

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.⁷
C07D 249/18

(45) 공고일자 2005년11월24일
(11) 등록번호 10-0530819
(24) 등록일자 2005년11월17일

(21) 출원번호	10-2000-7008129	(65) 공개번호	10-2001-0034378
(22) 출원일자	2000년07월26일	(43) 공개일자	2001년04월25일
번역문 제출일자	2000년07월26일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1999/000899	(87) 국제공개번호	WO 1999/37626
국제출원일자	1999년01월15일	국제공개일자	1999년07월29일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니아드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 가나, 감비아, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(30) 우선권주장 09/014,098 1998년01월27일 미국(US)

(73) 특허권자 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩춰링 캄파니
미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3엠 센터

(72) 발명자 코바, 게리, 에이.
미국55133-3427미네소타주세인트폴피.오.박스33427

 윌러, 마크, 이.
 미국55133-3427미네소타주세인트폴피.오.박스33427

 신클레어, 로버트, 에이.
 미국55133-3427미네소타주세인트폴피.오.박스33427

(74) 대리인 주성민

김영

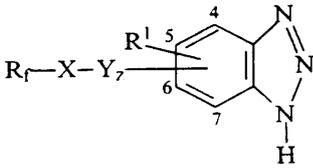
심사관 : 정영자

(54) 플루오로케미칼 벤조트리아졸

요약

본 발명은 하기 화학식 I의 화합물 및 그의 용도를 제공한다.

<화학식 I>



식중, R_f는 C_nF_{2n+1}-(CH₂)_m- (여기서, n은 1 내지 22이고, m은 0 또는 1 내지 3의 정수임)이고; X는 -CO₂⁻, -SO₃⁻, -CONH-, -O-, -S-, 공유 결합, -SO₂NR- 또는 -NR- (여기서, R은 H 또는 C₁ 내지 C₅ 알킬렌임)이고; Y는 -CH₂-이고, z는 0 또는 1이고, R¹은 H, 저급 알킬 또는 R_f-X-Y_z-이고, 단, X가 -S- 또는 -O-이고, m이 0이고, z가 0인 경우, n≥7이고, X가 공유결합인 경우, m 또는 z는 1 이상이다.

대표도

도 1

색인어

플루오로케미칼 벤조트리아졸, 이형제, 부식 억제제, 초박막.

명세서

기술분야

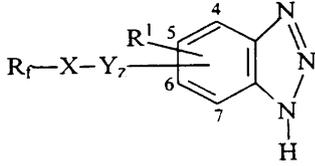
본 발명은 플루오로케미칼 벤조트리아졸 화합물 및 그의 용도에 관한 것이다.

배경기술

지금까지, 하나의 재료 또는 기재의 표면으로부터 또다른 재료의 분리 또는 박리를 향상시키는 많은 방법이 있어 왔다. 예를 들어, 오일 및 왁스와 같은 유기 물질 및 실리콘은 표면에 이형 특성을 제공하는 이형제로서 사용되어 왔다. 이러한 이형제의 한 단점은 일반적으로 적절한 이형 특성을 제공하기 위해 이형제를 빈번히 표면에 재도포할 필요가 있다는 것이다. 폴리테트라플루오로에틸렌으로부터 제조된 코팅과 같은 중합체 이형 코팅은 오일, 왁스, 실리콘 및 다른 임시 코팅의 몇몇 단점을 해결하고 있으며 종종 내구성이 있다. 그러나, 통상적으로, 중합체 이형 코팅은 비내구성 처리제보다 두꺼운 코팅을 필요로 하고, 두께 변화가 발생할 수 있고, 도포의 어려움을 나타낼 수 있다.

<발명의 요약>

본 발명은 금속성 및 반금속성(metalloid) 표면에 화학 결합하는 플루오로케미칼 벤조트리아졸을 제공하며, 예를 들어, 이형 및(또는) 부식 억제 특성을 상기 표면에 제공한다. 본 발명의 화합물은 금속성 또는 반금속성 표면에 결합하는 머리기 및 이형될 재료와 극성 및(또는) 관능기에서 적절하게 상이한 꼬리부를 가지는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 화합물이 금속성 또는 반금속성 표면에 도포되는 경우 단층 또는 실질적으로 단층인 자가 결합된 내구성 필름을 형성한다. 본 발명의 플루오로케미칼 벤조트리아졸은 하기 화학식의 화합물을 포함한다:

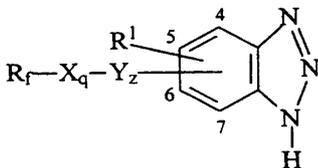


식중, R_f는 C_nF_{2n+1}-(CH₂)_m- (여기서, n은 1 내지 22의 정수이고, m은 0 또는 1 내지 3의 정수임)이고; X는 -CO₂⁻, -SO₃⁻, -CONH-, -O-, -S-, 공유 결합, -SO₂NR- 또는 -NR- (여기서, R은 H 또는 C₁ 내지 C₅ 알킬렌임)이고; Y는 -CH₂-이고, z는 0 또는 1이고, R¹은 H, 저급 알킬 또는 R_f-X-Y_z-이고, 단, X가 -S- 또는 -O-이고, m이 0이고, z가 0인 경우, n≥7이고, X가 공유결합인 경우, m 또는 z는 1 이상이다. 바람직하게는, n+m은 8 내지 20의 정수이다.

