



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년02월27일
(11) 등록번호 10-0807896
(24) 등록일자 2008년02월20일

(51) Int. Cl.

C09D 133/16 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-7002284

(22) 출원일자 2003년02월17일

심사청구일자 2006년08월16일

번역문제출일자 2003년02월17일

(65) 공개번호 10-2003-0027034

(43) 공개일자 2003년04월03일

(86) 국제출원번호 PCT/US2001/025527

국제출원일자 2001년08월15일

(87) 국제공개번호 WO 2002/16517

국제공개일자 2002년02월28일

(30) 우선권주장

60/226,235 2000년08월18일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

EP0889092 A

FR2592055 A

전체 청구항 수 : 총 8 항

(73) 특허권자

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니

미국 55144-1000 미네소타주 세인트 폴 쓰리엠 센터

(72) 발명자

새부, 패트리샤, 엠.

미국55119미네소타주메이플우드타운쉽2270

폴린, 리차드, 엠.

미국55115미네소타주마토메디로스트레이크코트125

패런트, 마이클, 제이.

미국55128미네소타주오크데일힐코리레인428

(74) 대리인

김영, 장수길

심사관 : 이병진

(54) 플루오로알킬 (메트)아크릴레이트 공중합체 코팅 조성물

(57) 요약

플루오로알킬기가 6개 이하의 탄소 원자를 갖고 5 중량% 이하의 (메트)아크릴산을 포함하는 플루오로알킬 (메트)아크릴레이트/(메트)아크릴산 공중합체를 포함하는 코팅 조성물이 제공된다. 상기 조성물은 회로 기판과 같은 감수성 기판의 보호를 위한 장벽 코팅으로서, 윤활제의 이동을 방지하는 이동 방지 코팅으로서 유용하다.

(81) 지정국

국내특허 : 아랍에미리트, 알바니아, 아르메니아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 코스타리카, 쿠바, 도미니카, 스페인, 영국, 그라나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 이스라엘, 인도네시아, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈스탄, 북한, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 남아프리카, 짐바브웨, 인도, 안티구와바부다, 알제리, 벨리즈, 모잠비크, 체코(실용신안포함), 독일(실용신안포함), 덴마크(실용신안포함), 에스토니아(실용신안포함), 핀란드(실용신안포함), 슬로바키아(실용신안포함), 대한민국, 오스트리아(실용신안포함), 미국, 에쿠아도르, 콜롬비아

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

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈스탄, 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, 터키

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

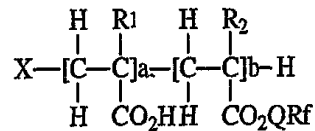
특허청구의 범위

청구항 1

플루오로알킬기는 6개 이하의 탄소 원자를 갖고 이 플루오로알킬기가 퍼플루오로알킬기인 경우 (메트)아크릴산을 5 중량% 이하로 포함하는 플루오로알킬 (메트)아크릴레이트/(메트)아크릴산 공중합체, 및 히드로클로로플루오로카본 (HCFC), 히드로플루오로카본 (HFC) 및 히드로플루오로에테르 (HFE)로 이루어진 군으로부터 선택된 부분 플루오르화된 용매를 포함하는 코팅 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 공중합체가 하기 화학식으로 표시되는 것인 코팅 조성물.



상기 식에서,

a + b의 총합은 화합물이 중합체가 되도록 하는 수이고,

R₁은 수소 또는 메틸기이고,

R₂는 탄소수 1 내지 약 4의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고,

Q는 공유결합 또는 유기 2가 연결기이고,

R_f는 탄소수 6 미만의 완전히 플루오르화된 말단기를 포함하는 플루오로지방족기이고,

X는 수소 원자 또는 유리 라디칼 개시제로부터 유래한 기이다.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

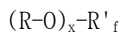
청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 부분 플루오르화된 용매가 하기 화학식 I로 표시되는 것인 코팅 조성물.

<화학식 I>



상기 식에서, x는 약 1 또는 2이고, R은 탄소수 약 1 내지 4의 알킬기이고, R_f는 플루오로지방족기이다.

청구항 7

제1항, 제2항 및 제6항 중 어느 한 항 기재의 경화된 코팅 조성물을 포함하는 필름.

청구항 8

제7항에 있어서, 굴절율이 1.5 미만인 필름.

청구항 9

제1항, 제2항 및 제6항 중 어느 한 항 기재의 경화된 코팅 조성물의 박막을 포함하는, 자기 매체 디스크에 사용하기 위한 슬라이더.

청구항 10

제1항, 제2항 및 제6항 중 어느 한 항 기재의 코팅 조성물의 경화된 필름으로서 프레임에 고정된 필름을 포함하는 펠리클 (pellicle).

청구항 11

제1항, 제2항 및 제6항 중 어느 한 항 기재의 코팅 조성물을 포함하며 마찰 접촉 영역 근처에 소정의 패턴으로 배치된, 마찰 접촉 영역 이외로 윤활제가 퍼지는 것을 방지하는 이동 방지 코팅막.

청구항 12

삭제

명세서

- <1> 본 발명은 플루오로알킬 (메트)아크릴레이트 중합체 코팅 조성물에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 플루오로알킬기가 퍼플루오로알킬기일 경우 5 중량% 이하의 (메트)아크릴산을 포함하고 상기 플루오로알킬기가 6개 이하의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬 (메트)아크릴레이트/(메트)아크릴산 공중합체를 포함하는 코팅 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 컴퓨터 하드 드라이브용 부착 방지 코팅막, 회로 기판과 같은 감수성 기판 보호를 위한 장벽 코팅막, 윤활제 이동 방지를 위한 이동 방지 코팅막으로서 유용한 코팅 조성물이 제공된다.
- <2> 플루오로 화합물 조성물은 예를 들어 발유 및(또는) 발수 조성물 및 계면활성제 조성물을 포함한 다양한 용도에서 널리 사용되고 있다. 공지된 수종의 플루오로 화합물 조성물은 환경에서 발견되는 생물학적, 열, 산화, 가수분해 및 광분해 조건에 노출될 경우 퍼플루오로옥틸 함유 화합물로 최종적으로 분해된다. 특정 퍼플루오로옥틸 함유 화합물은 생체 기관에서 생물학적으로 축적되기 쉽다고 보고되어 왔고, 이러한 축적 때문에 특정 플루오로 화합물 조성물에 대한 우려가 증가하고 있다 (예를 들어, 미국 특허 제5,688,884호 (Baker 등) 참조). 그 결과, 목적하는 기능, 예를 들어 발수성 및 발유성, 계면활성제 특성 등을 제공하면서 생물학적 시스템으로부터 보다 효과적으로 제거되는 불소 함유 조성물에 대한 필요성이 존재한다.
- <3> 본 발명은 5 중량% 이하, 바람직하게는 2 중량% 이하의 (메트)아크릴산을 포함하고, 플루오로알킬기의 탄소수가 6 이하인 플루오로알킬 (메트)아크릴레이트/(메트)아크릴산 공중합체를 포함하는 코팅 조성물을 제공한다. 본 발명의 코팅 조성물은 놀랍게도 회로 기판 코팅막, 부착 방지 코팅막, 이동 방지 코팅막 및 미세패턴 형성 (microlithography) 펠리클(pellicle)에 사용되는 코팅막 및 필름에 사용하기 위한 저표면 에너지 코팅 제공에 효과적이다.
- <4> 플루오로알킬 아크릴레이트 (플루오로알킬기의 탄소수는 6 미만임)를 포함하는 본 발명의 조성물은 최종적으로 플루오로알킬 카르복실산 (또는 그의 염)으로 분해되어 퍼플루오로옥틸 함유 화합물을 보다 효과적으로 제거할 것으로 생각된다.
- <5> 본 발명의 코팅 조성물로 제조한 코팅의 성능은 저급 퍼플루오로알킬기가 장쇄 퍼플루오로알킬기, 예를 들어 퍼플루오로옥틸기보다 상당히 덜 효과적이라는 종래 기술 내용에 비추어 놀라운 정도로 우수하다. 예를 들어, 퍼플루오로카르복실산 및 퍼플루오로술포산에서 유도된 계면활성제는 사슬 길이에 따라 상당한 성능 차이를 보이는 것으로 입증되었다 (예를 들어 Organofluorine Chemicals and their Industrial Applications, edited by R. E. Banks, Ellis Horwood Ltd. (1979), p56; J. O. Hendrichs, Ind. Eng. Chem., 45, 1953, p103; M. K. Burnett and W. A. Zisman, J. Phys. Chem., 63, 1959, p1912 참조).
- <6> 또한, 공기/액체 계면에 존재하는 플루오르화 카르복실산 또는 술포산의 단일층 기재의 플루오르화 중합체 코팅의 낮은 표면 에너지 및 이에 따른 큰 접촉각 데이터를 설명하기 위해 다양한 모델이 고안되었다. 상기 데이터는 플루오로알킬기 (C_7F_{15})의 7개의 최외각 탄소 원자가 완전히 플루오르화된 후에만 상이한 액체의 표면에 대한 접촉각 (따라서 표면 에너지)이 과플루오르화산 단일층의 접촉각에 근접한다는 것을 시사한다 (예를 들어, N. O. Brace, J. Org. Chem., 27, 1962, p4491 및 W. A. Zisman, Advan. Chem. 1964, p22 참조). 따라서,

