



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년01월22일

(11) 등록번호 10-1820991

(24) 등록일자 2018년01월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09D 167/08 (2006.01) C08F 220/18 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-7033768

(22) 출원일자(국제) 2011년05월26일

심사청구일자 2015년12월28일

(85) 번역문제출일자 2012년12월26일

(65) 공개번호 10-2013-0082454

(43) 공개일자 2013년07월19일

(86) 국제출원번호 PCT/US2011/038034

(87) 국제공개번호 WO 2011/150147

국제공개일자 2011년12월01일

(30) 우선권주장

12/789,059 2010년05월27일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

JP2010106240 A*

US20050027063 A1*

US05270378 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

(73) 특허권자

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니

미국 19805 텔라웨어주 월밍تون 피.오. 박스 2915
센터 로드 974 체스트넛 런 플라자

(72) 발명자

브라운, 제랄드, 오론드

미국 19803 텔라웨어주 월밍تون 프로스펙트 애비뉴
104

펭, 시안준

미국 19707 텔라웨어주 호케신 웨스트우즈 불러바
드 67

(74) 대리인

양영준, 양영환, 김영

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 양래청

(54) 발명의 명칭 용매계 플루오로중합체 첨가제 및 코팅 조성물에서의 그의 용도

(57) 요 약

본 발명은 용매계 플루오로중합체를 포함하는 조성물 및 코팅 첨가제로서의 그의 용도, 및 플루오로중합체를 포함하는 코팅 조성물에 관한 것이다. 용매계 플루오로중합체를 포함하는 코팅 조성물은 균일한 퍼짐성, 및 코팅 기재에 대한 세정성 및 증가된 접촉각을 포함하는 바람직한 특성을 제공한다. 코팅 조성물을 사용하여 기재를 처리하는 방법이 추가로 제공된다.

명세서

청구범위

청구항 1

플루오로중합체 조성물 및 코팅 베이스를 포함하는 코팅 조성물로서, 플루오로중합체 조성물은 플루오로중합체 및 유기 용매를 포함하고, 추가로 플루오로중합체는 임의의 순서로 하기의 중합체 단위의 반복 단위:

I: $[R_f-X-Y-C(O)-CZ-CH_2]_a-$

II: $[R_f-X-Y-C(O)-CH-CH_2]_b-$

III: $[R^1-O-C(O)-C(CH_3)-CH_2]_c-$

IV: $[R^1-O-C(O)-CH-CH_2]_d-$

V: $[R^2-O-C(O)-CH-CH_2]_e-$

VI: $[R^2-O-C(O)-C(CH_3)-CH_2]_g-$

VII: $[R^3-Y-C(O)-CT-CH_2]h-$

[여기서,

R_f 는, 선택적으로 적어도 하나의 산소 원자가 개재된, 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 퍼플루오로알킬 기, 또는 이들의 둘 이상의 혼합물이고;

X는, 선택적으로 트라이아졸, 산소, 질소, 또는 황을 함유하는, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 유기 2가 연결 기, 또는 그 조합이고;

Y는 O, S 또는 N(R)이며, 여기서 R은 H 또는 C_1 내지 C_{20} 알킬이고;

Z는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬 기, 또는 할라이드이고;

R^1 은 12 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬 기이고;

R^2 는, 탄소 사슬이 분지형일 수 있는, 1 내지 6개의 탄소 원자의 사슬 길이를 갖는 알킬 기이고;

a는 양의 정수이고;

b는 0 또는 양의 정수이고;

c는 양의 정수이고;

d는 0 또는 양의 정수이고;

e는 0 또는 양의 정수이고;

g는 양의 정수이고;

h는 0 또는 양의 정수이고;

T는 H, 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 직쇄, 분지형 또는 환형 알킬 기, 또는 할라이드이고;

R^3 은 H, C_nH_{2n+1} , C_nH_{2n-1} , $C_mH_{2m}-CH(O)CH_2$, $[CH_2CH_2O]_iR^4$, $[CH_2CH(CH_3)O]_iR^4$, $[C_mH_{2m}]N(R^4)_2O$ 이고;

n은 8 내지 40이고;

m은 1 내지 40이고;

각각의 R^4 는 독립적으로 H, CH₂OH 또는 C_jH_{2j+1}이고;

i는 1 내지 200이고;

j는 0 내지 40이되;

단,

1) 반복 단위 I, [R_f-X-Y-C(O)-CZ-CH₂]_a는 최소한 중합체의 25 중량%로 존재하고;

2) 반복 단위 I 및 반복 단위 II, ([R_f-X-Y-C(O)-CZ-CH₂]_a 및 [R_f-X-Y-C(O)-CH-CH₂]_b)는 합하여 최소한 중합체의 총 30 중량%로 존재하고;

3) 반복 단위 I 내지 반복 단위 VII 전부와 임의의 선택적인 단량체를 합한 총합은 중합체의 100 중량%임]를 포함하고,

상기 코팅 베이스는 알키드 코팅, 타입 I 우레탄 코팅 및 불포화 폴리에스테르 코팅으로 이루어진 군으로부터 선택되는 용매계 페인트이며,

상기 플루오로중합체 조성물은 습윤 페인트의 중량에 대한 플루오로중합체의 건조 중량을 기준으로 0.001 중량% 내지 1 중량%의 양으로 페인트에 첨가되는 것인,

코팅 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, R_f는 C₈F₁₃-이며, 직쇄 또는 분지형 알킬, 또는 그 조합인 코팅 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 플루오로중합체는 중량평균 몰 질량 (M_w)이 3,000 내지 100,000이고, 유기 용매는 메틸 아이소부틸 케톤, 부틸 아세테이트, 테트라하이드로푸란, 아세톤, 아이소프로판올, 에틸 아세테이트, 메틸렌 클로라이드, 클로로포름, 사염화탄소, 사이클로헥산, 헥산, 다이옥산, 헥사플루오로아이소프로판올, 또는 이들의 둘 이상의 혼합물인 코팅 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, R¹은 스테아릴 (옥타데실), CH₃(CH₂)₁₇이고 R²는 2-에틸헥실, CH₃(CH₂)₃CH(C₂H₅)CH₂인 코팅 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 알코올 및 케톤으로 이루어진 군으로부터 선택되는 도포 용매(application solvent)를 추가로 포함하는 코팅 조성물.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

기재를 제1항 또는 제5항의 코팅 조성물과 접촉시키는 단계 및 기재 상의 코팅 조성물을 건조 및 경화시키는 단계를 포함하는, 코팅 조성물로 기재를 처리하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 건조 또는 경화 단계는 공기 경화, 중합, 또는 에너지 경화에 의해 수행되는 방법.

청구항 10

제1항 또는 제5항의 코팅 조성물로부터 생성된 건조 코팅을 포함하는 코팅 기재.

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

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 플루오로중합체를 포함하는 조성물, 및 내구성 표면 효과를 제공하기 위한, 알키드 페인트 또는 중합체 수지와 같은 코팅 조성물에 대한 첨가제로서의 그의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 플루오로알킬 (메트)아크릴레이트 공중합체는 텍스타일 천 처리 공정에서와 같이 수성 에멀젼에 사용되어, 높은 수준의 발수성, 알코올 반발성, 및 발유성과 같은 바람직한 특성을 천에 부여하는 코팅을 제공해 왔다. 그러한 플루오로알킬 (메트)아크릴레이트 공중합체의 수성 에멀젼은, 미국 특허 제5,344,903호에 개시된 바와 같이, 원하는 반발 특성을 천에 부여하기 위해서 도포 후에 추가의 열경화 단계를 필요로 한다.

