

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C08G 18/28

(11) 공개번호 특1999-0064030  
(43) 공개일자 1999년07월26일

(21) 출원번호	10-1998-0702508		
(22) 출원일자	1998년04월04일		
번역문제출일자	1998년04월04일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1996/15887	(87) 국제공개번호	WO 1997/12923
(86) 국제출원출원일자	1996년10월04일	(87) 국제공개일자	1997년04월10일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 국내특허 : 아일랜드 오스트레일리아 캐나다 일본 대한민국		
(30) 우선권 주장	60/004,912 1995년10월06일 미국(US) 8/695,105 1996년08월07일 미국(US) 8/695,105 1996년08월07일 미국(US)		
(71) 출원인	이.아이, 듀우판드네모아앤드컴파니		
(72) 발명자	미합중국19898델라웨어주월밍톤마켓스트리트1007 메이, 도날드, 더글라스		
(74) 대리인	미국 19317-9222 펜실바니아주 체드스 포드 맥쿰 레인 838 김영, 위혜숙		

**심사청구 : 없음**

**(54) 수분산성 코팅 조성물용 플루오로우레탄 첨가제**

**요약**

본 발명은,

(1) 1종 이상의 디이소시아네이트, 또는 분자 당 3개 이상의 이소시아네이트기를 포함하는 폴리이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트의 혼합물, (2) 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 내의 5% 내지 80%의 이소시아네이트기와 반응하기에 충분한 양의, 1개 이상의 체레비티노프 수소를 포함하는 1종 이상의 플루오로 화학 화합물, (3) 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 내의 5% 내지 80%의 이소시아네이트기와 반응하기에 충분한 양의, 화학식  $R_{10}-(R_2)_k-YH$  (식 중,  $R_{10}$ 은  $C_1-C_{18}$  알킬,  $C_1-C_{18}$  오메가-알케닐 라디칼, 또는  $C_1-C_{18}$  오메가-알케노일이고;  $R_2$ 는  $-[OCH_2C(R_4)H]_p-$ ,  $-[OCH_2C(CH_2Cl)H]_p-$  또는  $-C(R_5)(R_6)(OCH_2C[CH_2Cl]H)_p-$ 에 의해 임의로 말단 봉쇄된  $-C_nH_{2n}-$ 이며, 여기서  $R_4$ ,  $R_5$  및  $R_6$ 는 H 또는  $C_1-C_6$  알킬 라디칼로서 동일하거나 다르고,  $n$ 은 0 내지 12이며,  $p$ 는 1 내지 50이고;  $Y$ 는 O, S, 또는  $N(R_7)$ 이며, 여기서  $R_7$ 은 H 또는  $C_1-C_6$  알킬이고;  $k$ 는 0 또는 1임)의 1종 이상의 화합물, 및 임의로 (4) 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 내의 5% 내지 60%의 이소시아네이트기와 반응하기에 충분한 양의 물과의 반응 생성물을 포함하는 수분산성 코팅 조성물용 폴리플루오로우레탄 첨가제에 관한 것이다.

**명세서**

<관련 출원에 대한 상호 참조 사항>

본 출원은 1995년 10월 6일 출원된 미국 가출원 제60/004,912호의 이점에 대해 청구한다.

**기술분야**

본 발명은 물과의 부분적인 반응에 의해 연장되는 치환된 퍼플루오로알킬 디이소시아네이트 또는 디이소시아네이트에 관한 것이다. 이와 같은 화합물은, 수분산성 코팅 조성물용 첨가제로 사용되어 목재 기재의 팽윤을 감소시키고 건조 코팅에 대한 오염 내성, 오일 반발성, 및 개선된 세정력을 제공한다. 본 발명은 또한 이와 같은 첨가제를 포함한 코팅 조성물, 및 이들 코팅 조성물로부터 형성된 건조 코팅에 관한 것이다.

**배경기술**

수분산성 코팅 조성물은, 비가연성, 용매 비용 그리고 제조 및 도포시의 휘발성 유기 화합물의 증발에 의한 환경적인 관련성과 같은 용매 기재 페인트를 능가하는 주요한 이점을 제공한다.

통상의 공기 건조 수분산성 코팅 조성물은, 결합제 또는 막-형성 성분으로서 수지, 왁스 또는 기타 막-형성 재료의 유제(emulsion), 라텍스(latex), 또는 현탁액을 이용한다. 예를 들면, 통상의 페인트에서는

수지가 사용된다. 다른 유화되거나 현탁된 막-형성 재료도 사용될 수 있으나, 이들 수지는 일반적으로 아크릴 에스테르 공중합체(아크릴 유제 또는 라텍스 페인트)로부터 또는 비닐 아세테이트, 비닐 클로라이드, 또는 비닐 부티랄 중합체 또는 공중합체(비닐 유제 또는 라텍스 페인트)로부터 형성된다. 이와 같은 각종의 제제는 당업계 숙련자에게 공지되어 있다. 유제 페인트는 W. M. 모간스(Morgans)의 문헌 ['Outlines of Paint Technology', 3rd. Ed., Halstead Press(John Wiley & Sons, Inc., New York NY, 1990)]에 기재되어 있다. 도포 시에, 물이 증발하여, 부수적인 성분들이 산재된 안료 및 중합체 입자의 매트릭스가 남는다. 입자가 안료 혼입 연속 막에 유착되면서 코팅이 형성된다.

이와 같이 건조된 수분산성 코팅 조성물은 우수한 보호 및 장식 특성을 가지고 상당한 수반발성을 제공할 수 있지만, 오일 반발성은 거의 또는 전혀 없다. 이와 같은 오일 반발성의 결핍은 오염의 문제점을 야기할 수 있다. 특히, 이와 같은 건조 코팅은 접촉각 측정시에 열등한 오일 반발성, 오염 세정력을 나타내고, 열등한 오염 내성을 갖는다. 또한, 분산성 코팅은 목재 기재의 팽윤을 유발시켜, 건조 마무리제의 질이 떨어질 가능성이 있다.

키르츠너(Kirchner)의 미국 특허 제5,414,111호에는, 예를 들면 이소시아네이트 삼합체를 플루오르화 알코올과 반응시키고 이어서 반응 생성물을 물로 연장시켜서 형성된 폴리플루오로 질소-함유 화합물이 개시되어 있다. 이와 같은 생성물은 섬유성 기재에 적용되어 기재에 수-, 오일- 및 오염-반발성 및(또는) 오염 방출 특성을 부여한다. 오염 내성을 향상시키고 세정력을 향상시키기 위해 수분산성 코팅 조성물에 첨가제로서 이들 화합물을 사용하는 것에 대해서는 개시되어 있지 않다.

다른 경우에 플루오르화 계면활성제는 페인트 막의 유동학적 개질제로 교시되어 있으나, 수분산성 코팅 조성물의 오염 내성 및 세정력을 향상시키는 첨가제로는 교시되어 있지 않다. 최근에 루독스(LUDOX)(미국 델라웨어주 월링톤 소재의 이.아이.듀폰 디 네모아 엔드 캄피니로부터 시판되는 콜로이드성 실리카의 브랜드)의 코팅을 건조 표면에 도포하여 광택 제거 우레탄 마무리제의 세정력이, 향상될 수 있음이 밝혀졌다. 이 경우에는 2가지 결함을 갖는데, 즉 1) 표면이 2회 코팅되어야 한다는 점, 그리고 2) 오염에 의해 코팅이 제거된다는 점이다. 세정력 증진제가 페인트와 함께 도포되고 세척 후 효과가 유지되는 것이 바람직하다.

통상의 수분산성 코팅 조성물에 이와 같은 오일-반발성 첨가제의 수성 유제를 첨가하여 건조된 수분산성 코팅에 효과적인 비용, 내구적인 오염 내성 및 세정력을 제공할 수 있는 것이 매우 바람직하다.

#### <발명의 요약>

본 발명은,

(1) 1종 이상의 디이소시아네이트, (2) 디이소시아네이트 내의 5% 내지 80%의 이소시아네이트기와 반응하기에 충분한 양의, 1개 이상의 체레비티노프(Zerewitinoff) 수소를 포함하는 1종 이상의 플루오로 화학 화합물, (3) 디이소시아네이트 내의 5% 내지 80%의 이소시아네이트기와 반응하기에 충분한 양의, 화학식  $R_{10}-(R_2)_k-YH$ (식 중,  $R_{10}$ 은  $C_1-C_{18}$  알킬,  $C_1-C_{18}$  오메가-알케닐 라디칼, 또는  $C_1-C_{18}$  오메가-알케노일이고;  $R_2$ 는  $-[OCH_2C(R_4)H]_p-$ ,  $-[OCH_2C(CH_2Cl)H]_p-$  또는  $-C(R_5)(R_6)(OCH_2C[CH_2Cl]H)_p-$ 에 의해 임의로 말단 봉쇄된  $-C_nH_{2n}-$ 이며, 여기서  $R_4$ ,  $R_5$  및  $R_6$ 는 H 또는  $C_1-C_6$  알킬 라디칼로서 동일하거나 다르고,  $n$ 은 0 내지 12이며,  $p$ 는 1 내지 50이고;  $Y$ 는 O, S, 또는  $N(R_7)$ 이며, 여기서  $R_7$ 은 H 또는  $C_1-C_6$  알킬이고;  $k$ 는 0 또는 1임)의 1종 이상의 화합물, 및 임의로 (4) 디이소시아네이트 내의 5% 내지 60%의 이소시아네이트기와 반응하기에 충분한 양의 물

의 반응 생성물인 폴리플루오로우레탄 화합물을 포함한다.

본 발명은 또한,

(1) 분자 당 3개 이상의 이소시아네이트기를 포함하는 1종 이상의 폴리이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트의 혼합물, (2) 폴리이소시아네이트 내의 5% 내지 33%의 이소시아네이트기와 반응하기에 충분한 양의, 1개 이상의 체레비티노프 수소를 포함하는 1종 이상의 플루오로 화학 화합물, (3) 폴리이소시아네이트 내의 5% 내지 80%의 이소시아네이트기와 반응하기에 충분한 양의, 화학식  $R_{10}-(R_2)_k-YH$ (식 중,  $R_{10}$ 은  $C_1-C_{18}$  알킬,  $C_1-C_{18}$  오메가-알케닐 라디칼, 또는  $C_1-C_{18}$  오메가-알케노일이고;  $R_2$ 는  $-[OCH_2C(R_4)H]_p-$ ,  $-[OCH_2C(CH_2Cl)H]_p-$  또는  $-C(R_5)(R_6)(OCH_2C[CH_2Cl]H)_p-$ 에 의해 임의로 말단 봉쇄된  $-C_nH_{2n}-$ 이며, 여기서  $R_4$ ,  $R_5$  및  $R_6$ 는 H 또는  $C_1-C_6$  알킬 라디칼로서 동일하거나 다르고,  $n$ 은 0 내지 12이며,  $p$ 는 1 내지 50이고;  $Y$ 는 O, S, 또는  $N(R_7)$ 이며, 여기서  $R_7$ 은 H 또는  $C_1-C_6$  알킬이고;  $k$ 는 0 또는 1임)의 1종 이상의 화합물, 및 임의로 (4) 폴리이소시아네이트 내의 5% 내지 60%의 이소시아네이트기와 반응하기에 충분한 양의 물

과의 반응 생성물인 폴리플루오로우레탄 화합물을 포함한다.