또한, 본 발명은 1종 이상의 플루오로케미칼 벤조트리아졸을 포함하는 조성물을 제공한다.

또한, 본 발명은 본 발명의 플루오로케미칼 벤조트리아졸을 포함하는 조성물을 금속성 또는 반금속성 표면에 접촉시키는 단계를 포함하는, 상기 금속성 또는 반금속성 표면을 본 발명의 화합물로 처리하는 방법을 제공한다. 표면을 플루오로케미칼 벤조트리아졸과 액체 또는 증기 형태로 접촉시킴으로써 표면에 초박막이 형성될 수 있다.

또한, 본 발명은 하기 화학식의 화합물 1종 이상을 포함하는 이형제로서 사용하기 위한 플루오로케미칼 벤조트리아졸 조성물을 제공한다:



식중, R_f는 C_nF_{2n+1}-(CH₂)_m- (여기서, n은 1 내지 22이고, m은 0 또는 1 내지 3의 정수임)이고; X는 -CO₂⁻, -SO₃⁻, -S-, -O-, -CONH-, 공유 결합, -SO₂NR- 또는 -NR- (여기서, R은 H 또는 C₁ 내지 C₅ 알킬렌임)이고; q는 0 또는 1이고, Y는 C₁ 내지 C₄ 알킬렌이고, z는 0 또는 1이고, R¹은 H, 저급 알킬 또는 R_f-X-Y_z-이다.

본 발명의 화합물의 몇몇 이점은, 본 발명의 화합물을 표면에 도포하는 것이 비교적 빠르고 단순하여 비용 및 환경적 영향을 최소화하고, 밀도가 큰 필름 또는 층이 매우 소량의 상기 화합물을 사용하여 형성될 수 있고, 본 발명의 화합물이 보호층으로 자가 결합되고, 보호층이 표면 유형 및 사용된 화합물에 따라 매우 내구성일 수 있다는 것이다.

도면의 간단한 설명

도 1은 스코치(Scotch)(상표명) 브랜드 매직(Brand Magic)(상표명) 테이프에 대한 표 1에 나타난 박리 접착 값의 그래픽 표현이다.

도 2는 하이랜드(Highland)(상표명) 브랜드 패키징 테이프에 대한 표 1에 나타난 박리 접착 값의 그래픽 표현이다.

발명의 상세한 설명

"금속성 표면"은 금속, 또는 반금속을 또한 함유할 수 있는 금속 합금으로부터 코팅되거나 형성된 표면을 가리킨다. "금속"은 일반적으로 연성, 전성, 광택, 및 열 및 전기 전도성을 특징으로 하며, 히드록실 라디칼과 염기를 형성하고, 산의 수소 원자를 치환하여 염을 형성할 수 있는, 철, 금, 알루미늄 등과 같은 원소를 가리킨다. "반금속"은 금속의 몇몇 특성을 가지고(거나) 금속과 합금(예를 들어, 반도체)을 형성하는 비금속 원소를 가리키고, 또한 금속 및(또는) 반금속 도판트(dopant)를 함유하는 비금속 원소를 포함한다. "이형제"는 표면에 이형 특성을 부여하는 화합물 또는 조성물을 가리킨다. "저급 알킬"기는 탄소수 1 내지 5의 알킬기를 의미한다.

플루오로지방족 라디칼 R_f 는 소유성 및 소수성을 둘 다 나타내고, 안정하며 불활성이며 비극성인 플루오르화 1가 잔기이다. R_f 는 다수의 탄소를 가질 수 있지만, R_f 가 탄소수 22 이하인 화합물이 바람직하며, 이는 탄소수가 큰 라디칼은 탄소수가 작은 R_f 라디칼보다 불소의 이용이 덜 효율적인 것으로 나타나기 때문이다. R_f 의 골격 사슬은 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 단지 탄소, 수소 및 불소, 또는 단지 탄소 및 불소로 구성될 수 있다. 일반적으로, R_f 는 탄소수 1 내지 22, 바람직하게는 3 이상, 더욱 바람직하게는 약 6 내지 약 12이고, 약 40 내지 약 83 중량%, 바람직하게는 약 40 내지 약 74 중량%의 불소를 함유할 수 있다. 바람직하게는, 잔기의 말단부는 바람직하게는 탄소수 3 이상의 퍼플루오르화 잔기이다. 바람직한 화합물은 R_f 가 실질적으로 완전히 플루오르화된, 예를 들어, R_f 가 $C_nF_{2n+1}-(CH_2)_m-$ (여기서, m 은 2임)인 화합물이다.

