존재하는, 비닐 에테르 모노머(들)
- [0263] 를 포함하는 제2 모노머(들); 및
- [0264] (3) 화학식 $\text{CH}_2=\text{CR}^3-\text{O}-\text{R}^5-\text{OH}$ 로 나타내는 히드록시알킬 비닐 에테르로 구성되는 제3 모노머(들)로서, 여기서 R^3 은 수소 또는 메틸, 바람직하게 수소이며, 그리고 R^5 는 C3 내지 C5, 바람직하게 C4, 비치환된 직쇄 알킬기로 구성되는 그룹으로부터 선택되며, 여기서 상기 제3 모노머의 양은 바람직하게 약 3몰% 내지 약 30몰%인, 제3 모노머(들); 및
- [0265] (ii) 상기 하나 이상의 플루오로코폴리머에 대한 담체를 제공하는 단계로서, 상기 담체는 적어도 약 50중량%의 C2-C5 알킬 아세테이트 및 보다 바람직하게 부틸 아세테이트를 포함하는, 담체를 제공하는 단계;
- [0266] (iii) 안정화제를 제공하는 단계,
- [0267] a) 라디킬 스캐빈저, 바람직하게 상기 플루오로코폴리머의 광산화에서 생성된 하나 이상의 라디킬 중간체를 제거할 수 있는 헌더드 아민, 상기 헌더드 아민은 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)-세바케이트; 1-(메틸)-8-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)-세바케이트; 비스(1-옥틸옥시-2,2,6-테트라메틸-4-피페리디닐)세바케이트 및 이들의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는, 라디킬 스캐빈저; 및
- [0268] b) 히드록시페닐벤조트리아졸 계열의 하나 이상의 화합물을 포함하는 UV광의 흡수제로서, 특정 바람직한 구현으로, 상기 UV 흡수제는 베타-[3-(2-H-벤조트리아졸-2-일)-4-히드록시-5-tert-부틸페닐]-프로피온산 폴리(에틸렌 글리콜) 300-에스테르; 비스{b-[3-(2-H-벤조트리아졸-2-일)-4-히드록시-5-tert-부틸페닐]-프로피온산}-폴리(에틸렌 글리콜) 300-에스테르; 및 이들의 조합을 포함하는, UV광의 흡수제
- [0269] 를 포함하는 안정화제를 제공하는 단계; 및
- [0270] (iv) 상기 하나 이상의 플루오로코폴리머를 상기 담체 및 광 안정화제와 혼합하여 약 30중량% 이하의 상기 담체를 포함하는, 바람직하게는 적어도 약 70중량%의 고형분 함량을 갖는 상기 담체를 포함하는 폴리머 조성물을 제조하는 단계.
- [0271] 바람직한 구현으로, 플루오로코폴리머 코팅 조성물의 형성은 다음을 포함하며, 바람직하게는 이로 필수적으로 구성된다:
- [0272] (i) 하기의 공중합에 의해 하나 이상의 플루오로코폴리머를 제공하는 단계
- [0273] (1) 트랜스-HFO-1234ze로 필수적으로 구성되는 제1 모노머로서, 바람직하게 약 40몰% 내지 약 60몰%, 보다 더 바람직하게 약 45몰% 내지 약 55몰%, 더욱 더 바람직하게 약 50몰%의 양으로, 트랜스-HFO-1234ze로 필수적으로

구성되는 제1 모노머;

[0274]

(2) 제2 모노머(들)로서,

[0275]

A) 화학식 $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{O}(\text{C}=\text{O})_x\text{R}^2$ 로 나타내는 비닐 에스테르 모노머로서, 여기서 x는 1이고, 여기서 R^1 은 수소 또는 메틸, 바람직하게 수소이며, 그리고 여기서 R^2 는 6 내지 8 탄소원자를 갖는 비치환된, 분지쇄의 알킬기이며, 여기서 상기 알킬기는 바람직하게 적어도 하나의 4차 탄소원자를 포함하며, 여기서 상기 비닐 에스테르 모노머는 약 5mol% 내지 45mol%, 보다 바람직하게 약 10mol% 내지 약 30mol%, 더욱 더 바람직하게 약 10mol% 내지 약 20mol%의 양으로 존재하는, 비닐 에스테르 모노머; 및

