(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
C09D 167/08
C09D 167/06
C09D 175/04

(45) 공고일자 2005년06월17일
(11) 등록번호 10-0413012
(24) 등록일자 2003년12월15일

(21) 출원번호 10-1998-0701971
(22) 출원일자 1998년03월17일
번역문 제출일자 1998년03월17일
(86) 국제출원번호 PCT/US1996/014629
국제출원일자 1996년09월12일
(65) 공개번호 10-1999-0045730
(43) 공개일자 1999년06월25일
(87) 국제공개번호 WO 1997/11135
국제공개일자 1997년03월27일

(81) 지정국

국내특허 : 아일랜드, 오스트레일리아, 캐나다, 일본, 대한민국, 멕시코,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴,

(30) 우선권주장 08/529899 1995년09월18일 미국(US)
08/704,487 1996년08월07일 미국(US)

(73) 특허권자 이.아이,듀우판드네모아앤드캄파니
미합중국19898델라웨어주윌밍톤마킷트스트리트1007

(72) 발명자 앤턴, 더글라스, 로버트
미국 19803-2613 델라웨어주 윌밍톤 퍼스 드라이브 6

커크너, 잭, 로버트
미국 19803-2547 델라웨어주 윌밍톤 셸포트 드라이브 2423

베네트, 윌리엄, 웨슬리, 쥬니어
미국 08069 뉴저지주 카니스 포인트 소더즈 로드 624

(74) 대리인 김영
위혜숙

심사관 : 김성수

(54) 불화에스테르함유코팅

요약

알키드, 우레탄 또는 불포화 폴리에스테르 수지, 및 불포화 산 및 불화 알콜의 에스테르를 함유하는 코팅 조성물을 기재하고, 여기에서 경화된 코팅은 어드밴싱 헥사데칸 접촉각이 적어도 약 40°이고 영구적 발유성 및 발수성이 개선된다.

명세서

기술분야

본 발명은 영구적 발유성 및 발수성 표면을 경화된 코팅에 제공하는 불포화 카르복실산의 불화 에스테르를 함유하는 코팅 조성물, 및 그러한 조성물로부터 유도된 경화된 코팅에 관한 것이다.

관련 출원의 교차 참조

본원은 1995년 9월 18일자로 출원된 미국 특허원 제08/529,899호의 부분적 연속출원이다.

배경기술

본 발명의 목적인 코팅 조성물은 알키드 코팅 조성물, I형 우레탄 코팅 조성물, 및 불포화 폴리에스테르 수지 코팅 조성물, 전형적으로는 도료, 투명 코팅 또는 색소(stain)이다. 건조 또는 경화 후의 상기 기재한 코팅 조성물은 모두 헥사데칸 접촉각이 낮고, 오일에 의해 용이하게 젖셔지고, 오염되기 쉽다. 코팅 조성물은 문헌[참조: Outlines of Paint Technology (Halstead Press, New York NY, Third edition, 1990; 및 Surface Coatings Vol. I, Raw Materials and Their Usage (Chapman and Hall, New York NY, Second Edition, 1984)]에 기술된다. 이들 코팅 조성물의 일반적인 인자는 뼈대 또는 측쇄의 올레핀계 기의 중합을 허용하는 불포화 수지 또는 예비중합체 구조이다.

종래의 알키드 코팅은 결합제 또는 필름 형성 성분으로서, 경화성 또는 건조성 알키드 수지를 사용한다. 알키드 수지 코팅 조성물은 건조성 오일로부터 유도된 지방족 불포화 산 잔기를 함유한다. 이들 수지는 산소 또는 공기의 존재하에 자연적으로 중합되어 고체 보호 필름을 수득한다. 중합은 "건조" 또는 "경화"를 의미하고, 오일의 지방족 산 성분 중의 불포화 탄소-탄소 결합의 대기 산소에 의한 자동산화의 결과로서 발생한다. 경화된 필름을 제제된 알키드 코팅의 액체 박층으로서 표면에 도포한 경우, 그러한 형태의 경화된 필름은 비교적 경질이고 비용융성이고 실질적으로는, 비산화된 알키드 수지 또는 건조용 오일에 대한 용매 또는 희석제로서 작용하는 다수의 유기 용매 중에서 불용성이다. 그러한 건조용 오일은 유계 코팅을 위한 원료로서 사용해왔고 문헌에 기술된다.

우레탄 코팅은 ASTM D-1에 의해 5가지 범주로 분류된다. I형 우레탄 코팅은 상기에 인용된 문헌[참조: Surface Coatings Vol. I]에 기술된 바와 같은 미리 반응된 자동산화성 결합제를 함유한다. 또한 우레탄 오일, 오일 개질된 폴리우레탄 또는 우레탄 알키드를 의미하는 I형 우레탄 결합제는 최대 부피 범주의 폴리우레탄 코팅이고, 전형적 도료, 투명 코팅 또는 색소가 포함된다. 우레탄 코팅은 전형적으로 폴리이소시아네이트, 통상적으로는 톨루엔 디이소시아네이트와, 건조용 오일 산의 다가 알콜 에스테르의 반응 생성물을 함유한다. 경화된 코팅은 불포화 건조용 오일 잔기의 결합제 중에서의 공기 산화 및 중합에 의해 형성된다.

불포화된 폴리에스테르 수지는 1,2-프로필렌 글리콜 또는 1,3-부틸렌 글리콜과 같은 글리콜을, 말레산과 같은 불포화 산과 축합 중합시켜 수득한(또는 말레산과 포화 산, 예를 들면 프탈산의) 무수물 형태의 생성물을 불포화된 예비중합체로서 함유한다. 불포화된 예비중합체는 쇄내에 불포화기를 함유하는 직쇄 중합체이다. 이는 적합한 단량체, 예를 들면 스티렌 중에 용해되어 최종 수지를 제조한다. 필름은 직쇄 중합체 및 단량체를 유리 라디칼 기전을 이용하여 공중합시켜 제조한다. 유리 라디칼은 열에 의해, 또는 보다 통상적으로는 개별 포장되고 사용 전에 첨가된 과산화벤조일과 같은 과산화물의 첨가에 의해 형성될 수 있다. 그러한 코팅 조성물은 종종, "겔 코트" 완성품을 의미한다. 그러한 경화가 실온에서 발생할 수 있도록 하기 위해서는, 특정 금속 이온, 통상적으로는 코발트를 사용하여 과산화물의 유리 라디칼로의 분해를 촉매시킨다. 과산물 및 코발트 화합물의 용액을 혼합물에 각각 첨가하고 도포 전에 적절히 교반한다. 유리 라디칼 기전에 의해 경화되는 불포화 폴리에스테르 수지는 또한, 예를 들면 자외선을 사용하는 조사 경화시키기에 적합하다. 열이 생성되지 않는 형태의 경화는 특히, 목재 또는 보드 상의 필름에 적합하다. 기타 방사원, 예를 들면 전자 빔 경화 방법을 또한 이용한다.

특정의 불화 재료는 발유성을 직물 및 양탄자와 같은 기재에 제공하는 것으로 공지되어 있다. 예를 들면, 퍼플루오로알킬 요오드화물은 연속적으로 퍼플루오로알킬 에틸 요오드화물, 퍼플루오로알킬 에틸 알콜, 단량체로 전환되어 왔고 최종적으로는 그러한 기재에 대한 도포용 중합체로 전환되어 왔다.

통상적으로 알카노산의 플루오로알킬 알콜 에스테르의 윤활제로서의 사용은 공지되어 있다. 예를 들면, 스테아르산(옥타데카노산)의 퍼플루오로알킬 에틸 에스테르는 윤활성 및 반발성을 다양한 플래스틱에 부여하기 위해 사용되어 왔다. 또한, 니시하라(Nishihara) 등의 JP308469(1989)는 통상적으로 윤활제로서의 다양한 불화알콜의 지방족 카르복실산 에스테르의 제조, 및 강자성 금속 박막형 자기 기록 매체용 윤활제로서의 그들의 용도를 기재한다.

그러나, 퍼플루오로알킬 에틸 스테아레이트, 포화 식물성유의 비경화성("비건조성") 플루오로알킬 에탄올 에스테르를 예를 들면, 적합한 제제 중의 알키드, 우레탄 또는 불포화 폴리에스테르 코팅에 첨가하는 방법은 영구적 발유성 및 발수성을 제공하지 않는다. 불화 성분은 포화되기 때문에, 경화된 중합체와 화학적으로 결합하지 않는다. 따라서, 발유성은 비영구적이고, 표면을 세척하거나 세정하는 경우 용이하게 손실된다. 영구적 발유성 및 증대된 영구적 헥사데칸 접촉각은 경화된 코팅의 표면 특성이 하기의 표면 세정 후에 보유되는 것을 의미한다.

에나멜 결합제와 반응하지 않는 특정의 퍼플루오로알킬 에틸 에스테르는 다이비크(Deibig) 등이 독일 특허 DE 28 21 495 C2에 기재해왔고 비스(퍼플루오로헥실에틸) 말레에이트가 포함된다. 비스(퍼플루오로알킬에틸) 말레에이트 에스테르는 스테아릴 에스테르와 유사하게 작용하고, 스크러빙(scrubbing) 후에 영구적 발유성을 나타내지 않는다. 아마도, 에스테르 내의 이중결합이 바로 인접한 2개의 플루오로알콜 에스테르기에 의해 충분히 탈활성화되고, 영구적 발유성을 제공할 만큼 결합제로 충분히 혼입되지 않는 것 같다.