본 발명은 또한 개선된 수분산성 코팅 조성물, 및 이로부터 유도되고, 수성 매질에 분산된 막-형성 재료의 유제, 라텍스 또는 현탁액을 포함하며, 개선된 사항이

(1) 1종 이상의 디이소시아네이트, 또는 분자 당 3개 이상의 이소시아네이트기를 포함하는 폴리이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트의 혼합물, (2) 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 내의 5% 내지 80%의 이소시아네이트기와 반응하기에 충분한 양의, 1개 이상의 체레비티노프 수소를 포함하는 1종 이상의 플루오로 화학 화합물, (3) 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 내의 5% 내지 80%의 이소시아네이트기와 반응하기에 충분한 양의, 화학식  $R_{10}-(R_2)_k-YH$ (식 중,  $R_{10}$ 은  $C_1-C_{18}$  알킬,  $C_1-C_{18}$  오메가-알케닐 라디칼, 또는  $C_1-C_{18}$  오메가-알케노일이고;  $R_2$ 는  $-[OCH_2C(R_4)H]_p-$ ,  $-[OCH_2C(CH_2Cl)H]_p-$  또는  $-C(R_5)(R_6)(OCH_2C[CH_2Cl]H)_p-$ 에 의해 임의로 말단 봉쇄된  $-C_nH_{2n}-$ 이며, 여기서  $R_4$ ,  $R_5$  및  $R_6$ 는 H 또는  $C_1-C_6$  알킬 라디칼로서 동일하거나 다르고,  $n$ 은 0 내지 12이며,  $p$ 는 1 내지 50이고;  $Y$ 는 O, S, 또는  $N(R_7)$ 이며, 여기서  $R_7$ 은 H 또는  $C_1-C_6$  알킬이고;  $k$ 는 0 또는 1임)의 1종 이상의 화합물, 및 임의로 (4) 디이소시아네

이트 또는 폴리소시아네이트 내의 5% 내지 60%의 이소시아네이트기와 반응하기에 충분한 양의 물과의 반응 생성물인 폴리플루오로우레탄 화합물을 수성 매질에 혼입하는 점인 건조 코팅을 포함한다.

본 발명은 또한 개선된 수분산성 코팅 조성물로 코팅될 때 목재 기재의 팽윤을 감소시키는 방법 그리고 상기의 개선된 수분산성 코팅 조성물을 포함하는 건조 코팅 조성물이 피복된 표면의 세정력 및 오일 반발성을 향상시키는 방법에 관한 것이다.

### 발명의 상세한 설명

본 발명은 폴리플루오로우레탄 화합물, 폴리플루오로우레탄 화합물을 포함하는 수분산성 코팅 조성물 및 이들 조성물로부터 유도된 건조 코팅을 포함한다. 이와 같은 화합물은 수성 유제로 제제되고, 각종의 기재 위에 사용되는 페인트 및 마무리제와 같은 통상의 수분산성 코팅 화합물에 첨가된다. 목재 기재에 있어서, 수분산성 코팅 조성물로 코팅될 때 상기 화합물은 목재의 팽윤을 감소시킨다. 이와 같이 개선된 수분산성 코팅 조성물로부터의 건조 코팅은 기재 표면에 대한 오염 내성, 오일 반발성, 및 개선된 세정력을 제공한다.

본 발명의 폴리플루오로우레탄 화합물(이후, '폴리플루오로우레탄 첨가제' 또는 '폴리우레탄 화합물'로 명명함)은, 하기와 같은 제조에서 반응물인 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트(이후, 이소시아네이트 반응물로 명명함)의 사용을 기준으로 분류된다:

- 1) 1종 이상의 디이소시아네이트(이소시아네이트 반응물), 5% 내지 80%의 이소시아네이트기와 반응하기에 충분한 양의, 1개 이상의 체레비티노프 수소를 포함하는 플루오로 화학 화합물(이후, 플루오로 화학 반응물로 명명함), 화학식  $R_{10}-(R_2)_k-YH$ (이후, 비플루오르화 반응물로 명명함)의 화합물, 및 임의로 물을 반응시켜 제조된 화합물; 및
- 2) 1종 이상의 폴리이소시아네이트(이소시아네이트 반응물), 5% 내지 33%의 이소시아네이트기와 반응하기에 충분한 양의, 1개 이상의 체레비티노프 수소를 포함하는 플루오로 화학 화합물(플루오로 화학 반응물), 화학식  $R_{10}-(R_2)_k-YH$ 의 비플루오르화 반응물 및 임의로 물을 반응시켜 제조된 화합물.

본 발명의 개선된 코팅 조성물 및 건조 코팅 조성물에 사용된 폴리플루오로우레탄 첨가제는, 상기 플루오로우레탄 화합물 및 부가적인 군의 화합물의 두가지 분류를 모두 포함한다. 이와 같은 부가적인 군은 폴리이소시아네이트(이소시아네이트 반응물), 5% 내지 80%의 이소시아네이트기와 반응하기에 충분한 양의, 플루오로 화학 반응물, 화학식  $R_{10}-(R_2)_k-YH$ 의 비플루오르화 반응물 및 임의로 물을 반응시켜 제조된 화합물을 포함한다.

본원에서 사용된 '수분산성 코팅 조성물'이라는 용어는 기재의 장식 또는 보호를 목적으로 하는 표면 코팅을 의미하며, 필수적으로 수성 상에 분산된 막-형성 재료의 유제, 라텍스, 또는 현탁액으로 이루어지며, 임의로 계면활성제, 보호 콜로이드 및 증점제, 안료 및 증량제 안료, 보존제, 살균제, 해빙 안정화제, 소포제, pH 조절제, 유착 보조제 및 기타 성분을 포함한다. 수분산성 코팅 조성물의 예로는 라텍스 페인트와 같은 안료화 코팅, 목재 밀봉제, 착색제, 및 마무리제와 같은 비안료화 코팅, 석공 및 시멘트용 코팅 조성물, 및 물 기재의 아스팔트 유제가 있으며, 이에 제한되지는 않는다. 라텍스 페인트에 있어서, 막-형성 재료는 아크릴레이트 아크릴, 비닐-아크릴, 비닐의 라텍스 중합체 또는 그의 혼합물이다. 이와 같은 수분산성 코팅 조성물은 C. R. 마르텐스(Martens)의 문헌['Emulsion and Water-Soluble Paints and Coatings'(Reinhold Publishing Corporation, New York NY, 1965)]에 기재되어 있다.

통상의 공기 건조 수분산성 코팅 조성물은, 막-형성 성분의 결합제로서 수성 용매 내의 메틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 및 메타크릴산의 중합체를 포함하는 유제(미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재의 롬 엔드 하스 캄피니(Rohm & Hass Company)로부터 시판되는 RHOPLEX), 비닐 아크릴, 메타크릴, 부틸 아크릴레이트 및 메타크릴산의 중합체를 포함하는 유제(롬 엔드 하스 캄피니로부터 시판되는 ROVACE) 또는 UCAR(미국 코네티컷주의 유니온 카바이드(Union Carbide)로부터 시판됨)을 이용한다.

디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트와 물의 임의의 부분 반응은 '디이소시아네이트의 연장화'로 명명될 수 있고, 반응 생성물은 '연장된 디이소시아네이트'로 명명된다. 디이소시아네이트를 연장시키기 위한 방법은 당업계에 공지되어 있다. 예를 들면, 와그너(Wagner)의 미국 특허 제3,124,605호에는 1-메틸 벤젠-2,4-디이소시아네이트를 1/2 몰비의 물과 반응시켜 트리-N, N', N'-(3-이소시아네이트-4-메틸페닐)비우레트를 얻는 1-메틸 벤젠-2,4-디이소시아네이트의 연장 방법이 개시되어 있다.

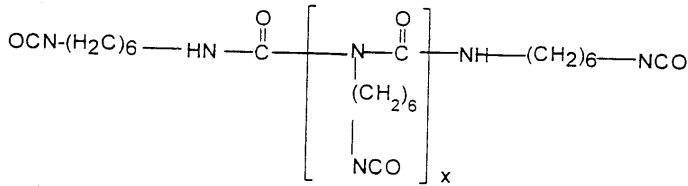
'체레비티노프 수소'는 메틸 마그네슘 할로겐화물(그리나드 시약)과 반응하여 메탄을 방출시키는 활성 수소이다. 반응은 체레비티노프 등의 방법에 의해 적합화되는데, 여기서 -OH, -COOH 등과 같은 활성 수소를 포함하는 유기 화합물이 메틸마그네슘 할로겐화물과 반응하여 메탄을 유리시킨다. 메탄의 부피 측정에 의해 화합물의 활성 수소 함량을 정량적으로 추정할 수 있다. 1차 아민은 냉각된 상태에서 반응할 때 1몰의 메탄을, 가열된 상태에서 반응할 때 일반적으로 2몰의 메탄을 제공한다(Organic Chemistry by Paul Karrer, English translation published by Elsevier, 1938, p. 135). 본 발명을 위해서, 1차 아민은 체레비티노프 등에 의해 정의된 활성 수소를 제공하는 것으로 추정된다. 체레비티노프 수소는 이소시아네이트기와 반응하여 우레탄을 형성한다.

본 발명의 건조 수분산성 코팅 조성물은 상기 정의된 1종 이상의 폴리플루오로우레탄 첨가제를 포함하는 코팅 조성물로 이루어지며, 약 21 °C(70 °F)의 온도 및 50% 상대 습도의 정상 실내 조건에서 7일 동안 건조된다.

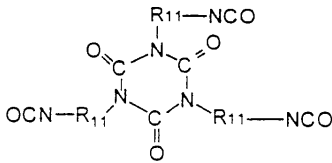
본 발명의 폴리플루오로우레탄 첨가제는 (1) 이소시아네이트 반응물, (2) 플루오로 화학 반응물, (3) 비플루오르화 반응물, 및 임의로 (4) 물로부터 제조된다. 폴리플루오로우레탄 첨가제는 적합한 용매에서 제조되고, 수성 유제로 전환되며, 약 100 내지 약 20,000 µg/g 플루오르를 포함하는 건조 코팅을 수득하기에 충분한 양으로 수분산성 코팅 조성물과 혼합된다. 건조 코팅은 증가된 오염 내성, 증가된 오일 반

발성 및 개선된 세정력을 갖는다. 폴리우레탄 화합물의 제조를 위해 사용되는 반응물 및 촉매, 제조 및 유향 공정, 그리고 수분산성 코팅 조성물 내의 폴리우레탄 첨가제의 사용 및 적용에 대해 하기에 순차적으로 기재한다.

