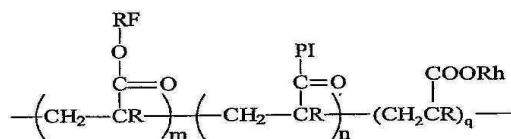
 <p>(19) 대한민국특허청(KR) (12) 등록특허공보(B1)</p>	<p>(45) 공고일자 2013년07월26일 (11) 등록번호 10-1290491 (24) 등록일자 2013년07월22일</p>
<p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C08F 220/24</i> (2006.01) <i>C08F 220/00</i> (2006.01) <i>C08K 5/06</i> (2006.01) <i>C08L 33/00</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2007-7017365 (22) 출원일자(국제) 2005년12월28일 심사청구일자 2010년12월23일 (85) 번역문제출일자 2007년07월27일 (65) 공개번호 10-2007-0103396 (43) 공개일자 2007년10월23일 (86) 국제출원번호 PCT/US2005/047403 (87) 국제공개번호 WO 2006/071981 국제공개일자 2006년07월06일 (30) 우선권주장 60/640,260 2004년12월29일 미국(US) (56) 선행기술조사문헌 US4818801 A JP2001518538 A 전체 청구항 수 : 총 5 항</p>	<p>(73) 특허권자 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터 (72) 발명자 리우, 준강 제이 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427쓰리엠 센터 무어, 조지 쥐. 아이. 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427쓰리엠 센터 펠레리트, 마크 제이. 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427쓰리엠 센터 (74) 대리인 김영, 양영준 심사관 : 김은정</p>
<p>(54) 발명의 명칭 감광성 플루오로화합물을 포함하는 조성물 및 이의 용도</p>	

(57) 요약

한 국면에서, 본 발명은
하기 화학식 I로부터 선택된 플루오로화합물 및
히드로플루오로에테르
의 혼합물을 포함하는 플루오로화합물 조성물에 관한 것이다.
<화학식 I>



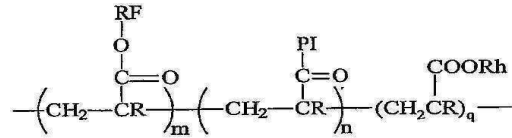
상기 화학식에서,
RF는 화학식 R_f-W를 갖는 플루오르화 기이고, 여기서 R_f는 퍼플루오로알킬 또는 퍼플루오로폴리에테르 기이고, W는 2가 결합 기이고;
PI는 벤조페논, 치환된 벤조페논, 아세토페논 또는 치환된 아세토페논 기를 포함하는 1가 펜던트 유기 잔기이고;
R은 H, CH₃ 또는 F이고;
Rh는 1 내지 약 8 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 또는 분지쇄형 알킬 기, 4 내지 약 8 개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬-함유 알킬 기 및 3 내지 약 8 개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 기로 구성된 군에서 선택된 저급 알킬 기이고, 이들 모두는 임의로 카테나화 0 또는 N 원자를 포함하고;
m은 2 이상이고; n은 1 이상이고; q는 0 또는 0 초과이다.

특허청구의 범위

청구항 1

- (A) 하기 화학식 I을 갖는 플루오로화합물 및
(B) 히드로플루오로에테르, 에틸 아세테이트 또는 이의 조합물
의 혼합물을 포함하는 플루오로화합물 공중합체 조성물.

<화학식 I>



상기 화학식에서,

RF는 화학식 R_f-W-를 갖는 플루오르화 기이고, 여기서 R_f는 퍼플루오로폴리에테르 기이고, W는 -C(O)NH(C_kH_{2k})-, -SO₂NR'(C_kH_{2k})-, -(C_jH_{2j})-; -CH(R_f)-; -CH₂O(C_kH_{2k})-, -C(O)S(C_kH_{2k})- 및 -CH₂OC(O)N(R')(C_kH_{2k})-로 이루어진 군으로부터 선택되는 2가 결합 기이며, 이때, R'은 수소 또는 C₁-C₄ 알킬 기이고, k는 2 내지 25이며, j는 1 내지 25이고;

PI는 벤조페논, 염소-치환된 벤조페논 또는 아세토펜을 기를 포함하는 1가 펜던트 유기 잔기이고;

R은 H, CH₃ 또는 F이고;

Rh는 1 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 또는 분지쇄형 알킬 기, 4 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬-함유 알킬 기 및 3 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 기로 구성된 군에서 선택된 저급 알킬이고;

m은 2 이상이고;

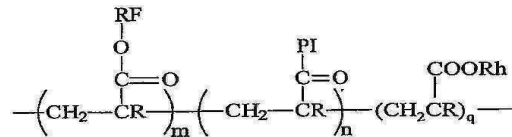
n은 1 이상이고;

q는 0 또는 0 초과이고, 여기서 m, n 및 q는 플루오로화합물의 전체 중량에 대하여 RF를 포함하는 단위가 99 중량% 이하로 존재하고, PI를 포함하는 단위가 5 중량% 이하로 존재하고, Rh를 포함하는 단위가 10 중량% 이하로 존재하도록 선택된다.

청구항 2

하기 화학식 I을 갖는 플루오로화합물을 포함하는 플루오로화합물 공중합체 조성물.

<화학식 I>



상기 화학식에서,

RF는 화학식 R_f-W-를 갖는 플루오르화 기이고, 여기서 R_f는 퍼플루오로폴리에테르 기이고, W는 -C(O)NH(C_kH_{2k})-, -SO₂NR'(C_kH_{2k})-, -(C_jH_{2j})-; -CH(R_f)-; -CH₂O(C_kH_{2k})-, -C(O)S(C_kH_{2k})- 및 -CH₂OC(O)N(R')(C_kH_{2k})-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2가 결합 기이며, 이때, R'은 수소 또는 C₁-C₄ 알킬 기이고, k는 2 내지 25이며, j는 1 내지 25이고;

PI는 벤조페논, 염소-치환된 벤조페논 또는 아세토펜을 기를 포함하는 1가 펜던트 유기 잔기이고;

R은 H, CH₃ 또는 F이고;

Rh는 1 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 또는 분지쇄형 알킬 기, 4 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬-함유 알킬 기 및 3 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 기로 구성된 군에서 선택된 저급 알킬이며;

m은 2 이상이고;

n은 1 이상이고;

q는 0 또는 0 초과이고, 여기서 m, n 및 q는 플루오로화합물의 전체 중량에 대하여 RF를 포함하는 단위가 99 중량% 이하로 존재하고, PI를 포함하는 단위가 5 중량% 이하로 존재하고, Rh를 포함하는 단위가 10 중량% 이하로 존재하도록 선택된다.

청구항 3

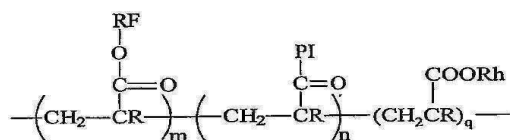
제1항 또는 제2항에 있어서, R_f가 C₃F₇O(CF(CF₃)CF₂O)_nCF(CF₃)-, CF₃O(C₂F₄O)_nCF₂- 또는 C₃F₇O(CF₂CF₂CF₂O)_nCF₂CF₂-이고, 여기서 n은 0 내지 50의 평균 값을 갖는 것인 플루오로화합물 공중합체 조성물.