[0276]

B) $\text{CH}_2=\text{CR}^3-\text{O}-\text{R}^4$ 로 나타내는 비닐 에테르 모노머(들)로서, 여기서 R^3 은 수소 또는 메틸, 바람직하게 수소이며, 그리고 여기서 R^4 는 2 탄소원자를 갖는 직쇄의 알킬기이며, 상기 비닐 에테르 모노머(들)는 바람직하게 약 10몰% 내지 약 40몰%, 보다 바람직하게 약 5몰% 내지 약 45몰%, 보다 바람직하게 약 10몰% 내지 약 30몰%, 그리고 보다 더 바람직하게 약 10몰% 내지 약 20몰%의 양으로 존재하는, 비닐 에테르 모노머(들)

[0277]

를 포함하는 제2 모노머(들); 및

[0278]

(3) 화학식 $\text{CH}_2=\text{CR}^3-\text{O}-\text{R}^5-\text{OH}$ 로 나타내는 히드록시알킬 비닐 에테르로 구성되는 제3 모노머(들)로서, 여기서 R^3 은 수소 또는 메틸, 바람직하게 수소이며, 그리고 R^5 는 C3 내지 C5, 바람직하게 C4, 비치환된 직쇄 알킬기로 구성되는 그룹으로부터 선택되며, 여기서 상기 제3 모노머의 양은 바람직하게 약 3몰% 내지 약 30몰%인, 제3 모노머(들); 및

[0279]

(ii) 상기 하나 이상의 플루오로코폴리머에 대한 담체를 제공하는 단계로서, 상기 담체는 적어도 약 50중량%의 C2-C5 알킬 아세테이트 및 보다 바람직하게 부틸 아세테이트를 포함하는, 담체를 제공하는 단계;

[0280]

(iii) 안정화제를 제공하는 단계로서,

[0281]

a) 라디칼 스캐빈저, 바람직하게 상기 플루오로코폴리머의 광산화에서 생성된 하나 이상의 라디칼 중간체를 제거할 수 있는 헌더드 아민, 상기 헌더드 아민은 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)-세바케이트; 1-(메틸)-8-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)-세바케이트; 비스(1-옥틸옥시-2,2,6-테트라메틸-4-피페리디닐)세바케이트 및 이들의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는, 라디칼 스캐빈저; 및

[0282]

b) 베타-[3-(2-H-벤조트리아졸-2-일)-4-히드록시-5-tert-부틸페닐]-프로피온산 폴리(에틸렌 글리콜) 300-에스테르; 비스{b-[3-(2-H-벤조트리아졸-2-일)-4-히드록시-5-tert-부틸페닐]-프로피온산}-폴리(에틸렌 글리콜) 300-에스테르; 및 이들의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 화합물을 포함하는 UV광의 흡수제

[0283]

를 포함하는 안정화제를 제공하는 단계; 및

[0284]

(iv) 상기 하나 이상의 플루오로코폴리머를 상기 담체 및 광 안정화제와 혼합하여 약 30중량% 이하의 상기 담체를 포함하는, 바람직하게는 적어도 약 70중량%의 고형분 함량을 갖는 상기 담체를 포함하는 폴리머 조성물을 제조하는 단계.

