



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0060107
(43) 공개일자 2017년05월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D06M 15/564 (2006.01) **C09D 175/04** (2006.01)
(52) CPC특허분류
D06M 15/564 (2013.01)
C09D 175/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7011015
(22) 출원일자(국제) 2015년09월14일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년04월24일
(86) 국제출원번호 PCT/US2015/049892
(87) 국제공개번호 WO 2016/048695
국제공개일자 2016년03월31일
(30) 우선권주장
62/055,820 2014년09월26일 미국(US)

(71) 출원인
더 케무어스 컴퍼니 에프씨, 엘엘씨
미국 엘라웨어 (우편번호 19801) 월밍턴 오렌지
스트리트 1209
(72) 발명자
쇼렌, 존 크리스토퍼
미국 19352 펜실베이니아주 링컨 유니버시티 스코
츠 클랜 로드 115
브라운, 제랄드 오론드
미국 19803 엘라웨어주 월밍تون 프로스펙트 애비뉴
104
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 심미성

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 부분 플루오르화 우레탄계 코팅

(57) 요 약

기재에 발수성 및 선택적으로 얼룩 제거성을 부여하는 화합물로서, 이 화합물은 (a) 적어도 하나의 아이소시아네이트 기-함유 화합물, (b) 적어도 하나의 아이소시아네이트-반응성 화합물 및 (c) 적어도 하나의 플루오르화 아이소시아네이트-반응성 화합물을 반응시켜 제조된다.

(72) 발명자

빈센지니, 마리오

미국 19320 펜실베이니아주 코츠빌 코비트 웨이
103

콜러, 에바

미국 19380 펜실베이니아주 웨스트 채스터 래드너
테라스 5

하이드진스카야, 타치아나

미국 19713 브라운스빌 뉴어크 코퍼필드 레인 6

명세서

청구범위

청구항 1

기재에 발수성 및 선택적으로 얼룩 제거성(stain release)을 부여하는 화합물로서,

(a) 다이아이소시아네이트 및 폴리아이소시아네이트, 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 아이소시아네이트 기-함유 화합물;

(b) 적어도 하나의 $-R^1$; $-C(O)R^1$; $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^2$; $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$; 또는 이들의 혼합물로 치환된 환형 또는 비환형 당 알코올로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 아이소시아네이트-반응성 화합물 [여기서, 환형 또는 비환형 당 알코올은 당류, 환원당, 아미노당류, 알돈산, 및 알돈산 락톤으로부터 선택되고;

각각의 n 은 독립적으로 0 내지 20이고;

각각의 m 은 독립적으로 0 내지 20이고;

$n+m$ 은 0을 초과하고;

각각의 R^1 은 독립적으로 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 5 내지 29개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기이고;

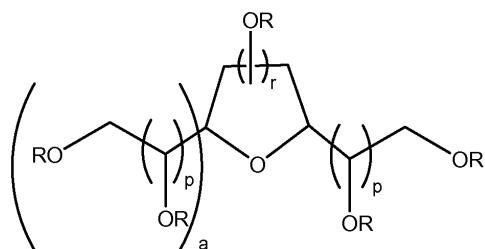
각각의 R^2 는 독립적으로 $-H$, 또는 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 6 내지 30개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기; 또는 이들의 혼합물임]; 및

(c) 플루오르화 알코올, 플루오르화 티올, 또는 플루오르화 아민으로부터 선택되는 적어도 하나의 플루오르화 아이소시아네이트-반응성 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 공정에 의해 제조되는 화합물.

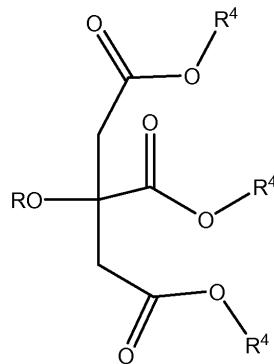
청구항 2

제1항에 있어서, 적어도 하나의 아이소시아네이트-반응성 화합물 (b)는 하기 화학식 IIa, 화학식 IIb, 또는 화학식 IIc로부터 선택되는 조성물:

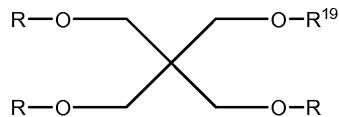
[화학식 IIa]



[화학식 IIb]



[화학식 IIc]



[상기 식에서, 각각의 R은 독립적으로 -H; $-R^1$; $-C(O)R^1$; $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^2$; 또는 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$ 이고;

각각의 n은 독립적으로 0 내지 20이고;

각각의 m은 독립적으로 0 내지 20이고;

$m+n$ 은 0을 초과하고;

r은 1 내지 3이고;

a는 0 또는 1이고;

p는 독립적으로 0 내지 2이되;

단, r이 3인 경우 a는 0이고;

각각의 R^1 은 독립적으로 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 5 내지 29개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기이고;

각각의 R^2 는 독립적으로 -H, 또는 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 6 내지 30개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기; 또는 이들의 혼합물이되,

단, X가 화학식 IIa인 경우, 적어도 하나의 R은 $-R^1$; $-C(O)R^1$; $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^2$; 또는 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$ 이고;

각각의 R^4 는 독립적으로 -H, 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 6 내지 30개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기, 또는 이들의 조합; $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^2$; 또는 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$ 이되;

단, X가 화학식 IIb인 경우, 적어도 하나의 R 또는 R^4 는 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 6 내지 30개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기, 또는 이들의 조합; $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^2$; 또는

$-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$ 이고;

각각의 R^{19} 는 $-H$, $-C(O)R^1$, 또는 $-CH_2C(CH_2OR)_3$ 이되,

단, X가 화학식 IIc인 경우, 적어도 하나의 R^{19} 또는 R은 $-C(O)R^1$, 또는 $-CH_2C(CH_2OR)_3$ 임].

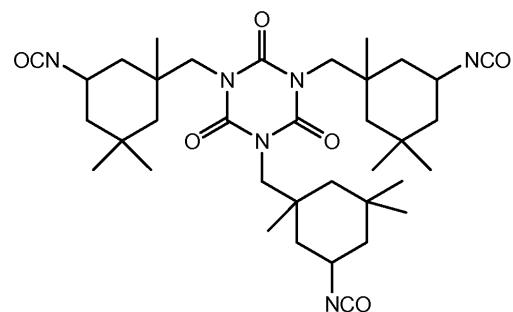
청구항 3

제2항에 있어서, 화학식 Ia, 화학식 Ib, 및 화학식 Ic의 화합물은 50% 이상 생물-기반 유래되는(bio-based derived) 조성물.

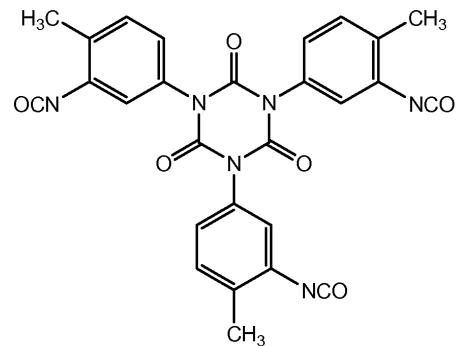
청구항 4

제1항에 있어서, 다이아이소시아네이트 또는 폴리아이소시아네이트는 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트 단일종 합체, 3-아이소시아나토메틸-3,4,4-트라이메틸사이클로헥실 아이소시아네이트, 비스-(4-아이소시아나토사이클로헥실)메탄 및 하기 화학식 Ia, 화학식 Ib, 화학식 Ic 및 화학식 Id의 다이아이소시아네이트 삼량체로 이루어진 군으로부터 선택되는 조성물:

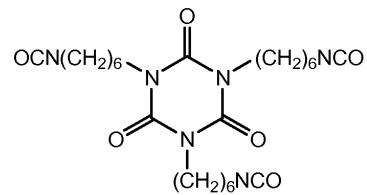
[화학식 Ia]



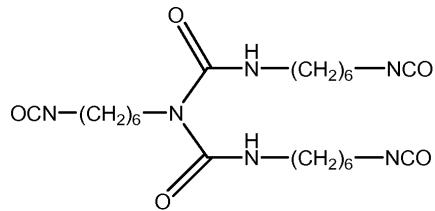
[화학식 Ib]



[화학식 Ic]



[화학식 Id]



청구항 5

제1항에 있어서, 적어도 하나의 플루오르화 아이소시아네이트-반응성 화합물 (c)는 하기 화학식의 적어도 하나의 화합물인 조성물:

[화학식 III]

R_f-A_x-Z-H

[상기 식에서,

R_f 는 1개, 2개 또는 3개의 에테르 산소 원자가 선택적으로 개재된 C_1 내지 C_{20} 의 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬이고;

X 는 0 또는 1이고;

A 는 $(CH_2)_k$, $(CH_2CF_2)_m(CH_2)_n$, $(CH_2)_oSO_2N(CH_3)(CH_2)_p$, $O(CF_2)_q(CH_2)_r$, 또는 $OCHFCF_2OE$ 이고;

Z 는 0, S, 또는 NH이고;

m 은 1 내지 4이고;

k , n , o , p , 및 r 은 각각 독립적으로 1 내지 20이고;

E 는 산소, 황, 또는 질소 원자가 선택적으로 개재된 C_2 내지 C_{20} 선형 또는 분지형 알킬 기; 환형 알킬 기, 또는 C_6 내지 C_{10} 아릴 기임].

청구항 6

제5항에 있어서, R_f 는 개재되지 않은 선형 C_2 내지 C_6 퍼플루오로알킬이고, x 는 1인 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

(d) 물, 하기 화학식 IVa의 적어도 하나의 유기 화합물, 하기 화학식 IVb의 적어도 하나의 유기 화합물, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물을 반응시키는 단계를 추가로 포함하는 조성물:

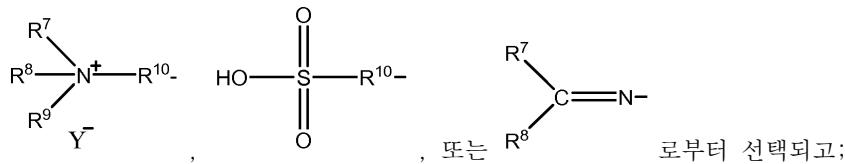
[화학식 IVa]

R^5-X ,

[화학식 IVb]

$R^{15}-(OCH_2CH(OR^{16})CH_2)_z-OR^{17}$,

[상기 식에서, R^5 는 적어도 하나의 불포화 기를 선택적으로 포함하는 $-C_1$ 내지 C_{30} 선형 또는 분지형 알킬, 하이드록시-작용성 C_1 내지 C_{30} 선형 또는 분지형 알킬, 하이드록시-작용성 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_{30} 폴리에테르, 하이드록시-작용성 선형 또는 분지형 폴리에스테르, 하이드록시- 또는 아민-작용성 선형 또는 분지형 유기실록산, 티올-작용성 C_1 내지 C_{30} 선형 또는 분지형 알킬, 아민-작용성 C_1 내지 C_{30} 선형 또는 분지형 알킬,



R^7 , R^8 , 및 R^9 는 각각 독립적으로, $-H$, $-C_1$ 내지 C_6 알킬, 또는 이들의 조합이고;

R^{10} 은 1 내지 20개의 탄소의 2가 알킬 기이고;

X 는 $-OH$, $-C(O)OH$, $-SH$, $-NH(R^{12})$, $-O-(CH_2CH_2O)_s(CH(CH_3)CH_2O)_t-H$ 또는 $-[C(O)]-O-(CH_2CH_2O)_s(CH(CH_3)CH_2O)_t-H$ 로부터 선택되는 아이소시아네이트-반응성 기이고;

R^{12} 는 $-H$ 또는 1가 C_1 내지 C_6 알킬 기이고;

R^{15} , R^{16} , 및 R^{17} 은 각각 독립적으로 $-H$; $-R^{18}$; $-C(O)R^{18}$ 이되, 단, 적어도 하나의 R^{15} , R^{16} , 또는 R^{17} 은 $-H$ 이고;

R^{18} 은 독립적으로 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 5 내지 29개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기이고;

z 는 1 내지 15이고;

Y 는 $-Cl$ 이고;

s 는 0 내지 50의 정수이고;

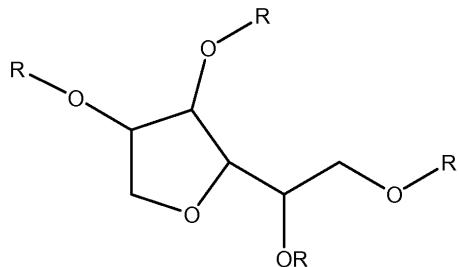
t 는 0 내지 50의 정수이고;

$s+t$ 는 0을 초과함].

청구항 8

제2항에 있어서, 화학식 IIa는 하기 화학식 IIa'로서 추가로 정의되는 조성물:

[화학식 IIa']

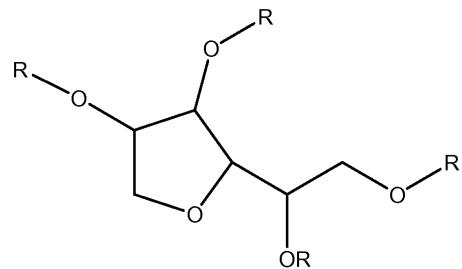


[상기 식에서, R 은 독립적으로 $-H$; $-R^1$; 또는 $-C(O)R^1$ 임].

청구항 9

제2항에 있어서, 화학식 IIa는 하기 화학식 IIa'로서 추가로 정의되는 조성물:

[화학식 IIa']

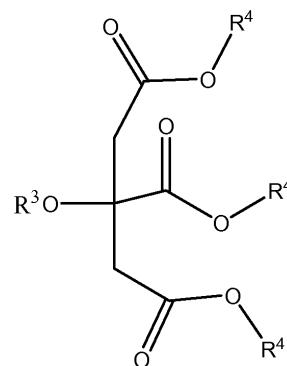


[상기 식에서, R은 독립적으로 $-H$; $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^2$; 또는 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$ 임].