플루오로알킬기를 함유하는 플루오르화 코팅 (예를 들어 플루오로알킬 (메트)아크릴레이트 중합에 의해 제조되는 코팅)의 성능은 퍼플루오로카르복실산 유도체 및 퍼플루오로술폰산 유도체의 공지의 성능으로부터 예상할 수 있고 플루오로 중합체 코팅의 표면 에너지는 플루오로 중합체 코팅의 플루오로알킬기의 사슬 길이에 관련된다고 생각할 수 있다.

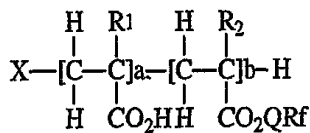
<7> 본 발명자들은 놀랍게도 탄소수 6 이하의 플루오로알킬기를 갖는 플루오로알킬 (메트)아크릴레이트를 포함하는 코팅이 보다 긴 사슬 동족체의 플루오로알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들어 퍼플루오로옥틸기를 갖는 (메트)아크릴레이트를 포함하는 코팅과 비견할만한 표면 에너지 및 접촉각 성능을 보인다는 것을 밝혀내었다.

<8> 본 발명의 코팅 조성물은 추가의 잇점을 제공한다. 먼저, 본 발명의 코팅 조성물에 유용한 보다 짧은 플루오로알킬기를 포함하는 전구체 화합물은 동일한 중량 기준에서 효과적으로 낮은 표면 에너지 코팅으로서의 효능을 유지하면서 보다 높은 수율을 갖기 때문에 중량당 보다 낮은 비용으로 제조할 수 있다. 예를 들어, 헵타플루오로부틸 플루오라이드 전구체는 전기화학적 플루오르화 공정에서 퍼플루오로옥타노일 플루오라이드 전구체 (31%)에 비해 높은 60%의 수율로 제조할 수 있다 (Preparation, Properties, and Industrial Applications of Organofluorine Compounds, edited by R. E. Banks, Ellis Horwood Ltd (1982), p 26). 또한, 단쇄 카르복실산 (중간체 분해 산물로 추정)은 장쇄 동족체보다 독성이 낮고 생체 축적성이 작다.

<9> 플루오로알킬 (메트)아크릴레이트/(메트)아크릴산 공중합체 (이하에서 플루오로 공중합체로 칭함)는 1 중량% 미만의 아크릴산 또는 메타크릴산을 포함하고, 플루오로알킬 (메트)아크릴레이트와 (메트)아크릴산의 랜덤 공중합체가 바람직하다. 소량의 (메트)아크릴산을 플루오로 공중합체에 도입시키면 극성 기관, 예를 들어 컴퓨터 하드 드라이브의 금속성 표면 또는 광학 펄리클 프레임에 대한 코팅의 부착성이 개선되고 플루오로 공중합체의 저 표면 에너지 특성과 굴절율을 최적화시킬 수 있다. 플루오로 공중합체 내에 5 중량% 초과 (메트)아크릴산이 존재하면 표면 에너지와 굴절율이 과도하게 상승하여 종종 흐릿한 코팅을 생성시켜 광 투명성이 요구되는 용도로 사용하기에는 부적절하게 된다. 또한, (메트)아크릴산 수준이 상승하면 바람직한 용매 내에서의 용해도가 결여된다는 것을 밝혀내었다.

<10> 본원에서 사용되는 (메트)아크릴레이트는 아크릴레이트와 메타크릴레이트 모두를 의미하고, (메트)아크릴산은 아크릴산과 메타크릴산 모두를 의미한다.

<11> 플루오로 공중합체는 하기 식으로 표시된다.



<12>

<13> 상기 식에서,

<14> a + b의 총합은 화합물이 중합체가 되도록 하는 수이고, 수평균 분자량 (Mn)이 5,000 내지 20,000, Mw/Mn이 2 내지 3이 되도록 하는 값이 바람직하고,

<15> R₁은 수소 원자 또는 메틸기이고,

<16> R₂는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 약 4의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고,

<17> Q는 공유결합 또는 유기 2가 연결기이고,

<18> R_f는 탄소수 6 미만의 완전히 또는 부분적으로 플루오르화된 말단기를 포함하는 플루오로지방족기이고,

<19> X는 수소 원자 또는 유리 라디칼 개시제로부터 유래한 기이다.

<20> 플루오로 공중합체의 돌출 성분은 R_f로 명명된 플루오로알킬기이다. 본 발명의 플루오르화 화합물은 서로 근접한 복수개의 매달린(pendent) R_f기 (2 내지 약 10개)를 포함하고, 화합물의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 약 5 내지 80 중량%, 보다 바람직하게는 약 20 내지 약 65 중량%, 가장 바람직하게는 약 25 중량% 내지 약 55 중량%의 불소를 포함하고, 불소의 위치는 필수적으로 R_f기 내에 존재한다. R_f는 소유성 및 소수성인, 안정하고 불활성의 비극성, 바람직하게는 포화 1가 잔기이다. R_f는 바람직하게는 약 3개 이상의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 3 내지 약 5개의 탄소 원자, 가장 바람직하게는 3 또는 4개의 탄소 원자를 포함한다. R_f는 직쇄 또는

분지쇄를 포함할 수 있다. R_f 는 중합가능 올레핀 불포화 결합을 포함하지 않는 것이 바람직하다. R_f 는 약 35 내지 약 78 중량%, 보다 바람직하게는 약 40 내지 약 78 중량%의 불소를 포함하는 것이 바람직하다. R_f 기의 말단부는 완전히 플루오르화된 말단기, 예를 들어 $-CF_3$ 을 포함하거나 예를 들어 HCF_2- 로서 부분적으로 플루오르화될 수 있다.

<21> 바람직하게는, (메트)아크릴레이트는 $CF_3CHFCF_2CH_2OH$, $HCF_2CF_2CH_2OH$, $C_2F_5CH(OH)CF(CF_3)_2$, $C_3F_7CH_2OH$ 및 $C_4F_9CH_2OH$ 로부터 선택되는 알콜로부터 유도된다.

<22> 바람직하게는, Q는 화학식 $-C_nH_{2n}-$ (n 은 1 내지 4의 정수임)의 2가 연결기이고, 가장 바람직하게는 $-CH_2-$ 이다. a 및 b는 정수가 아니라 존재하는 각 모노머 단위 숫자의 평균을 나타내도록 하는 수이다. 바람직하게는, a 및 b는 플루오로 공중합체의 분자량 (Mn)이 약 5,000 내지 20,000, Mw/Mn이 2 내지 3이 되도록 하는 값이다.

