



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년12월16일

(11) 등록번호 10-1578256

(24) 등록일자 2015년12월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C10M 107/38 (2006.01) C10M 169/02 (2006.01)

C10M 171/06 (2006.01) C10M 173/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7010141

(22) 출원일자(국제) 2009년10월23일

심사청구일자 2014년02월27일

(85) 번역문제출일자 2011년05월03일

(65) 공개번호 10-2011-0084897

(43) 공개일자 2011년07월26일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/063957

(87) 국제공개번호 WO 2010/046464

국제공개일자 2010년04월29일

(30) 우선권주장

08167557.1 2008년10월24일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1019940011471 A

KR1019950018404 A

KR1019990008092 A

KR1020030090783 A

(73) 특허권자

솔베이 스페셜티 폴리머스 이태리 에스.피.에이.

이탈리아 밀라노 아이-20021 블라테 비알레 롬바르디아 20

(72) 발명자

리간티 파비오

이탈리아 아이-21040 카르나고 (브이에이) 비아 바초네 8

뮤니에 팽상 피에르

이탈리아 아이-20020 아레세 (엠펙아이) 비아 자코모 레오파르디 11/67

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 11 항

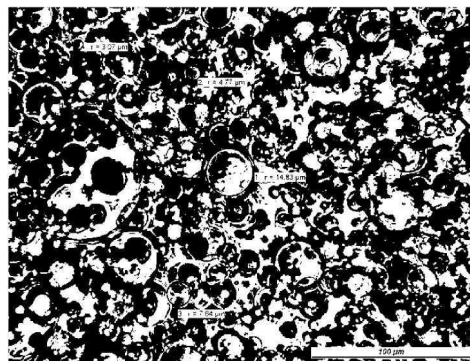
심사관 : 박중훈

(54) 발명의 명칭 **윤활막 형성 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 표면에 윤활막을 형성하는 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 1종 이상의 (피)플루오로폴리에테르(PFPE) 윤활제, 물, 및 물을 기준으로 0.1 내지 3 중량%에 해당하는 1종 이상의 증점제를 포함하는 다상 조성물을 표면에 도포하여 하나의 층을 형성하는 단계; 및 상기 층을 건조시켜 윤활막을 형성하는 단계를 포함하며, 여기서 상기 다상 조성물은 21°C에서 1 sec<sup>-1</sup>의 전단율로 측정하였을 때 10 Pa x sec 이상의 역학 점도를 가진다. 위에 상술된 다상 조성물을 사용함으로써, 유리하계는 PFPE 윤활제를 윤활대상 표면에 고체성 그리스에 적합한 것과 같은 도포 기법(탁터 블레이드, 미터링 로드,...)을 이용하여 전달할 수 있는 한편, 실제 전달된 윤활제는 윤활액에서 오일처럼 거동함에 따라, 불소화 용매 사용을 막을 수 있다.

**대표도** - 도1



(72) 발명자

**카르세티 발레리오**

이탈리아 아이-20020 아레세 비아 돈 민초니 2/7

**브루네타 파비오**

이탈리아 아이-31041 트레비소 코르누다 비아 차니  
니 3

**브루네타 안드레아**

이탈리아 아이-31044 트레비소 몬테벨루나 비아 폰  
테바쑈 3

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

표면에 윤활막을 형성하는 방법으로, 상기 방법은 1종 이상의 (피)플루오로폴리에테르(PFPE) 윤활제, 물, 및 물을 기준으로 0.1 내지 3 중량%에 해당하는 1종 이상의 증점제를 포함하는 다상 조성물을 표면에 도포하여 하나의 층을 형성하는 단계; 및 상기 층을 건조시켜 윤활막을 형성하는 단계를 포함하며, 여기서 상기 다상 조성물은 21°C에서 1 sec<sup>-1</sup>의 전단율로 측정하였을 때 10 Pa x sec 이상의 역학 점도를 가지는 것인 방법.

**청구항 2**

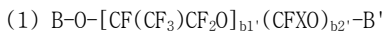
제1항에 있어서, 다상 조성물은 물을 50 중량% 초과로 포함하는 연속상 및 PFPE 윤활제를 50중량% 초과로 포함하는 상분리 도메인을 포함하고, 상기 상분리 도메인의 75 부피% 이상의 최대 치수는 100 μm를 넘지 않는 것인 방법.

**청구항 3**

제2항에 있어서, 다상 조성물의 역학 점도는 20 Pa x sec 이상인 것인 방법.

**청구항 4**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, PFPE 윤활제는:

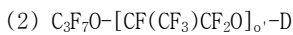


(식 중:

- X는 -F 또는 -CF<sub>3</sub>이고;

- 서로 동일하거나 상이한 B 및 B'는 -CF<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>F<sub>5</sub> 또는 -C<sub>3</sub>F<sub>7</sub> 중에서 선택되고;

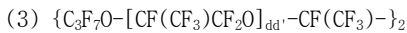
- 서로 동일하거나 상이한 b1' 및 b2'는 독립적으로 b1'/b2' 비가 20 내지 1,000이고, b1'+b2'가 5 내지 250 범위 내에 속하도록 선택된 0 이상의 정수이며, b1' 및 b2'가 0과 다른 경우에는 일반적으로 상이한 반복 단위가 사슬을 따라 통계적으로 분포됨)



(식 중:

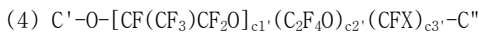
- D는 -C<sub>2</sub>F<sub>5</sub> 또는 -C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>이고;

- o'는 5 내지 250의 정수임)



(식 중:

- dd'는 2 내지 250의 정수임)



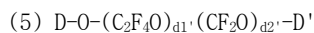
(식 중:

- X는 -F 또는 -CF<sub>3</sub>이고;

- 서로 동일하거나 상이한 C' 및 C''는 -CF<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>F<sub>5</sub> 또는 -C<sub>3</sub>F<sub>7</sub> 중에서 선택되고;

- 서로 동일하거나 상이한 c1', c2' 및 c3'는 독립적으로 c1'+c2'+c3'가 5 내지 250 범위 내에 속하도록 선택된

0 이상의 정수이며, c1', c2' 및 c3' 중 둘 이상이 0과 다른 경우에는 일반적으로 상이한 반복 단위들이 사슬을 따라 통계적으로 분포됨)



{식 중:

- 서로 동일하거나 상이한 D 및 D'는  $-CF_3$ ,  $-C_2F_5$  또는  $-C_3F_7$  중에서 선택되고;

- 서로 동일하거나 상이한 d1' 및 d2'는 독립적으로 d1'/d2' 비가 0.1 내지 5이고, d1'+d2'가 5 내지 250 범위 내에 속하도록 선택된 0 이상의 정수이며, d1' 및 d2' 모두가 0과 다른 경우에는 일반적으로 상이한 반복 단위들이 사슬을 따라 통계적으로 분포됨)

