



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년12월11일
 (11) 등록번호 10-0784209
 (24) 등록일자 2007년12월04일

(51) Int. Cl.
C03C 12/02 (2006.01) *C03C 17/30* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2003-7005689
 (22) 출원일자 2003년04월24일
 심사청구일자 2006년10월23일
 번역문제출일자 2003년04월24일
 (65) 공개번호 10-2003-0041172
 (43) 공개일자 2003년05월23일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2001/050698
 국제출원일자 2001년10월24일
 (87) 국제공개번호 WO 2002/68353
 국제공개일자 2002년09월06일
 (30) 우선권주장
 09/698,434 2000년10월27일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 US 3666530 A
 (뒷면에 계속)
 전체 청구항 수 : 총 8 항

(73) 특허권자
쓰리엠 이노베티브 프로퍼티즈 캄파니
 미국 55144-1000 미네소타주 세인트 폴 쓰리엠 센터
 (72) 발명자
펠러라이트마크제이.
 미국미네소타주55133-3427
 세인트폴피.오.박스33427
클리어수재너씨.
 미국미네소타주55133-3427
 세인트폴피.오.박스33427
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
강승욱, 김성기

심사관 : 장낙용

(54) 폴리플루오로폴리에테르 표면 처리제를 포함하는 광학 부재

(57) 요약

본 발명은 플루오로케미컬 표면 처리제를 포함하는 광학 부재에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 결합제 및 표면 처리된 광학 부재를 포함하는 재료, 예컨대 재귀반사성 시트, 포장 도로용 마킹 및 비드 투사 스크린에 관한 것이다. 플루오로케미컬 표면 처리제는 4 개 이상의 탄소를 가진 퍼플루오로알킬기가 실질적으로 없다. 표면 처리제는 1 이상의 극성기 또는 극성기 함유 유기 라디칼을 포함하는 폴리플루오로폴리에스테르계 화합물이 바람직하다.

<p>(72) 발명자 엘스번드세릴엘.에스. 미국미네소타주55133-3427세인트폴피.오.박스33427 플린리처드엠. 미국미네소타주55133-3427세인트폴피.오.박스33427 장나이용 미국미네소타주55133-3427세인트폴피.오.박스33427 티어스조지브이. 미국미네소타주55133-3427세인트폴피.오.박스33427</p>	<p>(56) 선행기술조사문헌 US 3922381 A US 4713295 A US 3222204 A EP 0433070 A WO 9937720 A (81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터어키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구와바부다, 코스타리카, 도미니카, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 벨리제, 모잠비크, 에쿠아도르, 필리핀, 콜롬비아, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨 AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아 EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 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, 터어키 OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우, 적도 기니</p>
---	---

특허청구의 범위

청구항 1

1 이상의 극성기 또는 극성기 함유 유기 라디칼을 가진 폴리플루오로폴리에테르 화합물을 포함하는 표면 처리제를 가진 광학 부재.

청구항 2

제1항에 있어서, 폴리플루오로폴리에테르 화합물은 화학식 $R_f-[X]_y$ 를 가지며, 상기 식에서 R_f 는 1가 또는 2가 플루오로폴리에테르기이고, X 는 극성기 또는 극성기 함유 유기 라디칼이며, y 는 1 내지 2 범위인 광학 부재.

청구항 3

제2항에 있어서, R_f 는 $-(C_nF_{2n})-$, $-(C_nF_{2n}O)-$, $-(CF(Z))-$, $-(CF(Z)O)-$, $-(CF(Z)C_nF_{2n}O)-$, $-(C_nF_{2n}CF(Z)O)-$, $-(CF_2CF(Z)O)-$ 및 이들의 조합으로 구성된 군 중에서 선택되는 1 이상의 반복 단위를 포함하며, 상기 식에서 평균 n 값은 1 내지 4 범위이고, Z 는 탄소 원자 수가 1 내지 약 4이고 산소 원자 수가 1 내지 약 4인 퍼플루오로알킬기, 산소 치환 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로알콕시기 또는 산소 치환 퍼플루오로알콕시기인 광학 부재.

청구항 4

제2항에 있어서, X 는 카르복실산, 술폰산, 포스폰산, 카르복실레이트 염, 술포네이트, 포스포네이트, 인산 에스테르, 암모늄 염, 아민, 아마이드, 알킬 아마이드, 알킬 아릴 아마이드, 이미드, 술폰아미드, 히드록시메틸, 티올, 에스테르, 실란, 폴리옥시알킬렌, 1 이상의 상기 극성기로 치환된 유기 라디칼 및 이들의 혼합물로 구성된 군 중에서 선택되는 것인 광학 부재.

청구항 5

화학식 $(C_nF_{2n+1})-X$ 의 플루오로케미컬 화합물을 포함하는 표면 처리제를 가지며, 상기 식에서 n 은 1 내지 4이고, X 는 술폰산 및 그것의 염; 술폰아미드, 술폰이미드 및 그것의 염; 및 이들의 혼합물로 구성된 군 중에서 선택되는 극성기 또는 극성기 함유 유기 라디칼인 광학 부재.

청구항 6

액상 결합제 및 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 다수의 광학 부재를 포함하는 포장 도로용 마킹.

청구항 7

- a) 노출면을 가진 상부 코트층;
 - b) 상부 코트층의 노출면 상에 배치된 결합제층;
 - c) 결합제층에 배치된 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 다수의 광학 부재;
 - d) 결합제층에 배치된 스페이스 코트층; 및
 - e) 스페이스 코트층에 배치된 반사층
- 을 포함하는 반사성 시트.

청구항 8

투명 기재, 및 불투명 결합제 매트릭스에 삽입된 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 광학 부재를 포함하며, 상기 광학 부재는 투명 기재와 접촉하는 것인 후면 투사 스크린.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

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

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 플루오로케미컬 표면 처리제를 포함하는 광학 부재에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 결합제 및 표면 처리된 광학 부재를 포함하는 재귀반사성 시트, 포장 도로용 마킹 및 비드 투사 스크린과 같은 재료에 관한 것이다. 플루오로케미컬 표면 처리제는 탄소 원자 수가 4 이상인 퍼플루오로알킬기를 실질적으로 함유하지 않는다. 표면 처리제는 1 이상의 극성기 또는 극성기 함유 유기 라디칼을 포함하는 폴리플루오로폴리에테르계 화합물이다.

배경 기술

- <2> 통상적으로, 비드 투사 디스플레이 스크린, 도로 표지의 제조에 사용되는 재귀반사성 시트 및 재귀반사성 페인트는 결합체의 사용에 의하여 부착된 광학 부재를 포함한다. 비드 투사 디스플레이 재료의 경우, 광학 부재는 스크린의 후면으로부터의 투사광을 수집하고, 이것을 미소구 표면 근방의 비교적 작은 점에 집중하는 렌즈 역할을 하는 초소형 유리 비드이다. 대체로, 초점은 광학 부재가 정면 지지체층을 접촉하는 영역에 있다. 다른 재귀반사성 재료에서, 광학 부재는 광을 반사기(확산 반사 안료의 금속 거울)로 집중하는 렌즈 역할을 하고, 광이 반사기에서 반사되면 미소구가 입사광원으로 광을 다시 되돌리는 렌즈 역할을 한다. 그러나, 소정 재귀반사성 특성에 기여하기 위하여, 유리 미소구의 층이 결합체층의 표면 상에 존재해야 하는 것이 중요하다.
- <3> 미국 특허 제3,222,204호에 논의되어 있는 바와 같이, 통상의 유리 비드는 미경화 액상 결합체층에 가라앉는 경향이 있다. 개개의 비드가 완전히 잠기지 않는 경우에서도, 비드의 광학 특성은 비드를 습윤시켜서 노출된 비드 표면 상에 확산되는 결합체에 의해 손상될 수 있다. 이 문제점을 다루기 위하여, 미국 특허 제3,222,204호는 소유성 불화탄소 가호제의 얇은 표면 코팅으로 유리 비드를 코팅할 것을 교시하였다. 이 특허는 제5 칼럼 제61 내지 75행에서 "불화탄소 크롬 배위 착체의 처리 수용액이 바람직하며, 미국 특허 제2,662,835호(1953. 12. 15) 및 제2,809,990호(1957. 10. 15) 및 제2,934,450호(1960. 4. 26)에 기재되어 있다. 이 착체는 용매 및 환원제 역할을 하는 이소프로판올 비히클 중에서 염화크롬과 불화탄소 모노카르복실산(탄소 원자 수가 4 내지 10인 고도로 불화된 말단쇄 또는 미부를 가짐)을 반응시킴으로써 제조할 수 있으며, 크롬 대 산 물비는 2:1 내지 5:1이다. 착체의 생성된 녹색 이소프로판올 용액은 사용시 물로 희석한다. 불화탄소산은 말단 불화탄소쇄 또는 미부 내에 6 내지 8 개의 완전 불화된(과불화) 탄소 원자를 갖는 것이 바람직하다"고 언급되어 있다. 특정 작업에는 퍼플루오로옥탄산 및 N-에틸-N-퍼플루오로옥탄술폰닐 글리신의 크롬 배위 착체를 포함한다.
- <4> 미국 특허 제4,713,295호는 물질의 혼합물로 유리 비드를 코팅하는 것을 교시한다. 이 혼합물은 단독 사용시 비드를 소수성이 되게 하는 한편, 친유성을 유지시키는 경향이 있는 제1 물질 및 단독 사용시 비드를 소수성 및 소수성이 되게 하는 경향이 있는 제2 물질을 포함한다. "최상의 결과를 위하여, 음이온성 탄화수소 화합물인 제2 물질을 사용하는 것이 바람직하며, 상기 제2 물질은 플루오로-알킬-술포네이트, 예를 들면 알킬이 장쇄(C14 내지 C18)인 플루오로-알킬-술포네이트인 것이 최적이다"(제4 칼럼 제8 내지 13행 참조). 예시된 소수성 및 소수성 물질은 칼륨 플루오로알킬-술포네이트(예를 들면, 3M 제품인 FC129)이다(제5 칼럼 제50 내지 52행 참조). FC129는 칼륨 플루오로옥틸-술폰닐 함유 화합물이다.

