



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년08월05일
(11) 등록번호 10-2690293
(24) 등록일자 2024년07월26일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 133/16 (2006.01) C08F 214/18 (2006.01)
C08J 7/04 (2020.01) C09K 3/18 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C09D 133/16 (2013.01)
C08F 214/18 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2022-7027201</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2020년11월05일
심사청구일자 2022년08월05일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2022년08월05일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/041315</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2021/161593
국제공개일자 2021년08월19일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2020-020592 2020년02월10일 일본(JP)</p> <p>(56) 선행기술조사문헌
JP58083011 A
JP58090524 A
US04587165 A</p> | <p>(73) 특허권자
유니마테크 가부시킴가이샤
일본국 도쿄도 미나토쿠 시바다이몬 1쵸메 12반 15고</p> <p>(72) 발명자
사토 유
일본 3191544 이바라키켄 키타이바라키시 이소하라마치 카미소다 831-2 유니마테크 가부시킴가이샤 내</p> <p>키지마 테츠시
일본 3191544 이바라키켄 키타이바라키시 이소하라마치 카미소다 831-2 유니마테크 가부시킴가이샤 내</p> <p>카네유미 요시아마
일본 3191544 이바라키켄 키타이바라키시 이소하라마치 카미소다 831-2 유니마테크 가부시킴가이샤 내</p> <p>(74) 대리인
특허법인와이에스장</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 양래청

(54) 발명의 명칭 **합불소 중합체를 유효성분으로 하는 유연성 발수발유제**

(57) 요약

일반식



(여기에서, R₁은 수소 원자 또는 메틸기이며, n은 1~20의 정수임)로 표시되는 퍼플루오로폴리에테르알코올(메타)아크릴산 유도체 및 일반식



(여기에서, R₁은 수소 원자 또는 메틸기이며, R₂는 알킬기, 알콕시알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기임)로 표시되고, 유리전이 온도 T_g가 51~120℃인 (메타)아크릴산 에스테르의 공중합체를 유효성분으로 하는 유연성 발수발유제. 이 유연성 발수발유제는 코팅제로부터 형성된 피막이 고무나 수지의 변형에 밀착, 추종하고, 또한 발수발유성을 나타낸다.

(52) CPC특허분류

C08J 7/04 (2022.01)

C09K 3/18 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_n\text{OC}_3\text{F}_7$ 및 일반식



(여기에서, R_1 은 수소 원자 또는 메틸기이며, R_2 는 알킬기, 알콕시알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기 임)로 표시되고, 유리전이 온도 T_g 가 51~120℃인 (메타)아크릴산 에스테르의 공중합체를 유효성분으로 하는 유연성 발수발유제.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 유리전이 온도 51~120℃의 (메타)아크릴산 에스테르가 메타크릴산 메틸 또는 메타크릴산 에틸 인 유연성 발수발유제.

청구항 4

제1항에 있어서, (메타)아크릴산 에스테르가 공중합체 중 5~30중량%의 비율로 공중합된 유연성 발수발유제.

청구항 5

제1항에 있어서, 유기 용매 용액으로서 조제된 유연성 발수발유제.

청구항 6

제5항에 있어서, 함불소 유기 용매 용액으로서 조제된 유연성 발수발유제.

청구항 7

일반식



(여기에서, R_1 은 수소 원자 또는 메틸기이며, n 은 1~20의 정수임)로 표시되는 퍼플루오로폴리에테르알코올(메타)아크릴산 유도체 및 일반식



(여기에서, R_1 은 수소 원자 또는 메틸기이며, R_2 는 알킬기, 알콕시알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기 임)로 표시되고, 유리전이 온도 T_g 가 51~120℃인 (메타)아크릴산 에스테르의 공중합체의 유기 용매 용액으로서, 고무 제품에 적용되는 유연성 발수발유제.

청구항 8

제7항에 있어서, 고무 제품이 탄력성 수지 제품인 유연성 발수발유제.

