



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C08G 65/323 (2006.01)
C08G 65/329 (2006.01)
C08G 65/328 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0010078
(43) 공개일자 2007년01월19일

(21) 출원번호 10-2006-7025639

(22) 출원일자 2006년12월06일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2006년12월06일

(86) 국제출원번호 PCT/US2005/008572

(87) 국제공개번호 WO 2005/113642

국제출원일자 2005년03월14일

국제공개일자 2005년12월01일

(30) 우선권주장 10/841,792 2004년05월07일 미국(US)
11/009,181 2004년12월10일 미국(US)

(71) 출원인 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자 클론, 토마스 피.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스33427, 쓰리엠 센터
징, 나이용
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스33427, 쓰리엠 센터
코지오, 윌리엄 디.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스33427, 쓰리엠 센터
퀴, 자이-밍
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스33427, 쓰리엠 센터

(74) 대리인 주성민
김영

전체 청구항 수 : 총 39 항

(54) 아크릴레이트 기를 함유하는 퍼플루오로폴리에테르

(57) 요약

중합가능한 불소화 폴리에테르는 반응성 불소화 폴리에테르를 폴리(메트)아크릴 화합물에 마이클(Michael) 타입 첨가함으로써 형성된다. 중합가능한 불소화 폴리에테르를 사용하여 복합 물품을 형성할 수 있다.

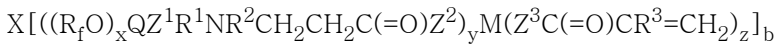
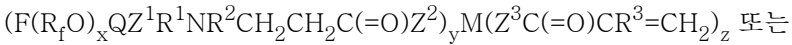
대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식에 나타낸 하나 이상의 화합물을 포함하는 중합가능한 조성물.



상기 식 중, 각각의 R_f 는 독립적으로 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 불소화 알킬렌 기를 나타내고,

각각의 x 는 독립적으로 2 이상의 정수를 나타내고,

각각의 Q 는 독립적으로 $-CF_2-$, $-CF(CF_3)-$, $-CF_2CF_2-$, $-CF_2CF_2CF_2-$, $-CF_2CF(CF_3)-$, $-CF(CF_3)CF_2-$, $-CF_2CF_2CH_2-$, $-CF_2CH_2-$, $-CF_2CF_2C(=O)-$, $-CF_2C(=O)-$, $-CF(CF_3)C(=O)-$, $-CF(CF_3)CH_2-$, 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기, 또는 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 헤테로알킬렌 기를 나타내고,

각각의 Z^1 , Z^2 및 Z^3 는 독립적으로 $-S-$, $-O-$, $-NH-$ 또는 $-NR^2-$ 를 나타내고,

각각의 R^1 은 독립적으로 알킬렌, 아랄킬렌 또는 헤테로알킬렌 기를 나타내고,

각각의 R^2 는 독립적으로 H, 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, $-CH_2CH_2C(=O)Z^2M(Z^3C(=O)CR^3=CH_2)_z$ 또는 $-R^1Z^1Q(OR_f)_xF$ 를 나타내고,

각각의 R^3 는 독립적으로 H, F 또는 메틸을 나타내고,

각각의 y 및 z 는 독립적으로 1 이상의 정수를 나타내고,

각각의 M 은 원자가 $y + z$ 를 갖는 다가 유기 기를 나타내고,

X 는 원자가 b 를 갖는 다가 유기 기를 나타내고,

b 는 2 이상의 정수를 나타낸다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 각 R_f 가 $-CF_2-$, $-CF(CF_3)-$, $-CF_2CF_2-$, $-CF_2CF_2CF_2-$, $-CF(CF_3)CF_2-$ 또는 $-CF_2CF_2CH_2-$ 로부터 독립적으로 선택된 것인 중합가능한 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 각 R_f 가 과불소화된 것인 중합가능한 조성물.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 각 R^1 이 독립적으로 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 것인 중합가능한 조성물.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 각 x 가 독립적으로 3 이상인 중합가능한 조성물.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 각 y 가 독립적으로 1, 2 또는 3인 중합가능한 조성물.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 각 Z^3 가 -O-인 중합가능한 조성물.

청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 각 Z^2 가 독립적으로 -O-를 나타내는 것인 중합가능한 조성물.

청구항 9.

제1항에 있어서, 상기 각 M 이 독립적으로 원자가 3 이상을 갖는 다가 유기 기인 중합가능한 조성물.

청구항 10.

제1항에 있어서, 상기 X 가 퍼플루오로알킬렌디옥시 기인 중합가능한 조성물.

청구항 11.

제1항에 있어서, 상기 M 이 2,2-비스(일로메틸)부탄-1-일, 에틸렌, 2,2-비스(일로메틸)-프로판-1,3-디일, 및 2,2,6,6-테트라키스(일로메틸)-4-옥사헥탄-1,7-디일, 부탄-1,3-디일, 헥산-1,6-디일, 및 1,4-비스(일로메틸)시클로헥산으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 중합가능한 조성물.

청구항 12.

제1항에 있어서, 하나 이상의 추가의 자유 라디칼성 중합가능한 단량체를 추가로 포함하는 중합가능한 조성물.

청구항 13.

반응성 불소화 폴리에테르와 폴리(메트)아크릴 화합물의 마이클(Michael) 타입 첨가에 의해 제조가능한 하나 이상의 화합물을 포함하는 중합가능한 조성물.

청구항 14.

제13항에 있어서, 상기 화합물이 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 글리세롤 트리아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 상기 중 임의의 에톡실화 유도체, 상기 중 임의의 프로폭실화 유도체, 우레탄 아크릴레이트, 폴리에스테르 아크릴레이트, 에폭시 아크릴레이트 및 그들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 중합가능한 조성물.

청구항 15.

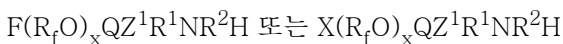
제13항에 있어서, 하나 이상의 추가의 자유 라디칼성 중합가능한 단량체를 추가로 포함하는 중합가능한 조성물.

청구항 16.

하나 이상의(메트)아크릴 기를 갖는 마이클 타입 에덕트(adduct)를 형성하기 충분한 조건 하에서, 반응성 불소화 폴리에테르 및 폴리(메트)아크릴 화합물을 합치는 것을 포함하는 중합가능한 조성물 제조 방법.

청구항 17.

제16항에 있어서, 상기 반응성 불소화 폴리에테르가 하기 화학식으로 설명되는 것인 방법.



상기 식 중, 각각의 R_f 는 독립적으로 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 불소화 알킬렌 기를 나타내고,

각각의 x 는 독립적으로 2 이상의 정수를 나타내고,

각각의 Q 는 독립적으로 $-CF_2-$, $-CF(CF_3)-$, $-CF_2CF_2-$, $-CF_2CF_2CF_2-$, $-CF_2CF(CF_3)-$, $-CF(CF_3)CF_2-$, $-CF_2CF_2CH_2-$, $-CF_2CH_2-$, $-CF_2CF_2C(=O)-$, $-CF_2C(=O)-$, $-CF(CF_3)C(=O)-$, $-CF(CF_3)CH_2-$, 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기, 또는 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 헤테로알킬렌 기를 나타내고,

Z^1 은 $-S-$, $-O-$, $-NH-$ 또는 $-NR^2-$ 를 나타내고,

R^1 은 알킬렌, 아랄킬렌 또는 헤테로알킬렌 기를 나타내고,

R^2 는 독립적으로 H 또는 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 알킬기를 나타내고,

X 는 다가 유기 기를 나타낸다.

청구항 18.

제17항에 있어서, 상기 R¹이 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 것인 방법.

청구항 19.

제17항에 있어서, 상기 x가 3 이상인 방법.

청구항 20.

제17항에 있어서, 상기 Z¹이 -NR²-를 나타내는 것인 방법.

청구항 21.

제17항에 있어서, 상기 Z¹이 -NH-를 나타내는 것인 방법.

청구항 22.

제16항에 있어서, 마이클 타입 에덕트 및 하나 이상의 추가의 중합가능한 단량체를 합치는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 23.

제22항에 있어서, 마이클 타입 에덕트 및 하나 이상의 추가의 중합가능한 단량체를 적어도 부분적으로 중합하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 24.

제22항에 있어서, 마이클 타입 에덕트 및 하나 이상의 추가의 중합가능한 단량체의 조합물을 기관에 가하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 25.

제24항에 있어서, 마이클 타입 에덕트 및 하나 이상의 추가의 중합가능한 단량체를 적어도 부분적으로 중합하여 중합된 혼합물을 제공하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 26.

제16항에 있어서, 마이클 타입 에덕트, 하나 이상의 추가의 중합가능한 단량체, 및 하나 이상의 자유 라디칼 광개시제를 합치는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 27.

제26항에 있어서, 마이클 타입 에덕트 및 하나 이상의 추가의 중합가능한 단량체를 적어도 부분적으로 중합하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 28.

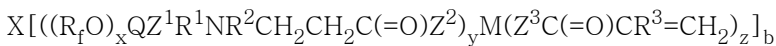
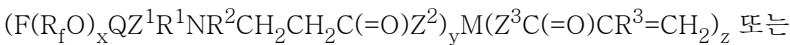
제26항에 있어서, 적어도 부분적으로 중합된 마이클 타입 에덕트 및 하나 이상의 추가의 중합가능한 단량체를 기관에 가하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 29.

제28항에 있어서, 중합가능한 혼합물을 적어도 부분적으로 중합하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 30.

하기 화학식에 나타낸 하나 이상의 화합물을 포함하는 중합가능한 조성물을 적어도 부분적으로 중합함으로써 제조가능한 향오염성 조성물을 그의 적어도 일부에 갖는 기관을 포함하는 복합 물품.



상기 식 중, 각각의 R_f 는 독립적으로 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 불소화 알킬렌 기를 나타내고,

각각의 x 는 독립적으로 2 이상의 정수를 나타내고,

각각의 Q 는 독립적으로 $-CF_2-$, $-CF(CF_3)-$, $-CF_2CF_2-$, $-CF_2CF_2CF_2-$, $-CF_2CF(CF_3)-$, $-CF(CF_3)CF_2-$, $-CF_2CF_2CH_2-$, $-CF_2CH_2-$, $-CF_2CF_2C(=O)-$, $-CF_2C(=O)-$, $-CF(CF_3)C(=O)-$, $-CF(CF_3)CH_2-$, 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기, 또는 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 헤테로알킬렌 기를 나타내고,

각각의 Z^1 , Z^2 및 Z^3 는 독립적으로 $-S-$, $-O-$, $-NH-$ 또는 $-NR^2-$ 를 나타내고,

각각의 R^1 은 독립적으로 알킬렌, 아랄킬렌 또는 헤테로알킬렌 기를 나타내고,

각각의 R^2 는 독립적으로 H, 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, $-CH_2CH_2C(=O)Z^2M(Z^3C(=O)CR^3=CH_2)_z$ 또는 $-R^1Z^1Q(OR_f)_x F$ 를 나타내고,

각각의 R^3 는 독립적으로 H, F 또는 메틸을 나타내고,

각각의 y 및 z 는 독립적으로 1 이상의 정수를 나타내고,

각각의 M 은 원자가 $y + z$ 를 갖는 다가 유기 기를 나타내고,

X 는 원자가 b 를 갖는 다가 유기 기를 나타내고,

b 는 2 이상의 정수를 나타낸다.