청구항 4

중합체 기재; 및

상기 기재의 표면에서의 하기 화학식 I의 플루오로화합물을 포함하는 플루오로화합물 공중합체 조성물을 포함하는 물품.

<화학식 I>



상기 화학식에서,

RF는 화학식 R_f-W-를 갖는 플루오르화 기이고, 여기서 R_f는 퍼플루오로알킬 또는 퍼플루오로폴리에테르 기이고, W는 -C(O)NH(C_kH_{2k})-, -SO₂NR'(C_kH_{2k})-, -(C_jH_{2j})-; -CH(R_f)-; -CH₂O(C_kH_{2k})-, -C(O)S(C_kH_{2k})- 및 -CH₂OC(O)N(R')(C_kH_{2k})-로 이루어진 군으로부터 선택되는 2가 결합 기이며, 이때, R'은 수소 또는 C₁-C₄ 알킬 기이고, k는 2 내지 25이며, j는 1 내지 25이고;

PI는 벤조페논, 염소-치환된 벤조페논 또는 아세토펜을 기를 포함하는 1가 펜던트 유기 잔기이고;

R은 H, CH₃ 또는 F이고;

Rh는 1 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 또는 분지쇄형 알킬 기, 4 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬-함유 알킬 기 및 3 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 기로 구성된 군에서 선택된 저급 알킬이고;

m은 2 이상이고;

n은 1 이상이고;

q는 0 또는 0 초과이고, 여기서 m, n 및 q는 플루오로화합물의 전체 중량에 대하여 RF를 포함하는 단위가 99 중량% 이하로 존재하고, PI를 포함하는 단위가 5 중량% 이하로 존재하고, Rh를 포함하는 단위가 10 중량% 이하로 존재하도록 선택된다.

청구항 5

기재를 제공하는 단계;

상기 기재의 표면을 제1항 또는 제2항의 플루오로화합물 공중합체 조성물로 코팅하는 단계; 및

상기 코팅된 기재를 UV 방사에 노출시키는 단계를 포함하는, 물품의 제조 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

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

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

명세서

[0001]

배경

[0002]

본 발명은 감광성 플루오로화합물 중합체를 포함하는 조성물 및 이의 용도에 관한 것이다.

[0003]

플루오로화합물 아크릴레이트는 표면 보호에 사용되어 왔다. 예를 들면, 플루오로화합물 폴리아크릴레이트는 간판 또는 디스플레이용 낙서 방지 또는 세정이 용이한 코팅 및, 감압 접촉제 테이프가 자가 접촉되는 것을 방지하기 위하여 사용되는 박리 라이너에 사용하기 위한 박리 코팅으로서 사용되어 왔다. 또한, 이러한 코팅은 통상적으로 코팅의 내마모성을 개선시키기 위하여 무기 충전제를 포함한다.

[0004]

이와 같은 적용예에 사용되어 온 플루오로화합물 아크릴레이트의 예로는 폴리(헥사플루오로프로필렌 옥시드), 폴리(디플루오로메틸렌 옥시드-co-테트라플루오로에틸렌 옥시드) 및 N-메틸 퍼플루오로부탄설폰아미도에틸 아크릴레이트로부터 유도된 것이 있다.

[0005]

표면 보호를 위하여 사용되어 온 특정 플루오로화합물 아크릴레이트는 불완전 경화되고, 통상의 가교제와 친화성을 갖지 않는다. 기타의 것은 이들의 의도한 목적에는 효과적이나, 제조 단가가 고가이거나 또는 코팅 제조 방법에 사용하기가 곤란하다.

[0006]

개요

[0007]

한 구체예에서, 본 발명은

[0008]

(A) 하기 화학식 I로부터 선택된 플루오로화합물 공중합체 및

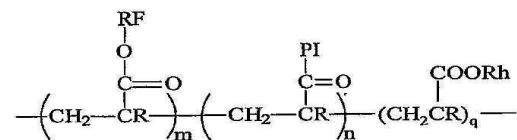
[0009]

(B) 히드로플루오로에테르

[0010]

의 혼합물을 포함하는 플루오로화합물 조성물에 관한 것이다:

화학식 I



[0011]

상기 화학식에서,

[0013]

RF는 화학식 R_f-W를 갖는 플루오르화 기이고, 여기서 R_f는 퍼플루오로알킬 또는 퍼플루오로폴리에테르 기이고, W는 2가 결합 기이고;

[0014]

PI는 벤조페논, 치환된 벤조페논, 아세토페논 또는 치환된 아세토페논 기를 포함하는 1가 펜던트 유기 잔기이고;

[0015]

R은 H, CH₃ 또는 F이고;

[0016]

Rh는 1 내지 약 8 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 또는 분지쇄형 알킬 기, 4 내지 약 8 개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬-함유 알킬 기 및 3 내지 약 8 개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 기로 구성된 군에서 선택된 저급

알킬이고, 이들 모두는 임의로 카테나화 0 또는 N 원자를 포함하고;

[0017] m은 2 이상이고;

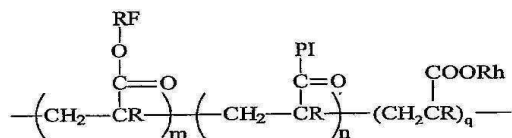
[0018] n은 1 이상이고;

[0019] q는 0 또는 0 초과이다.

[0020] 또다른 구체예에서, 본 발명은 중합체 기재; 및 상기 기재의 표면에서의 상기 화학식 I의 플루오로화합물을 포함하는 플루오로화합물 조성물을 포함하는 물품에 관한 것이다.

[0021] 또다른 구체예에서, 본 발명은 하기 화학식 I로부터 선택된 플루오로화합물을 포함하는 플루오로화합물 공중합체 조성물에 관한 것이다:

[0022] <화학식 I>



[0023]

[0024] 상기 화학식에서,

[0025] RF는 화학식 $R_f\text{---}W$ 를 갖는 플루오르화 기이고, 여기서 R_f 는 퍼플루오로폴리에테르 기이고, W는 2가 결합 기이고;

[0026] PI는 벤조페논, 치환된 벤조페논, 아세토페논 또는 치환된 아세토페논 기를 포함하는 1가 펜던트 유기 잔기이고;

[0027] R은 H, CH_3 또는 F이고;

[0028] Rh는 1 내지 약 8 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 또는 분지쇄형 알킬 기, 4 내지 약 8 개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬-함유 알킬 기 및 3 내지 약 8 개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 기로 구성된 군에서 선택된 저급 알킬이며;

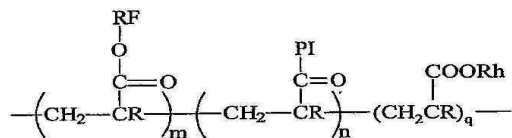
[0029] m은 2 이상이고;

[0030] n은 1 이상이고;

[0031] q는 0 또는 0 초과이다.