청구항 10

제2항에 있어서, (b)는 하기 화학식 IIb인 조성물:

[화학식 IIb]

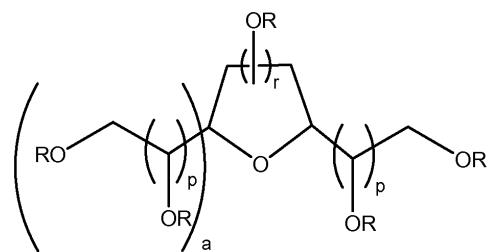


청구항 11

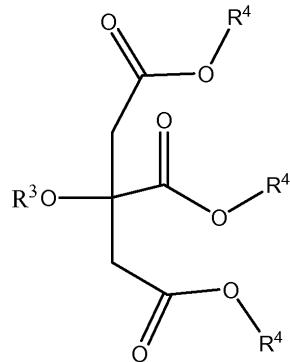
(a) 아이소시아네이트, 다이아이소시아네이트, 폴리아이소시아네이트, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 적어도 하나의 아이소시아네이트 기-합유 화합물;

(b) 하기 화학식 IIa, 화학식 IIb, 또는 화학식 IIc로부터 선택되는 적어도 하나의 아이소시아네이트-반응성 화합물:

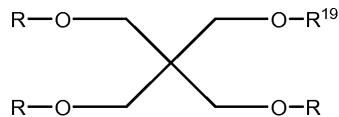
[화학식 IIa]



[화학식 IIb]



[화학식 IIc]



[상기 식에서, 각각의 R은 독립적으로 -H; $-R^1$; $-C(O)R^1$; $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^2$; 또는 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$ 이고;

각각의 n은 독립적으로 0 내지 20이고;

각각의 m은 독립적으로 0 내지 20이고;

$m+n$ 은 0을 초과하고;

각각의 R^1 은 독립적으로 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 5 내지 29개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기이고;

각각의 R^2 는 독립적으로 -H, 또는 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 6 내지 30개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기; 또는 이들의 혼합물이되,

단, 화합물이 화학식 IIa의 것인 경우, R 또는 R^2 중 적어도 하나는 -H이고;

각각의 R^3 은 독립적으로 -H; $-R^1$; $-C(O)R^1$; $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^2$; 또는 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$ 이고;

각각의 R^4 는 독립적으로 -H, 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 6 내지 30개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기, 또는 이들의 조합; $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^2$; 또는 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$ 이고;

각각의 n' 는 독립적으로 0 내지 20이고;

각각의 m' 는 독립적으로 0 내지 20이고;

$m'+n'$ 은 0을 초과하되;

단, 화합물이 화학식 IIb인 경우, 적어도 하나의 R^2 , R^3 또는 R^4 는 -H이고;

각각의 R^{19} 는 -H, $-C(O)R^1$, 또는 $-CH_2C(CH_2OR)_3$ 이되,

단, 화합물이 화학식 Ic인 경우, 적어도 하나의 R^{19} 또는 R은 -H임]; 및

(c) 플루오르화 알코올, 플루오르화 티올, 또는 플루오르화 아민으로부터 선택되는 적어도 하나의 플루오르화 아이소시아네이트-반응성 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 조성물의 제조 방법.

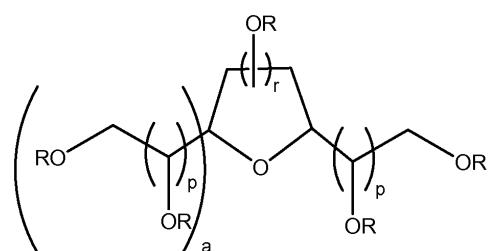
청구항 12

섬유질 기재의 처리 방법으로서,

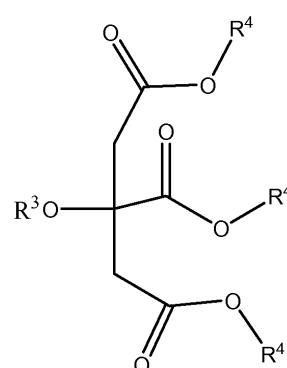
(a) 다이아이소시아네이트 및 폴리아이소시아네이트, 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 아이소시아네이트 기-함유 화합물, 및

(b) 하기 화학식 IIa, 화학식 IIb, 또는 화학식 IIc로부터 선택되는 적어도 하나의 아이소시아네이트-반응성 화합물:

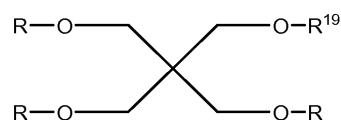
[화학식 IIa]



[화학식 IIb]



[화학식 IIc]



[상기 식에서, 각각의 R은 독립적으로 -H; -R¹; -C(O)R¹; -(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mR²; 또는 -(CH₂CH₂O)_n(CH(CH₃)CH₂O)_mC(O)R¹이고;

각각의 n은 독립적으로 0 내지 20이고;

각각의 m은 독립적으로 0 내지 20이고;

m+n은 0을 초과하고;

각각의 R¹은 독립적으로 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 5 내지 29개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기이고;

각각의 R²는 독립적으로 -H, 또는 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 6 내지 30개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기; 또는 이들의 혼합물이되,

단, 화합물이 화학식 IIa의 것인 경우, R 또는 R² 중 적어도 하나는 -H이고;

각각의 R³은 독립적으로 -H; -R¹; -C(O)R¹; -(CH₂CH₂O)_n·(CH(CH₃)CH₂O)_mR²; 또는 -(CH₂CH₂O)_n·(CH(CH₃)CH₂O)_mC(O)R¹이고;

각각의 R⁴는 독립적으로 -H, 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 6 내지 30개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기, 또는 이들의 조합; -(CH₂CH₂O)_n·(CH(CH₃)CH₂O)_mR²; 또는 -(CH₂CH₂O)_n·(CH(CH₃)CH₂O)_mC(O)R¹이고;

각각의 n'은 독립적으로 0 내지 20이고;

각각의 m'은 독립적으로 0 내지 20이고;

m'+n'은 0을 초과하되;

단, 화합물이 화학식 IIb인 경우, 적어도 하나의 R², R³ 또는 R⁴는 -H이고;

각각의 R¹⁹는 -H, -C(O)R¹, 또는 -CH₂C[CH₂OR]₃이되,

단, 화합물이 화학식 IIc인 경우, 적어도 하나의 R¹⁹ 또는 R은 -H임]; 및

(c) 플루오르화 알코올, 플루오르화 티올, 또는 플루오르화 아민으로부터 선택되는 적어도 하나의 플루오르화 아이소시아네이트-반응성 화합물을 반응시켜 제조되는 화합물을 기재의 표면에 적용하는 단계를 포함하며;

상기 화합물은 발수성 및 선택적으로 열룩 제거성을 상기 화합물에 접촉된 기재에 제공하는 섬유질 기재의 처리 방법.

청구항 13

제12항의 방법에 따라 처리된 기재.

청구항 14

제13항에 있어서, 면, 셀룰로오스, 모, 견, 레이온, 나일론, 아라미드, 아세테이트, 아크릴, 황마(jute), 사이잘마(sisal), 씨 그래스(sea grass), 코이어(coir), 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리올레핀, 폴리아크릴로니트릴, 폴리프로필렌, 폴리아라미드, 또는 그 블렌드의 섬유, 얀(yarn), 직물(fabric), 직물 블렌드, 텍스타일(textile), 스펀레이스 부직물, 카펫, 종이 또는 가죽인 기재.

청구항 15

제1항의 화합물의 수성 분산액을 포함하는, 발수성 및 선택적으로 열룩 제거성을 기재에 부여하는 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 지속성 있는 발수성 및 선택적으로 열룩 제거성(stain release)을 텍스타일에 부여하기에 유용한 유기 우레탄 화합물을 포함하는 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

다양한 조성물이 발수성 및 선택적으로 열룩 제거성을 텍스타일 기재(textile substrate)에 제공하기 위한 처리제로서 유용한 것으로 알려져 있다. 다수의 그러한 처리제는 플루오르화 중합체 및 공중합체, 또는 비-플루오르화 중합체 및 공중합체이다. 비-플루오르화 화합물을 주로 폴리아크릴레이트계 또는 우레탄계 공중합체이다.

[0003]

플루오르화 공중합체는 우수한 발수성 및 발유성을 제공한다. 비-플루오르화 발수제를 생성하기 위한 다양한 시도가 이루어져 왔다. 비-플루오르화 공중합체는 텍스타일에 발수성 및 선택적으로 열룩 제거성을 제공하는

것으로 알려져 있지만, 플루오르화 대응물보다는 덜 효과적이다.

[0004] 무어(Moore)는, 미국 특허 제6,864,312호에서, 내습성을 제공하는 폴리우레탄 중합체를 개시한다. 무어는 폴리우레탄 중합체 입자 분산액을 권리 범위로 청구하며, 여기서 폴리우레탄 중합체는 폴리아이소시아네이트 및 폴리올을 포함하는 제형으로부터 제조된 아이소시아네이트-종결된 예비중합체이다.

발명의 내용

[0005] 플루오르화 처리제에 필적하는 성능 결과를 가지면서, 발수성 및 선택적으로 얼룩 제거성을 텍스타일에 제공하는 화합물에 대한 요구가 존재한다. 본 발명은 상기 요구를 충족시킨다.

[0006] 본 발명은 지속성 있는 발수성 및 선택적으로 얼룩 제거성을 텍스타일에 부여하기에 유용한 부분 플루오르화 유기 우레탄 화합물을 포함한다. 이러한 부분 플루오르화 우레탄은 증가된 지속성 있는 발수성 및 선택적으로 얼룩 제거성을 텍스타일에 제공하며, 몇몇 플루오르화 발수제 화합물에 필적한다.

[0007] 본 발명은, 기재에 발수성 및 선택적으로 얼룩 제거성을 부여하는 화합물을 추가로 포함하며, 상기 화합물은

[0008] (a) 다이아이소시아네이트 및 폴리아이소시아네이트, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 적어도 하나의 아이소시아네이트 기-함유 화합물; (b) 적어도 하나의 $-R^1$, $-C(O)R^1$, $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^2$, $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$, 또는 이들의 혼합물로 치환된 환형 또는 비환형 당 알코올로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 아이소시아네이트-반응성 화합물 [여기서, 환형 또는 비환형 당 알코올은 당류, 환원당, 아미노당류, 알돈산, 또는 알돈산 락톤으로부터 선택되고; 각각의 n은 독립적으로 0 내지 20이고; 각각의 m은 독립적으로 0 내지 20이고; m+n은 0을 초과하고; 각각의 R^1 은 독립적으로 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 5 내지 29개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기이고; 각각의 R^2 는 독립적으로 $-H$, 또는 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 6 내지 30개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기, 또는 이들의 혼합물임]; 및 (c) 플루오르화 알코올, 플루오르화 티올, 또는 플루오르화 아민으로부터 선택되는 적어도 하나의 플루오르화 아이소시아네이트-반응성 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 공정에 의해 제조된다.

[0009] 다른 실시 형태에서, 본 발명은, (a) 다이아이소시아네이트 및 폴리아이소시아네이트, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 적어도 하나의 아이소시아네이트 기-함유 화합물; (b) 적어도 하나의 $-R^1$, $-C(O)R^1$, $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^2$, $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$, 또는 이들의 혼합물로 치환된 환형 또는 비환형 당 알코올로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 아이소시아네이트-반응성 화합물 [여기서, 환형 또는 비환형 당 알코올은 당류, 환원당, 아미노당류, 알돈산, 또는 알돈산 락톤으로부터 선택되고; 각각의 n은 독립적으로 0 내지 20이고; 각각의 m은 독립적으로 0 내지 20이고; m+n은 0을 초과하고; 각각의 R^1 은 독립적으로 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 5 내지 29개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기이고; 각각의 R^2 는 독립적으로 $-H$, 또는 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 6 내지 30개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기, 또는 이들의 혼합물임]; 및 (c) 플루오르화 알코올, 플루오르화 티올, 또는 플루오르화 아민으로부터 선택되는 적어도 하나의 플루오르화 아이소시아네이트-반응성 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 화합물의 제조 방법에 관한 것이다.

[0010] 본 발명은 또한 (a) 다이아이소시아네이트, 폴리아이소시아네이트, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 적어도 하나의 아이소시아네이트 기-함유 화합물; (b) 적어도 하나의 $-R^1$, $-C(O)R^1$, $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^2$, $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$, 또는 이들의 혼합물로 치환된 환형 또는 비환형 당 알코올로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 아이소시아네이트-반응성 화합물 [여기서, 환형 또는 비환형 당 알코올은 당류, 환원당, 아미노당류, 알돈산, 또는 알돈산 락톤으로부터 선택되고; 각각의 n은 독립적으로 0 내지 20이고; 각각의 m은 독립적으로 0 내지 20이고; m+n은 0을 초과하고; 각각의 R^1 은 독립적으로 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 5 내지 29개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기이고; 각각의 R^2 는 독립적으로 $-H$, 또는 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 6 내지 30개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기,

또는 이들의 혼합물임]; 및 (c) 플루오르화 알코올, 플루오르화 티올, 또는 플루오르화 아민으로부터 선택되는 적어도 하나의 플루오르화 아이소시아네이트-반응성 화합물을 포함하는 시약의 반응 생성물을 포함하는 화합물과 섬유질 기재를 접촉시키는 단계를 포함하는, 표면 효과를 섬유질 기재에 제공하는 방법에 관한 것이다.

[0011] 본 화합물은 추가적인 반응물, 예를 들어 추가적인 유기 화합물 및/또는 물을 추가로 포함할 수 있다. 물을 사용하여 미반응 아이소시아네이트를 가교결합시켜서 우레아 연결기를 생성할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 본 명세서에서 모든 상표는 대문자로 표시된다.

[0013] 본 발명은 섬유질 기재에 발수성 및 선택적으로 얼룩 제거성을 부여하기 위한 화합물을 제공한다. 생성된 화합물은 전통적인 구매가능한 비-플루오르화 처리제와 비교하여 처리된 기재에 발수성의 향상된 성능 및 지속성을 제공한다. 본 발명의 시재료는 생물-공급원(bio-source) 재료로부터 유래될 수 있다.

[0014] 본 발명은, (a) 다이아이소시아네이트, 폴리아이소시아네이트, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 적어도 하나의 아이소시아네이트 기-함유 화합물; (b) 적어도 하나의 $-R^1$, $-C(O)R^1$, $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^2$, $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$, 또는 이들의 혼합물로 치환된 환형 또는 비환형 당 알코올로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 아이소시아네이트-반응성 화합물 [여기서, 환형 또는 비환형 당 알코올은 당류, 환원당, 아미노당류, 알돈산, 또는 알돈산 락톤으로부터 선택되고; 각각의 n은 독립적으로 0 내지 20이고; 각각의 m은 독립적으로 0 내지 20이고; m+n은 0을 초과하고; 각각의 R^1 은 독립적으로 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 5 내지 29개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기이고; 각각의 R^2 는 독립적으로 $-H$, 또는 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 6 내지 30개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기, 또는 이들의 혼합물임]; 및

(c) 플루오르화 알코올, 플루오르화 티올, 또는 플루오르화 아민으로부터 선택되는 적어도 하나의 플루오르화 아이소시아네이트-반응성 화합물을 포함하는 시약의 반응 생성물을 포함하는 화합물에 관한 것이다.

[0016] 적합한 아이소시아네이트 기-함유 화합물은, 주로 둘 이상의 아이소시아네이트 기를 갖는 임의의 다이아이소시아네이트 또는 폴리아이소시아네이트일 수 있다. 예를 들어, 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트 단일중합체가 본 발명에 사용하기에 적합하며 구매가능하다. 소량의 다이아이소시아네이트가 다수의 아이소시아네이트 기를 갖는 생성물 중에 남아 있을 수 있는 것으로 인식된다. 이의 예는 잔류하는 소량의 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트를 함유하는 뷰렛이다.