청구항 31.

제30항에 있어서, 상기 항오염성 조성물이 하나 이상의 추가의 자유 라디칼성 중합가능한 단량체를 추가로 포함하는 복합 물품.

청구항 32.

제31항에 있어서, 상기 항오염성 조성물이 하드코트(hardcoat)에 지지되는 것인 복합 물품.

청구항 33.

제31항에 있어서, 정보 디스플레이 프로텍터(information display protector)를 포함하는 복합 물품.

청구항 34.

제33항에 있어서, 상기 정보 디스플레이 프로텍터가 마주보는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 가요성 투명 필름을 포함하며, 접착제 층은 제1 표면에 지지되고, 하드코트 층은 제2 표면에 지지되고, 항오염성 조성물 층은 하드코트 층에 지지되는 것인 복합 물품.

청구항 35.

반응성 불소화 폴리에테르와 폴리(메트)아크릴 화합물의 마이클 타입 첨가에 의해 제조가능한 화합물을 포함하는 중합가능한 조성물을 적어도 부분적으로 중합함으로써 제조가능한 항오염성 조성물을 그의 적어도 일부에 갖는 기판을 포함하는 복합 물품.

청구항 36.

제34항에 있어서, 상기 중합가능한 조성물이 하나 이상의 추가의 자유 라디칼성 중합가능한 단량체를 추가로 포함하는 것인 복합 물품.

청구항 37.

제36항에 있어서, 상기 항오염성 조성물이 하드코트에 지지되는 것인 복합 물품.

청구항 38.

제36항에 있어서, 정보 디스플레이 프로텍터를 포함하는 복합 물품.

청구항 39.

제38항에 있어서, 상기 정보 디스플레이 프로텍터가 마주보는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 가요성 투명 필름을 포함하며, 접착제 층은 제1 표면에 지지되고, 하드코트 층은 제2 표면에 지지되고, 항오염성 조성물 층은 하드코트 층에 지지되는 것인 복합 물품.

명세서

배경기술

불소화 폴리에테르(예를 들면, 퍼플루오로폴리에테르)는 저 굴절률, 오염 방지성, 윤활성 및 고 발수성을 포함하는 유용한 성질을 갖는다. 따라서, 불소화 폴리에테르를 다양한 보호 코팅에 혼입하여 저 굴절률, 청정성, 내구성 및 내스크래치성 중 하나 이상을 제공하였다.

코팅에 혼입된 많은 불소화 폴리에테르는 코팅의 표면으로 확산되기 쉽고, 예를 들면, 보호 코팅의 표면의 반복된 청소에 의해 시간이 경과함에 따라 고갈될 수 있다.

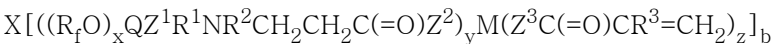
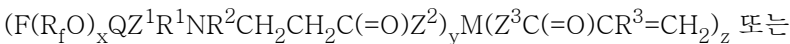
확산 문제를 해결하기 위해 반응성 기를 갖는 불소화 폴리에테르를 코팅에 혼입하여 왔으나, 많은 이러한 방법은 많은 노동력이 소요되고(되거나) 융통성이 떨어진다.

시간이 경과함에 따라 불소화 폴리에테르가 고갈되지 않도록 불소화 폴리에테르를 보호 코팅에 혼입시키는 방법 및 물질에 대한 끊임없는 수요가 여전히 존재한다.

발명의 상세한 설명

개요

한 측면에서, 본 발명은 하기 화학식에 나타낸 하나 이상의 화합물을 포함하는 중합가능한 조성물에 관한 것이다.



상기 식 중, 각각의 R_f는 독립적으로 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 불소화 알킬렌 기를 나타내고,

각각의 x는 독립적으로 2 이상의 정수를 나타내고,

각각의 Q는 독립적으로 -CF₂-, -CF(CF₃)-, -CF₂CF₂-, -CF₂CF₂CF₂-, -CF₂CF(CF₃)-, -CF(CF₃)CF₂-, -CF₂CF₂CH₂-, -CF₂CH₂-, -CF₂CF₂C(=O)-, -CF₂C(=O)-, -CF(CF₃)C(=O)-, -CF(CF₃)CH₂-, 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기, 또는 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 헤테로알킬렌 기를 나타내고,

각각의 Z¹, Z² 및 Z³는 독립적으로 -S-, -O-, -NH- 또는 -NR²-를 나타내고,

각각의 R¹은 독립적으로 알킬렌, 아랄킬렌 또는 헤테로알킬렌 기를 나타내고,

각각의 R²는 독립적으로 H, 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, -CH₂CH₂C(=O)Z²M(Z³C(=O)CR³=CH₂)_z 또는 -R¹Z¹Q(OR_f)_xF를 나타내고,

각각의 R³는 독립적으로 H, F 또는 메틸을 나타내고,

각각의 y 및 z는 독립적으로 1 이상의 정수를 나타내고,

각각의 M은 원자가 y + z를 갖는 다가 유기 기를 나타내고,

X는 원자가 b를 갖는 다가 유기 기를 나타내고,

b는 2 이상의 정수를 나타낸다.

또다른 측면에서, 본 발명은 반응성 불소화 폴리에테르와 폴리(메트)아크릴 화합물의 마이클(Michael) 타입 첨가에 의해 제조가능한 하나 이상의 화합물을 포함하는 중합가능한 조성물에 관한 것이다.

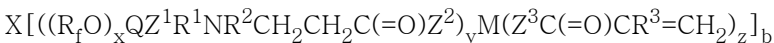
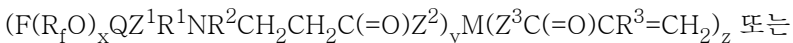
일부 실시양태에서, 본 발명의 중합가능한 조성물은 하나 이상의 자유 라디칼성 중합가능한 단량체를 추가로 포함한다.

또한, 또다른 측면에서, 본 발명은 중합가능한 화합물이 하나 이상의 아크릴 기를 갖는 것인 마이클 타입 에덕트(educt)를 형성하기 충분한 조건 하에서, 반응성 불소화 폴리에테르 및 폴리(메트)아크릴을 합치는 것을 포함하는 중합가능한 조성물 제조 방법을 제공한다.

전형적으로, 본 발명에 따른 방법은 실시가 비교적 용이하고, 예를 들면 상업적으로 입수가능한 출발 물질로부터 불소화 폴리에테르 잔지를 갖는 광범위한 중합가능한 화합물을 제조하는 데 사용될 수 있다.

일부 실시양태에서, 본 발명에 따른 중합가능한 조성물은 기관에 코팅되고, 적어도 부분적으로 중합되어 보호 코팅을 형성한다.

따라서, 또다른 측면에서, 본 발명은 하기 화학식에 나타낸 하나 이상의 화합물을 포함하는 중합가능한 조성물을 적어도 부분적으로 중합함으로써 제조가능한 향오염성 조성물을 그 위에 갖는 기관을 포함하는 복합 물품을 제공한다.



상기 식 중, 각각의 R_f는 독립적으로 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 불소화 알킬렌 기를 나타내고,

각각의 x는 독립적으로 2 이상의 정수를 나타내고,

각각의 Q는 독립적으로 -CF₂-, -CF(CF₃)-, -CF₂CF₂-, -CF₂CF₂CF₂-, -CF₂CF(CF₃)-, -CF(CF₃)CF₂-, -CF₂CF₂CH₂-, -CF₂CH₂-, -CF₂CF₂C(=O)-, -CF₂C(=O)-, -CF(CF₃)C(=O)-, -CF(CF₃)CH₂-, 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기, 또는 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 헤테로알킬렌 기를 나타내고,

각각의 Z¹, Z² 및 Z³는 독립적으로 -S-, -O-, -NH- 또는 -NR²-를 나타내고,

각각의 R¹은 독립적으로 알킬렌, 아랄킬렌 또는 헤테로알킬렌 기를 나타내고,

각각의 R²는 독립적으로 H, 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, -CH₂CH₂C(=O)Z²M(Z³C(=O)CR³=CH₂)_z 또는 -R¹Z¹Q(OR_f)_xF를 나타내고,

각각의 R³는 독립적으로 H, F 또는 메틸을 나타내고,

각각의 y 및 z는 독립적으로 1 이상의 정수를 나타내고,

각각의 M은 원자가 y + z를 갖는 다가 유기 기를 나타내고,

X는 원자가 b를 갖는 다가 유기 기를 나타내고,

b는 2 이상의 정수를 나타낸다.

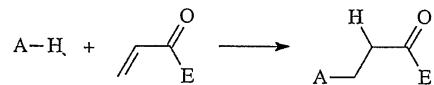
또한, 또다른 측면에서, 본 발명은 반응성 불소화 폴리에테르와 폴리(메트)아크릴 화합물의 마이클 타입 첨가에 의해 제조 가능한 화합물을 포함하는 중합가능한 조성물을 적어도 부분적으로 중합함으로써 제조가능한 항오염성 조성물을 그의 적어도 일부에 갖는 기관을 포함하는 복합 물품을 제공한다.

한 실시양태에서, 본 발명에 따른 복합 물품은 마주보는 제1 및 제2 표면을 갖는 가요성 막을 포함하는 정보 디스플레이 프로텍터(information display protector)를 포함하며, 여기서 접착제 층은 제1 표면에 지지되고, 하드코트(hardcoat) 층은 제2 표면에 지지되며, 항오염성 조성물 층은 하드코트 층에 지지된다.

불소화 폴리에테르 잔지를 중합체 보호 코팅에 화학적으로 혼입함으로써, 시간이 경과함에 따라 보호 코팅으로부터의 불소화 폴리에테르의 고갈은 일반적으로 감소되거나 제거된다.

또한, 본 발명에 따른 마이클 타입 에덕트는 혼한 자유 라디칼성 중합가능한 단량체와 상용가능하도록 제조되어 생성물 배합 폭을 넓게 할 수 있는 것으로 발견되었다.

본 명세서에 사용된 용어 "헤테로알킬렌 기"는 치환 및 비치환된 헤테로알킬렌 기 양쪽 모두를 포함하고, 용어 "(메트)아크릴"은 아크릴 및 메타크릴 기 양쪽 모두를 포함하고, 용어 "폴리(메트)아크릴"은 다수의 (메트)아크릴 기를 갖는 화합물을 포함하고, 용어 "반응성 불소화 폴리에테르"는 하나 이상의 -NH₂ 또는 -NR²H(여기서, R²는 앞서 정의한 바와 같음) 기를 갖는 불소화 폴리에테르를 지칭하고, 용어 "마이클 타입 첨가"는 일반적으로 아래에 나타낸 첨가 반응을 지칭한다.



여기서, A 및 E는 1가 잔기를 나타낸다.