[0003] 플루오르화된 중합체 조성물은 매우 다양한 표면 처리 재료의 제조에 사용되어 기재에 표면 효과를 제공한다. 다수의 그러한 조성물은 원하는 특성을 제공하도록 퍼플루오로알킬 사슬 내에 대개 8개 이상의 탄소를 함유하는 플루오르화된 아크릴레이트 중합체 또는 공중합체이다. 문헌[Honda, et al., in *Macromolecules*, 2005, 38, 5699-5705]은 탄소수 8 초과의 퍼플루오로알킬 사슬의 경우, R_f 기로 표시되는 퍼플루오로알킬 기의 배향이 평행한 배열로 유지되는 반면, 탄소수 6 이하의 그러한 사슬의 경우에는 재배향이 일어남을 교시한다. 이러한 재배향은 접촉각과 같은 표면 특성을 감소시킨다고 언급되어 있다. 따라서, 전통적으로, 더 짧은 퍼플루오로알킬

사슬을 함유하는 중합체는 상업적으로 성공적이지 못했다.

[0004] 대안적으로, 특히 알키드 코팅 및 우레탄 코팅 조성물을 위한, 용매계 중합체 시스템은 도포 후에 그러한 열경화 단계를 필요로 하지 않는다. 그러나, 용매계 중합체 시스템을 사용하여 생성된 알키드 코팅 및 우레탄 코팅은 건조(공기-경화) 후에 불균일하고 불균등한 경향이 있으며, 오일 접촉각이 낮고, 세정성 등급(cleanability rating)이 불량하다. 다양한 계면활성제 및 기타 화합물을 첨가하여, 균등성/균일성 결여의 문제를 극복하고 이러한 유형의 코팅의 세정성 및 발유성과 발수성을 증가시키려는 시도가 있어 왔다.

[0005] 본 발명은 탄소수 6 이하의 짧은 퍼플루오로알킬 기를 갖는 용매계 플루오로알킬 (메트)아크릴레이트 공중합체를 포함하는 조성물을 도입함으로써 상기에 기재된 문제점을 다룬다. 이는 코팅 첨가제로서 이용되며, 뜻밖에도 바람직한 표면 효과, 예를 들어, 균일한 퍼짐성(spreadng), 증가된 물 및 오일 접촉각, 향상된 세정성을 코팅 필름 및 공기 경화된 코팅 표면에 부여한다.

발명의 내용

[0006] 본 발명은 플루오로중합체 및 용매를 포함하는, 코팅 첨가제로서 유용한 플루오로중합체 조성물을 제공하며, 여기서, 플루오로중합체는 임의의 순서로 하기의 반복 단위를 포함한다:

[0007] I: $[R_f-X-Y-C(O)-CZ-CH_2]_a-$

[0008] II: $[R_f-X-Y-C(O)-CH-CH_2]_b-$

[0009] III: $[R^1-O-C(O)-C(CH_3)-CH_2]_c-$

[0010] IV: $[R^1-O-C(O)-CH-CH_2]_d-$

[0011] V: $[R^2-O-C(O)-CH-CH_2]_e-$

[0012] VI: $[R^2-O-C(O)-C(CH_3)-CH_2]_g-$

[0013] VII: $[R^3-Y-C(O)-CT-CH_2]_h-$

[0014] 여기서,

[0015] R_f 는, 선택적으로 적어도 하나의 산소 원자가 개재된, 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 퍼플루오로알킬 기, 또는 이들의 둘 이상의 혼합물이고;

[0016] X는, 선택적으로 트라이아졸, 산소, 질소, 또는 황을 함유하는, 약 1 내지 약 20개의 탄소 원자를 갖는 유기 2가 연결기, 또는 그 조합이고;

[0017] Y는 O, S 또는 N(R)이며, 여기서, R은 H 또는 C_1 내지 C_{20} 알킬이고;

[0018] Z는 약 1 내지 약 4개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬 기, 또는 할라이드이고;

[0019] R^1 은 12 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬 기이고;

[0020] R^2 는, 탄소 사슬이 분지형일 수 있는, 1 내지 6개의 탄소 원자의 사슬 길이를 갖는 알킬 기이고;

[0021] a는 양의 정수이고;

[0022] b는 0 또는 양의 정수이고;

[0023] c는 양의 정수이고;

[0024] d는 0 또는 양의 정수이고;

[0025] e는 0 또는 양의 정수이고;

[0026] g는 양의 정수이고;

- [0027] h 는 0 또는 양의 정수이고;
- [0028] T는 H, 약 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 직쇄, 분지형 또는 환형 알킬 기, 또는 할라이드이고;
- [0029] R^3 은 H, C_nH_{2n+1} , C_nH_{2n-1} , $C_mH_{2m}-CH(O)CH_2$, $[CH_2CH_2O]_iR^4$, $[CH_2CH(CH_3)O]_iR^4$, $[C_mH_{2m}]N(R^4)_2O$ 고;
- [0030] n 은 8 내지 약 40이고;
- [0031] m 은 1 내지 약 40이고;
- [0032] 각각의 R^4 는 독립적으로 H, CH_2OH 또는 $C_jH_{2j+1}O$ 고;
- [0033] i는 1 내지 약 200이고;
- [0034] j는 0 내지 약 40이되;
- [0035] 단,
- [0036] 1) 반복 단위 I, $[R_f-X-Y-C(O)-CZ-CH_2]_a-$ 는 최소한 중합체의 약 25 중량%로 존재하고;
- [0037] 2) 반복 단위 I 및 반복 단위 II, $([R_f-X-Y-C(O)-CZ-CH_2]_a$ 및 $[R_f-X-Y-C(O)-CH-CH_2]_b$)는 합하여 최소한 중합체의 총 약 30 중량%로 존재하고;
- [0038] 3) 반복 단위 I 내지 반복 단위 VII 전부와 임의의 선택적인 단량체를 합한 총합은 중합체의 100 중량%이다.
- [0039] 본 발명은 플루오로중합체 조성물을 포함하는 코팅 조성물, 및 기재를 코팅 조성물과 접촉시키는 단계를 포함하는 기재 처리 방법을 추가로 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0040] 모든 상표명은 본 명세서에서 대문자로 나타낸다. 본 명세서에서 모든 경우에, "(메트)아크릴레이트"라는 용어는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 중 어느 하나 또는 둘 모두를 나타내기 위하여 사용된다.
- [0041] 본 발명은 플루오로중합체 및 용매를 포함하는 플루오로중합체 조성물을 제공하며, 여기서, 플루오로중합체는 플루오로알킬 (메트)아크릴레이트 공중합체이다. 플루오로중합체는 본 명세서에 설명된 바와 같은 반복 단위 I 내지 반복 단위 VII를 임의의 순서로 포함한다. 플루오로중합체는 랜덤 공중합체, 통계 공중합체, 블록 공중합체, 멀티블록 공중합체, 구배 공중합체, 또는 교호 공중합체일 수 있다. 플루오로중합체는 임의의 순서로 하기의 반복 단위를 포함한다:
- [0042] I: $[R_f-X-Y-C(O)-CZ-CH_2]_a-$
- [0043] II: $[R_f-X-Y-C(O)-CH-CH_2]_b-$
- [0044] III: $[R^1-O-C(O)-C(CH_3)-CH_2]_c-$
- [0045] IV: $[R^1-O-C(O)-CH-CH_2]_d-$
- [0046] V: $[R^2-O-C(O)-CH-CH_2]_e-$
- [0047] VI: $[R^2-O-C(O)-C(CH_3)-CH_2]_g-$
- [0048] VII: $[R^3-Y-C(O)-CT-CH_2]_h-$
- [0049] 여기서,
- [0050] R_f 는, 선택적으로 적어도 하나의 산소 원자가 개재된, 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 퍼플루오로알킬 기, 또는 이들의 둘 이상의 혼합물이고;
- [0051] X는, 선택적으로 트라이아졸, 산소, 질소, 또는 황을 함유하는, 약 1 내지 약 20개의 탄소 원자를 갖는 유기 2

