



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년07월30일
(11) 등록번호 10-1290014
(24) 등록일자 2013년07월19일

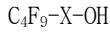
(51) 국제특허분류(Int. Cl.)	(73) 특허권자
C08F 220/22 (2006.01) C08F 228/02 (2006.01)	쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캠퍼스
C08J 5/00 (2006.01) C08J 7/04 (2006.01)	미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 피.오. 박스 33427 쓰리엠 센터
(21) 출원번호 10-2007-7017412	(72) 발명자
(22) 출원일자(국제) 2005년12월16일	치우 짜이-밍
심사청구일자 2010년12월14일	미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
(85) 번역문제출일자 2007년07월27일	클라크 존 씨
(65) 공개번호 10-2007-0111464	미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
(43) 공개일자 2007년11월21일	쿠마르 라메쉬 씨
(86) 국제출원번호 PCT/US2005/045758	미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
(87) 국제공개번호 WO 2006/071588	(74) 대리인
국제공개일자 2006년07월06일	강승옥, 김성기, 김진희
(30) 우선권주장	
11/027,605 2004년12월28일 미국(US)	
(56) 선행기술조사문헌	
US5144056 A	
US5446118 A	
전체 청구항 수 : 총 5 항	심사관 : 김은정

(54) 발명의 명칭 플루오로아크릴레이트-머캅토 작용성 공중합체

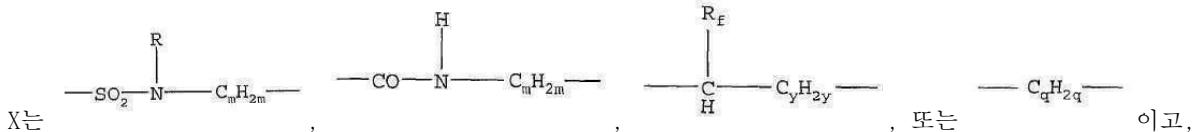
(57) 요 약

본 발명은

(a) 하기 화학식으로 표시되는 1 이상의 불소계(fluorocchemical) 알콜:



[상기 화학식에서,



R은 수소 또는 탄소 원자수 1~4의 알킬기이며,

m은 2~8이고,

R_f는 C_nF_{2n+1}이며,

n은 1~5이고,

y는 0~6이며,

q는 1~8임];

(b) 1 이상의 비분지형 대칭 디이소시아네이트; 및

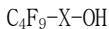
(c) 알킬렌 부분에 2 내지 약 30개의 탄소 원자를 갖는 1 이상의 히드록시 말단 알킬(메트)아크릴레이트 또는 2-플루오로아크릴레이트 단량체

의 반응 생성물을 포함하는 플루오로아크릴레이트로부터 유도된 반복 단위 및 2 이상의 머캅토 작용기를 포함하는 1 이상의 공반응물로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 공중합체에 관한 것이다.

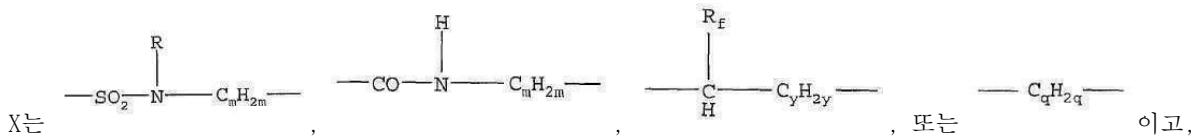
특허청구의 범위

청구항 1

(a) 하기 화학식으로 표시되는 1 이상의 불소계(fluorochemical) 알콜:



상기 화학식에서,



R은 수소 또는 탄소 원자수 1~4의 알킬기이며,

m은 2~8이고,

R_f는 C_nF_{2n+1}이며,

n은 1~5이고,

y는 0~6이며,

q는 1~8임;

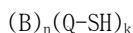
(b) 1 이상의 비분지형 대칭 디이소시아네이트; 및

(c) 알킬렌 부분에 2 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 1 이상의 히드록시 말단 알킬(메트)아크릴레이트 또는 2-플루오로아크릴레이트 단량체

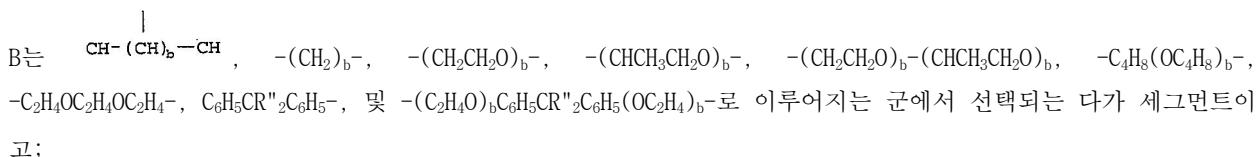
의 반응 생성물을 포함하는 플루오로아크릴레이트로부터 유도된 반복 단위; 및

하기 화학식 I, II, III 또는 IV로 표시되는, 2 이상의 머캅토 작용기를 포함하는 1 이상의 공반응물로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 공중합체:

[화학식 I]



상기 화학식 I에서,



R''는 CH₃, CF₃, 또는 H이며;

Q는 -(CH₂)_b-, -C(O)(CH₂)_a-, 또는 -OC(O)(CH₂)_a-이며;

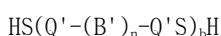
a는 1~10이고;

b는 1~100이며;

n은 1 이상이며;

k는 2 이상이다.

[화학식 II]



상기 화학식 II에서,

R' 는 $-(CH_2)_b-$, $-(CH_2CH_2O)_b-$, $-(CHCH_3CH_2O)_b-$, $-(CH_2CH_2O)_b-(CHCH_3CH_2O)_b$, $-C_4H_8(OC_4H_8)_b-$, $-C_2H_4OC_2H_4OC_2H_4-$, $C_6H_5CR''_2C_6H_5-$, 및 $-(C_2H_4O)_bC_6H_5CR''_2C_6H_5(OC_2H_4)_b-$ 로 이루어지는 군에서 선택되는 다가 세그먼트이고;

b 는 1~100이며;

R'' 는 CH_3 , CF_3 , 또는 H 이고;

n 은 1 이상이며;

Q' 는 $-OC(O)CH_2CH_2-$ 또는 $-C(O)CH_2CH_2-$ 이다.

[화학식 III]

$(R_f')_n(Q''-SH)_k$

상기 화학식 III에서,

R_f' 는 플루오르화된 알킬 또는 알킬렌기를 포함하는 다가 세그먼트이고;

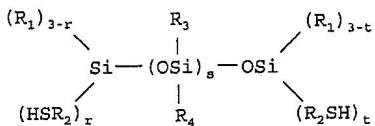
Q'' 은 $-C(O)NH(CH_2)_b-$ 또는 $-OC(O)(CH_2)_b-$ 이고;

b 는 2~12이며;

n 은 1 이상이고;

k 는 2 이상이다.

[화학식 IV]



상기 화학식 IV에서,

R_1 은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, 알킬, 아릴, 알카릴, 알콕시, 알킬아미노, 히드록실, 수소, 및 플루오로알킬로 이루어지는 군에서 선택되는 1가의 성분이며;

R_2 는 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있는 2가의 결합기이고;

R_3 은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, 알킬, 아릴, 알카릴, 알콕시, 알킬아미노, 히드록실, 수소, 플루오로알킬, 및 $-ZSH$ [여기서, Z 는 2가의 결합기임]로 이루어지는 군에서 선택되는 1가의 성분이며;

R_4 는 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, 알킬, 아릴, 알카릴, 알콕시, 알킬아미노, 히드록실, 수소, 플루오로알킬, 및 $-ZSH$ [여기서, Z 는 2가의 결합기임]로 이루어지는 군에서 선택되는 1가의 성분이고;

r 은 0~3이며;

s 는 10 이상이고;

t 는 0~3인데,

단, 하기 조건 중에서 2 이상을 만족한다.

t 는 1 이상이고,

r 은 1 이상이며,

R_3 은 1 이상의 $-ZSH$ 성분을 포함하고,

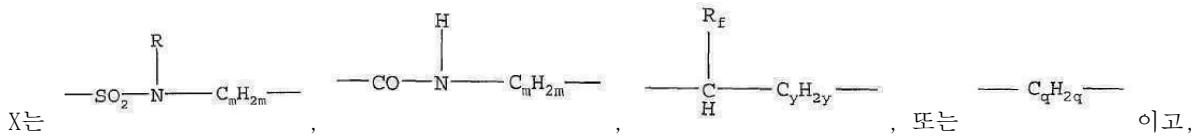
R₄는 1 이상의 -ZSH 성분을 포함하는 조건.