실시예

본 실시예에서, 실시예 및 나머지 명세서 중 모든 부, %, 비 등은 달리 언급이 없으면 중량을 기준으로 한다. 또한, 달리 언급이 없으면, 실시예에 사용된 모든 시약은 일반적 화학적 공급처, 예를 들면 미소우리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치 캄파니로부터 입수하였거나 입수가능하거나, 또는 통상적인 방법에 의해 합성될 수 있다.

하기 약어는 실시예 전체에 사용된다.

약어 화합물

FC-1 F(CF(CF₃)CF₂O)_aCF(CF₃)C(=O)OCH₃(평균 약 6.3, 평균 분자량 1,211 g/mol, 미국 특허 3,250,808(Moore et al.)에 보고된 방법에 따라 제조될 수 있음, 분별 증류에 의해 정제됨).

FC-2 화학식 CH₃O₂C(OCF₂CF₂)_p[OCF₂CF(CF₃)]_q(OCF₂)_rCO₂CH₃(평균 분자량 약 2,000 g/mol, 미국 뉴저지주 토로페어 소재의 오시몬트(Ausimont)로부터 상표명 "FOMBLIN Z-DEAL" 하에 입수가능)을 갖는 것으로 생각됨.

FC-3 F(CF(CF₃)CF₂O)_aCF(CF₃)C(=O)F(평균 약 5.7, 평균 분자량 1,115 g/mol, 미국 특허 3,250,808(Moore et al.)에 보고된 방법에 따라 제조될 수 있음, 분별 증류에 의해 정제됨).

FC-4 $F(CF_2CF_2O)_aCF(CF_3)C(=O)NHCH_2CH_2OC(=O)CH=CH_2$ 를 다음과 같이 제조하였다: 50.0 g의 올리고머 헥사플루오로프로필렌옥시드 메틸 에스테르 FC-1을 200 mL 둥근 바닥 플라스크에 위치시켰다. 플라스크를 질소로 퍼징하고, 수조에 위치시켜 온도를 50 °C 이하로 유지시켰다. 이 플라스크에 3.0 g(0.045 mol)의 2-아미노에탄올을 첨가하였다. 반응 혼합물을 약 1시간 동안 교반한 후, 반응 혼합물의 적외선 스펙트럼은 1790 cm^{-1} 에서 메틸 에스테르 대역의 완전한 손실 및 1710 cm^{-1} 에서 강한 아미드 카르보닐 신장부의 존재를 나타내었다. 메틸 t-부틸 에테르(200 mL)를 반응 혼합물에 첨가하고, 유기 상을 5 중량% HCl 수용액으로 2회 세척하여 미반응 아민 및 메탄올을 제거하였다. 유기 상 층을 합치고, 무수 $MgSO_4$ 상에서 건조시켰다. 메틸 t-부틸 에테르를 감압(먼저 에스피레이터(aspirator)를 사용한 다음, 0.1 mm Hg 진공 사용) 하에서 제거하여 HFPOC(=O)NHCH₂CH₂OH를 투명한 점성질 액체로 얻었다.

오버헤드 교반기가 장착된 3구 둥근 바닥 플라스크에 200 g(0.1468 mol) HFPOC(=O)NHCH₂CH₂OH, 18.07 g(0.1786 mol)의 트리에틸아민, 8 mg의 4-메톡실페놀, 및 200 g의 에틸 아세테이트를 충전시켰다. 다음으로, 실온에서, 16.16 g(0.1786 mol)의 아크릴로일 클로리드를 플라스크에 30분 넘게 첨가하였다. 반응물을 약 2.75시간 동안 교반한 다음, 1 중량% 황산 수용액, 1 중량% 중탄산나트륨 수용액 및 물로 연속적으로 세척하였다. 생성된 생성물을 용리제로서 35/65 에틸 아세테이트/헵탄(부피 기준)을 사용하여 독일 다름스타트 소재의 이엠 사이언스(EM Science)로부터 상표명 "SX0143U-3" 하에 입수되는 실리카 겔(등급 62, 60-200 메쉬) 상에서 크로마토그래피에 의해 정제하였다.

FC-5 ω-히드로-2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로펜틸 아크릴레이트($H-C_4F_8-CH_2OC(=O)CH=CH_2$)는 사우쓰 캐롤라이나 웨스트 콜롬비아 소재의 오크우드 프로덕츠(Oakwood Products)로부터 입수하였다.

AM-1 N-메틸-1,3-프로판디아민

AM-2 N-에틸-1,2-에탄디아민

AM-3 2-(2-아미노에틸아미노)에탄올

AM-4 펜타에틸렌헥사아민

AM-5 에틸렌디아민

AM-6 N-메틸에탄올아민

AM-7 1,3-프로판디아민

AC-1 펜실바니아주 엑스톤 소재의 사르토머 캄파니로부터 상표명 "SR351" 하에 입수된 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(공칭 분자량 = 296 g/mol).

AC-2 사르토머 캄파니로부터 상표명 "SR444" 하에 입수된 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(공칭 분자량 = 298 g/mol)

AC-3 사르토머 캄파니로부터 상표명 "SR399LV" 하에 입수된 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트(공칭 분자량 = 508 g/mol).

AC-4 사르토머 캄파니로부터 상표명 "SR454" 하에 입수된 에톡실화 (3) 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(공칭 분자량 = 428 g/mol).

AC-5 사르토머 캄파니로부터 상표명 "SR494" 하에 입수된 에톡실화 (4) 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트(공칭 분자량 = 526 g/mol).

AC-6 사르토머 캄파니로부터 상표명 "SR213" 하에 입수된 1,4-부탄디올 디아크릴레이트(공칭 분자량 = 198 g/mol).

PI-1 뉴욕주 타리타운 소재의 시바 스페셜티 케미칼스 코퍼레이션으로부터 상표명 "다로커 1173" 하에 입수가 가능한 광개시제, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온.

PI-2 사르토머 캄파니로부터 상표명 "에사큐어(ESACURE) KB-1" 하에 입수된 광개시제, 벤질 디메틸케탈.

FS 쓰리엠 캄파니(3M Company)로부터 상표명 "쓰리엠 노벡 엔지니어드 플루이드(3M NOVEC ENGINEERED FLUID) HFE-7100" 하에 입수가 가능한 $C_4F_9OCH_3$.

HEPO- $F(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)-$ (여기서, a는 약 6.3임).

S1 5.0 mils (0.1 mm)의 두께 및 프라이밍된(primed) 표면을 갖는, 델라웨어주 윌밍턴 소재의 이. 아이. 듀폰 드 네모아스 앤드 캄파니로부터 상표명 "멜리넥스(MELINEX) 618" 하에 입수된 투명 폴리에틸렌 테레프탈레이트. 미국 특허 6,299,799 (Craig et al.) 실시예 3에 기재된 것과 실질적으로 동일한 하드코트 조성물을 프라이밍된 표면에 코팅하고 경화시켰다(경화된 공칭 필름 두께는 5 μ m).

S2 조지아주 세다르타운 소재의 유에스에이 기모토 테크.(U.S.A. Kimoto Tech.)로부터 상표명 "N4D2A" 하에 입수가 가능한 하드코트 표면 층을 갖는 매트 필름.

또한, 하기가 사용된다: mm = 밀리미터, g = 그램, mg = 밀리그램, mol = 몰, mmol = 밀리몰, meq = 밀리당량 및 mL = 밀리리터.

표 2에서, "NM"은 측정되지 않음을 의미한다.

치즈클러치(cheesecloth) 내마모성 시험

시험할 견본(S1 기관: 30.5 cm×22.9 cm; S2 기관 30.5 cm×15.2 cm)을 35 cm/초의 속도로 치즈클러치를 진동시킬 수 있는 기계 장치에 장착하고, 여기서 치즈클러치를 12 층으로 접고, 고무 개스킷에 의해 스타일러스에 체결하였다. 치즈클러치가 견본의 코팅 방향에 직각인 방향으로 이동하도록 견본을 장착하였다. 스타일러스는 직경이 1.25 인치(3.2 cm)의 편평한 원기둥 기하형태를 가졌다. 이 장치에, 상이한 추를 부착시켜 필름 표면에 수직인 스타일러스에 의해 발휘되는 힘을 증가시키는 플랫폼(platform)을 장착하였다. 치즈클러치는 펜실바니아주 헛츠펠드 소재의 이엠에스 에퀴지션 코퍼레이션(EMS Acquisition Corp.)의 지사 이엠에스 팩키징(EMS Packaging), 썸머스 옵티칼(Summers Optical)로부터 상표명 "MIL SPEC CCC-C-440 PRODUCT # S12905" 하에 입수하였다. "와이프"는 10 cm의 단일 이동으로 정의된다. 각각의 견본에 대해, 스타일러스에 가한 그램 단위의 추 및 시험 조건에 사용된 와이프의 수를 기록하였다.

잉크 마킹(marking)을 상표명 "SANFORD SHARPIE, FINE POINT PERMANENT MARKER, NO. 30001" 하에 상업적으로 입수가 가능한 펠트 마커(felt marker)를 사용하여 견본의 표면 코팅에 가하였다. 잉크 마킹을 관찰하고, 표면에 가해진 경우 잉크 마킹이 비드 업(bead up)하는지("네") 또는 하지 않는지("아니오")에 관해 결정하였다.

조지아주 로스웰 소재의 김벌리 클락 코퍼레이션(Kimberly Clark Corporation)으로부터 상표명 "서패스 페이스얼 티슈(SURPASS FACIAL TISSUE)" 하에 입수가 가능한 티슈를 사용하여 잉크 마킹을 중등의 지압을 사용하여 티슈로 닦았다. 잉크 마킹을 관찰하고, 티슈로 닦아냄으로써 잉크 마킹이 제거되는지("네" 또는 "아니오") 결정하였다.

50, 100, 150, 200, 300 및 500회 와이프 후 표면 성능을 기록하였다.

접착각 측정 절차

2.5 cm×4 cm의 대략의 치수를 갖는 코팅된 필름 샘플을 절단하고, 양면 접착 테이프를 사용하여 표준 유리 현미경 슬라이드에 장착하였다. 채취 그대로의(as-received) 시약-등급 헥사데칸(위스콘신주 밀와우케 소재의 알드리치 케미칼 캄파니) 및 밀리포어 코퍼레이션(Millipore Corporation)(메사추세츠주 빌러리카 소재)으로부터 입수가 가능한 여과 시스템 "MIILI-Q"를 통해 여과된 탈이온수 및 AST 프로덕츠(AST Products)(메사추세츠주 빌러리카 소재)로부터 상표명

"VCA-2500XE" 하에 입수가 가능한 비디오 접촉각 분석기를 사용하여 접촉각 측정을 수행하였다. 기록된 값은 측정된 3 개 이상의 점적에서 각 점적의 각 측면에서 측정값의 평균이었다. 점적 부피는 정지 측정의 경우 5 μl 이고, 진출 및 후퇴 측정의 경우 1-3 μl 였다.

코팅 방법 1

40-60 나노미터(nm)의 건조 두께를 제공하기 위해 다이로 들어가는 용액을 계측하는 주사기 펌프를 사용하여 중합가능한 조성물을 기관 S1 또는 S2에 코팅하였다. 용매를 65 °C에서 가열하면서 통상적인 공기 부유 오븐에서 제거한 다음, 50 백만분율(ppm) 미만의 산소를 갖고, 전 출력으로 작동되는, 메릴랜드주 가이터스버그 소재의 퓨전 유브이 시스템스(Fusion UV Systems)로부터의 600-Watt H 타입-전구를 함유하는 경화 챔버를 통해 분당 3 m의 선속도로 보냈다.