X는 공유결합, $-CO_2-$, $-SO_3-$, $-CONH-$, $-SO_2NR-$, $-O-$, $-S-$ 또는 $-NR-$ (여기서, R은 H 또는 C_1 내지 C_5 알킬렌임)일 수 있다. Y는 메틸렌 또는 공유 결합일 수 있다. R^1 은 상기 기재된 바와 같이 수소 원자, 저급 알킬 또는 R_f-X-Y -일 수 있고, 바람직하게는 수소 원자이다. 바람직하게는, R_f-X-Y - 잔기는 벤조트리아졸 분자의 5번 탄소에 위치되어 있다.

본 발명의 화합물은 일반적으로 벤조트리아졸을 플루오로-알코올과 반응시켜 얻어질 수 있다. 반응은 일반적으로 트리아졸 및 알코올이 적합한 용매중에 용해되는 용액중에서 수행된다. 유용한 트리아졸 용매는 트리플루오로메탄술폰산 및 톨루엔을 포함한다. 반응은 불활성 기체 분위기에서 약 100 내지 약 120°C의 온도에서 수행된다. 반응 혼합물을 냉각시키고, 단리된 침전물을 적합한 용매중에 재용해시키고, pH를 알칼리성으로 조절하고, 용매를 증발시킨다. 임의로, 물질을 분별 승화와 같은 공지된 기술을 사용하여 정제할 수 있다.

본 발명의 화합물은, 본 발명의 화합물(들)을 처리될 금속성 또는 반금속성 표면과 단순히 접촉시킴으로써 상기 표면에 실질적으로 연속인 단층 필름을 형성할 수 있다. 분자가 "실질적으로 연속인 단층" 필름을 형성하며, 이는 각 분자가 분자 구조가 허용되는 만큼 밀집하게 함께 충전되어 있는 것을 의미한다. 본 발명의 분자의 트리아졸기가 금속/반금속성 표면의 이용가능 영역에 부착되어 있고, 부속된 플루오로카본 꼬리는 실질적으로 외부 계면방향으로 배열되어 있다는 점에서 필름이 자가 결합되어 있다고 믿어진다.

단층 필름의 효과 및 단층 필름이 표면에 형성되는 정도는 일반적으로 화합물과 특정 금속 또는 반금속성 표면사이의 결합 강도 및 필름 코팅된 표면이 사용되는 조건에 따라 달라진다. 예를 들어, 몇몇 금속 또는 반금속성 표면이 매우 달라 붙는 단층 필름을 필요로 하는 반면, 다른 상기 표면은 훨씬 낮은 결합 강도를 갖는 단층 필름을 필요로 한다. 유용한 금속 및 반금속성 표면은 본 발명의 화합물과 결합을 형성하며, 바람직하게는 단층 또는 실질적으로 연속 단층 필름을 형성하는 임의의 표면을 포함한다. 상기 단층 필름을 형성하기 위한 적합한 표면의 예는 구리, 니켈, 크롬, 아연, 은, 게르마늄 및 이들의 합금을 포함하는 표면을 포함한다.

본 발명의 단층 또는 실질적으로 연속 단층 필름은 전체 표면을 코팅하기에 충분한 일정량의 본 발명의 화합물(들)과 표면을 접촉시킴으로써 형성될 수 있다. 화합물을 적절한 용매중에 용해시키고, 조성물을 표면에 도포하고, 건조시킬 수 있다. 적합한 용매는 에틸 아세테이트, 2-프로판올, 아세톤, 물 및 이들의 혼합물을 포함한다. 이외에, 본 발명의 화합물은 증기상으로부터 표면에 증착될 수 있다. 과량의 화합물이 기체를 용매로 세정하고(거나) 처리된 기체의 사용을 통해 제거될 수 있다.

본 발명의 플루오로케미칼 벤조트리아졸이 금속성 또는 반금속성 표면 또는 기체에 이형제로서 특히 유용하다. 특정 용도는 압력 민감성 접착 테이프 이형 배킹용 및 금형용 이형제로서의 용도를 포함한다. 또한, 본 발명의 조성물은 금속 또는 반금속성 표면용 부식 억제제로서 사용될 수 있다.

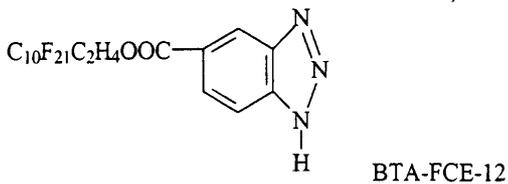
실시예

본 발명의 특징 및 이점이 특정 재료 및 양을 포함하며 본 발명을 과도하게 제한하지 않는 하기 실시예에 나타나 있다. 모든 재료는 달리 언급이 없거나 명백하지 않는 한 상업적으로 시판된다. 실시예에서 모든 부, 백분율, 비 등은 달리 언급이 없는 한 중량 단위이다.