<23> 플루오르화 (메트)아크릴레이트 및 플루오로 공중합체는 본원에 참고로 포함된 미국 특허 제2,803,615호 (Ahlbrecht 등) 및 동 제2,841,573호 (Ahlbrecht 등)에 기재된 바와 같이 제조할 수 있다. 바람직한 플루오르화 (메트)아크릴레이트는 1,1-디히드로퍼플루오로부틸 (메트)아크릴레이트, 1,1-디히드로펜타플루오로프로필 (메트)아크릴레이트 및 헥사플루오로이소프로필 (메트)아크릴레이트를 포함한다.

<24> 필요한 경우, 코팅 조성물은 용매를 추가로 포함할 수 있다. 플루오르화 및 비플루오르화 용매를 포함한 임의의 통상의 용매를 사용할 수 있지만, 비오존 고갈성이고, 비가연성이며, 신속하게 건조되는 용매를 선택하는 것이 바람직하다. 플루오르화 용매가 바람직하다. 플루오르화 용매 중에서, 퍼플루오로탄소의 대기 수명이 길기 때문에 부분 플루오르화 용매가 과플루오르화 용매보다 더 바람직하다. 부분 플루오르화 용매는 히드로클로로플루오로카본 (HCFC), 히드로플루오로카본 (HFC) 및 히드로플루오로에테르 (HFE)를 포함한다.

<25> 용어 "히드로클로로플루오로카본"은 원소 탄소, 수소, 불소 및 염소로만 이루어진 화합물을 의미한다. 유용한 HCFC는 CF_3CHCl_2 , CH_3CCl_2F , $CF_3CF_2CHCl_2$ 및 $CClF_2CF_2CHClF$ 를 포함한다.

<26> 용어 "히드로플루오로카본"은 원소 탄소, 수소 및 불소로만 이루어진 화합물을 의미한다. HFC의 탄소 골격은 직쇄, 분지쇄, 시클릭 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 3 내지 8개의 탄소 원자를 포함할 수 있다. 유용한 HFC는 탄소에 결합된 수소 및 불소 원자의 총수를 기준으로 약 5몰%를 초과하는 불소로 치환되거나 95 몰% 미만의 불소로 치환된 화합물을 포함하고, $CF_3CFHCFHCF_2CF_3$, $C_5F_{11}H$, $C_6F_{13}H$, $CF_3CH_2CF_2CH_3$, $CF_3CF_2CH_2CH_2F$, $CHF_2CF_2CF_2CHF_2$, 1,2-디히드로퍼플루오로시클로펜탄 및 1,1,2-트리히드로퍼플루오로시클로펜탄을 포함한다. 유용한 HFC는 E. I. duPont de Nemours & Co.에서 시판하는 VERTRELTM 및 Nippon Zeon Co. Ltd. (일본 도교 소재)에서 시판하는 ZEORORA-HTM을 사용할 수 있다.

<27> 본원에서 사용되는 용어 "히드로플루오로에테르"는 원소 탄소, 수소, 불소 및 하나 이상의 에테르 산소를 포함하고 염소, 브롬 및 요오드는 존재하지 않는 화합물을 의미한다. 본 발명에 유용한 히드로플루오로에테르는 일반적으로 주위 온도 및 압력 (약 20℃ 및 760 torr)에서 액체이고, 비오존 고갈성이고, 비가연성일 수 있다. 비가연성 히드로플루오로에테르가 본 발명에서 용매로서 또는 분산 매질로서 바람직하다. 본 발명에서 용어 "비가연성 히드로플루오로에테르"는 ASTM D 56-87에 따라 시험한 밀폐 용기 인화점 시험 방법으로 시험시에 인화점을 보이지 않는 히드로플루오로에테르를 의미한다.

<28> 히드로플루오로에테르의 유용한 한 클래스는 본원에 참고로 포함된 미국 특허 제5,658,962호 (Moore 등) 및 문헌 [Marchionni et al., "Hydrofluoropolyethers", Journal of Fluorine Chemistry 95 (1999), pp. 41-50]에 기재된 것과 같은, 하기 화학식 I의 알파-, 베타- 및 오메가-치환된 히드로플루오로알킬 에테르를 포함한다.

화학식 I

<29> $X-[R_f'-O]_yR''H$

<30> 상기 식에서,

<31> X는 F, H, 또는 오메가 위치에서 임의로 수소 치환된 탄소수 1 내지 3의 퍼플루오로알킬기이고,

<32> 각각의 R_f' 는 $-CF_2-$, $-C_2F_4-$ 및 $-C_3F_6-$ 로 이루어지는 군 중에서 독립적으로 선택되고, X가 과플루오르화될 경우 X

와 인접 R_f'기의 적어도 일부는 서로 퍼플루오로시클로알킬기를 형성할 수 있고,

<33> R"는 탄소수 1 내지 약 3의 2가 유기 라디칼이고, 과플루오르화, 비플루오르화 또는 부분 플루오르화될 수 있고,

<34> y는 1 내지 7의 정수이고,

<35> X가 F일 경우, R"는 하나 이상의 F 원자를 포함하고,

<36> 탄소 원자의 총수는 약 3 내지 약 8이 바람직하다.

<37> 본 발명에 유용한 화학식 VIII로 표시되는 대표적인 화합물은 다음 화합물을 포함하고, 이로 제한되지 않는다.

<38> C₄F₉OC₂F₄H

<39> HC₃F₆OC₃F₆H

<40> HC₃F₆OCH₃

<41> C₅F₁₁OC₂F₄H

<42> C₆F₁₃OCF₂H

<43> C₃F₇OCH₂F

<44> HCF₂OCF₂OCF₂H

<45> HCF₂OCF₂OC₂F₄OCF₂H

<46> HCF₂OC₂F₄OC₂F₄OCF₂H

<47> C₃F₇O[CF(CF₃)CF₂O]_pCF(CF₃)H (여기서 p는 0 내지 1임)

<48> HCF₂OC₂F₄OCF₂H

<49> HCF₂OCF₂OCF₂OCF₂H

<50> HCF₂OC₂F₄OC₂F₄OCF₂H

<51> c-C₆F₁₁OCF₂H

<52> c-C₆F₁₁OCH₂F

<53> 바람직한 비가연성의 비분리된 (즉, 에테르 산소 원자의 양쪽에 불소 원자 존재) HFE는 C₄F₉OC₂F₄H, C₆F₁₃OCF₂H, HC₃F₆OC₃F₆H, C₃F₇OCH₂F, HCF₂OCF₂OCF₂H, HCF₂OC₂F₄OCF₂H, HCF₂OCF₂OCF₂OCF₂H, HCF₂OCF₂CF₂OCF₂H, HC₃F₆OCH₃, HCF₂OCF₂OC₂F₄OCF₂H 및 이들의 혼합물을 포함한다. 비분리된 HFE는 이탈리아 밀라노 소재의 Ausimont Corp사에 서 GALDEN HTM으로 시판하고 있다.

<54> 특히 바람직한 히드로플루오로에테르는 퍼플루오로알킬 알킬 에테르이고, 보다 바람직하게는 히드로플루오로에테르는 하기 화학식 II에 대응하는 것이다.

화학식 II

<55> (R-O)_x-R'_f

<56> 상기 식에서, x는 1 또는 2이고, R은 탄소수 약 1 내지 4의 알킬기이고, R_f는 플루오로지방족기이다.

<57> R'_f는 바람직하게는 약 2 내지 9개의 탄소 원자를 포함하고, x가 1일 경우, 직쇄 또는 분지쇄 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로시클로알킬기 함유 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로시클로알킬기, 하나 이상의 사슬

형(catenary) 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 퍼플루오로알킬기, 하나 이상의 사슬형 원자 (예를 들어 N, O 또는 S)를 갖는 퍼플루오로시클로알킬기 함유 퍼플루오로알킬기 및 하나 이상의 사슬형 헤테로 원자를 갖는 퍼플루오로시클로알킬기로 이루어지는 군 중에서 선택되는 것이 바람직하고, x가 2일 경우, 직쇄 또는 분지쇄 퍼플루오로알킬렌기, 퍼플루오로시클로알킬기 함유 퍼플루오로알킬렌기, 퍼플루오로시클로알킬렌기, 하나 이상의 사슬형 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 퍼플루오로알킬렌기, 하나 이상의 사슬형 헤테로 원자를 갖는 퍼플루오로시클로알킬기 함유 퍼플루오로알킬렌기 및 하나 이상의 사슬형 헤테로 원자를 갖는 퍼플루오로시클로알킬렌기로 이루어지는 군 중에서 선택되는 것이 바람직하다.