코팅 방법 2

중합가능한 조성물을 코팅 블록을 사용하여 127 μm 습윤 두께로 기관 S1 또는 S2에 코팅하였다. 용매를 120 °C의 온도에서 작동하는 오븐에서 10분 동안 제거하였다. 다음으로, 메릴랜드주 가이터스버그 소재의 퓨전 유브이 시스템스로부터 입수가 가능한 전 출력으로 작동되는 600-Watt(600 joules/초) "D 타입" 전구를 사용하여 코팅을 질소 하에서 선속도 35 feet/분(11 m/분)으로 경화시켰다.

HFPOC(=O)NHCH₂CH₂CH₂NHCH₃(FC-1/AM-1)의 제조

1 리터 둥근 바닥 플라스크를 291.24 g(0.2405 mol)의 FC-1 및 21.2 g(0.2405 mol) AM-1으로 양쪽 모두 실온에서 충전시켜 흐린 용액을 얻었다. 플라스크에 와류를 일으키고, 혼합물의 온도를 45 °C로 올려 무색 투명 액체를 얻고, 이를 밤새 55 °C에서 가열하였다. 그 다음, 생성물을 75 °C 및 28 인치의 Hg 진공에서 회전 증발기에 위치시켜 메탄올을 제거함으로써 301.88 g의 점성질 약간 황색의 액체(즉, FC-1/AM-1)(공칭 분자량 = 1267.15 g/mol)를 얻었다.

HFPOC(=O)NHCH₂CH₂NHCH₂CH₃(FC-1/AM-2)의 제조

AM-1을 AM-2로 대체하는 것을 제외하고 FC-1/AM-1 제조 절차에 따라, 50 g(41.29 mmol)의 FC-1을 3.64 g(41.29 mmol)의 AM-2와 합쳐 FC-1/AM-2(공칭 분자량 = 1267.15 g/mol)를 얻었다.

HFPOC(=O)NHCH₂CH₂NHCH₂CH₂OH(FC-1/AM-3)의 제조

AM-1을 AM-3로 대체하는 것을 제외하고 FC-1/AM-1 제조 절차에 따라, 300 g(0.2477 mol)의 FC-1 및 25.8 g(0.2477 mol)의 AM-3을 반응시켜 312.0 g의 FC-1/AM-3(공칭 분자량 = 1283.15 g/mol)을 제공하였다.

HFPOC(=O)NH(CH₂CH₂NH)₄CH₂CH₂NHC(=O)HFPO(FC-1/AM-4)의 제조

AM-1을 AM-4로 대체하는 것을 제외하고 FC-1/AM-1 제조 절차에 따라, 50 g(41.29 mmol)의 FC-1을 4.80 g(20.64 mmol)의 AM-4와 합치고, 농축시켜 FC-1/AM-4(공칭 분자량 2590.4, 공칭 등가 중량 = 647.6 g/mol)를 제공하였다.

HFPOC(O)N(H)CH₂CH₂NH₂(FC-1/AM-5)의 제조

자기 교반막대가 장착된 100-mL 둥근 바닥 플라스크에 9.92 g(165 mmol)의 AM-5를 충전시켰다. 다음으로, 20 g(16.5 mmol)의 FC-1을 플라스크에 실온에서 약 1시간 넘게 첨가하였다. 추가 1시간 교반 후, 휘발 물질을 130 °C 이하의 온도 및 2.5 mm 압력에서 제거하여 FC-1/AM-5(공칭 분자량 = 1239.1 g/mol)를 제공하였다.

HFPOC(=O)NHCH₂CH₂CH₂NH₂(FC-1/AM-7)의 제조

자기 교반막대가 장착된 50-mL 둥근 바닥 플라스크에 6.12 g(82.6 mmol)의 AM-7 및 20 g(16.5 mmol)의 FC-1을 실온에서 충전시켰다. 다음으로, 혼합물을 약 30분 동안 실온에서 교반하였다. 마지막으로, 휘발 물질을 150 °C 이하의 온도 및 4.0 mm 압력에서 제거하여 FC-1/AM-7(공칭 분자량 = 1253.1 g/mol)을 제공하였다.

CH₃NHCH₂CH₂CH₂NHC(=O)-CF₂O(CF₂CF₂O)_b(CF₂O)_cCF₂O-C(=O)NHCH₂CH₂CH₂NHCH₃(FC-2/AM-1)의 제조

FC-1을 FC-2를 대체하는 것을 제외하고 FC-1/AM-1 제조 절차에 따라, 20 g(20 meq)의 FC-2를 1.76 g(20 meq)의 AM-1과 합치고, 농축시켜 FC-2/AM-1(공칭 분자량 2112.3, 공칭 등가 중량 = 1056.15 g/mol)을 제공하였다.

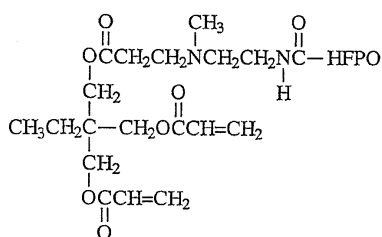
AM-6과 AC-1의 1:1 몰비 에덕트(AM-6/AC-1)의 제조

자기 교반막대가 장착된 100-mL 플라스크에 7.51 g(0.1 mol)의 AM-6 및 1.8 mg의 페노티아진을 충전시켰다. 다음으로, 29.61 g(0.1 mol)의 AC-1을 23 °C에서 압력-등화 깔대기를 통해 첨가하였다. 반응 온도를 51 °C로 올린 다음, 실온으로 다시 떨어뜨려 AM-6/AC-1(공칭 분자량 = 371.1 g/mol)을 제공하였다.

실시예 1

본 실시예는 FC-1/AM-1과 AC-1의 대략 1:1 몰비 에덕트(FC-1/AM-1/AC-1)의 제조를 기재한다.

250-mL 둥근 바닥 플라스크를 4.48 g(15.13 mmol) AC-1, 4.45 g의 테트라히드로푸란(THF) 및 1.6 mg의 페노티아진으로 충전시키고, 55 °C 유조에서 가열시켰다. 다음으로, 32 g의 THF 중 20 g(15.78 mmol)의 FC-1/AM-1을 100-mL 자아(jar)에 용해시켰다. 이 용액을 압력 등화 사이드아암(sidearm)을 구비한 60-mL 적하 깔대기에 위치시켰다. 자아를 ~3 ml의 THF로 세정하고, 이를 또한 적하 깔대기에 첨가하고, 깔대기 함유물을 38분 넘게 공기 분위기 하에서 AC-1/THF/페노티아진 혼합물에 첨가하였다. 반응물은 처음에는 탁하였으나 약 30분 후 투명해졌다. 첨가를 완료한 20분 후, 반응 플라스크를 45-55 °C에서 28 인치의 Hg 진공 하에서 회전 증발기에 위치시켜 24.38 g의 투명한 점성질 황색 액체를 얻었고, 이를 ¹H 및 ¹³C NMR 및 HPLC/질량 분광분석에 의해 특성화하였다. 생성된 물질(즉, FC-1/AM-1/AC-1)은 HPLC/질량 분광분석에 의해 결정된 다음의 대략의 몰 생성물 분포를 가졌다: 20 % AC-1, 하기 화학식을 갖는 것으로 생각되는 40 %의 모노에덕트(monoadduct) 및 40 %의 디에덕트(diadduct).



실시예 2

본 실시예는 FC-1/AM-1과 AC-2의 대략 1:1 몰비 에덕트(FC-1/AM-1/AC-2)의 제조를 기재한다.

AC-1을 AC-2로 대체하는 것을 제외하고 실시예 1의 절차에 따라, 약 35 g의 THF 중 20 g(15.78 mmol)의 FC-1/AM-1을 약 4.5 g의 THF와 1.6 mg의 페노티아진 중의 4.51 g(15.13 mmol)의 AC-2에 첨가하고, 농축시켜 FC-1/AM-1/AC-2를 제공하였다.

실시예 3

본 실시예는 FC-1/AM-1과 AC-4의 대략 1:1 몰비 에덕트(FC-1/AM-1/AC-4)의 제조를 기재한다.

AC-1을 AC-4로 대체하는 것을 제외하고 실시예 1의 절차에 따라, 약 35 g의 THF 중의 20 g(15.78 mmol)의 FC-1/AM-1을 약 6.8 g의 THF와 2.0 mg의 페노티아진 중의 6.56 g(15.33 mmol)의 AC-4에 첨가하고, 농축시켜 FC-1/AM-1/AC-4를 제공하였다.

실시예 4

본 실시예는 FC-1/AM-1과 AC-5의 대략 1:1 몰비 에덕트(FC-1/AM-1/AC-5)의 제조를 기재한다.

AC-1을 AC-5로 대체하는 것을 제외하고 실시예 1의 절차에 따라, 약 40 g의 THF 중의 20 g(15.78mmol)의 FC-1/AM-1을 8.41 g의 THF와 1.6 mg의 페노티아진 중의 8.14 g(15.48 mmol)의 AC-5에 첨가하고, 농축시켜 FC-1/AM-1/AC-5를 제공하였다.

실시예 5

본 실시예는 FC-1/AM-1과 AC-6의 1:3 몰비 에덕트(FC-1/AM-1/AC-6)의 제조를 기재한다.

AC-1을 AC-6으로 대체하는 것을 제외하고 실시예 1의 절차에 따라, 약 15 g의 THF 중 5.00 g(3.95 mmol)의 FC-1/AM-1을 2.5 g THF와 0.3 mg의 페노티아진 중의 35 g(11.84 mmol)의 AC-6에 첨가하여 농축시 FC-1/AM-1/AC-6을 제공하였다.

실시예 6

본 실시예는 FC-1/AM-2와 AC-1의 대략 1:1 몰비 에덕트(FC-1/AM-2/AC-1)의 제조를 기재한다.

AM-1을 AM-2로 대체하는 것을 제외하고 실시예 1의 절차에 따라, 약 35 g의 THF 중 20 g(15.78 mmol)의 FC-1/AM-2를 4.5 g의 THF와 1.6 mg의 페노티아진 중의 4.48 g(15.14 mmol)의 AC-1에 첨가하여 농축시 FC-1/AM-2/AC-1을 제공하였다.

실시예 7

본 실시예는 FC-1/AM-2와 AC-3(FC-1/AM-2/AC-3)의 1:1 몰비 에덕트의 제조를 기재한다.

AC-1을 AC-3으로 대체하는 것을 제외하고 실시예 7에 따라, 약 35 g의 THF 중 19.5 g(15.4 mmol)의 FC-1/AM-2를 8 g의 THF와 2.1 mg의 페노티아진 중 7.81 g(15.4 mmol)의 AC-3에 첨가하여 농축시 FC-1/AM-2/AC-3을 제공하였다.

실시예 8

본 실시예는 FC-1/AM-2와 AC-4의 대략 1:1 몰비 에덕트(FC-1/AM-2/AC-4)의 제조를 기재한다.