발명의 상세한 설명

- <5> **발명의 개요**
- <6> 본 발명의 불화탄소 처리제는 탄소 원자 수가 4 이상인 퍼플루오로알킬기를 실질적으로 함유하지 않는다. 본 발명자들은 기존의 바람직한 6 내지 8 개의 탄소와 장쇄의 완전 불화 미부가 없는 여러 가지 불화탄소 유도체를 확인하였다. 말단 불화탄소 미부가 상당히 더 짧거나 또는 없더라도, 본 발명의 표면 처리제는 결합체에 의한 소정의 부착력과 조합된 소정의 부양 특성을 얻는 데 놀라울 정도로 효과적이다.
- <7> 한 가지 구체예에서, 본 발명은 1 이상의 극성기 또는 극성기 함유 유기 라디칼을 가진 폴리플루오로폴리에테르 화합물을 포함하는 표면 처리제를 가진 광학 부재가다. 폴리플루오로폴리에테르 화합물은 일반식 $R_f-[X]_y$ 를 가지며, 상기 식에서 R_f 는 1가 또는 2가 폴리플루오로폴리에테르기이고, X는 극성기 또는 극성기 함유 유기 라디칼이며, y는 1 내지 2 범위이다. R_f 는 $-(C_nF_{2n})-$, $-(C_nF_{2n}O)-$, $-(CF(Z))-$, $-(CF(Z)O)-$, $-(CF(Z)C_nF_{2n}O)-$, $-(C_nF_{2n}CF(Z)O)-$, $-(CF_2CF(Z)O)-$ 및 이들의 조합으로 구성된 군 중에서 선택되는 1 이상의 반복 단위를 포함하며, 식 중 평균 n 값은 1 내지 4이고, Z는 탄소 원자 수가 1 내지 약 4이고, 산소 원자 수가 1 내지 약 4인 퍼플루오로알킬기, 산소 치환 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로알콕시기 또는 산소 치환 퍼플루오로알콕시기이다. 극성기 또는 극성기 함유 유기 라디칼 X는 카르복실산, 술폰산, 포스폰산, 카르복실산염, 술포네이트, 포스포네이트, 인산 에스테르, 암모늄염, 아민, 아마이드, 알킬 아마이드, 알킬 아릴 아마이드(예컨대, 아릴 아마이드, 알카릴 아마이드, 아릴알킬 아마이드), 이미드, 술폰아미드, 히드록시메틸, 티올, 에스테르, 실란(예컨대, 클로로실란, 실란올, 실록산), 폴리옥시알킬렌, 시클로알킬, 헤테로알킬, 1 이상의 그러한 극성기로 치환된 유기 라디칼 및 이들의 혼합물로 구성된 군 중에서 선택되는 것이 바람직하다.
- <8> 바람직한 폴리플루오로폴리에테르 표면 처리제는 화학식 $X-CF_2O[(CF_2O)_m(C_2F_4O)_p]CF_2-X$,

$C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)-X$ 및 $X-CF_2O(C_2F_4O)_mCF_2-X$ 를 가지며, 식 중 m 및 p 는 각각 0 내지 50 범위이고, 단 m 과 p 는 둘 다 0이 아니고, X 는 $CONH(CH_2)_3Si(OMe)_3$, $CONH(R)$ (식 중, R 은 탄소 원자 수가 1 내지 8인 알킬 라디칼이다), $CONHCH_2CH_2Ph$, CO_2NH_4 , CH_2NH_2 , CO_2H , CH_2OH , CO_2CH_3 및 이들의 조합을 포함하는 극성기 또는 극성기 함유 유기 라디칼이다. 또한, 화학식 $X-CF_2O[(CF_2O)_m(C_2F_4O)_p]CF_2-X$ (식 중, X 는 $CONH(CH_2)_3Si(OMe)_3$, CO_2H , CO_2NH_4 및 이들의 혼합물이다) 및 $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)-X$ (식 중, X 는 CO_2H , CO_2NH_4 및 이들의 혼합물이다)(상기 식들에서, m 및 p 가 각각 0 내지 50 범위이고, 단 m 및 p 는 둘 다 0이 아니다)로 나타내는 폴리플루오로폴리에테르 화합물은 약 100 ppm 이하의 로딩 수치에서 100% 부양력을 보인다.

- <9> 다른 구체예에서, 폴리플루오로폴리에테르 화합물은 화학식 $[R_f-X]_n-L_c$ 또는 $[R_f-X-L-X]_n$ 을 가지며, 상기 식들에서 R_f 는 1가 또는 2가 퍼플루오로폴리에테르기이고, X 는 2가 극성기 또는 극성기 함유 유기 라디칼이며, n 은 2 내지 20 범위이고, L_c 는 다가 공유 코어 연결기이며, L 은 공단량체로부터 유도된 연결기이다.
- <10> 폴리플루오로폴리에테르 화합물의 수 평균(Mn) 분자량은 약 400 내지 약 10,000 g/몰 범위인 것이 바람직하다. Mn은 약 1000 g/몰 이상인 것이 바람직하고, 약 2000 g/몰 이상인 것이 보다 바람직하다. Mn은 약 8,000 g/몰 미만인 것이 바람직하다.
- <11> 다른 구체예에서, 본 발명은 화학식 $(C_nF_{2n+1})-X$ (식 중, n 은 약 4이고, X 는 극성기 또는 극성기 함유 유기 라디칼이다)의 플루오로케미컬 화합물을 포함하는 표면 처리제를 가진 광학 부재가다. 표면 처리제는 중금속 및 전이 금속을 함유하지 않는 것이 바람직하고, 및/또는 X 는 술폰산 및 그것의 염; 술폰아미드, 술폰이미드 및 그것의 염; 아미드, 실란(예컨대, 클로로실란, 실란올, 실록산) 및 그러한 표면 처리제의 혼합물로 구성된 군 중에서 선택되는 것이 바람직하다.
- <12> 본 발명의 표면 처리된 광학 부재는 약 90% 이상의 헵탄 중의 부양률(%)을 나타내는 것이 바람직하다.
- <13> 다른 구체예에서, 본 발명은 광학 부재의 중량을 기준으로 약 100 ppm 이상의 농도로 플루오로케미컬 화합물을 포함하는 표면 처리제를 가진 광학 부재가며, 헵탄 중의 부양률은 약 90% 이상이다.
- <14> 다른 양태에서, 본 발명은 탄소 원자 수가 4 이상인 퍼플루오로알킬기를 함유하지 않는 1 이상의 불화탄소 화합물을 포함하는 수성 표면 처리제를 제공하는 단계, 상기 조성물을 광학 부재 상에 코팅하는 단계 및 상기 조성물을 건조시키는 단계를 포함하는 광학 부재의 코팅 방법이다. 수성 조성물은 용매의 총 중량에 대하여 30 중량% 이하의 공용매를 포함하는 것이 바람직하다.
- <15> 또한, 본 발명은 결합제와 본 발명의 표면 처리된 광학 부재를 포함하는 반사 물품, 예컨대 포장 도로용 마킹, 반사 시트 및 투사 스크린에 관한 것이다. 광학 부재는 그 직경의 약 40 내지 60%의 깊이로 결합제 표면에 삽입된다.

<16> **발명의 상세한 설명**

- <17> 본 발명은 불화탄소 표면 처리제로 코팅된 유리 비드와 같은 광학 부재에 관한 것이다. 용어 "광학 부재"는 입도가 약 25 내지 1000 마이크론 범위이고, 굴절률이 약 1.5 내지 약 2.3 이상 범위인 재료를 의미한다. "표면 처리제"는 광학 부재의 표면 상에 1 이상의 C1 내지 C4 플루오로알킬 및/또는 1 이상의 C1 내지 C4 플루오로알킬렌 단편을 포함하는 플루오로케미컬의 존재를 의미한다. 그러한 존재는 x-선 광전자 분광계(XPS) 또는 비행 시간 2차 이온 질량 분광계에 의해 검출할 수 있다.
- <18> 광학 부재는 2 mm 이하, 바람직하게는 250 마이크론 이하인 1 이상의 치수를 가진다. 광학 부재는 과립, 플레이크 및 섬유와 같은 임의의 외관 형태일 수 있다. 그러나, 이하 "유리 비드", "비드" 및 "미소구"라고 표기한 장구형 유리 부재가 재귀반사성 물품(예컨대, 재귀반사성 시트, 포장 도로용 마킹 및 비드 투사 스크린)과 같은 재료에 바람직하다.
- <19> 재귀반사성 재료의 제조 중에, 광학 부재는 액상 결합제에 의해 적소에 고정된다. 광학 부재는 액상 결합제보다 수 배의 밀도 또는 비중을 가져서 광학 부재가 표면 상에 부유하기 보다는 액상 결합제 층에 가라앉는다.
- <20> 광학 부재의 바람직한 특성은 유리 비드에 관하여 본 명세서에서 설명될 것이다. 전형적으로, 통상의 유리 비드는 밀도가 약 2.5이고, 굴절률이 약 1.5이다. "고 지수" 비드는 밀도가 약 3.5이고, 굴절률이 약 1.9인 비드인 반면에, "초고 지수"는 밀도가 약 5이고, 굴절률이 약 2.3 이상인 비드를 말한다. 통상적으로, 유리 비드의 직

경은 수 마이크론에서 대략 2500 마이크론까지의 범위이며, 약 25 내지 1000 마이크론이 바람직하다.