<58> 보다 바람직하게는, x는 1이고, 화합물은 정상적으로 액체이다. R'₁는 탄소수 3 내지 약 9의 직쇄 또는 분지쇄 퍼플루오로알킬기, 탄소수 5 내지 약 7의 퍼플루오로시클로알킬기 함유 퍼플루오로알킬기 및 탄소수 5 내지 약 6의 퍼플루오로시클로알킬기로 이루어지는 군 중에서 선택되고, R은 메틸 또는 에틸기이고, R'₁는 하나 이상의 사슬형 산소 또는 질소 헤테로 원자를 포함할 수 있고, R'₁ 내의 탄소 원자의 수 및 R 내의 탄소 원자의 수의 총수는 약 4 이상이다. 상기 히드로플루오로에테르가 비가연성, 비오존 고갈성, 낮은 지구 온난화 가능성, 코팅으로부터 증발 용이성 및 플루오로 공중합체의 히드로플루오로에테르 내 가용성 때문에 특히 바람직하다. 또한, 플루오로 공중합체는 추가의 중합 매질 용매를 제거할 필요성을 방지하기 위해 히드로플루오로에테르 중에서 제조하는 것이 바람직하다.

<59> 본 발명의 방법 및 조성물에 사용하기 적합한 히드로플루오로에테르의 대표적인 예는 화합물 n-C₄F₉OCH₃, n-C₄F₉OCH₂ CH₃, CF₃CF(CF₃)CF₂OCH₃, CF₃CF(CF₃)CF₂OC₂H₅, C₈F₁₇OCH₃, CH₃O-(CF₂)₄-OCH₃, C₅F₁₁OC₂H₅, C₃F₇OCH₃, CF₃OC₂F₄OC₂H₅, C₃F₇OCF(CF₃)CF₂OCH₃, (CF₃)₂CFOCH₃, C₄F₉OC₂F₄OC₂F₄OC₂H₅, C₄F₉O(CF₂)₃ OCH₃ 및 1,1-디메톡시퍼플루오로시클로헥산을 포함한다.

<60> 본 발명의 조성물은 윤활제의 목적하는 윤활 영역 밖으로 퍼지는 것을 방지하기 위한 이동 방지 코팅막으로서 유용하다. 일반적으로, 접촉 부품에 사용되는 윤활제는 윤활제의 퍼짐을 방지하기 위해 한정되거나 윤활 영역에 포함되어야 한다. 윤활제의 목적하지 않는 퍼짐 또는 이동은 윤활제를 고갈시켜 장치의 기능을 크게 저하시킨다. 임계 표면장력이 15 dyne/cm 미만인 본 발명의 코팅은 임계 표면장력이 상기 값보다 큰 윤활제의 이동을 방지하거나 지연시켜 윤활제가 이동 방지 코팅을 적시지(wet) 않는다. 장벽 코팅막은 윤활제의 이동 방지에 충분한, 윤활 영역에 인접한 크기 및 형태를 갖고, 윤활제를 둘러싸서 목적하는 윤활 영역에 윤활제를 포함하도록 만들 수 있다. 예를 들어, 플루오로 공중합체는 윤활 처리된 표면과 접촉하는 다량의 윤활제를 둘러싸는 고리 형태로 코팅시킬 수 있다. 실리콘, 석유 및 그리스, 지방족 디에스테르 오일 및 폴리에테르 오일을 포함하여 임의의 적합한 윤활제를 사용할 수 있다. 이동 방지 코팅막을 사용하여 이동하는 다른 유체, 예를 들어 잉크 및 용제를 포함시킬 수 있다.

<61> 이와 같이, 본 발명은 윤활제가 마찰 접촉 영역 이외로 퍼지는 것을 방지하도록 배치된 마찰 접촉 영역 근처에 소정의 패턴으로 본 발명의 코팅을 제공함으로써 기계 조립체의 부품 사이의 마찰 접촉 영역에 윤활제를 포함시키는 방법을 제공한다. 이동 방지 코팅은 모터, 기어, 가진기(actuator)를 포함하여 윤활제의 이동을 방지할 필요가 있는, 마찰 접촉 부품을 갖는 임의의 적합한 기계적 조립체에 사용할 수 있다.

<62> 본 발명을 통하여, 인쇄 회로 기판 상의 전자 소자는 오염물질로부터 보호하고 전자적 기능을 유지하기 위해 본 발명의 코팅 조성물로 코팅될 수 있다는 것이 밝혀졌다. 이러한 코팅은 열적 및 화학적으로 안정하고, 회로 기판을 대기 수분으로부터 보호한다.

<63> 일반적으로 전자 소자를 코팅 전에 설치하지만 회로 기판은 소자를 수분, 먼지, 오일 또는 다른 오염물질로부터 보호하기 위해 전자 소자 설치 전에 코팅시킬 수 있다. 유용한 전자 소자는 회로 칩, 트랜지스터, 레지스터, 충전기, 서미스터, 사이리스터, 다이오드 등을 포함한다. 전자 소자는 일반적으로 임의의 적합한 수단, 예를 들어 납땜, 용접, 초음파 및 마찰 접촉 영역의 두개의 표면을 가열하여 결합시키는 기타 방법을 사용하여 회로에 전자적 연결 방식으로 설치된다.

<64> 따라서, 본 발명은 본 발명의 코팅 조성물을 회로 기판의 적어도 일부에 도포하고 코팅 조성물에 존재하는 임의의 용매를 증발시켜 회로 기판 상에 보호용 코팅막을 형성하는 방법을 제공한다. 또한, 본 발명은 본 발명의 코팅 조성물을 포함하는 보호용 코팅막을 갖는 회로 기판을 제공한다.

<65> 또한, 본 발명은 자기 기록 헤드 및 마이크로역학(micromechanical) 소자, 예를 들어 마이크로모터, 마이크로기어 및 변형가능 거울 소자용 부착 방지 코팅막을 제공할 수 있다. 부착은 자기 디스크와 같은 표면으로부터 변

역을 위한 이동에 저항하는 자기 기록 헤드와 같은 고정 소자의 경향이다. 부착성이 크면 소자의 작동 개시가 불가능해질 수 있다.

<66> 자기 디스크 드라이브에서, 디스크 표면 상에 자기 변환기를 공기역학적으로 비행시키기 위해 슬라이더(slide r)를 사용할 수 있다. 슬라이더는 슬라이더의 요구되는 비행 특성을 달성하기 위해서 슬라이더와 디스크 표면 사이에 요구되는 압력을 발생시키는 압력 영역을 형성한다. 공기 함유 슬라이더의 한가지 문제점은 매체의 회전이 정지하고 슬라이더가 디스크 상에 멈춰있을 때 위킹(wicking)에 의해 디스크 표면 상의 액체 윤활제가 슬라이더로 이동할 수 있다는 것이다. 이러한 위킹은 먼지와 같은 다른 파편의 축적과 함께 슬라이더와 디스크 사이의 부착을 증가시켜 슬라이더를 이탈시키기 위한 추가의 전력을 필요로 하게 만든다. 또한, 슬라이더의 표면으로 위킹되는 임의의 윤활제 및 그 위에 모이는 임의의 파편은 슬라이더의 비행 특성에 유해한 영향을 줄 수 있다.

<67> 상기 문제 중 상당수는 본 발명의 코팅 조성물의 박막을 슬라이더의 표면에 도포함으로써 극복할 수 있다. 생성되는 코팅은 매우 낮은 표면 에너지를 갖고, 디스크 윤활제의 슬라이더로의 위킹을 차단하고 추가로 먼지 입자와 같은 다른 파편의 축적을 방지한다. 상기 박막은 임의의 통상의 수단, 예를 들어 슬라이더의 코팅 조성물 내 침지 및 일반적으로 두께가 15 Å 미만인 박막을 슬라이더 상에 형성시키기 위해 침지된 코팅 조성물의 경화(필요한 경우)에 의해 슬라이더에 도포될 수 있다. 따라서, 본 발명은 자기 매체 디스크에 사용하기 위한, 본 발명의 코팅 조성물의 박막을 포함하는 개선된 슬라이더를 제공한다.