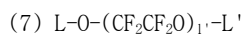


{식 중:

- 서로 동일하거나 상이한 G 및 G'는  $-CF_3$ ,  $-C_2F_5$  또는  $-C_3F_7$  중에서 선택되고;

- 각 경우에 동일하거나 상이한 Hal1'는 F 및 Cl 중에서 선택되고;

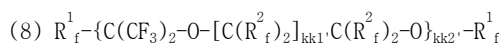
- 서로 동일하거나 상이한 g1', g2' 및 g3'는 독립적으로 g1'+g2'+g3'가 5 내지 250 범위 내에 속하도록 선택된 0 이상의 정수이며, g1', g2' 및 g3' 중 둘 이상이 0과 다른 경우에는 일반적으로 상이한 반복 단위들이 사슬을 따라 통계적으로 분포됨)



{식 중:

- 서로 동일하거나 상이한 L 및 L'는  $-C_2F_5$  또는  $-C_3F_7$  중에서 선택되고;

- l'는 5 내지 250 범위 내의 정수임)



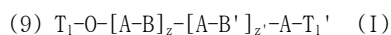
{식 중:

-  $R_f^1$ 는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬기이고;

-  $R_f^2$ 는 -F이거나 또는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬기이고;

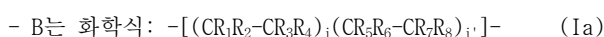
- kk1'는 1 또는 2의 정수이고;

- kk2'는 5 내지 250 범위 내의 수를 나타냄)



{식 중:

- A는  $-(X)_a-O-A'-(X')_b-$  (A'는 (퍼)플루오로폴리에테르 사슬이고; 서로 동일하거나 상이한 X 및 X'는  $-CF_2-$ ,  $-CF_2CF_2-$  및  $-CF(CF_3)-$  중에서 선택되고; 서로 동일하거나 상이한 a 및 b는 0 또는 1인 정수이되, 단 블록 A가 말단기 T1-O-에 연결된 경우에 a = 1이고, 블록 A가 말단기 T1'에 연결된 경우에 b = 0임)이고;



(j는 1 내지 5의 정수이고, j'는 0 내지 4이되, 단 (j+j')는 2보다 크고 10보다 작으며; 서로 동일하거나 상이한 R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8은 할로겐; H; 선택적으로 F 또는 다른 헤테로원자를 함유하는 C1-C6 기 중에서 선택됨)을 갖는 1종 이상의 올레핀에서 유도된 반복단위의 한 부분(segment)이고;

- z는 2 이상의 정수이고, z'는 0이거나 또는 정수이며, z 및 z'는 화학식(I)의 중합체의 수평균분자량이 500

내지 500,000 범위 내에 속하도록 선택되고;

- B'는 화학식(Ia)을 따르는 한 부분이되, 치환기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>8</sub> 중 하나 이상이 블록 B에서의 해당 치환기와 상이하며 (j+j')는 2 이상 10 미만이고;
- 서로 동일하거나 상이한 T<sub>1</sub> 및 T<sub>1</sub>'는 C<sub>1-3</sub> (피)플루오로알킬 또는 C<sub>1-3</sub> 알킬 중에서 선택됨}

중에서 선택되는 것인 방법.

**청구항 5**

제4항에 있어서, PFPE 윤활제의 함량은 PFPE 윤활제 및 물의 총량을 기준으로 0.1 내지 70 중량%인 것인 방법.

**청구항 6**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 증점제는:

- 이온가교 유기 폴리산, 다시 말해서 염의 첨가를 통해 이온들이 가교됨으로써 분자 사슬이 연장되어 증점성이 발전되는 유기 폴리산;
- 무기질;
- 셀룰로오스;
- 고분자량 폴리에틸렌 산화물 및 이들의 유도체;
- 다당류 및 천연 겔;
- 콜라겐 유도체;
- 아크릴아미드 중합체; 및
- 이들의 혼합물 중에서 선택되는 것인 방법.

**청구항 7**

제6항에 있어서, 증점제는, 산 잔기를 가진 에틸렌성 불포화 단량체에서 유도된 반복단위를 포함하는 중부가 중합체, 또는 산 잔기를 가진 당류에서 유도된 반복단위를 포함하는 중축합 중합체 중에서 선택되는 이온가교 유기산인 것인 방법.

**청구항 8**

제7항에 있어서, 증점제는 (메트)아크릴산 중합체인 것인 방법.

**청구항 9**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 다상 조성물 층은 닥터 블레이드 코팅, 미터링 로드 코팅, 슬롯 다이 코팅, 나이프 오버 롤 코팅 또는 "겔 코팅" 중에서 선택되는 기법에 따라, 표준 장치를 이용하여 표면에 펼쳐서 형성되는 것인 방법.

**청구항 10**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 다상 조성물은 PFPE 윤활제, 물 및 증점제를 혼합시켜 제조되며, 제 1 단계에서 PFPE 윤활제와 물을 혼합한 후에, 제 2 단계에서 증점제를 첨가하는 방법.

**청구항 11**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 윤활막을 얻기 위해 다상 조성물 층을 건조시키는 단계는 20 내지 100°C 범위의 온도에서 수행되는 것인 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 (피)플루오로폴리에테르 윤활제를 함유한 윤활막의 형성 방법, 및 슬라이딩 부품의 윤활 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] (피)플루오로폴리에테르(PFPE) 윤활제는 고온 성능, 난연성, 열적 및 산화 안정성, 광범위한 조건 하에서의 화학적 불활성이 조합된 잘 알려진 가공 윤활제이다.

[0003] PFPE 윤활제를 슬라이딩/이동 부품들에 적용하는 경우에, 상기 윤활제는 순수 화합물로서 적용될 수 있다. 그러나, 이들 유체의 동점도(kinematic viscosity)로 인해서, 상기 유체를 접근하기 난해한 표면상에 도포하기에는 부적합하고/하거나 유체의 측량 제어가 수월하지 않으므로, 결과적으로 윤활제가 고르지 않거나 적절하지 않게 분포된다.

[0004] 따라서, 상기 언급된 문제점을 해결하기 위해, 특정한 경우에, 이들 윤활제를 적합한 유체에 희석/현탁시킴으로써 현저하게 개선된 동점도를 갖는 PFPE 윤활제-함유 조성물을 얻어, 상기 PFPE 윤활제를 윤활대상 표면에 전달하는 데 있어서 디핑, 스프레이코팅, 스프레이코팅을 비롯한 다양한 기법들이 적합해질 수 있도록 하는 방안이 제시되었다.