<실시예 1>

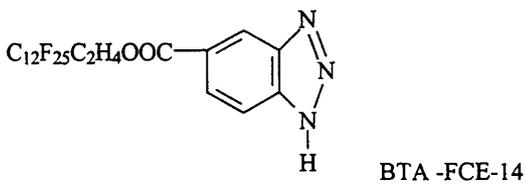
1H,1H,2H,2H-퍼플루오로도데실 벤조트리아졸-5-카르복실산 에스테르를 하기와 같이 제조하였다:

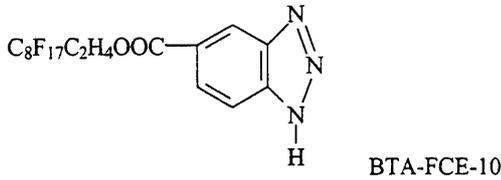
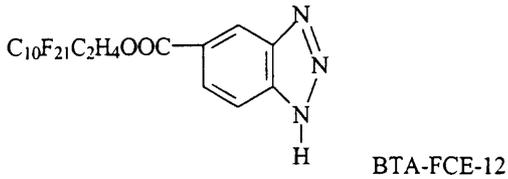
벤조트리아졸-5-카르복실산(3.5 g, Aldrich Chemical Co., Inc, Milwaukee, WI에서 시판됨) 및 트리플루오로메탄술폰산("트리플"산, 약 12 g, Minnesota Mining and Manufacturing Company, St.Paul, MN)의 혼합물을 약 90℃에서 균일한 용액이 얻어질 때까지 교반하면서 가열하였다(약 1시간). 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로도데실 알코올(11.58 g, PCR Chemicals, Gainesville, FL에서 시판)을 용융시키고, 18 ml의 무수 톨루엔과 함께 반응 혼합물에 가하였다. 생성된 반응 혼합물을 질소 분위기하에 105 내지 110℃로 약 14시간 동안 가열하고, 주변 온도로 냉각시켰다. 냉각된 반응 혼합물을 분쇄된 얼음(약 400 g)상에 붓고, 생성된 혼합물을 격렬히 교반하여 큰 조각의 침전된 생성물로 부수고, 얼음이 용융된 후, 고체 생성물을 여과에 의해 분리하였다. 분리된 생성물을 테트라히드로푸란(THF, 500 ml)중에 용해시키고, 약 50 ml의 물을 이 용액에 가하고, 메탄올성 수산화칼륨(1 N)을 신속히 적가하여 용액의 pH를 약 8 내지 9로 증가시켰다(pH 종이로 측정됨). 반응 용기의 측면을 물(약 100 내지 150 ml)로 세척하고, 생성된 혼합물을 질소 스트림하에 교반하여 THF를 증발시켰다. 대부분의 THF를 증발한 후(약 2.5 시간), 생성물이 약 200 ml의 물중에 거품같은 침전물로서 존재하였다. 고체 생성물을 여과에 의해 분리하고, 여러 분취량(약 100 ml)의 물로 세척하고, 밤새 공기 건조하였다. 조 물질을 약 115℃ 및 10^{-6} Torr(133×10^{-6} Pa)에서 분별 승화에 의해 정제하였다. 3 내지 5시간 후 승화기의 손가락 부분에서 모은 미반응된 알코올 및 미량의 물 및 용매의 혼합물로 이루어진 왁스성 고체를 제거하고, 승화를 167 내지 171℃에서 계속하여 정제된 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로도데실 벤조트리아졸-5-카르복실산 에스테르(BTA-FCE-12)를 용융점이 171℃인 희미한 핑크색/백색 고형물로서 얻었다. 정제된 물질의 NMR(H^1 , C^{13} , F^{19}), 적외선 및 GC/MS 스펙트럼은 하기 구조와 일치하였다:



<실시예 2>

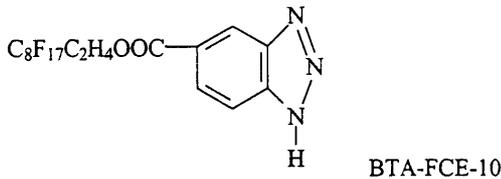
1H,1H,2H,2H-퍼플루오로도데실 알코올대신에 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로테트라데실 알코올, 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로도데실 알코올 및 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로도데실 알코올의 약 4:3:1 혼합물(12 g, Daikin Chemical, Tokyo, Japan에서 시판됨)을 사용하였다는 것을 제외하고는, 실시예 1에 기재된 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로도데실 벤조트리아졸-5-카르복실산 에스테르의 제조에 대해 기재된 과정을 실질적으로 사용하여 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로테트라데실 벤조트리아졸-5-카르복실산 에스테르(BTA-FCE-14), 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로도데실 벤조트리아졸-5-카르복실산 에스테르(BTA-FCE-12) 및 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로도데실 벤조트리아졸-5-카르복실산 에스테르(BTA-FCE-10)의 약 4:3:1 혼합물을 제조하였다. 상기 BTA-FCE-14, BTA-FCE-12 및 BTA-FCE-10의 혼합물은 핑크색/백색 고형물로서 얻어졌다. 정제된 물질의 NMR(H^1 , C^{13} , F^{19}) 및 GC/MS 스펙트럼은 하기 구조와 일치하였다:





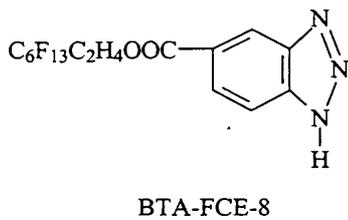
<실시예 3>

1H,1H,2H,2H-퍼플루오로도데실 알코올대신에 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실 알코올(9.3 g, PCR Chemicals에서 시판됨)을 사용하였다는 것을 제외하고는, 실시예 1에 기재된 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로도데실 벤조트리아졸-5-카르복실산 에스테르의 제조에 대해 기재된 과정을 실질적으로 사용하여 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실 벤조트리아졸-5-카르복실산 에스테르를 제조하였다. 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실 벤조트리아졸-5-카르복실산 에스테르(BTA-FCE-10)는 융용점이 143 내지 145℃인 핑크색/백색 고형물로서 얻어졌다. 정제된 물질의 NMR(H^1 , C^{13} , F^{19}), 적외선 및 GC/MS 스펙트럼은 하기 구조와 일치하였다:



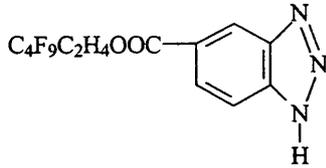
<실시예 4>

1H,1H,2H,2H-퍼플루오로도데실 알코올대신에 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로옥틸 알코올(7.3 g, PCR Chemicals에서 시판됨)을 사용하였다는 것을 제외하고는, 실시예 1에 기재된 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로도데실 벤조트리아졸-5-카르복실산 에스테르의 제조에 대해 기재된 과정을 실질적으로 사용하여 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로옥틸 벤조트리아졸-5-카르복실산 에스테르를 제조하였다. 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로옥틸 벤조트리아졸-5-카르복실산 에스테르(BTA-FCE-8)는 융용점이 118 내지 122℃인 핑크색/백색 고형물로서 얻어졌다. 정제된 물질의 NMR(H^1 , C^{13} , F^{19}), 적외선 및 GC/MS 스펙트럼은 하기 구조와 일치하였다:



<실시예 5>

1H,1H,2H,2H-퍼플루오로도데실 알코올대신에 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로헥실 알코올(5.3 g, PCR Chemicals에서 시판됨)을 사용하였다는 것을 제외하고는, 실시예 1에 기재된 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로도데실 벤조트리아졸-5-카르복실산 에스테르의 제조에 대해 기재된 과정을 실질적으로 사용하여 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로헥실 벤조트리아졸-5-카르복실산 에스테르를 제조하였다. 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로헥실 벤조트리아졸-5-카르복실산 에스테르(BTA-FCE-6)는 용융점이 105 내지 107°C인 핑크색/백색 고형물로서 얻어졌다. 정제된 물질의 NMR(^1H , C^{13} , F^{19}), 적외선 및 GC/MS 스펙트럼은 하기 구조와 일치하였다:



BTA-FCE-6

<실시예 6>

테이프 시료를 시험 쿠폰의 동일 영역에 반복적으로 도포하는 것을 제외하고는 박리 접착력에 대한 표준 시험, ASTM D 3330-96을 이용하여, 구리 표면에 대한 이형 처리제를 실질적으로 나타내는 것으로서 박리 강도를 이용하여 구리와 반응하고 구리의 표면 특성을 변화시키는 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로도데실 벤조트리아졸-5-카르복실산 에스테르의 능력을 연구하였다.

접착력 시험 쿠폰(20.3×5.1 cm)을 3.2 mm 두께의 구리 플레이트(고온 롤의 구리 쉬이트, ASTM B 152 엘로이 110, 유연한 M 20 텀퍼, Central Steel & Wire Co., Chicago, IL)로부터 제조하였다. 각 시험 쿠폰을 핸드-고정 샌더(sander) 및 전진식 미세 사포(3M 웨터드라이(WETORDRY)(상표명) TRI-M-ITE(상표명) 280, 600 및 1200 연마사, Minnesota Mining and Manufacturing Company, St.Paul, MN에서 시판)를 사용하여 각 단계에서 3분 동안 표면 처리하였다. 이형 처리제를 시험 쿠폰에 도포하기 바로전에, 쿠폰을 헤파탄 포화된 와이프(Kimwipes(등록상표명) Extra Low Lint Wiper#34256, Kimberly Clark Corp, Roswell, GA에서 시판)로 와이핑한 후, 에탄올 포화된 와이프로 와이핑함으로써 세정하였다. 10.2 cm 직경 ×25.4 cm 길이의 진공배기성 유리 챔버중에 29 mg의 BTA-FCE-12와 함께 쿠폰을 위치시키고, 장치를 10^{-7} Torr(133×10^{-7} Pa)로 진공배기시키고, 진공 배기된 챔버를 150°C에서 유지된 순환 공기 오븐중에 3.5 시간 동안 위치시킴으로써 2개의 세정된 시험 쿠폰의 표면에 상기와 같이 제조된 BTA-FCE-12를 도포하였다.

진공(10^{-7} Torr(133×10^{-7} Pa))하에 제3 시험 쿠폰을 50.3 mg의 벤조트리아졸(BTA)을 150°C에서 1.5시간 동안 가열하여 BTA를 쿠폰에 도포함으로써 비교용 반응성 표면 처리제를 제공하였다.