[0032] 또다른 구체예에서, 본 발명은 하기 화학식 I로부터 선택된 플루오로화합물을 포함하는 플루오로화합물 공중합체 조성물에 관한 것이다:

[0033] <화학식 I>



[0034]

[0035] 상기 화학식에서,

[0036] RF는 화학식 $R_f\text{---}W$ 를 갖는 플루오르화 기이고, 여기서 R_f 는 퍼플루오로알킬 기이고, W는 2가 결합 기이고;

[0037] PI는 벤조페논, 치환된 벤조페논, 아세토페논 또는 치환된 아세토페논 기를 포함하는 1가 펜던트 유기 잔기이고;

[0038] R은 H, CH_3 또는 F이고;

[0039] Rh는 1 내지 약 8 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 또는 분지쇄형 알킬 기, 4 내지 약 8 개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬-함유 알킬 기 및 3 내지 약 8 개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 기로 구성된 군에서 선택된 저급 알킬이며;

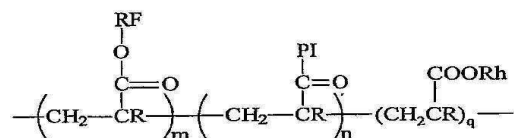
- [0040] m은 2 이상이고;
- [0041] n은 1 이상이고;
- [0042] q는 0 또는 0 초과이고, 여기서 $n/(n+m+q)$ 는 0.1 미만이다.

발명의 상세한 설명

[0043] 본 발명은 자외선 광원으로 조사시 자유 라디칼을 생성할 수 있는 벤조페논, 치환된 벤조페논, 아세토페논 또는 치환된 아세토페논 잔기를 포함하는 펜던트 기를 포함하는 플루오로화합물 아크릴 공중합체 부류에 관한 것이다. 이러한 공중합체는 다양한 기재, 특히 중합체 필름상에서 결합된 플루오로화합물 코팅의 생성에 유용하다. 또한, 본 발명은 이러한 물질의 사용 방법 및 코팅된 물품의 생성에 관한 것이다.

[0044] 구체적으로, 본 발명은 하기 화학식 I로부터 선택된 플루오로화합물을 포함하거나 또는 사용하는, 조성물, 물품 및 방법에 관한 것이다:

[0045] <화학식 I>



[0046]

[0047] 상기 화학식에서,

[0048] RF는 화학식 $R_f\text{---W}$ 를 갖는 플루오르화 기이고, 여기서 R_f 는 퍼플루오로알킬 또는 퍼플루오로폴리에테르 기이고, W는 2가 결합 기이고;

[0049] PI는 벤조페논, 치환된 벤조페논, 아세토페논 또는 치환된 아세토페논 기를 포함하는 1가 펜던트 유기 잔기이고;

[0050] R은 H, CH_3 또는 F이고;

[0051] Rh는 1 내지 약 8 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 또는 분지쇄형 알킬 기, 4 내지 약 8 개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬-함유 알킬 기 및 3 내지 약 8 개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 기로 구성된 군에서 선택된 저급 알킬이고, 이들 모두는 임의로 카테나화 0 또는 N 원자를 포함하고;

[0052] m은 2 이상이고;

[0053] n은 1 이상이고;

[0054] q는 0 또는 0 초과이다.

[0055] 기타의 구체예에서, R_f 는 퍼플루오로알킬 기이고, $n/(n+m+q)$ 는 0.1 미만, 0.075 미만, 0.05 미만, 0.025 미만, 0.01 미만이거나 또는, 0.1 미만 내지 0 초과인 임의의 수이다.

[0056] 퍼플루오르화 기 R_f 는 직쇄형, 분지쇄형, 고리형 또는 이의 조합물이 될 수 있다. R_f 가 퍼플루오로알킬 기인 경우, 1 내지 18 개의 탄소 원자를 포함하며, 임의로 하나의 카테나화 0 또는 N 원자를 포함할 수 있다. R_f 가 퍼플루오로폴리에테르 기인 경우, 2 이상의 카테나화 산소 헤테로원자를 포함한다. 퍼플루오로폴리에테르의 예로는 $-(\text{C}_p\text{F}_{2p})-$, $-(\text{C}_p\text{F}_{2p}\text{O})-$, $-(\text{CF}(\text{X}))-$, $-(\text{CF}(\text{X})\text{O})-$, $-(\text{CF}(\text{X})\text{C}_p\text{F}_{2p}\text{O})-$, $-(\text{C}_p\text{F}_{2p}\text{CF}(\text{X})\text{O})-$, $-(\text{CF}_2\text{CF}(\text{X})\text{O})-$ 또는 이의 조합물의 군으로부터 선택된 퍼플루오르화 반복 단위를 갖는 것 등이 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 이러한 반복 단위에서, p는 통상적으로 1 내지 10의 정수이다. 특정의 구체예에서, p는 1 내지 8, 1 내지 6, 1 내지 4 또는 1 내지 3의 정수이다.

[0057] X 기는 퍼플루오로알킬 기, 퍼플루오로에테르 기, 퍼플루오로폴리에테르 또는 퍼플루오로알콕시 기이며, 이들 모두는 직쇄형, 분지쇄형 또는 고리형이 될 수 있다. X 기는 통상적으로 12 개 이하의 탄소 원자, 10 개 이하의 탄소 원자 또는 9 개 이하의 탄소 원자, 4 개 이하의 탄소 원자, 3 개 이하의 탄소 원자, 2 개 이하의 탄소 원자 또는 1 개 이하의 탄소 원자를 갖는다. 특정의 구체예에서, X 기는 4 개 이하, 3 개 이하, 2 개 이하 또는 1 개 이하의 산소 원자를 갖거나 또는 산소 원자를 포함하지 않을 수 있다. 이러한 퍼플루오로폴리에테르

구조에서, 각종 반복 단위는 쇄를 따라 무작위로 분포될 수 있다. R은 1가인 것이 바람직하다.

[0058] 퍼플루오로알킬 기의 예로는 CF_3- , CF_3CF_2- , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$, $(\text{CF}_3)_2\text{CF}-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$, $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ 및 $(\text{CF}_3)_2\text{NCF}_2\text{CF}_2-$ 등이 있다. R_f 가 1가 퍼플루오로폴리에테르 기인 화합물에서, 불활성 말단 기는 $(\text{C}_p\text{F}_{2p+1})-$, $(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{O})-$, $(\text{X}'\text{C}_p\text{F}_{2p}\text{O})-$ 또는 $(\text{X}'\text{C}_p\text{F}_{2p+1})-$ 가 될 수 있으며, 여기서 X'는 수소, 염소 또는 브롬이며, p는 1 내지 10의 정수이다. 1가 퍼플루오로폴리에테르 R_f 기의 특징의 구체예에서, 말단 기는 퍼플루오르화되며, p는 1 내지 10, 1 내지 8, 1 내지 6, 1 내지 4 또는 1 내지 3의 정수이다. 1가 퍼플루오로폴리에테르 R_f 기의 예로는 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_3)-$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 및 $\text{CF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_n\text{CF}_2-$ 등이 있으며, 여기서 n은 0 내지 50, 1 내지 50, 3 내지 30, 3 내지 15 또는 3 내지 10의 평균 값을 갖는다. 올리고(헥사플루오로프로필렌 옥시드) 또는 HFPO 기로 지칭되는 1가 기 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 가 특히 유용하며, 여기서 n은 약 5 내지 6의 평균 값을 갖는다.