[0017] Q가 아이소시아누레이트 기를 갖는 3가 선형 알킬렌인 경우, 탄화수소 다이아이소시아네이트-유도된 아이소시아누레이트 삼량체가 폴리아이소시아네이트 반응물로서 사용하기에 또한 적합하다. 데스모두르(DESMODUR) N-100 (미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 코포레이션(Bayer Corporation)으로부터 입수가능한 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트계 화합물)이 바람직하다. Q가 고리화 아이소시아네이트 기를 갖는 3가 폴리방향족 고리 구조인 경우, 본 발명을 위해 유용한 다른 트라이아이소시아네이트는 3 몰의 톨루엔 다이아이소시아네이트를 반응시킴으로써 얻어지는 것이다. 톨루엔 다이아이소시아네이트의 아이소시아누레이트 삼량체 및 3-아이소시아나토메틸-3,4,4-트라이메틸사이클로헥실 아이소시아네이트의 아이소시아누레이트 삼량체가 본 발명의 목적에 유용한 트라이아이소시아네이트의 다른 예이며, 메탄-트리스-(페닐아이소시아네이트)도 그러하다. 다이아이소시아네이트와 같은 폴리아이소시아네이트의 전구체가 또한 폴리아이소시아네이트를 위한 기재로서 본 발명에 사용하기에 적합하다. 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 코포레이션으로부터의 데스모두르 N-3300, 데스모두르 N-3600, 데스모두르 Z-4470, 데스모두르 H, 데스모두르 N3790, 및 데스모두르 XP 2410, 및 비스-(4-아이소시아나토사이클로헥실)메탄이 본 발명에서 또한 적합하다.

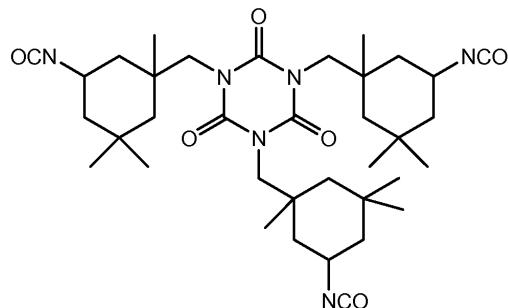
[0018] 바람직한 폴리아이소시아네이트 반응물은 뷰렛 구조를 포함하는 지방족 및 방향족 폴리아이소시아네이트, 또는 아이소시아네이트를 포함하는 폴리다이메틸 실록산이다. 그러한 폴리아이소시아네이트는 또한 지방족 및 방향족 치환체 둘 모두를 포함할 수 있다.

[0019] 예를 들어 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 코포레이션으로부터 데스모두르 N-100, 데스모두르 N-75 및 데스모두르 N-3200으로 구매가능한 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트 단일중합체; 예를 들어 데스모두르 I (바이엘 코포레이션)로 입수가능한 3-아이소시아나토메틸-3,4,4-트라이메틸사이클로헥실 아이소시아네이트;

예를 들어 데스모두르 W (바이엘 코포레이션)로 입수가능한 비스-(4-아이소시아나토사이클로헥실)메탄 및 하기 화학식 Ia, 화학식 Ib, 화학식 Ic, 화학식 Id, 및 화학식 Ie의 다이아이소시아네이트 삼량체가, 본 명세서에서 본 발명의 모든 실시 형태에 대해 (폴리)아이소시아네이트 반응물로서 바람직하다:

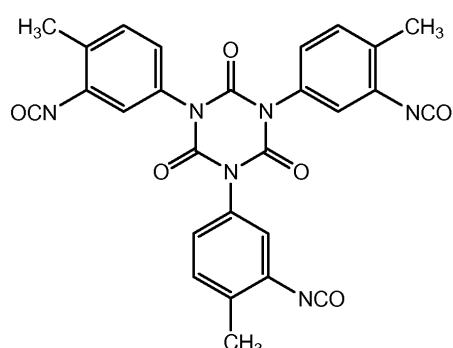
[0020]

[화학식 Ia]



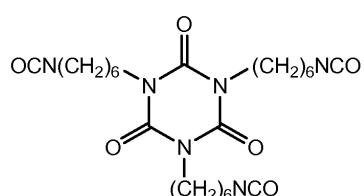
[0021]

[화학식 Ib]



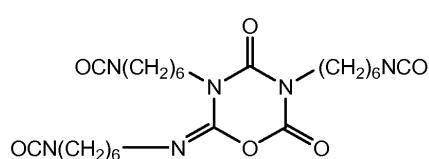
[0023]

[화학식 Ic]



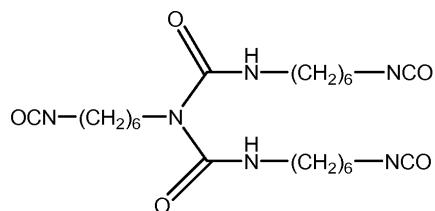
[0025]

[화학식 Id]



[0027]

[화학식 Ie]



[0029]

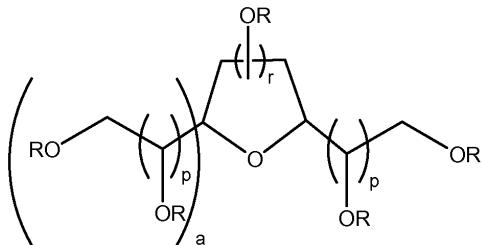
다이아이소시아네이트 삼량체 (화학식 IIIa 내지 화학식 IIId)는 각각, 예를 들어 데스모두르 Z4470, 데스모두르 IL, 데스모두르 N-3300, 및 데스모두르 XP2410으로서 바이엘 코포레이션으로부터 입수가능하다.

[0031] 적어도 하나의 아이소시아네이트-반응성 화합물 (b)는 적어도 하나의 $-R^1$, $-C(O)R^1$, $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^2$, $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$, 또는 이들의 혼합물로 치환된 환형 또는 비환형 당 알코올을 포함한다. 치환된 당 알코올과 아이소시아네이트 성분의 반응은 치환된 당 알코올의 잔기 및 아이소시아네이트의 잔기를 갖는 우레탄 결합을 산출할 것이다. 용어 "환형 또는 비환형 당 알코올의 잔기"는 하나 이상의 H 원자가 하이드록실기 $-OH$ 로부터 제거된 때의 환형 또는 비환형 당 알코올의 분자 구조로서 본 명세서에서 정의된다. 우레탄 작용기는 다이아이소시아네이트 또는 폴리아이소시아네이트를 적어도 하나의 $-R^1$; $-C(O)R^1$; $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^2$; $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CHO)_mC(O)R^1$; 또는 이들의 혼합물로 치환된 환형 또는 비환형 당 알코올과 반응시키는 것을 포함하는 임의의 적합한 방법에 의해 형성될 수 있다. 용어 "아이소시아네이트, 다이아이소시아네이트, 또는 폴리아이소시아네이트의 잔기"는 모든 아이소시아네이트 기 NCO가 제거된 아이소시아네이트, 다이아이소시아네이트 또는 폴리아이소시아네이트의 분자 구조로서 본 명세서에서 정의된다.

[0032] 환형 또는 비환형 당 알코올은 당류, 환원당, 아미노당류, 알돈산, 또는 알돈산 락톤으로부터 선택되고, 적어도 하나의 $-R^1$; $-C(O)R^1$; $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^2$; $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$; 또는 이들의 혼합물로 치환된다. 치환된 당 알코올은 (b') 적어도 하나의 당 알코올과 (b'') 적어도 하나의 지방산 또는 알콕시화 지방산을 반응시켜 형성될 수 있다. 이러한 단계는 임의의 적합한 에스테르화 공정에 의해 수행될 수 있다. 예를 들어, 미국 특허 제4,297,290호는 소르비탄 에스테르의 합성을 기재하는데, 알칼리 촉매의 존재 하에 무수 소르비톨을 지방산과 반응시킨다. 그러한 당 알코올 (b')의 예에는 알도스 및 케토스, 예를 들어 테트로스, 펜토스, 헥소스 및 헵토스로부터 유도된 화합물이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 특정한 예에는 글루코스, 글리세르알데하이드, 에리트로스, 아라비노스, 리보스, 아라비노스, 알로스, 알트로스, 만노스, 자일로스, 릭소스, 굴로스, 갈락토스, 탈로스, 프룩토스, 리불로스, 만노헵톨로스, 세도헵톨로스, 트레오스, 에리트리톨, 트레이톨, 글루코파라노스, 만노파라노스, 탈로파라노스, 알로파라노스, 알트로파라노스, 아이도파라노스, 굴로파라노스, 글루시톨, 만니톨, 에리트리톨, 소르비톨, 아라비톨, 자일리톨, 리비톨, 갈락티톨, 푸시톨, 이디톨, 이노시톨, 펜타에리트리톨, 다이펜타에리트리톨, 볼레미톨, 글루콘산, 글리세르산, 자일론산, 갈락타르산, 아스코르브산, 시트르산, 글루콘산 락톤, 글리세르산 락톤, 자일론산 락톤, 글루코사민, 갈락토사민 또는 이들의 혼합물이 포함된다. 본 발명에 사용되는 환형 또는 비환형 당 알코올은, 지방산과의 에스테르화를 포함하는 임의의 적합한 방법에 의해, 적어도 하나의 $-R^1$; $-C(O)R^1$; $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^2$; 또는 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$ 로 치환되어, 하이드록시-작용성 치환된 당 알코올을 형성한다. 적합한 지방산 (b'')에는 카프릴산, 카프르산, 라우르산, 미스테르산, 팔미트산, 스테아르산, 아라키드산, 베렌산, 리그노세르산, 팔미톨레산, 리네올산, 올레산, 에루스산 및 이들의 혼합물이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 일 실시 형태에서, R^1 은 7 내지 29개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기이고, 다른 실시 형태에서, R^1 은 9 내지 29개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기이고, 다른 실시 형태에서, R^1 은 11 내지 21개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기이다. 일 실시 형태에서, R^2 는 8 내지 30개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기이고, 다른 실시 형태에서, R^2 는 10 내지 30개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기이고, 다른 실시 형태에서, R^2 는 12 내지 22개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기이다.

[0033] 일 실시 형태에서, 아이소시아네이트-반응성 화합물 (b)는 하기 화학식 IIa, 화학식 IIb 또는 화학식 IIc로부터 선택된다:

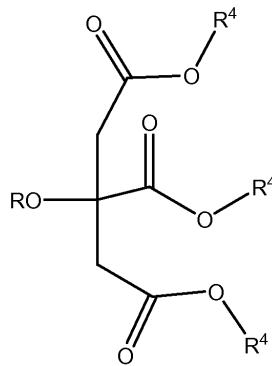
[0034] [화학식 IIa]



[0035]

[0036]

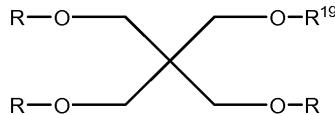
[화학식 IIb]



[0037]

[0038]

[화학식 IIc]



[0039]

[0040]

상기 식에서, 각각의 R은 독립적으로 $-H$; $-R^1$; $-C(O)R^1$;

[0041]

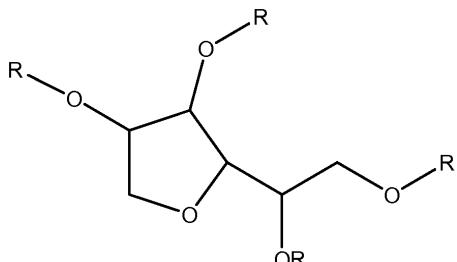
$-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^2$; 또는 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$ 이고; 각각의 n은 독립적으로 0 내지 20이고; 각각의 m은 독립적으로 0 내지 20이고; $m+n$ 은 0을 초과하고; r은 1 내지 3이고; a는 0 또는 1이고; p는 독립적으로 0 내지 2이되; 단, r이 3인 경우 a는 0이고; 각각의 R^1 은 독립적으로 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 5 내지 29개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기이고; 각각의 R^2 는 독립적으로 $-H$, 또는 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 6 내지 30개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기; 또는 이들의 혼합물이되, 단, 화학식 IIa가 선택되는 경우, 적어도 하나의 R은 $-H$ 이고 적어도 하나의 R은 $-R^1$; $-C(O)R^1$; $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^2$ 또는 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$ 이고; 각각의 R^4 는 독립적으로 $-H$, 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 6 내지 30개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기, 또는 이들의 조합; $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^2$; 또는 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$ 이되; 단, 화학식 IIb가 선택되는 경우, 적어도 하나의 R 또는 R^4 는 $-H$ 이고; 적어도 하나의 R 또는 R^4 는 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 선형 또는 분지형 알킬 기, 또는 이들의 조합; $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^2$; 또는 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$ 이고; 각각의 R^{19} 는 $-H$, $-C(O)R^1$, 또는 $-CH_2C(CH_2OR)_3$ 이되, 단, 화학식 IIc가 선택되는 경우, 적어도 하나의 R^{19} 또는 R은 $-H$ 이고; 적어도 하나의 R^{19} 또는 R은 $-C(O)R^1$, $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^2$ 또는 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$ 이다. 화학식 IIa, 화학식 IIb 또는 화학식 IIc에서, $-(CH_2CH_2O)-$ 는 옥시에틸렌 기 (EO)를 나타내고, $-(CH(CH_3)CH_2O)-$ 는 옥시프로필렌 기 (PO)를 나타낸다. 이들 화합물은 EO 기 만을 함유하거나, PO 기 만을 함유하거나, 또는 이들의 혼합물을 함유할 수 있다. 이들 화합물은 또한 예를 들어, PEG-PPG-PEG (폴리에틸렌 글리콜-폴리프로필렌 글리콜-폴리에틸렌 글리콜)로 지칭되는 트라이블록 공중합체로서 존재할 수 있다.

[0042]

아이소시아네이트-반응성 화합물 (b)가 화학식 IIa로부터의 것인 경우, 1,4-소르비탄의 에스테르, 2,5-소르비탄의 에스테르, 및 3,6-소르비탄의 에스테르를 포함하는 임의의 적합한 치환된 환원당 알코올이 사용될 수 있다. 일 실시 형태에서, 아이소시아네이트-반응성 화합물 (b)는 하기 화학식 IIa'가 되도록 화학식 IIa로부터 선택된다:

[0043]

[화학식 IIa']



[0044]

일 실시 형태에서, 적어도 하나의 R은 H이고, 적어도 하나의 R은 $-C(O)R^1$ 또는 R^1 이다. 적어도 하나의 R이 $-H$ 이고, 적어도 하나의 R이 $-C(O)R^1$ 로부터 선택되는 화학식 IIa'의 잔기를 형성하는 데 사용되는 화합물은 알킬 소르비탄으로서 일반적으로 공지되어 있다. 이를 소르비탄은 $-C(O)R^1$ 로 일치환되거나, 이치환되거나 또는 삼치환될 수 있다. 구매가능한 소르비탄, 예컨대 스판(SPAN)은 각각의 R이 H인 것 (비치환된 것)으로부터 각각의 R이 $-C(O)R^1$ (여기서, R^1 은 5 내지 29개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기임)인 소르비탄 (완전히 치환된 것)까지의 다양한 소르비탄의 혼합물; 및 그의 다양한 치환체의 혼합물을 함유한다고 공지되어 있다. 구매가능한 소르비탄은 또한 소정 양의 소르비톨, 아이소소르바이드 또는 다른 중간체 또는 부산물을 포함할 수 있다.

[0045]

일 실시 형태에서, 적어도 하나의 R은 $-C(O)R^1$ 이고, R^1 은 5 내지 29개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기이다. 다른 실시 형태에서, R^1 은 7 내지 21개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기이고, 제3 실시 형태에서, R^1 은 11 내지 21개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기이다. 이를 잔기를 형성하는 데 사용되는 바람직한 화합물에는 카프릴산, 카프르산, 라우르산, 미스테르산, 팔미트산, 스테아르산, 아라키드산, 베렌산, 리그노세르산, 및 이들의 혼합물로부터 유도되는 일치환, 이치환 및 삼치환 소르비탄이 포함된다. 특히 바람직한 화합물에는 일치환, 이치환 및 삼치환 소르비탄 스테아레이트 또는 소르비탄 베페닌이 포함된다.