비용 경제적이고 내세척성 발유성을 알키드 코팅, I형 우레탄 코팅, 및 불포화 폴리에스테르 코팅에 제공할 수 있는 방법은 고도로 바람직할 것이다. 본 발명은 그러한 조성물을 제공한다.

발명의 개요

본 발명은

A, 하기 화학식 1a, 1b 및 2로 이루어지는 군으로부터 선택된 불포화 산과 불화 알콜 또는 티올의 에스테르, 및

B. 알키드, 우레탄 또는 불포화 폴리에스테르 수지

를 포함하는 코팅 조성물(여기에서, 상기 코팅 조성물로부터 생성되는 경화된 코팅은 어드밴싱(advancing) 헥사데칸 접촉각이 적어도 약 40□임)을 포함한다.

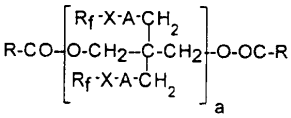
[화학식 1a]

R_f-X-A-OC-R

[화학식 1b]

R_f-X-A-OC-R_x-CO-A-X-R_f

[화학식 2]



상기 식에서,

R_f는 C_{2-20} 퍼플루오로알킬 라디칼, 또는 적어도 1개의 에테르 산소원자를 갖는 C_{5-38} 퍼플루오로알킬 라디칼이고;

R은 C_{3-21} 불포화 지방족 탄화수소 라디칼, 적어도 1개의 비방향족 이중결합을 갖는 C_{8-13} 아릴 라디칼, 또는 이들의 혼합물이고;

X는 독립적으로 $-(CH_2)_m-$, $-CON(R_1)R_2-$, $-SO_2N(R_1)R_2-$ 또는 $-(OCH_2CHR_3)_bO-$(여기에서, m은 1 내지 약 20이고, b는 3 내지 약 15이고, R_1은 H 또는 탄소수 1 내지 약 4의 알킬 라디칼이고, R_2는 C_{1-12} 알킬렌이고, R_3은 H 또는 CH_2Cl임)이고;

A는 O 또는 S이고;

R_x는 2가 C_{3-22} 불포화 지방족 탄화수소 라디칼, 적어도 1개의 비방향족 이중결합을 갖는 2가 C_{8-13} 아릴 라디칼, 또는 이들의 혼합물이고;

a는 1 또는 2이다.

본 발명은 추가로, 상기에 정의한 코팅 조성물을 건조 또는 경화된 상태로 포함한다.

본 발명은 추가로, 상기에 정의한 바와 같은 에스테르를 상기의 코팅 조성물에 첨가하는 단계를 포함하여, 알킬, 우레탄 또는 불포화 폴리에스테르 코팅 조성물의 발유성 및 발수성을 개선하는 방법을 포함한다.

본 발명은 추가로, 하기 화학식의 퍼플루오로알킬 알케노에이트 에스테르를 포함한다.

R_f-X-O-CO-R

상기 식에서,

O-CO-R은 적어도 2개의 이중결합을 함유하는 C_{10-24} 알켄산 잔기이고;

X는 쇄내의 원자수가 1 내지 20인 2가 라디칼이고;

R_f는 C_{1-20} 퍼플루오로알킬기이고;

R_f-X는 $R_f-SO_2N(Et)-CH_2CH_2-$, $R_f-SO_2N(Me)-CH_2CH_2-$ 및 $R_f-SO_2N(Bu)-CH_2CH_2-$로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 알키드, 우레탄 또는 불포화 폴리에스테르 수지, 및 불포화 산 및 불화 알콜 또는 티올의 에스테르를 함유하는 코팅 조성물을 포함하고, 여기에서 상기 코팅 조성물로부터 생성되는 경화된 코팅은 어드밴싱 헥사데칸 접촉각이 적어도 약 40°이다.

본원에서 이후에 사용하는 바와 같은 용어 "알키드 코팅"이란 알키드 수지를 기재로 한 종래의 액체 코팅을 의미하고, 이것은 건조용 오일로부터 유도된 불포화 지방족 산 잔기를 함유하고, 여기에서 상기 수지는 산소 또는 공기의 존재하에 자연적으로 중합되어, 대기 산소에 의한 불포화 결합의 자동산화의 결과로서 고체 보호 코팅을 수득한다. 아크릴계 중합체를 건조용 오일 지방산과 반응시킨 아크릴계 알키드 수지가 포함된다. 코팅으로는 전형적으로 도료, 투명 코팅 또는 색소가 포함된다. 알키드 수지는 복합 분지되고 가교결합된 폴리에스테르이다.

본원에서 이후에 사용한 바와 같은 용어 "우레탄 코팅"이란 미리 반응된 자동산화성 결합제, 전형적으로는 도료, 투명 코팅 또는 색소를 함유하는 I형 우레탄 수지를 기재로 한 종래의 액체 코팅을 의미한다. 우레탄 코팅은 전형적으로 폴리이소시아네이트, 통상적으로는 톨루엔 디이소시아네이트와, 건조용 오일 산의 다가 알콜 에스테르의 반응 생성물을 함유한다. 경화된 코팅은 결합제 중의 불포화 건조용 오일 잔기를 공기 산화 및 중합시켜 형성시킨다.

본원에서 이후에 사용한 바와 같은 용어 "불포화 폴리에스테르 코팅"이란 필요한 만큼의 개시제 및 촉매를 전형적으로는 도료, 투명 코팅 또는 겔 코트 제제로서 함유하는, 단량체 중에 용해된 불포화 폴리에스테르 수지를 기재로 한 종래의 액체 코팅을 의미한다. 수지는 글리콜을 불포화 산과 축합 중합시켜 수득한 무수물 형태의 생성물을 불포화 예비중합체로서 함유한다. 예비중합체는 쇄내에 불포화기를 함유하는 직쇄 중합체이고, 수지를 제조하기에 적합한 단량체 중에 용해된다. 경화된 코팅은 직쇄 중합체 및 단량체를 유리 라디칼 기전을 이용하여 공중합시켜 제조한다.

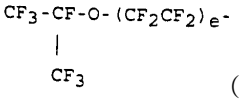
본원에서 사용한 바와 같은 용어 "코팅 조성물"이란 기재에 도포한 바와 같은, 알키드, I형 우레탄 수지 또는 불포화 폴리에스테르 수지의 액체 제제를 의미한다. 도료, 니스, 마무리제, 에나멜, 색소 및 유사 재료가 포함된다.

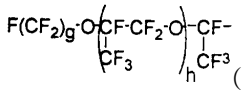
본원에서 사용한 바와 같은 용어 "경화된 코팅"이란 코팅 조성물의 휘발 성분이 증발하고 경화 공정과 관련된 중합이 실질적으로 완결된 후 수득한 최종의 장식 및(또는) 보호 필름을 의미한다.

코팅 조성물에 사용한 불포화 산 및 불화 알콜 또는 티올의 에스테르, 경화된 코팅 조성물 및 본 발명의 방법은 이미 정의한 바와 같은 화학식 1a, 1b 또는 2를 갖는다.

보다 특히, 화학식 1a, 1b 및 2에서 R_f는 하기와 같은 (a), (b) 및 (c)로 이루어지는 군으로부터 선택된다:

(a) $F(CF_2)_n$(여기에서, n은 2 내지 약 20임);

(b)  (여기에서, e는 1 내지 약 5임); 및

(c)  (여기에서, g는 1 내지 약 6이고, h는 약 3 내지 약 10임).

R_f-X-의 바람직한 예로는 R_f의 정의 (a):

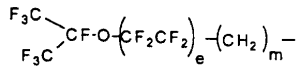
1) $F(CF_2)_n(CH_2)_m$-(여기에서, n은 2 내지 약 20이고, m은 1 내지 약 20임);

2) $F(CF_2)_n$-$CON(R_1)R_2$-(여기에서, n, R_1 및 R_2는 이미 정의한 바와 같음);

3) $F(CF_2)_n$-$SO_2(R_1)R_2$-(여기에서, n, R_1 및 R_2는 이미 정의한 바와 같음);

4) $F(CF_2)_n$-$(OCH_2CHR_3)_dO$-(여기에서, n, R_3 및 d는 이미 정의한 바와 같음); 및

R_f의 정의 (b):

1)  (여기에서, e 및 m은 이미 정의한 바와 같음); 및

R_f의 정의 (c):

1) $F(CF_2)_g\text{-}O\text{-}(CF\text{-}CF_2\text{-}O\text{-})_h\text{-}CF\text{-}(CH_2)_m\text{-}$ (여기에서, CF3 및 CF3 사이의 CF, g, h 및 m은 이미 정의한 바와 같음)으로부터 선택된 것이 포함된다.