[0059] 합성시, 화학식 I에 의한 퍼플루오로폴리에테르 기-함유 화합물은 R_f 기의 혼합물을 포함할 수 있다. 평균 구조는 혼합물 성분에 대한 평균의 구조이다. 이러한 평균 구조에서의 n의 값은, 퍼플루오로폴리에테르 기가 수 평균 분자량이 약 400 이상인 한, 변경될 수 있다. 화학식 I의 화합물은 종종 분자량(수평균)이 400 내지 5,000, 800 내지 4,000 또는 1,000 내지 3,000이다.

[0060] R_f 세그먼트 및 아크릴, 메타크릴 또는 플루오로아크릴($-\text{OCOCR}=\text{CH}_2$, 여기서 R은 H, F 또는 CH_3 임) 말단 기 사이의 결합 기 W는 알킬렌, 아릴렌, 헤테로알킬렌 또는 이의 조합물로부터 선택된 2가 기 및, 카르보닐, 카르보닐 옥시, 카르보닐이미노, 설포아미도 또는 이의 조합물로부터 선택된 임의의 2가 기를 포함한다. 결합 기 W는 치환되지 않거나 또는, 알킬, 아릴, 할로 또는 이의 조합물로 치환될 수 있다. W 기는 통상적으로 30 개 이하의 탄소 원자를 포함한다. 특징의 화합물에서, W 기는 20 개 이하의 탄소 원자, 10 개 이하의 탄소 원자, 6 개 이하의 탄소 원자, 4 개 이하의 탄소 원자 또는 1 개 이하의 탄소 원자를 포함한다. 예를 들면, W는 알킬렌, 아릴 기로 치환된 알킬렌 또는, 아릴렌과 조합된 알킬렌이 될 수 있다.

[0061] W 기의 특징예로는 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{C}_k\text{H}_{2k})-$, $-\text{SO}_2\text{NR}(\text{C}_k\text{H}_{2k})-$, $-(\text{C}_j\text{H}_{2j})-$; $-\text{CH}(\text{R}_f)-$; $-\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_k\text{H}_{2k})-$, $-\text{C}(\text{O})\text{S}(\text{C}_k\text{H}_{2k})-$ 및 $-\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{R})(\text{C}_k\text{H}_{2k})-$ 의 이관능기이지만, 이에 한정되는 것은 아니며, 여기서 R은 수소 또는 C_1-C_4 알킬 기이고, k는 2 내지 25이며, j는 1 내지 25이다.

[0062] 특징의 결합 기(W)의 예로는 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_2-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 및 $-\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{R})(\text{CH}_2)_2$ 등이 있다.

[0063] 화학식 I의 중합체를 생성하는데 사용되는 퍼플루오로알킬 아크릴레이트 화합물의 예로는 미국 특허 제 6,664,354호(Savu et al.)에 기재된 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 및 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$; 미국 특허 제 6,649,719호(Moore et al.)에 기재된 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}(\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)\text{C}_3\text{F}_7$; 문헌[Codding et al., *Journal of Polymer Science* 1955, 15, 515]에 기재된 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$; 미국 특허 제 3,282,905호(Fasick & Reynolds)에 기재된 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$; 문헌[Shimizu et al., *Macromolecules* 1996, 29, 156]에 기재된 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$; 및 알드리치 케미칼로부터 입수 가능한 $(\text{CF}_3)_2\text{CHOCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 등이 있다.

[0064] 화학식 I의 중합체를 생성하는데 사용된 상기 퍼플루오로폴리에테르 아크릴레이트 단량체는 예컨대 미국 특허 제 3,553,179호 및 제 3,544,537호뿐 아니라, 2003년 5월 23일자로 출원된 "플루오르화 중합체를 포함하는 플루오로화합물 조성물 및 이를 사용한 섬유상 기재의 처리"라는 명칭의 미국 특허 출원 공보 제 2004/0077775 A1호에 기재된 공지의 기법에 의하여 합성될 수 있다. 3 가지의 특히 유용한 퍼플루오로폴리에테르 모노아크릴레이트 화합물의 예로는 HFPO- $\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$, HFPO- $\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 및 HFPO- $\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 이 있으며, 여기서 "HFPO"는 상기에서 정의한 바와 같다.

[0065] 화학식 I의 중합체의 합성에 사용되는 특징의 퍼플루오로폴리에테르- 및 퍼플루오로알킬-치환된 아크릴레이트 단량체의 예로는 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_5\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$; $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_5\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$; $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_5\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$; $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NMeC}_2\text{H}_4\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$; $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}(\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)\text{C}_3\text{F}_7$; $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)\text{C}_6\text{F}_{13}$; $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$; $(\text{CF}_3)_2\text{CHOCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$; 및 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 등이 있다.