[0046]

선택적으로, R^1 은 적어도 하나의 불포화 결합을 포함하는 5 내지 29개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기이다. 적어도 하나의 R이 $-C(O)R^1$ 로부터 선택되고; R^1 이 적어도 하나의 불포화 결합을 함유하는 화학식 IIa'의 잔기를 형성하는 데 사용되는 화합물의 예에는 소르비탄 트라이올레이트 (즉, R^1 이 $-C_7H_{14}CH=CHC_8H_{17}$ 임)가 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 다른 예에는 팔미톨레산, 리네올산, 아라키돈산, 및 에루스산으로부터 유도된 일치환, 이치환 및 삼치환 소르비탄이 포함되지만 이에 한정되지 않는다.

[0047]

일 실시 형태에서, R이 독립적으로 $-H$; $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^2$; 또는 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$ 로 추가로 제한되는 화학식 IIa'가 사용된다. 이러한 실시 형태에서, 적어도 하나의 R은 독립적으로 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^2$ 또는 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$ 이다. 일 태양에서, R^2 는 H이고 m 은 양의 정수여서, 치환은 소수성이다. 적어도 하나의 R이 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^2$ 또는 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$ 이고, 각각의 m 이 독립적으로 0 내지 20이고, 각각의 n 이 독립적으로 0 내지 20이고, $n+m$ 이 0을 초과하는 화학식 IIa'의 화합물은 폴리소르베이트로서 공지되어 있고, 상표명 트윈(TWEEN)으로 구매가능하다. 이를 폴리소르베이트는 알킬 기 R^1 또는 R^2 로 일치환되거나, 이치환되거나 또는 삼치환될 수 있다. 구매가능한 폴리소르베이트는, 각각의 R^2 가 H인 것 (비치환된 것)으로부터 각각의 R^1 이 5 내지 29개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기인 (완전히 치환된) 폴리소르베이트까지의 다양한 폴리소르베이트의 혼합물; 및 그의 다양한 치환체의 혼합물을 함유한다고 공지되어 있다. 화학식 IIa'의 화합물의 예에는 폴리소르베이트, 예컨대 폴리소르베이트 트라이스테아레이트, 및 폴리소르베이트 모노스테아레이트가 포함된다. $m+n$ 이 0을 초과하고, R^1 이 적어도 하나의 불포화 결합을 포함하는 화학식 IIa'의 화합물의 예에는 폴리소르베이트 트라이올레이트 (여기서, R^1 은 $C_7H_{14}CH=CHC_8H_{17}$ 임)가 포함되지만 이에 한정되지 않으며, 제품명 폴리소르베이트 80으로 상업적으로 판매된다.

시약은 R, R^1 , 및 R^2 에 대해서 다양한 값을 갖는 화합물의 혼합물을 포함할 수 있고, 또한 R^1 이 적어도 하나의 불포화 결합을 포함하는 화합물과, R^1 이 완전히 포화된 화합물의 혼합물을 포함할 수 있다.

- [0049] 일 실시 형태에서, 아이소시아네이트-반응성 화합물 (b)는 화학식 IIb로부터 선택된다. 화학식 IIb의 화합물은 알킬 시트레이트로서 공지되어 있다. 이들 시트레이트는 알킬 기로, 일치환되거나, 이치환되거나 또는 삼치환된 화합물로서 존재할 수 있다. 구매가능한 시트레이트는, 다양한 시트레이트뿐만 아니라 R 및 각각의 R^4 가 -H인 시트르산으로부터 각각의 R^4 가 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 6 내지 30개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기인 시트레이트까지의 혼합물; 및 그의 다양한 치환체의 혼합물을 함유한다고 공지되어 있다. R^1 , R^2 및 R^4 에 대해서 다양한 값을 갖는 시트레이트의 혼합물이 사용될 수 있고, 또한 R^1 이 적어도 하나의 불포화 결합을 포함하는 화합물과, R^1 이 완전히 포화된 화합물의 혼합물을 포함할 수 있다. $m+n=0$ 을 초과하고, R^4 가 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^2$; 또는 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$ 인 알킬 시트레이트가 또한 구매가능하며, R 및 각각의 R^2 가 H인 것으로부터 각각의 R^1 및/또는 R^2 가 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 5 내지 30개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기인 것까지의 다양한 치환 상태로 존재한다. 화학식 IIb의 화합물의 예에는 트라이알킬 시트레이트가 포함되지만 이에 한정되지 않는다.
- [0050] 일 실시 형태에서, 아이소시아네이트-반응성 화합물 (b)는 화학식 IIc로부터 선택된다. 화학식 IIc의 화합물은 펜타에리트리올 에스테르로서 공지되어 있다. 이들 펜타에리트리올 에스테르는 알킬 기로 일치환되거나, 이치환되거나 또는 삼치환된 것으로서 존재할 수 있다. 구매가능한 펜타에리트리올 에스테르는, R^{19} 및 각각의 R이 -H인 다양한 펜타에리트리올 에스테르로부터 각각의 R이 $-C(O)R^1$ 이고, R^1 이 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 5 내지 29개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기인 펜타에리트리올 에스테르까지의 혼합물; 및 그의 다양한 치환체의 혼합물을 함유한다고 공지되어 있다. 펜타에리트리올 에스테르는 또한 R에 대해서 상이한 사슬 길이의 혼합물을 갖는 화합물, 또는 R^1 이 적어도 하나의 불포화 결합을 포함하는 화합물과, R^1 이 완전히 포화된 화합물의 혼합물을 함유할 수 있다.
- [0051] 화학식 IIa, 화학식 IIb, 및 화학식 IIc의 화합물은 모두 생물-기반 유래될 수 있다. "생물-기반 유래된"이란, 재료의 10% 이상이 비-원유 공급원, 예컨대 식물, 다른 식생(vegetation), 및 텔로우(tallow)로부터 생성될 수 있음을 의미한다. 일 실시 형태에서, 치환된 당 알코올은 약 10% 내지 100% 생물-기반 유래된다. 일 실시 형태에서, 치환된 당 알코올은 약 35% 내지 100% 생물-기반 유래된다. 다른 실시 형태에서, 치환된 당 알코올은 약 50% 내지 100% 생물-기반 유래된다. 일 실시 형태에서, 치환된 당 알코올은 약 75% 내지 100% 생물-기반 유래된다. 일 실시 형태에서, 치환된 당 알코올은 100% 생물-기반 유래된다. 치환된 당 알코올 화합물의 평균 OH가(OH value)는 0 초과 내지 약 230의 범위일 수 있다. 일 실시 형태에서, 평균 OH가는 약 10 내지 약 175이고, 다른 실시 형태에서, 평균 OH가는 약 25 내지 약 140이다.
- [0052] 일 실시 형태에서, 적어도 하나의 플루오르화 아이소시아네이트-반응성 화합물 (c)는 하기 화학식의 적어도 하나의 화합물이다:
- [0053] [화학식 III]
- [0054] R_f-A_x-Z-H
- [0055] 상기 식에서,
- [0056] R_f 는 1개, 2개 또는 3개의 에테르 산소 원자가 선택적으로 개재된 C1 내지 C20의 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬이고;
- [0057] X는 0 또는 1이고;
- [0058] A는 $(CH_2)_k$, $(CH_2CF_2)_m(CH_2)_n$, $(CH_2)_oSO_2N(CH_3)(CH_2)_p$, $O(CF_2)_q(CH_2)_r$, 또는 $OCHFCF_2OE$ 이고;
- [0059] Z는 O, S, 또는 NH이고;
- [0060] m 은 1 내지 4이고;
- [0061] k, n, o, p, 및 r은 각각 독립적으로 1 내지 20이고;
- [0062] E는 산소, 황, 또는 질소 원자가 선택적으로 개재된 C₂ 내지 C₂₀ 선형 또는 분지형 알킬 기; 환형 알킬 기, 또는

C_6 내지 C_{10} 아릴 기이다.

[0063] 추가의 실시 형태에서, R_f 는 개재되지 않은 선형 C_2 내지 C_6 퍼플루오로알킬이고, x 는 1이다.

[0064] 일 실시 형태에서, 반응성 화합물 (c)는 최종 생성물의 얼룩 제거성을 개선하는 데 사용될 수 있는 플루오르화 알코올일 수 있다. 임의의 적합한 플루오르화 알코올이 사용될 수 있다. 이러한 플루오르화 알코올은, Z 는 0이고, R_f 는 CH_2 , CH_2CH_2 , SO_2N , CFH , S , 또는 0가 선택적으로 개재된 C_1 내지 C_{20} 퍼플루오로알킬 기이고; A 는 직접 결합 또는 C_1 내지 C_6 알킬렌 기인 화학식 II를 갖는다. R_f 및 A 는 선형 또는 분지형일 수 있다. 일 태양에서, 플루오르화 알코올은, R_f 가 선형 퍼플루오로알킬 기이고 A 가 CH_2CH_2 인 텔로머계 알코올이다. 일 태양에서, R_f 는 C_2 내지 C_6 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 기이다. 플루오르화 알코올의 구체적인 예에는 R_fOH , $R_fCH_2CH_2OH$, $R_fSO_2NHCH_2CH_2OH$, $R_fCH_2CH_2SCH_2CH_2OH$, $R_fCH_2CH_2CF_2CF_2CH_2CH_2OH$, $R_fCH_2CH_2(CF_2CF_2CH_2CH_2)_2OH$, $R_fCH_2CF_2CH_2CH_2OH$, $R_fCH_2CF_2CH_2CF_2CH_2CH_2OH$, $R_fOCF_2CF_2CH_2CH_2OH$, $R_fCH_2OCH_2CH_2OH$, $R_fCHFCH_2CH_2OH$, $R_fCH_2O(CH_2)_6OH$, $(CF_3)_2CFCH_2CH_2OH$, $(CF_3)_2CFCH_2CH_2$ CH_2OH , $R_fCH_2CH_2SO_2NHCH_2CH_2OH$, $R_fCH_2CH_2SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$, $R_fCH_2CH_2SO_2N(CH_2CH_3)CH_2CH_2OH$, $R-(CF(CF_3)CF_2O)_yCH_2OH$, $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CH_2OH$, 또는 $R_fCH_2OC_2F_4CH_2OCH_2CH_2OH$ 가 포함되지만 이에 한정되지 않는다.

[0065] 추가의 실시 형태에서 화합물 (c)는 최종 생성물의 얼룩 제거성을 개선하는 데 사용될 수 있는 플루오르화 티올일 수 있다. 임의의 적합한 플루오르화 티올이 사용될 수 있다. 이러한 플루오르화 티올은, Z 는 S 이고 R_f 는 C_2 내지 C_{20} 퍼플루오로알킬 기로부터 선택되되, 단 i) 퍼플루오로알킬의 하나의 불소 원자는 적어도 하나의 산소, 메틸렌, 또는 에틸렌이 선택적으로 개재될 수 있고; A 는 적어도 하나의 2가 유기 기가 선택적으로 개재된 C_2-C_{12} 하이드로카르빌렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 화학식 II를 갖는다. R_f 및 A 는 선형 또는 분지형일 수 있다.

[0066] 추가의 실시 형태에서 화합물 (c)는 최종 생성물의 얼룩 제거성을 개선하는 데 사용될 수 있는 플루오르화 아민일 수 있다. 임의의 적합한 플루오르화 아민이 사용될 수 있다. 이러한 플루오르화 아민은, Z 는 NH 이고 R_f 는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 플루오로카본 또는 퍼플루오로카본이고, A 는 연결 다이-라디칼 C_1 내지 C_{20} 알킬, C_6 내지 C_{20} 아릴, $0-R^{-1}-S(O)_k-R^{1'}$, $R^1-S(O)_k-R^{1'}$, $R^1-NR^2-R^{1'}$, C_1 내지 C_{20} 치환된 알킬, C_6 내지 C_{20} 치환된 아릴, 또는 이들의 조합이고, $k=0$ 또는 1이고; R^1 또는 $R^{1'}$ 은 독립적으로 C_1 내지 C_{10} 알킬, C_6 내지 C_{10} 아릴, C_1 내지 C_{10} 치환된 알킬, C_6 내지 C_{10} 치환된 아릴, 또는 이들의 조합이고, R^2 는 H , C_1 내지 C_{10} 알킬, C_6 내지 C_{10} 아릴, C_1 내지 C_{10} 치환된 알킬, 또는 C_6 내지 C_{10} 치환된 아릴인 화학식 II를 갖는다. A , R^1 , $R^{1'}$, 또는 R^2 는 또한 하나 이상의 불소 또는 다른 할로겐 원자, 또는 R_f 와 동일하거나 상이할 수 있는 하나 이상의 플루오로카본 또는 퍼플루오로카본 기를, 하나 이상의 수소 원자에 대한 치환체로서 가질 수 있다.

[0067] 적합한 플루오르화 아민의 예는 폴리플루오르화 또는 퍼플루오르화 메틸아민, 다이메틸아민, 트라이메틸아민, 에틸아민, 다이에틸아민, 트라이에틸아민, 에틸메틸아민, 에틸다이메틸아민, 다이에틸메틸 아민, 프로필아민, 다이프로필아민, 트라이프로필아민, 부틸아민, 다이부틸아민, 트라이부틸아민, 펜틸아민, 다이펜틸아민, 트라이펜틸아민, 헥실아민, 다이헥실아민, 트라이헥실 아민, 헵틸아민, 다이헵틸아민, 트라이헵틸아민, 옥틸아민, 다이옥틸아민, 트라이옥틸아민, 노닐아민, 다이노닐아민, 트라이노닐아민, 데실아민, 다이데실아민, 트라이데실아민, 운데실아민, 다이운데실아민, 트라이운데실아민, 도데실아민, 다이도데실아민 또는 트라이도데실아민이다. 이러한 퍼플루오르화 또는 폴리플루오르화 알킬, 다이알킬 또는 트라이알킬 아민과 관련하여, 아민 내의 수소 원자의 40% 이상, 더욱 바람직하게는 55% 이상, 가장 바람직하게는 70%가 불소 원자로 대체되는 것이 바람직하다. 수소 원자 중 단지 일부만 불소 원자로 대체되는 경우, 나머지 수소 원자는 가능한 한 질소 원자에 가까운 것이 바람직하다. 폴리플루오르화 아민의 추가의 예는 퍼플루오로트라이펜틸아민, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로-1-데실아민 (1H, 1H, -2H, 2H-퍼플루오로데실아민으로 또한 공지됨) 또는 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-펜타데카플루오로-1-옥틸아민 (1H, 1H-퍼플루오로옥틸아민으로 또한 공지됨)이다.