청구항 9

제7항에 기재된 유연성 발수발유제로 표면 코팅된 고무 제품.

청구항 10

제8항에 기재된 유연성 발수발유제로 표면 코팅된 탄력성 수지 제품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 함불소 중합체를 유효성분으로 하는 유연성 발수발유제에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 생체축적성이 낮은 것으로 알려져 있는 탄소수 6 이하의 퍼플루오로알킬기를 함유하는 (메타)아크릴산 유도체의 공중합체인 함불소 중합체를 유효성분으로 하는 유연성 발수발유제에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 퍼플루오로알킬기 함유 알코올의 아크릴산 유도체, 예를 들면, $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ 는 섬유용 발수발유제를 형성하는 함불소 공중합체의 합성 모노머로서 다량으로 사용되고 있다. 또, 그 아크릴레이트화 전구체인 퍼플루오로알킬알코올은 계면활성제 등으로서 널리 사용되고 있다(특허문헌 1 참조).

[0003] 특허문헌 2에는, 기재의 표면처리제에 있어서의 퍼플루오로알킬기[Rf] 함유 (메타)아크릴레이트의 발수발유성의 발현은, 처리막에 있어서의 Rf기의 배향에 기인하고, 또한 Rf기가 배향하기 위해서는 Rf기(탄소수 8 이상)에 유래하는 미세결정의 융점이 존재하는 것이 필요한 것으로 되어 있고, 그 때문에 탄소수 8 이상의 퍼플루오로알킬기를 가지는 퍼플루오로알킬기 함유 (메타)아크릴레이트가 사용되어 왔다고 기재되어 있다. 또, 탄소수 8 이하의 퍼플루오로알킬기를 가지는 퍼플루오로알킬기 함유 (메타)아크릴레이트를 사용하여, 이소시아네이트 단량체 비함유의 경우에는, 탄소수 8 이상에서 볼 수 있는 발수발유성능에 대한 기여는 충분하지는 않은 것도 개시되어 있다.

[0004] 그런데 최근, 자연계에는 존재하지 않는 퍼플루오로옥탄산(PFOA) 혹은 탄소수 8 이상의 퍼플루오로알킬기를 가지는 퍼플루오로알킬기 함유 카르복실산(PFCA)이 대기 중이나 하천 등에서 그 존재가 확인되고 있다. 이들 화합물 내의 탄소수 8 전후의 퍼플루오로알킬기를 가지는 화합물은 생체축적성이 높아, 환경에 문제가 될 것이라는 보고가 되어 있어, 앞으로는 그 제조나 사용이 곤란해질 것으로 예측되고 있다.

[0005] 여기에서, 현재 발수발유제 등 표면개질제 원료로서 사용되는 텔로머 화합물 중, 탄소수 8 이상의 퍼플루오로알킬기를 가지는 화합물은 환경 속에서 PFCA로 될 가능성이 시사되고 있어, 앞으로는 그것의 제조, 사용이 곤란해질 것으로 예측되고 있다. 한편, 퍼플루오로알킬기의 탄소수가 6 이하의 화합물에서는, 생체축적성이 낮다고 알려져 있지만, 탄소수 6 이하의 퍼플루오로알킬기를 가지는 화합물에서는, 유연성 발수발유제 등의 제품에 요구되는 성능을 얻는 것은 곤란한 것으로 되어 있다.

[0006] 이것과 더불어, 종래의 발수발유 코팅제는 그것으로부터 형성된 피막에 유연성이 없어, 작은 충격이나 압력 등에 의해 균열이 생겨버리기 때문에, 사용 용도가 한정되게 된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 특공 소63-22237호 공보
(특허문헌 0002) W02004/035708A1

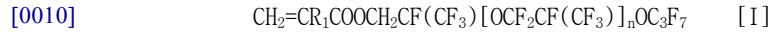
발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 코팅제로부터 형성된 피막이 고무나 수지의 변형에 밀착, 추종하고, 또한 발수발유성을 나타내는 유연성 발수발유제를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 이러한 본 발명의 목적은, 일반식