청구항 2

제1항에 있어서, (a), (b), 및 (c)의 반응 생성물은 하기 화학식으로 표시되는 것인 공중합체:



상기 화학식에서,



R은 H 또는 탄소 원자수 1~4의 알킬기이며,

m은 2~8이고,

R_f는 C_nF_{2n+1}O이며,

n은 1~5이고,

y는 0~6이며,

q는 1~8이고,

A는 비분지형 대칭 알킬렌기, 아릴렌기 또는 아랄킬렌기이며,

p는 2~30이고,

R'는 H, CH₃, 또는 F이다.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항의 공중합체 및 용매를 포함하는 조성물.

청구항 8

한면 이상이 제7항의 조성물로 코팅된 기재를 포함하는 물품.

청구항 9

제8항에 있어서, 박리 라이너인 물품.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 플루오로아크릴레이트-머캅토 작용성 공중합체에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 우레탄 결합을 함유하는 각종 플루오르화 아크릴계 수지는 발유 및 발수 특성을 갖는 것으로 공지되어 있다[예컨대, 미국 특허 4,321,404호(Williams 등), 4,778,915호(Lina 등), 4,920,190호(Lina 등), 5,144,056 (Anton 등), 및 5,446,118(Shen 등) 참조]. 이들 수지는 중합되고, 예컨대, 직물, 카펫, 벽지, 가죽 등과 같은 기재에 코팅으로서 도포되어 발수성 및 발유성을 부여할 수 있다.

[0003] 일반적으로, 이들 수지는 장쇄 퍼플루오르화 측쇄기(예컨대, 탄소 원자수 8 이상)를 포함하는데, 이것은 장쇄가 아크릴계 주쇄 단위에 결합된 이웃하는 측쇄기에 용이하게 평행 정렬하여 발수성 및 발유성을 최대화하기 때문이다. 그러나, 예컨대 퍼플루오로옥틸 함유 화합물과 같은 장쇄의 퍼플루오르화 기를 함유하는 화합물은 살아있는 유기물에서 생체내 축적될 수 있다(예컨대, 미국 특허 5,688,884호 (Baker 등) 참조).

발명의 상세한 설명

[0004] 발명의 개요

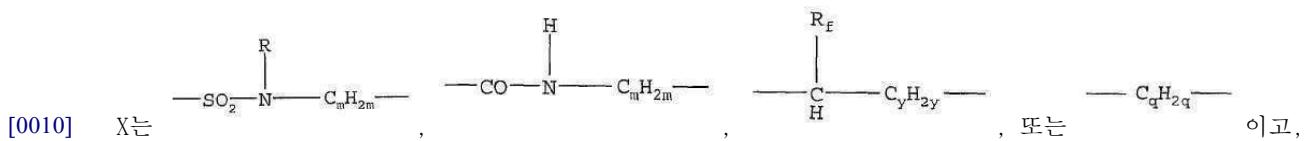
[0005] 앞에서 살펴 본 바와 같이, 생체내 축적이 덜한 발수성 및 발유성 아크릴계 중합체에 대한 필요성이 인식되고 있다. 또한, 우리는 일부 적용예에서는 그래프트 및 블록 공중합체에 의하여 제공되는 가요성이 유리할 수 있다고 생각한다.

[0006] 간단히 말해서, 본 발명의 제1 양태는 장쇄 퍼플루오르화 기(예컨대, WO 01/30873호 참조)보다 생체내 축적과 독성이 덜하다고 생각되는 4개의 탄소쇄 퍼플루오르화 기를 갖는 발수성 및 발유성 플루오로아크릴레이트-머캅토 작용성 공중합체를 제공한다. 본 발명의 공중합체는

[0007] (a) 하기 화학식으로 표시되는 1 이상의 불소계(fluorochemical) 알콜:

[0008] C_4F_9-X-OH

[0009] [상기 화학식에서,



[0010] [0011] R은 수소 또는 탄소 원자수 1~4의 알킬기이며,

[0012] m은 2~8이고,

[0013] R_f는 C_nF_{2n+1} 이며,

[0014] n은 1~5이고,

[0015] y는 0~6이며,

[0016] q는 1~8임];

[0017] (b) 1 이상의 비분지형 대칭 디이소시아네이트; 및

[0018] (c) 알킬렌 부분에 2 내지 약 30개의 탄소 원자를 갖는 1 이상의 히드록시 말단 알킬(메트)아크릴레이트 또는 2-플루오로아크릴레이트 단량체

[0019] 의 반응 생성물을 포함하는 플루오로아크릴레이트로부터 유도된 반복 단위 및 2 이상의 머캅토 작용기를 포함하는 1 이상의 공반응물로부터 유도된 반복 단위를 포함한다.

[0020] 본원에서 사용되는 "2 이상의 머캅토 작용기를 포함하는 공반응물"은 멀티올(예컨대, 디티올, 트리티올 등), 또는 폴리올과 유사하지만 히드록실기의 산소가 황으로 치환된 유기 화합물을 의미한다. 용어 "(메트)아크릴레이트"는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 둘다를 의미한다.

[0021] 본 발명의 공중합체는 발수 및 발유 특성이 양호한 것으로 드러났다. 선행 기술에 비추어, 퍼플루오르화 단쇄로부터 유도된 플루오로아크릴레이트를 포함하는 공중합체는 발수성 및 발유성 부여 면에서 퍼플루오르화 장쇄로부터 유도된 것만큼 효과적이지 않을 것으로 예상된다[예컨대, 미국 특허 2,803,615호(Ahlbrecht 등) 및 3,787,351호(Olson)]. 그러나, 놀랍게도 본 발명의 플루오로아크릴레이트-머캅토 작용성 공중합체는 퍼플루오르화 장쇄를 포함하는 플루오로아크릴레이트에 필적하는 발수성 및 발유성을 보인다.

[0022] 따라서, 본 발명의 플루오로아크릴레이트-머캅토 작용성 공중합체는 생체내에 덜 축적되는 중합성 발수성 및 발유성 아크릴계 수지에 대한 업계 필요성에 부합한다.

[0023] 또한, 본 발명의 플루오로아크릴레이트-머캅토 작용성 공중합체는 2종의 상이한 중합체의 특성을 조합한 블록 및 그래프트 공중합체의 가요성을 제공한다. 이러한 공중합체는 플루오로아크릴레이트의 고유 특성과 여러 머캅토 작용성 중합체의 고유 특성의 조합을 요하는 용도에서 사용된다.

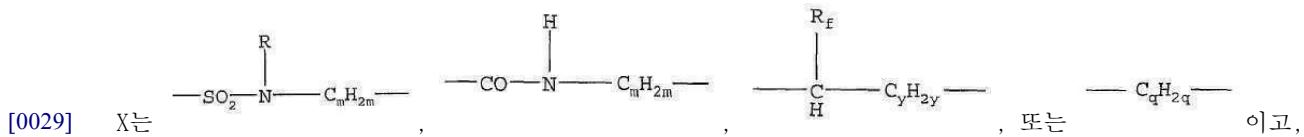
[0024] 발명의 상세한 설명

[0025] 본 발명에 유용한 플루오로아크릴레이트는 불소계 알콜, 1 이상의 비분지형 대칭 디이소시아네이트 및 1 이상의 히드록시 말단 알킬(메트)아크릴레이트 또는 2-플루오로아크릴레이트 단량체의 반응 생성물이다.

[0026] 유용한 불소계 알콜은 하기 화학식으로 표시될 수 있다:

[0027] C_4F_9-X-OH

[0028] [상기 화학식에서,



[0030] R은 수소 또는 탄소 원자수 1~4의 알킬기이며,

[0031] m은 2~8이고,

[0032] R_f 는 C_nF_{2n+1} 이며,

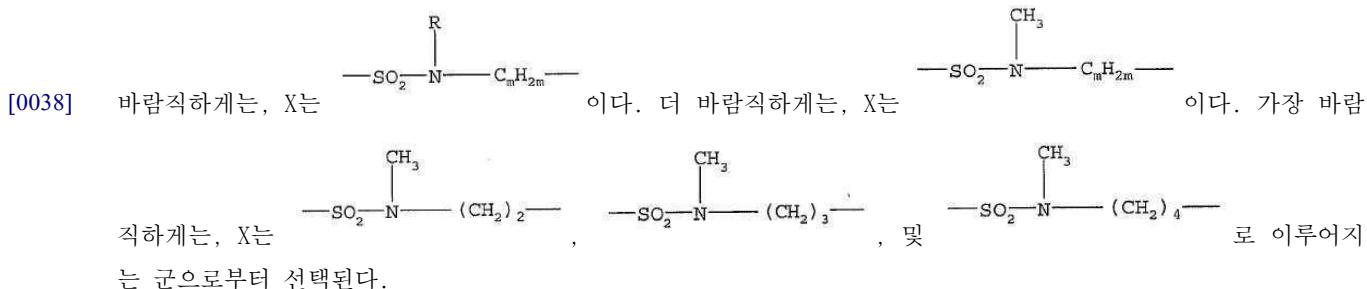
[0033] n은 1~5이고,

[0034] y는 0~6이며,

[0035] q는 1~8임]