가 연결기, 또는 그 조합이고;

[0052] Y는 O, S 또는 N(R)이며, 여기서, R은 H 또는 C₁ 내지 C₂₀ 알킬이고;

[0053] Z는 약 1 내지 약 4개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬 기, 또는 할라이드이고;

[0054] R¹은 12 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬 기이고;

[0055] R²는, 탄소 사슬이 분지형일 수 있는, 1 내지 6개의 탄소 원자의 사슬 길이를 갖는 알킬 기이고;

[0056] a는 양의 정수이고;

[0057] b는 0 또는 양의 정수이고;

[0058] c는 양의 정수이고;

[0059] d는 0 또는 양의 정수이고;

[0060] e는 0 또는 양의 정수이고;

[0061] g는 양의 정수이고;

[0062] h는 0 또는 양의 정수이고;

[0063] T는 H, 약 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 직쇄, 분지형 또는 환형 알킬 기, 또는 할라이드이고;

[0064] R³은 H, C_nH_{2n+1}, C_nH_{2n-1}, C_mH_{2m}-CH(O)CH₂, [CH₂CH₂O]_iR⁴, [CH₂CH(CH₃)O]_iR⁴, [C_mH_{2m}]N(R⁴)₂이고;

[0065] n은 8 내지 약 40이고;

[0066] m은 1 내지 약 40이고;

[0067] 각각의 R⁴는 독립적으로 H, CH₂OH 또는 C_jH_{2j+1}이고;

[0068] i는 1 내지 약 200이고;

[0069] j는 0 내지 약 40이되;

[0070] 단,

[0071] 1) 반복 단위 I, [R_f-X-Y-C(O)-CZ-CH₂]_a-는 최소한 중합체의 약 25 중량%로 존재하고;

[0072] 2) 반복 단위 I 및 반복 단위 II, ([R_f-X-Y-C(O)-CZ-CH₂]_a 및 [R_f-X-Y-C(O)-CH-CH₂]_b)는 합하여 최소한 중합체의 총 약 30 중량%로 존재하고;

[0073] 3) 반복 단위 I 내지 반복 단위 VII 전부와 임의의 선택적인 단량체를 합한 총합은 중합체의 100 중량%이다.

[0074] 단위 I 및 단위 II에서, R_f는, 선택적으로 적어도 하나의 산소 원자가 개재된, 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 퍼플루오로알킬 기, 또는 이들의 둘 이상의 혼합물이다. 바람직하게는 R_f는 C₆F₁₃-이고, 직쇄 또는 분지형 알킬, 또는 그 조합이다.

[0075] 하첨자 a, c, 및 g는 각각 독립적으로 양의 정수, 바람직하게는 1 내지 약 10,000, 더욱 바람직하게는 약 5 내지 약 2000이다. 하첨자 b, d, e 및 h는 각각 독립적으로 0 또는 양의 정수, 바람직하게는 0 내지 약 10,000, 더욱 바람직하게는 약 0 내지 약 2000이다.

[0076] 단위 I 및 단위 II에서 적합한 연결기 X의 예에는 직쇄, 분지쇄 또는 환형 구조의 알킬렌, 아릴렌, 아르알킬렌, 설포닐, 설포시, 설폰아미도, 카본아미도, 카르보닐옥시, 우레타닐렌, 우레일렌, 및 그러한 연결기들의 조합, 예를 들어, 설폰아미도알킬렌이 포함된다.

[0077] 단위 I, 단위 II 및 단위 VII에서 기 Y의 예는 O, S 또는 N(R)이며, 여기서, R은 H 또는 C₁ 내지 C₂₀ 알킬이다. 바람직하게는 R은 H 또는 C₁ 내지 C₄ 알킬이다.

- [0078] Z는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬 기이거나 또는 Z는 할라이드이다. 유용한 할라이드는 플루오라이드, 클로라이드, 및 요오다이드이다.
- [0079] 단위 I을 제공하기 위해 본 발명에 사용하기에 적합한 플루오르화된 (메트)아크릴레이트 단량체는 일반식 $R_f\text{-X-Y-C(O)-C(Z)=CH}_2$ (여기서, R_f , X, Y 및 Z는 본 명세서에서 정의됨)를 갖는다. 유사하게, 단위 II를 제공하기 위해 본 발명에 사용하기에 적합한 플루오르화된 (메트)아크릴레이트 단량체는 일반식 $R_f\text{-X-Y-C(O)-CH=CH}_2$ (여기서, R_f , X, 및 Y는 본 명세서에서 정의됨)를 갖는다.
- [0080] R^1 은 12 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬 기이다. 바람직하게는 R^1 은 스테아릴 (옥타데실), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}$ 이다. 단위 III 및 단위 IV를 제공하기 위해 유용한 특정 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체는 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 트라이데실 (메트)아크릴레이트, 및 라우릴 (메트)아크릴레이트를 포함하며, 스테아릴 (메트)아크릴레이트가 바람직하다.
- [0081] R^2 는, 탄소 사슬이 분지형일 수 있는, 1 내지 6개의 탄소 원자의 사슬 길이를 갖는 알킬 기이다. 바람직하게는 R^2 는 2-에틸헥실, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2$ 이다. 단위 V 및 단위 VI를 제공하기 위해 유용한 특정 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체는 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트 및 헥실 (메트)아크릴레이트, 바람직하게는 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트를 포함한다.
- [0082] 단위 VII을 제공하기 위해 본 발명에 사용하기에 적합한 비플루오르화된 (메트)아크릴레이트 단량체는 하나 이상의 알킬 (메트)아크릴레이트를 포함하는데, 여기서, 각각의 알킬 (메트)아크릴레이트에 대해 알킬 기, R^3 은 독립적으로 8 내지 40개의 탄소 원자를 함유하는 직쇄 또는 분지쇄이다. 둘 이상의 알킬 (메트)아크릴레이트가 사용될 수 있다. 바람직하게는 알킬 (메트)아크릴레이트의 알킬 기는 8 내지 20개의 탄소 원자를 함유한다. 알킬 (메트)아크릴레이트는 선형 또는 분지형일 수 있다. 적합한 알킬 (메트)아크릴레이트의 예에는 알킬(메트)아크릴레이트 (여기서, 알킬 기는 옥틸, 2-에틸헥실, 테실, 아이소데실, 라우릴, 세틸, 또는 스테아릴임)가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 단위 VII을 제공하기에 바람직한 알킬 (메트)아크릴레이트는 2-에틸헥실 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트 및 스테아릴 아크릴레이트이다.
- [0083] 단위 VII를 제공하기 위해 본 발명에 사용하기에 적합한 다른 비플루오르화된 (메트)아크릴레이트 단량체는 다음 중 하나 이상을 포함한다: N-메틸올 (메트)아크릴레이트, 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트, 알킬옥시(메트)아크릴레이트, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 아미노알킬 메타크릴레이트 하이드로클로라이드, 아크릴아미드, 및 알킬 아크릴아미드. N-메틸올 단량체는 N-메틸올아크릴아미드 및 N-메틸올메타크릴아미드를 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 적합한 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트는 2 내지 4개의 탄소 원자의 알킬 사슬 길이를 가지며, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트 및 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트를 포함한다. 적합한 알킬옥시(메트)아크릴레이트는 2 내지 4개의 탄소 원자의 알킬 사슬 길이를 가지며, 분자당 1 내지 12개의 옥시알킬렌 단위, 바람직하게는 분자당 4 내지 10개의 옥시알킬렌 단위, 및 가장 바람직하게는 분자당 6 내지 8개의 옥시알킬렌 단위를 함유한다.
- [0084] 본 명세서에 기재된 플루오로중합체의 제조에 사용하기 위해 적합한 선택적인 단량체는 비닐 아세테이트, 비닐 스테아레이트, 알킬 비닐 철폰, 스티렌, 비닐 벤조산, 알킬 비닐 에테르, 말레산 무수물, 비닐 클로라이드, 및 올레핀을 포함한다.
- [0085] 본 발명에서 플루오로중합체는 플루오르화된 (메트)아크릴레이트 단량체 및 비플루오르화된 (메트)아크릴레이트 단량체의 중합에 의해 제조된다. 중합 공정은 불활성 분위기에서 자유 라디칼 개시제 및 선택적으로 다른 단량체의 존재 하에 유기 용매 중에서, 상기에 본 명세서에서 정의된 바와 같은 플루오르화된 (메트)아크릴레이트 단량체 및 비플루오르화된 (메트)아크릴레이트 단량체를 접촉시키는 단계를 포함한다. 예를 들어, 단량체들을 교반 장치가 구비된 적합한 반응 용기에서 혼합할 수 있다. 필요한 대로 가열원 및 냉각원이 제공된다. 전형적인 공정에서는, 플루오르화된 단량체 및 비플루오르화된 단량체를 용매와 조합하여 반응 혼합물을 제공하고 반응 혼합물을 적절한 온도, 예를 들어, 70°C로 가열한다. 예를 들어, 유기 용매의 선택 및 자유 라디칼 개시제의 선택에 따라, 20 내지 90°C 범위의 온도가 적합할 수 있다. 자유 라디칼 개시제는 전형적으로 반응 혼합물이 적절한 온도에 도달한 후에 첨가된다.
- [0086] 적합한 자유 라디칼 개시제는 유기 퍼옥사이드 및 아조 화합물을 포함한다. 특히 유용한 유기 퍼옥사이드의 예