[0011] (여기에서, R₁은 수소 원자 또는 메틸기이며, n은 1~20의 정수임)로 표시되는 퍼플루오로폴리에테르알코올(메타)아크릴산 유도체 및 일반식



[0013] (여기에서, R₁은 수소 원자 또는 메틸기이며, R₂는 알킬기, 알콕시알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기 임)로 표시되고, 유리전이 온도 T_g가 51~120℃인 (메타)아크릴산 에스테르의 공중합체를 유효성분으로 하는 유연성 발수발유체에 의해 달성된다. 여기에서, (메타)아크릴산은 아크릴산 또는 메타크릴산을 의미한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따른 유연성 발수발유체는 코팅제로부터 형성된 피막이 고무나 수지의 변형에 밀착, 추종하고, 또한 발수발유성을 나타내며, 점착성 시험에서도 비점착이다.

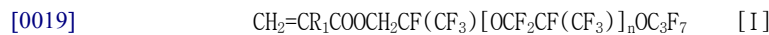
[0015] 본 발명에서 사용되는 함불소 공중합체는 공중합체 형성 시에 유리전이 온도 T_g를 저하시키는 에테르 결합을 다 수 가지기 때문에, 유연한 피막 형성을 가능하게 하고, 또 그 표면에너지가 대단히 작기 때문에, 발수발유성, 이형성, 방오성 등의 발수발유체에 있어서 필요한 성능을 충분히 발휘시킬 수 있다.

[0016] 따라서, 사용 시에 변형을 수반하는 고무 제품, 유연성 수지 제품 등의 발수발유체로서 유효하게 사용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] (발명을 실시하기 위한 형태)

[0018] 본 발명의 발수발유체는 하기 [I] 식으로 표시되는 퍼플루오로폴리에테르알코올(메타)아크릴산 유도체 및 하기 [II]로 표시되는 (메타)아크릴산 에스테르의 공중합체를 유효성분으로 한다.



[0020] R₁: 수소 원자 또는 메틸기, 바람직하게는 메틸기

[0021] n: 1~20의 정수, 바람직하게는 1~4의 정수



[0023] R₁: 수소 원자 또는 메틸기, 바람직하게는 메틸기

[0024] R₂: 알킬기, 알콕시알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기,

[0025] 바람직하게는 알킬기

[0026] 퍼플루오로폴리에테르알코올(메타)아크릴산 유도체 [I]은 공지의 화합물이며, 예를 들면, 특허문헌 1 등에 기재되어 있다. 이러한 화합물로서는 헥사플루오로프로필렌옥사이드 유래의 퍼플루오로폴리에테르알코올 C₃F₇O[CF(CF₃)CF₂O]_nCF(CF₃)CH₂OH를 (메타)아크릴산 할라이드와 에스테르화 반응시켜 생성하는 다음과 같은 화합물이 예시되고,