[0036] 적당한 알콜의 대표적인 예로는 $C_4F_9SO_2NH(CH_2)_2OH$, $C_4F_9SO_2NCH_3(CH_2)_2OH$, $C_4F_9SO_2NCH_3(CH_2)_4OH$, $C_4F_9SO_2NC_2H_5(CH_2)_6OH$, $C_4F_9(CH_2)_4OH$, $C_4F_9CONH(CH_2)_4OH$, $C_4F_9SO_2NCH_3(CH_2)_3OH$, $C_4F_9SO_2NH(CH_2)_6OH$, $C_4F_9CH_2OH$, $C_4F_9CONH(CH_2)_8OH$, $C_4F_9(CH_2)_2OH$, $C_4F_9SO_2NCH_3(CH_2)_2OH$, $C_4F_9CONH(CH_2)_2OH$, $C_4F_9SO_2NCH_3(CH_2)_6OH$, $C_4F_9SO_2NH(CH_2)_7OH$, $C_4F_9SO_2NC_3H_7(CH_2)_2OH$, $C_4F_9SO_2NC_4H_9(CH_2)_2OH$, $C_4F_9CONH(CH_2)_2OH$, 및 $C_4F_9(CH_2)_4OH$ 가 있다.

[0037] 바람직하게는, m은 2~4이다. 바람직하게는, q는 2이다.



[0039] 바람직한 불소계 알콜로는, 예컨대 $C_4F_9SO_2NCH_3(CH_2)_2OH$, $C_4F_9SO_2NCH_3(CH_2)_4OH$, 및 $C_4F_9(CH_2)_2OH$ 가 있다. 더 바람직한 불소계 알콜은 $C_4F_9SO_2NCH_3(CH_2)_2OH$ 이다.

[0040] 대칭형 디이소시아네이트는 문헌[Hawley's Condensed Chemical Dictionary 1067 (1997)]에 정의된 바와 같이 대칭에 대한 3가지 요소를 충족시키는 디이소시아네이트이다. 첫번째로, 이들은 대칭 중심을 가지며, 이 둘레에 구성 원자가 정렬된 배열로 위치한다. 분자 중에는 이러한 중심이 1개만 있으며, 이는 원자일 수도, 원자가 아닐 수도 있다. 두번째로, 이들은 대칭면을 가지며, 이 대칭면에 의해 분자가 거울상 세그먼트로 나누어진다. 세번째로, 이들은 대칭 중심을 통과하는 선으로 표시될 수 있는 대칭축을 가진다. 분자가 회전하는 경우, 완전히 360° 돌았을 때 공간상에서 동일한 위치에 있게 된다.

[0041] 본원에서 사용된 용어 "비분지형"은 대칭형 디이소시아네이트가 1개 이상의 탄소 원자를 갖는 임의의 부수적인 쇄를 함유하지 않음을 의미한다.

[0042] 비분지형 대칭 디이소시아네이트의 대표적인 예로는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI), 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI), 1,4-페닐렌 디이소시아네이트(PDI), 1,4-부탄 디이소시아네이트(BDI), 1,8-옥탄 디이소시아네이트(ODI), 1,12-도데칸 디이소시아네이트, 및 1,4-크릴렌 디이소시아네이트(XDI)가 있다. 바람직하게

는, 비분지형 대칭 디이소시아네이트는 방향족이다.

[0043] 바람직한 비분지형 대칭 디이소시아네이트는 예컨대 MDI, HDI, 및 PDI를 포함한다. 더 바람직한 비분지형 대칭 디이소시아네이트는 MDI이다. 순수한 형태의 MDI는 이소시아네이트(IsocyanateTM) 125M(다우 케미컬 캄파니(Dow Chemical Company), 미시건주 미드랜드 소재), 및 몬듀어(MondurTM)(바이엘 폴리머즈(Bayer Polymers), 펜실베니아주 피츠버그 소재)로서 시판된다.

[0044] 본 발명의 플루오로아크릴레이트에 유용한 히드록시 말단 알킬(메트)아크릴레이트 및 2-플루오로아크릴레이트 단량체는 알킬렌 부분에 2 내지 약 30개의 탄소 원자(바람직하게는, 2 내지 약 12개의 탄소 원자)를 가질 수 있다.

[0045] 바람직하게는, 히드록시 말단 알킬(메트)아크릴레이트 단량체는 히드록시 말단 알킬 아크릴레이트이다. 바람직한 히드록시 말단 알킬 아크릴레이트는 예컨대 히드록시 에틸 아크릴레이트, 히드록시 부틸 아크릴레이트, 히드록시 헥실 아크릴레이트, 히드록시 데실 아크릴레이트, 히드록시 도데실 아크릴레이트, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

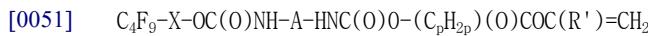
[0046] 본 발명에서 유용한 플루오로아크릴레이트는 예컨대 먼저 용매 중에서 불소계 알콜과 비분지형 대칭 디이소시아네이트를 조합한 다음, 히드록시 말단 알킬(메트)아크릴레이트를 첨가함으로써 제조될 수 있다. 유용한 용매는 에스테르(예컨대, 에틸 아세테이트), 케톤(예컨대, 메틸 에틸 케톤), 에테르(예컨대, 메틸-tert-부틸 에테르), 및 방향족 용매(예를 들어, 툴루엔)를 포함한다.

[0047] 바람직하게는, 반응 혼합물을 교반한다. 일반적으로, 반응은 실온 내지 약 120°C(바람직하게는, 약 50°C 내지 약 70°C)에서 실시한다.

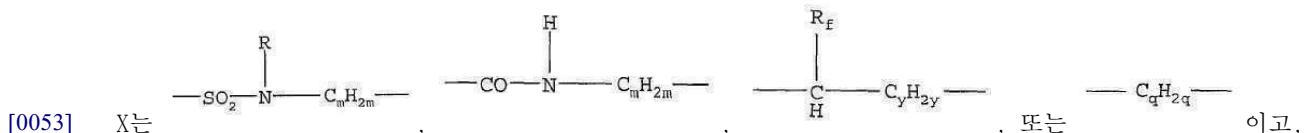
[0048] 일반적으로, 반응은 촉매의 존재하에서 실시한다. 유용한 촉매는 염기(예컨대, 3급 아민, 알콕시드 및 카르복실레이트), 금속염 및 퀼레이트, 유기금속 화합물, 산 및 우레탄을 포함한다. 바람직하게는, 촉매는 유기주석 화합물(예컨대, 디부틸주석 디라우레이트(DBTDL) 또는 3급 아민(예컨대, 디아조비시클로[2.2.2]옥탄 (DABCO)), 또는 이들의 조합물이다. 더 바람직하게는, 촉매는 DBTDL이다.

[0049] 화학식 $C_4F_9SO_2NCH_3(CH_2)_mOH$ (식에서, m 은 2~4임)으로 표시되는 불소계 알콜을 MDI와 반응시키는 경우, 미국 특허 출원 제10/751142호(발명의 명칭 "Process For Preparing Fluorochemical Monoisocyanates", 2003년 12월 31일 출원)에 기재된 방법을 이용할 수 있다.

[0050] 본 발명 조성물에 유용한 플루오로아크릴레이트는 하기 화학식으로 표시될 수 있다:



[0052] [상기 화학식에서,



[0054] R은 H 또는 탄소 원자수 1~4의 알킬기이며,

[0055] m은 2~8이고,

[0056] R_f는 C_nF_{2n+1}이며,

[0057] n은 1~5이고,

[0058] y는 0~6이며,

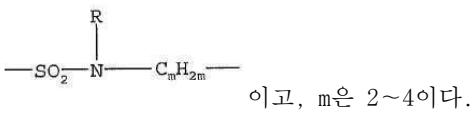
[0059] q는 1~8이고,

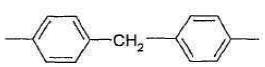
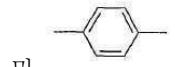
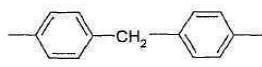
[0060] A는 비분지형 대칭 알킬렌기, 아릴렌기 또는 아랄킬렌기이며,

[0061] p는 2~30이고,

[0062] R'는 H, CH₃, 또는 F이다.

[0063] 바람직하게는, q는 2이다.