AC-1을 AC-4로 대체하는 것을 제외하고 실시예 7에 따라, 약 35 g의 THF 중 20 g(15.78 mmol)의 FC-1/AM-2를 6.6 g의 THF와 1.2 mg의 페노티아진 중의 6.56 g(15.33 mmol)의 AC-4에 첨가하여 농축시 FC-1/AM-2/AC-4를 제공하였다.

실시예 9

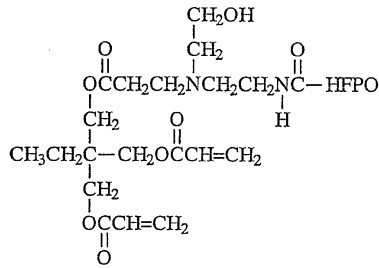
본 실시예는 FC-1/AM-2와 AC-5의 대략 1:1 몰비 에덕트(FC-1/AM-2/AC-5)의 제조를 기재한다.

AC-1을 AC-5로 대체하는 것을 제외하고 실시예 7에 따라, 약 35 g의 THF 중 20 g(15.78 mmol)의 FC-1/AM-2를 8.2 g의 THF와 1.2 mg의 페노티아진 중 8.14 g(15.48 mmol)의 AC-5에 첨가하여 농축시 FC-1/AM-2/AC-5를 제공하였다.

실시예 10

본 실시예는 FC-1/AM-3과 AC-1의 대략 1:1 몰비 에덕트(FC-1/AM-3/AC-1)의 제조를 기재한다.

AM-1을 AM-3으로 대체하는 것을 제외하고 실시예 1의 절차에 따라, 20 g(15.6 mmol)의 FC-1/AM-3을 4.43 g (14.97mmol)의 AC-1과 반응시켜 24.37 g의 생성물(FC-1/AM-3/AC-1)을 얻었고, 몰 기준으로, 약 3분의 2가 아민 모노에덕트이고, 물질 중 약 3분의 1이 상기 화합물 및 AC-1의 히드록시 모노에덕트인 것으로 생각되었다.



실시예 11

본 실시예는 FC-1/AM-3과 AC-2의 대략 1:1 몰비 에덕트(FC-1/AM-3/AC-2)의 제조를 기재한다.

AC-1을 AC-2로 대체하는 것을 제외하고 실시예 10의 절차에 따라, 약 35 g의 THF 중의 20 g(15.6 mmol)의 FC-1/AM-3을 4.4 g THF와 1.8 mg의 페노티아진 중의 4.46 g(14.97 mmol)의 AC-2에 첨가하여 농축시 FC-1/AM-3/AC-2를 제공하였다.

실시예 12

본 실시예는 FC-1/AM-3과 AC-4의 대략 1:1 몰비 에덕트(FC-1/AM-3/AC-3)의 제조를 기재한다.

AC-1을 AC-3으로 대체하는 것을 제외하고 실시예 10의 절차에 따라, 약 35 g의 THF 중 20 g(15.59 mmol)의 FC-1/AM-3을 6.5 g의 THF 중 6.48 g(15.14 mmol)의 AC-4에 첨가하여 농축시 FC-1/AM-3/AC-4를 제공하였다.

실시예 13

본 실시예는 FC-1/AM-4와 AC-1의 대략 1:4 몰비(1:1 당량) 에덕트(FC-1/AM-4/AC-1)의 제조를 기재한다.

AM-1을 AM-4로 대체하는 것을 제외하고 실시예 1의 절차에 따라, 약 40 g의 THF 중 20 g(30.88 meq)의 FC-1/AM-4를 8.8 g의 THF와 1.6 mg의 페노티아진 중의 8.77 g(29.62 meq)의 AC-1에 첨가하여 농축시 FC-1/AM-4/AC-1을 제공하였다.

실시예 14

본 실시예는 FC1/AM-5와 AC-1의 대략 1:2 몰비 에덕트(FC-1/AM-5/AC-1)의 제조를 기재한다.

AM-1을 AM-5로 대체하는 것을 제외하고 실시예 1의 절차에 따라, 9.9 g의 THF 및 10.1 g의 FS 중 5.0 g(4.04 mmol)의 FC-1/AM-5를 5.6 g THF 및 5.8 g의 FS와 0.4 mg의 페노티아진 중의 2.39 g(8.07 mmol)의 AC-1에 첨가하여 농축시 FC-1/AM-5/AC-1을 제공하였다.

실시예 15

본 실시예는 FC-1/AM-7과 AC-1의 1:2 몰비(FC-1/AM-7/AC-1) 에덕트의 제조를 기재한다.

AM-1을 AM-7로 대체하는 것을 제외하고 실시예 1의 절차에 따라, 6 g의 THF 및 6 g의 FS 중 5.0 g(3.99 mmol)의 FC-1/AM-7을 6 g의 THF 및 6 g의 FS와 0.4 mg의 페노티아진 중 2.36 g(7.98 mmol)의 AC-1에 첨가하여 농축시 FC-1/AM-7/AC-1을 제공하였다.

실시예 16

본 실시예는 FC-2/AM-1과 AC-1의 대략 1:2 몰비(1:1 당량) 에덕트(FC-2/AM-1/AC-1)의 제조를 기재한다.

FC-1을 FC-2로 대체하는 것을 제외하고 실시예 1의 절차에 따라, 약 25 g의 THF 중 10 g(9.47 meq)의 FC-2/AM-1을 3 g의 THF와 0.6 mg의 페노티아진 중의 2.80 g(9.46 meq)의 AC-1에 첨가하여 농축시 FC-2/AM-1/AC-1을 제공하였다.

실시예 17

본 실시예에는 FC-3 및 AM-6/AC-1의 1:1 몰비 에덕트(FC-3/AM-6/AC-1)의 제조를 기재한다.

자기 교반막대가 장착된 100-mL 플라스크에 3.32 g(8.97mmol)의 AM-6/AC-1, 1.17 g(8.97 mmol)의 N,N-디이소프로필-N-에틸아민, 0.7 mg의 페노티아진, 7.25 g의 에틸 아세테이트 및 8.21 g의 FS를 충전시키고, 40 °C로 가열시키고, 압력 등화 깔대기로부터 30분 넘게 10.0 g(8.97 mmol)의 FC-3, 18.62 g의 FS 및 17.92 g의 에틸 아세테이트의 혼합물을 충전시켰다. 밤새 교반한 후, 반응물을 동등한 부피의 탈이온수로 2회 세척하고, 무수 황산마그네슘 상에서 건조시키고, 여과하고, 회전 증발에 의해 농축시켰다.

실시예 18a-38b 및 비교 실시예 Aa-Ab

하기 표 1에 기록된 물질 및 양을 사용하여 기관을 중합가능한 조성물로 코팅하였다. 모든 중합가능한 성분을 10 중량% 총 고체로 희석시켰다. 2 중량%의 광개시제 PI-1 또는 1 중량%의 PI-2를 메틸 에틸 케톤 중 10% 고체 광개시제 용액을 사용하여 중합가능한 조성물에 포함시켰다. 최종 중량%의 총 고체로 희석하기 전에 광개시제를 첨가하였다. PI-1을 함유하는 제제용 메틸 이소부틸 케톤, 또는 PI-2를 함유하는 제제용 메틸 에틸 케톤을 사용하여 최종 중량%의 총 고체로 희석하였다. 하기하는 바와 같이 코팅 방법 1 또는 코팅 방법 2를 사용하여 각각의 코팅 용액을 코팅 기관에 코팅하였다.

[표 1]

실시예	희석된 중량% 고체	AC-1, 중량%	마이클 타입 에덕트 및 중량%	추가적인 불소화 아크릴레이트, 중량%	코팅 방법	기관	공칭 건조 무게, 나노미터
			FC-1/AM-1/AC-1	FC-4			
18a	2.0	85	10	5	1	S1	40
18b	2.0	85	10	5	1	S2	50
19a	2.0	85	15	0	1	S1	40
19b	2.0	85	15	0	1	S2	40
20a	2.5	85	10	5	1	S1	60
20b	2.5	85	10	5	1	S2	60
21a	2.5	85	15	0	1	S1	60
21b	2.5	85	15	0	1	S2	60
22a	2.5	90	10	0	1	S1	60
22b	2.5	90	10	0	1	S2	60
23a	2.5	95	5	0	1	S1	60
23b	2.5	95	5	0	1	S2	60
24a	2.0	95	5	0	1	S1	60
24b	2.0	95	5	0	1	S2	60

25a	2.0	97.5	2.5	0	1	S1	60
25b	2.0	97.5	2.5	0	1	S2	60
26a	2.0	98.75	1.25	0	1	S1	60
26b	2.0	98.75	1.25	0	1	S2	60
27a	2.0	99.9375	0.625	0	1	S1	60
27b	2.0	99.9375	0.625	0	1	S2	60
			FC-1/AM-1/AC-2	FC-4			
28a	2.0	95	5	0	1	S1	60
28b	2.0	95	5	0	1	S2	60
			FC-1/AM-1/AC-4	FC-4			
29a	2.0	95	5	0	1	S1	60
29b	2.0	95	5	0	1	S2	60
			FC-1/AM-2/AC-1	FC-4			
30a	2.0	95	5	0	1	S1	60
30b	2.0	95	5	0	1	S2	60
			FC-1/AM-2/AC-4	FC-4			
31a	2.0	95	5	0	1	S1	60
31b	2.0	95	5	0	1	S2	60
			FC-1/AM-1/AC-1	FC-4			
32a	3.0	20	10	70	2	S1	1300 nm 습윤 두께

							용매 제거 전
33a	3.0	30	10	60	2	S1	1300 nm 습윤 두께, 용매 제거 전
34a	3.0	50	10	40	2	S1	1300 nm 습윤 두께, 용매 제거 전
35a	3.0	60	20	20	2	S1	1300 nm 습윤 두께, 용매 제거 전
36	2	20	10	70	1	S2	60
37	2	20	70	10	1	S2	60
			FC-1/AM-1/AC-1	FC-5			
38a	2.5	85	10	5	1	S1	60
38b	2.5	85	10	5	1	S2	60
비교예 Aa	2.5	100	0	0	1	S1	60
비교예 Ab	2.5	100	0	0	1	S2	60

접촉각 측정 절차를 사용하여 코팅을 평가하여 물 사용시 접촉각(정지, 진출 및 후퇴) 및 헥사데칸을 사용시 진출 및 후퇴를 결정하였다. 이러한 분석 결과를 표 2(하기)에 보고한다.