[0031] 바람직하게는,

- [0032] $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]\text{OC}_3\text{F}_7$
- [0033] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]\text{OC}_3\text{F}_7$
- [0034] 가 사용된다.
- [0035] 또, (메타)아크릴산 에스테르 [II]는 유리전이 온도 T_g (ISO 3146에 대응하는 JIS K7121 준거에 의해 측정)가 $51 \sim 120^\circ\text{C}$, 바람직하게는 $65 \sim 105^\circ\text{C}$ 가 아니면 안 되며, 예를 들면, 메타크릴산 메틸($T_g: 105^\circ\text{C}$), 메타크릴산 에틸($T_g: 65^\circ\text{C}$) 등이 사용된다.
- [0036] 이것보다 높은 T_g 를 가지는 것이 사용되면, 유연성이 부족하게 되고, 한편 이것보다 낮은 T_g 를 가지는 것이 사용되면, 유동성이 높아져 도포막을 유지할 수 없게 된다.
- [0037] 이들 (메타)아크릴산 에스테르 [II]는 공중합체 중 약 5~30중량%, 바람직하게는 약 5~10중량%를 차지하는 비율로 사용된다. (메타)아크릴산 에스테르 [II]의 공중합 비율이 이것보다 적으면 유연성 효과가 발휘되지 않고, 반면 이것보다 많은 비율로 사용되면 발수발유성이 뒤떨어지게 된다.
- [0038] 공중합 반응은 유화 중합법, 현탁 중합법에 의해서도 행해지지만, 바람직하게는 용액 중합법에 의해 행해진다. 용액 중합법의 반응 용매로서는 함불소 공중합체가 용해되는 용매이면 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 불소 원자를 가지는 유기 용매가 좋다. 예를 들면, 1,4-비스(트리플루오로메틸)벤젠, 1,1,1,2,2-펜타플루오로-3,3-디클로로프로판, 1,1,2,2,3-펜타플루오로-1,3-디클로로프로판, 1,1,1,2,3,4,4,5,5-데카플루오로헥탄, 퍼플루오로헥산 등의 하이드로플루오로카본 또는 그 할로겐 치환체, 3M사의 Novec 7200($\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$), 동 7300($\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}(\text{OCH}_3)\text{C}_3\text{F}_7$) 등의 하이드로플루오로에테르 등의 함불소 유기 용매 중에서, 중합 반응이 행해진다.
- [0039] 이 밖에, 다음과 같은 하이드로플루오로카본이나 하이드로플루오로에테르 등도 사용된다.
- [0040] 하이드로플루오로카본: $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CHF}_2$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{F}$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, $\text{F}_2\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{CHF}_2$, $\text{F}_2\text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$, $\text{F}_2\text{CHCHF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$, $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$, $\text{F}_2\text{CH}(\text{CHF})_2\text{CHF}_2$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{F}_2\text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$, $\text{F}_2\text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CHF}_2\text{CF}_3$, $\text{F}_2\text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{CHF}_2$, $\text{CF}_3(\text{CHF})_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CHF}_2$, $\text{CF}_3\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, $\text{F}_2\text{CHCHF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$, $\text{F}_2\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{CHF}_2\text{CH}_3$, $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_3\text{CF}_3$, $\text{F}_2\text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHF}_2$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CHF}_2$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{F}$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CF}_3$, $\text{F}_2\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{CHF}_2$, $\text{CF}_3\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CHF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CH}_2)_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{CF}_3\text{CH}(\text{CF}_3)(\text{CH}_2)_2\text{CF}_3$, $\text{F}_2\text{CHCF}_2(\text{CH}_2)_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 등
- [0041] 하이드로플루오로에테르: $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{CFOCH}_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{OCH}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$, $\text{C}(\text{CF}_3)_3\text{OCH}_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, $(\text{CF}_3)_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCH}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{OCH}_2\text{CH}_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CF}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CH}_3\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{OCH}_3$, $\text{CH}_3\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCH}_3$ 등
- [0042] 퍼플루오로폴리에테르알코올(메타)아크릴산 에스테르의 함불소 유기 용매에 대한 용해성이 좋지 않은 경우는, 알코올과 혼합시키는 것이 바람직하다. 알코올은 특별히 한정되지 않지만, 얻어지는 함불소 공중합체의 용해성이 있고, 또한 함불소 유기 용매와의 상용성이 좋고, 더욱이 퍼플루오로폴리에테르알코올(메타)아크릴산 유도체와의 상용성이 있는 것이 바람직하다. 예를 들면, 이러한 알코올로서 이소프로필알코올 등이 사용된다. 혼합비는 함불소 유기 용매:알코올=95:5~70:30이 바람직하다.
- [0043] 알코올과 마찬가지로, 지방족 탄화수소, 지환식 탄화수소, 방향족 탄화수소, 에스테르, 케톤 등을 사용할 수도 있다.
- [0044] 지방족 탄화수소: n-펜탄, 2-메틸부탄, n-헥산, 3-메틸펜탄, 2,2-디메틸부탄, 2,3-디메틸부탄, n-헵탄, n-옥탄, 2,2,4-트리메틸펜탄, n-노난, 2,2,3-트리메틸헥산, n-데칸, n-운데칸, n-도데칸, 2,2,4,6,6-펜타메틸헵탄, n-트리데칸, n-테트라데칸, n-헥사데칸 등
- [0045] 지환식 탄화수소: 시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산 등
- [0046] 방향족 탄화수소: 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 1,4-비스(트리플루오로메틸)벤젠, 1,3-비스(트리플루오로메틸)벤젠 등
- [0047] 에스테르: 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산 부틸, 프로피온산 메틸, 락트산 메틸, 락트산 에틸, 락트산