- [0066] 본 발명의 중합체의 생성에 사용되는 중합성 광개시제는 중합성 비닐 기, 예컨대 $\text{OCOCR}=\text{CH}_2$ 및 UV 흡수 기, 예컨대 벤조페논 또는 아세토페논 또는 치환된 유도체를 갖는 것을 특징으로 하며, 여기서 R은 H 또는 메틸이다. 이러한 유형의 예로는 4-(아크릴옥시)벤조페논, 4-(아크릴옥시)아세토페논, 2-(아크릴아미도)아세토페논 및 4-(아크릴옥시)에톡시)벤조페논 등이 있으며, 이들 모두는 아크릴 접착제를 위한 가교제로서 미국 특허 제 4,847,137호(Kellen & Taylor)에 기재되어 있다. 또다른 공중합성 UV 개시제는 화학식 $2-[4-\text{ClC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OC}_4\text{H}_8\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2]$ 를 갖고 UCB 케미칼즈로부터 입수 가능한 EBACRYL P36이다.
- [0067] 본 발명의 중합체의 제조에 임의로 유용한 저급 알킬 아크릴레이트의 예로는 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 등이 있으며, 이들은 카테나화 O 또는 N 원자를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 저급 알킬 아크릴레이트의 예로는 부틸 아크릴레이트, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 및 에톡시에틸 아크릴레이트 등이 있다. 이와 같은 알킬 아크릴레이트는 소량으로, 예를 들면 5 중량% 이하로 주로 플루오로화합물 조성물에 임의로 첨가될 수 있다.
- [0068] 본 발명의 중합체는 이들이 유화 또는 현탁 기법에 의하여 생성될 수도 있으나, 용액중의 단량체 혼합물의 라디칼 중합의 열 개시에 의하여 간편하게 생성된다. 유용한 조성물은 주로 플루오로단량체(총 고형물을 기준으로 하여 일반적으로 85 내지 99 중량%, 1 내지 5 중량%(총 고형물)의 광개시제 단량체 및, 존재할 경우 10 중량%(총 고형물) 이하의 알킬 아크릴레이트 단량체)를 포함한다. 화학식 I에서의 첨자 m, n 및 q와 관련된 비의 허용 값은 예를 들면 각종 공단량체의 진술한 중량%와 일치하도록 한다.
- [0069] 열 개시제의 예로는 "아조" 화합물, 예컨대 미국 델라웨어주 월밍턴에 소재하는 듀폰으로부터 입수 가능한 VAZO 67 열 개시제 및 "퍼옥시" 화합물, 예컨대 과황산암모늄 등이 있다.
- [0070] 중합에 대한 용매는 단량체 및 생성된 중합체의 용해도에 의하여 결정된다. 단량체, 예컨대 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 및 아크릴옥시벤조페논의 경우, 통상의 유기 용매, 예컨대 에틸 아세테이트 및 메틸 이소부틸 케톤을 사용할 수 있다. 보다 고도로 플루오르화된 단량체, 예컨대 퍼플루오로폴리에테르 아크릴레이트의 경우, 보다 고도로 플루오르화된 용매, 예컨대 클로로플루오로카본 또는 히드로플루오로에테르(HFE)가 필요하다. 특정의 경우에서, HFE 및 유기 용매, 예컨대 에틸 아세테이트의 혼합물은 퍼플루오로폴리에테르 아크릴레이트 및 중합성 광개시제가 동일한 용매 상에 있도록 하는데 유용한 것으로 밝혀졌다. 중합은 적절한 온도 및 시간에서, 예를 들면 55°C 내지 65°C 및 18 내지 48 시간 동안 용액 반응에 대하여 예시된 바와 같은 적절한 온도 및 시간에서 실시한다.
- [0071] 중합체 생성물 용액은 용매, 예컨대 HFE로, 일반적으로 0.2 내지 2 중량% 농도로 희석하고, 지방족 C-H 결합을 포함하는 기재, 예컨대 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 아민-프라이밍 처리된 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리카보네이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트(TMPTA) 및 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트(PETA)계 하드코트, 예컨대 미국 특허 제 5,667,050호(Bilkadi & May et al.)에 기재된 것, 이축 연신된 폴리프로필렌, 나일론, 폴리 카프롤락톤, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 비스페놀 A 폴리카보네이트, 폴리프로필렌, 폴리스티렌 또는 셀룰로스트리아세테이트에 코팅 또는 분무시킬 수 있다.
- [0072] 본 발명의 조성물의 제조 및 코팅에서의 용매로서 사용하기에 적절한 히드로플루오로에테르(HFE)는 일반적으로 탄소, 불소, 수소 및 카테나화(즉, 사슬내) 산소 원자를 최소로 포함하는 저 극성 화학적 화합물이다. HFE는 추가의 카테나화 헤테로원자, 예컨대 질소 및 황을 임의로 포함할 수 있다. HFE는 직쇄형, 분지쇄형 또는 고리형 또는 이의 조합물(예컨대 알킬지환족)이 될 수 있으며, 그리고 바람직하게는 총 약 4 내지 약 20 개의 탄소 원자를 갖는 에틸렌형 불포화가 없는 분자 구조를 갖는다. 이러한 HFE는 공지되어 있으며, 거의 순수한 화합물로서 또는 혼합물로서 입수가 용이하다. 한 구체예에서, 히드로플루오로에테르는 비점이 약 30°C 내지 약 275°C 범위내가 될 수 있으며, 기타의 구체예에서는 약 50°C 내지 약 200°C , 기타의 구체예에서는 약 50°C 내지 약 110°C 가 될 수 있다.
- [0073] 각종 HFE가 미국 특허 제 6,380,149호(Flynn et al.)에 개시되어 있으며, $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ (미국 미네소타주 세인트 폴에 소재하는 쓰리엠 컴파니로부터 "HFE-7100" 용매로서 입수 가능함) 및 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$ (쓰리엠 컴파니로부터 "HFE-7200" 용매로서 입수 가능함) 또는 이의 조합은 이의 용매 성질, 비점 및 상업적 입수 가능성으로 인하여 유용하다.
- [0074] HFE는 일반적으로 본 발명의 중합체로 코팅되는 중합체 기재의 표면 외관을 변경시키지 않는다. 중합체/HFE 코팅된 표면은 건조되도록 한 후, UV 방사, 예컨대 미국 미들랜드 게터스버그에 소재하는 퓨전 UV 시스템즈 인코포레이티드로부터 입수 가능한 모델 MC-6RQN 광처리기로 처리한다. 조사는 불활성 대기, 예컨대 질소하에서 또

는 특정의 기재의 경우에는 공기하에서 실시할 수 있다. 경화된 생성물은 통상적으로 용매 세정에 의하여 또는 건조 직물을 사용한 버핑에 의하여 제거될 수 있거나 잔존할 수 있는 미경화 중합체의 작은 잔류물을 포함한다. 표면은 오일 및 물의 탈습윤화에 의하여 그리고 재접착 수치에서의 최소 감소로 접착 테이프의 용이한 박리에 의하여 입증된 내마모성 플루오로화합물 탑코트를 포함한다.

실시예

[0075] 본 실시예는 단지 예시를 목적으로 제시되며, 첨부한 청구의 범위를 제한하고자 하는 것이 아니다. 실시예 및 나머지 명세서 부분에서의 모든 부, %, 비 등은 특별한 언급이 없는 한 중량을 기준으로 한다.

약어		
BA	부틸 아크릴레이트, $C_4H_9OC(O)CH=CH_2$	미국 위스컨신주 밀워키에 소재하는 시그마 알드리치
ABP	아크릴옥시벤조페논, $C_6H_5COC_6H_4(O)COCH=CH_2$	미국 특허 제4,847,137호에 기재된 바와 같이 생성함
HFPO-7-DHA	$C_3F_7O(iC_3F_6O)_5CF(CF_3)CH_2OC(O)CH=CH_2$	후술하는 바와 같이 생성함
HFPO-9-DHA	$C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_7CF(CF_3)CH_2OC(O)CH=CH_2$	후술하는 바와 같이 생성함
HFPO-7-AEA	$C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_5CF(CF_3)CONHC_2H_4OC(O)CH=CH_2$	후술하는 바와 같이 생성함
HFPO-7-AEMA	$C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_5CF(CF_3)CONHC_2H_4OC(O)C(CH_3)=CH_2$	후술하는 바와 같이 생성함
HFIPA	$(CF_3)_2CHOCOCH=CH_2$	시그마 알드리치
3-PFHA	$(CF_3)_2CFCH(OCOCH=CH_2)C_3F_7$	미국 특허 제6,649,719호에 기재된 바와 같이 생성함
HFE	$C_4F_9OC_2H_5$	미국 미네소타주 세인트 폴에 소재하는 쓰리엠 컴파니
EtOAc	에틸 아세테이트; $CH_3CO_2C_2H_5$	시그마 알드리치
VAZO 67	$NCC(Me)(Et)N=NC(Me)(Et)CN$	미국 델라웨어주 월밍턴에 소재하는 듀폰
FOEA	$C_nF_{(2n+1)}C_2H_4OCOCH=CH_2$ n = 6, 8, 10; nmr 에 의한 평균 9.2	다이킨
MeFBSEA	$C_4F_9SO_2N(CH_3)C_2H_4OCOCH=CH_2$	미국 특허 제6,664,354호의 실시예 1에 기재된 바와 같이 생성함