[0285]

바람직한 구현으로, 플루오로코폴리머 코팅 조성물의 형성은 다음을 포함하며, 바람직하게는 이로 필수적으로 구성된다:

[0286]

(i) 하기의 공중합에 의해 하나 이상의 플루오로코폴리머를 제공하는 단계

[0287]

(1) 트랜스-HFO-1234ze로 필수적으로 구성되는 제1 모노머로서, 바람직하게 약 40몰% 내지 약 60몰%, 보다 더 바람직하게 약 45몰% 내지 약 55몰%, 더욱 더 바람직하게 약 50몰%의 양으로, 트랜스-HFO-1234ze로 필수적으로 구성되는 제1 모노머;

[0288]

(2) 제2 모노머(들)로서,

[0289]

A) 화학식 $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{O}(\text{C}=\text{O})_x\text{R}^2$ 로 나타내는 비닐 에스테르 모노머로서, 여기서 x는 1이고, 여기서 R^1 은 수소이며, 그리고 여기서 R^2 는 6 내지 8 탄소원자를 갖는 비치환된, 분지쇄의 알킬기이며, 여기서 상기 알킬기는 바람직하게 적어도 하나의 4차 탄소원자를 포함하며, 여기서 상기 비닐 에스테르 모노머는 약 5mol% 내지 45mol%,

보다 바람직하게 약 10mol% 내지 약 30mol%, 더욱 더 바람직하게 약 10mol% 내지 약 20mol%의 양으로 존재하는, 비닐 에스테르 모노머; 및

[0290] B) $\text{CH}_2=\text{CR}^3-\text{O}-\text{R}^4$ 로 나타내는 비닐 에테르 모노머(들)로서, 여기서 R^3 은 수소이며, 그리고 R^4 는 1 내지 3 탄소원자, 바람직하게 2 탄소원자를 갖는 치환 또는 비치환된 분지쇄의 알킬기로 구성되는 그룹을부터 선택되며, 상기 비닐 에테르 모노머(들)는 바람직하게 약 10몰% 내지 약 40몰%, 보다 바람직하게 약 5몰% 내지 약 45몰%, 보다 바람직하게 약 10몰% 내지 약 30몰%, 그리고 보다 더 바람직하게 약 10몰% 내지 약 20몰%의 양으로 존재하는, 비닐 에테르 모노머(들)

[0291] 를 포함하는 제2 모노머(들); 및

[0292] (3) 화학식 $\text{CH}_2=\text{CR}^3-\text{O}-\text{R}^5-\text{OH}$ 로 나타내는 히드록시알킬 비닐 에테르로 구성되는 제3 모노머(들)로서, 여기서 R^3 은 수소이며, 그리고 R^5 는 C4 비치환된 직쇄 알킬기이며, 여기서 상기 제3 모노머의 양은 바람직하게 약 3몰% 내지 약 30몰%인, 제3 모노머(들); 및

[0293] (ii) 상기 하나 이상의 플루오로코폴리머에 대한 담체를 제공하는 단계로서, 상기 담체는 적어도 약 50중량%의 C2-C5 알킬 아세테이트 및 보다 바람직하게 부틸 아세테이트를 포함하는, 담체를 제공하는 단계;

[0294] (iii) 안정화제를 제공하는 단계로서,

[0295] a) 라디컬 스캐빈저, 바람직하게 상기 플루오로코폴리머의 광산화에서 생성된 하나 이상의 라디컬 중간체를 제거할 수 있는 헌더드 아민, 상기 헌더드 아민은 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)-세바케이트; 1-(메틸)-8-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐)-세바케이트; 비스(1-옥틸옥시-2,2,6-테트라메틸-4-피페리디닐)세바케이트 및 이들의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는, 라디컬 스캐빈저; 및

[0296] b) 베타-[3-(2-H-벤조트리아졸-2-일)-4-히드록시-5-tert-부틸페닐]-프로피온산 폴리(에틸렌 글리콜) 300-에스테르; 비스{b-[3-(2-H-벤조트리아졸-2-일)-4-히드록시-5-tert-부틸페닐]-프로피온산}-폴리(에틸렌 글리콜) 300-에스테르; 및 이들의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 화합물을 포함하는 UV광의 흡수제

[0297] 를 포함하는 안정화제를 제공하는 단계; 및

[0298] (iv) 상기 하나 이상의 플루오로코폴리머를 상기 담체 및 광 안정화제와 혼합하여 약 30중량% 이하의 상기 담체를 포함하는, 바람직하게는 적어도 약 70중량%의 고형분 함량을 갖는 상기 담체를 포함하는 폴리머 조성물을 제조하는 단계.