펜틸 등

- [0048] 케톤: 아세톤, 메틸에틸케톤, 2-펜타논, 3-펜타논, 2-헥산온, 메틸이소부틸케톤 등
- [0049] 공중합 반응은 중합전화율이 90% 이상이 되도록 행해지므로, 장입 각 단량체중량비가 거의 생성 공중합체의 공중합 조성 중량비가 된다.
- [0050] 얻어지는 공중합체 중에는, 또 다른 공중합 가능한 에틸렌성 불포화 단량체, 예를 들면, 스티렌, α -메틸스티렌, 비닐톨루엔, 비닐나프탈렌, (메타)아크릴로니트릴, 아크릴산 아미드, 아세트산 비닐, 에틸렌, 프로필렌, 피페릴렌, 부타디엔, 이소프렌, 펜타디엔 등을, 본 발명 공중합체의 유연성을 손상시키지 않는 비율로 공중합시킬 수 있다.
- [0051] 또한, 필요에 따라, 혼련 가공성이나 압출 가공성 등을 개선할 목적으로, 측쇄에 글리콜 잔기를 가지는 다작용성 (메타)아크릴레이트 또는 올리고머, 예를 들면, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올 등의 알킬렌글리콜의 디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 등의 디(메타)아크릴레이트, 비스페놀A·에틸렌옥사이드 부가물 디아크릴레이트, 디메틸올트리시클로데칸디아크릴레이트, 글리세린메타크릴레이트아크릴레이트, 3-아크릴로일옥시글리세린노메타크릴레이트 등을 또한 공중합하여 사용할 수도 있다.
- [0052] 그 밖에 시판품인 쇼와덴코제품 카렌즈 MOI-BP(2-[(3,5-디메틸피라졸릴)카르보닐아미노]에틸메타크릴레이트 등도 사용된다.
- [0053] 공단량체 총량에 대하여 약 0.1~4중량%, 바람직하게는 약 1~2중량%의 비율로 사용되는 개시제로서는 디아실퍼옥사이드, 퍼옥시카보네이트, 퍼옥시에스테르 등이 사용되고, 구체적으로는 이소부틸퍼옥사이드, 라우로일퍼옥사이드, 스테아로일퍼옥사이드, 숙신산 퍼옥사이드, 비스(헥타플루오로부틸)퍼옥사이드, 펜타플루오로부틸로일퍼옥사이드, 비스(4-tert-부틸시클로헥실)퍼옥시디카보네이트, 디-n-프로필퍼옥시디카보네이트, 디이소프로필퍼옥시디카보네이트 등의 유기 과산화물이 사용되고, 중합 반응에 따라서는 아조 화합물이나 무기 과산화물 또는 그것의 레독스계도 사용된다. 반응 조건이나 조성비에 따라서는 중합 반응이 진행되기 어려운 경우도 있지만, 그 경우에는 중합 반응의 도중에 다시 중합개시제를 추가하여 사용할 수도 있다.