<68> 또한, 본 발명의 코팅 조성물은 미세패턴 형성에 사용되는 펠리클 제조에 사용할 수도 있다. 반도체 칩 산업에서, 포토마스크로부터 기관으로의 패턴 이송은 마스크를 광원에 노출시킴으로서 수행된다고 공지되어 있다. 패턴 이송 공정(미세패턴 형성 공정) 동안, 포토마스크 상의 패턴은 감광성 물질로 처리된 기관 상에 투사된다. 이에 의해 마스크 패턴이 기관에 이송된다. 불행하게도, 마스크 표면 상의 임의의 외부 물질도 기관에 재생성되어 적절한 패턴 이송을 방해할 것이다.

<69> 마스크 표면의 오염을 제거하기 위해서, 펠리클로 불리는 프레임 구조의 박막이, 펠리클 필름이 마스크에 동일 평면상으로 신장하도록 마스크 표면에 설치되고, 펠리클 프레임에 의해 마스크 표면으로부터 소정의 거리에 존재한다. 통상 마스크 상에 부착되는 임의의 오염물질이 펠리클 필름 상에 존재하게 된다. 펠리클 상의 오염물질은 일반적으로 기관 상에 투사되지 않을 것이다. 오염물질은 펠리클 표면으로부터 제거될 수 있거나 또는 패턴 이송 동안 흐릿하게 조절될 수 있다.

<70> 펠리클은 경질 가공 표준기준을 충족시키기 위해서 입사광 영역에서 매우 투명하고 선명하여야 한다. 펠리클 필름은 필름의 표면을 가로질러 균일한 장력을 유지하기 위해서 프레임에 단단하게 설치되어야 한다. 일반적으로, 필름은 프레임에 접착 고정된다. 일반적으로, 펠리클 필름의 두께는 5 마이크로미터 미만이고, 기관의 치수에 따라 소정의 면적을 갖는다.

<71> 최근에 미세패턴 형성 기술은 작은 크기의 소자 제조를 위해 파장이 300 나노미터 미만인 UV광을 사용하였다. 소위 원자외선과 함께 사용하기 위한 펠리클은 일반적으로 예를 들어 248 나노미터 파장에서 펠리클 필름을 통한 최대 투과율을 달성하기 위해서 보다 더 얇고, 그 두께가 통상 2 마이크로미터 미만, 보다 종종 1.2 마이크로미터 미만이다.

<72> 본 발명은 프레임에 고정된 본 발명의 플루오로 공중합체의 필름을 포함하는 미세패턴 형성에 사용하기 위한 펠리클을 제공한다. 일반적으로, 플루오로 공중합체 필름은 프레임에 접착 고정된다. 적합한 접착제는 예를 들어 본원에 참고로 포함된 미국 특허 제5,772,817호(Yen 등)에 기재되어 있다. 일반적으로, 펠리클 필름은 5 마이크로미터 미만, 바람직하게는 1.2 마이크로미터 미만의 본 발명의 플루오로 공중합체의 필름을 포함한다. 필요한 경우, 펠리클 필름은 니트로셀룰로스 또는 다른 셀룰로스계 중합체와 같은 통상의 펠리클 필름 상에 플루오로 공중합체의 코팅을 포함할 수 있다. 플루오로 공중합체의 단독 필름은 임의의 통상의 기술, 예를 들어 블로운 필름에 의해 또는 그 자체로 또는 적합한 용매로부터의 캐스팅에 의해 제조할 수 있다. 펠리클은 셀룰로스계 필름 상의 플루오로 공중합체의 코팅을 포함할 경우, 잔존하는 셀룰로스계 필름 상에 플루오로 공중합체 용액의 코팅 또는 2개의 필름층의 동시 압출에 의해서도 제조할 수 있다.

<73> 플루오로 공중합체의 낮은 표면 에너지는 오염물질, 예를 들어 먼지를 브러싱 또는 블로우잉에 의해 펠리클로부터 보다 용이하게 제거할 수 있게 만든다. 또한, 플루오로 공중합체는 펠리클 표면 상에 입자상 오염물질을 유인하여 축적시키는 정전기의 축적이 발생하지 않는다.

<74> 본 발명의 펠리클은 플루오로 공중합체의 낮은 굴절율 때문에 다른 잇점을 갖는다. 광이 한 굴절율의 매질로부

터 다른 굴절율의 매질로 통과할 때, 일부 표면 반사가 발생하여 투과율의 저하를 야기한다. 공기의 굴절율은 1.0002이다 (Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, CRC Press, 1975, E-224). 통상의 셀룰로스계 중합체의 굴절율은 1.48-1.5 및 1.5-1.51이다 (Polymer Handbook, Fourth Edition, Editors J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, John Wiley and Sons, 1999, pVI/578). 본 발명의 플루오로 공중합체의 굴절율은 일반적으로 1.339 내지 1.437로서 더 낮다.

<75> 굴절율이 n_1 및 n_2 인 두 비흡수성 매질 사이의 계면의 반사율은 하기 식에 의해 얻을 수 있다.

<76>
$$R = [(n_1 - n_2)/(n_1 + n_2)]^2$$

<77> 입사광 중에서 $(1-R)^2$ 만이 어떠한 반사도 되지 않고 펠리클을 통과한다 (Handbook of Optics, Vol 1, Michael Bass, editor, McGraw Hill, 1995, p42.19). 펠리클을 통과하는 광만이 에칭 후에 회로 경로가 되는 마스크 중합체의 중합을 개시시킬 수 있다. 굴절율이 낮은 플루오로 공중합체를 펠리클에 반사방지 코팅으로 사용하면 입사광의 마스크 상의 반사율을 저하시키고 투과를 증가시킬 것이다.

<78> 임의의 목적하는 용도를 위해, 코팅 조성물은 그 자체로 코팅되거나 플루오로 공중합체가 적절한 수준으로 용해되고 기판 (예를 들어 회로기판 또는 설치된 소자)에 유해한 영향을 주지 않으며 전도성 잔류물과 같은 유해한 잔류물을 남기지 않는 임의의 적합한 용매로 전달될 수 있다. 일반적으로, 본 발명의 코팅 조성물은 약 50 중량% 이하, 바람직하게는 20 중량% 이하, 가장 바람직하게는 10 중량% 이하의 플루오로 공중합체를 포함할 수 있다. 생성되는 코팅의 두께는 적용 분야에 따라 약 10 mil 미만이지만, 두께가 큰 코팅을 제조할 수 있다. 코팅 조성물은 브러싱, 함침, 분사 등을 포함하여 당업계에 공지된 임의의 적합한 코팅을 사용하여 기판에 도포될 수 있고, 이들 방법으로 제한되지 않는다. 용매가 존재할 경우, 조성물은 필요한 경우 경화 또는 증발, 가열에 의해 건조시킬 수 있다.

<79> 실시예

<80> 본 발명을 하기 실시예를 참고로 하여 보다 상세하게 설명하지만, 본 발명이 이들 실시예로 제한되는 것은 아니다. 모든 부, % 및 비율은 다른 설명이 없으면 중량 기준이다.

<81> **플루오로 공중합체 1. 2,2,3,3,4,4,4,-헵타플루오로부틸 메타크릴레이트**

<82> **(CF₃CF₂CF₂CH₂OC(O)C(CH₃)=CH₂)/아크릴산 공중합체 (99.5/0.5)**

<83> 9.95 g의 2,2,3,3,4,4,4,-헵타플루오로부틸 메타크릴레이트 (FBMA), 0.05 g의 아크릴산, 0.3 g의 LUPEROX™ 26-M60 (Elf Atochem North America, 미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재) 및 57 g의 NOVEC™ HFE-7100 Engineering Fluid (메틸 퍼플루오로부틸 에테르, 미국 미네소타주 세이트 폴 소재의 3M Co.)를 반응기에 넣고 무수 질소를 퍼징하였다. 반응기를 밀봉하고 혼합물을 교반하면서 18시간 동안 80 °C에서 가열하였다. 18시간 후에, 반응기를 냉각시킨 후 개봉하였다. 이어서, 4.1 g의 혼합물을 반응기로부터 수거하여 125 °C로 설정된 오븐 내 작은 팬 중에서 30분 동안 가열하여 투명한 경질 플루오로중합체 0.62 g을 수득하였다.