[0299] 바람직한 구현에 따르면, 본 발명의 플루오로코폴리머 조성물, 특히 상기 단락 [0049] - [0060]에서 기술된 바와 같이 형성된 플루오로코폴리머는 본 명세서에 참고문헌으로 편입된 문헌 [Skoog, D.A. Principles of Instrumental Analysis, 6th ed.; Thompson Brooks/Cole: Belmont, California, 2006, Chapter 28]에 기재된 방법에 따라 젤상 크로마토그래피("GPC")에 의해 측정시, 약 5000 내지 50,000, 보다 바람직하게 약 7000 내지 약 15,000의 폴리머 수 평균 분자량을 가지며, 그리고 약 70중량% 내지 약 90중량%, 더욱 바람직하게는 약 70중량% 내지 약 85중량%의 고형분 함량을 가지며, 그리고 바람직하게 약 400g/1 미만, 더욱 바람직하게는 약 400g/1 내지 약 100g/1 및 더욱 더 바람직하게 약 350g/1 내지 약 200g/1의 VOC 함량을 갖는다. 또한, 본원에서 일반적으로 그리고 본 단락에서 구체적으로 기술하는 바와 같이, 이러한 구현에서, 본 발명의 코팅 조성물은, 분당 12회전(r/m), 30r/m 및 60r/m 중 적어도 하나에서, 그리고 바람직하게 3개의 속도 모두에서, Ford Cup에 의해 측정시, 바람직하게는 ASTM D1200-10(2014) 또는 ASTM D2196에 따라 적절하게 측정된 경우에, 25°C에서 약 1900mPa-s 미만, 보다 바람직하게 약 1800mPa-s 미만, 그리고 보다 바람직하게 약 1700mPa-s 미만의 점도를 갖는 것이 바람직하다.

[0300]

코팅 조성물 형성 방법

[0302] 본원에 기술된 절차에 따라 형성된 코폴리머는 그 다음, 상술한 실질적인 이점을 갖는 다양한 코팅 조성물을 형성하는 데 사용될 수 있다. 예를 들어, 다양한 용매가 본 명세서에 기재된 바와 같이 형성된 본 발명의 플루오로코폴리머에 이들 용매를 첨가함으로써 용액형 페인트 또는 코팅의 제조에 사용될 수 있다. 특정 구현으로, 코팅 조성물의 형성에 바람직한 용매는 자일렌 및 톨루엔과 같은 방향족 탄화수소; n-부탄올과 같은 알코올; 부틸 아세테이트와 같은 에스테르; 메틸 이소부틸 케톤과 같은 케톤, 에틸 셀루솔브와 같은 글리콜 에테르 및 다양한

시판용 시너 등을 포함한다.

[0303] 특정 구현으로, 본 발명의 코팅 조성물은 코팅 조성물의 총 중량을 기준으로 약 70중량% 내지 약 90중량%의 고형분 함량을 가지며, 보다 바람직하게는 특정 구현으로 약 75중량% 내지 약 85중량%의 고형분을 갖는다. 특정의 바람직한 구현에서, 고형분은 본 발명의 코폴리머 및/또는 본 발명의 코폴리머를 사용하여 형성된 가교 결합된 코폴리머를 포함하고 바람직하게는 필수적으로 이들로 구성된다. 당업자는 공지된 방법 중 어느 하나에 따라 본 조성물을 사용하여 코팅을 형성할 수 있으나, 바람직한 구현에서 코팅은 브러싱, 롤링, 에어 스프레이, 에어리스 스프레이, 플로우 코팅, 롤러 코팅, 스판 코팅 등에 의해 형성되며, 이들의 임의의 조합이 사용될 수 있다. 또한, 코팅은 다양한 기질에 적용될 수 있다. 코팅 필름은 기질 상에 직접 또는 프라이머를 통해 또는 필요에 따라 언더 코팅층을 통해 형성될 수 있다. 모든 두께가 본 발명의 범위 내에 포함되나, 바람직한 구현에서 가장 바깥의 경화된 코팅 필름 층은 약 20 내지 약 30 μm 의 층 두께를 갖는다.