- [0054] 또, 분자량의 조정을 행하기 위해, 필요에 따라 연쇄이동제를 사용할 수도 있고, 연쇄이동제로서는, 예를 들면, 디메틸에테르, 메틸tert-부틸에테르, 탄소수 1~6의 알칸류, 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 시클로헥산, 사염화탄소, 클로로포름, 디클로로메탄, 메탄, 아세트산 에틸, 말론산 에틸, 아세톤 등을 들 수 있다.
- [0055] 공중합 반응은, 이들 반응 용매, 반응 개시제 등을 사용하여, 바람직하게는 약 60~80℃의 반응온도에서, 약 10~24시간 행해진다. 반응 종료 후, 고형분 농도가 약 5~40중량%의 공중합체 용액이 얻어지고, 이 반응 혼합물로부터 용매를 제거함으로써, 함불소 공중합체가 얻어진다.
- [0056] 공중합 반응에 사용된 퍼플루오로알코올(메타)아크릴산 유도체 [I]은 미반응의 잔류 다단량체를 가스 크로마토그래피로 분석한 결과 거의 완전히 공중합되어 있는 것이 확인된다.
- [0057] 폴리플루오로알킬알코올(메타)아크릴산 유도체의 공중합체의 제조 방법은 이러한 용액 중합법에 한정되지 않고, 예를 들면, 물을 분산매로 하여, 비이온 계면활성제 및/또는 양이온 계면활성제를 포함하는 현탁 중합법, 유화 중합법 등도 사용된다.
- [0058] 이렇게 하여 얻어지는 폴리플루오로알킬알코올(메타)아크릴산 유도체의 공중합체는 증발 건조하는 방법, 무기염 등의 응집제를 첨가하여 응집시키는 방법 등에 의해 분리되고, 용매 등으로 세정하는 방법에 의해 정제된다. 얻어진 공중합체의 중량평균 분자량 Mw는 고속 액체 크로마토그래피법에 의해 나타내어지고, 그 값은 약 2,000~2,000,000이 된다.
- [0059] 용액 중합법에 의해 얻어진 중합체 용액은 또한 1,4-비스(트리플루오로메틸)벤젠, 1,3-비스(트리플루오로메틸)벤젠 등의 함불소 유기 용매, 바람직하게는 중합 반응에 사용된 것과 같은 함불소 유기 용매에 의해, 그 고형분 농도가 약 0.01~30중량%, 바람직하게는 약 0.05~15중량%로 희석한 뒤에, 코팅제로서 사용된다.
- [0060] 수계의 유화 중합법, 현탁 중합법 등에 의해 얻어지는 중합물에 대해서는, 그대로 혹은 물로 고형분 농도를 약 0.1~10중량%로 희석한 뒤에 수성 분산액으로 하여,
- [0061] 또는 중합 반응액에 응집제를 첨가하여 중합물을 응집시키고, 물 또는 유기 용매로 세정하여 분리된 공중합체를 물에 분산 또는 함불소 유기 용매에 용해시킴으로써, 그 수성 분산액 또는 유기 용매 용액으로 하여,