불포화 카르복실산 및 불화 알콜 및 티올의 에스테르는 본 발명의 코팅 조성물의 성분으로서 유용하다. 본 발명의 코팅 조성물은 광범위하게 다양한 기재에 보호 및(또는) 장식 코팅을 제공하는데 유용하다. 그러한 기재로는 우선적으로, 목재, 금속, 벽판재료, 석조, 콘크리트, 섬유판, 종이 및 기타 재료와 같은 건축재 및 경질 표면이 포함된다. 도포시, 그러한 코팅 조성물은 종래의 방법으로 경화되고, 본 발명의 경화된 코팅은 몇몇의 가치있는 특성을 나타낸다. 특히, 본 발명의 경화된 코팅은 종래의 경화된 코팅과 비교하여, 접촉각 측정으로 나타낸 바와 같이, 개선된 블러킹 방지 특성, 및 개선된 발유성 및 발수성 및 그의 영구성을 나타낸다. 개선된 발유성 및 발수성은 경화된 코팅 표면에서 개선된 내오성 및 세정성을 결과한다. 불포화 불화 에스테르는 우선적으로 본 발명의 코팅 표면으로 이동하고, 그들의 불포화 때문에, 코팅의 경화된 수지와 화학적으로 결합하게 되며, 이때 후자 특성은 개선된 발유성 및 발수성에 영구성을 제공한다. 영구적 발유성 및 증대된 영구적 헥사데칸 접촉각이란, 본 발명의 경화된 코팅의 유리한 표면 특성이 표면 세정 시의 다양한 하기 자극을 보유한다는 것을 의미한다. 따라서, 발유성 및 발수성 및 세정성은 종래의 표면 세척후 보유된다.

본 발명의 코팅 조성물은 알키드, I형 우레탄 또는 불포화 폴리에스테르 수지의 혼합물, 및 코팅 조성물이 조성물의 비휘발 물질 함량의 중량당 50 내지 10,000 ㎍/g, 바람직하게는 150 내지 5,000 ㎍/g의 불소를 함유하기에 충분한, 상기 구조의 불포화 카르복실산의 불화 에스테르를 함유한다. 상기 조성물로부터 수득한 본 발명의 경화된 코팅은 영구적 어드밴싱 헥사데칸 접촉각이 40° 이상이고, 영구적 리시딩(receding) 헥사데칸 접촉각은 20° 이상이다.

표면과 액체 소적 사이에 형성된 접촉각은 액체에 대한 표면의 습윤성 또는 반발성의 측정 수단이다. 습윤성 표면은 낮은 접촉각이 0°에 근접하며, 반발성 표면의 접촉각은 보다 높다. 따라서, 헥사데칸과 같은 오일상 액체에 의해 형성된 접촉각은 표면의 발유성 측정 수단으로서 널리 이용된다. 통상적으로, 보다 높은 헥사데칸 접촉각은 표면의 내오성 및 발오성이 보다 크고 세정성이 보다 용이함을 나타낸다.

본 발명의 조성물 및 방법에 사용한 불포화 카르복실산의 불화 에스테르는 종래의 에스테르 합성 방법으로 제조할 수 있다. 그러한 공정으로는 불포화 산을 불화 알콜(예를 들면, 퍼플루오로알킬 에탄올) 또는 티올과 직접 에스테르화시키거나, 또는 불화 알콜 또는 티올과, 불포화 산의 에스테르(예를 들면, 건조용 오일을 포함하는 글리세롤 에스테르 또는 건조용 오일 산의 메틸 에스테르) 사이에서 트랜스에스테르화시키는 방법이 포함된다. 불화 알콜 또는 티올의 혼입도는 에스테르화 동안에 불포화 산을 또는 트랜스에스테르화 동안에 불포화 에스테르를 몰과량 사용하여 최대화시킬 수 있다.

필수적인 불포화 산은 시판되고 있다. 예를 들면, 건조용 오일 산은 천연 식물성 오일로부터 수득한다. 산은 오일로부터 검화 또는 가수분해에 의해 유리산 형태로, 또는 가메탄올분해에 의해 메틸 에스테르 형태로 수득한다. 다양한 산의 오일 중 비율은 널리 공지되어 있다. 에스테르화에 사용한 기타의 불포화 산은 상업적으로 용이하게 입수할 수 있다.

본 발명의 조성물 및 방법에서 사용한 불포화 카르복실산의 불화 에스테르는 개별적 불포화 산 또는 그들의 혼합물, 및 개별적 불화 알콜 또는 그들의 혼합물 또는 개별적 불화 티올 또는 그들의 혼합물로부터 제조한다.

다수의 불화 알콜은 시판되며, 일부는 하기에 기재한다. 몇몇의 퍼플루오로알킬 에탄올 및 유도체는 E.I. du Pont de Nemours and Company(미국 델라웨어주 윌밍턴 소재)로부터 ZONYL 플루오로텔로머(Fluorotelomer) 중간체로서 입수할 수 있다. "ZONYL" BA는 하기 화학식의 동족계 성분들의 혼합물 형태의 α-플루오로-ω-(2-히드록시에틸)-폴리(디플루오로메틸렌)을 함유한다:

$F(CF_2CF_2)_n(CH_2CH_2)OH$

상기 식에서, n의 값은 "재료"로 명명한 부분에서 하기 표 2에 나타낸다.

Dainippon Ink and Chemicals Inc.(일본 도쿄 103 츄오쿠 니혼바시 3-초메 7-20 DIC 빌딩 소재)가 시판하는 2-N-메틸-N-에탄올퍼플루오로옥탄 술폰아미드와 같은 기타의 퍼플루오로알킬 알콜은 또한 본 발명에서 사용할 수 있다. 미국 특허 제4,946,992호의 방법으로 제조한 불화 디올 및 미국 특허 제3,544,663호, 특히 실시예 1에서와 같이 제조한 불화 티올은 또한 적합하다.

불포화 카르복실산의 불화 에스테르를 코팅 조성물의 비휘발 물질 함량의 중량을 기준하여 약 50 내지 약 10,000 ㎍/g, 바람직하게는 150 내지 5,000 ㎍/g의 불소를 함유하는 경화된 코팅을 제공하기에 충분한 농도로 종래의 경화성 코팅 조성물에 혼입시킨다.

공기에 쐰 조성물의 영구적 헥사데칸 어드밴싱 접촉각은 40° 이상, 바람직하게는 60° 이상이다. 경화된 조성물을 위한 영구적 헥사데칸 리시딩 접촉각은 20° 이상, 바람직하게는 40° 이상이다.

알키드, 우레탄, 또는 불포화 폴리에스테르 코팅 조성물의 발유성 및 발수성을 개선하기 위한 본 발명의 방법은 상기에 기술한 불포화 카르복실산 및 불화 알콜 또는 티올의 불화 에스테르를 그러한 코팅 조성물에 혼입시키는 단계를 포함한다. 에스테르를 용융 상태로 또는 상용성 용매 중에서의 용해후 첨가할 수 있다. 용융 또는 용해는 불화 에스테르를 코팅 조성물 중에서 용이하고 완전히 혼합시키는 확실한 방법을 제공한다. 별법으로는, 에스테르를 합성한 반응 혼합물을 에스테르의 단리없이 사용할 수 있으며, 단 임의의 반응 용매는 최종 코팅 조성물을 위해 적절하도록 선택하였고 반응 생성물은 확실히 동질이 되도록 가열한다. 본 발명의 코팅 조성물의 성분과 상용성인 용매의 예는 무기 스피릿, 냄새 제거된 무기 스피릿, 스토다드(Stoddard) 용매, 및 특이 코팅 조성물 및 코팅과 상용성인 기타 용매이다.

알키드 수지를 함유하는 본 발명의 코팅 조성물을 제조하기 위해서는, 균질하고 완전히 용융된 혼합물을 수득할 때까지, 불화 에스테르를 교반하에 약 90℃ 까지 가열한다. 고온 액체를 알키드 코팅 조성물에 부어넣고 교반하여 균질한 혼합물을 수득한다. 별법으로는, 가열한 불화 에스테르를 스토다드 용매와 같은 알키드 코팅 조성물과 상용성인 적합한 용매 중에 용해시킨 다음, 불화 에스테르 용액을 알키드 코팅 조성물에 첨가한다. I형 우레탄 및 불화 에스테르를 함유하는 이미 기술한 바와 같은 본 발명의 코팅 조성물의 제법은 상기에 알키드 함유 코팅 조성물에 대해 기술한 바와 같이 수행한다. 불포화 폴리에스테르 및 불화 에스테르를 함유하는 이미 기술한 본 발명의 코팅 조성물의 제법은 상기에 알키드 함유 코팅 조성물에 대해 기술한 바와 같이 수행하고, 이때 불화 에스테르를 알키드/스티렌 혼합물에 첨가한다.

코팅 조성물을 표면에 도포하는 방법, 및 코팅 조성물의 건조 특성은 필수적으로 불포화 카르복실산의 불화 에스테르의 첨가에 의해 영향받지 않는다.

이론으로 한정하려는 의도없이, 본 발명의 경화된 조성물의 유리한 특성의 발생 기전이 경화 동안 코팅으로의 불화 에스테르 접착을 통한다는 것이 믿어진다. 본 발명에서 사용한 불포화 카르복실산의 불화 에스테르가 액체 코팅 조성물의 일부로서 표면에 도포되는 경우, 경화 전에 코팅 표면으로 이동하여, 표면에서 농축하게 되고, 경화 동안 코팅으로 화학적으로 결합하여, 경화된 코팅에게 영구적 발유성 및 발수성을 제공한다.

본 발명의 코팅 표면을 포함하는, 배향된 탄화불소 표면으로부터 수득한 발수성 표면을 종종, 물 또는 수용액에 연장 노출시 가역성 "전화"를 수행한다. 발수성은 건조 후에 회복된다.