[0304] 실시예

[0305] 본 발명은 이하 비제한적 실시예에 의해 더욱 설명된다.

[0306] 실시예 1 - 플루오로폴리머 제조

[0307] 용액 중합 수행은 교반기가 구비된 5500mL의 스테인레스강 오토클레이브에 하기 표 1A에 나타낸 성분들을 장입 함으로써 수행된다:

표 1A

성분		
타입	명칭	중량, 그램
용매	부틸 아세테이트	61.4
용매	메탄올	30
제1 모노머 (플루오로폴리머)	트랜스-1,3,3,3- 테트라플루오로프로펜 (트랜스-HFO-1234ze)	253
제2 모노머 (비닐 에스테르)	VEOVA-10	157.3
제3 모노머 (비닐 에테르)	에틸 비닐 에테르	57.5
제3 모노머 (알킬하드록시 에테르)	하드록시부틸비닐 에테르	72
개시제	tert 부틸페록시피발레이트	6.5

[0308]

[0309] 부틸 아세테이트 61.4g, 에틸 비닐 에테르 57.5g, VEOVA-10(Momentive 제품) 157.3g, 하드록시 부틸 비닐 에테르 72.0g, 산화 아연 6.0g을 교반기가 장착된 1L 스테인레스강 오토클레이브에 장입하였다. 그 혼합물을 액체 질소로 고화시킨 다음, 용해된 공기를 진공에서 제거하였다. 이어서, 트랜스-HFO-1234ze 253.0g을 상기 오토클레이브에 첨가하였다. 이 혼합물을 상기 오토클레이브에서 서서히 57°C로 가열하고, tert-부틸 퍼옥시피발레이트 1.5g을 상기 오토클레이브에 장입한 다음, 나머지 5g의 tert-부틸 퍼옥시피발레이트를 일정 유속으로 24시간 이내에 오토클레이브에 연속적으로 공급하였다. 모든 부틸 퍼옥시피발레이트(전체 6.5g)를 오토클레이브에 공급하였을 때, 30g의 메탄올을 오토클레이브에 첨가하고, 오토클레이브 온도를 57°C에서 2시간 동안 유지하였다. 이어서, 오토 클레이브를 실온으로 냉각시키고, 미반응 단량체를 퍼지하고 오토클레이브를 개방하였다. 조절 코폴리머 용액을 수득하였다.

[0310]

조질 코폴리머 용액의 후-처리

[0311]

부틸 아세테이트는 상술한 절차에 따라 조질 코폴리머 용액에 더 끓게 첨가되어 30중량% 내지 40중량%의 고형분을 갖는 용액을 수득한다. 희석된 용액을 유리 플라스크에 장입하고, 코폴리머 용액의 온도를 $18\pm1^\circ\text{C}$ 로 유지하면서 진공이 100Pa에 도달할 때까지 플라스크 상의 진공 하에서 250rpm에서 교반을 개시한다. 중류된 용액을 콜드 트랩에 수집하고, 1234ze, 에틸 비닐 에테르 또는 메탄올을 포함하는 미반응 모노머가 검출되지 않을 때까지 GC-MS로 모니터링한다. 그런 다음, 진공 펌프, 교반 및 온도 컨트롤러를 정지한다. 그 다음, ZnO를 여과에 의해 제거하였다. 투명하고 무색의 코폴리머 용액을 얻었다.