[0065] 바람직하게는, A는 C₆H₁₂,  및 으로 이루어진 군으로부터 선택되고; 더 바람직하게는, A는 이다.

[0066] 바람직하게는, p는 2 내지 12이다; 더 바람직하게는, p는 2, 4, 6, 10, 및 12로 이루어진 군으로부터 선택되고; 가장 바람직하게는, p는 2이다.

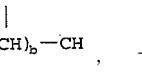
[0067] 바람직하게는, R'는 H이다.

[0068] 상기 개시한 플루오로아크릴레이트를 2 이상의 머캅토 작용기를 포함하는 공반응물과 반응시켜 본 발명의 발수성 및 발유성 플루오로아크릴레이트-머캅토 작용성 공중합체를 형성할 수 있다.

[0069] 적당한 공반응물은 예전대 하기 화학식으로 표시되는 멀티머캅탄을 포함한다:

[0070] (B)_n(Q-SH)_k

[0071] 상기 화학식에서,

[0072] B는 , -(CH₂)_b-, -(CH₂CH₂O)_b-, -(CHCH₃CH₂O)_b-, -(CH₂CH₂O)_b-(CHCH₃CH₂O)_b, -C₄H₈(OC₄H₈)_b-, -C₂H₄OC₂H₄OC₂H₄- , C₆H₅CR''₂C₆H₅- , 및 -(C₂H₄O)_bC₆H₅CR''₂C₆H₅(OC₂H₄)_b-로 이루어지는 군에서 선택되는 다가 세그먼트이고;

[0073] b는 1~100이다;

[0074] R''는 CH₃, CF₃, 또는 H이다;

[0075] Q는 -(CH₂)_a-, -C(O)(CH₂)_a-, 또는 -OC(O)(CH₂)_a-이다;

[0076] a는 1~10이다;

[0077] n은 1 이상이다;

[0078] k는 2 이상이다.

[0079] 다른 적당한 공반응물은 예전대 하기 화학식으로 표시되는 디머캅탄을 포함한다:

[0080] HS(Q'-(B')_n-Q'S)_bH

[0081] 상기 화학식에서,

[0082] B'는 -(CH₂)_b-, -(CH₂CH₂O)_b-, -(CHCH₃CH₂O)_b-, -(CH₂CH₂O)_b-(CHCH₃CH₂O)_b, -C₄H₈(OC₄H₈)_b-, -C₂H₄OC₂H₄OC₂H₄- , C₆H₅CR''₂C₆H₅- , 및 -(C₂H₄O)_bC₆H₅CR''₂C₆H₅(OC₂H₄)_b-로 이루어지는 군에서 선택되는 다가 세그먼트이고;

[0083] b는 1~100이다;

[0084] R''는 CH₃, CF₃, 또는 H이다;

[0085] n은 1 이상이다;

[0086] Q'는 $-OC(O)CH_2CH_2-$ 또는 $-C(O)CH_2CH_2-$ 이다.

[0087] 디머캡탄은 예컨대 3,278,352호(Erickson 등)에 개시된 바와 같이 디(메트)아크릴레이트를 디설프히드릴기 함유 반응물(예컨대, 황화수소, 1,4-부탄디올, 2-히드록시-프로판-1,3-디티올, 2,2-디티올-디에틸 에테르, 3,3-디머 캡토디프로필 셀론, 디에틸렌 글리콜-비스-티오글리콜레이트 등)과 반응시켜 제조할 수 있다.

[0088] 다른 적당한 공반응물은 예컨대 하기 화학식으로 표시되는 작용화된 디머캡탄을 포함한다:

[0089] $(R_f^{\cdot})_n(Q''-SH)_k$

[0090] 상기 화학식에서,

[0091] R_f^{\cdot} 는 플루오르화된 알킬 또는 알킬렌기(예컨대, $-C_2H_4N(SO_2C_4F_9)C_2H_4-$, $-(CF_2)_d-$, $-(CF_2CF_2O)_e(CF_2O)_fCF_2-$)를 포함하는 다가 세그먼트이고;

[0092] d는 2~10이며;

[0093] e는 2~30이고;

[0094] f는 1~30이며;

[0095] Q'' 은 $-C(O)NH(CH_2)_b-$ 또는 $-OC(O)(CH_2)_b-$ 고;

[0096] b는 2~12이며;

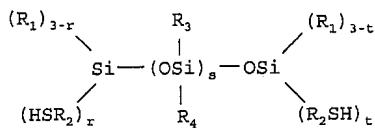
[0097] n은 1 이상이고;

[0098] k는 2 이상이다.

[0099] 바람직한 플루오르화 디머캡탄은 예컨대 $C_4F_9SO_2N(C_2H_4OC(O)CH_2SH)_2$, $HSC_2H_4NHC(O)(CF_2)_4C(O)NHC_2H_4SH$, 및 $HSC_2H_4NHC(O)CF_2(OC_2F_4)_e(OCF_2)_fC(O)NHC_2H_4SH$ 를 포함한다.

[0100] 이들 플루오르화 디머캡탄은 예컨대 GB 1120304호에 개시된 바와 같은 해당 플루오르화 디올 및 $HS(CH_2)_bCO_2H$ 또는 플루오르화 디메틸 에스테르 및 $NH_2C_2H_4SH$ 로부터 제조할 수 있다.

[0101] 더 적당한 공반응물은 예컨대 하기 화학식으로 표시되는 것과 같은 머캡토 작용성 실리콘 화합물을 포함한다:



[0102]

[0103] 상기 화학식에서

[0104] R_1 은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, 알킬, 아릴, 알카릴, 알콕시, 알킬아미노, 히드록실, 수소, 및 플루오로알킬로 이루어지는 군에서 선택되는 1가의 성분이며;

[0105] R_2 는 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있는 2가의 결합기이고;

[0106] R_3 은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, 알킬, 아릴, 알카릴, 알콕시, 알킬아미노, 히드록실, 수소, 플루오로알킬, 및 $-ZSH$ [여기서, Z는 2가의 결합기임]로 이루어지는 군에서 선택되는 1가의 성분이며;

[0107] R_4 는 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, 알킬, 아릴, 알카릴, 알콕시, 알킬아미노, 히드록실, 수소, 플루오로알킬, 및 $-ZSH$ [여기서, Z는 2가의 결합기임]로 이루어지는 군에서 선택되는 1가의 성분이고;

[0108] r은 0~3이며;

[0109] s는 10 이상이고;