시험 방법

방법 1-접촉각 측정

접촉각은 문헌[참조: A.W. Adamson "Ten Physical Chemistry of Surfaces", Fifth Edition, Wiley & Sons, New York, 1990]에 기술된 고착 적하(Sessible Drop)방법으로 측정한다. 접촉각을 측정하기 위한 설비 및 공정에 대한 추가 정보는 문헌[참조: R.H. Dettre 등, "Wettability", Ed., J.C. Berg, Marcel Dekker, New York, 1993]에 제공된다.

고착 적하 방법에서는 Rame-Hart Inc.(미국 뉴저지주 마운튼 레이크스 블룸필드 애비뉴 43 소재)로부터 입수가능한 라메-하트 광학 벤치를 사용하여 기재를 수평 위치로 유지시킨다. 접촉각은 소정의 온도에서, 동일한 제조자로부터 수득한 망원 각도계를 사용하여 측정한다. 시험액의 소적을 표면 상에 두고 소적과 표면 사이의 접촉점에서 탄젠트를 정밀하게 측정한다. 어드밴싱 각은 액체의 소적 크기를 증대시켜 측정하고, 리시딩각은 액체의 소적 크기를 저하시켜 측정한다. 데이터는 전형적으로 어드밴싱 및 리시딩 접촉각으로서 나타낸다.

물과 유기액 접촉각 사이의 관계, 및 표면의 세정성 및 오염 보존도는 상기 문헌[참조: A.W. Adamson]에 기술된다. 통상적으로는, 보다 높은 헥사데칸 접촉각은 표면이 내오성이 보다 크고, 표면의 세정성은 보다 용이하다는 것을 나타낸다.

영구적 발유성 및 영구적 증대된 헥사데칸 접촉각이란 본 발명의 개질 경화된 코팅의 유리한 표면 특성이 표면 세정 후에 보존됨을 의미한다.

물, 및 본 발명의 코팅 조성물의 헥사데칸 어드밴싱 및 리시딩 접촉각은 Leneta Company(미국 뉴저지주 마와 소재)로부터 입수가능한 16.5 x 43.2 ㎝(6.5 x 17 인치)의 레네타 P-121-10N 무딘 검정색, 스크러브(scrub) 시험 패널 상의 코팅 주형 상에서 측정하였다. 코팅 조성물은 상기에 기술한 바와 같이, 블렌딩된 생성물 중의 1,000 ㎍/g의 불소 농도를 수득하는 양으로 첨가한 플루오로에스테르를 사용하여 제조하였다. 플루오로에스테르 함유 코팅 조성물을 0.18 ㎜(7 밀)의 필름 캐스터를 사용하여 레네타 시험 패널에 도포하였다. 시험 패널을 가르드코 DP-1218L 수준 저하판(미국 플로리다주 팜 파노 비치 소재의 Paul N. Gardner Co.)에 정착시켰고, 코팅하기 전에 이소프로필 알콜이 적셔진 치즈클로스(cheesecloth)로 닦아 세정하였다. 코팅된 패널은 전형적으로, 시험 전에 주위 온도 조건하에 7일 동안 경화시켰다.

방법 2-세제 세척 영구성

표면 세정에 대한 플루오로에스테르 함유 코팅 조성물의 세척 영구성은 가르드코 모델 D10 워시 앤 웨어(Wash and Wear) 시험기(미국 플로리다주 팜파노 비치 소재의 Paul N. Gardner Co.) 및 가르드코 WA-2225 마모 보트를 사용하여 측정하였다. 코팅된 레네타 시험 패널로부터 절단한 16.5 x 2.5 ㎝(6.5 x 1 인치)의 시험 스트립을 시험 시료 트레이 상에 배치시켰고 폭 1.9 ㎝(¾ 인치)의 투명 테입을 사용하여, 코팅된 시험 패널의 약 5.1 x 1.9 ㎝(2 x ¾ 인치) 부분을 스크러빙시키도록 조였다. 마모 보트 기재판은 DeRoyal Textiles(미국 사우스 캐롤라이나주 캠덴 소재)로부터 입수가능한 드 로얄 텍스타일즈 아이디얼폴드(Idealfold) 표백된 20B 등급의 면 치즈클로스의 접힌 22.9 x 22.9 ㎝(9 x 9 인치) 조각으로 덮었다. 치즈클로스를 다시, 봉합선에 대해 수직으로 절반 및 절반으로 접었고 기재판까지 조여서 스크러빙 표면층의 봉합선을 제거하였다. 치즈클로스 패드는 시험 스트립을 스크러빙하기 전에 1% 수성 타이드(Tide) 세제(미국 오하이오주 신시네이티 소재의 Proctor and Gamble Co.) 20 ㎖로 젖셨다. 시험 스트립은 10회의 스크러브 주기 후 제거하였고, 물로 타이드액이 제거되도록 세척하였고, 어드밴싱 및 리시딩 헥사데칸 접촉각을 스크러빙된 표면 상에서 측정하기 1일 전에 공기로 건조시켰다.

방법 3-블러킹 방지 시험

ASTM 4946-89는 표면 코팅의 블러킹 방지(비점착)성의 측정 방법을 제공한다. 편평한 패널의 도료된 표면을 면 대 면으로 둔다. 8번 스토퍼를 쌍의 정상에 두고, 1,000 g의 중량을 스토퍼 정상에 두면, 12.4 kPa(1.8 psi)의 압력이 형성된다. 측량한 쌍을 49 +/- 3 ℃(120 +/- 5 °F)에서 30 분 동안 유지시킨 다음, 실온에서 30 분 동안 냉각시킨다. 이어서, 시료를 박리시키고 점착 등급을 기록한다. 내블로킹성은 하기 표 1에 따라 평가한다.

표 1.

ASTM 4946-89 블러킹 방지 시험 등급		
내블러킹성 등급 수치	분리 유형	성능
10	비점착	완벽
9	미량 점착	탁월
8	상당히 약간 점착	상당히 양호
7	상당히 약간 점착 내지 약간 점착	양호 내지 상당히 양호
6	약간 점착	양호
5	중등 점착	보통
4	상당한 점착성이고; 봉합 없음	불량 내지 보통
3	5 내지 25% 봉합	불량
2	25 내지 50% 봉합	불량
1	50 내지 75% 봉합	상당히 불량
0	75 내지 100% 봉합	상당히 불량

ASTM 4946-89의 일반적 공정을 이용하여 본 발명의 코팅 조성물의 블러킹 방지성을 경화 일수의 함수로서 측정하였다. 측정은 상기에 기술한 바와 같이 제조한 코팅된 레네타 스크러브 시험 패널로부터 절단한 3.8 x 3.8 ㎝(1.5 x 1.5 인치) 단편을 사용하여 수행하였다.

재료

본원에서 이후에 별다른 언급이 없는 한은 하기 재료를 실시예에서 사용하였다.

A. 도료

1) IMPERVO(TM) 백색 알키드 고광택 에나멜(미국 07645 뉴저지주 몬트베일 소재의 Ben

2) 기획(enterprise) 광택 폴리우레탄(미국 60090 일리노이주 윌링 소재의 The Valspar Corporation).

3) SWP 외면 광택 유계 도료(백색)(미국 44101 오하이오주 클리블랜드 소재의 The Sherwin-Williams Company).

4) 듀론 외면 알키드 주택 도료(백색)(미국 20705 메릴랜드주 베츠빌 소재의 Duron, Inc.).

5) 75 중성 겔 코트(미국 45414 오하이오주 데이튼 네바 드라이브 1944 소재의 Fibre Glast Developments Corporation).

6) 네스테 겔 코트 WG30001S(미국 72901 아칸소주 포트 스미스 윌러 애비뉴 5106 소재의 Neste Polyester Inc.).

B. 불화 알콜 및 티올

1) 표 2에 나타낸 바와 같은 동족 조성물인 화학식 $F(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2OH$의 ZONYL BA 및 ZONYL BA-N 플루오로텔로머 중간체(미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 E.I. du Pont de Nemours and Company).

표 2.

ZONYL BA 및 ZONYL BA-N에 대한 동족 조성물		
n의 값	동족체 중량%	
	ZONYL BA	ZONYL BA-N
3	27 내지 37	0 내지 3
4	28 내지 32	45 내지 52
5	14 내지 20	26 내지 32
6	8 내지 13	10 내지 14
7	3 내지 6	2 내지 5
8	0 내지 2	0 내지 2
9	0 내지 1	0 내지 1

2) FX-42, N-메틸-N-에탄올퍼플루오로옥탄 술폰아미드(일본 103 도쿄시 츄오쿠 니혼바시 3-초메 7-20 DIC 빌딩 소재의 Dainippon Ink and Chemicals, Inc.).

3) 미국 특허 제4,946,992호의 공정으로 제조한 화학식 $[F(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2\ SCH_2]_2C(CH_2OH)_2$(여기에서, n은 3 내지 8, 우선적으로는 3, 4 및 5임)의 비스-(퍼플루오로알킬에틸메르캅토)네오펜틸 글리콜.

4) 미국 특허 제3,544,663호의 실시예 1의 공정으로 제조한 화학식 $F[CF_2\ CF_2]_nCH_2CH_2$-S-H(여기에서, n은 4 내지 7임)의 퍼플루오로알킬에틸 티올.

C. 불포화 산

1) 에머리 644 아마인 지방산(미국 45249 오하이오주 신시네티 노슬레이크 드라이브 11501 소재의 Henkel Corporation, Emery Group).