<84> FBMA를 다음과 같이 제조하였다. 오버헤드 교반기, 열전쌍 및 부가 깔때기가 설치된 3리터의 플라스크에 1,260 g의 헵타플루오로부탄올, 20 g의 95% 황산, 1.2 g의 페노티아진 및 1 g의 4-메톡시페놀 (MEHQ)를 첨가하였다. 반응 혼합물을 55 °C로 가열한 후, 946 g의 메타크릴산 무수물을 첨가하기 시작하였다. 반응 혼합물은 65 °C로 발열 반응하고, 반응 혼합물 온도를 65 °C로 유지하기 위해서 첨가 속도를 조절하였다. 메타크릴산 무수물의 첨가는 2.5 시간 내에 완료되었다. 반응 혼합물을 추가로 3시간 동안 65 °C로 가열한 후, 실온으로 냉각시켰다. 1,200 ml의 탈이온수를 첨가하고, 생성되는 반응 혼합물을 30분 동안 교반하였다. 혼합물을 상분리시키고, 반투명한 자주색 플루오로 화합물의 하부상을 수거하였다. 하부상을 이어서 416 g의 탄산나트륨, 50 g의 수산화나트륨 및 1,500 g의 물의 혼합물과 함께 30분 동안 교반하였다. 다시, 혼합물을 상분리시키고, 하부 플루오로 화합물 상을 수거하여 1,500 g의 물 분액으로 2회 세척하여 1,531 g의 조야한 FBMA를 수득하였다. 조야한 메타크릴레이트를 증류 헤드 및 열전쌍이 설치된 3리터 플라스크에 넣었다. 보다 많은 중합 억제제 (3 g의 페노티아진 및 0.7 g의 MEHQ)를 증류 플라스크에 첨가하였다. 아크릴레이트를 헤드 온도 61-79 °C, 176 torr에서 증류하여 138 g의 프리컷(precut)을 수득하였다. 프리컷을 이어서 79-85 °C, 161 torr에서 증류하여 총 1,274 g의 정제된 FBMA를 수득하였다.

<85> **플루오로 공중합체 2. 2,2,3,3,4,4,4,-헥사플루오로부틸 아크릴레이트**

- <86> $(\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CH=CH}_2)/\text{아크릴산 공중합체 (98/2)}$
- <87> 오버헤드 교반기, 열전쌍 및 부가 깔때기가 설치된 플라스크에 175 g의 NOVECTM HFE-7200 Engineering Fluid (에틸 퍼플루오로부틸 에테르, 3M Co.) 중의 30.3 g (0.121 mol)의 2,2,3,4,4,4-헥사플루오로부틸 아크릴레이트 (PCR사 제품) 및 0.57 g (0.0079 mol)의 아크릴산의 용액을 넣었다. 이어서, LUPEROXTM 26-M50 개시제 (미네랄 스피릿 중의 50% 용액 1.23 g, Elf Atochem)을 첨가하고, 생성 용액에 무수 질소를 퍼징하였다. 이어서, 용액을 무수 질소 하에서 73 °C에서 16시간 동안 가열하자 중합체가 침전되었다. HFE-7200을 따라내고, 중합체를 주위 실험 조건에서 2시간 동안 건조시켰다. 중합체는 HFE-7200 및 HFE-7100에 불용성이었지만, NOVECTM HFE-711PA Engineering Fluid (HFE-7100과 이소프로판올의 95/5 혼합물, 3M Co.)에는 용이하게 용해되어 7.9%의 용액을 형성하였다.
- <88> **플루오로 공중합체 3. 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 메타크릴레이트**
- <89> $(\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OC(O)C(CH}_3)=\text{CH}_2)/\text{메타크릴산 공중합체 (97.5/2.5)}$
- <90> 오버헤드 교반기, 열전쌍 및 부가 깔때기가 설치된 플라스크에 145 g의 HFE-7200에 용해된 25 g (0.125 mol)의 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 메타크릴레이트 (실시예 1과 본질적으로 동일한 방법을 사용하여 $\text{HC}_2\text{F}_4\text{CH}_2\text{OH}$ 와 메타크릴산 무수물의 반응에 의해 제조) 및 0.64 g (0.0074 mol)의 메타크릴산의 용액을 넣었다. 이어서, LUPEROXTM 26-M50 개시제 (미네랄 스피릿 중의 50% 용액 1.02 g)을 첨가하고, 실시예 2에서와 같이 중합을 수행하였다. 중합체는 중합 반응 동안 완전히 침전되었고, 이를 여과, 공기 건조시킨 후 MIBK에 용해시켜 10% 용액을 제조하였다. 상기 중합체의 유리 전이 온도 (Tg)는 68 °C이었다.
- <91> **플루오로 공중합체 4. 2,2,3,3,4,4-헥사플루오로부틸 메타크릴레이트**
- <92> $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OC(O)C(CH}_3)=\text{CH}_2)/\text{아크릴산 공중합체 (99/1)}$
- <93> 19.8 g의 헥사플루오로부틸 메타크릴레이트 (플루오로 공중합체 1에서 설명한 바와 같이 제조), 0.2 g의 아크릴산, 0.4 g의 LUPEROXTM 26-M60 개시제 및 113 g의 NOVECTM HFE-7100 Engineering Fluid를 반응기에 넣고, 반응기와 반응물에 무수 질소를 퍼징하였다. 반응기를 밀봉하여 반응물을 교반하면서 60 °C에서 18시간 동안 가열하였다. 18시간 후에, 반응기를 냉각시킨 후 개봉하였다. 이어서, 4.2 g의 물질을 반응기로부터 수거하여 125 °C로 설정된 오븐 내 작은 팬 중에서 30분 동안 가열하여 투명한 경질 플루오로공중합체를 수득하였다.
- <94> **플루오로 공중합체 5. 1,1-디히드로퍼플루오로시클로헥실메틸 메타크릴레이트**
- <95> $(\text{c-C}_6\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{OC(O)C(CH}_3)=\text{CH}_2)/\text{아크릴산 공중합체 (99/1)}$
- <96> 먼저, 1,1-디히드로퍼플루오로시클로헥실메틸 메타크릴레이트를 제조하였다. 오버헤드 교반기 및 적가 깔때기가 설치된 3리터 둥근 바닥 플라스크에 840 g의 트리플루오로아세트산 무수물 (미국 위스콘신주 밀워키 소재의 Aldrich Chemical Co.)를 충전하였다. 플라스크 및 내용물을 빙수조 (<5 °C)에 침지시켰다. 380 g의 메타크릴산 (Aldrich Chemical Co.)을 10분에 걸쳐서 플라스크에 첨가하였다. 반응 혼합물을 이어서 약 30분 동안 빙수 온도에서 교반하였다. 냉각된 반응 혼합물에 1,000 g의 1,1-디히드로퍼플루오로시클로헥실메틸 알콜 (미국 특허 제2,666,797호에 기재된 일반적인 방법으로 제조할 수 있음)을 가하였다. 생성 혼합물을 빙수 온도에서 약 30분 동안 교반한 후, 실온에서 약 16 시간 교반하였다.
- <97> 반응 혼합물에 1리터의 5 °C 미만으로 냉각한(즉, 빙수조에 침지한) 물에 가하여 조야한 플루오르화 메타크릴레이트 모노머를 단리하였다. 생성되는 두개의 상 (수성상 및 유기상)을 분리하였다. 유기상을 탈이온수 500 ml 분취액으로 2회, 0.2 N 수산화나트륨 500 ml 분취액으로 2회, 최종적으로 염화나트륨 포화 용액 500 ml 분취액으로 세척하였다. 세척된 유기상을 무수 황산마그네슘으로 건조하였다.
- <98> 조야한 플루오르화 모노머 생성물을 포함하는 건조된 잔사를 정지상으로서의 실리카겔 (영국 폴 소재의 Merck, Keisigelae 60) 및 용출액으로서의 30 내지 40 °C의 5% 디에틸 에테르 및 석유 에테르를 사용하는 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 용매는 감압 하에서 제거하고, 조야한 플루오르화 모노머 잔사를 9 torr에서 진공 증류하여 순수한 1,1-디히드로퍼플루오로시클로헥실메틸 메타크릴레이트를 수득하고, 이를 사용 전에 5 °C에서 보관하였다.