- <21> 소정의 입도와 굴절률을 갖는 것 이외에도, 유리 비드는 통상적으로 투명하다. 용어 투명은 광학 현미경(예컨대, 100X) 하에 관찰하였을 때, 미소구는 가시광선을 투과하는 성질을 가지므로, 미소구 아래의 본체, 예컨대 미소구와 동일한 성질의 본체는, 양자가 미소구와 대략 동일한 굴절률의 오일 중에 함침될 경우, 미소구를 통하여 분명하게 보일 수 있다. 미소구 아래의 본체의 윤곽, 주변부 또는 단부를 분명하게 식별할 수 있다. 오일은 미소구와 근사한 굴절률을 가져야하지만, 완벽한 정합의 경우일 수 있는 바와 같이, 미소구가 소실된 것처럼 보일 정도로 근접해서는 안된다.
- <22> 광학 부재는 세라믹인 미소구를 포함할 수 있다. 일반적으로, 세라믹 미소구 광학 부재는 실질적으로 무색인 금속 산화물로 구성된다. 적당한 금속 산화물로는 Al_2O_3 , SiO_2 , ThO_2 , SnO_2 , TiO_2 , Y_2O_3 및 ZrO_2 가 있으며, 지르코늄, 규소 및 티타늄이 바람직하다. 세라믹 미소구는 사용된 각종 금속 산화물의 종류와 양, 뿐만 아니라 제조 방법에 따른 특성 범위를 나타낼 수 있다. 그러나, 평균 경도가 모래 이상인 개방 공극이 실질적으로 없는 밀집한 미소구가 바람직하다.
- <23> 각종 용도 및 미소구 제조 방법(예컨대, 졸-겔 공정)에 대한 소정 특성에 관한 추가 정보는 미국 특허 제 3,493,403호, 제3,709,706호 및 제4,564,556호에서 찾아볼 수 있다. 또한, 본 발명에서 광학 부재로서 사용하기에 적당한 유리 비드는 미국 미주리주 펜톤에 소재하는 플렉스-오-라이트 코포레이션 및 일본 오사카에 소재하는 니폰 일렉트릭 글라스에서 시판된다.
- <24> 본 발명의 광학 부재는 액상 결합제 중의 광학 부재의 부양 특성을 변경하는 표면 처리제로 코팅된다. 유리 비드에 관하여 기재된 "부양" 및 그 파생어는 각각의 비드의 절반보다 약간 더 잠긴 위치를 가정하는 비드를 의미한다. 액상 결합제는 단지 그 균분원보다 5 내지 30° 높은 삽입된 비드를 접촉하는 것이 바람직하다. 유리 비드의 부양력은 특정 유리 비드의 입도, 입자 크기 분포, 표면 화학 및 화학적 구성, 뿐만 아니라 결합제의 화학적 구성, 밀도 및 점도에 의해 다소 영향을 받을 수 있다. 그러나, 일반적으로 유리 비드의 단지 약 10% 이하만이 유효 표면 처리제의 부재시에 헵탄 테스트액 중에서 부양하는 경향이 있다.
- <25> 유리 비드가 표면 처리제로 인해 교란되지 않은 결합제에 대해 얻어지는 위치는 궁극적인 건조 또는 고화 결합제 코팅 중에 비드가 정착되는 것을 돕는다. 유리 비드는 그 직경의 약 40 내지 70%가 삽입되는 것이 바람직하고, 약 40 내지 60%가 삽입되는 것이 보다 바람직하다. 비드는 크기에 비하여 큰 광학 구경을 가진 구형 렌즈를 제공하도록 노출되는 것이 적당하다. 결합제의 건조 또는 고화 중에, 결합제 필름이 다소 수축된다. 그러나, 비드는 부양된 비드의 중심이 결합제층의 하부 이면 또는 기재의 상면으로부터 대략 등거리로 결합되어 있다.
- <26> 광학 부재의 부양 개선 이외에도, 표면 처리제가 액상 결합제와의 광학 부재의 부착에 악영향을 주지 않아야 하는 것도 중요하다. 부착은 몇 가지 방식으로 평가할 수 있으며, 바람직한 광학 부재, 유리 비드에 관하여 본 명세서에서 설명할 것이다. 초기 부착은 삽입된 유리 비드가 경화 후 결합제로 가라앉은 깊이를 평가함으로써 주관적으로 측정할 수 있다. 유리 비드는 바람직하게는 그 직경의 약 40 내지 70%, 보다 바람직하게는 약 40 내지 60%의 깊이로 삽입된다. 부착을 평가하는 다른 방법은 가속 에이징 평가이다. 경화된 유리 비드 삽입 결합제 시편을 24 시간 동안 비등수 중에서 상태 조절한다. 상태 조절 후, 유리 비드는 상태 조절 전과 동일한 정도로 삽입되어 개별 유리 비드가 해체 프로브로 제거되기 어렵게 하는 것이 바람직하다. 부착에 대한 결합제의 효과를 평가하기 위한 또 다른 방법은 비교 인장 테스트이다. 약 1 내지 3의 비율의 결합제 및 미처리 유리 비드의 균일한 슬러리를 두께가 약 0.4 mm인 필름으로 연신한다. 동일한 비율의 성분 및 필름 두께를 이용하여 결합제 및 표면 처리된 유리 비드의 제2 슬러리를 제조한다. 샘플을 완전히 경화시킨 후, 샘플을 24 시간 동안 상온의 수 중에서 상태 조절한다. 인장 테스트는 0.5 인치(1.3 cm)/분의 속도로 2"(5 cm) 갭을 사용하여 1"(2.5 cm) 폭의 샘플로 수행하였다. 표면 처리된 비드를 포함하는 샘플의 파단 응력은 미처리 비드를 포함하는 대조 샘플과 대략 동일하거나 바람직하게는 더 크다(평균치의 표준 편차의 약 90% 이상). 통상적으로, 전술한 방법 중 어떠한 방법도 표면 처리제가 액상 결합제와의 유리 비드의 부착에 악영향을 주는 지 여부를 결정하기에 충분하다. 그러나, 세 가지 모든 평가를 수행하는 것이 바람직하다.
- <27> 광학 부재는 탄소 원자 수가 1 내지 4인 1 이상의 플루오로알킬 및/또는 플루오로알킬렌 연결기 및 1 이상의 극성기 또는 극성기 함유 유기 라디칼을 가진 플루오로케미컬 화합물로 코팅된다. 플루오로케미컬 표면 처리제는 탄소 원자 수가 6 이상인 비교적 장쇄의 퍼플루오로알킬기가 실질적으로 없다. "실질적으로 없는"은 C_1 내지 C_4 플루오로알킬 및/또는 C_1 내지 C_4 플루오로알킬렌 세그먼트를 포함하는 표면 처리제가 약 90 중량% 이상인 것을 의미한다. 약 1 중량% 미만의 플루오로알킬 및 플루오로알킬렌 세그먼트는 4 개 이상의 탄소 원자를 함유하는

것이 바람직하다. 4 개 이상의 탄소 원자를 함유하는 플루오로알킬 및 플루오로알킬렌 세그먼트의 단지 미량의 불순물이 존재하는 것이 가장 바람직하다.

<28> 플루오로케미컬 표면 처리제는 1 이상의 극성기 또는 극성기 함유 유기 라디칼을 가진 폴리플루오로폴리에테르 화합물이 바람직하다. 폴리플루오로폴리에테르 화합물은 화학식 $R_f-[X]_y$ 를 가지며, 식 중에서 R_f 는 1가 또는 2가 폴리플루오로폴리에테르기이고, X 는 극성기 또는 극성기 함유 유기 라디칼이며, y 는 1 내지 2 범위이다. 다른 구체예에서, 폴리플루오로폴리에테르 화합물은 화학식 $[R_f-X]_n-L_c$ 또는 $[R_f-X-L-X]_n$ 을 가진 거대 분자 화합물(예컨대, 소중합체, 덴드리머 또는 중합체)이며, 식 중에서 R_f 는 1가 또는 2가 플루오로폴리에테르기이고, X 는 2가 극성기 또는 극성기 함유 유기 라디칼이며, n 은 2 내지 20 범위이고, L_c 는 다가 공유 코어 연결기이며, L 은 (폴리)플루오로폴리에테르가 아닌 공단량체로부터 유도된 연결기이다.

<29> 폴리플루오로폴리에테르기(R)는 포화 또는 불포화이고, 1 이상의 산소 원자로 치환될 수 있는 직쇄, 분지쇄 및/또는 고리 구조를 포함할 수 있다. 폴리플루오로폴리에테르기는 과불소화기(즉, 모든 C-H 결합이 C-F 결합으로 대체됨)인 것이 바람직하다. R_f 는 $-(C_nF_{2n})-$, $-(C_nF_{2n}O)-$, $-(CF(Z))-$, $-(CF(Z)O)-$, $-(CF(Z)C_nF_{2n}O)-$, $-(C_nF_{2n}CF(Z)O)-$, $-(CF_2CF(Z)O)-$ 및 이들의 조합(여기서, n 에 대한 평균치는 1 내지 4 범위이다)을 포함하는 과불소화 반복 단위를 포함하는 것이 보다 바람직하다. 이러한 반복 단위에서, Z 는 플루오로알킬기, 산소 치환 플루오로알킬기, 플루오로알콕시기 또는 산소 치환 플루오로알콕시기이며, 이들 모두는 포화 또는 불포화이고, 1 이상의 산소 원자로 치환될 수 있는 직쇄, 분지쇄 또는 고리일 수 있다. 현수기 Z 는 1 내지 약 4 개의 탄소 원자 및 0 내지 약 4 개의 산소 원자를 갖는 것이 바람직하며, 단 각각의 플루오로알킬렌 연결기는 4 개 이하의 연접 탄소 원자를 갖는다. 이러한 반복 단위로 이루어진 중합체 부분을 함유하는 폴리플루오로폴리에테르의 예는 미국 특허 제5,306,758호(Pellerite)에 개시되어 있다.

<30> 1가 폴리플루오로폴리에테르기의 경우, 말단기는 $(C_nF_{2n+1})-$, $(C_nF_{2n+1}O)-$, 또는 $(Y'C_nF_{2n}O)-$ 일 수 있으며, 여기서 Y' 은 예컨대, H, Cl 또는 Br이다. 이러한 말단기는 과불소화되는 것이 바람직하다. 이러한 반복 단위 또는 말단기에서, n 에 대한 평균치는 1 이상, 바람직하게는 1 내지 약 4, 보다 바람직하게는 1 내지 약 3이다. 1가 폴리플루오로폴리에테르기에 대한 바람직한 근사 평균 구조는 $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)-$ 이고, 여기서 p 에 대한 평균치는 1 내지 약 50이다. 합성될 때, 이러한 화합물은 통상적으로 소중합체의 혼합물을 포함한다. 근사 평균 구조는 소중합체의 혼합물의 근사 평균이다.

<31> 2가 폴리플루오로에테르기에 대한 바람직한 근사 평균 구조로는 $-CF_2O[(CF_2O)_m(C_2F_4O)_p]CF_2-$, $-CF(CF_3)(OCF_2CF(CF_3))_mO(C_nF_{2n})O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)-$, $-CF_2O(C_2F_4O)_pCF_2-$ 및 $-(CF_2)_3O(C_4F_8O)_p(CF_2)_3-$ 가 있으며, 식 중, n 에 대한 값은 2 내지 4 범위이고, m 에 대한 평균치는 0 내지 약 50이며, p 에 대한 평균치는 0 내지 약 50이며, 단, m 과 p 둘 다 동일 기에서 0일 수 없다(예컨대, p 는 m 이 없는 평균 구조에 대하여 0이 아니다). 이들 중에서, 특히 바람직한 근사 평균 구조는 $-CF_2O[(CF_2O)_m(C_2F_4O)_p]CF_2-$ 및 $-CF_2O(C_2F_4O)_pCF_2-$ 이다.