2) TRLA-50 아마인 지방산(미국 02169 매사추세츠주 퀸시 워싱턴 스트릿 780 소재의 Twin Rivers Technologies Inc.).

3) 인더스트렌 120 아마인 지방산(미국 06831 코넥티커트주 그린위치 어메리컨 레인 1 소재의 Witco Corporation, Humko Chemical Division).

4) 에머리 618 대두 지방산(미국 45249 오하이오주 신시네티 노슬레이크 드라이브 11501 소재의 Henkel Corporation, Emery Group).

5) 에머졸 315 리놀레산(미국 45249 오하이오주 신시네티 노슬레이크 드라이브 11501 소재의 Henkel Corporation, Emery Group).

6) 99+ % 리놀레산(미국 53233 위스콘신주 밀워키 웨스트 세인트 폴 애비뉴 1001 소재의 Aldrich Chemical Company, Inc.).

7) R-910 캐놀라 지방산(미국 45201 오하이오주 신시네티 사서함 599번 소재의 Proctor and Gamble, Chemicals Division).

8) 99+ % 올레산(미국 53233 위스콘신주 밀워키 웨스트 세인트 폴 애비뉴 1001 소재의 Aldrich Chemical Company, Inc.).

9) 텅유 메틸 에스테르(미국 07840 뉴저지주 헤케츠타운 슈트 305 Rte. 517 1500 소재의 RTD Chemical Corporation).

10) SAFACID UDF 어유 산(노르웨이 N-3202 산데프요르트 하슬레 사서함 2051번 프람네스파인 54 소재의 Pronova Oleochemicals a.s.)

11) SAFACID U 어유 산(노르웨이 N-3202 산데프요르트 하슬레 사서함 2051번 프람네스파인 54 소재의 Pronova Oleochemicals a.s.)

12) 99% 에틸 소르베이트(미국 15219 펜실바니아주 피츠버그 포브스 애비뉴 711 소재의 Fisher Scientific, Acros Organics).

13) 99% (소르브산) 2,4-헥사디에노산(미국 15219 펜실바니아주 피츠버그 포브스 애비뉴 711 소재의 Fisher Scientific, Acros Organics).

14) 트랜스-신남산(미국 15219 펜실바니아주 피츠버그 포브스 애비뉴 711 소재의 Fisher Scientific, Acros Organics).

15) 97% 디메틸이타코네이트(미국 53233 위스콘신주 밀워키 웨스트 세인트 폴 애비뉴 1001 소재의 Aldrich Chemical Company, Inc.).

16) 99+% 이타콘산(미국 53233 위스콘신주 밀워키 웨스트 세인트 폴 애비뉴 1001 소재의 Aldrich Chemical Company, Inc.).

17) 2-옥타데센-1-일숙신산 무수물(미국 06473 코넥티커트주 노스 헤이븐 델빈 스트릿 45 소재의 The Humphrey Chemical Company).

18) 97% 2-도데센-1-일숙신산 무수물(미국 53233 위스콘신주 밀워키 웨스트 세인트 폴 애비뉴 1001 소재의 Aldrich Chemical Company, Inc.).

D. 포화 산

1) 90% 스테아르산(미국 몬타나주 세인트 루이스 사서함 14508번 소재의 Sigma Chemical Company).

E. 촉매

1) 인산(미국 23229 버지니아주 리치먼드 사서함 26229번 소재의 Albright & Wilson Americas).

2) TYZOR TPT 테트라이소프로필 티타네이트(미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 E.I. du Pont de Nemours and Company).

실시예

<실시예 1>

기계적 교반기, 온도 제어장치, 딘-스타크(Dean-Stark) 트랩, 응축기 및 질소 투입구/배출구가 장착된 250 ㎖ 들이 4구 환저 플래스크에 56.07 g의 에머리 644 아마인 지방산, 75.84 g의 ZONYL BA 플루오로텔로머 중간체 및 0.17 g의 70% 인산 수용액을 충전시켰다. 혼합물을 약 145 ℃까지 가열하였고 여기에서 약 45 시간 동안 유지시켜, 혼합물이 기체 크로마토그래프성(GC) 분석 결과 0.05%의 잔류 ZONYL BA를 함유하였고 연소 분석 결과 37.9%의 불소를 함유한 시점에서 불화 에스테르를 수득하였다.

<실시예 2>

기계적 교반기, 온도 제어장치, 딘-스타크 트랩, 응축기 및 질소 투입구/배출구가 장착된 1,000 ㎖ 들이 4구 환저 플래스크에 420 g의 TRLA-50 아마인 지방산, 566 g의 ZONYL BA 플루오로텔로머 중간체 및 0.65 g의 70% 인산 수용액을 충전시켰다. 혼합물을 약 145 ℃까지 가열하였고 여기에서 약 24.5 시간 동안 유지시켜, 혼합물이 GC 분석 결과 0.18%의 잔류 ZONYL BA를 함유하였고 연소 분석 결과 38.2%의 불소를 함유한 시점에서 불화 에스테르를 수득하였다.

<실시예 3>

기계적 교반기, 온도 제어장치, 딘-스타크 트랩, 응축기 및 질소 투입구/배출구가 장착된 250 ㎖ 들이 4구 환저 플래스크에 56.07 g의 인더스트렌 120 아마인 지방산, 75.84 g의 ZONYL BA 플루오로텔로머 중간체 및 0.17 g의 70% 인산 수용액을 충전시켰다. 혼합물을 약 145 ℃까지 가열하였고 여기에서 약 25 시간 동안 유지시켜, 혼합물이 GC 분석 결과 0.07%의 잔류 ZONYL BA를 함유하였고 연소 분석 결과 37.9%의 불소를 함유한 시점에서 불화 에스테르를 수득하였다.

<실시예 4>

기계적 교반기, 온도 제어장치, 딘-스타크 트랩, 응축기 및 질소 투입구/배출구가 장착된 1,000 ㎖ 들이 4구 환저 플래스크에 210.39 g의 에머리 618 대두 지방산, 302.70 g의 ZONYL BA 플루오로텔로머 중간체 및 0.37 g의 70% 인산 수용액을 충전시켰다. 혼합물을 약 145 ℃까지 가열하였고 여기에서 약 24 시간 동안 유지시켜, 혼합물이 GC 분석 결과 0.30%의 잔류 ZONYL BA를 함유하였고 연소 분석 결과 37.8%의 불소를 함유한 시점에서 불화 에스테르를 수득하였다.

<실시예 5>

기계적 교반기, 온도 제어장치, 딘-스타크 트랩, 응축기 및 질소 투입구/배출구가 장착된 250 ㎖ 들이 4구 환저 플래스크에 56.58 g의 에머졸 315 리놀레산, 76.97 g의 ZONYL BA 플루오로텔로머 중간체 및 0.13 g의 70% 인산 수용액을 충전시켰다. 혼합물을 약 145 ℃까지 가열하였고 여기에서 약 45 시간 동안 유지시켜, 혼합물이 GC 분석 결과 0.09%의 ZONYL BA를 함유하였고 연소 분석 결과 38.5%의 불소를 함유한 시점에서 불화 에스테르를 수득하였다.

<실시예 6>

기계적 교반기, 온도 제어장치, 단로 증류 헤드, 응축기, 수집기 및 질소 투입구/배출구가 장착된 100 ㎖ 들이 3구 환저 플래스크에 24.96 g의 99+ % 리놀레산, 42.26 g의 ZONYL BA 플루오로텔로머 중간체 및 0.12 g의 70% 인산 수용액을 충전시켰다. 혼합물을 약 145 ℃까지 가열하였고 여기에서 약 45 시간 동안 유지시켰고, 이때 혼합물은 GC 분석 결과 0.04%의 잔류 ZONYL BA를 함유하였고 연소 분석 결과 42.2%의 불소를 함유하였다. 하기의 분자량을 갖는 생성물 에스테르는 반응 혼합물의 성분으로서 기체 크로마토그래피/질량 분광법(GC/MS) 분석으로 확인하였다.

R	n						
	2	3	4	5	6	7	8
$C_{17}H_{31}$	526	626	726	826	926	1026	1126

R 및 n은 이미 정의한 바와 같다.

<실시예 7>

기계적 교반기, 온도 제어장치, 딘-스타크 트랩, 응축기 및 질소 투입구/배출구가 장착된 250 ㎖ 들이 4구 환저 플래스크에 106.29 g의 R-910 캐놀라 지방산, 144.22 g의 ZONYL BA 플루오로텔로머 중간체 및 0.19 g의 70% 인산 수용액을 충전시켰다. 혼합물을 약 145 ℃까지 가열하였고 여기에서 약 44 시간 동안 유지시켜, 혼합물이 GC 분석 결과 0.04%의 잔류 ZONYL BA를 함유하였고 연소 분석 결과 38.3%의 불소를 함유한 시점에서 불화 에스테르를 수득하였다.

<실시예 8>

기계적 교반기, 온도 제어장치, 단로 증류 헤드, 응축기, 수집기 및 질소 투입구/배출구가 장착된 100 ㎖ 들이 3구 환저 플래스크에 25.50 g의 99+ % 올레산, 42.88 g의 ZONYL BA 플루오로텔로머 중간체 및 0.13 g의 70% 인산 수용액을 충전시켰다. 혼합물을 약 145 ℃까지 가열하였고 여기에서 약 26 시간 동안 유지시켜, 혼합물이 GC 분석 결과 0.10%의 잔류 ZONYL BA를 함유하였고 연소 분석 결과 41.6%의 불소를 함유한 시점에서 불화 에스테르를 수득하였다.