[0110] t는 0~3인데,

- [0111] 단, t는 1 이상이고,
- [0112] r은 1 이상이며,
- [0113] R₃은 1 이상의 -ZSH 성분을 포함하고,
- [0114] R₄는 1 이상의 -ZSH 성분을 포함하는 조건 중에서 2 이상을 만족한다.
- [0115] 상기 개시한 것과 같은 멀티오스或多聚物 작용성 실리콘 화합물은 예컨대 미국 특허 5,032,460호(Kantner 등)에 개시한 바와 같이 제조할 수 있다.
- [0116] 바람직한 멀티오스 작용성 실리콘 화합물은 일본 신에츠사로부터 KF-2001로 구입가능한 멀티오스 작용성 디메틸 실록산이다.
- [0117] 다수의 유용한 공반응물이 시판된다. 시판되는 공반응물에는 예컨대 2,2'-옥시디에탄디올, 1,2-에탄디올, 2-멀티오스에탄 디파이드, 3,7-디티아-1,9-노난디티올, 1,3-프로판디티올, 1,4-부탄디티올, 1,5-펜탄디티올, 1,6-헥산 디티올, 1,7-헵탄디티올, 1,8-옥탄디티올, 1,9-노난디티올, 3,6-디옥사-1,8-옥탄디티올, 1,10-데칸디티올, 1,12-디멀티오스데칸, 에틸렌 글리콜 비스(3-멀티오스프로페오네이트), 1,4-부탄디올 비스(3-멀티오스프로페오네이트), 1,1,1-트리메틸올프로판 트리스-(3-멀티오스프로페오네이트), 펜타에리트리톨 테트라(3-멀티오스프로페오네이트), 트리메틸올프로판 트리스(3-멀티오스프로페오네이트), 및 트리스[2-(3-멀티오스프로페오닐옥시) 에틸] 이소시아네이트가 포함된다.
- [0118] 본 발명의 플루오로아크릴레이트-멀티오스 작용성 공중합체는 예컨대 용매 중에서 2 이상의 멀티오스 작용성 기를 포함하는 공반응물 및 플루오로아크릴레이트를 조합함으로써 제조할 수 있다. 유용한 반응 용매에는 에스테르(예컨대, 에틸 아세테이트), 케톤(예컨대, 메틸 에틸 케톤), 에테르(예컨대, 메틸-tert-부틸 에테르), 아미드(예컨대, 디메틸 포름아미드), 및 알콜이 포함된다.
- [0119] 바람직하게는, 반응 혼합물을 교반한다. 반응은 일반적으로 약 실온 내지 약 120°C(바람직하게는, 약 50°C 내지 약 70°C)의 온도에서 실시할 수 있다.
- [0120] 반응은 개시제를 사용하여 실시한다. 유용한 개시제는 예컨대 치환된 아조니트릴 화합물, 과산화물, 과산, 및 퍼에스테르를 포함한다. 유용한 개시제의 구체적인 예에는 2,2-아조-비스-(이소부티로니트릴), 디메틸 2,2'-아조-비스-이소부티레이트, 아조-비스-(디페닐메탄), 4-4'-아조-비스(4-시아노펜탄)산, 1,1'아조-비스-(시클로헥산 카르보니트릴), 2,2'-아조-비스-(2-메틸 부티로니트릴), 2,2'-아조-비스-(2,4-디메틸 발레로니트릴), 아조-비스-디메틸 발레로니트릴, 4,4'-아조-비스-(4-시아노발레르산), 벤조일 퍼옥시드, 쿠밀 퍼옥시드, tert-부틸 퍼옥시드, 시클로헥사논 퍼옥시드, 글루타르산 퍼옥시드, 라우릴 퍼옥시드, 메틸 에틸 케톤 퍼옥시드, 과산화수소, 수산화과산화물, 예컨대 tert-부틸 히드록스페옥시드 및 쿠멘 히드로페옥시드, 퍼아세트산, 퍼벤조산, 디이소프로필 퍼카르보네이트 등이 포함된다.
- [0121] 본 발명의 공중합체는 여러 용도에 대한 특성 및 성능을 개선시키기 위하여 1 이상의 공단량체 또는 작용화된 공단량체로부터 유도된 반복 단위를 포함할 수 있다.
- [0122] 예컨대, 알킬 아크릴레이트와 같은 공단량체는 내구성 및 조막성을 개선시킬 수 있다. 유용한 공단량체의 대표적인 예에는 메틸 (메트)아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, 및 옥타데실 아크릴레이트가 포함된다.
- [0123] 다른 공단량체는 예컨대, 접착성, 친수성, 반응성 또는 유리 전이 온도와 같은 특성을 개선시킬 수 있다. 공단량체에 유용한 기에는 예컨대, 히드록시, 카르복시, 4급 암모늄, 아세테이트, 퍼롤린, 폴리에틸렌 글리콜, 세포산, 트리알콕시실란 및 실리콘이 포함된다. 유동한 공단량체에는 예컨대, 히드록시 에틸 아크릴레이트, 히드록시 부틸 아크릴레이트, 히드록시 헥실 아크릴레이트, 히드록시 데실 아크릴레이트, 히드록시 도데실 아크릴레이트, 아크릴산, 메타크릴산, N-비닐 2-페롤리디논, 히드록시프로필 아크릴산, 디아세톤 아크릴아미드, 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 메타크릴레이트 포스페이트, 2-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리클로로실란, 글리시딜 메타크릴레이트, 글리시딜 아크릴레이트, N-메틸올 메타크릴아미드, 및 N-메틸올 아크릴아미드가 포함된다.
- [0124] 본 발명의 공중합체는 광범위한 기재에 발수성 및 발유성을 제공하는 코팅 조성물에서 사용할 수 있다. 코팅 조성물은 본 발명의 공중합체 및 용매(예컨대, 물 및/또는 유기 용매)를 포함할 수 있다. 용매가 물일 경우, 코팅

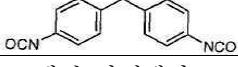
조성물은 일반적으로 계면활성제를 더 포함한다.

- [0125] 본 발명의 플루오로아크릴레이트-머캅토 작용성 공중합체를 광범위한 용매에 용해, 혼탁 또는 분산시켜 기재 상의 코팅에 적당한 코팅 조성물을 형성할 수 있다. 코팅 조성물은 일반적으로 코팅 조성물의 종량을 기준으로 하여 약 0.1~약 10%의 플루오로아크릴레이트-머캅토 작용성 공중합체 (바람직하게는 약 1~약 5%)를 함유할 수 있다.
- [0126] 코팅 조성물은 예컨대 섬유상 기재 및 경질 기재와 같은 광범위한 기재에 도포될 수 있다. 섬유상 기재는 예컨대, 직조물, 편물 및 부직물, 직물, 카펫, 가죽 및 종이를 포함한다. 경질 기재는 예컨대, 유리, 세라믹, 석재, 콘크리트, 천연석, 인공석, 시멘트 풀, 금속, 목재, 플라스틱 및 폐인팅한 기재를 포함한다.
- [0127] 코팅 조성물은 표준 방법, 예를 들어 분무, 패딩, 딥핑, 롤 코팅, 브러싱 또는 방출(exhaustion)에 의해 기재 (또는 기재를 포함하는 물품)에 도포할 수 있다. 임의로 조성물을 건조하여 잔존하는 물 또는 용매를 제거할 수 있다.
- [0128] 본 발명의 플루오로아크릴레이트-머캅토 작용성 공중합체를 이형 코팅에 사용할 수 있다. 이형 코팅에 유용한 공단량체는 예컨대, 옥타데실 아크릴레이트, N-비닐 2-피롤리디논, 메타크릴옥시 프로필 디메틸 실록산, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴로니트릴 및 메틸 아크릴레이트를 포함한다. 이형 코팅 조성물은 기재 상에 코팅 후 경화 단계를 요하거나 요하지 않을 수 있다.
- [0129] 이형 코팅에 유용한 코팅 조성물은 접착제로부터의 이형 특성을 요하는 표면에 도포할 수 있다. 이형 코팅에 적합한 기재는 예컨대 종이, 금속 시트, 호일, 부직물, 및 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리올레핀, 폴리카르보네이트 및 폴리비닐 클로라이드와 같은 열가소성 수지의 필름이 포함한다.
- [0130] 이형 코팅 조성물은 통상적인 코팅 기술, 예를 들어 권선(wire-wound) 막대, 직접 그라비어 인쇄, 오프셋 그라비어 인쇄, 역회전 롤, 에어 나이프(air-knife) 및 트레일링 블레이드 코팅에 의해 적합한 기재에 도포될 수 있다. 생성된 이형 코팅 조성물은 매우 다양한 감압 접착제, 예컨대 천연 고무계 접착제, 실리콘계 접착제, 아크릴계 접착제 및 다른 합성 조막 탄성중합체 접착제에 대한 효과적인 이형성을 제공할 수 있다.

실시예

- [0131] 본 발명의 목적 및 이점은 하기 실시예에 의해 추가로 기술되지만, 이러한 실시예에 기재된 특정한 물질 및 양, 뿐만 아니라 다른 조건 및 세부 내용이 본 발명을 제한하는 것으로 파악해서는 안 된다.

지정어	명칭, 화학식 및/또는 구조식	입수처
PEG-900	폴리에틸렌 글리콜 HO(C ₂ H ₄ O) _n H Mn 약 900	Sigma Aldrich 위스콘신주 밀워키 소재
Carbowax-1450	폴리에틸렌 글리콜 HO(C ₂ H ₄ O) _n H Mn 약 1450	Acros Organics USA 뉴저지주 모리스 플레인즈 소재
MCAA	머캅토아세트산 HSCH ₂ CO ₂ H	Sigma Aldrich
TFMSA	트리플루오로메탄설�onium산 CF ₃ SO ₃ H	Sigma Aldrich
HEMAPA	2-(메타크릴로일옥시)에틸 포스페이트 CH ₂ =CMeCO ₂ CH ₂ CH ₂ OP(O)(OH) ₂	Sigma Aldrich
DOODS	3,6-디옥사-1,8-옥탄디티올 HSC ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ SH	Sigma Aldrich
C10DO	1,10-데칸디올 HO(CH ₂) ₁₀ OH	Sigma Aldrich
KF-2001	(머캅토프로필)메틸실록산 및 디메틸실록산의 공중합체 (MW ~8,000/4-SH) - [SiMe ₂ O] _x -[SiMe(C ₂ H ₅ SH)O] _y -	Shin-Etsu 일본