제4 쿠폰에 선형 폴리(디메틸실록산) 금형 이형제인 IMS S312-A(IMS, Chagrin Falls, OH에서 시판함)를 분무 코팅하여 실리콘 이형물질로 처리함으로써 비교용 비반응성 표면 처리제를 제공하였다.

상기 기재된 용매 포화된 와이프 기술을 사용하여 세정된 시험 쿠폰을 대조물로서 사용하였다.

상기 기재된 바와 같이 처리된 구리 쿠폰 및 대조 구리 쿠폰에 대한 압력 민감성 접착제 테이프 조각의 접착력을 ASTM 표준 D 3330-96에 기재된 조건하에 직접 측정하였다. 테이프를 시험 쿠폰에 시험 과정에 명시된 바와 같이 도포하고, 이어서 일정 속도 신장의 접착력 시험기(Instrumentors Inc., Strongsville, OH)를 사용하여 38.1 mm/초의 속도로 180°의 각도에서 표면으로부터 박리하였다. 모든 테이프 및 구리 시험 쿠폰을 시험전에 50% 상대 습도 및 23°C에서 24시간 동안 조건을 조절하고, 모든 박리 시험을 이러한 환경 조건하에 수행하였다.

2종의 상업적으로 시판되는 압력 민감성 접착 테이프인, 아크릴레이트 기재 접착제인 스코치(상표명) 브랜드 매직(상표명) 테이프#810(Minnesota Mining and Manufacturing Company, St.Paul, MN에서 시판) 및 크래톤(Kraton)(상표명) 기재 접착제인 하이랜드(상표명) 브랜드 패키징 테이프#371(Minnesota Mining and Manufacturing Company)를 접착력 시험에 사용하였다.

대표적인 박리 접착력 자료를 하기 표 1에 요약하였다. 이러한 2개의 표의 일련의 자료를 나타내는 그래프를 도 1 및 2에 나타내었다. 커브 1-1 및 2-1는 BTA-FCE-12로 처리된 구리에 대한 박리 접착력 자료를 나타내고, 커브 1-2 및 2-2는 실리콘으로 처리된 구리에 대한 박리 접착력 자료를 나타내고, 커브 1-3 및 2-3은 비처리된 구리에 대한 박리 접착력 자료를 나타내고, 커브 1-4 및 2-4는 BTA로 처리된 구리에 대한 박리 접착력 자료를 나타낸다. BTA-FCE-12는 구리 표면을 개질함으로써 실리콘 이형제로 처리되거나 모 벤조트리아졸로 처리된 대조용 구리 표면 또는 구리보다 감지할 정도로 낮은 박리 접착력의 값을 나타내었다.

[표 1]

기재	박리 접착력 값			
	스코치(상표명) 브랜드 매직(상표명) 테이프		하이랜드(상표명) 브랜드 패키징 테이프	
	박리#	박리력(N/100 mm)	박리#	박리력(N/100 mm)
비처리된 구리	1	40.4	1	19.3
	2	40.6	2	24.2
	3	40.0	3	25.2
	4	37.5	4	25.8
	5	37.5	5	32.1
	6	37.7	6	30.2
	7	34.3		
BTA-FCE-12로 처리된 구리	1	7.9	1	3.1
	2	8.6	2	2.9
	3	7.2	3	3.1
	4	7.7	4	2.6
	5	8.2	5	2.5
	6	8.0	6	2.6
	7	8.3	7	2.6
실리콘 금형 이형제로 처리된 구리	1	16.6	1	20.4
	2	17.1	2	24.7
	3	20.0	3	29.5
	4	22.5	4	38.8
	5	22.0	5	42.2
			6	47.7
BTA로 처리된 구리	1	56.2	1	13.4
	2	67.7	2	49.9
	3	63.5	3	72.5
	4	57.1	4	71.7
	5	57.8	5	70.8
	6	52.4	6	68.7
	7	52.5	7	68.4

<실시예 7>

구리 표면의 부식을 억제하는 능력을 검사함으로써 구리와 반응하고 구리의 표면 특성을 변화시키는 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로도데실 벤조트리아졸-5-카르복실산 에스테르의 능력을 연구하였다.

두께가 0.00343 cm이고 순도가 99.90%보다 큰 유연한 롤 엘로이 110 구리 호일을 부식 억제 시험에 사용하였다. 용매 포화된 와이프를 사용하여 구리를 상기와 같이 세정하고, 5 cm×10 cm 시험 쿠폰으로 절단하였다.

6.0 cm 직경 × 22.0 cm 길이의 진공배기성 유리 챔버중에 35.4 mg의 BTA-FCE-12와 함께 하나의 시험 쿠폰을 위치시키고, 챔버를 1×10^{-7} Torr (133×10^{-7} Pa)로 진공배기시키고, 진공 배기된 챔버를 150°C에서 유지된 순환하는 공기 오븐중에 1시간 동안 위치시킴으로써 BTA-FCE-12로 쿠폰을 처리하였다.