는 벤조일 페옥사이드, t-부틸 페옥사이드, 아세틸 페옥사이드, 및 라우릴 페옥사이드이다. 특히 유용한 아조화합물의 예에는 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판 다이하이드로클로라이드, 2,2'-아조비스(아이소부티르아미딘)다이하이드로클로라이드, 및 아조다이아이소부틸로니트릴이 포함된다. 아조 개시제는 미국 멜라웨어주 월밍턴 소재의 E. I. du Pont de Nemours and Company로부터 "바조"(VAZO)라는 명칭으로 구매가능하다.

[0087] 자유 라디칼 개시제는 일반적으로, 반응 단량체들이 용매에 용해된 후에, 및/또는 반응 혼합물이 원하는 온도로 된 후에, 일정 기간에 걸쳐 첨가된다. 라디칼 개시제는 유효량으로 첨가된다. 라디칼 개시제의 "유효량"은 단량체들 사이의 반응을 개시하기에, 그리고 바람직하게는 충분한 기간 동안 반응을 지속하여 중합체 생성물의 수율을 최대화하기에 충분한 양을 의미한다. 개시제의 유효량은 사용되는 정확한 조성 및 반응 조건에 따라 달라질 것이다. 주어진 설정 조건에 대한 개시제의 유효량은 당업자에 의해 실험적으로 용이하게 결정된다.

[0088] 플루오로중합체를 제조하는 공정은 반응 혼합물에 중합 조절제 (사슬 전달제로도 지칭됨)를 첨가하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 중합 조절제는 플루오로중합체에 혼입될 수 있다. 중합 조절제는 플루오로중합체의 분자량을 제한하기 위해서 첨가될 수 있다. 적합한 중합 조절제의 예에는 아세트산, 아세톤, n-부틸 알코올, 클로로포름, 다이-n-부틸 다이설파이드, 사염화탄소, 사브롬화탄소, 트라이에틸아민, n-부틸 메르캅탄, 도데실 메르캅탄이 포함된다. 바람직하게는, 중합 조절제가 사용되는 경우, 중합 조절제는 도데실메르캅탄이다.

[0089] 플루오로중합체의 제조에 유용한 적합한 유기 용매에는 메틸 아이소부틸 케톤, 부틸 아세테이트, 테트라하이드로푸란, 아세톤, 아이소프로판올, 에틸 아세테이트, 메틸렌 클로라이드, 클로로포름, 사염화탄소, 사이클로헥산, 헥산, 다이옥산, 헥사플루오로아이소프로판올, 및 이들의 둘 이상의 혼합물이 포함된다. 사이클로헥산 또는 메틸 아이소부틸 케톤이 바람직하다.

[0090] 중합 공정의 생성물은 유기 용매 중의 플루오로중합체, 더욱 구체적으로는 임의의 순서로 하기의 반복 단위를 포함하는 플루오르화된 (메트)아크릴레이트 공중합체이다:

[0091] I: $[R_f-X-Y-C(O)-CZ-CH_2]_a-$

[0092] II: $[R_f-X-Y-C(O)-CH-CH_2]_b-$

[0093] III: $[R^1-O-C(O)-C(CH_3)-CH_2]_c-$

[0094] IV: $[R^1-O-C(O)-CH-CH_2]_d-$

[0095] V: $[R^2-O-C(O)-CH-CH_2]_e-$

[0096] VI: $[R^2-O-C(O)-C(CH_3)-CH_2]_g-$

[0097] VII: $[R^3-Y-C(O)-CT-CH_2]_h-$

[0098] 여기서,

[0099] R_f 는, 선택적으로 적어도 하나의 산소 원자가 개재된, 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 페플루오로알킬 기, 또는 이들의 둘 이상의 혼합물이고;

[0100] X는, 선택적으로 트라이아졸, 산소, 질소, 또는 황을 함유하는, 약 1 내지 약 20개의 탄소 원자를 갖는 유기 2가 연결기, 또는 그 조합이고;

[0101] Y는 O, S 또는 N(R)이며, 여기서, R은 H 또는 C_1 내지 C_{20} 알킬이고;

[0102] Z는 약 1 내지 약 4개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬 기, 또는 할라이드이고;

[0103] R^1 은 12 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬 기이고;

[0104] R^2 는, 탄소 사슬이 분지형일 수 있는, 1 내지 6개의 탄소 원자의 사슬 길이를 갖는 알킬 기이고;

[0105] a는 양의 정수이고;