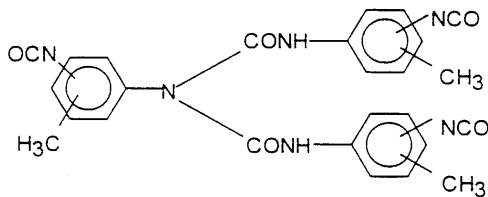
임의의 디이소시아네이트 또는 3개 이상의 이소시아네이트 기를 갖는 폴리이소시아네이트가 본 발명을 위한 제1 또는 이소시아네이트 반응물로 사용될 수 있다. 예를 들면, 하기 화학식의 헥사메틸렌 디이소시아네이트 동종 중합체를 사용할 수 있다:



(식 중, x는 1 이상의 정수로, 바람직하게는 1 내지 8이다). 시판되기 때문에, 이와 같은 헥사메틸렌 디이소시아네이트 동종 중합체의 혼합물이 본 발명을 위해 바람직하다. 하기 화학식으로 나타낼 수 있는 탄화수소 디이소시아네이트 유도된 이소시아누레이드 삼합체가 또한 관심의 대상이 된다:



(식 중, R<sub>11</sub>은 2가 탄화수소기, 바람직하게는 지방족, 지방족 고리, 방향족, 또는 아릴지방족으로, 예를 들면 R<sub>11</sub>은 헥사메틸렌, 톨루엔, 또는 시클로헥실렌, 바람직하게는 헥사메틸렌이다). 본 발명을 위해 유용한 다른 폴리이소시아네이트는, 3몰의 톨루엔 디이소시아네이트를 1,1,1-트리스-(히드록시메틸)에탄 또는 1,1,1-트리스-(히드록시메틸)프로판과 반응시켜 얻어진 것이다. 톨루엔 디이소시아네이트의 이소시아누레이드 삼합체 및 3-이소시아네이트오메틸-3,4,4-트리메틸시클로헥실 이소시아네이트의 이소시아누레이드 삼합체는, 메탄-트리스-(페닐이소시아누레이드)와 같이 본 발명을 위해 유용한 폴리이소시아네이트의 다른 예이다. 또한 하기 화학식의 폴리이소시아네이트가 본 발명을 위해 유용하다:



적합한 시판되는 디이소시아누레이드의 예로는, 각각 미국 위스콘신주 밀오키 소재의 알드리치 케미칼 코포레이션(Aldrich Chemical Co.)로부터 시판되는 데스모더 (DESMODUR) H(1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, HMDI), 데스모더 W(비스[4-이소시아네이트오메틸]메탄, PICM), 몬더(MONDUR) TD(톨루엔 디이소시아네이트 이성질체의 혼합물, 특히 2,4-디이소시아네이트-1-메틸벤젠 및 1,3-디이소시아네이트-2-메틸벤젠, TDI), 몬더 M(4,4'-디이소시아네이트디페닐메탄, MDI), 및 이소포론 디이소시아네이트(5-이소시아네이트-1-(이소시아네이트오메틸)-1,3,3-트리메틸-시클로헥산, IPDI)가 있다.

적합하게 예비형성된 시판되는 연장 디이소시아네이트의 예로는 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 베이엘 코포레이션(Bayer Corporation)으로부터 시판되는 데스모더 3200 및 데스모더 N-100(헥사메틸렌 디이소시아네이트 동종 중합체)이 있으며, 예상컨대 이 두가지 모두는 미국 특허 제3,124,605에 기재된 방법에 의해 제조되어 모노-, 비스-, 트리스-, 테트라- 및 보다 고급 유도체의 혼합물이 얻어진다. 미국 코네티컷주 스탬포드 소재의 아메리칸 시안아미드(American Cyanamid)로부터 시판되는 데스모더 3300(헥사메틸렌으로부터 유도된 이소시아누레이드 삼합체), 및 사이탄(CYTHANE) 3160(글리세롤 기재의 이소시아네이트)이 또한 적합하다.

이와 같은 화합물의 전형적인 특성은 하기와 같다.

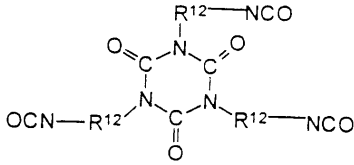
전형적인 특성	평균 당량	NCO 함량, %
데스모더 N-100	191	22.0
데스모더 N-3200	181	23.2

SRI 국제 보고서에 실린 데스모더 N-100(이소시아네이트 제10번, 1983년 7월, 279쪽)의 전형적인 NCO 함량은, 대략적으로 하기 조성의 헥사메틸렌 디이소시아네이트 동종 중합체와 유사하다.

제품 조성	중량%
헥사메틸렌 디이소시아네이트	0.1
모노비우레트	44.5
비스비우레트	17.4

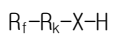
트리스비우레트	9.5
테트라비우레트	5.4
분자량이 보다 큰 유도체	23.1
NCO 함량	21.8

평균 당량 및 NCO 함량을 기준으로, 데스모더 N-3200의 비스, 트리스, 테트라 등의 상대적인 양은 N-100 제품에 비해 적어야만 한다. 데스모더 N-3300은 하기 화학식의, 헥사메틸렌 디이소시아네이트로부터 유도된 이소시아누레이트 삼합체이다:



식 중, R<sub>12</sub>은 헥사메틸렌이다.

각 플루오로 화학 화합물이 2개 이상의 탄소 원자를 포함하고 각 탄소 원자가 2개 이상의 플루오르 원자를 포함하는 한, 광범위한 각종의 플루오로 화학 화합물이 제2 또는 플루오로 화학 반응물로서 사용될 수 있다. 예를 들면 플루오로 화학 화합물은 하기 화학식으로 나타낼 수 있다:



식 중,

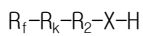
R<sub>f</sub>는 2개 이상의 탄소 원자를 포함하고, 각 탄소 원자가 2개 이상의 플루오르 원자를 포함하는 1가 지방족 기이고;

R은 2가 유기 라디칼이며;

k는 0 또는 1이고;

X는 -O-, -S-, 또는 -N(R<sub>1</sub>)(여기서, R<sub>1</sub>은 H임), 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 R<sub>f</sub>-R<sub>k</sub>-기이다.

더욱 구체적인 태양에서, 단일 관능기를 포함하는 플루오로 화학 화합물은 하기 화학식으로 나타낼 수 있다:

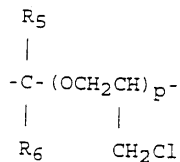
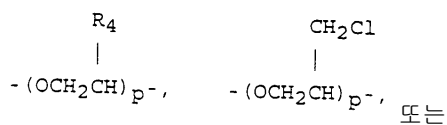


식 중,

R<sub>f</sub> 및 k는 상기에서 정의된 바와 같고;

R<sub>k</sub>는 -C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>SO-, -C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>SO<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>N(R<sub>3</sub>)-, 또는 -CON(R<sub>3</sub>)(여기서, m은 1 내지 22이고, R<sub>33</sub>은 H 또는 탄소수 1 내지 6의 2가 알킬기임)와 같은 2가 라디칼이며;

R<sub>2</sub>는 임의로



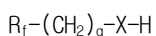
(여기서, n은 0 내지 12이고, p는 1 내지 50임)으로 말단 봉쇄되는 -C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>-와 같은 2가 선형 탄화수소 라디칼이고;

R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub>은 H 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기로서 동일하거나 다르며;

X는 0, S, 또는 N(R<sub>7</sub>)(여기서, R<sub>7</sub>은 H, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 R<sub>f</sub>-R<sub>k</sub>-R<sub>2</sub>-기임)이다.

보다 특별하게는, R<sub>f</sub>는 산소 원자를 사슬 중간에 가질 수 있는, 완전히 플루오르화된 탄소수 3 내지 20의 직쇄 또는 측쇄 지방족 라디칼이다.

바람직한 태양에서, 플루오로 화학 화합물은 하기 화학식으로 나타낼 수 있다:



식 중,

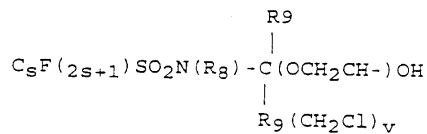
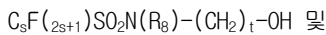
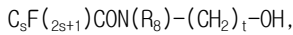
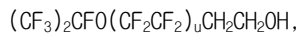
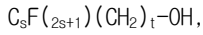
X는 0, S 또는 N(R<sub>7</sub>)(여기서, R<sub>7</sub>은 H, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 R<sub>1</sub>-R<sub>k</sub>-R<sub>2</sub>-기임)이고;

R<sub>1</sub>는 CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>r</sub>(여기서, r은 2 내지 18임)인 퍼플루오로알킬기의 혼합기이며;

q는 1, 2 또는 3이다.

더욱 특별한 태양에서, R<sub>1</sub>이 CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>r</sub>이고, r이 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 및 18인 상기의 퍼플루오로알킬기의 혼합기이다. 바람직한 태양에서, r은 주로 4, 6 및 8이다. 다른 바람직한 태양에서, r은 주로 6 및 8이다. r이 6인 바람직한 태양은 보다 쉽게 입수될 수 있어서 덜 고가인 한편, r이 6인 태양은 개선된 특성을 제공할 수 있다.

본 발명에 사용될 수 있는 대표적인 플루오로지방족 알코올은 다음과 같다:



식 중,

s는 3 내지 14이고;

t는 1 내지 12이며;

u는 1 내지 5이고;

R<sub>8</sub> 및 R<sub>9</sub> 각각은 H 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다.

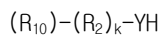
다른 태양에서, 플루오로 화학 화합물은 화학식 H(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>w</sub>CH<sub>2</sub>OH(식 중, w은 1 내지 10임)로 나타낼 수 있다. 후자의 플루오로 화학 화합물은 테트라플루오로에틸렌과 메탄올을 반응시켜 제조된다. 또한 이와 같은 다른 화합물은 화학식 CF<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)CHOH의 1,1,1,2,2,2-헥사플루오로이소프로판올이다.

R<sub>1</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH(식 중, R<sub>1</sub>는 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 퍼플루오로카본임)의 구조를 갖는 제2 반응물의 적합한 플루오르화 알코올의 예로는, 미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 이.아이 듀폰 디 네모아 엔드 캄피니(E. I. du Pont de Nemours and Company)로부터 시판되는 조닐(ZONYL) BA 및 BA-N 플루오로텔로머 중간체인 퍼플루오로알킬 에탄올이 있으나, 이에 제한되지 않는다. 조닐 BA 및 BA-N은 알파-플루오로-오메가-(2-히드록시에틸)-폴리(디플루오로메틸렌)을 화학식 F(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)OH의 동족계 성분의 혼합물 형태로 포함하는 바, n이 2인 경우에 BA는 상기 성분을 1 내지 2%, BA-N은 <1% 포함하고, n이 3인 경우에 BA는 27 내지 34%, BA-N은 3 내지 8% 포함하고, n이 4인 경우에 BA는 29 내지 34%, BA-N은 45 내지 50% 포함하고, n이 5인 경우에 BA는 17 내지 21%, BA-N은 28 내지 33% 포함하고, n이 6인 경우에 BA는 6 내지 9%, BA-N은 8 내지 13% 포함하고, n이 7인 경우에 BA는 2 내지 5%, BA-N은 1 내지 6% 포함하고, n이 8인 경우에 BA는 1 내지 2%, BA-N은 1 내지 6%를 포함한다.