[0312]

일반적으로, 용액의 후-처리는 장시간(예, 1일) 동안 용액을 가열(예, 87°C)하는 것을 포함할 것이며, 이러한 후-처리의 결과로서, 용액 내의 잔류 개시제는 분해되어 약간의 HF 산이 형성되는 경향이 있을 것이다. 존재할 수 있는 HF 및 다른 원하지 않는 오염물의 잠재적인 부정적 영향을 막기 위해, 출원인은 Al_2O_3 분자체 $\text{A}_2\text{O}_2\text{-HF}$, UOP 생성물(전체 폴리머 중량의 8.0중량%) 또는 분자체 P188, UOP 생성물(총 폴리머 중량의 2.0중량%) 또는 Al_2O_3 분말(7중량%)을 투명 코폴리머 용액에 첨가하고, 그 다음 그 용액을 250rpm 교반으로 14-18시간 동안 $87\pm2^\circ\text{C}$ 로 가열하여 후-처리를 수행하였다. 그 후, 교반을 중지하고 내용물을 실온으로 냉각시킨 후, 여과에 의해 Al_2O_3 분자체를 제거하였다. 투명 용액을 얻은 다음, 그 용액을 50-80중량% 고형분 함량으로 응축하였으며, 수율 90%, 히드록실 값 = 65mgKOH/g, Mn = 11453, Mw/Mn = 2.5, F 함량 = 31.0중량%를 가졌다.

표준 코팅 배합물 및 절차

안료 페이스트(중량부)

화이트 1 그레이 1 그레이 2 그레이 3 그레이 4 그레이 5 그레이 6

플루오로- 폴리머	FPVE (80% wt)	33.6	36.2	36.2	36.2	36.2	36.2	36.2
안료 1	Ti-Pure R- 960 ^①	47.9	34	34	34	34	34	34
안료 2	FW 200 ^②	0	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
분산제	Solsperse 32500 ^③	3	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
용매	부틸 아세테이트	15.5	18.8	18.8	18.8	18.8	18.8	18.8
총		100	100	100	100	100	100	100

 DuPont Evonik Lubrizol

[0313]

렛 다운(Let Down) 배합물(중량부)

		화이트 1	그레이 1	그레이 2	그레이 3	그레이 4	그레이 5	그레이 6
안료 페이스트	상기와 같음	73	55	55	55	55	55	55
플루오로폴리머	FPVE(80 % wt)	19.3	29.6	29.6	29.6	29.6	29.6	29.6
	Tinuvin 292 ^④	0	0	2	0	0	0.7	
광 안정화제	Tinuvin 123 ^④	0	0	0	2	0		0.7
	Tinuvin 1130 ^④	0	0	0	0	2	1.3	1.3
용매	부틸 아세테이트	6.7	14.4	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4
촉매	50ppm DBTDL [®] (부틸 아세테이트)	1	1	1	1	1	1	1
총		100	100	100	100	100	100	100

 Basf DBTDL= 디부틸틴 딜라우레이트

[0314]

코팅 배합물

		화이트 1	그레이 1	그레이 2	그레이 3	그레이 4	그레이 5	그레이 6
메인 팩 (Main Pack) (렛 다운 배합)	상기와 같음	100	100	100	100	100	100	100
용매	부틸 아세테이트	5	15	15	15	15	15	15
경화제	데스모듀어(Desmodur) N339 ^⑥	8.0	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1

 Bayer

[0315]

상세한 절차

[0317]

안료 페이스트 제조

[0318]

실험실에서, 고속 분산기를 사용하여 안료 크기를 줄이고 FPVE 수지, 안료 및 분산제를 유리 비드와의 혼합물 전체에 분산시킨다. 분산 조건은 전형적으로 약 3000 RPM이며, 조성물의 섬도(fineness)가 20 μm 미만이 될 때까지 수 시간 동안 계속된다. 분산 시간은 사용된 안료 유형을 수용하기 위해 다양할 수 있다. 예를 들어, 샘플 화이트 1(화이트 컬러 코팅 배합물)의 경우, 분산에 약 2시간이 소요되고, 샘플 그레이 2-6(그레이 컬러 코팅)의 경우, 분산에 약 3 시간이 소요된다. 그 다음, 혼합물을 여과하여 유리 비드를 제거한다.