[0068] 일 실시 형태에서, 우레탄 화합물을 형성하는 데 사용되는 시약은, 물, 하기 화학식 IVa의 유기 화합물, 또는 하기 화학식 IVb의 유기 화합물, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 적어도 하나의 추가적인 아이소시아네이트-반응성 화합물 (d)를 추가로 포함한다:

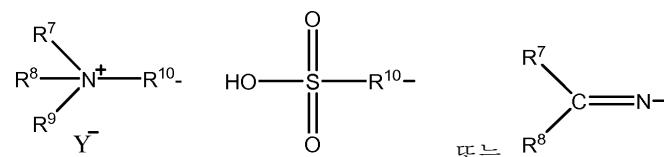
[0069] [화학식 IVa]

R^5-D

[0070] [화학식 IVb]

$R^3-(OCH_2CH(OR^3)CH_2)_z-OR^3$

[0073] 상기 식에서, R^5 는 적어도 하나의 불포화 기를 선택적으로 포함하는 $-C_1$ 내지 C_{30} 선형 또는 분지형 알킬, 하이드록시-작용성 C_1 내지 C_{30} 선형 또는 분지형 알킬, 하이드록시-작용성 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_{30} 폴리에테르, 폴리에스테르 중합체 골격을 갖는 하이드록시-작용성 선형 또는 분지형 폴리에스테르, 하이드록시-작용성 선형 또는 분지형 유기실록산, 아민-작용성 선형 또는 분지형 유기실록산, 티올-작용성 C_1 내지 C_{30} 선형 또는 분지형 알킬, 아민-작용성 C_1 내지 C_{30} 선형 또는 분지형 알킬,



[0074] [0074]로부터 선택되고; D는 $-N(R^{12})H$, $-OH$, $-COOH$, $-SH$, $-O-(CH_2CH_2O)_s(CH(CH_3CH_2O)_tH$, 또는 $(C(O)-O-(CH_2CH_2O)_s(CH(CH_3)CH_2O)_tH$ 로부터 선택되고; R^3 은 독립적으로 $-H$; $-R^{18}$; 또는 $-C(O)R^{18}$ 로부터 선택되되, 단, 적어도 하나의 R^3 은 $-H$ 이고; R^{12} 는 $-H$ 또는 1가 C_1 내지 C_6 알킬 기이고; R^7 , R^8 , 및 R^9 는 각각 독립적으로, $-H$, $-C_1$ 내지 C_6 알킬, 또는 이들의 조합이고; R^{10} 은 1 내지 20개의 탄소의 2가 알킬 기이고; R^{18} 은 독립적으로 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 5 내지 29개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기이고; z는 1 내지 15이고; Y는 Cl이고; s는 0 내지 50의 정수이고; t는 0 내지 50의 정수이고; s+t는 0을 초과한다.

[0075] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "분지형"은 작용성 사슬이 임의의 지점에서 예를 들어 4차 치환된 탄소로서 분지화될 수 있고, 임의의 수의 분지형 치환체를 함유할 수 있음을 의미한다.

[0076] 일 실시 형태에서, 본 발명은, (a) 다이아이소시아네이트, 폴리아이소시아네이트, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 적어도 하나의 아이소시아네이트 기-함유 화합물; (b) 적어도 하나의 $-R^1$, $-C(O)R^1$, $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^2$, $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$, 또는 이들의 혼합물로 치환된 환형 또는 비환형 당 알코올로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 아이소시아네이트-반응성 화합물; 및 플루오르화 알코올과, 적어도 하나의 $-R^1$, $-C(O)R^1$, $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^2$, $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$, 또는 이들의 혼합물로 치환된 환형 또는 비환형 당 알코올의 혼합물; 및 (c) 플루오르화 알코올, 플루오르화 티올, 또는 플루오르화 아민으로부터 선택되는 적어도 하나의 플루오르화 아이소시아네이트-반응성 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 화합물의 제조 방법에 관한 것이며; 여기서, 환형 또는 비환형 당 알코올은 당류, 환원당, 아미노당류, 알돈산, 또는 알돈산 락тон으로부터 선택되고; 각각의 n은 독립적으로 0 내지 20이고; 각각의 m은 독립적으로 0 내지 20이고; m+n은 0을 초과하고; 각각의 R^1 은 독립적으로 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 5 내지 29개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기이고; 각각의 R^2 는 독립적으로 $-H$, 또는 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 6 내지 30개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기, 또는 이들의 혼합물이다.

[0077] 화합물 (b)의 혼합물을 사용하여 제조되는 그러한 화합물을 포함하는 반응 생성물은 1 단계로 제조될 수 있다. 일 실시 형태에서, 하나를 초과하는 화합물 (b)가 존재하는 경우, 합성은 순차적으로 완료될 수 있다. 높은 OH

가를 갖는 치환된 당 알코올을 사용하는 경우, 또는 화학식 IVa 또는 화학식 IVb의 다작용성 화합물을 사용하는 경우 순차적인 첨가가 특히 유용하다.

[0078] 이러한 반응은 전형적으로 반응 용기를 다이아이소시아네이트 및/또는 폴리아이소시아네이트, 적어도 하나의 아이소시아네이트-반응성 화합물 (b), 및 플루오르화 아이소시아네이트-반응성 화합물 (c)로 충전함으로써 수행된다. 시약 첨가 순서는 중요하지 않지만, 물이 사용되는 경우, 물은 아이소시아네이트(들) 및 화합물 (b) 및 화합물 (c) 이후에 첨가되어야 한다.

[0079] 충전되는 시약의 구체적인 중량은 그의 당량 및 반응 용기의 작업 용량을 기준으로 하고, 치환된 당 알코올이 제1 단계에서 소모되도록 조정된다. 아이소시아네이트-반응성 기가 없는 적합한 무수 유기 용매가 용매로서 전형적으로 사용된다. 케톤이 바람직한 용매이며, 메틸아이소부틸케톤 (MIBK)이 편리성 및 입수 가능성에 있어서 특히 바람직하다. 충전물을 교반하고, 온도를 약 40°C 내지 70°C로 조정한다. 전형적으로, 이어서 유기 용매 중의 염화철(III)과 같은 촉매를, 조성물의 건조 중량을 기준으로 전형적으로 약 0.01 내지 약 1.0 중량%의 양으로 첨가하고, 온도를 약 80°C 내지 100°C로 상승시킨다. 탄산나트륨과 같은 공촉매를 또한 사용할 수 있다. 물이 첨가될 경우, 초기 반응은 100% 미만의 아이소시아네이트 기가 반응하도록 수행된다. 수 시간 동안 유지한 후에 제2 단계에서, 추가적인 용매, 물, 및 선택적으로 제2 화합물을 첨가한다. 일 실시 형태에서, 추가로 수 시간 동안 또는 모든 아이소시아네이트가 반응될 때까지 혼합물을 반응되게 둔다. 이어서, 필요하다면, 우레탄 화합물에 추가적인 물을 계면활성제와 함께 첨가하고 완전히 혼합될 때까지 교반할 수 있다. 균질화 또는 초음파 처리 단계 후에, 감압에서 증발에 의해 유기 용매를 제거할 수 있으며, 본 발명의 화합물의 나머지 수성 용액 또는 분산액을 그대로 사용하거나 추가 처리할 수 있다. 수성 조성물은 본 발명의 적어도 하나의 화합물, 물 담체, 및 선택적으로 하나 이상의 계면활성제를 포함한다.

[0080] 최대 수율, 생산성 또는 제품 품질을 얻기 위한 반응 조건을 최적화하기 위하여, 임의의 또는 모든 상기 절차에 대한 다수의 변형이 또한 사용될 수 있음이 당업자에게 명백할 것이다.

[0081] 상기 기재된 바와 같은 본 발명의 조성물은 임의의 적합한 방법에 의해 섬유질 기재와 접촉한다. 그러한 방법에는 배출(exhaustion), 폼(foam), 플렉스-닙(flex-nip), 낍, 패드(pad), 키스-롤(kiss-roll), 벡(beck), 스케인(skein), 원치(winch), 액체 주입, 범람(overflow flood), 롤, 브러시, 롤러, 스프레이, 디핑(dipping), 침지(immersion) 등에 의한 적용이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 조성물은 또한 벡 염색 절차, 연속 염색 절차 또는 스팬드-라인(thread-line) 적용의 사용에 의해 접촉된다.

[0082] 본 발명의 조성물은 그 자체로, 또는 다른 선택적인 텍스타일 마감제 또는 표면 처리제와 함께 기재에 적용된다. 이러한 선택적인 추가 성분에는 추가적인 표면 효과를 달성하기 위한 처리제 또는 마감제, 또는 그러한 제제 또는 마감제와 함께 보통 사용되는 첨가제가 포함된다. 그러한 추가적인 성분은 다림질 불필요성(no iron), 다림질 용이성(easy to iron), 수축 제어, 주름 방지(wrinkle free), 퍼먼트 프레스(permanent press), 수분 제어, 유연성(softness), 강도, 미끄럼 방지(anti-slip), 정전기 방지, 스내그 방지(anti-snag), 필 방지(anti-pill), 얼룩 제거성, 오염 반발성(soil repellency), 오염 제거성(soil release), 발수성, 냄새 제어(odor control), 항미생물, 일광 차단(sun protection), 세정성, 및 유사한 효과와 같은 표면 효과를 제공하는 화합물 또는 조성물을 포함한다. 그러한 성분은 플루오르화되거나 비-플루오르화될 수 있다. 하나 이상의 그러한 처리제 또는 마감제가 본 발명의 조성물 전에, 후에, 또는 그와 동시에 기재에 적용된다. 예를 들어, 섬유질 기재에 있어서, 합성 또는 면 직물을 처리하는 경우, 미국 펠라웨어 월밍턴 소재의 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니(E. I. du Pont de Nemours and Company)로부터 입수 가능한 알카놀(ALKANOL) 6112와 같은 습윤제를 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 면 또는 면-혼방 직물을 처리할 때, 주름 방지성(wrinkle-resistant) 수지, 예를 들어, 미국 사우스캐롤라이나주 체스터 소재의 옴노바 솔루션즈(Omnova Solutions)로부터 입수 가능한 퍼마프레쉬(PERMAFRESH) EFC를 사용할 수 있다.

[0083] 그러한 처리제 또는 마감제와 함께 보통 사용되는 다른 첨가제, 예를 들어, 계면활성제, pH 조절제, 가교결합제, 습윤제, 왁스 증량제(wax extender), 및 당업자에게 공지된 다른 첨가제가 또한 선택적으로 존재한다. 적합한 계면활성제에는 음이온성, 양이온성, 비이온성, N-산화물 및 양쪽성 계면활성제가 포함된다. 그러한 첨가제의 예에는 가공 조제(processing aid), 발포제, 윤활제, 오염 방지제(anti-stain) 등이 포함된다. 조성물은 제조 설비에서, 소매 장소(retailer location)에서, 또는 설치 및 사용 이전에, 또는 소비자 장소(consumer location)에서 적용된다.

[0084] 선택적으로, 블로킹된 아이소시아네이트를 본 발명의 조성물과 함께 첨가하여 지속성을 더욱 향상시킨다 (즉, 블렌딩된 조성물로서). 본 발명에 사용하기에 적합한 블로킹된 아이소시아네이트의 예는 미국 유타주 솔트 레

이크 시티 소재의 헌츠맨 코포레이션(Huntsman Corp)으로부터 입수 가능한 포볼(PHOBOL) XAN이다. 다른 구매 가능한 블로킹된 아이소시아네이트가 또한 본 발명에 사용하기에 적합하다. 블로킹된 아이소시아네이트를 첨가하는 것이 바람직한지는 공중합체에 대한 특정 응용에 따라 좌우된다. 대부분의 현재 예상되는 응용의 경우, 사슬 사이의 만족스러운 가교결합 또는 기재에 대한 결합을 달성하기 위해서 블로킹된 아이소시아네이트가 존재할 필요는 없다. 블렌딩된 아이소시아네이트로서 첨가되는 경우, 최대 약 20 중량%의 양이 첨가된다.

[0085] 주어진 기재에 대한 최적의 처리는 (1) 본 발명의 화합물 또는 조성물의 특징, (2) 기재의 표면의 특징, (3) 표면에 적용되는 본 발명의 화합물 또는 조성물의 양, (4) 표면 상에 본 발명의 화합물 또는 조성물을 적용하는 방법, 및 다수의 다른 요인에 따라 좌우된다. 본 발명의 일부 화합물 또는 조성물은 다수의 상이한 기재에 우수하게 작용하며, 발수성이다. 본 발명의 화합물로부터 제조된 분산액은 일반적으로 분무, 디핑, 패딩(padding), 또는 다른 널리 공지된 방법에 의해서 섬유질 기재에 적용된다. 예를 들어 스퀴즈 롤(squeeze roll)에 의해 여분의 액체를 제거한 후, 처리된 섬유질 기재를 건조하고, 이어서 예를 들어 약 100°C 내지 약 190°C로, 30초 이상, 전형적으로 약 60 내지 약 240초 동안 가열하여 경화시킨다. 그러한 경화는 발유성, 발수성 및 오염 반발성 및 그러한 반발성의 지속성을 증진시킨다. 이러한 경화 조건이 전형적이지만, 일부 시판 장치는 그의 구체적인 설계 특징으로 인하여 이를 범위 밖에서 작동할 수 있다.

[0086] 다른 실시 형태에서, 본 발명은 상기에 기재된 바와 같은 화합물이 표면에 적용된 섬유질 기재이다. 섬유질 기재는 섬유, 얀(yarn), 직물, 직물 블렌드, 텍스타일, 부직물, 종이, 가죽 및 카펫을 포함한다. 이들은 면, 셀룰로오스, 모, 견, 레이온, 나일론, 아라미드, 아세테이트, 아크릴, 황마(jute), 사이잘마(sisal), 씨 그래스(sea grass), 코이어(coir), 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리올레핀, 폴리아크릴로니트릴, 폴리프로필렌, 폴리아라미드, 또는 그 블렌드를 포함하는 천연 또는 합성 섬유로부터 제조된다. "직물 블렌드"란 2종 이상의 섬유로 만들어진 직물을 의미한다. 전형적으로, 이를 블렌드는 적어도 하나의 천연 섬유와 적어도 하나의 합성 섬유의 조합이지만, 2가지 이상의 천연 섬유 또는 2가지 이상의 합성 섬유의 블렌드를 또한 포함할 수 있다. 부직물 기재는 예를 들어 미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니로부터 입수 가능한 손타라(SONTARA)와 같은 스펀레이스 부직물(spunlaced nonwoven), 및 스펤본드-멜트블로운-스핀본드(spunbonded-meltblown-spunbonded) 부직물을 포함한다. 본 발명의 처리된 기재는 탁월한 발수성 및 선택적으로 얼룩 제거성을 갖는다.

[0087] 본 발명의 화합물은 처리된 기재에 탁월한 얼룩 제거성을 제공하고 구매 가능한 플루오르화 처리제에 필적하는 조성물을 제공하기에 유용하다.

시험 방법 및 재료

[0089] MPEG 750은 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 750으로서 정의되며, 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)로부터 구매 가능하다.

[0090] 소르비탄 트라이스테아레이트는 영국 이스트 요크셔 소재의 크로다(Croda) 또는 덴마크 코펜하겐 소재의 듀Pont 뉴트리션 앤드 헬스(DuPont Nutrition & Health)로부터 구매 가능하다.

[0091] 소르비탄 트라이베헤닌(Sorbitan tri behenin) 88 및 STS30 소르비탄 트라이스테아레이트는 다니스코(Danisco)로부터 입수하였다.

[0092] 데스모두르 N-100 및 데스모두르 N3300은 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 코포레이션으로부터 입수하였다.

[0093] 스펜 60 소르비탄 모노스테아레이트, 스펜 85 소르비탄 트라이올레이트, 및 트윈 65 폴리옥시에틸렌소르비탄 트라이스테아레이트는 영국 이스트 요크셔 소재의 크로다로부터 입수하였다.