<32> 다양한 극성기 또는 극성기 함유 유기 라디칼 X 는 그러한 작용성 말단기(들)가 표면 처리제를 광학 부재에 결합하고, 결합체와 광학 부재 간의 부착에 악영향을 주지 않는 소정 목적을 제공하는 한, 적절하다. 또한, 플루오로 미부가 소수성이기 때문에, 극성기 또는 극성기 함유 유기 라디칼은 광학 부재를 처리하기 위한 희석 에멀션, 용액 및 분산액을 제조할 수 있다. 극성기 또는 극성기 함유 라디칼은 음이온성, 비이온성, 양이온성 또는 양친매성일 수 있다. 일반적으로, 처리 용액의 수성 전달액에 가장 통상적으로 사용되는 극성기 또는 극성기 함유 유기 라디칼로는 유기산, 특히 카르복실산, 술폰산 및 포스폰산; 카르복실산염, 술폰네이트, 포스포네이트, 인산 에스테르, 암모늄염, 아민, 아마이드, 알킬 아마이드, 알킬 아릴 아마이드(예컨대, 아릴 아마이드, 알카릴 아마이드, 아릴알킬 아마이드), 이미드, 술폰아미드, 히드록시메틸, 티올, 에스테르, 실란(예컨대, 클로로실란, 실란올, 실록산) 및 폴리옥시알킬렌, 뿐만 아니라 다른 유기 라디칼, 예컨대 1 이상의 그러한 극성기로 치환된 알킬렌 또는 아릴렌이 있다. 폴리플루오로폴리에테르 화합물은 이러한 극성기 또는 극성기 함유 유기 라디칼 중 임의의 것 또는 이들의 임의의 조합을 가질 수 있다. 수용성을 향상시키고, 가공을 용이하게 하기 위하여, 산기를 가진 폴리플루오로폴리에테르계 표면 처리제는 분자량(Mn)이 약 1000 g/몰 이상인 구체예의 경우 적당한 염기로 중화 시킴으로써 해당 염으로 전환시키는 것이 바람직하다. 다른 적당한 작용기는 1974년 5월 14일 특허된 미국 특허 제3,810,874호로부터 공지되어 있다. 폴리플루오로폴리에테르 화합물이 화학식 $[R_f-X]_n-L_c$ 또는 $[R_f-X-L-X]_n$ 을 가진 구체예의 경우, X 는 그러한 극성기 또는 극성기 함유 라디칼 중 임의의 것일 수 있지만, 그러한 것들이 2

가인 것을 조건으로 한다.

- <33> 폴리플루오로폴리에테르 화합물은 L 연결기와 조합하여 플루오로폴리에테르기를 함유하는 거대 분자인 구체에의 경우, L은 (폴리)플루오로폴리에테르 반복 단위를 연결하는 탄소 원자 또는 이중 원자를 포함하는 것이 바람직하다. 바람직한 공단량체로는 아마이드 연결을 제공하는 1차 및 2차 지방족 또는 방향족 디아민; 티오에스테르 연결을 제공하는 디메르카프토 유기 화합물; 에스테르 연결을 제공하는 유기 디올; 퍼플루오로폴리에테르 디올과의 에스테르 연결을 제공하는 유기 이산(퍼플루오로폴리에테르 디카르복실산 에스테르의 환원으로부터); 및 상기 플루오로폴리에테르 디올과의 우레탄 결합을 제공하는 디이소시아네이트가 있다. 바람직한 1차 및 2차 아민은 $H_2NCH_2CH_2OCH_2CH_2NH_2$; $H_2NCH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2NH_2$, $CH_3HNCH_2CH_2OCH_2CH_2NHCH_3$; $CH_3HNCH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2NHCH_3$, $H_2N(CH_2)_nNH_2$ (식 중, n은 3 내지 12이다); $H_2NCH_2CH_2SCH_2CH_2CH_2NH_2$; $H_2NCH_2CH_2CH_2SCH_2CH_2CH_2NH_2$; "이량체 디아민"(헨켈 코포레이션 제품); 2,5-디메틸 피페라진; 1,4-디아미노시클로헥산; 1,4-비스(아미노메틸)시클로헥산; 1,4-비스(아미노메틸)벤젠; 4,4'-비피페리딘; 1,2-디(4-피페리딘일)에탄; 및 1,3-디(4-피페리딘일)프로판과 같이 약 500 g/몰 미만의 분자량(Mn)을 가진 것이다. 이외에도, L_c는 다작용성(예컨대, 폴리아민)일 수 있으며, 단, 플루오로폴리에테르는 단작용성이다.
- <34> 대부분의 그러한 거대 분자는 안정한 에멀션을 형성하므로, 수성 전달액을 제공한다. 또한, 그러나 그러한 거대 분자의 수중 가용성은 수용성 공단량체, 예컨대 폴리에틸렌 옥시드 디올 및 디아민, 뿐만 아니라 예컨대, 술폰산 작용기화 디올 및 디아민의 선택에 의해 개선될 수 있다.
- <35> 극성 유기기의 분자량과 조합된 폴리플루오로폴리에테르기(Rf) 내 반복 단위의 수는 약 200 g/몰 내지 약 20,000 g/몰 범위의 수 평균 분자량(Mn)을 가진 화합물을 형성하기에 충분하다. Mn은 약 400 g/몰 이상 그리고, 약 15,000 g/몰 미만이 바람직하고, 약 10,000 g/몰 미만이 보다 바람직하며, 약 8,000 g/몰 이하가 가장 바람직하다. 또한, 폴리플루오로에테르 화합물의 수 평균 분자량은 약 1,000 g/몰 이상이 바람직하고, 약 2,000 g/몰 이상이 보다 바람직하다. 그러나, 거대 분자 폴리플루오로폴리에테르 화합물의 경우, 분자량은 약 100,000 g/몰까지의 범위로, 상당히 높을 수 있으며, 약 50,000 g/몰 미만인 것이 바람직하다. 기존의 바람직한 퍼플루오로옥틸계 화합물보다 분자량이 수 배 더 큰 화학종이 광학 부재의 결합체에 대한 부착을 손상시키지 않으면서 표면 처리제로서 효과적으로 사용될 수 있다는 것은 놀라운 일이다.
- <36> 바람직한 표면 처리제로는 화학식 $X-CF_2O[(CF_2O)_m(C_2F_4O)_p]CF_2-X$, $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)-X$ 및 $X-CF_2O(C_2F_4O)_pCF_2-X$ (식 중 m 및 p 각각은 0 내지 50 범위이나, 단, m과 p는 둘 다 0이 아니고, X는 $CONH(CH_2)_3Si(OMe)_3$ 를 포함하는 1 이상의 극성기 또는 극성기 함유 유기 라디칼이다), $CONH(R)$ (식 중, R은 탄소 원자 수가 1 내지 8인 알킬 라디칼이다), $CONHCH_2CH_2Ph$, CO_2NH_4 , CH_3NH_2 , CO_2H , CH_2OH 및 CO_2CH_3 를 가진 폴리플루오로폴리에테르계 화합물이 있다. 특히, 화학식 $X-CF_2O[(CF_2O)_m(C_2F_4O)_p]CF_2-X$ (식 중, X는 $CONH(CH_2)_3Si(OMe)_3$ 이다); CO_2H , CO_2NH_4 및 이들의 혼합물; 및 $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)-X$ (식 중, X는 CO_2H , CO_2NH_4 및 이들의 혼합물이다)를 가진 화합물은 광학 부재의 중량을 기준으로 약 50 ppm 내지 약 100 ppm 범위의 비교적 낮은 농도에서 100% 부양물을 나타내었다.
- <37> 폴리플루오로폴리에테르 화합물은 공지 기술로 제조할 수 있다.
- <38> 바람직한 폴리플루오로폴리에테르계 표면 처리제는 미국 텔라웨어주 윌밍턴에 소재하는 듀폰에서 상표명 "Krytox"로 시판하는, 1 개의 사슬 말단 상에 위치한 카르복실산기를 가진 폴리(헥사플루오로프로필렌 옥시드)이다. "Krytox" 157 FS는 세 가지 비교적 넓은 분자량 범위, 즉 저분자량, 중분자량 및 고분자량에 대하여 각각 2500 g/몰(FSL), 3500 내지 4000 g/몰(FSM) 및 7000 내지 7500 g/몰(FSH)로 입수 가능하다. 저분자량 등급 및 중분자량 등급이 표면 처리제의 수성 전달액에 바람직하다. 다른 적당한 폴리플루오로폴리에테르 화합물로는 미국 뉴저지주 도로페어 오시몬트 USA에서 상표명 "Fomblin" Z-DIAC, "Fluorolink" C 및 "Fluorolink" 7004로 시판되는 것들이 있다.
- <39> 폴리플루오로폴리에테르계 화합물이 바람직하지만, 단쇄 퍼플루오로알킬 세그먼트를 가진 다른 플루오로케미컬 화합물도 광학 부재용 표면 처리제로 사용하기에 적당하다. 그러한 플루오로케미컬 화합물은 화학식 $(C_nF_{2n+1})-[X]$ 를 가지며, 식 중 n은 1 내지 약 4이고, X는 극성기 또는 극성기 함유 유기 라디칼이다. n은 2 내지 약 4인 것이 바람직하고, 3 내지 약 4인 것이 보다 바람직하며, n은 약 4인 것이 가장 바람직하다. 극성기 또는 극성기 함유 유기 라디칼은 폴리플루오로폴리에테르계 표면 처리제 또는 그러한 표면 처리제의 혼합물에 대해 전술한

극성기 또는 극성기 함유 유기 라디칼 중의 임의의 것일 수 있다. 그러나, 중금속 및 전이 금속이 실질적으로 없는(단지 미량의 불순물) 극성기 또는 극성기 함유 유기 라디칼을 가진 플루오로케미컬 유도체가 바람직하다. 대표적인 표면 처리제로는 극성기 또는 극성기 함유 유기 라디칼, 예컨대 술폰산 및 그것의 염(예컨대, $C_4F_9SO_3H$, $C_4F_9SO_3Li$, $C_4F_9SO_3K$); 술폰아미드, 술폰이미드 및 그것의 염(예컨대, $(C_4F_9SO_2)_2NH$, $(C_4F_9SO_2)_2NK$); 및 실란(예컨대, $(CF_3)_2CFO(CH_2)_3SiCl_3$)을 가진 것들이 있다. 그러한 플루오로케미컬 유도체는 당업계에 공지되어 있으며, 공지 기술로 제조될 수 있다. 일반적으로, 최상의 결과는 헵타플루오로프로필 또는 노나플루오로부틸기를 함유하는 화합물로 얻어졌다. 또한, 산은 그 해당 염보다 더 일관된 토대 상에서 더 높은 부양물을 나타내는 경향이 있다.