R<sub>1</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH(R<sub>1</sub>는 2차 반응물의 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 퍼플루오로카본임)의 구조를 갖는 적합한 플루오르화 티올의 예로는, 미국 뉴욕주 알드스리 소재의 시바-게이지(Ciba-Geigy)로부터 시판되는 로다인(LODYNE) 924가 있다. R<sub>1</sub>SO<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH(R<sub>1</sub>는 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 퍼플루오로 기임)의 구조를 갖는 적합한 플루오르화 술폰아미드의 예로는, 미국 미네소타주 미네아폴리스 소재의 3M사로부터 시판되는 플루오라드(FLUORAD) FC-100이 있다.

다른 태양에서, 수개질된 플루오로 화학 카르바메이트는, 데스모더 N-100, 데스모더 N-3200, 또는 데스모더 N-3300(미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 코퍼레이션으로부터 시판되는 헥사메틸렌 디이소시아네이트 동종 중합체) 또는 이의 혼합물을 화학량론적으로 결핍된 양의 하나의 관능기를 포함하는 퍼플루오로알킬 화합물과, 이어서 하기의 비플루오르화 반응물과, 이어서 물과 연속적으로 축매화 반응시켜 제조되었다.

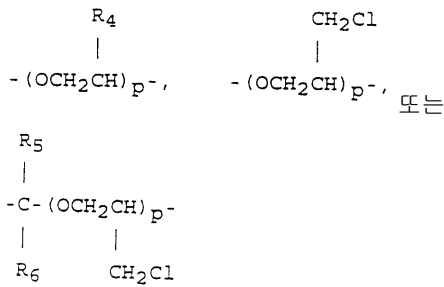
본 발명의 폴리플루오로 화합물 및 본 발명의 코팅에 사용된 폴리우레탄 첨가제의 제조에 사용된 제3 또는 비플루오르화 반응물은, 단일 관능기를 포함하는 비플루오르화 유기 화합물을 포함한다. 일반적으로 폴리이소시아네이트의 약 1% 내지 약 60%의 이소시아네이트기가 이와 같은 1종 이상의 비플루오르화 화합물과 반응한다. 예를 들면, 상기 비플루오르화 화합물은 하기 화학식으로 나타낼 수 있다.



식 중,

R<sub>10</sub>은 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알킬기, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 오메가 알케닐 라디칼 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 오메카 알케노일이고;

R<sub>2</sub>는 임의로



(여기서, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub>은 H 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기로, 동일하거나 다름)으로 말단 봉쇄되는 -C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>-와 같은 2가 선형 탄화수소 라디칼이며;

n은 0 내지 12이고;

p는 1 내지 50이며;

Y는 0, S, 또는 N(R<sub>7</sub>)(여기서, R<sub>7</sub>은 H, 탄소수 1 내지 6의 알킬기임)이고;

k는 0 또는 1이다.

예를 들면, 비플루오르화 화합물은 알칸올 또는 모노옥시알킬렌 글리콜의 모노알킬 또는 모노알케닐 에테르 또는 에스테르일 수 있다. 이와 같은 화합물의 특정 예로는 스테아릴 알코올, 폴리옥시에틸렌 글리콜의 모노메틸 에테르, 폴리옥시에틸렌 글리콜의 모노-알릴 또는 -메트알릴 에테르, 및 폴리옥시에틸렌 글리콜의 모노-메타크릴 또는 아크릴산 에스테르를 들 수 있다.

일 태양에서, 본 발명의 코팅에 사용되는 폴리플루오로에탄 첨가제는 (1) 1종 이상의 디이소시아네이트, 또는 분자 당 3개 이상의 이소시아네이트기를 포함하는 폴리이소시아네이트 및 폴리이소시아네이트의 혼합물을 (2) 분자당 (a) 1개 이상의 체레비티노프 수소 원자를 포함하는 단일 관능기 및 (b) 각각 2개 이상의 플루오르 원자를 포함하는 2개 이상의 탄소 원자를 포함하는 1종 이상의 플루오로 화학 화합물 및 (3) 1종 이상의 상기한 비플루오르화 반응물과 반응시켜 제조된다. 이후에, 잔류하는 이소시아네이트기는 물과 임의로 반응하여 하나 이상의 우레아 결합을 형성하거나 또는 전술한 2차 및 3차 반응물과 완전히 반응하여 우레아, 카르바메이트, 또는 티오카르바메이트 결합을 형성할 수 있다.

물이 임의로 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트와 반응하기 전에 일반적으로 약 40% 내지 약 95%의 이소시아네이트기가 반응하게 될 것이다. 즉, 물의 양은 일반적으로 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 내의 약 5% 내지 약 60%의 이소시아네이트기와 반응하기에 충분한 양이다. 바람직하게는 물이 임의로 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트와 반응하기 전에 일반적으로 약 60% 내지 약 95%의 이소시아네이트기가 반응하고, 가장 바람직하게는 물과의 반응 전에 약 80% 내지 90%의 이소시아네이트기가 반응한다. 즉, 바람직한 태양에서 물의 양은 약 5% 내지 약 35%의 이소시아네이트기, 가장 바람직하게는 10% 내지 20%의 이소시아네이트기와 반응하기에 충분한 양이다.

폴리플루오로우레탄 첨가제의 제조는, 예를 들면 촉매의 존재하에서 메틸이소부틸케톤 용액과 같은 적합한 용매에서 알킬-말단 폴리알킬렌 글리콜, 플루오로알코올 또는 플루오로티올, 및 임의로 알코올, 티올, 또는 아민을 디이소시아네이트 또는 연장된 디이소시아네이트와 반응시켜 수행된다. 적합한 촉매는 당업계 숙련자에게 공지되어 있다. 예를 들면 촉매는 디부틸 주석 디라우레이트 또는 주석 옥토에이트와 같은 금속 유기물, 또는 트리알킬아민, 피리딘, 에틸 모르폴린, 1,4-디아자비스클로[2.2.2]옥탄(DABCO, 미국 위스콘신주 밀오키 소재의 알드리치 케미칼 코포레이션 제품) 또는 1,8-디아자비스클로[5.4.0]운데크-7-엔(DBU, 미국 위스콘신주 밀오키 소재의 알드리치 케미칼 코포레이션 제품)과 같은 3차 아민이다. 반응 생성물은 임의로 물과 더 반응하여 메틸이소부틸케톤 내에서 폴리우레탄을 제공한다. 메틸이소부틸케톤 내의 폴리우레탄은 물 중에서 유화된다. 대부분의 경우에 유화는 혼합시에 용이하게 일어난다. 유화는, 임의로 균일화 장비의 이용 및 수분산성 코팅 조성물과의 혼화성에 적합하게 선택된 음이온성(예를 들면, 알킬 술포네이트) 또는 비이온성(예를 들면, 알코올 에톡실레이트 또는 알킬페놀 에톡실레이트) 계면활성제의 이용에 의해 조장될 수 있다. 메틸이소부틸케톤 용매는 감압하에서 제거되어 수분산액 상태가 된다. 이어서 이와 같은 분산액은 기존의 수분산성 코팅 조성물에 첨가되고 철저히 혼합된다. 얻어진 개질 수분산성 코팅 조성물이 표준 수단에 의해 도포된다.

반응에 적합한 용매의 예로는 메틸이소부틸케톤, 메틸 아밀 케톤, 메틸 에틸 케톤과 같은 케톤류, 에틸 아세테이트와 같은 에스테르류, 및 톨루엔 또는 크실렌과 같은 방향족 용매가 있다.

물로 개질된 플루오로 화학 카르바메이트는 전형적으로 먼저 반응 용기에 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트, 퍼플루오로알킬 화합물 그리고 메틸이소부틸케톤과 같은 건조 유기 용매를 부가하여 제조된다. 시약 첨가의 순서는 중요하지 않다. 부가된 지방족 디이소시아네이트, 폴리이소시아네이트, 및 퍼플루오로알킬 화합물의 특정 중량은 당량 및 반응 용기의 작업 용량을 기준으로 하고 부가된 제3 반응물의 모든 체레비티노프 활성 수소가 총 NCO기 부가량의 40% 내지 100%에 해당하는 상당히 바람직한 수치와 반응하도록 조절된다. 건조 용매의 중량은 전형적으로 총 부가량의 15% 내지 30%이다. 부가물은 질소하에서 교반되고 40 내지 70 °C로 가열된다. 촉매는, 전형적으로 디부틸 주석 디라우레이트 자체로서, 또는 메틸이소부틸케톤 중의 용액상으로서 부가량에 좌우되는 양으로 첨가되지만, 그러나 일반적으로 소량, 예를 들면 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 10,000 부당 1 내지 2부의 양으로 첨가된다. 그로 인한 발열 이후, 혼합물은 촉매 첨가시로부터 0 내지 20 시간 동안 65 내지 105 °C의 온도에서 교반되고, 이어서 온도가 55 내지 90 °C로 조절된 후 추가의 1 내지 20 시간 동안 물 자체로 또는 습윤 메틸이소부틸케톤으로 추가로 처리된다. 얻어진 생성물은 제조된 자체의 형태로 또는 추가의 용매 희석 후에

저장 및(또는) 사용되거나, 표준적인 기술에 의해 유제 또는 분산제로 전환된다. 일부 예에서, 유제 또는 분산제는 계면활성제에 의해 안정화되거나 또는 계면활성제를 사용하지 않고 안정한 유제 또는 분산제가 제조될 수 있다.

폴리플루오로우레탄 첨가제의 유제는, 이소시아네이트, 플루오르화 및 비플루오르화 반응물을 연속적으로 반응시키고, 물과의 반응에 의해 반응 생성물을 더 연장시키고, 최종적으로 물, 임의로 유화 보조제를 첨가하여 수성 유제를 제거하고, 잔류 유기 용매를 제거하여 형성된다.