[0005] 따라서, 1984년 6월 21일자로 출원된 **JP 59107428** (SUWA SEIKOSHA KK)은 윤활막을 표면에 형성하는 방법을 개시하고 있으며, 이를 위해 퍼플루오로폴리에테르 윤활제를 퍼플루오로알칸 또는 클로로플루오로알칸 같은 할로게노알칸 용매에 용해시켜 얻은 용액을 디핑, 스프레이코팅, 스프레이코팅 등에 의해 타겟 표면에 도포시키고, 끝으로 이를 건조시켜 윤활막을 제공한다. 그러나, 이 방법에서는 CFC 113 같은 불소화 용매를 사용하는데, 이의 사용은 심각한 환경 문제들을 야기하였다.

[0006] PFPE 윤활제 이송용으로 저비점의 특정 할로젠화 용매가 제안되었으나; 이 경우에는, 상기 언급한 환경 문제들 때문에, 건조/증발 단계에서 유체를 적절하게 회수하는 것이 일반적으로 요구된다.

[0007] 이러한 저비점 할로화합물의 사용을 막는 대안적 해결책이 제시되었는데; 특히, 1992년 9월 22일자로 출원된 **US 5149564** (HITACHI LTD)는 PFPE 윤활제, 및 표면에 윤활막을 형성하는데 적합한 계면활성제, 바람직하게는 폴리옥시에틸렌 알킬에테르 계면활성제를 포함한 수성 에멀전의 용도에 대해 교시하고 있다. 그러나, 아주 많이 희석된 에멀전만이, 산업 수준에서 실제 사용되기에 적합한, 상분리에 대한 안정성을 소유하고 있으므로, 폭넓은 건조 단계가 요구되며 이러한 용액의 실제 응용가능성은 결과적으로 제한된다.

[0008] 1991년 2월 5일자로 출원된 **US 4990283** (AUSIMONT SPA (IT)) 또는 1993년 5월 18일자로 출원된 **US 5211861** (AUSIMONT S.R.L.)에 교시된 바와 같은 수성계 PFPE 마이크로에멀전은 또한 PFPE 윤활제의 예외적인 특성을 표면에 부여하는 효율적인 방법을 제공하지만, 이들 기법에는 환경 문제들을 야기시킬 수 있는 불소화 계면활성제의 사용이 요구된다.

[0009] 그러나, 위에 상술된 해결책 중 어느 것도 적합한 윤활막을 특히 수직방향 표면에 형성하는 믿을만한 방법을 제공하지 않는다.

**발명의 내용**

[0010] 놀랍게도 이제 본 출원인은 하기에 상술되는 (피)플루오로폴리에테르(PFPE) 윤활제를 포함하고 겔과 유사한 거동을 하는 적합한 수성 다상(multiphasic) 조성물을 형성함으로써 PFPE 윤활제를 윤활대상 표면에 효율적으로 전달할 수 있다는 것을 발견하였다.

[0011] 따라서 본 발명의 목적은 표면에 윤활막을 형성하는 방법으로, 상기 방법은 1종 이상의 (피)플루오로폴리에테르(PFPE) 윤활제, 물, 및 물을 기준으로 0.1 내지 3 중량%에 해당하는 1종 이상의 증점제를 포함하는 다상 조성물을 표면에 도포하여 하나의 층을 형성하는 단계; 및 상기 층을 건조시켜 윤활막을 형성하는 단계를 포함하며, 여기서 상기 다상 조성물은 21°C에서 1 sec<sup>-1</sup>의 전단율로 측정하였을 때 10 Pa x sec 이상의 역학 점도(dynamic viscosity)를 가진다.

[0012] 본 출원인은 위에 상술된 바와 같은 다상 조성물을 사용함으로써, PFPE 윤활제를 윤활대상 표면에 고체성 그리스에 적합한 것과 같은 도포 기법(다터 블레이드, 미터링 로드, 브러쉬...)을 이용하여 전달할 수 있는 한편, 실제 전달된 윤활제는 윤활액에서 오일처럼 거동함에 따라, 불소화 용매 사용을 막을 수 있다는 것을 발견하였다.

- [0013] 본 발명의 방법에 사용되는 조성물은 다상이며, 다시 말해 둘 이상의 개별적 상을 포함하고 있다.
- [0014] 일반적으로, 본 발명의 다상 조성물은 주로 물을 포함하는 연속상과, 주로 PFPE 윤활제를 포함하는 상분리 도메인들로 이루어진다.
- [0015] "주로 물을 포함하는 연속상"이란 용어는 물을 주요 구성요소로 포함하는, 즉, 물을 50 중량% 넘게, 바람직하게는 60 중량% 넘게, 훨씬 더 바람직하게는 75 중량% 넘게 포함하는 연속상을 가리키고자 한다.
- [0016] "주로 PFPE 윤활제를 포함하는 상분리 도메인"이란 용어는 PFPE 윤활제를 주요 구성요소로 포함하는, 즉, PFPE 윤활제를 50 중량% 넘게, 바람직하게는 60 중량% 넘게, 훨씬 더 바람직하게는 75 중량% 넘게 포함하는 상분리 도메인을 가리키고자 한다.
- [0017] "상분리 도메인"이란 용어는 조성물의 3차원 부피를 가리키고자 하는 것으로, 이때 PFPE 윤활제의 농도는 주로 물을 포함하는 연속상 내 PFPE 윤활제의 농도보다 25% 이상 더 높고, 바람직하게는 30% 더 높으며, 훨씬 더 바람직하게는 50% 더 높다.
- [0018] 다상 조성물 내, 주로 PFPE 윤활제를 포함하는 상기 상분리 도메인의 75 부피% 이상의 최대 치수는 100  $\mu\text{m}$ 를 넘지 않는다.
- [0019] "최대 치수"란 용어는 상분리 도메인의 가능하다면 서로 다르게 배향된 횡단면적들 각각과 관련하여 횡단면적 직경의 최대값을 가리키고자 한다.
- [0020] 횡단면은, 상분리 도메인이 3차원 공간에서 평면과 교차된 부분을 가리키고자 한다. 실질적인 관점으로 보면, 슬라이스로 절단할 때, 유사한 모양의 횡단면들이 많이 생성된다.
- [0021] 횡단면적의 직경은, 해당 횡단면적을 자신의 내부에 포함할 수 있는 가장 작은 원의 직경으로 정의된다.
- [0022] 상분리 도메인의 최대 치수는 바람직하게 조성물 시료의 이미지를 광학 현미경으로 인식하여 결정할 수 있다. 관련값을 초과하지 않는 최대 치수를 가진 상분리 도메인의 부피비(%)는 광학 현미경과 이미지 인식 기법으로 분석된 시료 내 도메인의 총 면적에 대한 해당 도메인의 표면적을 측정함으로써 산출할 수 있다.
- [0023] 다상 조성물 내 주로 PFPE 윤활제를 포함하는 상기 상분리 도메인의 75 부피% 이상의 최대 치수가 75  $\mu\text{m}$ 를 넘지 않는 것이 일반적으로 바람직하며, 더 바람직하게는 50  $\mu\text{m}$ 를 넘지 않는다.
- [0024] 상기 상분리 도메인의 75 부피% 이상의 최대 치수가 10 내지 40  $\mu\text{m}$  범위에 속하는 다상 조성물을 통해 최상의 결과를 얻었다.
- [0025] 본 발명에 의한 다상 조성물의 역학 점도는 21°C에서 1  $\text{sec}^{-1}$ 의 전단율로 측정하였을 때 10 Pa x sec 이상, 바람직하게는 20 Pa x sec 이상, 더 바람직하게는 30 Pa x sec 이상, 훨씬 더 바람직하게는 40 Pa x sec 이상이다.
- [0026] 표준 방법들을 통해서 하나의 층에 적절한 가공성을 부여하기 위해서는, 본 발명의 방법에 사용되는 다상 조성물의 역학 점도가 1000 Pa x sec 이하, 더 바람직하게는 500 Pa x sec 이하가 되어야 한다는 것이 일반적으로 알려져 있다.
- [0027] 유리하게 역학 점도는 원뿔-평판 구조(직경 = 25 mm, 각도 = 0.1 rad)에서, 1 rad x  $\text{sec}^{-1}$ 로 21°C에서 "복합점도,  $\eta^*$ "를 정하는 Practice ASTM D 4065에 열거된 공식들을 따라, ASTM D 4440 표준에 의해 결정된다.
- [0028] 다상 조성물의 점도에 대해 상기 언급한 경계값들은, PFPE 윤활제의 분산액 도메인을 물의 연속상 중에 효율적으로 안정화시키고, 또한 윤활대상 표면을 코팅하는데 적합한 가공성을 얻는 데 바람직한 값들이다.
- [0029] 다상 조성물 층을 윤활대상 표면에 형성하는 방법은 특별히 제한되지 않지만; 일반적으로 닥터 블레이드 코팅, 미터링 로드(또는 Meyer rod) 코팅, 슬롯 다이 코팅, 나이프 오버 롤 코팅 또는 "깎 코팅" 등과 같은 잘 알려진 기법에 따라 표준 장치를 이용하여 조성물을 표면에 펼쳐서 도포한다.
- [0030] 일반적으로, 윤활막을 얻기 위해 다상 조성물 층을 건조시키는 단계는, 유리하게 20 내지 100°C, 바람직하게는 20 내지 60°C 범위의 온도에서 수행된다.
- [0031] 이러한 건조 온도를 선택하는 것이 중요한 것은 아니지만; 고온일수록 유리하게는 수분 증발 시간이 더 단축되어, 따라서 윤활막이 더 빠르게 형성된다고 알려져 있다.
- [0032] 이러한 증발을 가속화시키기 위해 적절한 공기 벤팅(흐름) 기법을 사용할 수 있으며; 예를 들자면, 약 50 내지