- <40> 표면 처리제는 전술한 화합물의 임의의 하나 또는 그것의 임의의 혼합물을 포함하며, 상기 화합물 또는 화합물들의 혼합물은 6 개 이상의 탄소 원자를 가진 플루오로알킬기가 실질적으로 없다. 표면 처리제는 단일 폴리플루오로폴리에테르계 화합물, 탄소 원자 수가 1 내지 4인 단일 플루오로알킬계 화합물, 2 종 이상의 폴리플루오로폴리에테르 화합물의 혼합물, 각기 탄소 원자 수가 1 내지 4인 2 종 이상의 플루오로알킬계 화합물의 혼합물, 뿐만 아니라 각기 탄소 원자 수가 1 내지 4인 1 종 이상의 플루오로알킬계 화합물을 가진 1 종 이상의 폴리플루오로폴리에테르계 화합물의 혼합물일 수 있다. 또한, 각각의 개별 화합물은 1 이상의 극성기 또는 극성기 함유 유기 라디칼을 가진다.
- <41> 표면 처리제는 광학 부재의 약 50% 이상이 헵탄 중에 부양되도록 하기에 충분한 양으로 광학 부재 상에 존재한다. 바람직하게는, 표면 처리제는 광학 부재의 약 80% 이상이 헵탄 중에 부양하도록, 보다 바람직하게는 광학 부재의 약 90 내지 100%가 헵탄 중에 부양하도록 개선시킨다.
- <42> 통상적으로, 광학 부재를 코팅하는 데 사용되는 플루오로케미컬 유도체의 양은 광학 부재의 중량에 관하여 약 5 ppm 내지 약 1000 ppm 범위이다. 바람직한 플루오로케미컬 화합물은 최소 농도에서 소정의 부양력에 기여하는 것이다. 보통, 플루오로케미컬 유도체의 양은 약 600 ppm 이하, 바람직하게는 약 300 ppm 이하, 보다 바람직하게는 약 150 ppm, 보다 더 바람직하게는 약 100 ppm, 가장 바람직하게는 약 50 ppm 이하이다. 통상적으로, 본 발명의 표면 처리제의 전체 코팅 두께는 약 15 Å 이상, 바람직하게는 약 20 Å 이상, 보다 바람직하게는 약 50 Å 이상이다. 필요에 따라, 더 두꺼운 코팅을 얻을 수 있지만, 코팅 두께가 약 500 Å 이하, 바람직하게는 약 300 Å 이하, 가장 바람직하게는 약 150 Å 이하인 것이 바람직하다. 표면 처리제의 과도한 농도는 광학 부재의 응집을 초래할 수 있다. 그러한 한계는 일상 실험에 의해 결정할 수 있는데, 예컨대 응집은 유동 조절제를 사용함으로써 감소시킬 수 있다.
- <43> 통상적으로, 광학 부재용 표면 처리제로서의 용도에 대하여 본 명세서에 기재된 플루오로케미컬 조성물은 액체이다. 표면 처리제를 다양한 용매와 배합하여 에멀션(들), 용액(들) 또는 분산액(들)을 형성한다. 그 다음, 에멀션(들), 용액(들) 및 분산액(들)을 더 희석시켜서 소정 농도를 전달한다. 희석된 표면 처리제의 무시할 수 있는 양이 손실되고, 에멀션, 용액 또는 분산액에 존재하는 실질적으로 모든 표면 처리제가 광학 부재 상에 부착된다고 가정한다. 따라서, 에멀션, 용액 또는 분산액으로 코팅될 광학 부재의 중량을 기준으로 한 농도(ppm)는 용매의 증발시 광학 부재 상에 잔존하는 양과 대략 동일하다. 수성 에멀션, 용액 및 분산액이 바람직하기는 하지만, 메탄올, 이소프로판올 또는 메틸 퍼플루오로부틸 에테르와 같은 공용매 약 50% 이하를 첨가할 수 있다. 수성 에멀션, 용액 및 분산액은 약 30% 미만의 공용매를 포함하는 것이 바람직하고, 약 10% 미만의 공용매를 포함하는 것이 보다 바람직하며, 수성 에멀션, 용액 및 분산액은 실질적으로 공용매를 포함하지 않는 것이 가장 바람직하다. 수성 표면 처리제는 통상적으로 광학 부재를 최소 부피의 수성 표면 처리제와 배합하여 광학 부재를 균일하게 코팅한 다음, 코팅된 부재를 건조시킴으로써 광학 부재 상에 코팅한다. 수성 전달액이 바람직하지만, 표면 처리제는 100% 유기 용매로부터, 뿐만 아니라 증착과 같은 다른 기술에 의하여 도포될 수도 있다.
- <44> 본 발명의 표면 처리제 이외에도, 광학 부재는 부착 촉진제 및 입자 응집을 감소시키는 유동 조절제와 같은 1 종 이상의 추가 표면 처리제를 포함할 수도 있다. 다양한 실란, 예컨대 3-아미노프로필트리에톡시실란이 부착 촉진제로 통상적으로 사용되는 한편, 미국 오하이오주 클리블랜드에 소재하는 자클론 인코포레이티드에서 상표명 "Volan"으로 시판하는 염화 메타크릴라토 크롬이 통상적인 유동 조절제이다.
- <45> 본 발명의 표면 처리된 광학 부재는 다양한 반사성 제품 또는 물품, 예컨대 포장 도로용 마킹, 재귀반사성 시트 및 비드 투사 스크린을 제조하는 데 사용될 수 있다. 그러한 제품은 액상 결합제층을 포함하고, 결합제 표면에 다수의 광학 부재를 삽입한 후, 결합제를 고화시켜서 광학 부재를 적소에 잔류시키는 통상의 양태를 공유한다. 본 발명의 포장 도로용 마킹, 재귀반사성 시트 및 비드 투사 스크린에서, 광학 부재의 적어도 일부는 본 발명의 표면 처리된 광학 부재를 포함할 것이다. 통상적으로, 재귀반사성 제품의 제조에 사용되는 대다수의, 바람직하

게는 실질적으로 모든 광학 부재는 본 발명의 표면 처리된 광학 부재를 포함할 것이다.

- <46> 1부분 및 2부분 경화성 결합제, 뿐만 아니라 결합제가 용융될 때까지 가열함으로써 액상 상태에 도달하는 열가소성 결합제를 비롯한 여러 가지 공지의 결합제 재료를 사용할 수 있다. 통상의 결합제 재료로는 폴리아크릴레이트, 메타크릴레이트, 폴리올레핀, 폴리우레탄, 폴리에폭시드 수지, 페놀계 수지 및 폴리에스테르가 있다. 반사성 페인트의 경우, 결합제는 반사성 안료를 포함할 수 있다. 그러나, 반사성 시트의 경우, 결합제는 통상적으로 투명하다. 투명한 결합제를 반사성 기재에 도포하거나, 또는 릴리스 코팅된 지지체에 도포한 다음, 그로부터 결합제의 고화 후, 비드 필름을 박리하고, 이어서 반사성 기재에 도포하거나, 또는 반사성 코팅 또는 페인트를 제공할 수 있다.
- <47> 재귀반사성 물품에는 몇 가지 유형이 있는데, 표면 처리된 광학 부재, 예컨대 노출 렌즈(미국 특허 제2,326,643호 및 제2,354,018호), 삽입된 렌즈(예컨대, 미국 특허 제2,407,680호) 및 캡슐화 렌즈(예컨대, 미국 특허 제4,025,159호) 재귀반사성 시트를 사용할 수 있다. 재귀반사성 물품은 (i) 릴리스 코팅된 웹 상에 탑 코트를 형성하는 단계(예컨대, 히드록시 작용성 아크릴 폴리올 및 지방족 다작용성 이소시아네이트의 용액을 릴리스 코팅된 종이 웹 상에 코팅한 다음, 코팅을 약 10 분 동안 약 150°C의 오븐을 통하여 이송함으로써 경화시키는 단계); (ii) 탑 코트의 노출된 표면을 액상 결합제로 코팅하는 단계(예컨대, 무오일 합성 폴리에스테르 수지 및 부틸화 멜라민 수지를 포함하는 용액을 코팅하는 단계); (iii) 결합제를 건조시켜서 미경화 점착성 비드 결합층을 형성하는 단계; (iv) 비드 결합층에 다수의 유리 미소구를 다단계 코팅하여 단층의 삽입된 유리 미소구를 형성하는 단계; (v) 비드 함유 비드 결합층을 비점착성 상태로 경화시키는 단계(예컨대, 150°C로 가열함으로써); 비드 함유 비드 결합층 위에 스페이스 코트층을 형성하는 단계(예컨대, 용매 중의 폴리비닐부티랄 수지 및 부틸화 멜라민 수지로 구성된 25% 고형분 용액을 코팅하고, 170°C에서 약 10 분 동안 경화시키는 단계); (vi) 스페이스 코트층 위에 반사층을 도포하는 단계(예컨대, 약 100 nm의 두께로 알루미늄 금속의 증착); 및 릴리스 코팅된 웹을 박리하는 단계를 포함하는 방법을 비롯한 공지 방법에 의해 제조할 수 있다. 통상적으로, 점착제층은 재귀반사성 층에 도포된다(예컨대, 응집성 아크릴 감압성 점착제의 0.025 mm 두께의 박층을 실리콘 처리된 릴리스 라이너에 코팅하고, 반사층에 대하여 점착제를 가압함으로써).
- <48> 또한, 표면 처리된 광학 부재는 포장 도로용 마킹 재료에 유용하다. 광학 부재는 일반적으로, 다수의 광학 부재가 분산된 필름 형성 재료를 포함하는 코팅 조성물에 혼입될 수 있다. 또한, 표면 처리된 광학 부재는 고속도로 차선 스트리핑과 같은 목적을 위하여 적하(drop-on) 도포에 사용될 수 있는데, 광학 부재가 습식 페인트 또는 가열된 열가소제 상에 단순히 적하되고, 거기에 부착된다.
- <49> 한 가지 전형적인 포장 도로용 마킹 시트는 미국 특허 제4,248,932호에 기재되어 있다. 이 시트 재료는 차선 분할선과 같은 목적을 위하여 포장 도로에 놓여져서 고정되도록 채택된 조립식 스트립이며, 도로 표면에 적합한 연질 알루미늄 포일과 같은 기재 시트; 기재 시트의 일면에 부착되고, 매우 가요성이며, 내과열성인 상층(지지체 필름 또는 결합제 필름이라고도 함); 및 산재 또는 무작위 분리 방식으로 상층에 부분 삽입된 투명 미소구 렌즈와 같은 표면 처리된 광학 부재의 단층을 포함한다. 또한, 포장 도로용 마킹 시트 구조물은 기재 시트의 하부 상에 점착제(예컨대, 감압성 점착제, 열 또는 용매 활성화 점착제 또는 점착 점착제)를 포함할 수 있다. 기재 시트는 엘라스토머, 예컨대 아크릴로니트릴-부타디엔 중합체, 폴리우레탄 또는 네오프렌 고무로 이루어질 수 있다. 통상적으로, 표면 처리된 미소구가 삽입된 상층은 비닐 중합체, 폴리우레탄, 에폭시 및 폴리에스테르와 같은 중합체이다. 대안으로, 표면 처리된 미소구 렌즈는 포장 도로용 시트의 층에 완전히 삽입될 수 있다.
- <50> 포장 도로용 마킹 시트는, 일례로 (i) 연질 알루미늄의 기재 시트(50 μm 두께)에 수지(예컨대, 에폭시 및 아크릴로니트릴 부타디엔 엘라스토머 혼합물), 안료(TiO₂) 및 용매(예컨대, 메틸 에틸 케톤)의 혼합물을 코팅하여 지지체 필름을 형성하는 단계; (ii) 지지체 필름 성분의 습식 표면 상에 본 발명의 다수의 표면 처리된 광학 부재를 적하하는 단계; 및 지지체 필름을 150°C에서 약 10 분 동안 경화시키는 단계를 포함하는, 당업계에 공지된 방법(예컨대, 미국 특허 제4,248,932호)에 의해 제조될 수 있다. 그 다음, 점착제의 층은 기재 시트의 하부에 통상적으로 코팅된다.
- <51> 안료 또는 다른 착색제는 교통 제어 마킹용의 시트 재료를 착색하기에 충분한 양으로 상층에 포함될 수 있다. 통상적으로, 이산화티타늄이 백색을 얻는 데 사용될 것이며, 반면에 통상적으로 크롬산납은 황색을 제공하는 데 사용될 것이다.
- <52> 후면 투사 스크린은 광학 투사 장치의 이미지 표면에 놓인 비교적 얇은 조망층을 가진 시트형 광학 장치이다. 불투명 매트릭스에 삽입된 유리 미소구를 포함하는 후면 투사 스크린 디스플레이는, 예컨대 미국 특허 제2,378,252호로부터 공지되어 있다. 일반적으로, 미소구의 크기는 약 150 마이크론 미만이다. 최대 명도를 위하여,