[0077] $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_7CF(CF_3)CH_2OC(O)CH=CH_2$ (HFPO-DHA)의 제조

[0078] 30 g의 $NaBH_4$ (알드리치), 50 ml HFE 및 400 ml 무수 디메톡시에탄의 교반된 혼합물을 6 시간 동안 1,000 g의 $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_5CF(CF_3)COOCH_3$ 으로 처리하여 발열이 발생하였으며, 혼합물을 50℃에서 밤새 교반하였다. 냉각후, 혼합물을 우선 50 ml MeOH에 이어서 75 ml 5% HCl로 조심해서 처리하고, 처음 수 ml의 HCl로 격렬한 발포가 일어났다. 300 ml의 물을 첨가한 후, 상 사이의 일부 백색 고형물을 여과하고, 하부의 층을 스트리핑 처리하여 931 g의 $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_5CF(CF_3)CH_2OH$ 를 얻었다. 150 ml의 HFE중의 322 g의 상기 물질 및 38.9 g의 디이소프로필에틸아민(알드리치)의 용액을 25.0 g의 염화아크틸로일(알드리치)로 적가 처리하여 백색 고형물이 형성되었다. 이를 50℃에서 밤새 교반하고, 냉각시키고, 4 ml의 물, 5.0 g의 K_2CO_3 및 25 g의 실리카 겔로 처리하고, 각각의 첨가 사이에서 약 2 시간 동안 대기하였다. 혼합물을 여과하고, 스트리핑 처리하여 297.5 g의 HFPO-5-DHA를 얻었다.

[0079] HFPO-7-DHA의 제조

[0080] 이는 상기 에스테르와 동일한 방식으로 제조된 $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_7CF(CF_3)COOMe$ 를 출발 물질로 하여 실질적으로 상기와 같이 실시하였다.

[0081] $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)COOCH_3$ (HFPO-C(O)OCH₃)의 제조

- [0082] 평균이 약 5.8이고, 평균 분자량이 1,211 g/mol인 $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)COOCH_3(HFPO-C(O)OCH_3)$ 는 분별 증류에 의한 정제와 함께 미국 특허 제3,250,808호(Moore et al.)에 보고된 방법에 의하여 생성할 수 있다.
- [0083] HFPO-C(O)N(H)CH₂CH₂OC(O)CH=CH₂(HFPO-AEA)의 제조
- [0084] HFPO-C(O)OCH₃(즉, Mw=1,211 g/mol, 50 g)를 200 ml 둥근 바닥 플라스크에 넣었다. 플라스크를 질소로 세정하고, 수조에 넣어서 50℃ 이하로 온도를 유지하였다. 상기 플라스크에 3.0 g(0.045 mol)의 2-아미노에탄올을 첨가하였다. 반응 혼합물을 약 1 시간 동안 교반하고, 그후 반응 혼합물의 적외선 스펙트럼에 의하면 1,790 cm⁻¹에서 메틸 에스테르 밴드의 완전 소실이 나타나며, 1,710 cm⁻¹에서 강한 아미드 카르보닐 연신의 존재가 나타난다. 메틸 t-부틸 에테르(MTBE, 200 ml)를 반응 혼합물에 첨가하고, 유기 상을 물/HCl(약 5%)로 2회 추출하여 미반응 아민 및 메탄올을 제거하였다. MTBE 층을 MgSO₄로 건조시켰다. MTBE를 감압하에서 제거하여 맑은 점성의 액체를 얻었다. 양성자 (¹H) 핵자기 공명 분광학(NMR) 및 적외선 분광학(IR)에 의하여 HFPO-C(O)N(H)CH₂CH₂OH(HFPO-AE-OH)의 형성을 확인하였다.
- [0085] 상기 생성물, HFPO-AE-OH(600 g)를 기계 교반기, 환류 응축기, 첨가 깔때기 및, 질소 기체 공급원에 연결된 호스 어댑터가 장착된 3목 둥근 바닥 플라스크에서 에틸 아세테이트(600 g) 및 트리에틸아민(57.9 g)을 합하였다. 혼합물을 질소 대기하에서 교반하고, 이를 40℃로 가열하고, 염화아크릴로일(51.75 g, 알드리치 케미칼로부터 얻음)을 첨가 깔때기로부터 플라스크로 약 30 분간 적가하였다. 혼합물을 40℃에서 밤새 교반하였다. 그후, 혼합물이 실온으로 냉각되도록 하고, 300 ml의 2 N HCl 수용액으로 희석하고, 분별 깔때기로 옮겼다. 수성층을 제거하고, 에틸 아세테이트 층을 2 N HCl의 또다른 300 ml 부분으로 추출시켰다. 그후, 유기 상을 5 중량% NaHCO₃ 수용액으로 1회 추출시키고, 분리시키고, MgSO₄상에서 건조시키고, 여과하였다. 회전 증발기를 사용하여 휘발성 성분을 제거하여 596 g의 생성물(93% 수율)을 얻었다. 양성자 (¹H) NMR 및 IR 분광학에 의하여 HFPO-AEA의 형성을 확인하였다.
- [0086] HFPO-AEMA의 제조
- [0087] HFPO-C(O)N(H)CH₂CH₂OC(O)C(CH₃)=CH₂(HFPO-AEMA)는 (HFPO)_k-메타크릴레이트의 합성에 대하여 C₃F₇O(CF(CF₃)CF₂O)_aCF(CF₃)C(O)NHCH₂CH₂OH(a=9.5) 대신에 C₃F₇O(CF(CF₃)CF₂O)_aCF(CF₃)C(O)NHCH₂CH₂OH(a=5.8, 분자량 1,344)를 대체한, 2002년 5월 24일자로 출원된 "플루오르화 중합체를 포함하는 플루오로화합물 조성물 및 이를 사용한 섬유상 기재의 처리"라는 명칭의 미국 특허 출원 공보 제 2004-0077775호에 기재된 것과 유사한 방법으로 제조하였다.
- [0088] 실시예 1-2 및 4-14 및 비교예 C-3
- [0089] 하기 표 1에 제시된 함량으로 제시된 단량체 및 용매(들)를 VAZO 67과 함께 병에 넣고, 병을 질소로 약 35 초간 세정한 후, 병을 60℃에서 회전 수조내에서 약 24 시간 동안 가열하여 중합체를 제조하였다. 사용한 VAZO 67의 함량은 실시예 1: 0.6 중량%; 실시예 3 내지 14: 0.3 중량%였다.