500 Nl/h의 공기 유량을 운할대상 표면 위로 보내어 상기 층을 건조시킬 수 있는데, 유리하게도 이로 인해 운할막이 분해될 위험은 없다.

[0033] 일반적으로 본 발명에 사용되는 PFPE 운할제의 동점도는 ASTM D445에 따라 20°C에서 측정하였을 때 유리하게는 20 내지 2000 cSt, 바람직하게 30 내지 1500 cSt, 더 바람직하게는 50 내지 500 cSt이다.

[0034] 위에 상술된 바와 같은 다상 조성물은 바람직하게 하기 중에서 선택되는 1종 이상의 PFPE 운할제를 포함한다:

[0035] (1) B-O-[CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O]<sub>b1'</sub>(CFXO)<sub>b2'</sub>-B'

[0036] 식 중:

[0037] - X는 -F 또는 -CF<sub>3</sub>이고;

[0038] - 서로 동일하거나 상이한 B 및 B'는 -CF<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>F<sub>5</sub> 또는 -C<sub>3</sub>F<sub>7</sub> 중에서 선택되고;

[0039] - 서로 동일하거나 상이한 b1' 및 b2'는 독립적으로 b1'/b2' 비가 20 내지 1,000이고, b1'+b2'가 5 내지 250 범위 내에 속하도록 선택된 0 이상의 정수이며, b1' 및 b2'가 0과 다른 경우에는 일반적으로 상이한 반복 단위들이 사슬을 따라 통계적으로 분포된다.

[0040] 상기 생성물은 1968년 4월 6일자로 출원된 **CA 786877** (몬테디손 S.P.A.)에 기재된 바와 같이 헥사플루오로프로필렌을 광산화 반응시킨 후에, 1971년 3월 31일자로 출원된 **GB 1226566** (MONTEDISON S.P.A.)에 기재된 바와 같이 말단기를 변환시켜 얻을 수 있다.

[0041] (2) C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O-[CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O]<sub>o</sub>-D

[0042] 식 중:

[0043] - D는 -C<sub>2</sub>F<sub>5</sub> 또는 -C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>이고;

[0044] - o'는 5 내지 250의 정수이다.

[0045] 상기 생성물은 1966년 3월 22일자로 출원된 **US 3242218** (듀폰)에 기재된 바와 같이 헥사플루오로프로필렌 에폭사이드를 이온성 올리고머화 반응시킨 후에 불소로 처리함으로써 제조될 수 있다.

[0046] (3) {C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O-[CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O]<sub>dd'</sub>-CF(CF<sub>3</sub>)-}<sub>2</sub>

[0047] 식 중:

[0048] - dd'는 2 내지 250의 정수이다.

[0049] 상기 생성물은 1965년 10월 26일자로 출원된 **US 3214478** (듀폰)에 보고된 바와 같이 헥사플루오로프로필렌 에폭사이드를 이온성 텔로머화 반응시킨 후에 광화학적 이량화 반응시킴으로써 얻을 수 있다.

[0050] (4) C'-O-[CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O]<sub>c1'</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O)<sub>c2'</sub>(CFX)<sub>c3'</sub>-C''

[0051] 식 중:

[0052] - X는 -F 또는 -CF<sub>3</sub>이고;

[0053] - 서로 동일하거나 상이한 C' 및 C''는 -CF<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>F<sub>5</sub> 또는 -C<sub>3</sub>F<sub>7</sub> 중에서 선택되고;

[0054] - 서로 동일하거나 상이한 c1', c2' 및 c3'는 독립적으로 c1'+c2'+c3'가 5 내지 250 범위 내에 속하도록 선택된 0 이상의 정수이며, c1', c2' 및 c3' 중 둘 이상이 0과 다른 경우에는 일반적으로 상이한 반복 단위들이 사슬을 따라 통계적으로 분포된다.

[0055] 상기 생성물은 1972년 5월 23일자로 출원된 **US 3665041** (몬테디손 S.P.A.)에 기재된 바와 같이 C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> 및 C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>의 혼합물을 광산화 반응시킨 후에, 불소로 처리함으로써 제조될 수 있다.