미소구는 굴절률이 약 1.8 미만, 바람직하게는 약 1.45 내지 약 1.75이다. 다수의 표면 처리된 유리 미소구는 투명 기재의 주면에 부착되어 치밀한 접촉을 한다. 대안으로, 확산층은 개별 층으로서 광학적 불균일 재료를 투명 기재에 코팅한 후, 불투명 결합제 및 미소구를 도포함으로써 형성할 수 있다. 후면 투사 스크린은 i) 불투명 결합제(예컨대, 불투명하게 만들기 위해 카본 블랙으로 충전된 아크릴레이트)가 그 위에 분산된 기재(예컨대, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트)를 제공하는 단계; 및 ii) 기재와 광학적으로 접촉하고, 불투명 매트릭스에 삽입된 미소구를 생성하기에 효과적인 조건 하에 표면 처리된 유리 미소구를 도포하는 단계에 의해 제조할 수 있다.

<53> 본 발명의 임의의 유용한 구체예에서, 정반사성 반사 수단은 표면 처리된 미소구 상에 증착된 금속(예컨대, 알루미늄)의 층에 의해 제공된다. 다른 유용한 정반사성 반사 수단은 미소구 아래에 투명 재료의 1 이상의 층을 포함하는 유전체 반사기이며, 각각의 층은 굴절률이 인접 층 또는 비드보다 약 0.3 높거나 낮으며, 각각의 층은 가시 범위 내 광의 약 1/4 파장의 홀수배에 해당하는 광학 두께를 가진다. 그러한 유전체 반사기에 대한 상세한 설명은 미국 특허 제3,700,305호에서 찾아볼 수 있다.

<54> 본 발명을 하기 실시예로 더 설명하고자 한다.

실시예

<55> 테스트 방법

<56> 1. 헵탄 부양 - 광학 부재의 단일 층을 맑은 반전 파인트 페인트 캔 리드 상에 산포하였다. 헵탄을 리드의 단부에서 주사기 또는 점적기로 이것이 넘칠 때까지 서서히 주입하였다. 광학 부재 부양 백분율을 육안으로 평가하였다. 달리 지적하지 않는 한, 비드는 표면 처리제로 코팅한 지 24 시간 이내에 테스트하였다.

<57> 2. 초기 부착 - 하기 성분을 가진 폴리우레탄 액상 결합제를 제조하였다:

<58> 27 부 금홍석 이산화티타늄 안료(미국 테네시주 뉴 존슨빌에 소재하는

<59> 듀폰에서 상표명 "Tipure R-960"으로 시판함)

<60> 25 부 폴리에스테르 폴리올(미국 코네티컷주 덴버리에 소재하는 유니

<61> 온 카바이드 코포레이션에서 상표명 "Tone 0301"로 시판함)

<62> 50 부 지방족 폴리이소시아네이트(미국 펜실베이니아주 피츠버그에 소

<63> 재하는 바이어 코포레이션에서 상표명 "Desmodur N-100"으로 시

<64> 관함)

<65> 결합제를 0.4 mm의 두께로 종이 라이너 상에 부었다. 그 직후, 다수의 상기 유리 비드를 결합제 위에 단계적으로 적하하고, 결합제의 표면적당 부착된 비드의 수를 최대화하였다. 그 다음, 비드 코팅된 결합제를 오븐(통상적으로, 100°C 30 분이 폴리우레탄 결합제에 충분하다) 내에서 경화시켰다. 비드 코팅된 결합제 필름을 현미경 하에서 조사하였다. 광학 부재가 그 직경의 약 40 내지 70%로 삽입된 샘플을 합격 처리하였다.

<66> 3. 가속 에이징 부착 - 초기 부착력 테스트를 위해 제조된 경화된 비드 코팅된 결합제 필름의 1/4"(0.6 cm) X 1"(2.5 cm) 시편을 비등수의 플라스크 내에 24 시간 동안 놓는다. 그 다음, 에이징된 샘플을 현미경 하에서 조사하여 부재가 삽입을 유지하는 지 여부를 결정한다. 샘플이 초기 샘플과 대략 동일하게 보이고, 비드가 해체 프로브로 제거하기 어려운 샘플을 합격 처리한다.

<67> 4. 재귀반사의 계수 (RA)(cd/Lux/m²)는 ASTM 표준 E 809-94a의 절차 B에 따라서 -4.0 도의 입사각과 0.2°의 관찰각에서 측정하였다. 측정에 사용되는 광도계는 미국 국방부 공보 제T987,003호에 기재되어 있다.

<68> 일반적으로, 실시예에 사용된 R-[X]_Y 폴리플루오로폴리에테르는 하기 구조를 가졌다:

<69> "구조 A"는 X-CF₂O[(CF₂O)_m(C₂F₄O)_p]_nCF₂-X(<m> 및 <p> ~ 10-12)이다.

<70> "구조 B"는 C₆F₇O(CF(CF₃)CF₂O)_pCF(CF₃)₃-X이다.

<71> "구조 C"는 X-CF₂O(C₂F₄O)_mCF₂-X이다.

<72> X가 CH₂OH이고, Mn이 1250 이하인 구조 C를 가진 퍼플루오로폴리에테르는 미국 특허 제5,266,650호에 기재되어 있는 바와 같이 제조하였다(실시예 1). X가 CH₂NH₂인 구조 A를 가진 퍼플루오로폴리에테르 디아민은 미국 특허 제3,810,874호에 기재되어 있는 바와 같이 제조하였다(실시예 14). 실시예에 사용된 다른 퍼플루오로폴리에테르 출발 화합물은 시중 구입하였다. 이러한 화합물의 공급처뿐만 아니라 구조 및 수 평균 분자량은 하기 표 1에 열거한다.

표 1

상표명	공급처, 위치	구조	X	Mn
"Fomblin" Z-DEAL	오시몬트 USA 미국 뉴저지주 도로페이	A	CO ₂ CH ₃	~2000
"Fomblin" Z-DIAC	오시몬트 USA 미국 뉴저지주 도로페이	A	CO ₂ H	~2100
"Fluorolink" C	오시몬트 USA 미국 뉴저지주 도로페이	A	CO ₂ H	~2200
"Krytox" 157 FSL	듀 폰 미국 텔라웨어주 윌밍턴	B	CO ₂ H	~2500
"Krytox" 157 FSM	듀 폰 미국 텔라웨어주 윌밍턴	B	CO ₂ H	~3500-4000
"Krytox" 157 FSH	듀 폰 미국 텔라웨어주 윌밍턴	B	CO ₂ H	~7000-7500
"Fluorolink" 7004	오시몬트 USA 미국 뉴저지주 도로페이	*	CO ₂ H	~700
* 단작용성 C ₃ 퍼플루오로폴리에테르, 정확한 구조는 알려지지 않음				

<74> 광학 부재

<75> 상이한 타입의 반사성 비드를 사용하여 본 발명의 표면 처리제의 효율성을 평가하였다. 타입 1 반사성 유리 비드는 굴절률이 2.3이고, 평균 직경이 71 마이크론이었다. 타입 2 반사성 유리 비드는 굴절률이 2.3이고, 평균 직경이 56 마이크론이었다. 타입 1 비드와 타입 2 비드 둘 다는 반사성 시트에 통상 사용되는 광학 부재를 대표한다. 미국 특허 제3,493,403호에 기재되어 있는 바와 같이, 타입 1 및 타입 2 유리 비드는 밀도가 약 4.6 이고, 바륨, 티타늄 및 아연 산화물로 구성되어 있다. 일본 오사카에 소재하는 니폰 일렉트릭 글라스에서 상표명 "K-68"로 시판되는 타입 3 반사성 유리 비드는 굴절률이 2.2였다. 또한, "K-68" 비드는 실란 전처리된 것을 입수할 수 있다(타입 3-전처리). 타입 4, 타입 5 및 타입 6 반사성 유리 비드는 재귀반사성 페인트(예컨대, 포장 도로용 마킹)에 통상 사용되는 광학 부재를 대표한다. 타입 4 및 타입 5 유리 비드는 미국 미주리주 켄톤에 소재하는 플렉스-오-라이트 코포레이션에서 구입하였다. 상표명이 "831"인 타입 4는 평균 직경이 65 마이크론이고, 굴절률이 1.9였다. 타입 5는 굴절률이 1.5이고, 미국 주 고속도로 및 운송국(American Association of State Highway and Transportation Officials) 지정 M 247-81에 따른 크기 분배를 가졌다. 타입 6 유리 비드는 평균 직경이 200 마이크론이고, 굴절률이 1.75였으며, 미국 특허 제4,564,556호의 교시에 따라 제조하였다.