수성 유제형 중의 폴리플루오로우레탄 첨가제는 약 100 내지 20,000  $\mu\text{g/g}$ 의 플루오르, 바람직하게는 약 500 내지 2,000  $\mu\text{g/g}$ 의 플루오르를 포함하는 건조 코팅을 제공하기에 충분한 농도로 통상의 수분산성 코팅 조성물에 용이하게 혼합될 수 있다. 액상 페인트 내에 약 45% 내지 60%의 고상물을 함유하는 전형적인 라텍스 페인트에 있어서, 본 발명의 폴리플루오로우레탄 첨가제는 약 50 내지 10,000  $\mu\text{g/g}$ 의 플루오르, 바람직하게는 약 250 내지 1,000  $\mu\text{g/g}$ 의 플루오르를 포함하는 코팅 조성물을 제공하기에 충분한 양으로 코팅 조성물에 혼합된다. 목재 착색제, 석공 코팅, 아스팔트 유제, 및 유사한 조성물과 같은 기타 코팅에서, 본 발명의 폴리플루오로우레탄 첨가제는 당 약 50 내지 약 10,000  $\mu\text{g/g}$ 의 플루오르를 포함하는 코팅 조성물을 제공하기에 충분한 양으로 혼합된다. 첨가량은 코팅 조성물의 고상물 퍼센트를 고려하여 조절된다.

얻어진 코팅 조성물이 F  $\mu\text{g/g}$ 의 플루오르를 포함하는 막으로 건조되도록 수분산성 코팅 조성물 100 중량 단위 각각에 첨가되도록 요구되는 폴리플루오로우레탄 첨가제의 수성 유제의 중량 단위는 하기 식으로 주어진다:

$$100FS/C(10^4 f - F)$$

식 중,

f는 폴리플루오로우레탄 첨가제 내의 플루오르 퍼센트이고,

S는 원료 수분산성 코팅 조성물 내의 고상물(비휘발성물) 퍼센트이며,

C는 첨가된 유제 내의 폴리플루오로우레탄 첨가제의 퍼센트 농도이다. 폴리플루오로우레탄 첨가제를 포함하는 수분산성 코팅 조성물은 균질의 혼합물이 얻어지도록 교반된다.

폴리플루오로우레탄 첨가제의 분산제는 판매시에 또는 사용할 때에 예비형성된 코팅 조성물에 첨가되지만, 바람직하게는 적합한 양의 조절 절차가 보다 용이한 때인 수분산성 코팅 조성물의 제조시에 첨가되는 것이 바람직하다.

수분산성 코팅 조성물의 도포 및 건조 특성은 폴리플루오로우레탄 첨가제의 첨가에 의해서 본질적으로 영향을 받지 않는다.

다른 방법으로, 폴리플루오로우레탄 첨가제가 첨가될 때 코팅 조성물의 제제가 개질될 수 있는 것으로 이해된다. 본 발명은 특정 태양에 대해 기재되었으나, 본 발명의 범주를 벗어나지 않는 한 다수의 변형 및 변화가 가해질 수 있는 것으로 이해된다.

본 발명은 이와 같은 수분산성 코팅 조성물로부터 제조된 건조 코팅의 오일 반발성, 오염 내성 및 세정력 이 이들 첨가제가 없는 대조 코팅에 비해 개선된 수분산성 코팅 조성물용 폴리플루오로우레탄 첨가제의 수성 유제를 포함한다. 시험법 1에 따라 측정된, 화합물 또는 첨가제를 포함한 건조 코팅 상의 전진 및 후진 헥사데칸 접촉각이, 화합물 또는 첨가제가 없는 대조 코팅 상의 상응하는 헥사데칸 접촉각에 비해 클 때 건조 코팅은 개선된 오일 반발성을 갖는다. 세척 전의 '오염된 시료의 제조'에 기재된 방법(시험법 2 - 페인트 세척 시험)에서 크레용으로 표시된 표지가, 폴리플루오로우레탄 첨가제가 없는 대조 코팅 상에 표시된 상응하는 표지보다 시각적으로 작아질 때 건조 코팅은 개선된 오염 내성을 갖는다. 시험법 2에 따라 세척 후 그리고 시험법 3에 따라 평가한 후 화합물 또는 첨가제를 포함한 건조 코팅으로부터 제거된 오일 퍼센트가, 화합물 또는 첨가제가 없는 대조 코팅에 대해 제거된 상응하는 오일 퍼센트보다 클 때 건조 코팅은 개선된 세정력을 갖는다. 크레용 세정력 시험은, 광유에 분산된 카본 블랙 및 토마토 소스를 포함하는 기타 오일질 오염을 사용하는 유사한 시험과 상호관련된 세정력 측정 결과를 제공한다.

### 시료 제조

화합물 또는 첨가제를 데이터 표에 나타난 중량%로 시험용 수분산성 코팅 조성물에 첨가하고 페인트 스틱으로 철저히 혼합한다. 페인트를 마일러(Mylar) 시트에 습윤 두께 0.15 mm(6 밀) 및 폭 15 cm(6 인치)로 피복하거나(드로우다운(drawdown)이라 명명됨), 또는 미국 뉴저지주 마화 소재의 레네타 코포레이션(Leneta Corporation)으로부터의 세척 패널 모델 P121-10N에 습윤 두께 0.076 mm(3 밀)로 피복하고 7일 동안 실온 및 습윤 상태(약 21 °C(70 °F) 및 50% 상대 습도)에서 건조한다. 건조 후, 물 및 헥사데칸 접촉각 측정을 시험법 1과 같이 수행하고, 시험법 2에 기재된 바와 같이 페인트 막 시료를 오염 및 세척하고, 시험법 3에 기재된 바와 같이 세정력을 평가한다.

### 시험법 1 - 접촉각 측정

본원에 참고로 인용된, A. W. 아담슨(Adamson)의 ['The Physical Chemistry of Surfaces', 제5판, Wiley & Sons, New York NY, 1990, Chapter 11]에 완전히 기재된 세실 드롭(Sessile Drop)법에 의해 접촉각을 측정한다. 이들 접촉각을 측정하기 위해 필요한 장치 및 절차에 대한 추가의 정보가 본원에 참고로 인용된 R. H. 데트러(Dettre)와 R. E. 존슨(Johnson), 주니어의 ['Wettability', 발행인 J.C.Berg, Marcel Dekker, New York NY, 1993, Chapter 1]에 더욱 완전히 기재되어 있다.

라메-하르트(Ramee-Hart) 벤치를 사용하여 수평 위치로 기재를 유지한다. 동일한 제조자로부터 공급되는 망원 각도계를 사용하여 접촉각을 측정한다. 한방울의 시험액을 표면에 위치시키고 방울 및 표면 사이의 접촉 지점에서 탄젠트(tangent)를 정확하게 측정한다. 액적의 크기를 증가시켜서 전진각을 측정하고 액적의 크기를 감소시켜서 후진각을 측정한다. 전형적으로 전진 및 후진 접촉각으로 데이터를 나타낸다.



이력 현상은 2 각의 차이이다.

물 및 유기 액체 접촉각 사이의 관계 및 세정력 및 오물 보유력은 상기 A. W. 아담슨의 문헌 XII 및 XIII 장에 기재되어 있다. 일반적으로, 접촉각이 높아질수록 표면의 오물 또는 오염 내성은 더욱 커지고 표면의 세척은 더 쉬워진다.

## 시험법 2 - 페인트 세척 시험

### 오염된 시료의 제조

레네타 스크럽 시험 패널(Leneta Scrub Test Panel), 모델 번호 P121-10N(뉴욕주 마화 소재의 레네타 캄 파니로부터 시판됨) 상에 드로우다운된 10 x 43 cm(4 x 17 인치) 페인트의 각 말단에서 2.54 cm(1 인치)를 절단하고, 주변 실내 조건에서 7일 동안 경화한다. 이어서, 5 cm(2 인치)의 증가분을 표시하고 하기 절차에 의해 5 cm(2 인치) 영역에 푸른색 크레용(펜실베이니아주 에스톤 소재의 클레올라 코포레이션(Crayola Co.,)) 표시를 하여 도포를 표준화한다. 한 조각의 세척지에 문질러서 왁스 펜슬을 다소 평평화한다. 크레용을 30.5 cm(12 인치) x 1.27 cm(1/2 인치)의 스테인레스 스틸 막대로부터 제조된 용기에 크레이용을 위치시키고, 90. 각도로 굽혀서 2.54 cm(1 인치)의 말단을 갖는 'L'형을 제공한다. 2.54 cm(1 인치) 구획에 랩(lab) 구조의 연결기를 부착하여 크레이용을 표면에 대해 45. 각도로 유지한다. 흰 막대를 그레이용 조합체의 반대 말단에 유지시켜, 장치의 중량에 의해 크레이용 끝에 균일한 힘이 가해지도록 한다. 크레이용 끝을 앞뒤로 50회 문질러서 페인트에 균일한 표지를 만든다. 전형적으로 이와 같은 용기는 표면에 100 g의 힘(0.98 N)을 가할 것이다. 이들 물품을 절단하고 세척기에서 시험한다. 막대 및 연결기는 VWR 코포레이션(미국 뉴저지주 사우스 플레인필드 소재)으로부터 카타로그 # 60079-533 및 60097-055로 각각 시판된다.

### 세척기의 제조

세척 실험을 위해 사용되는 1% TIDE 수성 세정액(미국 오하이오주 신시네티 소재의 프록터 앤드 갬블 코 포레이션(Proctor and Gamble Co.,))을 제조한다. 0.45 kg(1 lb)의 가르드너 연마 보트(Gardner Abrasion boat)(WA-2151, 미국 플로리다주 팜파노 비치 소재의 폴 N. 가르드너 코포레이션)를 사용하고, 22.9 cm(9 인치) 폭의 이중 치즈클로스(cheesecloth)(Grade 20B, 미국 사우스 카롤리나주 캄덴 소재의 데 로얄 텍스타일즈(Deroyal Textiles)) 실타래를 3회 감아서 6.3 cm(2.5 인치) 폭의 패드를 제조한다. 이것을 연마 보트에 견고하게 부착하고 20 mL의 TIDE 용액을 가한다. 보트를 세척기(가르드너 DV-10, 미국 플로리다주 팜파노 비치 소재의 폴 N. 가르드너 코포레이션)에 위치시키고 데이터 표에 표시된 세척 회수로 세척하였다. 각 시험에서 갓 만든 치즈클로스 조각을 사용하였다. 표지된 표면의 약 1/2이 세척기에 의해 세척되도록, 세척대의 중간에서 투명 접착 테이프(예를 들면, 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 3M 코머셜 오피스 서프라이 디비전(Commercial Office Supply Division)으로부터 시판되는 스카치 매직 테이프(SCOTCH MAGIC TAPE))를 사용하여 시험 물품을 감았다. 감기 전에 세척대가 건조되어야 한다. 세척 후, 물품을 제거하고 수세하고 공기 건조하였다. 제거량을 시각적으로 또는 시험법 3에 기재된 반사계를 사용하여 비세척면과 비교 평가하였다. .

### 시험법 3 - 세척된 오염 시료의 평가

-1 등급은 표지가 번지고 흐리게 되었음을 나타낸다. 0 등급은 변화가 없음을 나타낸다. 1 내지 10의 등급은 각 10% 내지 100%의 오염이 제거되었음을 나타낸다.