<실시예 9>

기계적 교반기, 온도 제어장치, 딘-스타크 트랩, 응축기 및 질소 투입구/배출구가 장착된 250 ㎖ 들이 4구 환저 플래스크에 58.38 g의 텅유 메틸 에스테르 및 86.61 g의 ZONYL BA 플루오로텔로머 중간체를 충전시켰다. 혼합물을 그것이 GC 분석 결과 2.33%의 잔류 ZONYL BA를 함유하였고 연소 분석 결과 41.1%의 불소를 함유한 시점인 약 0시간, 2시간, 4시간 및 23시간 경과된 시간 각각에서 0.4940 g, 0.5497 g, 0.4976 g 및 0.4735 g의 TYZOR TPT 테트라이소프로필 티타네이트의 첨가하에 약 150 ℃까지 가열하였고 여기에서 약 40 시간 동안 유지시켰다. 하기 분자량을 갖는 생성물 에스테르는 반응 혼합물의 성분으로서 GC/MS 분석으로 확인하였다.

R	n				
	3	4	5	6	7
$C_{15}H_{31}$*	602	702	802	902	1002
$C_{17}H_{35}$*	630	730	830	930	1030
$C_{17}H_{33}$	628	728	828	928	1028
$C_{17}H_{31}$	626	726	826	926	
$C_{17}H_{29}$	624	724	824	924	1024

R 및 n은 이미 정의한 바와 같다.

* 또한, 산의 포화 성분으로부터 유도된 이들 포화 에스테르가 존재하였다.

<실시예 10>

기계적 교반기, 온도 제어장치, 딘-스타크 트랩, 응축기 및 질소 투입구/배출구가 장착된 250 ㎖ 들이 4구 환저 플래스크에 59.61 g의 SAFACID UDF 어유 산(산가 188), 76.98 g의 ZONYL BA 플루오로텔로머 중간체 및 0.15 g의 70% 인산 수용액을 충전시켰다. 혼합물을 그것이 GC 분석 결과 약 0.6%의 잔류 ZONYL BA를 함유하였고 연소 분석 결과 37.9%의 불소를 함유한 시점에서 약 145 ℃까지 가열하였고 여기에서 약 28 시간 동안 유지시켰다. 하기 분자량을 갖는 생성물 에스테르는 반응 혼합물의 성분으로서 GC/MS 분석으로 확인하였다.

R	n					
	3	4	5	6	7	8
$C_{13}H_{27}$*	574	674	774	874	974	
$C_{15}H_{31}$*	602	702	802	902	1002	
$C_{15}H_{29}$	600	700	800	900		
$C_{17}H_{35}$*	630	730	830	930		
$C_{17}H_{33}$	628	728	828	928	1028	1128
$C_{17}H_{31}$	626	726				
$C_{19}H_{37}$	656	756	856	956	1056	
$C_{19}H_{29}$	648	748	848	948	1048	
$C_{21}H_{41}$	684	784	884	984	1084	
$C_{21}H_{31}$	674	774	874	974	1074	

R 및 n은 이미 정의한 바와 같다.

* 또한, 산의 포화 성분으로부터 유도된 이들 포화 에스테르가 존재하였다.

<실시예 11>

기계적 교반기, 온도 제어장치, 딘-스타크 트랩, 응축기 및 질소 투입구/배출구가 장착된 250 ㎖ 들이 4구 환저 플래스크에 62.01 g의 SAFACID U 어유산(산가 181), 76.94 g의 ZONYL BA 플루오로텔로머 중간체 및 0.27 g의 70% 인산 수용액을 충전시켰다. 혼합물을 그것이 GC 분석 결과 약 0.5%의 잔류 ZONYL BA를 함유하였고 연소 분석 결과 36.6%의 불소를 함유한 시점에서 약 145 ℃까지 가열하였고 여기에서 약 25 시간 동안 유지시켰다. 하기 분자량을 갖는 생성물 에스테르는 반응 혼합물의 성분으로서 GC/MS 분석으로 확인하였다.

R	n					
	3/	4	5	6	7	8
$C_{11}H_{23}$*	546	646	746	846	946	1046
$C_{13}H_{27}$*	574	674	774	874	974	1074
$C_{15}H_{31}$*	602	702	802	902	1002	
$C_{15}H_{29}$	600	700	800	900		
$C_{17}H_{35}$*	630	730	830	930		
$C_{17}H_{33}$	628	728	828	928	1028	
$C_{17}H_{31}$	626	726	826			
$C_{19}H_{37}$	656	756	856	956	1056	
$C_{19}H_{29}$	648	748	848	948		
$C_{21}H_{41}$	684	784	884	984		
$C_{21}H_{31}$	674	774	874	974		

R 및 n은 이미 정의한 바와 같다.

* 또한, 산의 포화 성분으로부터 유도된 이들 포화 에스테르가 존재하였다.

<실시예 12>

기계적 교반기, 온도 제어장치, 딘-스타크 트랩, 응축기 및 질소 투입구/배출구가 장착된 250 ㎖ 들이 4구 환저 플래스크에 30.83 g의 99% 에틸 소르베이트 및 94.82 g의 ZONYL BA 플루오로텔로머 중간체를 충전시켰다. 혼합물을 약 125 ℃까지 가열하였고 여기에서 약 2 시간 동안 유지시켰고, 이때 5 소적의 TYZOR TPT 테트라이소프로필 티타네이트를 첨가하였고 온도는 22 시간 및 73 시간이 경과한 시간 후에 추가의 TYZOR TPT 5 소적을 첨가하면서 약 150 ℃까지 상승시켰고 여기에서 약 268 시간 동안 유지시켜 불화 에스테르를 수득하였다. 생성 혼합물은 GC 분석 결과 0.58%의 잔류 ZONYL BA를 함유하였고 연소 분석 결과 53.3%의 불소를 함유하였다.

<실시예 13>

기계적 교반기, 온도 제어장치, 딘-스타크 트랩, 응축기 및 질소 투입구/배출구가 장착된 250 ㎖ 들이 4구 환저 플래스크에 28.00 g의 2,4-헥사디에노산(소르브산), 94.81 g의 ZONYL BA 플루오로텔로머 중간체 및 0.31 g의 70% 인산 수용액을 충전시켰다. 혼합물을 약 130 ℃까지 가열하였고 여기에서 약 269 시간 동안 유지시켜, 혼합물이 GC 분석 결과 0.27%의 잔류 ZONYL BA를 함유하였고 연소 분석 결과 51.0%의 불소를 함유한 시점에서 불화 에스테르를 수득하였다.

<실시예 14>

기계적 교반기, 온도 제어장치, 딘-스타크 트랩, 응축기 및 질소 투입구/배출구가 장착된 250 ㎖ 들이 4구 환저 플래스크에 31.23 g의 트랜스-신남산, 96.25 g의 ZONYL BA 플루오로텔로머 중간체 및 0.21 g의 70% 인산 수용액을 충전시켰다. 혼합물을 약 145 ℃까지 가열하였고 여기에서 약 156 시간 동안 유지시켜, 혼합물이 GC 분석 결과 0.24%의 잔류 ZONYL BA를 함유하였고 연소 분석 결과 51.5%의 불소를 함유한 시점에서 불화 에스테르를 수득하였다. 하기 분자량을 갖는 생성물 에스테르는 반응 혼합물의 성분으로서 GC/MS 분석으로 확인하였다.

R	n							
	3	4	5	6	7	8	9	10
C_9H_9	494	594	694	794	894	994	1094	1194

R 및 n은 이미 정의한 바와 같다.

<실시예 15>

기계적 교반기, 온도 제어장치, 딘-스타크 트랩, 응축기 및 질소 투입구/배출구가 장착된 250 ㎖ 들이 4구 환저 플래스크에 48.95 g의 97% 디메틸이타코네이트 및 129.82 g의 ZONYL BA 플루오로텔로머 중간체를 충전시켰다. 혼합물은 약 0시간, 18시간 및 44.5시간이 경과된 시간 각각에서, 1.1955 g, 1.2020 g 및 0.5595 g의 TYZOR TPT 테트라이소프로필 티타네이트의 첨가하에 약 139 ℃까지 가열하였고 여기에서 약 66 시간 동안 유지시켰다. 반응 생성물 혼합물은 GC 분석 결과 약 2.42%의 잔류 ZONYL BA를 함유하였고 연소 분석 결과 50.8%의 불소를 함유하였고, 하기 분자량을 갖는 생성물 에스테르는 GC/MS 분석으로 확인하였다.

R	n						
	3	4	5	6	7	8	9
CH_3	490	590	690	790	890	990	1090
C_3H_7	518	618	718	818			

n*	n			
	3	4	5	6
3	822	922	1022	1122
4		1022	1122	1222
5			1222	

n은 이미 정의한 바와 같다. R은 촉매 또는 출발 에스테르로부터 도입된 알킬 라디칼이다.

* 산 기가 명백한 ZONYL BA 동족체와 반응하는 경우 발생함.