- <99> 2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부틸 메타크릴레이트 대신에 동중량의 1,1-디히드로퍼플루오로시클로헥실메틸 메타크릴레이트를 사용한 것을 제외하고는 플루오로 공중합체 1에서 설명한 것과 본질적으로 동일한 방법을 사용하여 1,1-디히드로퍼플루오로시클로헥실메틸 메타크릴레이트/아크릴산의 99/1 공중합체를 제조하였다.
- <100> **플루오로 공중합체 6. 2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부틸 메타크릴레이트**
- <101> $(CF_3CF_2CF_2CH_2OC(O)CH=CH_2)$ /아크릴산 공중합체 (90/10)
- <102> 플루오로 공중합체 1에서 설명한 것과 본질적으로 동일한 방법을 사용하여 플루오로 공중합체 6을 제조하였다. 이 경우, 45 g (0.168 mol)의 2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부틸 메타크릴레이트 (FBMA)는 0.25 g의 VAZO™ 64 개시제 (2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 미국 델라웨어주 월밍톤 소재의 E. I. duPont de Nemours & Co.)를 사용하여 50 ml 중의 메틸 에틸 케톤 중의 5 g (0.069 mol)의 아크릴산과 17시간 동안 65 °C에서 가열하여 공중합시켰다. 생성 중합체의 유리 전이 온도 (Tg)는 71.3 °C이었다.
- <103> **플루오로 공중합체 7. 2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부틸 메타크릴레이트**
- <104> $(CF_3CF_2CF_2CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2)$ /메타크릴산 공중합체 (90/10)
- <105> 미국 특허 제4,849,291호의 실시예 1에 기재된 것과 본질적으로 동일한 방법을 사용하여 플루오로 공중합체 7을 제조하였다. 이 경우, 45 g (0.168 mol)의 2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부틸 메타크릴레이트는 0.25 g의 VAZO™ 64 개시제를 사용하여 50 ml 중의 메틸 에틸 케톤 중의 5 g (0.058 mol)의 메타크릴산과 17시간 동안 65 °C에서 가열하여 공중합시켰다. 생성 중합체의 유리 전이 온도 (Tg)는 109.1 °C이었다.
- <106> **플루오로 공중합체 8. 2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부틸 메타크릴레이트**
- <107> $(CF_3CF_2CF_2CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2)$ /아크릴산 공중합체 (99.95/0.05, 고분자량)
- <108> 1,120.0 g의 2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부틸 메타크릴레이트 (FBMA), 5.6 g의 아크릴산 (AA), 45.0 g의 LUPEROX™ 26M50 개시제 (개시제 대 플루오르화 모노머의 비율 0.04) 및 6,400 g의 HFE-7100을 7.6리터의 Parr 반응기에 넣고, 무수 질소로 가압하여 산소를 퍼징한 후, HFE-7100을 수회 증기압으로 배출하였다. 반응기를 밀봉하고 혼합물을 교반하면서 23시간 동안 80 °C에서 가열하여 반응을 종료시키고 15% 용액을 얻었다.
- <109> 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)를 사용하여 생성 중합체의 분자량 분포를 측정하였다. 분포로부터, 수평균 분자량 (Mn), 중량 평균 분자량 (Mw) 및 평균 분자량 (Mz)를 결정하고, 분자량 다분산도를 나타내는 Mw/Mn 비율을 계산하였다. 이들 수치는 다음과 같았다.
- <110> Mn = 10400
- <111> Mw = 22300
- <112> Mz = 35400
- <113> Mw/Mn = 2.1
- <114> **플루오로 공중합체 9. 2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부틸 메타크릴레이트**
- <115> $(CF_3CF_2CF_2CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2)$ /아크릴산 공중합체 (99.95/0.05, 저분자량)
- <116> 반응물의 양을 FBMA 805.1 g, AA 4.0 g, LUPEROX™ 26M50 개시제 56.4 g (개시제 대 플루오르화 모노머의 비율 0.07) 및 HFE-7100 6,400 g으로 한 것을 제외하고는 플루오로 공중합체 8에서 설명한 것과 본질적으로 동일한 방법을 사용하여 플루오로 공중합체 9를 제조하였다.
- <117> 플루오로 공중합체 8과 동일한 조성을 갖지만 분자량이 더 작고 다분산도가 더 큰 생성 플루오로 공중합체에 대해 기록한 분자량 정보는 다음과 같다.
- <118> Mn = 6180
- <119> Mw = 16700
- <120> Mz = 35100

- <121> $M_w/M_n = 2.7$
- <122> 접촉각 측정 시험 방법
- <123> 접촉각 측정은 문헌 ["Measurement of Interfacial Tension and Surface Tension - General Review for Practical Man," GIT Fachzeitschrift fuer Das Laboratorium, 24 (1980), pp. 642-648 and 734-742), G-I-T Verlag Ernst Giebeler, Darmstadt]에 잘 기재되어 있다.
- <124> 전진 및 후진 접촉각은 Wilhelmy Plate Method를 사용하여 Kruss Processor Tensiometer, Model K-12 (독일 함부르크 소재의 Kreuss KmbH)로 측정하였다.
- <125> 전진 접촉각 측정을 위해 시료를 플랫폼 위로부터 현탁시키고 플랫폼 상의 저장기에 n-헥사데칸 또는 물을 충전하여 시료가 완전히 잠길 때까지 플랫폼을 현탁된 시료 쪽으로 상승시켰다. 전진 접촉각은 시료가 잠기고 있을 때 계산하였다.
- <126> 후진 접촉각 측정을 위해 전진 접촉각 측정과 역순으로 수행하였다. 즉, 현탁된 시료를 n-헥사데칸 또는 물에 먼저 침지시킨 후, 플랫폼을 하강시켜 시료를 시험액으로부터 서서히 노출시켰다. 후진 접촉각은 시료가 노출되고 있을 때 계산하였다.
- <127> 정적 접촉각은 Rame-Hart Model 100-00115 측각기 (미국 뉴저지주 마운틴 레이크 소재의 Rame-Hart)를 사용하여 측정하였다.
- <128> 실시예 1-2 및 비교예 C1
- <129> 실시예 1 및 2에서, 본 발명의 플루오로 공중합체 1 및 2의 반발성을 3M FLUORAD™ FC-732 플루오로화합물 코팅 내의 플루오로 공중합체(비교예 C1)와 비교하였다. FC-732는 메틸 퍼플루오로부틸 에테르 (NOVEC™ HFE-7100 Engineering Fluid, 미국 미네소타주 세이트 폴 소재의 3M Co.) 중의 99/1의 $C_7F_{15}CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2/CH_2=CHC(O)OH$ 의 공중합체의 2% 용액이다. 시험을 개시하기 위해, HFE-7100을 사용하여 각각의 플루오로 공중합체 용액을 0.2% 고형물 용액으로 희석하고, 시험 웨이퍼를 각각의 희석된 플루오로 공중합체 시험액에 담그고, 각각의 웨이퍼를 주위 조건 하에서 건조시킨 후, 전진 (Adv), 정지 (Stat) 및 후진 (Rec) 접촉각을 접촉각 시험 방법에 따라 n-헥사데칸 및 탈이온수를 사용하여 측정하였다. 상기 시험을 위해, 사용된 시험 웨이퍼는 1.3 cm x 1.9 cm x 1.4 mm의 크기로 절단된 #310 3M Al_2O_3 -TiC 세라믹 웨이퍼(3M Co.)이었다. 상기 접촉각 측정 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

<130>

실시예	플루오로 공중합체	n-헥사데칸			물		
		Adv	Stat	Rec	Adv	Stat	Rec
1	1	66	62	45	118	107	75
2	2	미측정	42	미측정	104	95	67
C1	FC-732	51	60	39	125	108	45

- <131> 표 1의 데이터는 퍼플루오로 프로필 (C3) 말단기 (즉, $CF_3CF_2CF_2-$)를 포함하는 실시예 1의 플루오로 공중합체가 퍼플루오로 헥틸 (C7) 말단기 (즉, $C_7F_{15}-$)를 포함하는 비교예 C1의 플루오로 공중합체와 본질적으로 동일한 총 반발성을 보인다는 것을 나타낸다. 고플루오르화 프로필 말단기 (즉, CF_3CFHCF_2-)를 포함하는 실시예 2의 플루오로 공중합체도 양호한 반발성을 보였지만, 실시예 1의 플루오로 공중합체보다는 약간 작았다.