표 1

[0090]

실시예	플루오로아크릴레이트/HC 아크릴레이트(g)	광개시제(g)	용매(들)(g)
1	HFPO-9-DHA (4.95)	ABP (0.05)	HFE (20)
2	HFPO-9-DHA (4.80)	ABP (0.20)	HFE (20)
C-3	HFPO-9-DHA (10.0)	ABP (0.0)	HFE (20)/EtOAc (5)
4	HFPO-9-DHA (10.0)	ABP (0.10)	HFE (20)/EtOAc (5)
5	HFPO-7-AEA (10.0)	ABP (0.10)	HFE (20)/EtOAc (5)
6	HFPO-7-AEMA (10.0)	ABP (0.10)	HFE (20)/EtOAc (5)
7	MeFBSEA (10.0)	ABP (0.10)	HFE (20)/EtOAc (5)
8	HFPO-7-DHA (9.7)/BA (0.5)	ABP (0.10)	HFE (20)/EtOAc (5)
9	HFPO-7-DHA (9.4)/BA (0.5)	ABP (0.10)	HFE (20)/EtOAc (5)
10	HFPO-7-AEA (9.7)/BA (0.2)	ABP (0.10)	HFE (20)/EtOAc (5)
11	HFPO-7-AEA (9.4)/BA (0.5)	ABP (0.10)	HFE (20)/EtOAc (5)

12	HFIPA (5.0)	ABP (0.10)	EtOAc (20)
13	HFPO-7-DHA (5.0)	ABP (0.10)	HFE (15)/EtOAc (5)
14	3-PFHA (5.0)	ABP (0.1)	EtOAc (20)

- [0091] 상기 중합체를 프라이밍 처리되지 않은 PET 시이트(쓰리엠 컴파니로부터 입수)상에서 6 내지 25% 농도로 #8 Meyer 로드로 코팅하고, 수은 램프 UV 광치리기에서 조사시켰다. 생성된 필름을 종이 와이프로 마찰시키거나 또는, HFE로 세정하여 임의의 미결합 중합체를 제거하였다.
- [0092] 상표명 "Sanford Sharpie, Fine Point 영구 마커 No. 30001"로 시판중인 펜을 사용하여 표면층에 잉크 마크를 표시하였다. 표면에 잉크 마크를 표시할 때 잉크 마크가 비이드 형태를 형성하는지(즉, 표 2에서 "예") 또는 비이드 형태를 형성하지 않는지(즉, 표 2에서 "아니오")를 결정하기 위하여 관찰하였다.

표 2

실시예	초기 잉크 비이드 형성 여부	초기 펜 마크를 마찰시킨 후 잉크 비이드 형성 여부
1	예	예
2	예	예
C-3	아니오	아니오
4	예	예
5	예	예, 적음
6	예	예, 적음
7	예	아니오
8	예	예
9	예	예
10	예	예, 적음
11	예	예, 적음
12	예	아니오
13	예	예
14	예	예, 적음

- [0094] 실시예 4를 사용한 차후의 시도에서, 2% 및 0.2% 농도로 코팅시 접합은 우수하며, 0.2% 수준에서 덜 과도한 물질이 나타났다.
- [0095] 실시예 1로부터의 공중합체의 회석에 의하여 생성된 중합체 용액을 미국 조지아주 세다타운에 소재하는 U.S.A. 키모토 테크로부터 상표명 "N4D2A"(S-2)로 입수 가능한 매트 하드코팅된 PET 필름 기재에 도포하였다. 매트 필름은 추가의 개질 없이 사용하였다. 이러한 코팅 단계의 경우, 용액을 계측된 정밀 다이 코팅 방법을 사용하여 하드코팅된 필름에 도포하였다. 유량 측정계를 사용하여 가압된 용기로부터 물질의 유속을 모니터 및 고정시켰다. 유속은 튜브, 필터, 유량계에 이어서 다이를 통하여 액체가 배출되도록 하는 밀폐 용기의 내부에서 공기 압력을 변경시켜 조절하였다. 주사기 펌프를 사용하여 다이로의 용액을 계측하였다. 용액을 상기에서 나타낸 바와 같이 2 중량% 고형물의 농도로 회석하고, 이를 하드코트에 코팅시켜 공칭 건조 두께 60 nm를 얻었다. 물질을 통상의 공기 부유 오븐에서 건조시킨 후, 50 ppm 미만의 산소를 갖는 UV 챔버를 통하여 이송시켰다. UV 챔버에는 미국 미들랜드 케터스버그에 소재하는 퓨전 UV 시스템즈 인코포레이티드의 600 와트 H형 전구를 장착하고, 최대 동력으로 작동시켰다.
- [0096] 표면층 코팅 및 건조 변수는 하기와 같다:
- [0097] 코팅 폭: 4"(10 cm)
- [0098] 웹 속도: 10 ft/분
- [0099] 용액 고형분 %: 2.0%
- [0100] 펌프: 60 cc 주사기 펌프

- [0101] 유속: 1.2 cc/분
- [0102] 습윤 코팅 두께: 4.1 마이크론
- [0103] 건조 코팅 두께: 60 nm
- [0104] 통상의 오븐 온도: 65℃ 구역 1
- [0105] 65℃ 구역 2
- [0106] 오븐 길이: 10 ft (3 m)
- [0107] 코팅 샘플을 HFE 7100으로 세정하여 미결합 코팅 물질을 제거한 후, 잉크 비이드 형성 테스트로 테스트하고, 잉크를 반구형 액적으로 마르도록 하였다. 1 kg 추 아래의 강철 슝 테스트에서 코팅을 250 및 500 와이프로 처리한 후 잉크 테스트를 반복하였다. 변경되지 않은 잉크 비이드 형성 및 굽힘의 부재는 250 와이프 후 관찰되었으며, 부분적인 잉크 비이드 형성 및 약간의 굽힘은 500 회 마찰 후 관찰되었으며, 이는 플루오로화합물 코팅의 기계적 내구성을 나타낸다. 물 정적/진행/후진 접촉각을 세정후 새로운 코팅 샘플상에서 측정하고, 116/121/106 도인 것으로 밝혀졌다.
- [0108] 마모 테스트 및 결과
- [0109] 코팅의 내마모성은 필름의 표면을 가로질러 스타일러스(고무 가스켓에 의하여)에 고정시킨 강철의 진동이 가능한 기계적 장치를 사용하여 코팅 방향으로 웹을 가로질러 테스트하였다. 스타일러스는 10 cm 폭의 스위프 폭에 대하여 3.5 와이프/초의 속도로 진동하며, 여기서 "와이프"라는 것은 10 cm의 단일 이동으로서 정의한다. 스타일러스는 직경이 6 mm인 편평한 원통형 기하를 갖는다. 필름 표면에 수직인 스타일러스에 의하여 생성되는 힘을 증가시키기 위하여 추를 배치한 플랫폼을 상기 장치에 장착하였다. 강철 슝은 미국 워싱턴주 벨링엄에 소재하는 호맥스 프로덕츠의 부문의 로드-어메리카로부터 상표명 "#0000-Super-Fine"으로 입수하고, 입수한 상태 대로 사용하였다. 단일 샘플을 각각의 실시예에 대하여 테스트하고, 이는 스타일러스에 가한 중량(g) 및 테스트 중에 사용한 와이프의 수를 명시하였다.
- [0110] 실시예 15 내지 22
- [0111] 하기 표 1에 제시된 함량으로 제시된 단량체 및 용매(들)를 VAZO 67과 함께 병에 넣고, 병을 질소로 약 35 초간 세정한 후, 병을 약 60℃에서 회전 수조내에서 약 24 시간 동안, 실시예 20 및 22의 경우는 약 48 시간 동안인 것을 제외하고 가열하여 중합체를 제조하였다. 사용한 VAZO 67의 함량은 실시예 15 내지 18 0.080 g; 실시예 19 내지 22 0.030 g이었다.