[0056] (5) D-O-(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O)<sub>d1'</sub>(CF<sub>2</sub>O)<sub>d2'</sub>-D'

[0057] 식 중:



- [0058] - 서로 동일하거나 상이한 D 및 D'는 -CF<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>F<sub>5</sub> 또는 -C<sub>3</sub>F<sub>7</sub> 중에서 선택되고;
- [0059] - 서로 동일하거나 상이한 d1' 및 d2'는 독립적으로 d1'/d2' 비가 0.1 내지 5이고, d1'+d2'가 5 내지 250 범위 내에 속하도록 선택된 0 이상의 정수이며, d1' 및 d2' 모두가 0과 다른 경우에는 일반적으로 상이한 반복 단위들이 사슬을 따라 통계적으로 분포된다.
- [0060] 상기 생성물은 1973년 2월 6일자로 출원된 **US 3715378** (몬테디손 S.P.A.)에 기재된 바와 같이 C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>를 광산화 반응시킨 후에, 1972년 5월 23일자로 출원된 **US 3665041** (MONTEDISON S.P.A.)에 기재된 바와 같이 불소로 처리함으로써 제조될 수 있다.
- [0061] (6) G-O-(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>C(Hal<sup>1</sup>))<sub>g1'</sub>-(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>g2'</sub>-(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH(Hal<sup>1</sup>))<sub>g3'</sub>-G'
- [0062] 식 중:
- [0063] - 서로 동일하거나 상이한 G 및 G'는 -CF<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>F<sub>5</sub> 또는 -C<sub>3</sub>F<sub>7</sub> 중에서 선택되고;
- [0064] - 각 경우에 동일하거나 상이한 Hal<sup>1</sup>'는 F 및 Cl 중에서 선택되며, 바람직하게는 F이고;
- [0065] - 서로 동일하거나 상이한 g1', g2' 및 g3'는 독립적으로 g1'+g2'+g3'가 5 내지 250 범위 내에 속하도록 선택된 0 이상의 정수이며, g1', g2' 및 g3' 중 둘 이상이 0과 다른 경우에는 일반적으로 상이한 반복 단위들이 사슬을 따라 통계적으로 분포된다.
- [0066] 상기 생성물은 1985년 7월 17일자로 출원된 **EP 148482 A** (다이킨 인터스트리스)에 기재된 바와 같이 2,2,3,3-테트라플루오로옥스에탄을 중합 개시제의 존재 하에 개환중합 반응시켜 화학식: -CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O-의 반복단위를 포함하는 폴리에테르를 생성하고, 선택적으로는 상기 폴리에테르를 불소화 및/또는 염소화 반응시킴으로써 제조될 수 있다.
- [0067] (7) L-O-(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>l'</sub>-L'
- [0068] 식 중:
- [0069] - 서로 동일하거나 상이한 L 및 L'는 -C<sub>2</sub>F<sub>5</sub> 또는 -C<sub>3</sub>F<sub>7</sub> 중에서 선택되고;
- [0070] - l'는 5 내지 250 범위 내의 정수이다.
- [0071] 상기 생성물은 1985년 6월 11일자로 출원된 **US 4523039** (텍사스 대학)에 보고된 바와 같이 폴리에틸렌옥사이드를 예컨대 불소 원소로 불소화하는 단계와, 선택적으로는 이렇게 수득된 불소화 폴리에틸렌옥사이드를 열분해하는 단계를 포함하는 방법에 의해 얻을 수 있다.
- [0072] (8) R<sup>1</sup><sub>f</sub>-[C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-[C(R<sup>2</sup><sub>f</sub>)<sub>kk1'</sub>-C(R<sup>2</sup><sub>f</sub>)<sub>kk2'</sub>]-O]<sub>kk1'</sub>-R<sup>1</sup><sub>f</sub>
- [0073] 식 중:
- [0074] - R<sup>1</sup><sub>f</sub>는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬기이고;
- [0075] - R<sup>2</sup><sub>f</sub>는 -F이거나 또는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬기이고;
- [0076] - kk1'는 1 또는 2의 정수이고;
- [0077] - kk2'는 5 내지 250 범위 내의 수를 나타낸다.
- [0078] 상기 생성물은 1987년 1월 29일자로 출원된 특허출원 **WO 87/00538** (LAGOW ET AL.)에 상술되어 있는 바와 같이, 산화에틸렌, 산화프로필렌, 에폭시-부탄 및/또는 트리메틸렌 옥사이드(옥스에탄) 또는 이들의 치환된 유도체 중에서 선택된 산소-함유 고리형 공단량체와 헥사플로로오아세톤을 공중합 반응시킨 후, 이렇게 생성된 공중합체를 과불소화 반응시킴으로써 제조될 수 있다.
- [0079] (9) T<sub>1</sub>-O-[A-B]<sub>z</sub>-[A-B']<sub>z'</sub>-A-T<sub>1</sub>' (I)
- [0080] 식 중:

[0081] - A는  $-(X)_a-O-A'-(X')_b-$  (A'는 (퍼)플루오로폴리에테르 사슬이고; 서로 동일하거나 상이한 X 및 X'는  $-CF_2-$ ,  $-CF_2CF_2-$  및  $-CF(CF_3)-$  중에서 선택되고; 서로 동일하거나 상이한 a 및 b는 0 또는 1인 정수이되, 단 블록 A가 말단기 T<sub>1</sub>-O-에 연결된 경우에 a = 1이고, 블록 A가 말단기 T<sub>1</sub>'에 연결된 경우에 b = 0임)이고;

[0082] - B는 화학식:  $-[(CR_1R_2-CR_3R_4)_j(CR_5R_6-CR_7R_8)_{j'}]-$  (Ia)

[0083] (j는 1 내지 5의 정수이고, j'는 0 내지 4이되, 단 (j+j')는 2보다 크고 10보다 작으며; 서로 동일하거나 상이한 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>은 할로겐(바람직하게는 F, Cl); H; 선택적으로 F 또는 다른 헤테로원자를 함유하는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 기(바람직하게는 퍼플루오로알킬 또는 옥시(퍼)플루오로알킬) 중에서 선택됨)을 갖는 1종 이상의 올레핀에서 유도된 반복단위의 한 부분(segment)이고;

[0084] - z는 2 이상의 정수이고, z'는 0이거나 또는 정수이며, z 및 z'는 화학식(I)의 중합체의 수평균분자량이 500 내지 500,000 범위 내에 속하도록 선택되고;

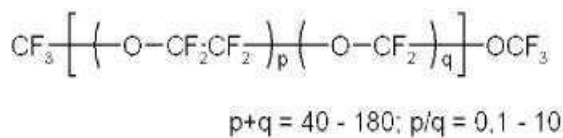
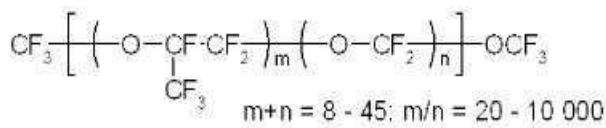
[0085] - B'는 화학식(Ia)을 따르는 한 부분이되, 치환기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>8</sub> 중 하나 이상이 블록 B에서의 해당 치환기와 상이하며 (j+j')는 2 이상 10 미만이고;

[0086] - 서로 동일하거나 상이한 T<sub>1</sub> 및 T<sub>1</sub>'는 C<sub>1-3</sub> (퍼)플루오로알킬 또는 C<sub>1-3</sub> 알킬 중에서 선택된다.