<132> 실시예 3-9 및 비교예 C2

- <133> 이들 실시예에서는 시험 웨이퍼가 2.5 cm x 2.5 cm x 0.8 mm의 쿠폰 크기로 연마되고 홀이 존재하는 6061 T-6 비피복(bare) 알루미늄 (미국 텍사스주 샌 안토니오 소재의 Metaspec Co.)인 것을 제외하고 표 1에서 실시한 것과 동일한 일반적인 방법을 사용하였다. 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

<134>

실시예	플루오로 공중합체	n-헥사데칸			물		
		Adv	Stat	Rec	Adv	Stat	Rec
3	1	66	66	32	118	107	61
4	2	66	67	35	118	110	62
5	3	65	62	38	98	95	66
6	4	66	67	35	118	110	62
7	5	62	65	40	123	108	54
8	6	67	61	49	120	110	42
9	7	65	56	40	120	114	30
C2	FC-732	71	69	46	125	109	57

<135> 표 2의 데이터는 단쇄 플루오로알킬기를 포함하는 모든 플루오로 공중합체가 장쇄 퍼플루오로알킬기를 포함하는 비교예의 플루오로 공중합체와 동등한 성능을 갖는다는 것을 보여준다.

<136>

실시예 10-16 및 비교예 C3

<137>

이들 실시예에서는 플루오로 공중합체가 HFE-7100으로부터 0.1% 고형물로서 도포한 것을 제외하고 표 2에서 실시한 것과 동일한 일반적인 방법을 사용하였다. 또한, 본 실시예에서는 정지 접촉각만을 측정하였다. 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

<138>

실시예	플루오로 공중합체	정지 접촉각	
		n-C ₁₆ H ₃₄	물
10	1	48	106
11	2	43	97
12	3	53	103
13	4	55	114
14	5	57	114
15	6	65	113
16	7	65	107
C3	FC-732	57	109

<139> 표 3의 데이터는 단쇄 플루오로알킬기를 포함하는 모든 플루오로 공중합체가 장쇄 퍼플루오로알킬기를 포함하는 비교예의 플루오로 공중합체와 동등한 성능을 갖는다는 것을 보여준다.

<140>

실시예 17-23 및 비교예 C4

<141>

이들 실시예에서는 동일한 1#310 3M Al₂O₃-TiC 세라믹 시험 웨이퍼와 플루오로 공중합체 1-9를 사용하여 표 1에서 실시한 것과 동일한 일반적인 방법을 사용하였다. 그러나, 플루오로 공중합체를 HFE-7100으로부터 0.1% 고형물로서 도포하였다. 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

<142>

실시예	플루오로 공중합체	n-헥사데칸		물	
		Adv	Rec	Adv	Rec
17	1	66	41	116	63
18	2	미측정	미측정	104	67
19	3	38	30	95	50

20	4	66	44	120	66
21	5	65	42	120	56
22	6	65	49	116	58
23	7	59	44	115	52
C4	FC-732	63	39	125	45

<143> 표 4의 데이터는 단쇄 플루오로알킬기를 포함하는 모든 플루오로 공중합체가 장쇄 퍼플루오로알킬기를 포함하는 비교예의 플루오로 공중합체와 동등한 성능을 갖는다는 것을 보여준다.

<144> 실시예 24 및 25

<145> 중합체 분자량의 접촉각에 대한 영향을 결정하기 위해 플루오로 공중합체 8 ($M_n = 10400$ 및 $M_w = 22300$) 및 플루오로 공중합체 9 ($M_n = 6180$ 및 $M_w = 16700$)으로 처리된 유리 슬라이드에 대해 정지 접촉각을 측정하였다. 두 플루오로 공중합체는 99.95/0.05의 FBMA/AA의 동일한 이론적 조성을 갖는다.

<146> 상기 시험을 위해 정지 접촉각 시험 방법을 약간 변경하였다. 투명 유리 현미경 슬라이드를 10초 동안 시험 플루오로 공중합체 용액에 담그고, 처리된 슬라이드를 꺼내어 약 1분 동안 공기 건조시켰다. 이어서, n-헥사데칸 (약 0.02 ml) 또는 탈이온수 3방울을 1 ml 주사기를 사용하여 처리된 슬라이드 표면에 가하고, 상기한 Rame-Hart 정지 접촉각 측정기를 사용하여 정지 접촉각을 측정하였다.

<147> 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다. 수치는 3방울 각각에 대한 측정 평균치이고, 실시예 24의 경우에는 4회 시험, 실시예 25의 경우에는 2회 시험을 수행한 결과를 제시한 것이다.

표 5

<148>

실시예	플루오로 공중합체	정지 접촉각	
		n-C ₁₆ H ₃₄	물
24	10	66	121
25	11	64	118

<149> 표 5의 데이터는 분자량이 보다 큰 플루오로 공중합체 8이 분자량이 더 작은 플루오로 공중합체 9보다 약간 더 큰 정지 접촉각을 생성시킨다는 것을 보여준다.

<150> 실시예 26 및 27

<151> 실시예 26 및 27 각각에 대해, LUPEROX™ 26-M50 개시제를 사용하여 CF₃CF₂CF₂CH₂OC(O)C(CH₃)=CH₂ (FBMA)를 1.7% 및 10% 아크릴산 (AA)와 공중합시켜 100% 메틸 퍼플루오로부틸 에테르 (HFE-7100)으로 이루어진 고폴루오르화 용매 중의 약 30% 고형물로서 2개의 플루오로 공중합체를 제조하였다. 각각의 플루오로 공중합체 제조에 사용된 성분 (g)은 하기 표 6에 나타낸 바와 같다.

표 6

<152>

성분 (g)	실시예 32 (1.7/98.3 FBMA/AA)	실시예 33 (10/90 FBMA/AA)
FBMA	141.00	126.90
AA	2.48	14.10
LUPEROX™ 26-M50	5.67	5.64
HFE-7100	329.00	329.00

- <153> 각각의 플루오로 공중합체에 대해, 성분 물질들을 반응기에 넣고 잔류 산소 수준을 최소화하기 위해 무수 질소를 4회 퍼징하였다. 반응기를 밀봉하고 생성 혼합물을 교반하면서 80 ℃에서 23시간 동안 가열하여 중합 반응을 완료하였다. 반응 후에, 반응기를 개봉하여 중합체 용액의 균질도를 조사하였다.
- <154> 실시예 26의 경우, 균질하고 두꺼운 투명 중합체 용액이 고플루오르화 용매 중에 형성되었다. 실시예 27의 중합체의 경우에는, 점성의 백색 고체가 고플루오르화 용매로부터 분리되었다. 따라서, 안전성 및 환경적인 이유로 바람직한 고플루오르화 용매로부터 사용하기 위해서는 최대 플루오로 공중합체 용해도를 보장하기 위해 10% 미만의 공중합된 아크릴산을 포함하는 플루오로 공중합체를 사용하는 것이 유리하다.