[0094] 데카글리세롤 데카스테아레이트는 니콜 케미칼 컴퍼니(Nikkol Chemical Co.)로부터 구매하였다 (데카글린(DECAGLYN) 10-SV).

[0095] 크라이토스(KRYTOX) KFA-220AL 알코올은 미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 듀폰 컴퍼니(DuPont Co.)로부터 입수하였다.

[0096] 하기 시험 방법 및 재료를 본 명세서의 실시예에 사용하였다.

시험 방법 1 - 발수성

[0098] 처리된 기재의 발수성을 텤플론 포괄 사양 및 품질 관리 시험(TEFLON Global Specifications and Quality

Control Tests) 정보 패킷에 개괄된 바와 같은 듀폰 기술 실험실 방법(DuPont Technical Laboratory Method)에 따라 측정하였다. 이 시험은 수성 액체에 의한 습윤에 대한 처리된 기재의 저항성을 결정한다. 다양한 표면 장력의 물-알코올 혼합물의 방울을 직물 상에 놓고, 표면 습윤 정도를 시각적으로 결정한다. 이 시험은 대략적인 수성 얼룩 저항성 지수(index of aqueous stain resistance)를 제공한다. 발수성 등급이 클수록, 수계 물질에 의한 얼룩에 대한 마감된 기재의 저항성이 더 우수하다. 표준 시험 액체의 조성이 하기 표 1에 나타나 있다. 시험 액체가 경계선에 걸린 경우에는 표 1에서의 지수로부터 1/2을 차감함으로써 0.5 증분의 등급을 결정한다.

[0099]

[표 1]

표준 시험 액체

발수성 등급 지수	조성(부피%), 아이소프로필 알코올	조성(부피%) 증류수
1	2	98
2	5	95
3	10	90
4	20	80
5	30	70
6	40	60
7	50	50
8	60	40
9	70	30
10	80	20
11	90	10
12	100	0

[0100]

시험 방법 2 - 발유성

[0101]

처리된 직물 샘플을, 하기와 같이 수행되는, AATCC 표준 시험 방법 제118호의 변형에 의해 발유성에 대해 시험하였다: 중합체의 수성 분산액으로 처리된 직물 샘플을 시험 전에 최소 15시간 동안 23°C + 65% 상대 습도에서 컨디셔닝하였다. 이어서, 하기 표 2에 나타낸 일련의 유기 액체를 직물 샘플에 적가하여 적용하였다. 가장 낮은 지수의 시험 액체(반발 등급 지수 1)로 시작하여, 1개의 방울(대략 5 mm 직경 또는 0.05 mL 부피)을 적어도 5 mm 떨어진 세 위치 각각에 놓았다. 방울들을 30초 동안 관찰하였다. 이 기간의 끝에, 방울 주변의 위킹(wicking) 없이 3개의 방울 중 2개의 방울의 형상이 여전히 구형인 경우, 다음으로 높은 지수의 액체의 3개의 방울을 인접 부위에 놓고 30초 동안 유사하게 관찰하였다. 시험 액체 중 하나가 3개의 방울 중 2개의 방울에서 구형 내지 반구형을 유지하는 데 실패할 때까지, 또는 습윤 또는 위킹이 일어날 때까지 이 절차를 계속하였다.

[0102]

직물의 발유성 등급은, 30초 동안 위킹되지 않으면서 3개의 방울 중 2개의 방울이 구형 내지 반구형으로 유지된 가장 높은 지수의 시험 액체였다. 후속 액체가 경계선에 걸린 경우에는 표 2에서의 지수로부터 1/2을 차감함으로써 0.5 증분의 등급을 결정하였다. 더 높은 등급은 더 큰 반발성을 나타낸다. 발유성 시험 액체의 조성이 표 2에 나타나 있다.

[0103]

[표 2]

발유성 시험 액체

발유성 등급	시험 용액
1	누졸(NUJOL) 정제 광유
2	21 °C에서 부피 기준 65/35의 누졸/n-헥사데칸
3	n-헥사데칸
4	n-테트라데칸
5	n-도데칸
6	n-태칸

[0104]

시험 방법 3 - 분무 시험

[0105]

처리된 기재의 동적 발수성을 미국 섬유 화학 염색자 협회(American Association of Textile Chemists and Colorists, AATCC) TM-22에 따라 측정하였다. 공개된 표준물을 참고로 하여 시각적으로 샘플에 점수를 매겼고, 100의 등급은 어떠한 물 침투 또는 표면 접착도 없음을 나타낸다. 90의 등급은 침투가 없는 약간 무작위한 끈적거림 또는 습윤을 나타내고; 더 낮은 값은 점진적으로 커지는 습윤 및 침투를 가리킨다. 시험 방법 2, 즉 동적 발수성 시험은 발수성의 엄격하고 현실적인 시험이다.

[0108] 시험 방법 4 - 얼룩 제거성

[0109] 이 시험은 가정에서의 세탁 동안 오일성 얼룩을 제거하는 직물의 능력을 측정한다.

[0110] 처리된 텍스타일을 편평한 표면 상에 놓는다. 점안기를 사용하여, 5 방울의 마졸라(MAZOLA) 옥수수유 또는 광유 (0.2 ml)를 1 방울의 오일을 형성하도록 직물 상에 놓았다. 중량추 (5 lb, 2.27 kg)를 오일 방울 위에, 한장의 글라신지가 중량추와 오일 방울을 분리한 상태로 놓는다. 중량추를 60초 동안 제자리에 두었다. 60초 후에, 중량추 및 글라신지를 제거한다. 이어서, AATCC 1993 표준 참조 세제(Standard Reference Detergent) WOB12 또는 과립형 세제 (100 g)와 함께 12분 동안 자동 세탁기를 강(high)으로 사용하여 텍스타일 샘플을 세탁하였다. 이어서, 텍스타일을 45 내지 50분 동안 강으로 건조하였다. 이어서, 텍스타일을 잔류 얼룩에 대하여 1 내지 5로 평가하였고, 이때 1은 가장 큰 잔류 얼룩을 갖는 것이고, 5는 어떠한 얼룩 잔류물도 보이지 않는 것이다. 하기 실시예에서, 옥수수유의 얼룩 제거성 등급은 용어 "옥수수유"로 지정하였고, 광유의 얼룩 제거성 등급은 용어 "광유"로 지정하였다.

[0111] 시험 방법 5 - 직물 처리

[0112] 본 연구에서 처리된 직물은 미국 29732 사우스캐롤라이나주 록 힐 소재의 SDL 아틀라스 텍스타일 테스팅 솔루션즈(SDL Atlas Textile Testing Solutions)로부터 입수가능한 100 중량%의 카키색 면 트월(khaki cotton twill) 및 핀란드 소재의 엘. 마이클 오이(L. Michael OY)로부터 입수가능한 100 중량%의 적색 폴리에스테르 직물이었다. 직물을 통상적인 패드 조(pad bath) (디핑) 방법을 사용하여 다양한 애멸전 중합체의 수성 분산액으로 처리하였다. 중합체 애멸전의 제조된 농축된 분산액을 탈이온수로 희석하여 조 중에 60 g/L 또는 100 g/L의 최종 애멸전을 갖는 패드 조를 성취하였다.

[0113] 하기 실시예에 대해, 시약의 양은, 최종 화합물을 구성하는 반응성 제제의 총량을 기준으로 하는 중량%로 주어진다. 본 발명의 화합물 및 조성물의 예는, 하기 실시예에 나타나 있는 바와 같이, 다양한 아이소시아네이트 (a), 화합물 (b), 화합물 (c), 또는 이들의 혼합물로부터 제조될 수 있다. 본 발명은 실시예에 의해 제한되지 않는다.

[0114] 실시예 1 내지 실시예 10

[0115] 하기 일반 절차에 따라 실시예 1 내지 실시예 10의 샘플을 생성하였다. 각각의 화합물의 양은 표 2에 나타나 있다.

[0116] 교반 막대 및 질소 유동이 구비된 소형 바이알에 화합물 (b), 화합물 (c) 및 4-메틸-2-펜탄온 (MIBK, 150 g)을 첨가하고 55°C로 가열하였다. 일단 온도가 안정화되었으면, 화합물 (a)를 첨가하고 용액을 80°C로 가열하였다. 다음으로, 촉매를 첨가하고 온도를 95°C로 증가시켰다. 4시간 후에, n-부탄올을 첨가하였다. 이어서, 온도를 80°C로 감소시키고 하룻밤 유지하였다. 다음날 아침, 생성물을 활성 아이소시아네이트의 존재에 대해 시험하고, 이어서 면 및 폴리에스테르에 100 g/L로 적용하였다. 성능 결과가 표 3에 나타나 있다.

[0117] [표 2]

실시예 1 내지 실시예 10의 조성

	아이소시아네이트 (a)	플루오르화된 시약 (c)	당 알코올 (b)		추가적인 단량체
실시예	테스모두르 N100 (중량%)	1H,1H,2H,2H- 페플루오로헥산올 (중량%)	시약	중량%	N- 부탄올 (중량%)
1	23.5	8.1	소르비탄 트라이스테아레이트	66.9	1.5
2	33.6	32.8	소르비탄 트라이스테아레이트	30.9	2.7
3	27.7	27.9	트원 65	42.5	1.9
4	30.9	31.4	소르비탄 트라이베헤닐	35.4	2.3
5	31.3	31.4	소르비탄 트라이올레아레이트	35.3	2.0
6	16.3	5.6	트원 65	77.0	1.1
7	20.8	6.7	소르비탄 트라이베헤닐	71.0	1.5
8	20.3	7.7	소르비탄 트라이올레아레이트	70.8	1.2
9	28.1	27.7	데카글리세롤 테카스테아레이트	41.9	2.3
10	17.0	5.6	데카글리세롤 테카스테아레이트	76.2	1.2

[0118]

[0119]

[표 3]

실시예 1 내지 실시예 10의 성능 데이터

	면			폴리에스테르		
	물방울	오일방울	분무	물방울	오일방울	분무
실시예 1	4	0	70	3	0	0
실시예 2	4	3	70	3	2	60
실시예 3	3	2	75	3	2	60
실시예 4	4	4	75	3	2	60
실시예 5	3	4	70	3	2	60
실시예 6	1	0	50	3	0	25
실시예 7	3	0	75	3	0	70
실시예 8	3	2	70	2	2	0
실시예 9	4	3	70	3	2	0
실시예 10	3	0	80	3	0	0

[0120]

실시예 11 내지 실시예 27

[0122]

실시예 11 내지 실시예 27은, 표 4에 나타난 화합물을 사용하여, 실시예 1 내지 실시예 10의 절차를 따른다. 실시예 11 내지 실시예 27을 면 및 폴리에스테르 텍스타일에 100 g/L로 적용하였다. 상기에 기재된 시험 방법에 따라 직물을 시험하였다. 성능 데이터가 표 5에 나타나 있다.

[0123]

[표 4]

실시예 11 내지 실시예 27의 조성

실시예	아이소시아네이트 (a)	당 알코올 (b)	플루오르화된 시약 (c)	(증량%)	추가적인 단량체 (증량%)
실시예	테스모두르 N100 (증량%)	소르비탄 트라이스테아레이트 (증량%)	시약		n-부탄올 (증량%)
11	23.9	64.6	퍼플루오로부틸티오-에테르 에틸 알코올	10.1	1.4
12	23.8	64.5	C4,1-VDF 알코올	10.2	1.4
13	23.9	64.6	퍼플루오로부틸티오-에테르 에틸 아민	10.2	1.4
14	23.8	64.5	PPVE 알코올	10.3	1.4
15	23.2	62.7	퍼플루오로헥실티오-에테르 에틸 알코올	12.9	1.4
16	23.2	62.7	퍼플루오로부틸티오-에테르 에틸 아민	12.8	1.4
17	15.7	42.4	크라이토스 KFA-220AL	41.0	0.9
18	23.6	63.8	퍼플루오로헥실에틸 아민	11.2	1.4
19	25.2	68.3	1-부탄올, 3,4,4,4-테트라플루오로-3-(트라이플루오로메틸)	5.0	1.5
20	25.2	68.1	1-펜탄올, 4,5,5,5-테트라플루오로-4-(트라이플루오로메틸)	5.3	1.5
21	23.8	64.3	N-메틸-RF6-칠품아미드	10.6	1.4
22	23.7	64.1	N-에틸-RF6-칠품아미드	10.8	1.4
23	24.0	64.9	C6-트라이아졸 알코올	9.8	1.4
24	24.2	65.6	프랙션(Fraction) 6 EVE 알코올	8.8	1.4
25	24.9	67.3	$\begin{array}{c} F_2 \\ \\ C_2F_5 \sim O \sim C \sim F_2 \\ \\ OH \end{array}$	6.4	1.5
26	24.6	66.5	$\begin{array}{c} F_2 \\ \\ C_2F_7 \sim O \sim C \sim F_2 \\ \\ OH \end{array}$	7.4	1.4
27	22.7	61.4	ETFE 알코올	14.6	1.3

[0124]

[0125]

[표 5]

실시예 11 내지 실시예 27 의 성능 데이터

	면			폴리에스테르		
	물방울	오일방울	분부	물방울	오일방울	분부
실시예 11	3	0	75	3	0	80
실시예 12	3	2	70	3	1	70
실시예 13	3	0	70	2	0	60
실시예 14	3	3	70	3	2	75
실시예 15	4	1	75	5	1	75
실시예 16	5	6	80	5	2	80
실시예 17	5	3	95	4	2	95
실시예 18	3	1	70	3	0	60
실시예 19	3	1	85	3	0	100
실시예 20	3	1	90	3	0	90
실시예 21	4	1	90	3	0	90
실시예 22	2	1	60	2	2	60
실시예 23	3	2	70	3	1	80
실시예 24	3	0	75	3	0	75
실시예 25	3	0	75	2	0	70
실시예 26	3	0	90	3	0	90
실시예 27	3	1	80	3	1	80

[0126]

실시예 28 내지 실시예 32

[0127] 하기 일반 절차에 따라 실시예 32 내지 실시예 36의 샘플을 생성하였다.

[0128] [0129] 교반기, 열전쌍 및 응축기가 구비된 4구 동근 바닥 플라스크에, 화합물 (b), 화합물 (c), 탄산나트륨 및 MIBK를 첨가하고 55°C로 가열하였다. 일단 온도가 안정화되었으면, 화합물 (a)를 첨가하고 용액을 80°C로 가열하였다. 다음으로, Fe3Cl 촉매를 첨가하고 온도를 95°C로 증가시켰다. 6시간 후에, n-부탄올을 반응 혼합물에 첨가하고 온도를 80°C로 낮추고 하룻밤 유지하였다.

[0130] 아침에, 물 (122.8 그램), 아세트산 (0.86 gram), 켐딕스(Chemdix) S (1.23 그램), 에탈(Ethal) LA-4 (1.61 그램) 및 다이프로필렌 글리콜 (13.92 그램)을 함유하는 계면활성제 수용액을 제조하였다. 용액을 65°C로 가열하였다. 이어서 용액을 반응기에 천천히 첨가하여 우윳빛 분산액을 생성하였다. 혼합물을 (2분) 침지 블렌딩하고, 6000 psi에서 균질화시키고, 이어서 감압 하에 증류하여 용매를 제거하였다. 이어서 분산액을 냉각하고 여과하였다.