하기 표 1의 수치 평가를 사용한다:

[표 1]

오물 내성 및 세척력에 대한 평가 기준

등급 #	제거량(%)
-1	0
0	0
1	10
2	20
3	30
4	40
5	50
6	60
7	70
8	80
9	90
10	95+

세척 패널에 대한 보다 정량적인 평가를 위해, 필수적인 횡수의 세척 후에, 패널을 제거하고 수돗물로 헹구고 공기 건조하였다. 반사계를 사용하여 오염된 비세척 영역의 반사율을 측정하고 여기에 0의 세정 등급을 부여하여 세정력 등급을 얻었다. 비오염 영역의 반사율을 측정하고 10의 세정 등급을 부여한다. 이들 반사 수치 사이의 간격을 10개의 동일한 간격으로 나누어 세척력 등급 척도를 얻었다. 반사율 계기가 유용하지 않을 경우 문셀(Munsel) 중간 수치 척도를 사용하여 세척력 등급의 부여를 보조한다. 반사율이 측정되는 경우, 80%의 비오염 영역에 대한 최대 측정 반사율 및 20%의 비오염 영역에 대한 최소 측

정 반사율을 나타내는 페인트에 대해 하기와 같은 척도를 구성하였다.

[표 2]

세척력 등급 척도

세척 등급	%, 반사율
10	80(최대치)
9	74
8	68
7	62
6	56
5	50
4	44
3	38
2	32
1	26
0	20(최소치)

시험법 2와 같이 오염하고 세척하기 전에, 폴리플루오로우레탄 첨가제를 포함한 건조 코팅 상의 색상 강도가 화합물 또는 첨가제가 없는 대조 코팅 상의 상응하는 색상 강도에 비해 작을 때 이 건조 코팅은 개선된 오염 내성을 갖는 것으로 간주된다. 항상 대조물(비처리 페인트)을 사용하여 화합물 또는 폴리플루오로우레탄 첨가제가 있는 페인트 및 없는 페인트의 오염 내성을 비교하여 시험을 수행한다.

시험법 2와 따라 세척하고 시험법 3에 따라 평가한 후에, 폴리플루오로우레탄 첨가제를 포함한 건조 코팅에 대한 등급 수치가 폴리플루오로우레탄 첨가제가 없는 대조 코팅에 상응하는 등급 수치에 비해 클 때 이 건조 코팅은 개선된 세척력을 갖는 것으로 간주된다. 항상 대조물(비처리 페인트)을 사용하여 폴리플루오로우레탄 첨가제가 있는 페인트 및 없는 페인트의 세척력을 비교하여 시험을 수행한다.

#### 시험법 4 - 목재 기재의 팽윤

팽윤계 장치 및 ASTM-D-4446에 기재된 방법을 사용하여 수분산된 코팅 조성물의 도포에 의한 목재 기재의 팽윤을 측정하였다.

본 발명의 폴리우레탄 화합물은 수분산성 코팅 조성물용 첨가제로 유용하여 수분산성 코팅 조성물의 도포 시에 목재 기재의 팽윤이 감소되고 건조 코팅에 대한 오염 내성, 오일 반발성 및 개선된 세척력이 제공된다. 이들 첨가제를 포함한 본 발명의 코팅 조성물 및 이로부터 제조된 본 발명의 건조 코팅은, 통상의 페인트, 밀봉제, 착색제, 마우리지, 유제가 도포되는 벽, 가구, 목재, 석공, 시멘트, 아스팔트 및 기타 표면과 같은 각종의 기재의 코팅에 유용하다.

## 실시예

### 실시예 1

#### MPEG-350을 포함한 폴리플루오로우레탄 첨가제의 제조

기계적 교반기, 응축기, 및 질소 유입구가 구비되고 제어된 가열 맨틀(mantel)로 가열된 1000 mL의 둥근 바닥 플라스크에, N-163D(데스모더 N-100의 60% 메틸이소부틸 케톤 용액, 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 코포레이션) 256 g, 조닐 BA 플루오로텔로머 중간체(미국 델라웨어주 월밍톤 소재의 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 캄피니) 42g, 및 MPEG-350(미국 코네티컷주 덴베리 소재의 유니온 카바이드 캄피니) 235 g을 위치시켰다. 0.040 g의 디부틸 주석 디라우레이트를 포함한 메틸이소부틸케톤 용액 20g을 첨가하고 20분 동안 발열 반응의 온도를 90°C로 상승시킨 후 90 °C로 포트 온도가 유지되도록 추가로 3시간 동안 가열하였다.

3시간 동안 유지한 후, 40g의 물 및 100 g의 메틸이소부틸케톤을 포함한 다른 2 ℓ 교반(150 rpm) 플라스크에 유기 반응물을 30분 동안 첨가하고, 첨가 완료 후 75 °C에서 2 시간 동안 유지하였다. 교반기의 작동을 중지하고 600 g의 물을 75 °C에서 30분 동안 첨가하였다. 혼합물을 1시간 동안 교반한 후 증류 헤드, 응축기, 및 진공 개시기를 설치하고 진공을 가하여 약 55 °C의 온도 및 13 KPa 압력에서 메틸이소부틸케톤/물 공비혼합물을 제거하였다. 플라스크를 50 °C로 냉각하고 포트 물질이 93 °C(200 °F)를 초과하는 인화점을 가질 때까지 이 온도를 13 KPa에서 유지하였다. 증류 포트는 44.5%의 고체를 함유한 914 g의 용액을 포함하였다.

이 용액을 물로 희석하여 33% 고상물을 얻고, 표 4에 나타난 바와 같은 처리 코팅 내의 첨가제를 바람직한 중량%, 전형적으로 2% 및 5%로 제공하는 양으로, 수분산성 코팅 조성물에 첨가하였다. 교반하여 코팅 조성물을 철저히 혼합하였다. 시험법 2 및 3에 의해 드로우다운 시료를 제조하고, 오염시키고, 세척하고 평가하여 표 4의 결과를 얻었다. 시험법 1에 따라 접촉각을 측정하고, 결과를 표 3에 나타낸다.

[표 3]

## 실시에 1에 대한 접촉각 측정

시료	접촉각			
	물		헥사데칸	
	전진	후진	전진	후진
폴리플루오로우레탄 첨가제가 없는 대조 코팅	78	0	0	0
실시에 1의 폴리플루오로우레탄을 포함한 코팅	16	0	74	46

[표 4A]

## 세정력 및 오염 반발성 측정

세척 횟수	A			B		
	시판되는 그대로	2% 첨가제	5% 첨가제	시판되는 그대로	2% 첨가제	5% 첨가제
0 (오염된 상태로)	0	0	0	0	0	0
25	0	0	9	5	10	10
50	2	1	10	8	10	10
100	4	5	10	9	10	10
200	7	7	10	10	10	10
세척 횟수	C			D		
	시판되는 그대로	2% 첨가제	5% 첨가제	시판되는 그대로	2% 첨가제	5% 첨가제
0 (오염된 상태로)	0	0	0	0	0	0
25	3	7	9	7	8	10
50	5	9	10	9	10	10
100	7	10	10	10	10	10
200	8	10	10	10	10	10
세척 횟수	E			F		
	시판되는 그대로	2% 첨가제	5% 첨가제	시판되는 그대로	2% 첨가제	5% 첨가제
0(오염된 상태로)	0	0	0	0	0	0
25	5	7	10	3	6	9
50	8	9	10	5	9	10
100	10	10	10	8	10	10
200	10	10	10	10	10	10
세척 횟수	G			H		
	시판되는 그대로	2% 첨가제	5% 첨가제	시판되는 그대로	2% 첨가제	5% 첨가제
0 (오염된 상태로)	0	0	0	0	0	0
25	3	5	8	5	9	8
50	7	9	10	9	10	10
100	10	10	10	10	10	10
200	10	10	10	10	10	10

실시에 1에 제조된 폴리플루오로우레탄 첨가제의 33% 고상 용액으로 제조된 시판되는 코팅 조성물을 사용하여 드로우다운 시료를 제조하였다. 시판되는 페인트를 A 내지 V의 문자로 지정하였다.

[표 4B]

세척 횟수	I			J		
	시판되는 그대로	2% 첨가제	5% 첨가제	시판되는 그대로	2% 첨가제	5% 첨가제
0 (오염된 상태로)	0	0	0	0	0	0
25	1	5	7	2	8	9
50	3	9	8	5	9	10

100	7	10	10	9	10	10
200	9	10	10	10	10	10
	K			L		
세척 횟수	시판되는 그 대로	2% 첨가제	5% 첨가제	시판되는 그 대로	2% 첨가제	5% 첨가제
0 (오염된 상태로)	0	0	0	0	0	0
25	2	2	9	0	1	9
50	4	6	10	1	5	10
100	7	8	10	3	9	10
200	8	10	10	9	10	10
	M			N		
세척 횟수	시판되는 그 대로	2% 첨가제	5% 첨가제	시판되는 그 대로	2% 첨가제	5% 첨가제
0 (오염된 상태로)	0	0	0	0	0	0
25	2	4	10	1	2	7
50	9	9	10	5	7	9
100	10	10	10	8	9	10
200	10	10	10	9	10	10
	O			P		
세척 횟수	시판되는 그 대로	2% 첨가제	5% 첨가제	시판되는 그 대로	2% 첨가제	5% 첨가제
0 (오염된 상태로)	0	0	0	0	0	0
25	2	9	9	8	8	9
50	7	10	10	9	9	9
100	9	10	10	10	10	10
200	10	10	10	10	10	10
	Q			R		
세척 횟수	시판되는 그 대로	2% 첨가제	5% 첨가제			
0 (오염된 상태로)	0	0	0			
25	0	1	8			
50	3	3	9			
100	5	7	10			
200	7	9	10			

[표 4C]

	R			S		
세척 횟수	시판되는 그 대로	2% 첨가제	5% 첨가제	시판되는 그 대로	2% 첨가제	5% 첨가제
0 (오염된 상태로)	0	0	0	0	0	0
25	9	10	10	8	8	9
50	10	10	10	9	9	10
100	10	10	10	10	10	10
200	10	10	10	10	10	10
	T			U		
세척 횟수	시판되는 그 대로	2% 첨가제	5% 첨가제	시판되는 그 대로	2% 첨가제	5% 첨가제
0 (오염된 상태로)	0	0	0	0	0	0
25	6	6	9	2	1	7
50	9	9	10	6	8	9
100	10	10	10	9	10	10
200	10	10	10	10	10	10
	V			W		
세척 횟수	시판되는 그 대로	2% 첨가제	5% 첨가제			
0 (오염된 상태로)	0	0	0			
25	2	8	8			

50	7	9	10			
100	9	10	10			
200	10	10	10			

## 실시예 2

### MPEG-750을 포함한 폴리플루오로우레탄 첨가제의 제조

기계적 교반기, 응축기, 및 질소 유입구가 구비되고 제어된 가열 맨틀로 가열된 1000 mL의 둥근 바닥 플라스크에, A-147(데스모더 N-100의 60% 메틸이소부틸 케톤 용액, 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 코포레이션) 65 g 및 메틸이소부틸케톤 200 g을 위치시켰다. 조닐 BA 플루오로텔로머 중간체(미국 델라웨어주 월밍톤 소재의 이. 아이. 듀폰 디 네모아 엔드 캄피니) 10g, 및 분자량이 750인 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, MPEG-750(미국 코네티컷주 덴베리 소재의 유니온 카바이드 캄피니) 120g 및 디부틸 주석 라우레이트 0.05 g을 첨가할 때 플라스크를 가열하여 내용물의 온도를 80 °C로 승온시켰다. 내용물을 2 시간 동안 80 °C에서 교반하였다. 이어서 1 g의 물을 첨가하고 추가로 2 시간 동안 계속 가열하였다. 이어서 유기 용액을 400 g의 물에 첨가하고 실버슨(Silverson) 혼합기에서 30초 동안 혼합하였다. 얻어진 유제의 용매를 약 50 °C 및 13 KPa 압력에서 세척하여 412 g의 투명한 유체 분산액이 잔류하였다. 본 용액의 6 중량%를 제제된 백색 라텍스 페인트(롬 앤드 하스(Rohm & Hass), 펜실베이니아주 필라델피아 소재)에 첨가하여 개질된 라텍스 페인트 중에 1000 µg/g의 플루오르를 얻었다. 페인트를 0.127 mm(5 밀) 막으로 마이러(MYLAR) 막(미국 델라웨어주 월밍톤 소재의 이.아이.듀폰 디 네모아 엔드 캄피니)에 도포하고 주변 조건에서 24 시간 동안 공기 건조하였다. 건조된 막은 약 2,000 µg/g의 플루오르를 포함하였다.