오븐을 100°C에서 유지하는 것을 제외하고는 실질적으로 동일한 과정을 사용하여 제2 시험 쿠폰을 44.0 mg의 벤조트리아졸(BTA)로 처리하여 비교용 반응성 표면 처리제를 제공하였다.

상기 기재된 용매 포화된 와이프 기술을 사용하여 세정된 구리 호일을 대조물로서 사용하였다.

BTA-FCE-12 및 BTA 처리된 구리, 및 대조물의 5 cm × 3 cm 시료를 비중복되는 배열로 12.7 cm × 20.3 cm 폴리에틸렌 가방내에 위치시키고, 가방을 밀봉하고, 100 μl의 황화수소 기체를 가방 벽을 통해 직접 주입하고, 구멍을 접착 테이프로 밀봉하고, 시료의 표면에 대해 황화물 형성으로 인한 색변화를 관찰하였다. 단지 대조물만이 1시간내에 짙은 적색에서 자주색으로 변화되는 것을 관찰하였다.

1시간 후 시료를 가방으로부터 제거하고, 각각의 표면을 Al_{Kα} 단일 파장의 X-선 자극원 및 반구 에너지 분석기를 사용하는 모델 SSX-100-01 M-프로브(Probe)(상표명) ESCA 분광계(Surface Science Laboratories, Mountain View, CA)를 사용하여 x-선 광전자 분광법(XPS 또는 ESCA)으로 분석하였다. 기록되는 모든 스펙트럼에 대한 광전자 출발각이 수직 표면에 대해 38°로 측정되었다. 각각에 대해 분석되는 면적은 200 μm × 750 μm이었다. 분석동안 진공 시스템에서 압력은 2.7×10^{-7} Pa 이하로 유지하였다.

관찰 스펙트럼을 각 시료 표면에 대해 기록하였다(0 eV 내지 1100 eV 결합 에너지/2200 자료점/스캔당 자료점당 100 ms 채류 시간 × 8 스캔). 각 표면에서 탄소, 산소, 질소, 구리, 불소 및 황의 원자 백분율 농도는, 각 관찰 스펙트럼에서 C(1s_{1/2}), O(1s_{1/2}), N(1s_{1/2}), Cu(2p_{3/2}), F(1s_{1/2}) 및 S(2p_{3/2,1/2}) 광전자 피크의 면적을 측정하고, 장치 제조업자에 의해 공급되는 자료 정리 소프트웨어에서 제공되는 적절한 상대 감도 인자로 각각을 나눔으로써 계산되었다. 이 기술로 검출될 수 없는 수소의 존재를 무시하면서 모든 계산을 수행하였다. 이들 분석으로부터 얻어진 정보를 하기 표 2에 요약하였다.

자료를 통해, BAT-FCE-12로 처리된 표면은 검출될 수 있는 수준에서 황이 존재하지 않은 반면, BTA 및 비처리된 구리 표면은 H₂S 노출후 황의 혼입에 대한 증거가 나타났다. 이러한 유형의 표면에서 황에 대한 검출 한계는 약 0.08 원자%(신호:잡음이 2.0임)이었다. 비처리된 구리 및 BTA 처리된 구리 시료에서 H₂S 노출후 S(2p_{3/2}) 피크의 결합 에너지는 162 내지 163 eV이었고, 이는 Cu₂S에 대한 NIST XPS 데이터베이스(NIST 표준 참고 데이터베이스#20-버전 2.0, U.S. Department of Commerce, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD)에 주어진 것과 일치하였다.

【표 2】

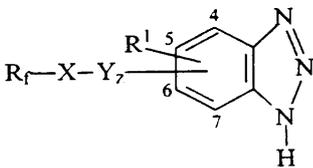
XPS(ESCA)에 의한 각 구리 표면상에 검출할 수 있는 수준으로 존재하는 원소						
시료	원자% 농도					
	C	O	N	Cu	F	S
대조 시료-H ₂ S에 노출되지 않음						
비처리된 구리	50.5	22.9	검출되지 않음	26.6	검출되지 않음	검출되지 않음
BTA-FCE-12로 처리된 구리	39.0	3.1	3.8	0.9	53.2	검출되지 않음
BTA로 처리된 구리	65.4	0.9	24.8	8.9	검출되지 않음	검출되지 않음
100 μl H ₂ S에 1시간 동안 노출됨						
비처리된 구리	58.8	7.0	검출되지 않음	19.6	검출되지 않음	14.6
BTA-FCE-12로 처리된 구리	39.1	3.3	3.9	0.9	52.8	검출되지 않음
BTA로 처리된 구리	63.2	2.1	25.3	8.6	검출되지 않음	0.8

본 발명의 각종 변형 및 변경이 본 발명의 범위 및 정신을 벗어나지 않고 당업계의 숙련자에게 명백할 것이며, 본 발명은 설명을 위해 본원 명세서에 개시된 것에 제한되서는 안된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식의 플루오로케미칼 벤조트리아졸.