[0131] 이어서 생성물을 면 및 폴리에스테르 직물에 100 g/L로 적용하였다. 시험한 직물에 대한 성능 데이터가 표 7에 나타나 있다.

[표 6]

실시예 28 내지 실시예 32 의 조성

	아이소시아네이트 (a)	플루오르화된 시약 (c)	당알코올 (b)		추가적인 단량체
실시예	테스모두르 N100 (중량%)	1H,1H,2H,2H- 페플루오로옥탄올 (중량%)	시약	중량%	n-부탄올 (중량%)
28	21.3	0.4	STS30	77.0	1.2
29	22.2	4.2	STS30	72.4	1.2
30	26.8	25.4	STS30	46.3	1.6
31	30.8	43.8	STS30	23.6	1.8
32	23.7	11.2	STS30	63.7	1.4

[0133]

[0134]

[표 7]

실시예 28 내지 실시예 32 의 성능 데이터

	면			폴리에스테르		
	물방울	오일방울	분부	물방울	오일방울	분부
실시예 28	3	0	100	3	0	100
실시예 29	3	0	100	3	0	100
실시예 30	3	5	75	4	4	80
실시예 31	3	5	80	4	2	80
실시예 32	3	2	75	4	2	80

[0135]

실시예 33 내지 실시예 36

[0136]

실시예 33 내지 실시예 36은 실시예 1 내지 실시예 10의 절차를 따른다.

[0137]

각각의 화합물의 양은 표 8에 나타나 있다. 성능 데이터가 표 8에 나타나 있다.

[0138]

[표 8]

실시예 33 내지 실시예 36 의 조성

	아이소시아네이트 (a)	플루오르화된 시약 (c)	당 알코올 (b)		추가적인 단량체
실시예	테스모두르 N100 (중량%)	1H,1H,2H,2H- 페플루오로옥탄올 (중량%)	시약	중량%	N-부탄올 (중량%)
33	25.2	34.5	트원 65	38.5	1.5
34	16.6	7.5	트원 65	75.0	1.0
35	28.1	38.0	트라이베헤닌 88	32.3	1.6
36	20.1	9.1	트라이베헤닌 88	69.6	1.2

[0139]

[표 9]

실시예 33 내지 실시예 36 의 성능 데이터

	면			폴리에스테르		
	물방울	오일방울	분부	물방울	오일방울	분부
실시예 33	4	6	80	4	5	70
실시예 34	0	1	50	1	1	50
실시예 35	4	6	90	4	6	70
실시예 36	4	5	90	4	5	70

[0140]

실시예 37 내지 실시예 48

[0141]

실시예 37 내지 실시예 48은 실시예 1 내지 실시예 10의 절차를 따른다. 각각의 화합물의 양은 표 10에 나타나 있다. 성능 데이터가 표 11에 나타나 있다.

[0142]

[표 10]

실시예 37 내지 실시예 48 의 조성

	아이소시아네이트 (a)	플루오르화된 시약 (c)	당 알코올 (b)		추가적인 단량체
실시예	테스모두르 N100 (중량%)	C6,1-VDF 알코올	시약	(중량%)	n-부탄올 (중량%)
37	28.1	44.7	STS30	25.6	1.6
38	23.1	12.3	STS30	63.3	1.3
39	24.0	38.3	트원 65	36.3	1.4
40	16.4	8.7	트원 65	74.0	0.9
41	26.3	41.8	트라이베헤닌 88	30.3	1.5
42	19.8	10.5	트라이베헤닌 88	68.5	1.1
43	26.1	48.3	STS30	24.1	1.5
44	22.7	13.8	STS30	62.1	1.3
45	22.8	41.6	트원 65	34.3	1.3
46	16.2	9.8	트원 65	73.1	0.9
47	24.8	45.3	STS30	28.5	1.4
48	19.5	11.9	STS30	67.5	1.1

[0143]

[0147]

[표 11]

실시예 37 내지 실시예 48의 성능 데이터

	면			폴리에스테르		
	불방울	오일방울	분부	불방울	오일방울	분부
실시예 37	7	6	100	6	6	95
실시예 38	5	5	100	6	5	95
실시예 39	5	6	90	10	6	80
실시예 40	0	0	50	3	1	50
실시예 41	8	6	100	8	6	90
실시예 42	5	6	95	8	6	95
실시예 43	4	0	100	3	0	90
실시예 44	4	0	95	4	0	70
실시예 45	4	0	70	1	1	50
실시예 46	0	0	50	1	0	50
실시예 47	4	0	100	4	0	80
실시예 48	4	0	100	4	0	80

[0148]

실시예 49 내지 실시예 58

[0150]

하기 일반 절차에 따라 실시예 49 내지 실시예 58의 샘플을 생성하였다. 각각의 화합물의 양은 표 12에 나타나 있다.

[0151]

교반 막대 및 질소 유동이 구비된 소형 바이알에 화합물 (a), MIBK, 및 촉매를 첨가하고 60°C로 가열하였다. 다음으로 MPEG 750을 첨가하고 온도를 95°C로 증가시켰다. 1시간 후에, 화합물 (b) 및 화합물 (c)를 첨가하였다. 반응을 95°C에서 하룻밤 진행한 다음, 아침에 활성 아이소시아네이트를 시험하였다. 이어서, 샘플을 100 g/L로 면 및 폴리에스테르에 적용하였다 (표 13a의 성능 데이터). 추가로, 처리된 면 직물을 상기 시험 방법 4에 따라 얼룩 제거 특성에 대해 시험하였다 (표 13b의 성능 데이터).

[0152]

[표 12]

실시예 49 내지 실시예 58의 조성

	아이소시아네이트 (a)	플루오르화된 시약 (c)	당 알코올 (b)		추가적인 단량체
실시예	데스보두르 N100 (중량%)	1H, 1H, 2H, 2H 페플루오로헥산을 (중량%)	시약	(중량%)	MPEG 750 (중량%)
실시예 49	25.0	13.0	소르비탄 트라이스테아레이트	12.4	49.6
실시예 50	23.1	12.2	트윈 65	18.8	45.9
실시예 51	24.7	12.9	소르비탄 트라이베헤닌	14.7	47.7
실시예 52	23.6	12.4	소르비탄 트라이올레아레이트	14.5	49.5
실시예 53	21.7	3.7	소르비탄 트라이스테아레이트	31.8	42.8
실시예 54	18.4	3.2	트윈 65	42.9	35.5
실시예 55	20.4	3.5	소르비탄 트라이베헤닌	36.6	39.5
실시예 56	20.6	3.6	소르비탄 트라이올레아레이트	36.3	39.5
실시예 57	23.3	12.1	데카글리세롤 태카스테아레이트	18.5	46.1
실시예 58	17.6	5.0	데카글리세롤 태카스테아레이트	42.3	35.1

[0153]

[표 13a]

실시예 49 내지 실시예 58의 성능 데이터

	면			폴리에스테르		
	불방울	오일방울	분부	불방울	오일방울	분부
실시예 49	0	0	50	0	0	0
실시예 50	0	0	0	0	0	0
실시예 51	0	0	50	0	0	0
실시예 52	0	0	0	0	0	0
실시예 53	2	0	60	0	0	0
실시예 54	0	0	0	0	0	0
실시예 55	1	0	70	1	0	0
실시예 56	0	0	0	0	0	0
실시예 57	0	0	0	0	0	0
실시예 58	3	0	70	0	0	0

[0155]

[0156]

[표 13b]

실시예 49 내지 실시예 58 의 성능 데이터

	면 열류 제거성	
	우수수유	광유
실시예 49	2.5	2.5
실시예 50	2	2
실시예 51	3	3
실시예 52	1.5	1.5
실시예 53	3	2
실시예 54	2	2
실시예 55	3.5	3
실시예 56	1	1
실시예 57	3	3
실시예 58	3.5	3

[0157]

실시예 59 내지 실시예 75

[0159]

실시예 49 내지 실시예 58의 일반 절차에 따라 실시예 59 내지 실시예 75를 제조하였다. 각각의 화합물의 양은 표 14에 나타나 있다. 성능 데이터가 표 15a 및 표 15b에 나타나 있다.

[0160]

[표 14]

실시예 59 내지 실시예 75 의 조성

	아이소시아네이트 (a)	당 알코올 (b)	플루오르화된 시약 (c)		추가적인 단량체
실시예	테스모드르 N100 (중량%)	STS30 소르비탄 트라이스테아레이트 (중량%)	시약	(중량%)	MPEG 750 (중량%)
59	23.0	22.2	페플루오로부틸티오에테르 에틸 알코올	9.8	45.1
60	22.9	22.2	C4,1-VDF 알코올	9.9	45.1
61	23.0	22.2	페플루오로부틸티오에테르 에틸 아민	9.7	45.1
62	22.9	22.2	PPVE 알코올	9.9	45.0
63	22.3	21.6	페플루오로부틸티오에테르 에틸 알코올	12.4	43.8
64	22.3	21.6	페플루오로부틸티오에테르 에틸 아민	12.4	43.8
65	15.3	14.8	크라이토스 KFA-220AL	40.0	30.0
66	22.7	21.9	페플루오로헥실에틸 아민	10.8	44.6
67	23.7	23.0	1-부탄올, 3,4,4,4- 테트라플루오로-3- (트라이플루오로메틸)	6.7	46.6
68	23.6	22.9	1-펜탄올, 4,5,5,5- 테트라플루오로-4- (트라이플루오로메틸)	7.1	46.4
69	21.9	21.2	N-메틸-RF6-설휠아미드	13.9	43.0
70	21.8	21.1	N-에틸-RF6-설휠아미드	14.3	42.8
71	22.2	21.4	C6-트라이아졸 알코올	12.9	43.5
72	22.5	21.7	프랙션 6 EVE 알코올	11.6	44.2
73	23.3	22.5		8.5	45.7
74	22.9	22.2		9.9	45.0
75	21.9	21.1	ETFE 알코올	14.1	42.9

[0161]

[0162]

[표 15a]

실시예 59 내지 실시예 75의 성능 데이터

	면			폴리에스테르		
	물방울	오일 방울	분무	물 방울	오일 방울	분무
실시예 59	3	0	70	0	1	0
실시예 60	3	0	70	0	1	0
실시예 61	0	0	60	0	2	0
실시예 62	3	0	70	0	1	0
실시예 63	3	0	70	0	1	0
실시예 64	3	6	60	3	4	0
실시예 65	1	5	50	0	4	0
실시예 66	1	2	60	0	2	0
실시예 67	2	0	60	0	0	0
실시예 68	2	0	60	0	0	0
실시예 69	3	5	70	1	3	0
실시예 70	1	2	50	0	3	0
실시예 71	3	6	70	0	4	0
실시예 72	3	0	70	3	1	0
실시예 73	2	0	70	0	0	0
실시예 74	2	0	70	1	0	0
실시예 75	2	0	75	3	0	50

[0163]

[표 15b]

실시예 59 내지 실시예 75의 성능 데이터

	면	열류	제거성
	옥수수유	광유	
실시예 59	3	3	
실시예 60	3	3	
실시예 61	3	2.5	
실시예 62	3	3	
실시예 63	3	3	
실시예 64	4.5	4	
실시예 65	3.5	3.5	
실시예 66	3	3	
실시예 67	3	3	
실시예 68	3	2	
실시예 69	4.5	4	
실시예 70	3.5	3.5	
실시예 71	4.5	3.5	
실시예 72	3	2.5	
실시예 73	2	1	
실시예 74	3	3	
실시예 75	3	2.5	

[0165]

실시예 76 내지 실시예 78

[0166]

실시예 76 내지 실시예 78을 하기 일반적인 절차에 따라 제조하였다. 오버헤드 교반기, 열전쌍, 질소 주입구, 가스 배출구 및 응축기가 구비된 4구 등근 바닥 플라스크에 화합물 (a) (실시예 76 및 실시예 77은 테스모두르 N3300을 사용하였고, 다른 모든 실시예는 테스모두르 N100을 사용하였음), 용매 (톨루엔), 및 MIBK 중에 용해된 FeCl₃을 첨가하였다. 반응 혼합물을 60°C로 가열하였다. MPEG 750을 플라스크에 첨가하였다. 63°C로의 별별 반응이 나타났고, 이어서 온도를 95°C로 상승시키고 혼합물을 1시간 동안 교반한 다음 60°C로 냉각시켰다. 톨루엔 중 화합물 (b)의 50 중량% 용액 및 화합물 (c)를 플라스크에 첨가하였다. 온도를 95°C로 증가시키고 하룻밤 교반하였다. 일단 혼합물이 아이소시아네이트에 대해 음성으로 시험되었으면, 따뜻한 탈이온수를 첨가하고 혼합물을 75°C에서 30분 동안 교반하였다. 증류를 통해 용매를 제거하였다. 생성물을, 양말 필터를 통해 여과하고 15% 고형물로 희석하였다. 생성물을 100 g/L로 시험하였다.

[0167]

실시예 79 내지 실시예 84

[0168]

실시예 79 내지 실시예 84는 실시예 76 내지 실시예 78의 절차를 따르지만, 표 16에 나타난 바와 같은 추가적인 화합물 (b)를 사용한다. 초기 반응 혼합물을 하룻밤 반응시킨 후에, 추가적인 화합물 (b)를 반응물에 첨가하였

다. 일단 혼합물이 아이소시아네이트에 대해 음성으로 시험되었으면, 따뜻한 탈이온수를 첨가하고 혼합물을 75 °C에서 30분 동안 교반하였다. 중류를 통해 용매를 제거하였다. 생성물을, 양말 필터를 통해 여과하고 20% 고형물로 회석하였다. 생성물을 90 g/L로 시험하였다.

[0170] 각각의 성분의 양은 표 16에 나타나 있다. 생성물을 실시예 59 내지 실시예 75에서와 같이 시험하였다. 성능 데이터가 표 17a 및 표 17b에 나타나 있다.

[0171] [표 16]

실시예 76 내지 실시예 84의 조성

	아이소시아네이트 (a)	풀루오르화된 시약 (c)	당 알코올 (b)		당 알코올 (b)		추가적인 단량체
실시예	데스모두르 N100 (중량%) (실시예 76 및 실시예 77의 경우 N3300)	1H,1H,2H,2H- 페플부오로옥탄올 (중량%)	시약	(중량%)	시약	(중량%)	MPEG 750 (중량%)
76	31.78	36.41	소르비탄 모노스테아레이트	5.54	--		26.27
77	28.38	29.48	소르비탄 모노스테아레이트	1.65	--		40.49
78	33.31	28.09	소르비탄 모노스테아레이트	15.45	--		23.15
79	21.02	4.81	소르비탄 트라이스테아레이트	32.0	소르비탄 모노스테아레이트	2.56	39.63
80	22.31	10.25	소르비탄 트라이스테아레이트	22.6	모노스테아레이트	2.72	42.08
81	23.81	16.33	소르비탄 트라이스테아레이트	12.1	모노스테아레이트	2.90	44.89
82	24.90	2.34	소르비탄 트라이스테아레이트	29.7	모노스테아레이트	9.17	33.86
83	25.56	4.81	소르비탄 트라이스테아레이트	25.5	모노스테아레이트	9.41	34.76
84	27.79	13.11	소르비탄 트라이스테아레이트	11.1	모노스테아레이트	10.24	37.80

[0172]

[표 17a]

실시예 76 내지 실시예 84의 성능 데이터

	면			폴리에스테르		
	불방울	오일 방울	분부	불 방울	오일 방울	분부
실시예 76	-	-	-	-	-	-
실시예 77	-	-	-	-	-	-
실시예 78	5	5	70	3	5	70
실시예 79	3	0	50	3	0	0
실시예 80	1	1	50	0	1	0
실시예 81	1	2	50	0	1	0
실시예 82	3	0	70	3	0	0
실시예 83	3	0	50	0	0	0
실시예 84	1	0	50	0	1	0

[0174]

[표 17b]

실시예 76 내지 실시예 84의 성능 데이터

	면 열룩 제거성	
	옥수수유	광유
실시예 76	3	3.5
실시예 77	3.5	3
실시예 78	4.5	5
실시예 79	4	3.5
실시예 80	4	4
실시예 81	4.5	4.5
실시예 82	4	4
실시예 83	4	3
실시예 84	4	4

[0176]

실시예 85 내지 실시예 102

[0177]

실시예 49 내지 실시예 58의 일반 절차에 따라 실시예 85 내지 실시예 102를 제조하였다. 각각의 화합물의 양은 표 18에 나타나 있다. 성능 데이터가 표 19a 및 표 19b에 나타나 있다.