AA	아크릴산	Sigma Aldrich
VAZO-67	2,2'-아조비스(2-시아노펜탄)	DuPont 독일 빌밍تون 소재
MDI	4,4'-메틸렌비스(페닐 이소시아네이트); 	Sigma Aldrich
EtOAc	에틸 아세테이트 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Sigma Aldrich
HEA	2-히드록시에틸 아크릴레이트; $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CH=CH}_2$	Sigma Aldrich
DMF	N,N-디메틸포름아미드 HC(O)NMe_2	Sigma Aldrich
EGDS	에틸렌 글리콜 비스티오글리콜레이트 $\text{HSCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CH}_2\text{SH}$	Sigma Aldrich
LTMDME	퍼플루오로폴리에테르 디메틸 에스테르 $\text{CH}_3\text{OC(O)CF}_2(\text{OC}_2\text{F}_4)_n(\text{OCF}_2)_m\text{CO}_2\text{CH}_3$	Solvay Solexis, Inc. 이탈리아
CSA	시스테아민 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	Fluka Chemical 위스콘신주 밀워키 소재
ODA	옥타데실 아크릴레이트 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$	Sigma Aldrich
MeOPEGA	메톡시-폴리에틸렌 글리콜 모노아크릴레이트 (MW 454) $\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{C(O)CH=CH}_2$	Sigma Aldrich

[0133] 시험 방법:

[0134] 동적 접촉각 측정

[0135] 시험 용액, 에멀젼, 또는 혼탁액(일반적으로 약 3% 고체)을 필름의 딥 코팅에 의해 나일론 66 필름(Dupont로부터 입수)의 스트립에 도포하였다. 코팅하기 전에, 필름을 메틸 알콜로 세정하였다. 소형의 바인더 클립을 이용하여 나일론 필름의 한쪽 끝을 고정하고, 스트립을 처리 용액에 함침한 다음, 용액으로부터 천천히 부드럽게 꺼내었다. 코팅된 스트립을 보호된 위치에서 최소 30분 동안 공기 건조한 다음, 150°C에서 10분 동안 경화시켰다.

[0136] 코팅된 필름 상에서 전진 및 후진 접촉각을 CAHN 동적 접촉각 측정기, 모델 DCA 322(제어 및 데이터 처리를 위한 컴퓨터가 구비된 Wilhelmy 벨런스 장치, 위스콘신주 매디슨 소재의 ATI에서 시판)를 이용하여 측정하였다. 물 및 헥사데칸을 프로브 액체로서 사용하였다. 물 및 헥사데칸 둘 다에 대한 값을 기록하였다.

[0137] $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N(CH}_3\text{)}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (MeFBSE)의 제조

[0138] MeFBSE는 실질적으로 미국 특허 제6,664,354호(Savu 등)의 실시예 2, 파트 A에 개시된 절차에 따라 제조하였다.

[0139] $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N(CH}_3\text{)}\text{C}_2\text{H}_4\text{OC(O)NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NCO}$ (MeFBSE-MDI)의 제조

[0140] 가열기, 질소 입구, 환류 응축기 및 열전쌍이 장착된 1L 3구 등근 바닥 플라스크를 MeFBSE (357.0 g; 1.0 mole), MEK (600 mL)로 충전하고, MEK 30 mL를 중류하면서 환류 가열하였다. 그 후, 혼합물을 30°C로 냉각하고, MDI (750 g; 3.0 mole)로 처리하였다. 그 후, 혼합물의 온도를 4시간 동안 약 40°C로 증가시키고, 여과하고, 톨루엔(4L)에 첨가하였다. 생성된 회백색 침전물을 여과에 의해 수집하고, 톤루엔으로부터 재결정화하였다 (백색 고체; 689.4 g; 57% 수율). 액체 크로마토그래피/질량 분광법 (LC/MS) 및 LC/UV 분석을 이용하여 구조를 확인하였다.

[0141] $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N(CH}_3\text{)}\text{C}_2\text{H}_4\text{OC(O)NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CH=CH}_2$ (MeFBSE-MDI-HEA 또는 C4MH)의 제조

[0142] 에틸 아세테이트 500 mL를 함유하는 1L 플라스크를 N_2 하에 환류 가열하고, 에틸 아세테이트(EtOAc) 100 mL를 증

류 제거하였다. 잔류 용매를 건조 공기하에 냉각하고, MeFBSE-MDI 151.9 g, 2-히드록시에틸 아크릴레이트 29.1 g, DBTDL 2 방울, 및 페노티아진 7 mg으로 처리하였다. 50°C에서 5시간 후 적외선 분광 분석 결과, 이소시아네이트가 완전히 전환되었다. 혼탁한 용액을 규조토 40 g을 통해 여과하고, 고온의 에틸 아세테이트로 세척하여, 맑은 용액 473.5 g (29.6% 고체, MeFBSE-MDI-HEA로서의 수율, 77%)을 수득하였다.

[0143] $C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$ (MeFBSEA)의 제조

[0144] MeFBSEA는 실질적으로 미국 특허 제6,664,354호 (Savu 등)의 실시예 2, 파트 A & B에 개시된 절차에 따라 제조하였다.

[0145] PEGDS-1048의 제조

[0146] 250 ml의 3구 동근 바닥 플라스크에 30 g의 PEG-900 (MW=900, 33.33 mmol), 6.13 g의 머캅토아세트산 (MW=92, 66.66 mmol), 150 g의 톨루엔, 및 3 방울의 CF_3SO_3H 를 충전하였다. 혼합물을 N_2 하에 기계적으로 교반하면서 환류 가열하였다. 부산물로서 형성된 물을 공비 축합 트랩에 포획하였다. 혼합물을 6시간 동안 환류시키고, 1.20 g의 물을 분리하였다. 회전 증발에 의하여 톨루엔을 제거하고 32.56 g의 생성물을 회수하였다.

[0147] PEGDS-1598의 제조

[0148] 250 ml의 3구 동근 바닥 플라스크에 용융된 Carbowax-1450 45.4 g (MW=1450, 31.31 mmol), 5.76 g의 머캅토아세트산 (MW=92, 62.62 mmol), 150 g의 톨루엔, 및 3 방울의 CF_3SO_3H 를 충전하였다. 혼합물을 N_2 하에 기계적으로 교반하면서 환류 가열하였다. 부산물로서 형성된 물을 공비 축합 트랩에 포획하였다. 혼합물을 4시간 동안 환류시키고, 1.13 g의 물을 분리하였다. 회전 증발에 의하여 톨루엔을 제거하고 51.46 g의 생성물을 회수하였다.

[0149] $HSCH_2C(O)-O-(CH_2)_{10}-O-C(O)CH_2SH$ (C10DS)의 제조

[0150] 250 ml의 3구 동근 바닥 플라스크에 용융된 1,10-데칸디올 (MW=174.28, 200 mmol), 36.80 g의 머캅토아세트산 (MW=92, 400 mmol), 150 g의 톨루엔, 및 3 방울의 CF_3SO_3H 를 충전하였다. 혼합물을 N_2 하에 기계적으로 교반하면서 환류 가열하였다. 부산물로서 형성된 물을 공비 축합 트랩에 포획하였다. 혼합물을 8시간 동안 환류시키고, 7.2 g의 물을 분리하였다. 회전 증발에 의하여 톨루엔을 제거하고 65.2 g의 생성물(C10DS)을 회수하였다.

[0151] $C_4F_9SO_2N(CH_2CH_2OH)_2$ (FBSEE)의 제조:

[0152] 동물량의 $C_4F_9SO_2NH_2$ 를 $C_8F_{17}SO_2NH_2$ 로 대체한 것을 제외하고 $C_4F_9SO_2N(C_2H_4OH)_2$, 불소계 디올을 미국 특허 3,787,351 호(Olson)의 실시예 8에 개시된 바와 같이 제조할 수 있다.

[0153] $C_4F_9SO_2N(CH_2CH_2OC(O)CH_2SH)_2$ (FBSEESS)의 제조:

[0154] 250 ml의 3구 동근 바닥 플라스크에 23.22 g의 FBSEE (MW=387, 60 mmol), 11.06 g의 머캅토아세트산 (MW=92, 120 mmol), 150 g의 톨루엔, 및 0.15 g의 CH_3PhSO_3H (촉매)를 충전하였다. 혼합물을 N_2 하에 기계적으로 교반하면서 환류 가열하였다. 부산물로서 형성된 물을 공비 축합 트랩에 포획하였다. 혼합물을 8시간 동안 환류시키고, 2.20 g의 물을 분리하였다. 회전 증발에 의하여 톨루엔을 제거하고 32.5 g의 생성물, FBSEESS를 얻었다.

[0155] $HSC_2H_4NHC(O)-LTM-C(O)NHC_2H_4SH$ (LTMDS)의 제조:

[0156] 150 ml의 Pyrex튜브에 79 g의 LTMDME (MW=2000, 39.5 mmol) 및 6.13 g의 시테아민 시스테아민 (MW=92, 79 mmol)을 충전하였다. 튜브를 N_2 로 플러싱하고, 밀봉하고, 혼합물을 6시간 동안 자기 교반하면서 120°C로 가열하였다. 적외선 분석 결과 LTMDS로의 완전한 전환이 확인되었다.