[0062] 코팅제를 조제할 수도 있다. 수성 분산액으로서는 바람직하게는 계면활성제 및 수용성 유기 용매를 20중량% 이하 함유시킨 것이 사용된다.

[0063] 이 공중합체의 수성 분산액 또는 이것들의 함불소 유기 용매 용액으로 이루어지는 중합체 용액 중에는, 또 다른 첨가제로서 멜라민 수지, 요소 수지, 블록 이소시아네이트 등의 가교제, 중합체 익스텐더, 실리콘 수지, 또는 오일, 왁스 등의 다른 발수제, 방충제, 대전방지제, 염료안정제, 주름방지제, 스테인 블로커 등의 표면처리제 용도에 필요한 첨가제를 첨가할 수 있다.

[0064] 이렇게 하여 얻어지는 공중합체 용액은 각종 고무 제품, 탄력성 수지 제품 등에 발수발유제로서 유효하게 적용된다. 적용 방법으로는 도포, 침지, 분사, 패딩, 롤 코팅 혹은 이것들의 조합 방법이 일반적으로 사용되고, 예를 들면, 욱의 고흡분 농도를 약 0.1~10중량%로 함으로써, 패딩욕으로서 사용된다. 이 패딩욕에 피처리 재료를 패딩하고, 필요에 따라 스퀴징롤로 과잉의 액을 제거하고 건조하여, 피처리 재료에 대한 부착 함불소 공중합체량이 약 0.01~10중량%의 비율이 되도록 부착시킨다. 그 후, 피처리 재료의 종류에 따라 다르지만, 일반적으로는 약 100~200℃의 온도에서 약 1분간 내지 약 2시간 정도의 건조가 행해져, 발수발유 처리가 종료된다.

[0065] **실시예**

[0066] 다음에 실시예에 대해 본 발명을 설명한다.

[0067] **실시예 1**

[0068] 콘텐서 및 온도계를 갖춘 용량 50ml의 유리제 반응 용기에,

[0069] $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]\text{OC}_3\text{F}_7$ [PO-3-AC] 8.04g

[0070] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ (Tg: 105℃) 0.64g

[0071] 용매(3M사 제품 Novec 7300; $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$) 17.72g

[0072] 아조비스이소부티로니트릴 44.3mg

[0073] 을 장입하고, 교반하면서 70℃에서 21시간 공중합 반응을 행하여, 고흡분 농도 28.6중량%의 중합 반응 용액을 얻었다.

[0074] 이 중합 반응 용액에 같은 용매를 첨가하고, 그 고흡분 농도를 10중량%로 조정하고, 이것을 15.0×30.0×2.0mm의 EPDM제 기관에, 회전수 1000rpm으로 10초간 스핀 코팅하고, 120℃에서 10분간 오븐 중에서 베이킹을 행하여, 시험 샘플로 했다. 이 시험 샘플에 대해, 유연성 시험, 발수발유 시험 및 점착성 시험을 행하고, 다음의 평가 단계로 평가했다.

[0075] 유연성 시험 방법:

[0076] 시험 샘플을 인장시험기로 10~80% 늘이고, 그 도중 경과를 마이크로스코프를 사용하여 관찰하고, 피막의 균열 등의 관찰을 행하여, 다음과 같은 단계평가를 행했다.

[0077] ◎: 0% 복귀시, 균열, 주름은 없음

[0078] +40% 늘었을 때, 균열은 없음

[0079] ○: 0% 복귀시, 균열, 주름은 없음

[0080] +20% 늘었을 때, 균열은 없음

[0081] △: 0% 복귀시, 균열, 주름은 없음

[0082] +10% 늘었을 때, 균열은 없음

[0083] ×: 0% 복귀시, 균열, 주름 있음

[0084] 발수발유 시험 방법:

[0085] 시험 샘플에 대해, 교와카이덴카가쿠제 Dropmaster DM500을 사용하여, 접촉각 측정법으로 행했다. 시험액은 물 또는 헥사데칸의 2종류가 사용되었다. 단계평가는 다음과 같다.

- [0086] 발수 시험(순수)
- [0087] ◎: 접촉각 110° 이상
- [0088] ○: 접촉각 105° ~109°
- [0089] △: 접촉각 100° ~104°
- [0090] ×: 접촉각 99° 이하
- [0091] 발유 시험(헥사데칸)
- [0092] ◎: 접촉각 70° 이상
- [0093] ○: 접촉각 65° ~69°
- [0094] △: 접촉각 60° ~64°
- [0095] ×: 접촉각 59° 이하

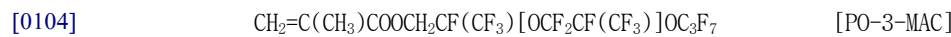
[0096] 점착성 시험 방법:

[0097] 시험 샘플을 손가락으로 가볍게 만졌을 때의 피막의 상태를, 다음의 평가단계로 평가했다.