[0087] 상기 생성물은 2008년 6월 5일자로 출원된 특허출원 **WO 2008/065163** (솔베이 솔렉시스 S.P.A.)에 상술된 바와 같이 퍼옥사이드기를 포함하고 있는 (퍼)플루오로폴리에테르를 (플루오로)올레핀과 반응시킴으로써 제조될 수 있다.

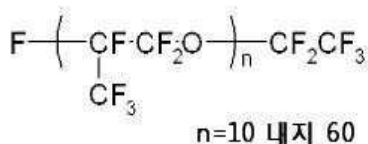
[0088] 본 발명의 목적에 적합한 다상 조성물의 PFPE 윤활제의 비제한적 예로는 특히:

[0089] - 솔베이 솔렉시스 S.P.A.사로부터 FOMBLIN<sup>®</sup> (Y, M, W 또는 Z 유형) 상표로 시판되는 윤활제 (이 그룹의 윤활제는 보통 1종 이상의 오일, 즉 단일종의 오일, 또는 2종 이상 오일의 혼합물로서 하기 화학식들 중 하나를 따름);



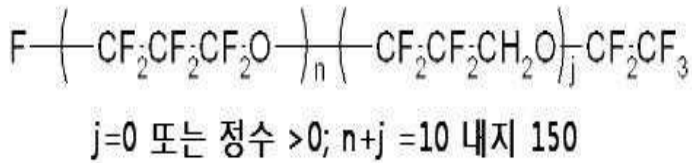
[0090]

[0091] - 듀폰 de Nemours사로부터 KRYTOX<sup>®</sup> 상표로 시판되는 윤활제 (보통 상기 윤활제는 하기 화학 구조를 따르는 저분자량의, 불소 말단-캡핑된, 헥사플루오로프로필렌 에폭사이드의 단일중합체 1종 이상(즉, 단일종, 또는 2종 이상의 혼합물)을 포함함);



[0092]

[0093] - 다이킨사로부터 DEMNUM<sup>®</sup> 상표로 시판되는 윤활제 (보통 상기 윤활제는 하기 화학식을 따르는 1종 이상(즉, 단일종, 또는 2종 이상의 혼합물)의 오일을 포함함);



[0094]

이다.

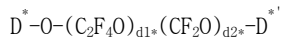
[0095]

더 바람직한 PFPE 윤활제는 위에 상술된 바와 같이 FOMBLIN<sup>®</sup> 상표로 시판되는 윤활제이다.

[0096]

특히, 가장 바람직한 PFPE 윤활제는 하기 화학식:

[0097]



[0098]

(식 중:

[0099]

- 서로 동일하거나 상이한  $D^*$  및  $D^*$ 는  $-CF_3$ ,  $-C_2F_5$  또는  $-C_6F_7$  중에서 선택되고;

[0100]

- 서로 동일하거나 상이한  $d1^*$  및  $d2^*$ 는 독립적으로  $d1^*/d2^*$  비가 0.1 내지 5이고,  $d1^*+d2^*$ 가 5 내지 250 범위 내에 속하도록 선택된 0 이상의 정수이며,  $d1^*$  및  $d2^*$ 가 0과 다른 경우에는 일반적으로 상이한 반복 단위들이 사슬을 따라 통계적으로 분포됨)을 따르는 윤활제이다.

[0101]

본 발명의 다상 조성물 내 PFPE 윤활제의 함량은 특별히 제한되지 않지만, PFPE 윤활제 및 물 총량을 기준으로 PFPE 윤활제의 함량은 유리하게 0.1 내지 70 중량%, 바람직하게는 1 내지 60 중량%, 더 바람직하게는 5 내지 50 중량% 범위에 속하는 것으로 알려져 있다.

[0102]

본 발명과 관련하여 사용된 바와 같이 "증점제"란 용어는 정상시의 의미를 가지고 있으며, 수성 혼합물에 첨가되었을 때 혼합물의 다른 특성들은 실질적으로 개질하지 않으면서 해당 혼합물의 점도를 높이는 물질을 가리키고자 한다.

[0103]

유용한 증점제는:

[0104]

- 이온가교 유기 폴리산, 다시 말해서 염의 첨가를 통해 이온들이 가교됨으로써 분자 사슬이 연장되어 증점성이 발전되는 유기 폴리산;

[0105]

- 무기질 (적합한 무기질의 예로는 특히 점토, 특히는 벤토나이트 및 몬트모릴로나이트, 콜로이드상 알루미늄이 있음);

[0106]

- 셀룰로오스 (일반적으로 사용되는 증점 셀룰로오스는 카복시메틸 셀룰로오스, 하이드록시에틸 셀룰로오스, 하이드록시프로필 셀룰로오스임);

[0107]

- 고분자량 폴리에틸렌 산화물 및 이들의 유도체 (예컨대, 디스테아레이트 같은 에스테르);

[0108]

- 다당류 및 천연 검 (유용한 다당류 및 천연 검의 전형적인 예로는 아가로펙틴, 아가로스, 아가(agar), 카라기난(carrageenan), 펙틴, 키토산, 베타-글루칸, 치클검(Chicle gum), 담마검(Dammar gum), 젤란검(Gellan gum), 글루코만난검(Glucomannan gum), 구아검, 아라비아검, 가티검(Gum ghatti), 트라가칸트검(Gum tragacanth), 카라야검(Karaya gum), 로커스트빈검(Locust bean gum), 매스틱검(Mastic gum), 차전자피(Psyllium seed husks), 스프루스검(Spruce gum), 타라검(Tara gum), 잔탄검(Xanthan gum), 시아모프스검(Cyamoposis Gum), 비검(Vee gum), 웰란검(Welan gum), 램탄검(Ramthan gum), 젤란검(Gelan gum)이 있음);

[0109]

- 콜라겐 유도체 (비제한적 예로는 젤라틴 및 기타 부분적으로 가수분해된 콜라겐이 있음);

[0110]

- 아크릴아미드 중합체 (아크릴아미드의 단일중합체 및 공중합체 모두 이용가능함); 및

[0111]

- 이들의 혼합물 중에서 선택가능하다.

[0112]

증점제 중에서, 이온가교 유기 폴리산이 바람직하다.