## 실시예 3

### 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르에 대한 플루오로 화학 알코올의 몰비가 동일한, MPEG-350을 포함한 폴리플루오로우레탄 첨가제의 제조

기계적 교반기, 응축기, 및 질소 유입구가 구비되고 제어된 가열 맨틀로 가열된 1000 mL의 둥근 바닥 플라스크에, 데스모더 N-100(미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 코포레이션)의 60% 메틸이소부틸 케톤 용액 256 g, 조닐 BA 플루오로텔로머 중간체(미국 델라웨어주 월밍톤 소재의 이. 아이. 듀폰 디 네모아 엔드 캄피니) 180 g 및 평균 분자량이 350인 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, MPEG-350(미국 코네티컷주 덴베리 소재의 유니온 카바이드 캄피니) 126g를 위치시켰다. 내용물을 55 °C로 가열하였다. 0.040 g의 디부틸 주석 디라우레이트를 포함한 메틸 이소부틸 케톤 용액 20g을 첨가하고 발열 반응의 온도를 90°C로 상승시킨 후 추가의 3시간 동안 이 온도를 유지시켰다. 3 시간 동안 유지시킨 후, 8g의 물을 첨가하고 내용물을 1 시간 동안 더 교반하였다.

이어서 10분간 교반하면서 75 °C에서 900 g의 물 및 100 g의 메틸이소부틸케톤을 포함한 2 l 플라스크에 내용물을 첨가하였다. 이 플라스크에 증류 헤드, 응축기, 및 진공 개시 어댑터(adapter) 및 수용체를 설치하였다. 혼합물을 15 분 동안 교반하고 진공을 가하여 약 55 °C의 온도 및 13 KPa 압력에서 메틸이소부틸케톤/물 공비혼합물을 제거하였다. 플라스크를 50 °C로 냉각하고 포트 물질이 93 °C(200 °F)를 초과하는 인화점을 가질 때까지 13 KPa에서 이 온도를 유지하였다. 증류 포트는 44.5%의 고상물을 포함한 914 g의 용액을 포함하였다. 이 용액을 물로 희석하여 33% 고상물을 얻고 페인트에 1 중량%로 첨가하고 상기한 바와 같이 평가하였다.

## 실시예 4

### 퍼플루오로옥틸 에틸 티올(로다인(Lodyne) 924) 및 MPEG-350을 포함한 폴리플루오로우레탄 첨가제의 제조

반응물이 데스모더 N-100(미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 코포레이션)의 60% 메틸이소부틸케톤 용액 130 g, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로-1-데칸티올, 로다인 924(미국 뉴욕주 알드스레이 시바 코포레이션) 53 g(0.10 몰), 및 평균 분자량이 350인 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, MPEG-350(미국 코네티컷주 덴베리 소재의 유니온 카바이드 캄피니) 91g인 것을 제외하고는 실시예 3과 같이 제조하였다. 인화점이 93 °C(200 °F)를 초과하도록 상승된 후, 증류 포트는 34.2%의 고상물을 갖는 용액 734g을 포함하였다. 이 용액을 물로 희석하여 33% 고상물을 얻고 페인트에 1 중량%로 첨가하고 상기한 바와 같이 평가하였다.

## 실시예 5

### N-에틸-N-(2-히드록시에틸)퍼플루오로옥탄술폰아미드(FC-10) 및 MPEG-350을 포함한 폴리플루오로우레탄 첨가제의 제조

반응물이 데스모더 N-100(미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 코포레이션)의 60% 메틸이소부틸케톤 용액 130 g, N-에틸-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-헵타데카플루오로-N-(2-히드록시에틸)-1-옥탄술폰아미드, FC-10(미국 미네소타주 미네아폴리스 3M 코포레이션) 54 g(0.10 몰), 및 평균 분자량이 350인 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, MPEG-350(미국 코네티컷주 덴베리 소재의 유니온 카바이드 캄피니) 91g인 것을 제외하고는 실시예 3과 같이 제조하였다. 인화점이 93 °C(200 °F)를 초과하도록 상승된 후, 증류 포트는 37.3%의 고상물을 갖는 용액 568g을 포함하였다. 이 용액을 물로 희석하여 33% 고상물을 얻고, 페인트에 1 중량%로 첨가하고, 상기한 바와 같이 평가하였다.

## 실시예 6

### 퍼플루오로알킬 에틸 에톡실레이트 및 MPEG-350을 포함한 폴리플루오로우레탄 첨가제의 제조

반응물이 데스모더 N-100(미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 코포레이션)의 60% 메틸이소부틸케톤 용액 130 g, 폴리에틸렌 글리콜 CAS No. 122525-99-9를 포함한 조닐(ZONYL) FS0-100 플루오로텔로머

모노에테르(미국 델라웨어주 월링톤 소재의 이. 아이. 듀폰 디 네모아 엔드 캄피니) 75 g(0.10 몰), MPEG-350(미국 코네티컷주 덴베리 소재의 유니온 카바이드 캄피니) 91g인 것을 제외하고는 실시예 3과 같이 제조하였다. 인화점이 93 °C(200 °F)를 초과하도록 상승된 후, 증류 포트는 36.1%의 고상물을 갖는 용액 622g을 포함하였다. 이 용액을 물로 희석하여 33% 고상물을 얻고, 페인트에 1 중량% 첨가하고, 상기한 바와 같이 평가하였다.

#### 실시예 7

##### 라텍스 세정제인 퍼플루오로알킬 폴리우레탄의 평가

전술한 재료 1중량%를 시판되는 광택 제거 라텍스 페인트에 부가하여 세정제인 실시예 3-6의 퍼플루오로알킬 폴리우레탄을 평가하였다. 페인트를 상술한 바와 같이 드로우다운하고 7일 동안 상온에서 막을 경화시켰다. 막의 세정력을 시험법 2 및 3에 기재된 바와 같이 평가하였다. 하기 결과는 청색 크레용에 대해 얻어졌다.

[표 4]

세정제인 각종의 퍼플루오로알킬 폴리우레탄의 평가

세정제			
세척 횟수	25	50	100
세정 등급			
실시예 3	2	8	8
실시예 4	4	8	9
실시예 5	2	8	10
실시예 6	2	7	9
없음	2	3	9

#### 실시예 8

##### 목재용 팽윤방지제인 폴리플루오로에탄 첨가제의 평가

실시예 3에 기재된 재료의 시료 10g을 200 g이 되도록 물로 희석하였다. 목재 조각을 상술한 시험법 4(ASTM D 4446-84)로 처리하고 7일 동안 주변 조건에서 7일 동안 공기 건조하였다. 이어서 목재 팽윤계에 위치시키고 ASTM법 의해 시험하였다. 처리된 목재는 비처리 대조물보다 35% 및 46% 적게 팽윤하였다.

#### 실시예 9

##### 경질 표면 상의 오일 반발제인 폴리플루오로에탄 첨가제의 평가

실시예 3에 기재된 재료를 물로 희석하여 5% 고상물을 얻고 페인트 솔로 하기의 표면에 도포하였다. 오일 및 물 접촉각을 측정하고 하기 표에 요약하였다.

[표 6]

경질 표면 상에서의 오일 및 물 반발성

	물 접촉각		헥사데칸 접촉각	
	전진	후진	전진	후진
대조물 콘크리트	*	*	*	*
처리된 콘크리트	*	*	127	34
대조물 벽돌	*	*	*	*
처리된 벽돌	63	0	111	38
대조물 테라코타	*	*	*	*
처리된 테라코타	86	0	128	0
대조물 정판암	0	0	*	*
처리된 정판암	62	0	95	43
대조물 화강암	51	16	12	0
처리된 화강암	42	0	80	56
대조물 대리석	52	0	12	0
처리된 대리석	46	0	84	55
대조물 목재	*	*	*	*
처리된 목재	133	0	137	0
대조물 석회암	*	*	*	*
처리된 석회암	**	**	**	**
* 액체가 표면에 흡수됨				
** 각을 측정하기에 표면이 너무 거침				

## 실시예 10

### 아스팔트에 대한 오일 반발제인 폴리플루오로에탄 첨가제의 평가

실시예 3에 기재된 재료를 물로 희석하여 5% 고상물을 얻었다. 아스팔트 조각을 이 용액으로 페인트칠하고 철야 건조하였다. 핵사데칸 및 물 소적을 표면에 배치하고 비처리 대조물과 비교되는 비드(bead)를 발견하였다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

(1) 1종 이상의 디이소시아네이트, (2) 디이소시아네이트 내의 5% 내지 80%의 이소시아네이트기와 반응하기에 충분한 양의, 1개 이상의 체레비티노프(Zerewitinoff) 수소를 포함하는 1종 이상의 플루오로 화학 화합물, (3) 디이소시아네이트 내의 5% 내지 80%의 이소시아네이트기와 반응하기에 충분한 양의, 화학식  $R_{10}-(R_2)_k-YH$ (식 중,  $R_{10}$ 은  $C_1-C_{18}$  알킬,  $C_1-C_{18}$  오메가-알케닐 라디칼, 또는  $C_1-C_{18}$  오메가-알케노일이고;  $R_2$ 는  $-[OCH_2C(R_4)H]_p-$ ,  $-[OCH_2C(CH_2Cl)H]_p-$  또는  $-C(R_5)(R_6)(OCH_2C[CH_2Cl]H)_p-$ 에 의해 임의로 말단 봉쇄된  $-C_nH_{2n}-$ 이며, 여기서  $R_4$ ,  $R_5$  및  $R_6$ 는 H 또는  $C_1-C_6$  알킬 라디칼로서 동일하거나 다르고,  $n$ 은 0 내지 12이며,  $p$ 는 1 내지 50이고;  $Y$ 는 O, S, 또는  $N(R_7)$ 이며, 여기서  $R_7$ 은 H 또는  $C_1-C_6$  알킬이고;  $k$ 는 0 또는 1임)의 1종 이상의 화합물, 및 임의로 (4) 디이소시아네이트 내의 5% 내지 60%의 이소시아네이트기와 반응하기에 충분한 양의 물

과의 반응 생성물인 폴리플루오로우레탄 화합물.