[0157] 중합체 제조의 일반적인 절차

[0158] 각각의 실시예 및 비교예에서, 120 ml 병에 불소화 단량체, 디머캅탄 및 임의로 제3의 탄화수소 (메트)아크릴레이트 단량체를 표 1에 개시한 바와 같이 상이한 몰비로 충전하고, 0.5~1 중량%의 VAZO-67 개시제, 및 충분한 용매를 채워 고형분 15~30 중량% 농도의 단량체를 수득하였다. 35~60초 동안 질소로 퍼징한 후, 병을 밀봉하고, 혼합물을 24시간 동안 70°C 오일조에서 중합시켰다. 그 후 생성된 중합체에 대한 전진 및 후진 접촉각을 상기 개시한 바와 같이 측정하고, 그 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

[0159] 선택된 실시예 및 비교 실시예에 대한 상세한 절차

[0160] 실시예 2: C4MH/PEGDA-1048 (12/1)

[0161] 120 ml의 병에 5.85 g의 C4MH (MW=723, 8.095 mmol), 0.71 g의 PEGDS-1048 (MW = 1048, 0.672 mmol), 40.34 g의 에틸 아세테이트 및 0.058 g의 VAZO-67을 충전하였다. 자기 교반 막대를 첨가하였다. 용액을 2분 동안 질소로 베블링시켰다. 밀봉된 병을 70°C의 오일조에 두고 24시간 동안 자기 교반하면서 중합하였다. 얻어진 용액은 실온에서 침전되었다. 5.g의 DMF를 첨가하자 12.8%의 고형분을 함유하는 맑은 용액이 되었다. 접촉각 데이터는 아래 표 1에 기재하였다.

[0162] 실시예 3: C4MH/PEGDS-1048/HEMAPA (2.9/0.3/1)

[0163] 120 ml의 병에 5.03 g의 C4MH (MW=723, 6.956 mmol), 0.72 g의 PEGDS-1048 (MW = 1048, 0.691 mmol), 0.50 g의 HEMAPA (MW=210.13, 2.379 mmol), 25.2 g의 EtOAc 및 0.058 g의 VAZO-67을 충전하였다. 자기 교반 막대를 첨가하였다. 용액을 2분 동안 질소로 베블링시켰다. 밀봉된 병을 70°C의 오일조에 두고 24시간 동안 자기 교반하면서 중합하였다. 얻어진 용액은 실온에서 침전되었다. 5.g의 DMF를 첨가하자 13.61%의 고형분을 함유하는 맑은 용액이 되었다. 접촉각 데이터는 아래 표 1에 기재하였다.

[0164] 실시예 5: C4MH/PEGDS-1598 (12/1)

[0165] 120 ml의 병에 5.0 g의 C4MH (MW=723, 6.91 mmol), 0.87g PEGDS-1598 (MW = 1524, 0.57 mmol), 35.0 g의 EtOAc 및 0.056 g의 VAZO-67을 충전하였다. 자기 교반 막대를 첨가하였다. 용액을 2분 동안 질소로 베블링시켰다. 밀봉된 병을 70°C의 오일조에 두고 24시간 동안 자기 교반하면서 중합하였다. 얻어진 용액은 실온에서 침전되었다. 5.0g의 DMF를 첨가하자 맑은 용액이 되었다. 접촉각 데이터는 아래 표 1에 기재하였다.

[0166] 실시예 7: C4MH/EGDS (8.07/1)

[0167] 120 ml의 병에 5.0 g의 C4MH (MW=723, 6.912 mmol), 0.18 g의 $(HSCH_2CO_2CH_2)_2$ (MW = 210.27, 0.856 mmol), 11.94 g의 EtOAc 및 0.047 g의 VAZO-67을 충전하였다. 자기 교반 막대를 첨가하였다. 용액을 2분 동안 질소로 베블링시켰다. 밀봉된 병을 70°C의 오일조에 두고 24시간 동안 자기 교반하면서 중합하였다. 얻어진 용액은 실온에서 침전되었다. 2.40 g의 DMSO를 첨가하자 14.3%의 고형분을 함유하는 맑은 용액이 되었다. 크기별 배제 크로마토그래피 분석 결과 전환은 94.0%였고; Mn = 6,700; Mw = 8,710, Mw/Mn = 1.3이었다. 접촉각 데이터는 아래 표 1에 기재하였다.

[0168] 실시예 9: C4MH/DOODS (5.8/1)

[0169] 120 ml의 병에 3.00 g의 C4MH (MW=723, 4.154 mmol), 0.13 g의 $HSC_2H_4OC_2H_4OC_2H_4SH$ (MW = 182.31, 0.713 mmol), 17.74 g의 EtOAc 및 0.033 g의 VAZO-67을 충전하였다. 자기 교반 막대를 첨가하였다. 용액을 2분 동안 질소로 베블링시켰다. 밀봉된 병을 70°C의 오일조에 두고 24시간 동안 자기 교반하면서 중합하였다. 얻어진 용액은 실온에서 침전되었다. 5.0g의 DMF를 첨가하자 고형분 12%의 맑은 용액이 되었다. 접촉각 데이터는 아래 표 1에 기재하였다.

[0170] 실시예 11: C4MH/MeOPEGA/DOODS (11.46/1.8/1)

[0171] 120 ml의 병에 5.0 g의 C4MH (MW=723, 6.916 mmol), 0.50 g의 $CH_3O(C_2H_4O)_nC(O)CH=CH_2$ (MW= 454, 1.10 mmol), 0.11 g의 $HSC_2H_4OC_2H_4OC_2H_4SH$ (MW = 182.31, 0.603 mmol), 10.53 g의 EtOAc 및 0.055 g의 VAZO-67을 충전하였다. 자기 교반 막대를 첨가하였다. 용액을 2분 동안 질소로 베블링시켰다. 밀봉된 병을 70°C의 오일조에 두고 24시간 동안 자기 교반하면서 중합하였다. 얻어진 용액은 실온에서 침전되었다. 5.0 g의 DMF를 첨가하자 고형분 16.9%의 맑은 용액이 되었다. 접촉각 데이터는 아래 표 1에 기재하였다.

[0172] 실시예 13: C4MH/C10DS (8/1)

[0173] 120 ml의 병에 31.62 g의 C4MH (EtOAc 중 36.3%, MW=723, 16 mmol), 0.65 g의 C10DS (MW = 322, 2 mmol), 28.85 g의 EtOAc 및 0.15 g의 VAZO-67을 충전하였다. 자기 교반 막대를 첨가하였다. 용액을 2분 동안 질소로 베블링시켰다. 밀봉된 병을 70°C의 오일조에 두고 24시간 동안 자기 교반하면서 중합하였다. 얻어진 20% 용액은 실온에서 침전되었다. 5.0 g의 DMF를 첨가하자 맑은 용액이 되었다. 접촉각 데이터는 아래 표 1에 기재하였다.

표 1

[0174] 실시예 1-18 및 비교 실시예 C1-C2

실시예	조성	몰비	접촉각 (전진/후진)	
			몰	헥사데칸
1	C4MH/PEGDS-1048	8/1	128/98	82/67
2	C4MH/PEGDS-1048	12/1	127/102	81/67
C1	MeFBSEA/PEGDS-1048	6/1	65/46	80/44
C2	MeFBSEA/PEGDS-1048	6/1	98/47	64/35
3	C4MH/PEGDS-1048/HEMAPA	2.9/0.3/1	124/99	82/67
4	C4MH/PEGDS-1048/HEMAPA	5.2/0.5/1	127/101	82/68
5	C4MH/PEGDS-1598	12/1	120/89	81/64
6	C4MH/EGDS	4/1	132/115	80/68
7	C4MH/EGDS	8/1	128/103	79/68
8	C4MH/EGDS	12/1	132/115	81/68
9	C4MH/DOODS	5.8/1	123/103	81/68
10	C4MH/DOODS	10.8/1	121/98	80/71
11	C4MH/MeOPEGA/DOODS	11/1.8/1	121/98	80/71
12	C4MH/C10DS	12/1	131/108	81/66
13	C4MH/C10DS	8/1	132/108	81/66
C3	MeFBSEA/C10DS	12/1	122/75	75/33
14	C4MH/FBSEESS	4/1	121/91	82/70
15	C4MH/FBSEESS/ODA	8/1/2	120/91	81/69
16	C4MH/LTMDS	4/1	125/109	81/69
17	C4MH/LTMDS	16/1	127/106	82/68
18	C4MH/LTMDS/ODA	8/1/2	128/93	81/66

[0175] 실시예 19: C4MH/KF-2001 (90/10)

[0176] 120 mL의 병에 4.50 g의 C4MH (MW=723, 6.22 mmol), 0.49 g의 KF-2001, 28.4 g의 EtOAc 및 0.056 g의 VAZO-67을 충전하였다. 자기 교반 막대를 첨가하였다. 용액을 2분 동안 질소로 버블링시켰다. 밀봉된 병을 70°C의 오일조에 두고 24시간 동안 자기 교반하면서 중합하였다. 얻어진 용액은 다소 혼탁하였다. 5 g의 DMF를 첨가하자 맑은 용액이 되었다(고형분 13.16%). 크기별 배제 크로마토그래피 분석 결과 전환은 93.4%였고; Mn = 11,600; Mw = 21,800, Mw/Mn = 1.9였다. 접촉각 데이터는 아래 표 2에 기재하였다.