[0179]

[표 18]

실시예 85 내지 실시예 102 의 조성

	아이소시아네이트 (a)	당 알코올 (b)		플루오르화된 시약 (c)		추가적인 단량체 (증량%)
실시예	테스토두르 N100 (증량%)	시약	(증량%)	시약	(증량%)	MPEG 750 (증량%)
85	24.1	소르비탄 트라이스테아레이트	11.6	6,2-알코올	17.2	47.1
86	21.6	소르비탄 트라이스테아레이트	31.1	6,2-알코올	5.1	42.2
87	22.4	트원 65	17.8	6,2-알코올	16.0	43.8
88	17.9	트원 65	42.7	6,2-알코올	4.3	35.1
89	23.4	소르비탄 트라이베헤닌	14.2	6,2-알코올	16.7	45.8
90	20.0	소르비탄 트라이베헤닌	36.3	6,2-알코올	4.7	39.0
91	23.4	소르비탄 트라이스테아레이트	11.2	C6,1-VDF 알코올	19.6	45.8
92	21.4	소르비탄 트라이스테아레이트	30.8	C6,1-VDF 알코올	6.0	41.8
93	21.8	트원 65	17.3	C6,1-VDF 알코올	18.2	42.6
94	17.8	트원 65	42.4	C6,1-VDF 알코올	5.0	34.8
95	22.7	소르비탄 트라이베헤닌	13.8	C6,1-VDF 알코올	19.0	44.5
96	19.8	소르비탄 트라이베헤닌	36.0	C6,1-VDF 알코올	5.5	38.7
97	22.7	소르비탄 트라이스테아레이트	10.9	C6,1-VDF 알코올	21.9	44.5
98	21.2	소르비탄 트라이스테아레이트	30.5	C6,1-VDF 알코올	6.8	41.5
99	21.2	트원 65	16.8	C6,1-VDF 알코올	20.4	41.5
100	17.7	트원 65	42.1	C6,1-VDF 알코올	5.7	34.6
101	20.0	소르비탄 트라이베헤닌	15.8	C6,1-VDF 알코올	25.0	39.2
102	19.6	소르비탄 트라이베헤닌	35.7	C6,1-VDF 알코올	6.3	38.4

[0180]

[표 19a]

실시예 85 내지 실시예 102 의 성능 데이터

	면			폴리에스테르		
	물방울	오일 방울	분부	물 방울	오일 방울	분부
실시예 85	0	5	0	0	5	0
실시예 86	0	2	80	0	1	0
실시예 87	2	4	0	0	3	0
실시예 88	0	2	0	0	0	0
실시예 89	0	6	50	0	6	0
실시예 90	0	4	50	0	3	0
실시예 91	0	3	50	0	2	50
실시예 92	3	0	90	0	0	50
실시예 93	0	1	0	0	0	0
실시예 94	0	0	0	0	0	0
실시예 95	3	3	80	1	5	50
실시예 96	2	0	90	0	0	50
실시예 97	6	3	80	6	6	50
실시예 98	4	0	80	4	2	50
실시예 99	4	6	50	5	6	50
실시예 100	0	0	0	0	0	0
실시예 101	5	6	80	5	6	50
실시예 102	4	1	70	4	2	50

[0182]

[0183]

[표 19b]

	실시예 85 내지 실시예 102의 성능 데이터	
	면 열복 제거성	광유
	옥수수유	
실시예 85	4	3
실시예 86	4	3
실시예 87	3	2
실시예 88	3	2
실시예 89	4	4
실시예 90	4	5
실시예 91	3	3
실시예 92	3	3
실시예 93	2	3
실시예 94	3	3
실시예 95	5	4
실시예 96	3	2
실시예 97	5	4
실시예 98	5	3
실시예 99	5	4
실시예 100	3	2
실시예 101	5	4
실시예 102	4	3

[0184]

[0185]

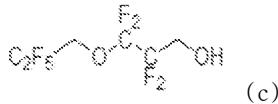
비교예 A

[0186]

미처리 직물 샘플을 상기 시험 방법에 따라 시험하였다. 면 및 폴리에스테르 직물 둘 모두는 물방울 등급이 0이고, 오일 방울 등급이 0이고, 분무 등급이 0이었다.

[0187]

상기 실시예에서, 화합물 (c):



[0188]

는 하기 단계에 따라 제조하였다:

[0189]

트라이포스겐 (24.5 g, 82.5 mmol) 및 무수 다이에틸 에테르 (약 400 mL)를 1 L 4구 플라스크에 첨가하였다. 혼합물을 0 °C로 냉각하고, 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로판을 (75 g, 0.50 mol)을 첨가하였다. 혼합물을 30분 동안 교반하였다. 이어서, 첨가 깔때기를 통해 피리딘 (40.0 g, 0.51 mol)을 혼합물에 천천히 첨가하였다. 이어서, 얻어진 혼합물을 1시간 동안 부드럽게 환류시켰다. 용액을 여과하여 백색 고체를 제거하고 뜸은 염산 용액으로 세척하였다. 이어서, 용액을 진공 증류하여 에테르를 제거하여, 비스(2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필) 카르보네이트 ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{CO}$) (71 g, 88% 수율)를 얻었다.

[0190]

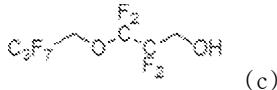
2,2,3,3,3-펜타플루오로프로판-1-올 (15.0 g, 100 mmol)을, 500 mL 플라스크에서 무수 테트라하이드로푸란 (300 mL) 중 수소화나트륨 (광유 중 60%, 6.0 g, 150 mmol)의 혼탁액에 천천히 첨가하여 촉매를 먼저 제조하였다. 생성된 혼합물을 15분 동안 교반하고, 하스텔로이(Hastelloy) 용기 (1 L)로 옮기고, -20 °C로 냉각하였다. 이어서, 비스(2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필) 카르보네이트, ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{CO}$) (115 g, 353 mmol)를 용기에 첨가하였다. 용기를 테트라플루오로에틸렌 (60 g, 600 mmol)으로 가압하고, 내용물을 실온으로 가온하고 6시간 동안 교반하였다. 이어서, 반응 혼합물을 물 (100 mL) 중 NaOH (15 g, 375 mmol)의 용액으로 처리하였다. 테트라하이드로푸란 및 물을 진공으로 제거하고, 생성된 고체를, 3.0 M 염산 (400 mL)을 첨가하여 용해시켰다. 유기상을 분리하여, 2,2,3,3-테트라플루오로-3-(2,2,3,3,3-펜타플루오로프로록시)프로판산 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$ (60 g, 58% 수율)를 수득하였다.

[0191]

2,2,3,3-테트라플루오로-3-(2,2,3,3,3-펜타플루오로프로록시)프로판산 (65 g, 220 mmol), 에탄올 (50 mL, 과량), 및 진한 황산 (50 g)을 250 mL 등근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 생성된 혼합물을 질소의 분위기 하에서 3시간 동안 환류시켰다. 생성물 혼합물을 물 (400 mL)에 천천히 첨가하고, 유기 층을 분리하고, 물 (2 × 50 mL)로 세척하고, 황산마그네슘으로 건조하여, 에틸 2,2,3,3-테트라플루오로-3-(2,2,3,3,3-펜타플루오로프로록시)프로파노에이트 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ (70 g, 98% 수율)을 수득하였다.

[0193] 수소화알루미늄리튬 (5.2 g, 137 mmol) 및 무수 에테르 (100 mL)를 250 mL 등근 바닥 플라스크에 첨가하고, 혼합물을 5°C로 냉각하였다. 온도를 5 내지 20°C에서 유지하면서, 에틸 2,2,3,3-테트라플루오로-3-(2,2,3,3,3-펜타플루오로프로포록시)프로파노에이트 (77 g, 240 mmol)를 적가하였다. 이어서, 혼합물을 묽은 염산 용액으로 세척하고, 유기상을 분리하였다. 유기상을 중류를 통해 정제하여 2,2,3,3-테트라플루오로-3-(2,2,3,3,3-펜타플루오로프로록시)프로판-1-올 $C_2F_5CH_2OCF_2CF_2CH_2OH$ (57 g, 85% 수율)을 수득하였다.

[0194] 상기 실시예에서, 화합물 (c):



[0195]

는 하기 단계에 따라 제조하였다:

[0197] 트라이포스겐 (24.5 g, 82.6 mmol) 및 무수 다이에틸 에테르 (약 400 mL)를 1 L 4구 플라스크에 첨가하였다. 혼합물을 0°C로 냉각하고 2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부탄을 (100 g, 0.50 mol)을 첨가하고 혼합물을 30분 동안 교반하였다. 이어서, 첨가 깔때기를 통해 피리딘 (40.0 g, 0.51 mol)을 혼합물에 천천히 첨가하였다. 이어서, 얻어진 혼합물을 1시간 동안 부드럽게 환류시켰다. 용액을 여과하여 백색 고체를 제거하고 묽은 염산 용액으로 세척하였다. 이어서, 용액을 진공 중류하여 에테르를 제거하여, 비스(2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부틸) 카르보네이트 ($CF_3CF_2CF_2CH_2O$)₂CO (82 g, 80% 수율)를 얻었다.

[0198] 2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부탄-1-올 (15.0 g, 75 mmol)을, 500 mL 플라스크에서 무수 테트라하이드로푸란 (130 mL) 중 수소화나트륨 (황유 중 60%, 4.3 g, 108 mmol)의 혼탁액에 천천히 첨가하여 촉매를 먼저 제조하였다. 생성된 혼합물을 15분 동안 교반하고, 하스텔로이 용기 (400 mL)로 옮기고, -20°C로 냉각하였다. 이어서, 비스(2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부틸) 카르보네이트 (64 g, 150 mmol)를 첨가하고 용기를 테트라플루오로에틸렌 (30 g, 300 mmol)으로 가압하였다. 용기를 주위 온도로 가온되게 두고 6시간 동안 교반하였다. 이어서, 반응 혼합물을 물 (50 mL) 중 NaOH (8 g, 200 mmol)의 용액으로 처리하였다. 테트라하이드로푸란 및 물을 진공으로 제거하고, 생성된 고체를 염산 용액 (2.0 M으로 300 mL)에 용해시켰다. 유기상을 분리하여, 2,2,3,3-테트라플루오로-3-(2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부톡시)프로판산 $C_3F_7CH_2OCF_2CF_2C(O)OH$ (36 g, 70% 수율)을 얻었다.

[0199] 2,2,3,3-테트라플루오로-3-(2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부톡시)프로판산 (34 g, 99 mmol), 에탄올 (30 mL), 및 진한 황산 (20 g)을 250 mL 등근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 생성된 혼합물을 질소의 분위기 하에서 3시간 동안 환류시켰다. 생성물 혼합물을 물 (300 mL)에 천천히 첨가하고, 유기 층을 분리하고, 물 (2 × 50 mL)로 세척하고, 황산마그네슘으로 건조하여, 에틸 2,2,3,3-테트라플루오로-3-(2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부톡시)프로파노에이트 $C_3F_7CH_2OCF_2CF_2C(O)OCH_2CH_3$ (35 g, 95% 수율)을 수득하였다.

[0200] 수소화알루미늄리튬 (2.2 g, 58 mmol) 및 무수 에테르 (50 mL)를 250 mL 등근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 혼합물을 5°C로 냉각하고 교반하였다. 5 내지 20°C의 온도를 유지하도록 에틸 2,2,3,3-테트라플루오로-3-(2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부톡시)프로파노에이트 (37 g, 99 mmol)를 적가하였다. 이어서, 혼합물을 묽은 염산 용액으로 세척하고, 유기상을 분리하였다. 유기상을 중류를 통해 정제하여 2,2,3,3-테트라플루오로-3-(2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부톡시)프로판-1-올 $C_3F_7CH_2OCF_2CF_2CH_2OH$ (24 g, 74% 수율)을 수득하였다.

[0201] 상기 실시예에서, 화합물 (c), 프랙션 6 EVE 알코올은 하기 단계에 따라 제조하였다:

[0202] 재킷형 5 L RB 플라스크에서 무수 ETOH (750 mL)에 EVE (약 3 몰% HF 함유, 750g, 1.77 몰)를 첨가하고 -3°C로 냉각하였다. 혼탁액에 남아 있는 소량의 고체를 용해시키기 위해 교반하면서, 25% NaOMe (약 5M/L, 0.185 mL)를 925 mL EtOH에 첨가한 다음, $NaBH_4$ (41.7 g 0.62 eq)를 첨가하여 EtOH 중 $NaBH_4$ 의 4.5 중량% 용액을 제조하였다. 5°C 미만의 내부 온도를 유지하면서, 재킷 상에서 -10°C로 $NaBH_4$ 용액을 2시간에 걸쳐 EVE에 첨가하였다. 반응물을 추가로 1시간 동안 5°C 미만으로 유지하였고 (재킷 상에서 0°C), 미니 워크업(mini workup)은 EVE의 부재를 나타내었다. 반응물을, 60 mL 진한 HCl을 함유하는 2.5 L 물에 담그고 30분 동안 교반하고, 상이 자리 잡게 두었다. 하부 유기층을 배출시키고, 여과하여 고체를 제거하였고, 890 g으로 칭량되었다 (이론치 697 g). GC는 EtOH, EVE-OH 및 더 고비점의 부산물 피크를 나타내었으며, EVE-OH 대 부산물의 비는 90:10이었다. NMR은 2:1 (몰 대 몰)의 EtOH 대 EVE-OH의 비를 나타내었다.

[0203] 생성물을 프로팩(Propack)으로 패킹된 12×1 인치 컬럼이 구비된 1 L 중류 장치로 옮겼다. 에탄올을 70 mmHg에

서 27 내지 35의 비등 범위에서 제거한 다음, 69°C /20 mmHg에서 최종 제거하였다. 생성물을 69 내지 74°C/20 mmHg에서 증류시켰다. 90% EVE-OH를 함유하는, 10 mmHg에서 66 내지 72에서 비등하는 최종 것을 취하였다.