<76> 실시예 1 내지 32 및 38 내지 51의 경우, 광학 부재는 열거된 비드 유형의 25 g 샘플을 둥근 바닥 플라스크에 충전함으로써 표면 처리하였다. 충전량(8 내지 10 ml)의 열거된 용매(탈이온수, 메탄올, 이소프로판올, 디클로로메탄 또는 HFE 7100 - 메틸 퍼플루오로부틸 에테르, 미국 미네소타주 세인트폴에 소재하는 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처링 "3M" 제품)를 가하여 비드를 덮고 습윤시켰다. 그 다음, 퍼플루오로폴리에테르 유도체를 희석(통상 1 중량%) 용액으로서, 반사성 비드의 중량을 기준으로 소정 처리제 레벨인 50 내지 600 ppm을 제공하는 양으로 가하였다. 대부분의 용매는 회전 증발에 의해 제거되었다. 비드를 강제 공기 오븐 내에서 120°C로 30 분(유기 용매로 처리된 샘플의 경우) 또는 2 시간(물로 처리된 샘플의 경우, 이 경우에는 회전 증발 단계가 생략됨) 동안 가열하였다. 그 다음, 건조된 비드를 전술한 바와 같은 헵탄 부양력 테스트에서 테스트하였다.

<77> 하기 표 2의 실시예 1 내지 17은 칼럼 2에 열거된 용매와 칼럼 3에 열거된 퍼플루오로폴리에테르의 농도(충전량)를 사용하여 다양한 퍼플루오로폴리에테르 산 염 용액으로 표면 처리된 타입 1 반사성 비드의 부양률(%)을 나타내었다. 각각의 표시된 퍼플루오로폴리에테르 카르복실산 유도체는 스크루-탑 바이알 내에서 퍼플

루오로폴리에테르 카르복실산(일반적으로 1 내지 2 g)의 샘플을 메탄올 중의 10 중량%로 먼저 희석함으로써 해당 염으로 전환시켰다. "Fomblin", "Fluorolink" C 및 "Krytox" 157 FS 퍼플루오로폴리에테르 산의 경우, 희석액은 흐린 2상 혼합물로 얻었다. 혼합물이 맑아질 때까지 진한 수산화암모늄 또는 수중 10 중량% 수산화칼륨의 용액을 적가하는 동안 혼합물을 교반하여, 발포 용액을 얻었다. "Fomblin" Z-DIAC 및 "Krytox" 157 FSL의 경우, 암모늄염의 생성 용액은 맑았다.

<78> "Fluorolink" C 및 "Krytox" 157 FSM 및 "Krytox" 157 FSL의 칼륨염의 경우, 중화된 염 용액은 약간 흐렸다. "Krytox" 157 FSH의 중화된 암모늄염 혼합물은 흐렸으며, 단지 부분적으로 반투명하였다. 혼합물은 교반시 발포되지 않았으며, 실온에서 밤새도록 방치한 후, 약간의 상 분리가 나타났다. 그 후, 각각의 용액을 추가의 메탄올로 1 중량%로 더 희석시킨 후, 표면 처리제로서 반사성 비드에 도포하였다. 비교예 A는 미국 특허 제 2,809,990호(실시예 1)에 기재된 바와 같이 제조된, 이소프로판올 중의 31.5 중량% N-에틸-N-퍼플루오로옥탄술폰닐글리신 크롬 착체의 용액이다. 이 용액을 메탄올로 1 중량% 고형분으로 희석하였다. 부양률(%)은 하기 표 2에 나타낸다. 결과는 100% 비드 부양률이 종래 기술인 N-에틸-N-퍼플루오로옥탄술폰닐글리신 크롬 착체로의 처리보다 더 낮은 농도의 퍼플루오로폴리에테르 처리제로 얻어진 것으로 나타났다.

표 2

<79>

퍼플루오로폴리에테르 카르복실산 염으로 처리된 비드의 부양률(%)			
퍼플루오로폴리에테르 산 염	용매	충전량(ppm)	부양률(%)
실시예 1 - "Krytox" 157 FSL NH ₄ ⁺	물	150	~100
실시예 2 - "Krytox" 157 FSL NH ₄ ⁺	물	100	~100
실시예 3 - "Krytox" 157 FSL NH ₄ ⁺	물	50	~100
실시예 4 - "Krytox" 157 FSL NH ₄ ⁺	메탄올	150	~100
실시예 5 - "Krytox" 157 FSM NH ₄ ⁺	물	150	~100
실시예 6 - "Krytox" 157 FSM NH ₄ ⁺	메탄올	150	~100
실시예 7 - "Krytox" 157 FSH NH ₄ ⁺	물	150	~100
실시예 8 - "Krytox" 157 FSH NH ₄ ⁺	메탄올	150	~100
실시예 9 - "Krytox" 157 FSL K ⁺	물	150	~100
실시예 10 - "Krytox" 157 FSL K ⁺	메탄올	150	~100
실시예 11 - "Krytox" 157 FSL K ⁺	메탄올	300	~100
실시예 12 - "Fomblin" Z-DIAC NH ₄ ⁺	물	50	~100
실시예 13 - "Fomblin" Z-DIAC NH ₄ ⁺	물	100	~100
실시예 14 - "Fomblin" Z-DIAC NH ₄ ⁺	물	150	~100
실시예 15 - "Fomblin" Z-DIAC NH ₄ ⁺	메탄올	150	~100
실시예 16 - "Fluorolink" C NH ₄ ⁺	물	150	~100
실시예 17 - "Fluorolink" C NH ₄ ⁺	메탄올	150	~100
비교예 A	물	50	~50
비교예 A	물	100	~80
대조 - 표면 처리제 없음	물	0	<10
대조 - 표면 처리제 없음	메탄올	0	<10

<80> 메탄올 중의 1 중량% "Fluorolink" 7004 카르복실산의 용액을 제조하였다. 타입 1 비드를 전술한 바와 동일한

방식으로 코팅하였다. 하기 표 3은 칼럼 1에 열거된 용매와 칼럼 2에 열거된 농도(충전량)를 사용하여 이러한 산 말단 퍼플루오로폴리에테르로 얻어진 부양률(%)을 나타낸다.

표 3

<81>

"Fluorolink" 7004 카르복실산으로 처리된 비드의 부양률(%)		
용매	충전량(ppm)	부양률(%)
실시예 18 - 메탄올	150	~60
실시예 19 - 메탄올	300	~100
실시예 20 - 물	150	~100
대조 - 물	0	<10
대조 - 메탄올	0	<10

<82>

실시예 21 내지 23

<83>

X가 CONH₂인 구조 A(실시예 21)를 가진 퍼플루오로폴리에테르 유도체는 적외선 분석이 에스테르의 아미드로의 완전한 치환을 나타낼 때까지 "Fomblin" Z-DEAL(X가 CO₂CH₃인 구조 A)의 샘플에 암모니아 기체를 버블링시킴으로써 제조하였다. X가 CONH(n-C₆H₁₃)인 구조 A(실시예 22), X가 CONHCH₂CH₂Ph인 구조 A(실시예 23) 및 X가 CONHCH₂CH₂CH₂Si(OCH₃)₃인 구조 A(실시예 24)를 가진 퍼플루오로폴리에테르 유도체는 각기 n-헥실아민, 2-페닐에틸아민 및 3-아미노프로필트리메톡시실란으로 "Fomblin" Z-DEAL을 적정함으로써 제조하였다. 반응은 에스테르의 아미드로의 완전한 치환을 확인하기 위하여 적외선 분석에 의해 모니터링하였다. 이러한 유도체는 더 이상의 정제 또는 부산물 메탄올의 제거없이 사용하였다. 퍼플루오로폴리에테르 비스(아미드)(실시예 21 내지 23)을 메탄올에 용해시켜서 세 개의 1 중량% 용액을 제조하였다. 그 다음, 각각의 용액은 전술한 절차를 이용하여 용매로서 메탄올을 사용하여 타입 1 반사성 비드를 처리하는 데 사용하였다. 충전량 수치는 150 ppm이었다. 세 개의 샘플 모두는 부양력 테스트에서 ~100% 비드 부양률을 나타낸 반면에, 메탄올로 처리된 대조 샘플은 <10% 부양률을 나타내었다.

<84>

실시예 24 내지 31

<85>

하기 표 4에 열거된 각각의 퍼플루오로폴리에테르 유도체를 HFE 7100 중에서 1 중량% 용액으로 희석하였다. 이러한 용액을 사용하여 전술한 바와 동일한 방식으로 용매로서(칼럼 3) 추가의 HFE 7100 또는 이소프로판올 중의 타입 1 또는 타입 2 비드를 처리하였다. 비교예 B 및 C는 구조 B를 가지며, X가 F(극성기 없음)인 퍼플루오로폴리에테르 오일이다. 비교예는 HFE 7100 및 추가의 HFE 7100 중에서 1 중량%로 희석하여 소정의 처리제 레벨을 얻었다. 비드 타입, 용매 종류, 농도(충전량) 및 부양률(%)은 하기 표 4에 나타낸다. 결과는 표면 처리제로서 본 발명에서 사용하기 위한 극성기 또는 극성기 함유 유기 라디칼을 가진 폴리플루오로폴리에테르 구조의 중요성을 보여준다.