- [0106] b는 0 또는 양의 정수이고;
- [0107] c는 양의 정수이고;
- [0108] d는 0 또는 양의 정수이고;
- [0109] e는 0 또는 양의 정수이고;
- [0110] g는 양의 정수이고;
- [0111] h는 0 또는 양의 정수이고;
- [0112] T는 H, 약 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 직쇄, 분지형 또는 환형 알킬 기, 또는 할라이드이고;
- [0113] R³은 H, C_nH_{2n+1}, C_nH_{2n-1}, C_mH_{2m}-CH(O)CH₂, [CH₂CH₂O]_iR⁴, [CH₂CH(CH₃)O]_iR⁴, [C_mH_{2m}]N(R⁴)₂이고;
- [0114] n은 8 내지 약 40이고;
- [0115] m은 1 내지 약 40이고;
- [0116] 각각의 R⁴는 독립적으로 H, CH₂OH 또는 C_jH_{2j+1}이고;
- [0117] i는 1 내지 약 200이고;
- [0118] j는 0 내지 약 40이되;
- [0119] 단,
- [0120] 1) 반복 단위 I, [R_f-X-Y-C(O)-CZ-CH₂]_a-는 최소한 중합체의 약 25 중량%로 존재하고;
- [0121] 2) 반복 단위 I 및 반복 단위 II, ([R_f-X-Y-C(O)-CZ-CH₂]_a 및 [R_f-X-Y-C(O)-CH-CH₂]_b)는 합하여 최소한 중합체의 총 약 30 중량%로 존재하고;
- [0122] 3) 반복 단위 I 내지 반복 단위 VII 전부와 임의의 선택적인 단량체를 합한 총합은 중합체의 100 중량%이다.
- [0123] 상기한 바와 같이 생성된 플루오로중합체 조성물은 코팅 조성물에 직접 사용할 수 있거나, 또는 첨가 용매 ("도포 용매"(application solvent))를 첨가하여 바람직한 고형률 함량을 달성할 수 있으며, 이는 예를 들어, 여과 및 용매의 종류 제거에 의해 회수할 수 있다. 도포 용매는 전형적으로 알코올 및 케톤으로 이루어진 군으로부터 선택되는 용매이다.
- [0124] 플루오로중합체 조성물은 코팅 첨가제로서 유용한데, 이 경우에 플루오로중합체 조성물은 기재에 도포되는 코팅 베이스에 첨가될 수 있다. 따라서, 본 발명은, 플루오로중합체, 유기 용매 및 코팅 베이스를 포함하고, 선택적으로 하나 이상의 도포 용매를 추가로 포함하는 코팅 조성물을 제공하며, 여기서, 플루오로중합체는 임의의 순서로 하기의 반복 단위를 포함한다:
- [0125] I: [R_f-X-Y-C(O)-CZ-CH₂]_a-
- [0126] II: [R_f-X-Y-C(O)-CH-CH₂]_b-
- [0127] III: [R¹-O-C(O)-C(CH₃)-CH₂]_c-
- [0128] IV: [R¹-O-C(O)-CH-CH₂]_d-
- [0129] V: [R²-O-C(O)-CH-CH₂]_e-
- [0130] VI: [R²-O-C(O)-C(CH₃)-CH₂]_g-
- [0131] VII: [R³-Y-C(O)-CT-CH₂]_h-
- [0132] 여기서,

- [0133] R_f 는, 선택적으로 적어도 하나의 산소 원자가 개재된, 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 퍼플루 오로알킬 기, 또는 이들의 둘 이상의 혼합물이고;
- [0134] X는, 선택적으로 트라이아졸, 산소, 질소, 또는 황을 함유하는, 약 1 내지 약 20개의 탄소 원자를 갖는 유기 2 가 연결기, 또는 그 조합이고;
- [0135] Y는 O, S 또는 N(R)이며, 여기서, R은 H 또는 C_1 내지 C_{20} 알킬이고;
- [0136] Z는 약 1 내지 약 4개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬 기, 또는 할라이드이고;
- [0137] R^1 은 12 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬 기이고;
- [0138] R^2 는, 탄소 사슬이 분지형일 수 있는, 1 내지 6개의 탄소 원자의 사슬 길이를 갖는 알킬 기이고;
- [0139] a는 양의 정수이고;
- [0140] b는 0 또는 양의 정수이고;
- [0141] c는 양의 정수이고;
- [0142] d는 0 또는 양의 정수이고;
- [0143] e는 0 또는 양의 정수이고;
- [0144] g는 양의 정수이고;
- [0145] h는 0 또는 양의 정수이고;
- [0146] T는 H, 약 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 직쇄, 분지형 또는 환형 알킬 기, 또는 할라이드이고;
- [0147] R^3 은 H, C_nH_{2n+1} , C_nH_{2n-1} , $C_mH_{2m}-CH(O)CH_2$, $[CH_2CH_2O]_iR^4$, $[CH_2CH(CH_3)O]_iR^4$, $[C_mH_{2m}]N(R^4)_2O$ 이고;
- [0148] n은 8 내지 약 40이고;
- [0149] m은 1 내지 약 40이고;
- [0150] 각각의 R^4 는 독립적으로 H, CH_2OH 또는 C_jH_{2j+1} 이고;
- [0151] i는 1 내지 약 200이고;
- [0152] j는 0 내지 약 40이되;
- [0153] 단,
- [0154] 1) 반복 단위 I, $[R_f-X-Y-C(O)-CZ-CH_2]_a$ -는 최소한 중합체의 약 25 중량%로 존재하고;
- [0155] 2) 반복 단위 I 및 반복 단위 II, $([R_f-X-Y-C(O)-CZ-CH_2]_a$ 및 $[R_f-X-Y-C(O)-CH-CH_2]_b$)는 합하여 최소한 중합체의 총 약 30 중량%로 존재하고;
- [0156] 3) 반복 단위 I 내지 반복 단위 VII 전부와 임의의 선택적인 단량체를 합한 총합은 중합체의 100 중량%이다.
- [0157] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "코팅 베이스"라는 용어는 조성물, 전형적으로 기재 표면 상에 지속적인 필름을 생성하기 위해 기재에 도포되는 용매계 페인트이다. 코팅 베이스는 알키드 코팅, 타입 I 우레탄 코팅 및 불포화 폴리에스테르 코팅으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 이러한 코팅 베이스는 페인트, 착색제(stain), 및 유사한 코팅을 포함한다.
- [0158] 본 발명의 코팅 조성물은 매우 다양한 기재에 보호 및/또는 장식 코팅을 제공하기에 유용하다. 그러한 기재는 주로 구조 재료 및 경질 표면을 포함한다. 기재는 바람직하게는 목재, 금속, 벽판(wallboard), 석재(masonry), 콘크리트, 섬유판(fiberboard), 및 종이로 이루어진 군으로부터 선택된다. 다른 재료가 또한 기재로서 사용될 수 있다.
- [0159] 본 발명은, 플루오로중합체와 유기 용매를 포함하는 플루오로중합체 조성물 및 코팅 베이스를 포함하는 코팅 조성물과 기재를 접촉시키는 단계 - 플루오로중합체, 유기 용매 및 코팅 베이스는 상기 본 명세서에 기재되어 있

음 - 를 포함하는, 기재를 처리하는 방법을 추가로 제공하며, 상기 방법은 기재와 코팅 조성물을 접촉시키는 단계, 기재 상의 코팅 조성물을 건조 또는 경화시키는 단계를 포함한다. 본 발명의 방법은 개선된 발유성, 발수성, 세정성을 기재에 부여한다. 코팅 조성물과 기재를 접촉시키는 임의의 방법이 사용될 수 있다. 그러한 방법은, 예를 들어 브러시, 스프레이, 롤러, 닥터 블레이드(doctor blade), 와이프(wipe), 딥(dip), 폼(foam), 액체 주입, 침지 또는 캐스팅에 의한 것으로 당업자에게 잘 알려져 있다.