[표 2]

실시예	물 사용시 접촉각			헥사데칸 사용시 접촉각		
	정지	진출	후퇴	진출	후퇴	정지
18a	108	119	87	69	62	NM
18b	109	121	88	69	60	NM
19a	104	15	76	66	56	NM
19b	106	119	80	67	57	NM
20a	106	118	82	68	57	NM
21a	103	115	73	65	52	NM
22a	103	115	75	64	54	NM
23a	88	101	55	47	39	NM
24a	81	96	43	51	34	NM
25a	77	92	41	42	28	NM
26a	67	83	36	33	NM	NM
27a	64	80	33	29	NM	NM
28a	79	94	43	44	30	NM
29a	79	90	39	52	31	NM
30a	89	98	49	53	39	NM
31a	77	94	40	42	27	NM
32a	97	NM	NM	NM	NM	75
33a	100	NM	NM	NM	NM	74
34a	99	NM	NM	NM	NM	73
35a	101	NM	NM	NM	NM	78
36	110	123	91	72	62	NM
37	110	119	75	71	61	NM
38a	102	115	74	63	53	NM
비교예 Aa	59	76	47	18	NM	NM

60 nm의 공칭 코팅 두께에서 다수의 코팅된 매트 필름에 대해 500 rubs 이하로 치즈클러치 내구성 시험을 수행하였다. 그 결과를 표 3(하기)에 보고하며, 여기서 "Y"는 "예"를, "N"은 "아니오"를 의미한다.

[표 3]

실시에	스타일러스에 가한 추, 그램	와이프의 수	치즈클러치 내마모성 시험 결과			
			치즈클러치 와이프 전		치즈클러치 와이프 후	
			잉크 반발성, 예/아니오	잉크 비트 업, 예/아니오	잉크 반발성, 예/아니오	잉크 비트 업, 예/아니오
20b	725	200	Y	Y	Y	Y
21b	725	200	Y	Y	Y	Y
22b	725	200	Y	Y	Y	Y
23b	725	200	Y	Y	Y	Y
비교예 Ab	725	200	N	N	N	N
24b	1000	500	Y	Y	Y	Y
25b	1000	500	Y	Y	Y	Y
26b	1000	100	Y	Y	Y	Y
27b	1000	500	N	N	N	N
28b	1000	200	Y	Y	Y	Y
29b	1000	200	Y	Y	Y	Y
30b	1000	500	Y	Y	Y	Y
31b	1000	200	Y	Y	Y	Y
38b	725	150	Y	Y	Y	Y

본 발명의 다양한 변형 및 변화가 본 발명의 범위 및 기술사상에서 벗어남이 없이 당업자에 의해 이루어질 수 있으며, 본 발명은 본 명세서에 나타난 예시적인 실시양태로 과도하게 제한되지 않는다는 점이 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 한 예시적인 실시양태에 따른 복합 물품의 개략적 측면도이고, 도 2는 본 발명의 한 예시적인 실시양태에 따른 정보 디스플레이 프로텍터의 개략적 측면도이다.

상세한 설명

본 발명에 따른 중합가능한 조성물은 하나 이상의 중합가능한(메트)아크릴 기에 결합된 하나 이상의 불소화 폴리에테르 잔지를 갖는 하나 이상의 화합물을 포함한다. 대체로, 이러한 화합물은 일반적으로 하나 이상이 아크릴 기인 다수의 (메트)아크릴 기를 갖는 화합물에 반응성 불소화 폴리에테르를 마이클 타입 첨가함으로써 제조가능하다.

마이클 타입 첨가에 대해 아크릴과 메타크릴 기는 전형적으로 차등적 반응성을 갖는다. 전형적으로, 마이클 타입 첨가는 아크릴 기를 사용한 경우 용이하게 일어나며(예를 들면, 임의적으로 온화한 가열을 사용하여, 반응성 불소화 폴리에테르를 아크릴 기를 갖는 화합물과 단순히 합친 경우, 비록 반드시 그런 것은 아니지만 전형적으로 자발적 마이클 타입 첨가가 일어남), 메타크릴 기의 경우 어렵지만 마이클 타입 첨가가 일어날 수 있다. 이러한 이유로, 비록 폴리(메트)아크릴은 추가의 (메트)아크릴 기(예를 들면, 메타크릴레이트 또는 메타크릴아미도 관능기의 일부로서)도 가질 수 있지만 전형적으로 하나 이상의 아크릴 기(예를 들면, 아크릴옥시 또는 아크릴아미도 관능기의 일부로서)를 갖는다.

산 또는 염기 촉매를 첨가하여 반응성 불소화 폴리에테르와 폴리(메트)아크릴 화합물의 반응을 용이하게 할 수 있다. 유용한 산 촉매는 예를 들면, 루이스 산(예를 들면, AlCl₃, MgCl₂) 및 브론스테드 산을 포함한다. 유용한 염기 촉매는 예를 들면, 비친핵성 3급 아민(예를 들면, N,N,N',N'-테트라메틸-1,8-나프탈렌디아민, 1,8-디아자바이시클로[5.4.0]운데크-7-엔, 1,5-디아자바이시클로[4.3.0]논-5-엔)을 포함한다.

유용한 폴리(메트)아크릴은 예를 들면, (a) 디(메트)아크릴 화합물, 예를 들면 1,3-부틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 모노아크릴레이트 모노메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 알콕실화 지방족 디아크릴레이트, 알콕실화 시클로hex산 디메탄올 디아크릴레이트, 알콕실화 hex산디올 디아크릴레이트, 알콕실화 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 카프로락톤 변형 네오펜틸글리콜 히드록시피발레이트 디아크릴레이트, 카프로락톤 변형 네오펜틸글리콜 히드록시피발레이트 디아크릴레이트, 시클로hex산디메탄올 디아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 에톡실화 (10) 비스페놀 디아크릴레이트, 에톡

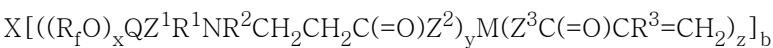
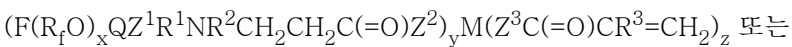
실화 (3) 비스페놀 디아크릴레이트, 에톡실화 (30) 비스페놀 디아크릴레이트, 에톡실화 (4) 비스페놀 디아크릴레이트, 히드록시피발알데히드 변형 트리메틸올프로판 디아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (200) 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (400) 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (600) 디아크릴레이트, 프로폭실화 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리시클로데칸디메탄올 디아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트; (b) 트리(메트)아크릴 화합물, 예를 들면 글리세롤 트리아크릴레이트, 에톡실화 트리아크릴레이트(예를 들면, 에톡실화 (3) 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 에톡실화 (6) 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 에톡실화 (9) 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 에톡실화 (20) 트리아크릴레이트), 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 프로폭실화 트리아크릴레이트(예를 들면, 프로폭실화 (3) 글리세릴 트리아크릴레이트, 프로폭실화 (5.5) 글리세릴 트리아크릴레이트, 프로폭실화 (3) 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 프로폭실화 (6) 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트 트리아크릴레이트; (c) 고급 관능가(메트)아크릴 함유 화합물, 예를 들면 디트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 에톡실화 (4) 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 카프로락톤 변형 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트; (d) 올리고머 (메트)아크릴 화합물, 예를 들면 우레탄 아크릴레이트, 폴리에스테르 아크릴레이트, 에폭시 아크릴레이트; 상기의 폴리아크릴아미드 유사체 및 그들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함한다. 이러한 화합물은 예를 들면, 펜실바니아주 엑스톤 소재의 사르토머 캄파니(Sartomer Company), 조지아주 스미르나 소재의 유씨비 케미칼스 코퍼레이션(UCB Chemicals Corporation), 및 위스콘신주 밀와우케 소재의 알드리치 케미칼 캄파니(Aldrich Chemical Company)와 같은 매주로부터 널리 입수가능하다. 추가의 유용한 (메트)아크릴레이트 물질은 예를 들면, U.S. 4,262,072(Wendling et al.)에 기재된 바와 같이 히단토인 잔지 함유 폴리(메트)아크릴레이트를 포함한다.

또한, 유용한 폴리(메트)아크릴은 예를 들면, 자유 라디칼성 중합가능한 (메트)아크릴레이트 올리고머, 및 (메트)아크릴 기 중 하나 이상이 아크릴 기인 현수 (메트)아크릴 기를 갖는 중합체를 포함한다.

유용한 (메트)아크릴레이트 올리고머는 (메트)아크릴레이트화 폴리에테르 및 폴리에스테르 올리고머를 포함한다. 유용한 아크릴레이트화 폴리에테르 올리고머의 예는 예를 들면, 사르토머 캄파니로부터 상표명 "SR259" 및 "SR344" 하에 입수가능한 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트를 포함한다. 아크릴레이트화 폴리에스테르 올리고머는 예를 들면, 유씨비 케미칼스 코퍼레이션으로부터 상표명 "에베크릴(EBECRYL) 657" 및 "에베크릴 830" 하에 입수가능하다.

다른 유용한 (메트)아크릴레이트 올리고머는 (메트)아크릴레이트화 에폭시, 예를 들면 에폭시-관능 물질의 디아크릴레이트화 에스테르(예를 들면, 비스페놀 A 에폭시-관능 물질의 디아크릴레이트화 에스테르) 및 (메트)아크릴레이트화 우레탄을 포함한다. 유용한 (메트)아크릴레이트화 에폭시는 예를 들면, 유씨비 케미칼스 코퍼레이션으로부터 상표명 "에베크릴 3500", "에베크릴 3600", "에베크릴 3700" 및 "에베크릴 3720" 하에 입수가능한 아크릴레이트화 에폭시를 포함한다. 유용한 (메트)아크릴레이트화 우레탄은 예를 들면, 유씨비 케미칼스 코퍼레이션으로부터 상표명 "에베크릴 270", "에베크릴 1290", "에베크릴 8301" 및 "에베크릴 8804" 하에 입수가능한 아크릴레이트화 우레탄을 포함한다.

본 발명의 한 실시양태에서, 마이클 타입 첨가 화합물은 하기 화학식에 의해 설명된다.



각각의 R_f 는 독립적으로 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 불소화 알킬렌 기를 나타낸다. 예를 들면, R_f 는 부분적으로 불소화 기, 예를 들면 $-CF_2CF_2CH_2-$, $-CH_2CF_2CH_2-$, 또는 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 과불소화 알킬렌 기, 예를 들면 $-CF_2-$, $-CF(CF_3)-$, $-CF_2CF_2-$, $-CF_2CF_2CF_2-$, $-CF(CF_3)CF_2-$, $-CF_2CF(CF_3)-$ 또는 $-(CF_2)_6-$ 일 수 있다. 각각의 R_f 는 독립적으로 선택되기 때문에, $-(R_fO)_x-$ 는 예를 들면, $-(CF(CF_3)CF_2O)_8-$, $-(CF_2CF_2O)_3(CF(CF_3)CF_2O)_{12}-$, $(CF_2CF_2O)_2(CF(CF_3)CF_2O)_{98}(CF_2CF_2O)-$ 등을 나타낼 수 있다.

각각의 x 는 독립적으로 2 이상의 정수를 나타낸다. 예를 들면, x 는 3을 초과하거나 4를 초과할 수 있다.

각각의 Q는 독립적으로 $-CF_2-$, $-CF(CF_3)-$, $-CF_2CF_2-$, $-CF_2CF_2CF_2-$, $-CF_2CF(CF_3)-$, $-CF(CF_3)CF_2-$, $-CF_2CF_2CH_2-$, $-CF_2CH_2-$, $-CF_2CF_2C(=O)-$, $-CF_2C(=O)-$, $-CF(CF_3)C(=O)-$, $-CF(CF_3)CH_2-$, 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기, 또는 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 헤테로알킬렌 기를 나타낸다.