표 4

<86>

퍼플루오로폴리에테르 유도체로 처리된 비드의 부양률(%)				
퍼플루오로폴리에테르 유도체	비드 타입	용매	충전량(ppm)	부양률(%)
실시예 24 - 구조 A, X = CONHCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si(OCH ₃) ₃	1	HFE 7100	100	~100
실시예 25 - 구조 C, X = CH ₂ OH	1	HFE 7100	150	~100
실시예 26 - 구조 C, X = CH ₂ OH	1	HFE 7100	300	~100
실시예 27 - "Fomblin" Z-DEAL	2	이소프로판올	600	~100
실시예 28 - 구조 A, X = CH ₂ NH ₂	2	이소프로판올	600	~100
실시예 29 - "Krytox" 157 FSL	2	이소프로판올	600	~100
실시예 30 - "Krytox" 157 FSM	2	이소프로판올	600	>90

실시에 31 - "Krytox" 157 FSH	2	이소프로판올	600	>80
비교예 B - "Krytox" 1514	1	HFE 7100	150	<5%
비교예 B - "Krytox" 1514	1	HFE 7100	300	<5%
비교예 C - "Krytox" 1645	1	HFE 7100	150	<5%
비교예 C - "Krytox" 1645	1	HFE 7100	300	<5%
대조(표면 처리제 없음)	1	-	0	<10
대조(표면 처리제 없음)	1	-	0	<10

<87> **실시에 32**

<88> X가 CH₂NH₂인 구조 A를 가진 퍼플루오로폴리에테르 디아민 유도체를 스크루 탭 바이알 내에서 메탄올 중에 1 중량%로 희석하여, 흐린 2상 혼합물을 얻었다. 혼합물이 맑아질 때까지 1 N HCl 용액을 적가하는 동안 혼합물을 교반하여 맑은 발포 용액을 얻었다. 혼합물을 탈이온수로 더 희석하여 3:1(w/w) 물:메탄올로 퍼플루오로폴리에테르 비스(아민 염산염) 염의 용액을 얻었다. 그 다음, 이 0.25% 용액의 적당량을 타입 1 비드의 샘플에 가하여 100, 300 및 600 ppm의 충전량을 얻었다. 샘플을 전술한 바와 같이 오븐 건조시키고, 부양률(%)에 대하여 테스트하였다. 100 ppm 농도에서 ~75% 부양률이 얻어진 반면에, 300 및 600 ppm 농도에서 ~100% 부양률을 얻었다.

<89> **실시에 33 내지 36**

<90> 표면 처리제 용액은 자기 교반기가 장착된 500 ml 엘렌마이어 플라스크 내에서 "Krytox" 157 FSL 20 g을 180 g 메탄올에 가함으로써 제조하였다. 격렬하게 교반하면서, 진한 수산화암모늄 수용액을, 탁한 2상 혼합물이 맑아질 때까지, 즉 단일상의 균질 용액이 될 때까지 적가하였다(약 0.6 g). 균질 용액 1.322 g을 탈이온수 8.68 g으로 희석하였다. 네 가지 타입의 비드는 각각의 비드 타입 50 g을 희석 용액 0.675 ml로 수작업 혼합함으로써 표면 처리하였다. 코팅된 비드를 강제 공기 오븐 내에서 90℃에서 건조시켰다. 부양률(%)을 측정하였으며, 하기 표 5에 나타낸다.

표 5

<91>

퍼플루오로폴리에테르 카르복실산 염으로 처리된 비드의 부양률(%)	
비드 타입	부양률(%)
실시에 33 - 타입 3	~100
실시에 34 - 타입 3(전처리됨)	~100
실시에 35 - 타입 4	~100
실시에 36 - 타입 5	~100

<92> **실시에 37 - 공용매가 없는 Krytox 157 FSL 산의 수성 전달액**

<93> 8 oz.(0.24 l) 스크루-탭 자(jar)에 "Krytox" 157 FSL 산 대략 0.03 g 및 탈이온수 60 g을 충전하였다. 자를 캐핑하고, 흔들어서 탁하고, 거친 불안정한 에멀션을 얻었다. 타입 1 반사성 비드(200 g, ~150 ppm 퍼플루오로폴리에테르 산 처리제)를 가하고, 혼합물을 격렬하게 교반하여 비드를 습윤시켰다. 비드가 침강되었을 때, 상층액은 맑은 것으로 보였다. 샘플을 강제 공기 오븐 내에서 120℃에서 3.5 시간 동안 건조시켰다. 냉각 후, 비드를 테스트하였으며, 부양률이 ~100%인 것으로 밝혀졌다. 비드는 표면 처리된 비드를 실온에서 48 시간 동안 저장한 후 재테스트하였다. 비드는 ~100% 부양률을 계속 나타내었다.

<94> **실시에 38 - 피페라진과의 퍼플루오로폴리에테르폴리아미드**

<95> 미국 위스콘신주 밀워키에 소재하는 알드리치 케미컬 컴퍼니에서 구입한 피페라진(0.4307 g, 0.005 mol) 등몰량과 Mn이 대략 2200인 퍼플루오로폴리에테르 디카르복실산(11.00 g, 0.005 mol)의 디메틸 에스테르를, 이들이 대략 균질해질 때까지(약 10 분) 증기욕 상에서 가열하면서 50 ml 엘렌마이어 플라스크 내에서 혼합하였으며, 그 시점에서 혼합물이 페이스트로 고화되지만, 이론치 메탄올의 절반(0.32 g)만이 손실되었다. 그 다음, 페이스트

를 오븐 내에서 약 15 분 동안 220℃로 가열하였는데, 그 시점에서 메탄올 약 0.32 g이 손실되었다. 실온으로 냉각시, 이것은 연질 왁스가 되었다. 왁스를 헥사플루오로크실렌에 서서히 용해시켰다. 이 거대 분자 플루오로폴리에테르 화합물의 대표적인 구조식은 $(-CO-CF_2(OCF_2)_m(OCF_2CF_2)_nOCF_2CON(CH_2CH_2)_pN-)_p$ 였으며, 여기서 반복 단위는 분자식 중량이 2300 g/몰이었다. 헥사플루오로크실렌 용액을 추가의 헥사플루오로크실렌으로 희석하였으며, 250 ppm의 농도로 타입 1 비드를 코팅하는 데 사용하였다. 코팅된 비드는 헵탄 부양률 테스트에서 100% 부양률을 나타내었다.

<96> **실시예 39 내지 41 - 피페라진과의 Krytox 157**

<97> Krytox 157 FSL은 메탄올로 2 시간 동안 환류시킨 다음, 과량의 메탄올을 증류 제거함으로써 해당 메틸 에스테르로 전환될 수 있다. 그 다음, Mn이 대략 2500 g/몰인 생성된 메틸 에스테르를 실시예 38에 기재된 바와 동일한 방식으로 0.5 내지 1의 몰비로 피페라진과 반응시킬 수 있다.

<98> 동일한 일반 절차 후에, Krytox 157 FSL을 Krytox FSM 또는 Krytox FSH로 대체하여 두 개의 추가 거대 분자를 얻을 수 있다.

<99> 각각의 이들 거대 분자는 화학식 $R_f-X-L_c-X-R_f$ 였으며, 여기서 R_f 는 $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)$ 이고, X는 아미도이며, L_c 는 피페라진으로부터 유도된다.

<100> 거대 분자는 Krytox 157계 화합물에 대해 이미 예시한 바와 동일한 농도에서 헵탄 부양률 테스트에서 필적할만한 부양률(%)을 나타낼 것으로 생각된다.

<101> **실시예 42-44 - $H_2NCH_2CH_2OCH_2CH_2NH_2$ 와의 Krytox 157**

<102> 실시예 39 내지 41에 기재된 동일한 방식에서, 피페라진을 $H_2NCH_2CH_2OCH_2CH_2NH_2$ 로 대체할 수 있다.

<103> 또한, 이러한 거대 분자도 Krytox 157계 화합물에 대해 이미 예시한 바와 같은 헵탄 부양률 테스트에서 필적할만한 부양률(%)을 나타낼 것으로 생각된다.

<104> 하기 표 6은 장쇄 퍼플루오로알킬기가 실질적으로 없는 다른 플루오로케미컬 표면 처리제를 나타낸다. 이러한 표면 처리제는 실시예 46이 타입 2 비드를 사용한 점을 제외하고는 전술한 방식으로 타입 1 비드를 코팅하는 데 사용하였다.

표 6

<105>

(C _n F _{2n+1})-[X] 플루오로케미컬 표면 처리제의 부양률(%)			
표면 처리제	용매	충전량(ppm)	부양률(%)
술폰산 및 염			
실시예 45 - C ₄ F ₉ SO ₃ H	메탄올	300	~100
실시예 46 - C ₄ F ₉ SO ₃ H	메탄올	150	~100
실시예 47 - C ₄ F ₉ SO ₃ H	물	150	~100
실시예 48 - C ₄ F ₉ SO ₃ Li	메탄올	300	~100
실시예 49 - C ₄ F ₉ SO ₃ Li	메탄올	150	~100
실시예 50 - C ₄ F ₉ SO ₃ Li	물	150	~90
술폰아미드 및 염			
실시예 51 - (C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	메탄올	300	~100
실시예 52 - (C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	메탄올	150	~100
실시예 53 - (C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	물	150	~100
실시예 54 - (C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NK	이소프로판올	600	>90

플루오로알킬 실란			
실시예 55 - $(CF_3)_2CFO(CH_2)_3SiCl_3$	CH_2Cl_2	150	~100
실시예 56 - $(CF_3)_2CFO(CH_2)_3SiCl_3$	CH_2Cl_2	300	~100
실시예 57 - $(CF_3)_2CFO(CH_2)_3SiCl_3$	CH_2Cl_2	600	~100
비교예 A	메탄올	300	~100
대조- 처리제 없음	-	-	~10-20

<106> 부착력 테스트는 표면 처리된 유리 비드의 일부에 대하여 수행하였다. 타입 6 유리 비드를, 미국 코네티컷주 덴 버리에 소재하는 OSI 스페셜티즈에서 상표명 "Silquest A-1100"으로 시판하는 3-아미노프로필트리에톡시실란 600 ppm으로 전처리하였다. "Krytox" 157 FSL NH_4^+ 표면 처리제를 전술한 바와 같이 제조하였다. "Fluorolink" C 및 "Fluorolink" 7004 10 중량%의 용액을 각각 이소프로판올 및 에탄올로 제조하였다. 용액을 물로 더 희석하여 소정의 처리제 레벨을 얻었다. 타입 6 비드를 전술한 방법으로 칼럼 2에 열거된 처리제 레벨에서 칼럼 1에 열거된 표면 처리제로 코팅하였다. 하기 표 7은 부양률(%), 초기 부착률, 가속 에이징 부착력 및 재귀반사 계수 (RA)를 나타낸다.

표 7

표면 처리제	충전량 (ppm)	부양률 (%)	초기 부착률 (%)	가속 에이징 (합격/불합격)	RA (cd/lux/m ²)
대조*(없음)	0	0	~95	**	0.62
대조(없음)	0	0	~95	**	0.98
실시예 58 "Krytox" 157 FSL NH_4^+	50	~95	~40	합격	8.47
실시예 59 "Fluorolink" C	50	~95	~40	합격	8.79
실시예 60 "Fluorolink" 7400	50	~80	~55	합격	8.29
* "Silquest A-1100" 없음					
** 비드가 95% 삽입되었기 때문에 측정할 수 없음					