[0160] 본 명세서에 사용되는 바와 같이 "알키드 코팅"이라는 용어는 알키드 수지계의 액체 코팅, 전형적으로 페인트, 클리어 코팅(clear coating), 또는 착색제를 의미한다. 알키드 수지는 불포화 지방족 산 잔기를 함유하는 복합 분지형 및 가교결합된 폴리에스테르이다. 알키드 코팅은, 결합제 또는 필름-형성 성분으로서, 경화 또는 건조 알키드 수지를 사용한다. 알키드 수지는 건조 오일로부터 유도되는 불포화 지방족 산 잔기를 함유한다. 이러한 수지는 산소 또는 공기의 존재 하에서 자발적으로 중합하여 고체 보호 필름을 생성한다. 중합은 "건조" 또는 "경화"로 불리며, 대기 산소에 의한 지방족 산 성분 내의 불포화 탄소-탄소 결합의 자가산화의 결과로서 발생한다. 제형화된 알키드 코팅의 얇은 액체 층으로서 표면에 도포될 때, 형성되는 경화된 필름은 상대적으로 경질이고, 비-용융성이며, 비산화 알키드 수지 또는 건조 오일을 위한 용매 또는 회석제로서 작용하는 다수의 유기 용매에 실질적으로 불용성이다.

[0161] 이하에서 사용되는 "우레탄 코팅"이라는 용어는 타입 I 우레탄 수지계의 액체 코팅, 전형적으로 페인트, 클리어 코팅, 또는 착색제를 의미한다. 우레탄 코팅은 전형적으로 폴리아이소시아네이트, 통상적으로 톨루엔 다이아이소시아네이트와 건조 오일 산의 다가 알코올 에스테르의 반응 생성물을 함유한다. 우레탄 코팅은 ASTM D-1에 의해 5개의 카테고리로 분류된다. 타입 I 우레탄 코팅은 예비-반응된 자가산화성 결합제를 함유한다. 이는 또한 우랄키드, 우레탄-개질된 알키드, 오일-개질된 우레탄, 우레탄 오일, 또는 우레탄 알키드로도 알려져 있다. 타입 I 우레탄 코팅은 폴리우레탄 코팅의 카테고리 중 가장 크며, 페인트, 클리어 코팅, 또는 착색제를 포함한다. 타입 I 우레탄 코팅에 대한 경화된 코팅은 결합제의 불포화 건조 오일 잔기의 공기 산화 및 중합에 의해 형성된다.

[0162] 이하에서 사용되는 "불포화 폴리에스테르 코팅"이라는 용어는, 전형적으로 페인트, 클리어 코팅, 또는 젤 코트 제형으로서, 필요하다면 개시제와 촉매를 함유하고 단량체에 용해되는, 불포화 폴리에스테르 수지계의 액체 코팅을 의미한다. 불포화 폴리에스테르 수지는 1,2-프로필렌 글리콜 또는 1,3-부틸렌 글리콜과 같은 글리콜과 산 또는 무수물 형태의 말레산과 같은 불포화 산 또는 산 또는 무수물 형태의 프탈산과 같은 포화 산의 축합 중합으로부터 얻어지는 생성물을 불포화 예비중합체로서 함유한다. 불포화 예비중합체는 사슬 내에 불포화를 포함하는 선형 중합체이다. 이는 적합한 단량체, 예를 들어 스티렌에 용해되어 최종 수지를 생성한다. 필름은 자유 라디칼 메커니즘에 의해 선형 중합체와 단량체의 공중합화에 의해 생성된다. 자유 라디칼은 열에 의해, 또는 보다 통상적으로는 벤조일 퍼옥사이드와 같은 퍼옥사이드의 첨가에 의해 생성되고, 별도로 포장되고 사용전에 첨가될 수 있다. 그러한 코팅 조성물은 종종 "젤 코트" 마감제로 불린다. 실온에서 코팅을 경화시키는 경우, 자유 라디칼로의 퍼옥사이드의 분해는 소정 금속 이온, 통상적으로 코발트에 의해 촉매된다. 퍼옥사이드와 코발트 화합물의 용액은 혼합물에 별도로 첨가되어 도포 전에 잘 교반된다. 자유 라디칼 메커니즘에 의해 경화되는 불포화 폴리에스테르 수지는 또한 예를 들어 자외광을 이용한 조사 경화에 적합하다. 열이 생성되지 않는 이러한 경화 형태는 특히 목재 또는 보드(board) 상의 필름에 적합하다. 다른 방사선 공급원, 예를 들어, 전자-빔 경화가 또한 사용될 수 있다.

[0163] 본 발명은 본 발명의 코팅 조성물로부터 생성된 건조 코팅을 포함하는, 코팅 기재를 추가로 제공한다. 본 명세서에 사용되는 "건조 코팅"이라는 용어는 코팅 조성물이 건조되거나 응고되거나 경화된 후 얻어진 최종 장식 및 /또는 보호 필름을 의미한다. 그러한 최종 필름은, 예를 들어, 공기 경화, 중합, 또는 에너지 경화에 의해 달성될 수 있다.

[0164] 코팅 베이스에 대한 첨가제로서 사용되는 경우, 본 명세서에 기재된 바와 같은 플루오로중합체 조성물은 플루오로중합체 조성물을 코팅 베이스와 완전히 접촉시킴으로써, 예를 들어, 혼합함으로써 코팅 베이스에 효과적으로 도입된다. 플루오로중합체와 코팅 베이스의 접촉은, 예를 들어 그리고 통상적으로, 주위 온도에서 수행될 수 있다. 기계식 진탕기의 사용 또는 열의 제공과 같은 더욱 정교한 접촉 또는 혼합 방법이 이용될 수 있다. 그러한 방법은 일반적으로 필수적이지 않으며 일반적으로 최종 코팅 조성물을 사실상 개선하지 않는다.

[0165] 용매계 페인트인 코팅 베이스에 대한 첨가제로서 사용되는 경우, 본 발명의 플루오로중합체 조성물은, 습윤 페인트의 중량에 대한 플루오로중합체의 건조 중량을 기준으로, 일반적으로 약 0.001 중량% 내지 약 1 중량%로 첨가된다. 바람직하게는 약 0.01 중량% 내지 약 0.5 중량%, 및 더욱 바람직하게는 약 0.05 중량% 내지 약 0.25

중량%의 플루오로중합체가 페인트에 첨가된다.

[0166] 본 발명의 방법에서, 본 발명의 플루오로중합체 조성물은 코팅 첨가제로서 사용되며 기재에 도포되어 우수한 표면 효과, 예를 들어, 바람직하게는 플루오로중합체를 포함하는 코팅 조성물의 균일한 퍼짐성, 코팅 기재의 세정성, 및 코팅 기재의 증가된 접촉각을 제공한다. 균일한 퍼짐 특성은 처리되는 기재 표면을 매우 얇은 코팅 필름으로 코팅하는 데 필요한 플루오로중합체의 양을 감소시킨다.

[0167] 게다가, 세정성 효과를 제공하는 더 긴 퍼플루오로알킬 사슬로부터 유도되는 공중합체의 몰 질량과 대조적으로, 얇은 퍼플루오로알킬 사슬을 함유하는, 본 명세서에 기재된 바와 같은 플루오로중합체는 분자량이 상대적으로 작으며, 즉, 중량평균 몰 질량 (M_w)이 3,000 내지 100,000이다. 그러므로, 둘 모두가 코팅 첨가제로서 사용되는 경우, 원하는 효과를 위해 필요한 본 발명의 플루오로중합체의 중량% 양은 더 긴 퍼플루오로알킬 사슬을 갖는 플루오로중합체에 의해 제공되는 유사한 효과를 위해 필요한 양보다 더 적다. 퍼플루오로알킬 재료는 고가이기 때문에, 불소 함량을 감소시켜 비용을 감소시킬 수 있다. 그러므로, 동일하거나 더 고도의 성능을 전달하면서 불소 함량을 감소시키는 것이 본 발명에서 달성된다. 본 발명의 조성물은 외장용 코팅 및 페인트에 대한 첨가제로서 사용하기에 특히 적합하다.