[0113]

- [0114] 바람직한 이온가교 유기 폴리산으로는 특히 중부가(polyaddition) 중합체 또는 중축합 중합체가 있으며, 이때 중부가 중합체는 산 잔기(acid moiety)를 가진 에틸렌성 불포화 단량체에서 유도된 반복단위, 더 바람직하게는 (메트)아크릴산, 에틸렌 설포산, 스티렌설포산, 2-설포에틸 메타크릴레이트, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판설포산에서 유도된 반복단위를 포함하며; 중축합 중합체는 산 잔기를 가진 당류(saccharide)에서 유도된 반복단위, 더 바람직하게는 D-만누론산(D-mannuronic acid), L-글루론산, 히알루산(hyaluronic acid), 알긴산에서 유도된 반복단위를 포함한다.
- [0115] 더 바람직하게, 사용되는 이온가교 유기 폴리산은 증점제로서 (메트)아크릴산 중합체이고, 가장 바람직하게는 아크릴산 중합체이다.
- [0116] 폴리산과 조합으로 사용되는 염은 특별히 제한되지 않으며; 알칼리성 무기물 (예컨대, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨 및 탄산수소나트륨); 2가 금속염 (예컨대, 염화칼슘 및 염화마그네슘); 암모니아; 및 유기 아민 (예컨대, 모노에탄올아민, 트리에틸아민, 디이소프로필아민, 디(2-에틸-헥실)아민, 아미노메틸프로판올, 테트라하이드록시프로필렌디아민)이 있다.
- [0117] 요구되는 점도를 가진 다상 조성물을 제공하기 위해 보통 증점제의 함량을 조절한다.
- [0118] 그러나 증점제의 함량은 물의 중량을 기준으로 보통 0.1 내지 3 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1 중량%, 더 바람직하게는 0.1 내지 0.7 중량%인 것으로 알려져 있다. 최상의 결과는, 증점제의 함량이 물의 중량을 기준으로 0.3 내지 0.7 중량%에 속할 때 얻어졌다.
- [0119] 다상 조성물은, 물 외에, 선택적으로 1종 이상의 수용성(water-miscible) 유기 용매를 추가로 포함할 수 있으며; 일반적으로 상기 용매는 지방족 알코올 및 폴리올 중에서, 특히는 에탄올, 이소프로판올, 에틸렌 글리콜, 및 이들의 유도체 중에서 선택된다.
- [0120] 또한, 보통 첨가되는 각종 첨가제를 본 발명에 의한 방법의 다상 조성물에 사용할 수 있다.
- [0121] 다상 조성물에 사용가능한 첨가제의 비제한적 예로, 방청제, 마모 방지제, 열안정제, 자외선 마커 등을 언급할 수 있다.
- [0122] 첨가제 중에서:
- [0123] - 관능성 PFPE에 기초한 방청제(상기 관능성 PFPE는 하나 이상의 (퍼)플루오로폴리에테르 사슬을 포함하며, -CFX-CN; -CFX-CH<sub>2</sub>-NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> (R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 O, N 및 S 중에서 선택되는 헤테로원자를 임의로 함유하는 탄화수소기);
- 
- (라디칼 X는 F 또는 CF<sub>3</sub>를 나타냄) 중에서 선택된 하나 이상의 말단기를 가지고 있고, 이들 첨가제의 예는 1993년 3월 2일자로 출원된 **US 5190681** (아우시몬트 SRL(IT))에 제공되어 있음);
- [0124] - 관능성 PFPE에 기초한 방청제 (상기 관능성 PFPE는 하나 이상의 (퍼)플루오로폴리에테르 사슬과; 산성 -COOH (선택적으로 염화되거나 또는 아미드기로 변환됨) 말단기 및 케톤성 -C(O)CF<sub>3</sub> (선택적으로는 수화된 -C(OH)<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> 형태로 있음) 말단기의 혼합물을 포함하며, 이러한 종류의 첨가제는 1991년 3월 19일자로 출원된 **US 5000864** (아우시몬트 SRL(IT))에 기재되어 있음);
- [0125] - (퍼)플루오로폴리에테르 사슬을 포함하는 포스파젠에 기초한 방청제 (이들 첨가제에 대해서는 1995년 8월 15일자로 출원된 **US 5441655** (아우시몬트 SPA (IT)), 2003년 8월 20일자로 출원된 **EP 1336614 A** (솔베이 솔렉시트 S.P.A.), **MACCONE, P, et al.** New additives for fluorinated lubricants. *70th NLGI Annual Meeting, Hilton Head Island, South carolina (October 25-29, 2003)*. no.#318. 또는 2008년 1월 3일자로 출원된 **WO 2008/000706** (솔베이 솔렉시트 S.P.A.)에 특히 기재되어 있음);
- [0126] - (퍼)플루오로폴리에테르 사슬 및 트리아진 말단기를 포함하는 관능성 PFPE에 기초한 열안정제 (트리아진-PFPE 유도체는 2001년 11월 6일자로 출원된 **US 6313291** (아우시몬트 (US))에 특히 기재되어 있음);
- [0127] - (퍼)플루오로폴리에테르 사슬, 및 임의 치환된 페녹시 말단기 및 니트로-아릴 말단기 중에서 선택된 방향족 말단기를 포함하는 관능성 PFPE에 기초한 열안정제 (예컨대, 2006년 7월 25일자로 출원된 **US 7081440** (솔베이 솔렉시트 S.P.A.) 및 2003년 10월 23일자로 출원된 **US 2003196727** (솔베이 솔렉시트 SPA (US))에 특히 기재되

어 있음);