각각의 Z^1 , Z^2 및 Z^3 는 독립적으로 $-S-$, $-O-$, $-NH-$ 또는 $-NR^2-$ 를 나타낸다.

각각의 R^1 은 독립적으로 알킬렌, 아탈킬렌 또는 헤테로알킬렌 기를 나타낸다. 예를 들면, 각각의 R^1 은 1 또는 2 개로부터 6, 8, 10, 12 개, 또는 심지어 18 개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬렌, 아탈킬렌 또는 헤테로알킬렌 기를 나타낼 수 있고, 1, 2, 3 또는 4 개 이상의 임의적으로 치환된 현수식 헤테로원자(예를 들면, $-O-$, $-S-$, $-NH-$, $-N(R^2)-$)를 가질 수 있다. 그 예는 $-CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2-$, $-CH_2NHCH_2CH_2CH_2NHCH_2-$, $-CH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2NHCH_2CH_2N(CH_2CH_3)CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2-$ 및 $-CH_2-$ 를 포함한다.

각각의 R^2 는 독립적으로 H, 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, $-CH_2CH_2C(=O)Z^2M(Z^3C(=O)CR^3=CH_2)_z$ 또는 $-R^1Z^1Q(OR_f)_x$ F를 나타낸다.

각각의 R^3 는 독립적으로 H, F 또는 메틸을 나타낸다.

각각의 y 및 z는 독립적으로 1 이상의 정수를 나타낸다. 예를 들면, y 및(또는) z는 1, 2 또는 3일 수 있다.

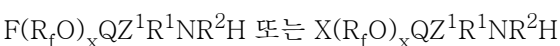
각각의 M은 원자가 y + z를 갖는 다가 유기 기를 나타낸다. 한 실시양태에서, M은 3 이상의 원자수를 갖는 다가 유기 기일 수 있다. 다가 기 M의 예는 2,2-비스(일로메틸)부탄-1-일, 에틸렌, 2,2-비스(일로메틸)-프로판-1,3-디일, 및 2,2,6,6-테트라키스(일로메틸)-4-옥사헵탄-1,7-디일, 부탄-1,3-디일, 헥산-1,6-디일 및 1,4-비스(일로메틸)시클로헥산을 포함한다.

각각의 X는 원자가 b를 갖는 다가 유기 기를 나타내고, b는 2 이상의 정수를 나타낸다. 예를 들면, X는 3 개 이상의 퍼플루오로알킬렌옥시 기를 포함하는 퍼플루오로알킬렌디옥시 기일 수 있다.

각각의 b는 독립적으로 2 이상의 정수를 나타낸다.

반응성 불소화 폴리에테르는 예를 들면, 대응하는 불소화 폴리에테르 에스테르(불소화 폴리에테르 다중-에스테르 포함) 또는 대응하는 불소화 폴리에테르 산 할리드(불소화 폴리에테르 다중-산 할리드 포함), 전형적으로 산 불소화물, 친핵성 화합물, 예를 들면 이 1차(diprimary), 이 2차(dissecondary), 또는 1차 및 2차가 혼합된 디아민 및 고급 폴리아민(예를 들면, 트리에틸렌테트라민)인 알킬렌디아민과 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 이러한 경우, 전형적으로, 생성된 반응성 불소화 폴리에테르 에덕트가 평균적으로, 반응성 불소화 폴리에테르 분자 당 하나 이상의 친핵성 기를 갖도록 화학량을 조정할 수 있다.

따라서, 한 실시양태에서, 유용한 반응성 불소화 폴리에테르를 하기 화학식으로 나타낸다.



상기 식 중, R_f , x, Q, Z^1 , R^1 , R^2 및 X는 앞서 정의한 바와 같다.

한 실시양태에서, 본 발명에 따른 중합가능한 조성물은 촉매의 보조 또는 보조 없이 불소화 폴리에테르로부터 다관능 아크릴레이트에 마이클 타입 첨가함으로써 반응성 제조될 수 있다.

또다른 실시양태에서, 본 발명에 따른 중합가능한 조성물은 아미노 알코올(예를 들면, N-메틸에탄올아민)과 폴리아크릴레이트(예를 들면, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트)의 반응에 의해 얻어진 물질과 같이 중합가능한 잔지 및 유리 히드록실기를 갖는 예비형성된 마이클 타입 에덕트 및 불소화 폴리에테르 산 할리드의 반응에 의해 제조될 수 있다.

반응성 불소화 폴리에테르의 혼합물을 사용하여 본 발명에 따른 중합가능한 조성물을 제조할 수 있다는 것이 당업자에게 자명할 것이다. 유사하게, 본 발명에 따른 중합가능한 조성물이 전형적으로 "그대로" 사용되거나 또는 예를 들면, 통상적인 방법을 사용하여 추가 정제하여 사용될 수 있는 에덕트의 혼합물(예를 들면, 통계적 혼합물)의 형태로 제조될 수 있다는 점이 당업자에게 자명할 것이다.

반응성 불소화 폴리에테르 제조 절차 및 물질에 관한 추가 상세는 예를 들면, 미국 특허 3,242,218(Miller), 3,322,826(Moore), 3,250,808(Moore et al.), 3,274,239(Selman), 3,293,306(Le Bleu et al.), 3,810,874(Mitsch et al.), 3,544,537(Trace), 3,553,179(Bartlett), 3,864,318(Caporiccio et al.), 4,321,404(Williams et al.), 4,647,413(Savu), 4,818,801(Rice et al.), 4,472,480(Olson), 4,567,073(Larson et al.), 미국 특허 4,830,910(Larson) 및 5,306,758(Pellerite)에서 찾을 수 있다.

본 발명에 따른 중합가능한 조성물은 하나 이상의 추가의 자유 라디칼성 중합가능한 단량체를 추가로 포함할 수 있다. 폴리(메트)아크릴 화합물 단량체, 올리고머 및 앞서 언급한 중합체 외에, 유용한 자유 라디칼성 중합가능한 단량체는 예를 들면, 스티렌 및 치환된 스티렌(예를 들면, 1,4-디비닐벤젠, 알파-메틸스티렌), 비닐 에스테르(예를 들면, 비닐 아세테이트), 비닐 에테르(예를 들면, 부틸 비닐 에테르), N-비닐 화합물(예를 들면, N-비닐-2-피롤리돈, N-비닐카프롤락탐), 아크릴아미드 및 치환된 아크릴아미드(예를 들면, N,N-디알킬아크릴아미드), 일관능 (메트)아크릴레이트(예를 들면, 이소옥틸 (메트)아크릴레이트, 노닐페놀 에톡실레이트 (메트)아크릴레이트, 이소노닐 (메트)아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 이소보닐 (메트)아크릴레이트, 2-(2-에톡시에톡시)에틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 부탄디올 모노 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴로니트릴, 말레산 무수물, 이타콘산, 이소데실 (메트)아크릴레이트, 도데실 (메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, 메틸 (메트)아크릴레이트, 헥실 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 히드록시 관능 폴리카프로락톤 에스테르 (메트)아크릴레이트, 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 히드록시이소프로필 (메트)아크릴레이트, 히드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트, 시클로헥실 (메트)아크릴레이트, n-헥실 (메트)아크릴레이트, 2-에톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 이소데실 (메트)아크릴레이트, 2-메톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-(2-에톡시에톡시)에틸 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 2-페녹시에틸 (메트)아크릴레이트, 이소시아나토에틸 (메트)아크릴레이트, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 벤질 (메트)아크릴레이트, 트리데실 (메트)아크릴레이트, 카프로락톤 (메트)아크릴레이트, 히드록시이소부틸 (메트)아크릴레이트, 및 테트라히드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트) 및 그들의 조합물을 포함한다. 이러한 화합물은 예를 들면, 펜실바니아주 엑스톤 소재의 사르토퍼 캄파니, 조지아주 스미르나 소재의 유씨비 케미칼스 코퍼레이션, 및 위스콘신주 밀와우케 소재의 알드리치 케미칼 캄파니와 같은 매주로부터 널리 입수가 가능하다.

또한, 본 발명에 따른 중합가능한 조성물은 추가의 중합가능한 물질, 예를 들면 에폭시 수지(들) 및 페놀성 수지를 포함할 수 있다.

또한, 불소화 (메트)아크릴레이트 화합물을 본 발명의 중합가능한 조성물에 포함시킬 수 있다. 적합한 불소화 (메트)아크릴레이트 화합물의 예는 미소우리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)로부터 입수가 가능한 1H,1H-2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부틸 아크릴레이트, 양쪽 모두 뉴 햄프셔주 윈드함 소재의 란카스터 신씨시스(Lancaster Synthesis)로부터 입수가 가능한 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실 아크릴레이트 및(또는) ω -히드로-2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로펜틸 아크릴레이트, 미국 특허 6,664,354(Savu et al.)의 실시예 2A 및 2B의 절차에 의해 제조된 $C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OC(=O)CH=CH_2$, 및 (퍼플루오로시클로헥실) 메틸 아크릴레이트를 비롯한 미국 특허 4,968,116(Hulme-Lowe et al.) 및 5,239,026(Babirad et al.)에 언급된 불소화(메트)아크릴 화합물을 포함한다.

임의의 양의 마이클 타입 에덕트가 중합가능한 조성물 중에 존재할 수 있다. 예를 들면, 청정성, 내구성 및 내스트래치성이 바람직한 적용분야에서, 마이클 타입 에덕트의 양은 중합가능한 조성물의 총 중량을 기준으로 20 중량% 이하, 예를 들면 10 중량% 이하 또는 심지어 5 중량% 이하일 수 있다. 저 굴절률이 바람직한 적용분야에서, 중합가능한 조성물 중 마이클 타입 에덕트의 양은 50, 60, 70 또는 심지어 80 중량% 이상, 95 중량% 이상까지 존재할 수 있다.

경화를 용이하게 하기 위해, 본 발명에 따른 중합가능한 조성물은 하나 이상의 자유 라디칼 열 개시제 및(또는) 광개시제를 추가로 포함할 수 있다. 전형적으로, 이러한 개시제 및(또는) 광개시제는 존재하는 경우, 중합가능한 조성물의 총 중량을 기준으로 중합가능한 조성물의 10 중량% 미만, 더욱 전형적으로 5 중량%를 차지한다. 자유 라디칼 경화 기술은 당업계에 공지되어 있고, 예를 들면 열 경화 방법, 뿐만 아니라 방사선 경화 방법, 예를 들면 전자빔 또는 자외선 방사를 포함한다. 자유 라디칼 열 및 광중합 기술에 관한 추가 상세는 예를 들면, 미국 특허 4,654,233(Grant et al.), 4,855,184(Klun et al.)

및 6,224,949(Wright et al.)에서 찾을 수 있다. 또한, 감작제, 예를 들면 미시시피주 파스카고울라 소재의 퍼스트 케미칼 코퍼레이션(First Chemical Corporation)으로부터 상업적으로 입수가 가능한 2-이소프로필티옥산톤을 예를 들면, "이르가큐어(IRGACURE) 369"와 같은 광개시제(들)와 함께 사용할 수 있다.