[0177] 실시예 20: C4MH/KF-2001 (80/20)

[0178] 120 mL의 병에 3.98 g의 C4MH (MW=723, 5.510 mmol), 1.01 g의 KF-2001, 27.62 g의 EtOAc 및 0.050 g의 VAZO-67을 충전하였다. 자기 교반 막대를 첨가하였다. 용액을 2분 동안 질소로 버블링시켰다. 밀봉된 병을 70°C의 오일조에 두고 24시간 동안 자기 교반하면서 중합하였다. 얻어진 용액은 다소 혼탁하였다. 5 g의 DMF를 첨가하자 맑은 용액이 되었다(고형분 13.37%). 크기별 배제 크로마토그래피 분석 결과 전환은 87.4%였고; Mn = 12,500; Mw = 23,700, Mw/Mn = 1.9였다. 접촉각 데이터는 아래 표 2에 기재하였다.

[0179] 실시예 21: C4MH/KF-2001 (70/30)

[0180] 120 mL의 병에 3.51 g의 C4MH (MW=723, 4.849 mmol), 1.52 g의 KF-2001, 26.75 g의 EtOAc 및 0.053 g의 VAZO-67을 충전하였다. 자기 교반 막대를 첨가하였다. 용액을 2분 동안 질소로 버블링시켰다. 밀봉된 병을 70°C의 오일조에 두고 24시간 동안 자기 교반하면서 중합하였다. 얻어진 용액은 다소 혼탁하였다. 5 g의 DMF를 첨가하자 맑은 용액이 되었다(고형분 13.78%). 크기별 배제 크로마토그래피 분석 결과 전환은 87.7%였고; Mn = 12,300; Mw = 24,900, Mw/Mn = 2였다. 접촉각 데이터는 아래 표 2에 기재하였다.

[0181] 실시예 22: C4MH/KF-2001/AA (60/30/10)

[0182] 120 mL의 병에 2.99 g의 C4MH (MW=723, 4.142 mmol), 1.50 g의 KF-2001, 0.50 g의 아크릴산 (AA, MW =-72, 6.944 mmol), 25.76 g의 EtOAc 및 0.055 g의 VAZO-67을 충전하였다. 자기 교반 막대를 첨가하였다. 용액을 2분 동안 질소로 버블링시켰다. 밀봉된 병을 70°C의 오일조에 두고 24시간 동안 자기 교반하면서 중합하였다. 얻어진 용액은 맑았다(고형분 16.40%). 크기별 배제 크로마토그래피 분석 결과 전환은 84.8%였고; Mn = 6,420; Mw =

14,600, Mw/Mn = 2.3이었다. 접촉각 데이터는 아래 표 2에 기재하였다.

표 2

[0183]

실시예	조성	중량비	접촉각 (전진/후진)	
			물	헥사데칸
19	C4MH/KF2001	90/10	121/101	69/48
20	C4MH/KF2001	80/20	119/94	68/48
21	C4MH/KF2001	70/30	120/93	69/45
C4	MeFBSEA/KF-2001	70/30	112/77	34/32
22	C4MH/KF2001/AA	60/30/10	112/87	54/37

[0184]

실시예 23-25 및 비교 실시예 C5

[0185]

본 발명의 공중합체를 틀루엔으로 고형분 5%로 회석하였다. 이후 용액을 6번 권선 (Mayer) 막대를 사용하여 1.6 ml의 하도제 처리한 폴리에스테르 테레프탈레이트 필름으로 코팅하였다. 코팅된 필름을 섬유보드 틀에 부착하고 65°C에서 15분 동안 건조시켰다.

[0186]

이형 코팅을 평가하기 위하여 사용한 시험 방법은 감압성 접착제로 코팅된 재료를 평가하기 위하여 사용되는 공업 표준 박리 접착 시험의 변형이었다. 표준 시험은 문헌[the American Society for Testing and Materials (ASTM), 펜실베니아주 필라델피아, 및 the Pressure Sensitive Tape Council (PSTC), 일리노이주 글렌뷰]의 여러 간행물에 상세히 개시되어 있다. 변형된 표준 방법은 이하에 상세히 개시되어 있다. 참고한 표준 시험 방법은 ASTM D3330-78 PSTC-I (11/75)이다.

[0187]

스카치 퍼포먼스 마스킹 테이프 233+ (미네소타주 세인트 폴 소재의 3M Company에서 입수)의 2.54 cm x 15.24 cm 스트립을 2.04 kg의 고무 롤러를 사용하여 코팅된 폴리에스테르 필름 상에서 롤링하였다. 이후 적층한 샘플을 50% 상대 습도, 22°C에서 7일간 또는 65°C에서 16시간 동안 두었다. 시험 전에 열노화된 샘플을 24시간 동안 22°C, 50% 상대 습도로 평형을 맞추었다.

[0188]

이형 시험은 마스킹 테이프/코팅된 필름 라미네이트를 이중 코팅된 테이프를 갖는 Instrumentors, Inc 슬립/박리 시험기(모델 3M90)의 스테이지 위에 올려서 수행하였다. 그 후, 마스킹 테이프를 180° 및 228.6 cm/분에서 제거하는 데 필요한 힘을 측정하였다. 또한, 새롭게 박리된 마스킹 테이프를 깨끗한 유리판에 접착시키고, 상기 언급한 동일한 Instrumentors 슬립/박리 시험기를 이용하여 180° 박리 각도 및 228.6 cm/분에서 다시 박리하여 전형적인 방식으로 박리 접착성을 측정함으로써, 테이프 재접착성을 측정하였다. 이를 박리 시험의 결과를 표 3에 기재하였다.

[0189]

스카치 퍼포먼스 마스킹 테이프 233+ 스트립의 이면을 대조군 샘플로서 사용하였다.

표 3

[0190]

실시예 23-25 및 비교 실시예 C5

실시예	조성	22°C에서 7일		65°C에서 16시간	
		이형 코팅으로 부터의 박리 강도 (g/cm)	유리로부터의 재접착 박리 강도 (g/cm)	이형 코팅으로 부터의 박리 강도 (g/cm)	유리로부터 의 재접착 박리 강도 (g/cm)
23	C4MH/KF-2001, 80/20	36	462	51	364
24	C4MH/KF-2001, 70/30	19	485	36	430
25	C4MH/KF-2001/AA, 60/30/10	37	433	54	406
C5	퍼포먼스 마스킹 테이프 233+	220	527	385	422

[0191]

실시예 26-28 및 비교 실시예 C6

[0192]

스카치 매직 테이프 810 (3M Company에서 입수)을 스카치 퍼포먼스 마스킹 테이프 233+ 대신 사용한 것을 제

외하고 상기 개시한 방법에 따라 본 발명 공중합체를 코팅 및 시험하였다. 스카치 매직 테이프 810 스트립의 이면을 대조군 샘플로서 사용하였다. 결과는 아래 표 4에 나타내었다.

표 4

[0193] 실시예 26-28 및 비교 실시예 C6

실시예	조성	22°C에서 7일		65°C에서 16시간	
		이형 코팅으로 부터의 박리 강도 (g/cm)	유리로부터의 재접착 박리 강도 (g/cm)	이형 코팅으로 부터의 박리 강도 (g/cm)	유리로부터 의 재접착 박리 강도 (g/cm)
26	C4MH/KF-2001, 80/20	95	147	88	115
27	C4MH/KF-2001, 70/30	79	141	81	95
28	C4MH/KF-2001/AA, 60/30/10	95	236	78	177
C6	스카치 매직 테이프 810	79	201	166	131

[0194] 본 발명의 범위 및 사상에서 일탈하지 않는 본 발명의 여러 변형이 당업자에게 명백할 것이다. 본 발명은 앞서 개시한 예시적인 구체예 및 실시예에 의하여 부당하게 제한되어서는 안되며 이러한 실시예 및 구체예는 예시로서만 주어진 것이고 본 발명의 범위는 이하의 청구의 범위에 의해서만 한정된다.