<실시예 16>

기계적 교반기, 온도 제어장치, 딘-스타크 트랩, 응축기 및 질소 투입구/배출구가 장착된 250 ㎖ 들이 4구 환저 플래스크에 19.54 g의 99% 이타콘산, 144.20 g의 ZONYL BA 플루오로텔로머 중간체 및 0.22 g의 70% 인산 수용액을 충전시켰다. 혼합물을 약 145 ℃까지 가열하였고 여기에서 약 134 시간 동안 유지시켜 불화 에스테르를 수득하였고, 이때 혼합물은 GC 분석 결과 2.19%의 잔류 ZONYL BA를 함유하였고 연소 분석 결과 62.95%의 불소를 함유하였다.

<실시예 17>

기계적 교반기, 온도 제어장치, 딘-스타크 트랩, 응축기 및 질소 투입구/배출구가 장착된 250 ㎖ 들이 4구 환저 플래스크에 28.3 g의 2-옥타데센-1-일숙신산 무수물, 84.2 g의 ZONYL BA-N 플루오로텔로머 중간체, 0.2 g의 70% 인산 수용액 및 0.08 g의 붕산을 충전시켰다. 혼합물을 약 145 ℃까지 가열하였고 여기에서 약 48 시간 동안 유지시켰다. 차동 주사 열량계(DSC)에 의한 융점이 42.4 ℃인 왁스상 황갈색 고체로서 단리된 반응 혼합물은 연소 분석 결과 49.2%의 불소를 함유하였고, 하기 분자량을 갖는 생성물 에스테르는 GC/MS 분석으로 확인한 바와 같았다.

n	n					
	3	4	5	6	7	8
3		1160	1260	1360	1460	
4		1260	1360	1460	1560	1660
5	1260	1360	1460	1560	1660	
6		1460	1560	1660		
7		1560	1660			

n은 이미 정의한 바와 같다.

<실시예 18>

기계적 교반기, 온도 제어장치, 딘-스타크 트랩, 응축기 및 질소 투입구/배출구가 장착된 250 ㎖ 들이 4구 환저 플래스크에 45.22 g의 에머리 644 아마인 지방산, 78.16 g의 화학식 $[F(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2SCH_2]_2C(CH_2OH)_2$(여기에서, n은 3 내지 8, 우선적으로는 3, 4 및 5임)의 비스-(퍼플루오로알킬에틸메르캅토)네오펜틸 글리콜, 및 0.18 g의 70% 인산 수용액을 충전시켰다. 혼합물을 약 145 ℃까지 가열하였고 여기에서 약 42 시간 동안 유지시켜 불화 에스테르를 수득하였고, 이때 혼합물은 GC 분석 결과 0.48%의 잔류 ZONYL BA를 함유하였고 연소 분석 결과 38.4%의 불소를 함유하였다.

<실시예 19>

기계적 교반기, 온도 제어장치, 딘-스타크 트랩, 응축기 및 질소 투입구/배출구가 장착된 250 ㎖ 들이 4구 환저 플래스크에 69.56 g의 에머리 644 아마인 지방산, 111.43 g의 FX-42 및 0.15 g의 70% 인산 수용액을 충전시켰다. 혼합물을 약 145 ℃까지 가열하였고 여기에서 약 72.5 시간 동안 유지시켜 불화 에스테르를 수득하였고, 이때 혼합물은 GC 분석 결과 0.41%의 잔류 FX-42를 함유하였고 연소 분석 결과 36.8%의 불소를 함유하였다.

<실시예 20>

기계적 교반기, 온도 제어장치, 딘-스타크 트랩, 응축기 및 질소 투입구/배출구가 장착된 250 ㎖ 들이 4구 환저 플래스크에 26.63 g의 2-도데센-1-일숙신산 무수물, 116.83 g의 FX-42 및 0.18 g의 70% 인산 수용액을 충전시켰다. 혼합물을 약 145 ℃까지 가열하였고 여기에서 약 48 시간 동안 유지시켜 불화 에스테르를 수득하였고, 이때 혼합물은 적외선 분석 결과 카르복실산/무수물 관능기가 없었고 연소 분석 결과 44.9%의 불소를 함유하였다.

<실시예 21>

$R-CO-S-X-R_f$(여기에서, R은 지방산 탄화수소 라디칼이고, X는 $-CH_2CH_2-$이고, R_f는 화학식 $F(CF_2CF_2)_n-$의 탄화불소 라디칼이고, 이때 n은 4 내지 7임)의 합성

기계적 교반기, 온도 제어장치, 딘-스타크 트랩, 수 응축기 및 질소 투입구/배출구가 장착된 250 ㎖ 들이 4구 환저 플래스크에 75.02 g의 화학식 $F(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2SH$(여기에서, n은 4 내지 7임)의 퍼플루오로알킬에틸 티올, 48.76 g의 에머리 644 아마인 지방산 및 0.16 g의 70% 인산 수용액을 충전시켰다. 혼합물을 약 145 ℃까지 가열하였고 여기에서 약 263 시간 동안 유지시켰고, 이때 혼합물은 GC 분석 결과 약 0.13%의 잔류 플루오로티올을 함유하였고 연소 분석 결과 36.1%의 불소를 함유하였고, 하기 분자량을 갖는 생성물 에스테르는 GC/MS 분석으로 확인한 바와 같았다.

R	n			
	4	5	6	7
$C_{15}H_{31}$*	718	828	918	1018
$C_{17}H_{35}$*	746	846	946	1046
$C_{17}H_{33}$	744	844	944	1044
$C_{17}H_{32}$	742	842	942	
$C_{17}H_{29}$	740	840	940	

R 및 n은 이미 정의한 바와 같다.

* 또한, 산의 포화 성분으로부터 유도된 이들 포화 티올 에스테르가 존재하였다.

<비교예 A>

기계적 교반기, 온도 제어장치, 딘-스타크 트랩, 응축기 및 질소 투입구/배출구가 장착된 250 ㎖ 들이 4구 환저 플래스크에 56.86 g의 90% 스테아르산, 75.98 g의 ZONYL BA 플루오로텔로머 중간체 및 0.20 g의 70% 인산 수용액을 충전시켰다. 혼합물을 약 145 ℃까지 가열하였고 여기에서 약 24 시간 동안 유지시켜 불화 에스테르를 수득하였고, 이때 혼합물은 GC 분석 결과 약 0.05%의 잔류 ZONYL BA를 함유하였고 연소 분석 결과 37.6%의 불소를 함유하였다.

<비교예 B>

기계적 교반기, 온도 제어장치, 딘-스타크 트랩, 응축기 및 질소 투입구/배출구가 장착된 250 ㎖ 들이 4구 환저 플래스크에 25.96 g의 97% 디에틸말레에이트, 137.02 g의 ZONYL BA 플루오로텔로머 중간체 및 0.22 g의 인산 수용액을 충전시켰다. 혼합물은 약 25시간, 44.5시간 및 51시간이 경과한 시간 각각 후에, 1.4 g 및 0.9 g의 TYZOR TPT 테트라이소프로필 티타네이트 및 2.0 g의 97% 디에틸말레에이트의 첨가하에 약 145 ℃까지 가열하였고 여기에서 약 70 시간 동안 유지시켜 불화 에스테르를 수득하였고, 이때 혼합물은 GC 분석 결과 약 6.74%의 잔류 ZONYL BA를 함유하였고 연소 분석 결과 60.3%의 불소를 함유하였다. 하기 분자량을 갖는 말레산 및 푸마르산 에스테르는 생성물 혼합물의 성분으로서 GC/MS 분석으로 확인하였다.

R	n			
	3	4	5	6
C_2H_5	490	590	690	790
C_3H_7	504	604	704	804

n	n			
	3	4	5	6
3	808	908	1008	1108
4	908	1008	1108	1208
5	1008	1108	1208	1308

n은 이미 정의한 바와 같다. R은 촉매 또는 출발 에스테르로부터 도입된 알킬 라디칼이다.

<실시예 22>

실시예 1 내지 21의 에스테르 및 비교예 A 및 B의 에스테르를 블렌딩한 생성물 중에 1,000 ㎍/g의 불소 농도를 제공하는 양으로, 표 3 내지 8에 지시한 바와 같은 코팅 조성물이 되도록 혼합하였고, 생성된 에스테르 함유 코팅 조성물은 레네타 P-121-10N의 무딘 검정색 스크러브 시험 패널 상에 주조시켰다. 코팅은 상기에 기술한 바와 같이, 시험 방법 1에 의해 건조시킨 후 어드밴싱(Adv) 및 리시딩(Rec) 접촉각을 측정하였고, 시험 방법 2에 의해 세척 영구성을 시험하였으며, 시험 방법 3에 의해 블러킹 방지 특성을 측정하였다.

표 3.

IMPERVO 백색 알키드 고광택 에나멜에 대한 시험 결과

	시험 방법 1				시험 방법 2		시험 방법 3			
	건조된 코팅				세척 영구성		블러킹 방지			
실시예	물		헥사데칸		헥사데칸		경화 일수			
번호	Adv	Rec	Adv	Rec	Adv	Rec	1	2	3	4
대조군	83	42	18	0	15	0	0	3		7
1	124	87	81	63	70	38				
2	124	99	81	65	70	40				
3	127	89	82	59	72	52	8	9		10
4	125	85	82	51	70	42				
5	123	88	81	69	70	40	9	10		
6	124	96	82	75	71	49				
7	124	86	83	39	74	46	9	10		
8	124	81	83	47	66	37				
9	124	91	81	72	74	55	8	10		
10	127	92	82	34	71	29				
11	126	89	81	19	69	16				
12	125	94	82	78	74	49				
13	15	90	82	78	74	49	8	9		10
14	124	85	81	49	72	48	9	10		
15	125	84	84	66	80	60	9	9		10
16	122	83	83	68	81	57				
17	118	81	81	34	61	37				
18	124	86	81	78	75	54	9	10		
19	115	62	79	69	53	20				
20	118	99	79	73	67	36	8	9		9
21	124	85	80	68	66	39				
비교예:										
A	130	82	43	0	16	0				
B	108	79	82	57	52	6				

표 4.