[0168] 실시예

[0169] 시험 방법

[0170] 방법 1 - 접촉각 측정

[0171] 접촉각은 문헌[A. W. Adamson in The Physical Chemistry of Surfaces, Fifth Edition, Wiley & Sons, New York, NY, 1990]에 기재되어 있는 세실 드롭(Sessile Drop) 방법에 의해 측정한다. 접촉각 측정을 위한 장비 및 절차에 대한 추가적인 정보는 문헌 [R. H. Dettre et al. in "Wettability", Ed. by J. C. Berg, Marcel Dekker, New York, NY, 1993]에 제공되어 있다.

[0172] 세실 드롭 방법에서는, 레임-하트(Ramè-Hart) 광학 벤치(미국 뉴저지주 마운틴 레이크스 블룸필드 애비뉴 43 소재의 레임-하트 잉크(Ramè-Hart Inc.)로부터 입수가능함)를 사용하여 기재를 수평 위치로 유지한다. 동일한 제조업자로부터의 망원 각도계를 이용하여 소정의 온도에서 접촉각을 측정한다. 시험 액체의 한 방울을 표면 상에 놓고 방울과 표면의 접촉 지점에서 탄젠트를 정밀하게 결정한다. 액체 방울의 크기를 증가시킴으로써 전진각을 결정하고 액체 방울의 크기를 감소시킴으로써 후퇴각을 결정한다. 데이터는 전형적으로 전진 접촉각 및 후퇴 접촉각으로서 제공한다.

[0173] 방법 2 - 레네타(Leneta) 오일 착색제 시험

[0174] 본 명세서에 기재된 시험 방법은 본 명세서에 구체적으로 참고로 포함된 ASTM 3450 - 00 - 내장 건축용 코팅의 세척 특성에 대한 표준 시험 방법(Standard Test Method for Washability Properties of Interior Architectural Coatings)의 변형이다.

[0175] 비와이케이-가드너(BYK-Gardner) 자동 드로우다운 기기 (미국 메릴랜드주 실버 스프링 소재의 비와이케이-가드너(BYK-Gardner)) 및 0.127 mm (5 mil) 버드(Bird) 어플리케이터 드로우다운 블레이드 (미국 메릴랜드주 실버 스프링 소재의 비와이케이-가드너)를 사용하여 레네타 블랙 마일라 카드 (Leneta Black MYLAR card) (미국 뉴저지주 마와 소재의 더 레네타 컴퍼니(The Leneta Company)) 상에 코팅 조성물의 코트를 도포하여 드로우다운(drawdown)을 제조하였다. 드로우다운 속도는 생성되는 코팅에서 핀홀(pinhole) 또는 홀리데이(holiday)를 방지하기에 충분히 느리도록 설정하였다. 각각의 페인트와 첨가제 조합에 대해 수 개의 드로우다운을 제조하였다. 코팅된 카드는 세정성 시험을 위해 7일 동안 건조되게 두었다.

[0176] 바셀린 널서리(VASELINE NURSERY) 페트롤륨 젤리 (미국 뉴욕주 코트랜드 소재의 마리에타 코포레이션(Marietta Corporation)) 및 레네타 카본 블랙 디스펄션 인 미네랄 오일 (Leneta Carbon Black Dispersion in Mineral Oil; ST-1) (미국 뉴저지주 마와 소재의 더 레네타 컴퍼니)을 사용하여 착색 매질을 제조하였다. 70°C로 설정된 오븐에서 30분 동안 깨끗한 유리 용기 내에서 페트롤륨 젤리를 용융시켰다. 이어서, 페트롤륨 젤리를 그의 중량의 5%의 레네타 카본 블랙과 혼합하였다. 예를 들어, 95 g의 페트롤륨 젤리를 5 g의 레네타 카본 블랙과 혼합하여 100 g의 착색 매질을 생성하였다. 혼합된 착색 매질을 4°C 냉장고에서 수 시간 동안 냉각하였다.

[0177] 조이 울트라 컨센트레이티드 컨트리 레몬(JOY ULTRA CONCENTRATED COUNTRY LEMON) 식기세척액 (미국 오하이오주 신시내티 소재의 더 프록터 앤드 갤블 컴퍼니(The Procter & Gamble Company))을 사용하여 세정 매질을 제조

하였다. 식기세척액과 탈이온수를, 99 g의 물 당 1 g의 식기세척액의 비율로 혼합하였다.

[0178] 각각의 드로우다운을 동일한 방식으로 착색시켰다. 카드의 안쪽으로부터 7.6 cm × 2.5 cm (3" × 1") 스트립을 절단해내어 마일라 레네타 카드로부터 착색 템플릿을 제조하였다. 템플릿을 코팅된 드로우다운 카드 위에 놓고 착색시켰다. 드로우다운 카드가 전혀 보이지 않도록, 스페츌러를 사용하여 착색 매질을 드로우다운 카드와 템플릿 위에 펴발랐다. 스페츌러로 여분의 착색제를 제거하였다. 착색된 카드를 60분 동안 응고되고 건조되게 두었다.

[0179] 세정을 위한 준비로, 스크랩(scrap) 마일라를 사용하여 여분의 건조된 착색제를 카드의 착색된 부분, 즉 세척부분 및 비세척 부분 둘 모두로부터 가볍게긁어내었다. 유사하게, v형으로 접힌 깨끗한 종이 타월을 사용하여 전체 카드의, 세척 부분 및 비세척 부분 둘 모두로부터 응고되지 않은 착색제를 제거하였다. 이어서, 카드를 비와이케이-가드너 마모 시험기 (미국 메릴랜드 실버 스프링 소재의 비와이케이-가드너) 또는 다른 수단에 확실하게 부착하였다. 치즈클로스 (cheesecloth; 미국 샌디에고 소재의 브이더블유알 인터네셔널(VWR International))의 조각을 마모 시험기 상의 세정 블록에 부착하였다. 접촉 표면이 8층 두께가 되도록 치즈클로스를 접어서 부착하였다. 상기에 명시된 바와 같이 제조된 10 mL의 세정 용액을 치즈클로스의 접촉 표면에 도포하였다. 마모 시험기를 드로우다운 카드의 착색된 부분 위에서 5 사이클 (10회 와이프)에 걸쳐 작동시켰고, 이를 이하에서는 착색되고 세척된 것이라 부른다. 탈이온수로 수초 동안 여분의 세정 용액을 헹구어 내고, 이어서 2시간 동안 또는 가시적 검사에서 완전히 건조 시까지 건조되게 두었다. 각각의 착색된 드로우다운 카드의 한 부분을 이러한 방식으로 세정하였다.

[0180] 드로우다운 카드의 착색되고 세척된 페인팅 부분을 카드의 비착색된 페인팅 부분 및 카드의 착색되고 비세척된 페인팅 부분과 비교하여 평가함으로써 세정성을 결정하였다. 헌터랩 울트라스캔 프로 (HunterLab ULTRASCAN Pro) 색도계 (미국 버지니아주 레스턴 소재의 헌터 어소시에이츠 래보러토리, 인크(Hunter Associates Laboratory, Inc))를 사용하여 드로우다운 카드의 각각의 지정된 페인팅 부분: 착색되고 세척된 부분, 비착색된 부분, 및 착색되고 비세척된 부분에 대해 3개의 상이한 측정치를 취하였다. 측정치들을 평균하여 그러한 부분에 대한 평균값을 얻었고 이를 하기한 바와 같이 그러한 카드에 대한 세정성 등급을 평가하는 데 사용하였다. 색도계는 L* 함수를 관통하도록 설정하였고 구경은 1.9 cm (% 인치) 이하였다.