- [0128] - (피)플루오로폴리에테르 사슬 및 포스페이트기를 포함하는 관능성 PFPE 사슬에 기초한 향균제/방부제 (예컨대, 2003년 4월 1일자로 출원된 US 6541019 (아우시몬트 S.P.A.)에 특허 기재되어 있음)를 특허 언급할 수 있다.
- [0129] 본 발명의 다상 조성물은 특히 필요한 성분들을 적합한 혼합 장치에서 혼합시켜 제조될 수 있다.
- [0130] 제1 단계에서 PFPE 윤활제와 물을 혼합한 후에, 제2 단계에서 증점제를 첨가하는 것이 보통 바람직하다.
- [0131] 제1 단계에서는 고전단율을 달성할 수 있는 장치들: 일반적으로, 터빈형 교반기, 고속가열 믹서 등을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0132] 고전단(high shear) 믹서 유화기를 사용할 수 있다. 회전 크기를 15 kg 미만으로 하는 경우, Silverson Heavy Duty Lab Mixer Emulsifer 상표로 시판 중인 믹서 유화기를 유리하게 사용할 수 있다.
- [0133] 본 발명의 목적상 특히 적합한 것은 Dumek사에서 시판 중인 유화기 같은 터보유화기로서, 동축(반전회전) 또는 평상식(planetary) 운동을 하는 저속 혼합 시스템이 장착된 용기; 용기의 저부에 위치되며 터빈, 로터 및 스테이터를 통해 고속 유화 조작을 수행하는 그룹; 및 진공회로를 포함한다.
- [0134] 보통 이들 장치는, 580 rpm 이상, 바람직하게는 1400 rpm 이상, 더 바람직하게는 2700 rpm 이상의 회전속도로 작동하는 하나 이상의 혼합 장치와 함께 작동된다.
- [0135] 그 결과, 수상(water phase)에 미세분산된 PFPE 윤활제 액적으로 된 혼합물을 얻을 수 있다. 일반적으로, PFPE 윤활제와 물 사이의 비혼화성으로 인해 상기 분산액은 시간이 지나면 보통 안정적이지 않게 되는데, 이때 증점제를 첨가시켜 유리하게는 액적들을 준고체 분산 형태로 '고정(freezing)'시킬 수 있다.
- [0136] 따라서, 제2 단계에서는, 목표로 하는 역학 점도를 달성할 때까지 요구량의 증점제를 첨가한다.
- [0137] 이온교환 유기 폴리산을 증점제로 사용하는 경우에는, 폴리산 전구체를 먼저 물에 녹인 후에 PFPE 윤활제 혼합할 수 있다. 필요한 알칼리염을 후속으로 첨가시킴으로써 요구되는 겔화 효과를 제공하고 역학 점도를 높일 수 있다.
- [0138] 이 경우, 다상 조성물의 pH가 일반적으로는 3 내지 10으로, 바람직하게는 4 내지 9로 조절된다. 이온교환 유기 폴리산이 이들 pH 값을 상회 및 하회하는 경우에는, 조성물이 적절한 점도를 가지지 못하게 되고 PFPE 윤활제의 안정도가 떨어질 수 있다는 것이 관찰되었다.
- [0139] 본 발명의 방법으로 유회되는 표면은 특별히 제한되지 않으며, 특히 플라스틱 표면, 금속 표면 및 무기 산화물 표면이 될 수 있다.
- [0140] 본 발명의 방법은 플라스틱 표면 및 금속 표면에 윤활막을 형성하는 용도, 구체적으로는 플라스틱-플라스틱 결합 또는 플라스틱-금속 결합을 유회시키는 용도에 특히 적합하다.
- [0141] 본 발명의 방법에 일반적으로 사용되는 플라스틱 표면들 중에서는, 열가소성 중합체 (예컨대, POM, PBT, PET, PC, ABS, PEX, PA, PMMA 등) 표면이나, 또는 엘라스토머 (예컨대, EPDM, TPO, ETC) 표면을 언급할 수 있으며, 이들 표면 각각은 동종 또는 타종의 플라스틱으로 된 다른 플라스틱 표면과 결합되는 경우, 또는 강철 표면과 같은 금속 표면과 결합되는 경우에 마찰을 줄이도록 유회될 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0142] 도 1은 본 발명에 따른(실시에 3) 조성물의 확대도(400x)를 나타내는 도면.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0143] 이제 본 발명을 하기 실시예들을 참조로 하여 설명하기로 하며, 이들 실시예의 목적은 예시적인 뿐 본 발명의 범위를 제한하고자 함이 아니다.

**원료**

- [0145] PFPE-1은 FOMBLIN<sup>®</sup> M30으로 시판되는 PFPE 윤활제로서, CF<sub>3</sub>O-(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)<sub>p</sub>-(CF<sub>2</sub>O)<sub>q</sub>-CF<sub>3</sub> (p/q 비는 약 0.75 내지 1.1)의 화학식을 가지며, 평균분자량은 약 9800이고, 동점도는 40℃에서 약 159 cSt이다.

[0146] 증점제-1은 CARBOPOL<sup>®</sup> Ultrez 21 아크릴레이트/C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> 알킬 아크릴레이트 크로스폴리머이다.

[0147] 첨가제-1은 포스페이트 말단기를 가진 관능성 PFPE에 기초한 방부제로서, FOMBLIN<sup>®</sup> HC/P2-1000 상표로 시판 중이다.

[0148] **다상 조성물의 일반 제조 방법**

[0149] 요구량의 윤활제, 첨가제 및 물을 고전단 믹서에서 혼합하고; 후속으로는 증점제를 고속 교반 하에 첨가하였으며, 여기에 NaOH 수용액을 첨가하여 pH 값을 5 내지 8에 설정하였다. 다상 조성물의 조성 및 21°C에서 전단율 1 sec-1로 측정된 역학 점도[ $\eta$ ]를 아래의 표에 요약하였다.

**표 1**

시행	1	2	3
PFPE-1	10 %W/W	20 %W/W	30 %W/W
물	87.3 %W/W	77.3 %W/W	67.3 %W/W
증점제-1	0.5 %W/W	0.5 %W/W	0.5 %W/W
첨가제-1	2 %W/W	2 %W/W	2 %W/W
NaOH	0.2 %W/W	0.2 %W/W	0.2 %W/W
[ $\eta$ ]	46 Pa x sec	47 Pa x sec	50 Pa x sec

[0151] 도 1은 실시예 3에 따른 조성물의 확대도(400x)를 나타낸다.

[0152] 다양한 표면(PC 및 EPDM)에 막대형 코터기(rod coater)를 이용하여 다상 조성물을 도포하고 물을 증발시킨 후에 약 10 마이크로미터의 윤활층을 형성하였다.

[0153] 이렇게 윤활처리된 표면들의 윤활 특성을 ASTM D 1894-87에 따라 평가하였다. 상기 형성된 윤활층의 윤활 특성을 종래의 도포기법(즉, 3M Novec<sup>®</sup> 유체 및 솔베이 솔렉시스 Galden<sup>®</sup> HT55 유체 같은 저비점 용매를 포함하는 용액 도포)을 이용하여 동일한 윤활막 두께로 도포된 똑같은 윤활층의 윤활 특성과 비교하였다.

[0154] 다상 조성물로부터 윤활제가 도포되었든, 저비점 용액으로부터 윤활제가 도포되었든, 정 마찰계수 및 동 마찰계수 모두가 감소되었다. 더 구체적으로는, PC의 정 마찰계수의 경우, 도포 방법에 상관없이, 표면을 윤활처리하지 않았을 때의 0.19에서 표면을 윤활처리하였을 때의 0.15로 낮아졌다(동 마찰계수는 0.15에서 0.11로 낮아졌음).

[0155] EPDM의 정 마찰계수의 경우, 표면을 윤활처리하지 않았을 때의 1.90에서 표면을 다상 조성물 또는 저비점 용액으로부터의 윤활제로 도포하였을 때의 0.68로 낮아졌다(동 마찰계수는 1.31에서 0.28로 낮아졌음).

도면

도면1