기획 광택 폴리우레탄에 대한 시험 결과

	시험 방법 1			
	접촉각			
실시예 번호	물		헥사데칸	
	Adv	Rec	Adv	Rec
대조군	9	56	11	0
4	123	94	8	61

표 5.

듀론 외면 알킬 주택 도료에 대한 시험 결과

	시험 방법 1 접촉각			
	물		헥사데칸	
실시예 번호	Adv	Rec	Adv	Rec
대조군	98	53	12	8
1	125	84	82	39

표 6.

SWP 외면 광택 오일계 도료에 대한 시험 결과

	시험 방법 1 접촉각			
	물		헥사데칸	
실시예 번호	Adv	Rec	Adv	Rec
대조군	83	28	37	0
1	124	91	82	49

표 7.

75 중성 겔 코트에 대한 시험 결과

	시험 방법 1 접촉각			
	물		헥사데칸	
실시예 번호	Adv	Rec	Adv	Rec
대조군	61	25	0	0
14	66	28	75	42
16	90	47	83	64
비교예:				
B	72	32	72	0

표 8.

네스테 겔 코트 WG30001S에 대한 시험 결과

	시험 방법 1 접촉각			
	물		헥사데칸	
실시예 번호	Adv	Rec	Adv	Rec
대조군	73	49	0	0
1	95	51	69	24
18	112	48	76	54

(57) 청구의 범위

청구항 1.

A. 하기 화학식 1a, 1b 및 2로 이루어지는 군으로부터 선택된 불포화 산과 불화 알콜 또는 티올의 에스테르, 및

B. 알키드, I형 우레탄 또는 불포화 폴리에스테르 수지를 포함하는 코팅 조성물로서, 이 코팅 조성물로부터 생성되는 경화된 코팅의 어드밴싱 헥사데칸 접촉각이 약 40° 이상인 코팅 조성물.

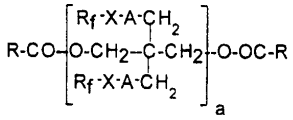
<화학식 1a>

R_f-X-A-OC-R

<화학식 1b>

R_f-X-A-OC-R_x-CO-A-X-R_f

<화학식 2>



상기 식에서,

R_f는 C_{2-20} 퍼플루오로알킬 라디칼, 또는 적어도 1개의 에테르 산소원자를 갖는 C_{5-38} 퍼플루오로알킬 라디칼이고;

R은 C_{3-21} 불포화 지방족 탄화수소 라디칼, 적어도 1개의 비방향족 이중결합을 갖는 C_{8-13} 아릴 라디칼, 또는 이들의 혼합물이고;

X는 독립적으로 $-(CH_2)_m-$, $-CON(R_1)R_2-$, $-SO_2N(R_1)R_2-$ 또는 $-(OCH_2CHR_3)_bO-$(여기에서, m은 1 내지 약 20이고, b는 3 내지 약 15이고, R_1은 H 또는 탄소수 1 내지 약 4의 알킬 라디칼이고, R_2는 C_{1-12} 알킬렌이고, R_3은 H 또는 CH_2Cl임)이고;

A는 O 또는 S이고;

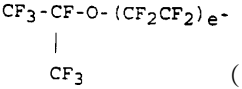
R_x는 2가 C_{3-22} 불포화 지방족 탄화수소 라디칼, 적어도 1개의 비방향족 이중결합을 갖는 2가 C_{8-13} 아릴 라디칼, 또는 이들의 혼합물이고;

a는 1 또는 2이다.

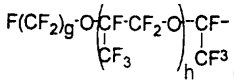
청구항 2.

제1항에 있어서, R_f가

(a) $F(CF_2)_n-$(여기에서, n은 2 내지 약 20임);



(b) (여기에서, e는 1 내지 약 5임); 및



(c) (여기에서, g는 1 내지 약 6이고, h는 약 3 내지 약 10임)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서, R_f가 $F(CF_2)_n-$이고, 여기에서 n이 2 내지 약 20인 조성물.

청구항 4.

제3항에 있어서, R이 적어도 1개의 이중결합을 갖는 C_{15-18} 불포화 알케닐기인 조성물.

청구항 5.

제1항에 있어서, 어드밴싱 헥사데칸 접촉각이 적어도 60°인 조성물.

청구항 6.

제1항에 있어서, 코팅 조성물의 비휘발 물질 함량의 중량을 기준하여 약 50 내지 약 10,000 ㎍/g의 불소를 갖는 조성물.

청구항 7.

A. 하기 화학식 1a, 1b 및 2로 이루어지는 군으로부터 선택된 불포화 산과 불화 알콜 또는 티올의 에스테르, 및

B. 알키드, I형 우레탄 또는 불포화 폴리에스테르 수지를 포함하는 경화된 코팅 조성물로서, 이 코팅 조성물로부터 생성되는 경화된 코팅의 어드밴싱 헥사데칸 접촉각이 약 40° 이상인 경화된 코팅 조성물.

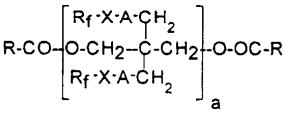
<화학식 1a>

R_f-X-A-OC-R

<화학식 1b>

R_f-X-A-OC-R_x-CO-A-X-R_f

<화학식 2>



상기 식에서,

R_f는 C_{2-20} 퍼플루오로알킬 라디칼, 또는 적어도 1개의 에테르 산소원자를 갖는 C_{5-38} 퍼플루오로알킬 라디칼이고;

R은 C_{3-21} 불포화 지방족 탄화수소 라디칼, 적어도 1개의 비방향족 이중결합을 갖는 C_{8-13} 아릴 라디칼, 또는 이들의 혼합물이고;

X는 독립적으로 $-(CH_2)_m-$, $-CON(R_1)R_2-$, $-SO_2N(R_1)R_2-$ 또는 $-(OCH_2CHR_3)_bO-$(여기에서, m은 1 내지 약 20이고, b는 3 내지 약 15이고, R_1은 H 또는 탄소수 1 내지 약 4의 알킬 라디칼이고, R_2는 C_{1-12} 알킬렌이고, R_3은 H 또는 CH_2Cl임)이고;

A는 O 또는 S이고;

R_x는 2가 C_{3-22} 불포화 지방족 탄화수소 라디칼, 적어도 1개의 비방향족 이중결합을 갖는 2가 C_{8-13} 아릴 라디칼, 또는 이들의 혼합물이고;

a는 1 또는 2이다.

청구항 8.

하기 화학식 1a, 1b 및 2로 이루어지는 군으로부터 선택된 불포화 산과 불화 알콜 또는 티올의 에스테르 유효량을 알키드, I형 우레탄 또는 불포화 폴리에스테르 코팅 조성물에 첨가하는 것으로 이루어지는, 알키드, I형 우레탄 또는 불포화 폴리에스테르 코팅 조성물의 발유성을 개선하는 방법.

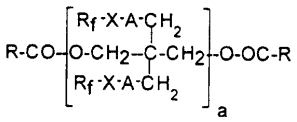
<화학식 1a>

R_f-X-A-OC-R

<화학식 1b>

R_f-X-A-OC-R_x-CO-A-X-R_f

<화학식 2>



상기 식에서,

R_f는 C_{2-20} 퍼플루오로알킬 라디칼, 또는 적어도 1개의 에테르 산소원자를 갖는 C_{5-38} 퍼플루오로알킬 라디칼이고;

R은 C_{3-21} 불포화 지방족 탄화수소 라디칼, 적어도 1개의 비방향족 이중결합을 갖는 C_{8-13} 아릴 라디칼, 또는 이들의 혼합물이고;

X는 독립적으로 $-(CH_2)_m-$, $-CONR_1R_2-$, $-SO_2NR_1R_2-$ 또는 $-(OCH_2CHR_3)_bO-$(여기에서, m은 1 내지 약 20이고, b는 3 내지 약 15이고, R_1은 H 또는 탄소수 1 내지 약 4의 알킬 라디칼이고, R_2는 C_{1-12} 알킬렌이고, R_3은 H 또는 CH_2Cl임)이고;

A는 O 또는 S이고;

R_x는 2가 C_{3-22} 불포화 지방족 탄화수소 라디칼, 적어도 1개의 비방향족 이중결합을 갖는 2가 C_{8-13} 아릴 라디칼, 또는 이들의 혼합물이고;

a는 1 또는 2이다.

청구항 9.

하기 화학식의 퍼플루오로알킬 알케노에이트 에스테르.

$R_f-X-O-CO-R$

상기 식에서,

O-CO-R은 2개 이상의 이중결합을 함유하는 C_{10-24} 알켄산 잔기이고;

R_f-X는 $R_f-SO_2N(Et)-CH_2CH_2-$, $R_f-SO_2N(Me)-CH_2CH_2-$ 및 $R_f-SO_2N(Bu)-CH_2CH_2-$로 이루어지는 군으로부터 선택되고;

R_f는 C_{1-20} 퍼플루오로알킬기이다.