#### 청구항 2

(1) 분자 당 3개 이상의 이소시아네이트기를 포함하는 1종 이상의 폴리이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트의 혼합물, (2) 폴리이소시아네이트 내의 5% 내지 33%의 이소시아네이트기와 반응하기에 충분한 양의, 1개 이상의 체레비티노프 수소를 포함하는 1종 이상의 플루오로 화학 화합물, (3) 폴리이소시아네이트 내의 5% 내지 80%의 이소시아네이트기와 반응하기에 충분한 양의, 화학식  $R_{10}-(R_2)_k-YH$ (식 중,  $R_{10}$ 은  $C_1-C_{18}$  알킬,  $C_1-C_{18}$  오메가-알케닐 라디칼, 또는  $C_1-C_{18}$  오메가-알케노일이고;  $R_2$ 는  $-[OCH_2C(R_4)H]_p-$ ,  $-[OCH_2C(CH_2Cl)H]_p-$  또는  $-C(R_5)(R_6)(OCH_2C[CH_2Cl]H)_p-$ 에 의해 임의로 말단 봉쇄된  $-C_nH_{2n}-$ 이며, 여기서  $R_4$ ,  $R_5$  및  $R_6$ 는 H 또는  $C_1-C_6$  알킬 라디칼로서 동일하거나 다르고,  $n$ 은 0 내지 12이며,  $p$ 는 1 내지 50이고;  $Y$ 는 O, S, 또는  $N(R_7)$ 이며, 여기서  $R_7$ 은 H 또는  $C_1-C_6$  알킬이고;  $k$ 는 0 또는 1임)의 1종 이상의 화합물, 및 임의로 (4) 폴리이소시아네이트 내의 5% 내지 60%의 이소시아네이트기와 반응하기에 충분한 양의 물

과의 반응 생성물인 폴리플루오로우레탄 화합물.

#### 청구항 3

(1) 1종 이상의 디이소시아네이트, 또는 분자 당 3개 이상의 이소시아네이트기를 포함하는 폴리이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트의 혼합물, (2) 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 내의 5% 내지 80%의 이소시아네이트기와 반응하기에 충분한 양의, 1개 이상의 체레비티노프 수소를 포함하는 1종 이상의 플루오로 화학 화합물, (3) 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 내의 5% 내지 80%의 이소시아네이트기와 반응하기에 충분한 양의, 화학식  $R_{10}-(R_2)_k-YH$ (식 중,  $R_{10}$ 은  $C_1-C_{18}$  알킬,  $C_1-C_{18}$  오메가-알케닐 라디칼, 또는  $C_1-C_{18}$  오메가-알케노일이고;  $R_2$ 는  $-[OCH_2C(R_4)H]_p-$ ,  $-[OCH_2C(CH_2Cl)H]_p-$  또는  $-C(R_5)(R_6)(OCH_2C[CH_2Cl]H)_p-$ 에 의해 임의로 말단 봉쇄된  $-C_nH_{2n}-$ 이며, 여기서  $R_4$ ,  $R_5$  및  $R_6$ 는 H 또는  $C_1-C_6$  알킬 라디칼로서 동일하거나 다르고,  $n$ 은 0 내지 12이며,  $p$ 는 1 내지 50이고;  $Y$ 는 O, S, 또는  $N(R_7)$ 이며, 여기서  $R_7$ 은 H 또는  $C_1-C_6$  알킬이고;  $k$ 는 0 또는 1임)의 1종 이상의 화합물, 및 임의로 (4) 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 내의 5% 내지 60%의 이소시아네이트기와 반응하기에 충분한 양의 물

과의 반응 생성물인 폴리플루오로우레탄 화합물을 수성 매질에 혼입하는 점이 개선된 사항인, 수성 매질에 분산된 막-형성 재료의 유제, 라텍스 또는 현탁액을 포함하는 개선된 수분산성 코팅 조성물.

#### 청구항 4

제3항에 있어서, 막-형성 재료가 아크릴레이트, 아크릴, 비닐-아크릴, 비닐의 라텍스 중합체 또는 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 조성물.

#### 청구항 5

제3항에 있어서, 플루오로 화학 화합물이 40% 이상의 이소시아네이트기와 반응하기에 충분한 양의 퍼플루오로알킬이고, 화학식  $R_{10}-(R_2)_k-YH$ 의 화합물이 30% 이상의 이소시아네이트기와 반응하기에 충분한 양의 플리에틸렌 글리콜 메틸 에테르인 조성물.

#### 청구항 6

제3항의 조성물을 포함하는 건조 코팅 조성물.

#### 청구항 7

(1) 1종 이상의 디이소시아네이트, 또는 분자 당 3개 이상의 이소시아네이트기를 포함하는 폴리이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트의 혼합물, (2) 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 내의 5% 내지

80%의 이소시아네이트기와 반응하기에 충분한 양의, 1개 이상의 체레비티노프 수소를 포함하는 1종 이상의 플루오로 화학 화합물, (3) 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 내의 5% 내지 80%의 이소시아네이트기와 반응하기에 충분한 양의, 화학식  $R_{10}-(R_2)_k-YH$ (식 중,  $R_{10}$ 은  $C_1-C_{18}$  알킬,  $C_1-C_{18}$  오메가-알케닐 라디칼, 또는  $C_1-C_{18}$  오메가-알케노일이고;  $R_2$ 는  $-[OCH_2C(R_4)H]_p-$ ,  $-[OCH_2C(CH_2Cl)H]_p-$  또는  $-C(R_5)(R_6)(OCH_2C[CH_2Cl]H)_p-$ 에 의해 임의로 말단 봉쇄된  $-C_nH_{2n}-$ 이며, 여기서  $R_4$ ,  $R_5$  및  $R_6$ 는 H 또는  $C_1-C_6$  알킬 라디칼로서 동일하거나 다르고,  $n$ 은 0 내지 12이며,  $p$ 는 1 내지 50이고;  $Y$ 는 O, S, 또는  $N(R_7)$ 이며, 여기서  $R_7$ 은 H 또는  $C_1-C_6$  알킬이고;  $k$ 는 0 또는 1임)의 1종 이상의 화합물, 및 임의로 (4) 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 내의 5% 내지 60%의 이소시아네이트기와 반응하기에 충분한 양의 물

과의 반응 생성물인 폴리플루오로우레탄 화합물을 건조 전에 코팅 조성물에 첨가하는 것을 포함하는, 건조 코팅 조성물이 피복된 표면의 세정력을 개선하는 방법.

#### 청구항 8

(1) 1종 이상의 디이소시아네이트, 또는 분자 당 3개 이상의 이소시아네이트기를 포함하는 폴리이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트의 혼합물, (2) 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 내의 5% 내지 80%의 이소시아네이트기와 반응하기에 충분한 양의, 1개 이상의 체레비티노프 수소를 포함하는 1종 이상의 플루오로 화학 화합물, (3) 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 내의 5% 내지 80%의 이소시아네이트기와 반응하기에 충분한 양의, 화학식  $R_{10}-(R_2)_k-YH$ (식 중,  $R_{10}$ 은  $C_1-C_{18}$  알킬,  $C_1-C_{18}$  오메가-알케닐 라디칼, 또는  $C_1-C_{18}$  오메가-알케노일이고;  $R_2$ 는  $-[OCH_2C(R_4)H]_p-$ ,  $-[OCH_2C(CH_2Cl)H]_p-$  또는  $-C(R_5)(R_6)(OCH_2C[CH_2Cl]H)_p-$ 에 의해 임의로 말단 봉쇄된  $-C_nH_{2n}-$ 이며, 여기서  $R_4$ ,  $R_5$  및  $R_6$ 는 H 또는  $C_1-C_6$  알킬 라디칼로서 동일하거나 다르고,  $n$ 은 0 내지 12이며,  $p$ 는 1 내지 50이고;  $Y$ 는 O, S, 또는  $N(R_7)$ 이며, 여기서  $R_7$ 은 H 또는  $C_1-C_6$  알킬이고;  $k$ 는 0 또는 1임)의 1종 이상의 화합물, 및 임의로 (4) 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 내의 5% 내지 60%의 이소시아네이트기와 반응하기에 충분한 양의 물

과의 반응 생성물인 폴리플루오로우레탄 화합물을 건조 전에 코팅 조성물에 첨가하는 것을 포함하는, 건조 코팅 조성물이 피복된 표면의 오일 반발성을 개선하는 방법.

#### 청구항 9

(1) 1종 이상의 디이소시아네이트, 또는 분자 당 3개 이상의 이소시아네이트기를 포함하는 폴리이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트의 혼합물, (2) 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 내의 5% 내지 80%의 이소시아네이트기와 반응하기에 충분한 양의, 1개 이상의 체레비티노프 수소를 포함하는 1종 이상의 플루오로 화학 화합물, (3) 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 내의 5% 내지 80%의 이소시아네이트기와 반응하기에 충분한 양의, 화학식  $R_{10}-(R_2)_k-YH$ (식 중,  $R_{10}$ 은  $C_1-C_{18}$  알킬,  $C_1-C_{18}$  오메가-알케닐 라디칼, 또는  $C_1-C_{18}$  오메가-알케노일이고;  $R_2$ 는  $-[OCH_2C(R_4)H]_p-$ ,  $-[OCH_2C(CH_2Cl)H]_p-$  또는  $-C(R_5)(R_6)(OCH_2C[CH_2Cl]H)_p-$ 에 의해 임의로 말단 봉쇄된  $-C_nH_{2n}-$ 이며, 여기서  $R_4$ ,  $R_5$  및  $R_6$ 는 H 또는  $C_1-C_6$  알킬 라디칼로서 동일하거나 다르고,  $n$ 은 0 내지 12이며,  $p$ 는 1 내지 50이고;  $Y$ 는 O, S, 또는  $N(R_7)$ 이며, 여기서  $R_7$ 은 H 또는  $C_1-C_6$  알킬이고;  $k$ 는 0 또는 1임)의 1종 이상의 화합물, 및 임의로 (4) 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트 내의 5% 내지 60%의 이소시아네이트기와 반응하기에 충분한 양의 물

과의 반응 생성물인 폴리플루오로우레탄 화합물을 도포 전에 코팅 조성물에 첨가하는 것을 포함하는, 수분산성 코팅 조성물 도포시에 목재의 팽윤성을 감소시키는 방법.