[0319]

렛 다운

[0320]

페이스트는 상기 제조된 바와 같으며, 그 다음 FPVE 수지, 용매 및 상기 나타낸 바와 같은 안정화제와 같은 첨가제를 첨가함으로써 회석되어 "렛 다운(Let Down)" 배합물이 제조되고, 그 다음 상기 성분들을 1500 RPM에서

30분간 고속 분산기에 의해 혼합하였다.

코팅 배합물 제조

[0321] FPVE 수지는 이소시아네이트 화합물로 경화될 수 있는 헤드록실기를 갖는다. 최종 코팅 배합물(상기 샘플 1-6 참조)을 제조하기 위해 데스모듀어(Desmodur) N3390을 경화제로 선택하고 위의 표에 표시된 대로 렛 다음 배합물에 첨가하였다. 최종 코팅 배합물은 고속 분산기에 의해 상기 나타낸 모든 성분을 1500 RPM에서 30 분 동안 혼합하여 제조한다.

코팅 배합물의 특성

화이트 1 그레이 1 그레이 2 그레이 3 그레이 4 그레이 5 그레이 6

고형분 함량	68%	54%	54%	54%	54%	54%	54%
비중(25°C에서)	1.24	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18
점도 (Ford Cup No. 4)	38(초)	47(초)	47(초)	47(초)	47(초)	47(초)	47(초)

[0323]

[0324] 코팅 필름을 형성하기 위해서, 브러시, 롤러, 에어 스프레이, 에어리스 스프레이, 플로우 코터, 롤 코터, 스픈 코터 등과 같은 통상적인 방법을 적용할 수 있고, 코팅은 다양한 기질 상에 적용될 수 있다. 코팅 필름은 기질 상에 직접 또는 프라이머를 통해 또는 필요에 따라 언더 코팅층을 통해 형성될 수 있다. 가장 바깥 쪽 경화 코팅층의 필름 두께는 통상 20-30 μm 을 갖는다.

[0325]

[0325] 기질 상에 코팅한 후, 필름을 완전히 경화시키도록 1주일 동안 실온에서 유지시킨다. 그 후, 기계적 특성 및 내후성 등을 시험할 수 있다.

코팅 기계적 특성

경화 조건: 25°C에서 1주; 기질: 주석 패널

화이트 1 그레이 1 그레이 2 그레이 3 그레이 4 그레이 5 그레이 6

필름 두께 (マイクロメートル)	35	35	34	35	34	36	35
광택 (20deg. / 60deg.)	60/75	61/76	60/76	59/76	60/76	60/76	60/76
ISO 2813							
경도 (스크래치 경도)							
ASTM D3363							
유연성							
ASTM D4145				1T Bend			
접착성(크로스- 컷 테이프 시험)					5B		
ASTM D3359							

[0326]

[0327] FPVE-P220의 내후성

[0328] 도 1은 코팅 필름의 광택 유지를 보여준다. (QUV-B, 1,500시간) UV/응축 캐비넷 사이클: 24시간 UV, 60°C.

[0329]

상업적으로 이용 가능한 대체물과 비교하여, 동일한 고형분 함량에 기초하여, FPVE의 점도는 경쟁사의 점도보다 훨씬 낮으며; 동일한 점도에 기초; FPVE의 고형분 함량은 경쟁사의 고형분 함량보다 약 9-10% 높다. FPVE의 낮은 점도 이익으로, 휘발성 유기 화합물(VOC) 세금의 기준치인 420g/1 이하의 휘발성 유기 화합물을 함유한 코팅 배합물을 만들 수 있으며, 즉, 고객은 이들의 배합물에서 FPVE 폴리머를 사용함으로써 VOC 세금을 지불할 필요가 없으며, 한편 이는 상업적으로 이용 가능한 대체물을 사용함으로써 동일한 이익을 얻을 수 있는 것이다.

도면

도면1