식중, R_f는 C_nF_{2n+1}-(CH₂)_m- (여기서, n은 1 내지 22이고, m은 0 또는 1 내지 3의 정수임)이고;

X는 -CO₂-, -SO₃-, -CONH-, -O-, -S-, 공유 결합, -SO₂NR- 또는 -NR- (여기서, R은 H 또는 C₁ 내지 C₅ 알킬렌임) 이고;

Y는 -CH₂-이고, z는 0 또는 1이고;

R¹은 H, C₁-C₅ 알킬 또는 R_f-X-Y_z-이고,

단, X가 -S- 또는 -O-이고, m이 0이고, z가 0인 경우, n≥7이고, X가 공유결합인 경우, m 또는 z는 1 이상이다.

청구항 2.

삭제

청구항 3.

삭제

청구항 4.

삭제

청구항 5.

삭제

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.

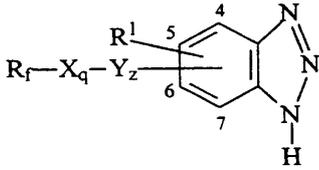
제1항에 따른 플루오로케미칼 벤조트리아졸을 포함하는 조성물을 금속성 또는 반금속성(metalloid) 표면에 접촉시킴으로써 1종 이상의 상기 플루오로케미칼 벤조트리아졸 분자를 다수 포함하는 자가 결합된 초박막을 형성하는 단계를 포함하는, 금속성 또는 반금속성 표면의 처리 방법.

청구항 20.

삭제

청구항 21.

하기 화학식의 플루오로케미칼 벤조트리아졸 1종 이상을 포함하는 이형제(release agent)로서 사용하기 위한 조성물.



식중, R_f 는 $C_nF_{2n+1}-(CH_2)_m-$ (여기서, n 은 1 내지 22이고, m 은 0 또는 1 내지 3의 정수임)이고;

X 는 $-CO_2-$, $-SO_3-$, $-S-$, $-O-$, $-CONH-$, 공유 결합, $-SO_2NR-$ 또는 $-NR-$ (여기서, R 은 H 또는 C_1 내지 C_5 알킬렌임)이고, q 는 0 또는 1이고;

Y 는 C_1 내지 C_4 알킬렌이고, z 는 0 또는 1이고;

R^1 은 H, C_1-C_5 알킬 또는 R_f-X-Y_z- 이다.

청구항 22.

삭제

청구항 23.

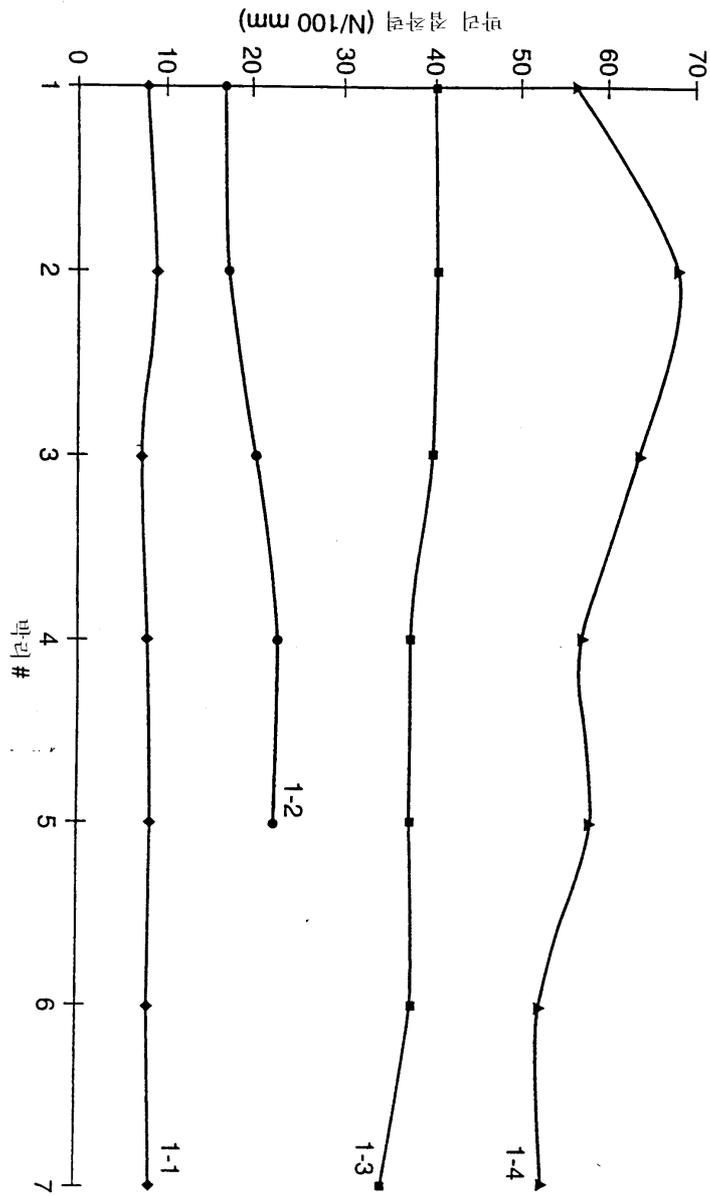
삭제

청구항 24.

삭제

도면

도면1



도면2