표 3

[0112]	실시예	플루오로아크릴레이트/ HC 아크릴레이트(g)	광개시제(g)	용매(들)(g)
	15	FOEA (9.90)	ABP (0.10)	HFE (29.7)/EtOAc (10.3)
	16	FOEA (9.50)	ABP (1.80)	HFE (29.7)/EtOAc (15.4)
	17	MeFBSEA (9.90)	ABP (0.10)	HFE (29.7)/EtOAc (10.3)
	18	MeFBSEA (9.00)	ABP (1.58)	HFE (29.7)/EtOAc (14.7)
	19	HFPO-7-DHA (5.0)	ABP (0.05)	HFE (15.0)/EtOAc (5.0)
	20	HFPO-7-DHA (5.0)	ABP (0.05)	HFE (15.0)/EtOAc (5.0)
	21	HFPO-7-DHA (5.0)/BA (0.11)	ABP (0.05)	HFE (15.0)/EtOAc (5.0)
	22	HFPO-7-DHA (5.0)/BA (0.10)	ABP (0.05)	HFE (15.0)/EtOAc (5.0)

- [0113] 실시예 15 내지 22는 HFE로 2 중량% 고형물로 희석하고, Meyer 로드를 사용하여 2 밀 프라이밍 처리하지 않은 PET 시이트(쓰리엠 컴파니)에 코팅하고, 공기 대기중에서 UV Fusion 300 W H-전구 광처리기에서 조사하였다.
- [0114] 수분 접촉각
- [0115] 수분 접촉각의 측정을 실시하기 이전에 IPA중에서 1 분간 손으로 교반하여 코팅을 세정하였다. 미국 매사추세츠주 빌러리카에 소재하는 AST 프로덕츠로부터 제품 번호 VCA-2500XE로서 입수한 비디오 접촉각 분석기상에서 미국 매사추세츠주 빌러리카에 소재하는 밀리포어 코포레이션으로부터 입수한 여과 시스템으로 여과한 탈이온수

를 사용하여 측정을 실시하였다. 보고한 값은 액적의 우측 및 좌측에서 측정한 3 개 이상의 액적에서의 측정값의 평균값이며, 이를 하기 표 4에 제시하였다. 액적의 부피는 정적 측정의 경우에는 $5 \mu\text{l}$ 그리고, 진행 및 후퇴의 경우 1 내지 $3 \mu\text{l}$ 이다.

표 4

[0116]

물에 대한 접촉각			
실시예	정적(°)	진행(°)	후퇴(°)
15	119	132	93
16	115	127	72
17	109	118	70
18	107	116	65
19	112	119	N/A
20	112	120	97
21	112	117	88
22	111	119	93
N/A는 측정을 실시하지 않았다는 것을 의미함			

[0117] 박리 및 재접착 테스트 방법

[0118] 본 테스트는 박리 조성물의 유효성을 측정한다. 박리값은 소정의 각도 및 제거 속도에서 테스트 조성물로 코팅된 기재로부터 가요성 접착제 테이프를 제거하는데 필요한 힘의 정량적 측정치이다. 하기의 실시예에서, 이러한 힘은 g/in로 나타내었다. 상기 경화된 코팅이 실온 및 50% 상대 습도에서 24 시간 동안 상태조절되도록 한 후, 미국 매사추세츠주 어코드에 소재하는 아이-매스 인스트루먼트로부터 입수 가능한 슬릿/박리 테스트기 SP 2000의 스테이지로 상기 코팅된 기재(코팅된 면을 위로 가게 함)의 $2.54 \text{ cm} \times 20.32 \text{ cm}$ 스트립을 양면 테이프로 적층시켜 박리 테스트를 실시하였다. 감압 접착제(PSA)가 코팅된 테스트 테이프의 $1.91 \text{ cm} \times 15.24 \text{ cm}$ 스트립을 적층물상에서 권취시켜 2 kg의 고무 롤러를 사용하여 형성하였다. 180° 에서 상기 테이프를 제거하는데 필요한 평균 힘 및 90 in/분(228.6 cm/분)의 박리 속도를 하기 표 5에 제시하였다. 3 개의 샘플을 각각의 실시예에 대하여 측정하였다.

[0119] 실시예 15 내지 18은 슬립/스틱 박리 양상을 나타낸다.

[0120] 또한, 재접착력은 깨끗하게 박리된 테이프를 깨끗한 유리 판에 접착시키고, 상기에서 제시한 SP-2000 슬립/박리 테스트기를 사용하여 정상의 방식으로 박리 접착력을 측정하고, 다시 90 in/분(228.6 cm/분) 및 180° 박리 각도에서 박리시켜 측정하였다. 재접착력은 박리 코팅에 접착하지 않은 깨끗한 유리 판으로부터 대조용 테이프 샘플을 제거하는데 필요한 힘에 대하여 깨끗한 판으로부터 샘플을 제거하는데 필요한 평균 힘의 비율로서 보고하였다. 비교예 C-1은 쓰리엠 컴파니로부터 입수 가능한 3M 610 테이프이다. 3 개의 샘플을 각각의 실시예에 대하여 측정하였다.

표 5

[0121]

실시예	박리(약 90 in/분; g/in)	재접착력(약 90 in/분; oz/in)
15	112.2	25.91
	89.3	21.72
	76.0	17.96
16	78.3	59.52
	63.7	59.76
	67.7	60.38
17	87.0	58.55
	93.0	58.26
	105.3	57.64
18	206.2	57.26
	120.5	58.92
	121.8	57.75

19	48.8	48.86
	43.1	43.28
	48.3	45.11
20	101.7	40.61
	74.9	36.7
	190.9	39.61
21	63.4	36.81
	87.6	38.86
	74.2	39.6
22	45.4	44.71
	46.7	44.46
	48.1	47.35
C-1	N/A	65.29
	N/A	64.68
	N/A	63.18

[0122] 본 발명의 예측 가능한 변경에 및 수정에는 본 발명의 범위 및 영역으로부터 벗어남이 없이 당업자에게 자명할 것이다. 본 발명은 예시를 위하여 본 출원에서 설명한 구체예로 한정되어서는 아니된다.