[0181] 0 내지 10의 범위로 세정성 점수를 계산하였는데, 0은 세정불가능이며 10은 완전히 세정가능이다. 1 내지 9의 값은 숫자 순으로 선형 기울기로 0, 10 및 서로로부터 같은 거리에 있게 정하였다. 상기한 설명은 하기 방정식에 들어맞는다: [(착색되고 세척된 페인팅 부분의 평균 L* 값) - (착색되고 비세척된 페인팅 부분의 평균 L* 값)]/[비착색된 페인팅 부분의 평균 L* 값) - (착색되고 비세척된 페인팅 부분의 평균 L* 값)] * 10 = 세정성 등급.

실시예 1

[0183] 4-메틸-2-펜탄온 ("MIBK", 90 g), 2-프로펜산, 2-메틸-, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8,8-트라이데카플루오로옥틸에스테르 (18.36 g), 폴리(옥시-1,2-에탄다이일), α-(2-메틸-1-옥소-2-프로페닐)-ω-하이드록시-(0.51 g), 2-프로펜산, 2-메틸-, 옥타데실 에스테르 (4.09 g), 2-프로펜아미드, N-(하이드록시메틸)- (1.4 g), 2-프로펜산, 2-메틸-, 2-하이드록시에틸 에스테르 (0.17 g), 2-메틸-2-프로펜산, 2-에틸헥실 에스테르 (25.81 g) 및 1-도데칸티올 (0.18 g)을 응축기, 오버헤드 교반기 및 질소 스파지(nitrogen sparge)가 구비된 250 mL, 4구 등근바닥 플라스크에 충전하였다. 70°C로 가열하면서 혼합물을 질소로 스파징하였다. 반응 혼합물이 70°C에 도달한 후에, 질소 스파징을 중지하고 질소 블랭킷을 도입하였다. 이어서, MIBK 중 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴) (바조 67)의 용액을 첨가하고 (1.00 g MIBK 중 0.145 g 바조 67), 그 다음 1시간 후에 두번재로 첨가하고 (1.00 g의 MIBK 중 0.097 g의 바조 67), 3시간 후에 최종 첨가하였다 (1.00 g MIBK 중 0.097g 바조 67). 이어서, 용액을 70°C에서 추가로 12시간 동안 교반되게 두어서 플루오로중합체 혼합물을 생성하였다. 실온으로 냉각한 후에, 플루오로중합체 혼합물을 우유 필터를 통해 여과하고 고형물%를 측정하였다 (조(crude) 고형물 = 35 %). MIBK를 사용하여 최종 생성물을 30% 고형물로 희석하였다.

실시예 2

[0185] 구매가능한 반광택(semi-gloss) 알키드 페인트에 실시예 1의 생성물 (첨가제 A)을, 습윤 페인트의 중량을 기준으로 약 0.05% 활성 성분으로 투입하고 방법 1에 기초하여 접촉각 성능에 대해 평가하였다. 블랭크 페인트 (투입되지 않음)를 대조군 샘플로서 평가하였다. 도포된 페인트의 경화 시간은 주위 온도에서 10일이었다. 생성된 습윤 페인트 필름 두께는 약 100 내지 150 마이크로미터였고, 경화 및 건조 필름 두께는 약 50 내지 60 마이

크로미터였다. 결과가 표 1에 제공되어 있다.

표 1

반광택 알키드 페인트에서의 물 및 오일 접촉각 데이터		
첨가제	전진 물	전진 오일
	3 내지 6 회 시도의 평균	3 내지 6 회 시도의 평균
블랭크 (대조군)	78.4	0.0
0.05% 첨가제 A	106.5	64.9

[0186]

실시예 3

[0188]

구매가능한 알키드 새틴(satin) 페인트에 실시예 1의 생성물 (첨가제 A)을, 습윤 페인트의 중량을 기준으로 약 0.05% 활성 성분으로 투입하고 방법 1에 기초하여 접촉각 성능에 대해 평가하였다. 블랭크 페인트 (투입되지 않음)를 대조군 샘플로서 평가하였다. 도포된 페인트의 경화 시간은 주위 온도에서 10일이었다. 생성된 습윤 페인트 필름 두께는 약 100 내지 150 마이크로미터였고, 경화 및 건조 필름 두께는 약 50 내지 60 마이크로미터였다. 결과가 표 2에 제공되어 있다.

표 2

알키드 새틴 페인트에서의 물 및 오일 접촉각 데이터		
첨가제	전진 물	전진 오일
	3 내지 6 회 시도의 평균	3 내지 6 회 시도의 평균
블랭크 (대조군)	89.2	11.7
0.05% 첨가제 A	111.4	64.3

[0189]

실시예 4

[0191]

구매가능한 고광택(high-gloss) 알키드 페인트에 실시예 1의 생성물 (첨가제 A)을, 습윤 페인트의 중량을 기준으로 약 0.025% 활성 성분으로 투입하고 방법 1에 따라 접촉각 성능에 대해 평가하였다. 블랭크 페인트 (투입되지 않음)를 대조군 샘플로서 평가하였다. 다른 샘플에서는, 첨가제 A에 더하여, 비플루오르화된 페인트 첨가제 (첨가제 B)를 약 0.6% 활성 성분으로 고광택 알키드 페인트에 투입하였다. 도포된 페인트의 경화 시간은 주위 온도에서 10일이었다. 생성된 습윤 페인트 필름 두께는 약 120 내지 150 마이크로미터였고, 경화 및 건조 필름 두께는 약 50 내지 70 마이크로미터였다. 결과가 표 3에 제공되어 있다.

표 3

고광택 알키드 페인트에서의 물 및 오일 접촉각 데이터		
첨가제	전진 물	전진 오일
블랭크 (대조군)	95	32
0.025% 첨가제 A	98	40
0.025% 첨가제 A + 0.6% 첨가제 B	99	39

[0192]

[0193] 상기 샘플을 또한 방법 2에 따라 레네타 오일 착색제 시험에 대해 평가하였다. 결과가 표 4에 제공되어 있다.

표 4

고광택 알카드 페인트에서의 레네타 오일 착색제 시험		
첨가제	등급	시각적
블랭크 대조군	7.1	9.0
0.025% 첨가제 A	8.1	10.0
0.025% 첨가제 A + 0.6% 첨가제 B	8.9	10.0

[0194]

[0195] 표 1 대지 표 3에 제공된 접촉각 데이터로부터 알 수 있는 바와 같이, 플루오로중합체 및 본 발명의 코팅 조성물로 코팅된 표면은 매우 낮은 사용률 (0.025% 대지 0.05%)에서 고광택, 새틴 및 반광택 알카드 페인트 모두에 대해 유의하게 개선된 오일 접촉각을 나타내었다.

[0196]

또한, 표 4에 제공된 바와 같은 레네타 세정성 데이터는, 플루오로중합체 및 본 발명의 코팅 조성물로 코팅된 표면이 유기 오염물 및 더러운 지문을 시뮬레이팅하는 오일성 착색제에 대해 개선된 세정성을 가짐을 나타내었다.