유용한 자유 라디칼 열 개시제는 예를 들면, 아조, 과산화물, 과황산화물, 및 산화환원 개시제 및 그들의 조합물을 포함한다.

적합한 아조 개시제는 예를 들면, 모두 델라웨어주 월밍톤 소재의 이. 아이. 듀폰 드 네모아스 앤드 캄파니(E. I. du Pont de Nemours and Company)로부터 입수가 가능한 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴)(상표명 "바조 (VAZO) 33" 하에 입수가 가능), 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판) 디히드로클로리드(상표명 "바조 50" 하에 입수가 가능), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)(상표명 "바조 52" 하에 입수가 가능), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(상표명 "바조 64" 하에 입수가 가능), 2,2'-아조비스-2-메틸부티로니트릴(상표명 "바조 67" 하에 입수가 가능), 및 1,1'-아조비스(1-시클로헥산카르보니트릴)(상표명 "바조 88" 하에 입수가 가능), 및 2,2'-아조비스(메틸 이소부티레이트)(일본 오사카 소재의 와코 퓨어 케미칼 인더스트리즈, 리미티드(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)로부터 상표명 "V-601" 하에 입수가 가능)를 포함한다.

적합한 과산화물 개시제는 예를 들면, 벤조일 과산화물, 아세틸 과산화물, 라우로일 과산화물, 데카노일 과산화물, 디세틸 퍼옥시디카르보네이트, 디(4-t-부틸시클로헥실) 퍼옥시디카르보네이트(일리노이주 시카고 소재의 아크조 케미칼스(Akzo Chemicals)로부터 상표명 "퍼카독스(PERKADOX) 16" 하에 입수가 가능), 디(2-에틸헥실) t-부틸퍼옥시피발레이트(뉴욕주 버팔로 소재의 아토켄 노스 아메리카(Atochem North America), 류시돌 디비전(Lucidol Division)으로부터 상표명 "루퍼솔(LUPERSOL) 11" 하에 입수가 가능), t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트(아크조 케미칼스로부터 상표명 "트리گون옥스(TRIGONOX) 21-C50" 하에 입수가 가능), 및 디쿠밀 과산화물을 포함한다.

적합한 과황산화물 개시제는 예를 들면, 과황산칼륨, 과황산나트륨 및 과황산암모늄을 포함한다.

적합한 산화환원(산화-환원) 개시제는 예를 들면, 소듐 메타바이суль피트 및 소듐 바이суль피트를 비롯한 환원제와 과황산화물 개시제의 조합물, 유기 과산화물 및 3급 아민(예를 들면, 벤조일 과산화물과 디메틸아닐린) 기재의 시스템, 및 유기 히드로퍼옥시드 및 전이 금속(예를 들면, 큐멘 히드로퍼옥시드와 코발트 나프테네이트) 기재의 시스템을 포함한다.

유용한 자유 라디칼 광개시제는 예를 들면, 아크릴레이트 중합체의 UV 경화에 유용한 것으로 공지된 것들을 포함한다. 이러한 개시제는 벤조페논 및 그의 유도체(아크릴레이트화 벤조페논 포함), 벤조인, 알파-메틸벤조인, 알파-페닐벤조인, 알파-알릴벤조인, 알파-벤질벤조인, 벤조인 에테르, 예를 들면 벤질 디메틸 케탈(뉴욕주 타리타운 소재의 시바 스페셜티 케미칼스 코퍼레이션(Ciba Specialty Chemicals Cooperation)으로부터의 상표명 "이르가큐어 651" 하에 상업적으로 입수가 가능함), 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 에틸 에테르, 벤조인 n-부틸 에테르, 아세토페논 및 그의 유도체, 예를 들면 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판온(시바 스페셜티 케미칼스 코퍼레이션으로부터 상표명 "다로커(DAROCUR) 1173" 하에 상업적으로 입수가 가능) 및 1-히드록시시클로헥실 페닐 케톤(또한, 시바 스페셜티 케미칼스 코퍼레이션으로부터 상표명 "이르가큐어 184" 하에 상업적으로 입수가 가능), 또한, 시바 스페셜티 케미칼스 코퍼레이션으로부터 상표명 "이르가큐어 907" 하에 상업적으로 입수가 가능한 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-(4-모르폴리닐)-1-프로판온, 시바 스페셜티 케미칼스 코퍼레이션으로부터 상표명 "이르가큐어 369" 하에 상업적으로 입수가 가능한 2-벤질-2-(디메틸아미노)-1-[4-(4-모르폴리닐)페닐]-1-부탄온, 방향족 케톤, 예를 들면 벤조페논 및 그의 유도체 및 안트라퀴논 및 그의 유도체, 오늄염, 예를 들면 디아조늄염, 요오도늄염, 술포늄염, 티타늄 착물, 예를 들면 또한, 시바 스페셜티 케미칼스 코퍼레이션으로부터 상표명 "CGI 784 DC" 하에 상업적으로 입수가 가능한 것, 우라닐 염, 할로메틸니트로벤젠, 및 모노- 및 비스-아실포스핀, 예를 들면 시바 스페셜티 케미칼스 코퍼레이션으로부터 상표명 "이르가큐어 1700", "이르가큐어 1800", "이르가큐어 1850", "이르가큐어 819" "이르가큐어 2005", "이르가큐어 2010", "이르가큐어 2020" 및 "다로커 4265" 하에 입수가 가능한 것들을 포함한다. 2 개 이상의 광개시제의 조합물을 사용하여 예를 들면, 우수한 표면 및 완전한 경화를 동시에 달성할 수 있다.

본 발명에 따른 중합가능한 조성물은 임의적으로, 하나 이상의 추가의 성분, 예를 들면 항산화제, 광 안정제, 충전제, 향, 착색제, 정전지 방지제, 무기 나노입자 및(또는) 용매를 함유할 수 있다.

본 발명에 따른 중합가능한 조성물은 기관에 코팅되고, 적어도 부분적으로 경화되어 예를 들면, 도 1에 도시된 복합 물품을 제공할 수 있다. 이제 도 1을 참조하면, 예시적인 복합 물품(10)은 그 위에 배치된 적어도 부분적으로 중합된 중합가능한 코팅(12)을 갖는 기관(14)을 포함한다. 일부 실시양태에서, 중합된 코팅은 굽힘 저항성, 낙서 저항성, 내오염성, 접착 박리, 저 굴절률 및 발수성 중 하나 이상을 제공하는 보호 코팅을 형성할 수 있다.

적합한 기관은 예를 들면, 유리(예를 들면, 창 및 광학적 요소, 예를 들면 렌즈 및 거울), 세라믹(예를 들면, 세라믹 타일), 시멘트, 암석, 페인팅된 표면(예를 들면, 차체 패널, 선박 표면), 금속(예를 들면, 건축용 기둥), 종이(예를 들면, 접착 박리 라이너), 판지(예를 들면, 식품 용기), 열경화성 물질, 열가소성 물질(예를 들면, 폴리카르보네이트, 아크릴, 폴리올레핀, 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리이미드, 페놀성 수지, 셀룰로오스 디아세테이트, 셀룰로오스 트리아세테이트, 폴리스티렌, 및 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체) 및 그들의 조합물을 포함한다. 기관은 필름, 시트이거나 일부 다른 형태를 가질 수 있다. 기관은 임의적으로, 그 위에 세라머(ceramer) 하드코트를 갖는 투명 또는 반투명 표시 소자를 가질 수 있다.

중합가능한 조성물을 통상적인 기술, 예를 들면 분사, 나이프 코팅, 노치 코팅, 역 롤 코팅, 그라비아 코팅, 침지 코팅, 바 코팅, 플러드(flood coating) 또는 스핀 코팅(spin coating)에 의해 기관에 도포할 수 있다. 전형적으로, 중합가능한 조성물을 비교적 얇은 층으로서 기관에 도포하여 비록 더 얇거나 더 두꺼운 층도 사용할 수 있지만(예를 들면, 100 μm 또는 그 이상까지의 두께를 가짐) 40 nm 내지 60 nm 범위의 두께를 갖는 건조 경화된 층을 만든다. 다음으로, 전형적으로 임의적 용매를 적어도 부분적으로 (예를 들면, 가압 공기 오븐 사용) 제거한 다음, 중합가능한 조성물을 적어도 부분적으로 중합(즉, 경화)하여 예를 들면, 앞서 기재한 바와 같은 내구성 코팅을 형성한다.

본 발명에 따른 복합 물품은 예를 들면, 안경 렌즈, 거울, 창, 접착 박리 라이너 및 낙서 방지 필름을 포함한다.

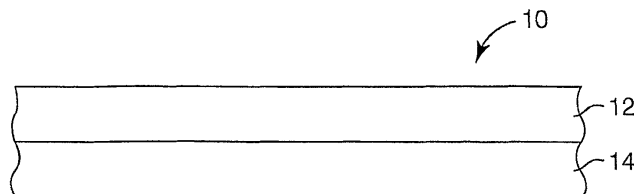
또한, 본 발명에 따른 복합 물품은 정보 디스플레이 프로텍터를 포함할 수 있다. 예로써, 도 2는 일반적으로 (230)으로 표시되는 예시적인 정보 디스플레이 프로텍터를 도시한다. 가요성 투명 필름(233)의 제1 주 표면(202)은 임의적 보호 라이너(232)와 접촉하는 접착제 층(234)을 지지한다. 접착제(234)의 외 표면(204)은 예를 들면, 도시된 바와 같이 임의적으로 마이크로텍스처링(microtexturing)될 수 있다. 전형적으로, 마이크로텍스처링은 디스플레이 스크린에 적용시 공기 기포가 정보 디스플레이 프로텍터(230)로부터 빠져나오는 것을 도와 정보 디스플레이 프로텍터(230)와 디스플레이 스크린(도시되지 않음) 간의 우수한 광학적 커플링을 제공하도록 돕는다. 하드코트 층(236)은 필름(233)의 제2 주 표면(206) 상에 지지된다. 하드코트 층(236)은 임의적으로 예를 들면, 도시된 바와 같은 거친 외향 표면(237)을 가지며, 이는 사용시 정보 디스플레이 프로텍터(230)가 접촉되는 디스플레이 스크린에 현휘 보호를 제공하고, 스타일러스(stylus)를 사용한 정보 디스플레이 프로텍터(230)에의 기록을 용이하게 한다. 본 발명에 따른 항오염성 코팅 조성물(238)은 하드코트(236)의 상부 표면(237)에 지지되고, 전형적으로, 하드코트(236)의 거친 상부 표면(237)이 뷰잉(viewing) 표면(231)에 반복되도록 충분히 얇다.

세라머 하드코트, 기관 및 디스플레이 소자에 관한 추가 상세는 예를 들면, 미국 특허 6,660,389(Liu et al.) 및 미국 특허 공보 2003/0068486(Amey et al.)에서 찾을 수 있다.

본 발명의 목적 및 이점을 하기 비제한적인 실시예에 의해 추가로 예시하지만, 실시예에 나타난 특정 물질 및 양, 뿐만 아니라 다른 조건 및 상세는 본 발명을 과도하게 제한하는 것으로 해석되지 않아야 한다.

도면

도면1



도면2