- [0098] ◎: 비점착
- [0099] ○: 지문이 남을 정도
- [0100] △: 약간의 점착감이 있음
- [0101] ×: 끈끈할 정도

[0102] 실시예 2

[0103] 실시예 1에 있어서, PO-3-AC 대신에,



[0105] 가 8.25g 사용되었다. 또, 용매량은 18.15g으로, 중합개시제량은 44.2mg으로 각각 변경되었고, 고형분 농도 31.3중량%의 중합 반응 용액이 얻어졌다.

[0106] 실시예 3

[0107] 실시예 2에 있어서, 메틸메타크릴레이트 대신에, 에틸메타크릴레이트(Tg: 65°C)가 0.73g 사용되었다. 또 용매량은 18.35g으로, 중합개시제량은 44.0mg으로 각각 변경되었고, 고형분 농도 31.3중량%의 중합 반응 용액이 얻어졌다.

[0108] 실시예 4

[0109] 실시예 2에 있어서, PO-3-MAC량이 8.26g으로 변경되고, 또한 2-[(3,5-디메틸피라졸릴)카르보닐아미노]에틸메타크릴레이트[쇼와덴코제품 카렌즈 MOI-BP] 54.8mg이 가교성 모노머로서 사용되었다. 또, 용매량은 18.26g으로, 중합개시제량은 44.7mg으로 각각 변경되었고, 고형분 농도 31.9중량%의 중합 반응 용액이 얻어졌다.

[0110] 비교예 1

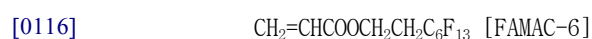
[0111] 실시예 1에 있어서, PO-3-AC 대신에,



[0113] 가 10.73g 사용되고, 메틸메타크릴레이트는 사용되지 않았다. 또, 용매량은 21.83g으로, 중합개시제량은 37.1mg으로 각각 변경되었고, 고형분 농도 33.0중량%의 중합 반응 용액이 얻어졌다.

[0114] 비교예 2

[0115] 실시예 1에 있어서, PO-3-AC 대신에,



[0117] 이 8.26g 사용되고, 메틸메타크릴레이트는 사용되지 않았다. 또, 용매량은 26.45g으로, 중합개시제량은 61.9mg으로 각각 변경되었고, 고형분 농도 34.6중량%의 중합 반응 용액이 얻어졌다.

[0118] 비교예 3

[0119] 실시예 2에 있어서, 또한 가교성 모노머로서 2-히드록시에틸아크릴레이트[2HEA] 28.1mg이 추가되어 사용되었다. 또, 용매량은 18.21g으로, 중합개시제량은 44.6mg으로 각각 변경되었지만, 2HEA는 용매 Novec 7300과의 상용성이 낮기 때문에, 생성물은 백탁 고화하여, 여러 특성의 측정을 할 수 없었다.

[0120] 비교예 4

[0121] 실시예 1에 있어서, 메틸메타크릴레이트 대신에, n-부틸아크릴레이트(Tg: -49℃)가 0.82g 사용되었다. 또, 용매량은 18.09g으로 변경되었지만, 생성물은 고형분을 가지지 않는 액상물이었고, 여러 특성의 측정을 할 수 없었다.

[0122] 비교예 5

[0123] 실시예 2에 있어서, 메틸메타크릴레이트 대신에, n-부틸메타크릴레이트(Tg: 20℃)가 0.91g 사용되었다. 또, 용매량은 17.91g으로 변경되었고, 고형분 농도 27.6중량%의 중합 반응 용액이 얻어졌다.

[0124] 이상의 실시예 1~4 및 비교예 1~2, 5에서 얻어진 결과는 다음의 표에 나타내어진다.

예	유연성 시험	발수 시험	발유 시험	점착성 시험
실시예 1	◎	◎	◎	△
// 2	○	◎	○	◎
// 3	○	◎	◎	◎
// 4	○	○	○	◎
비교예 1	×	◎	◎	◎
// 2	×	◎	◎	◎
// 5	×	◎	○	○

[0125]