(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0060124
(43) 공개일자 2017년05월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 18/79 (2006.01) *C08G 18/32* (2006.01)
C08G 18/78 (2006.01) *C08L 33/08* (2006.01)
C08L 75/04 (2006.01) *C09D 175/04* (2006.01)
D06M 15/273 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 18/792 (2013.01)
C08G 18/3221 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7011165
(22) 출원일자(국제) 2015년09월23일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년04월25일
(86) 국제출원번호 PCT/US2015/051586
(87) 국제공개번호 WO 2016/049107
국제공개일자 2016년03월31일
(30) 우선권주장
62/055,944 2014년09월26일 미국(US)

(71) 출원인
더 케무어스 컴퍼니 에프씨, 엘엘씨
미국 델라웨어 (우편번호 19801) 윌밍턴 오렌지 스트리트 1209
(72) 발명자
쇼렌, 존 크리스토퍼
미국 19352 펜실베이니아주 링컨 유니버시티 스코츠 글렌 로드 115
브라운, 제랄드 오론드
미국 19803 델라웨어주 윌밍톤 프로스펙트 애비뉴 104
하이드진스카야, 타치아나
미국 19713 델라웨어주 뉴어크 코퍼필드 레인 6
(74) 대리인
양영준, 심미성

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **비-플루오르화 및 부분 플루오르화 중합체**

(57) 요 약

(A) 제1 폴리(메트)아크릴레이트 중합체 또는 우레탄 중합체; 및 (B) 잔기 X가 혼입된 제2 폴리(메트)아크릴레이트 중합체 또는 우레탄 중합체를 갖는 중합체 조성물로서, 여기서, X는 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 잔기이고; 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^1은 독립적으로 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 5 내지 29개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기이고; 각각의 R^2는 독립적으로 -H, 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 6 내지 30개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기, 또는 이들의 혼합물이다.

(52) CPC특허분류
C08G 18/7831 (2013.01)
C08L 33/08 (2013.01)
C08L 75/04 (2013.01)
C09D 175/04 (2013.01)
D06M 15/273 (2013.01)
C08L 2207/53 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

A) 폴리(메트)아크릴레이트 중합체 또는 우레탄 중합체로부터 선택되는 제1 중합체; 및

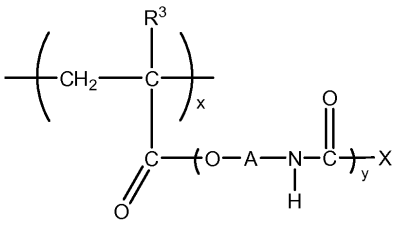
B) 하기 화학식 I의 연결기를 포함하는 우레탄 중합체 또는 하기 화학식 II의 반복 단위를 포함하는 폴리(메트)아크릴레이트 중합체로부터 선택되는 제2 중합체

를 포함하는 중합체 조성물:

[화학식 I]

-Q-NHC(O)-X

[화학식 II]



[상기 식에서,

Q는 아이소시아네이트, 다이아이소시아네이트, 또는 폴리아이소시아네이트의 잔기이고;

X는 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 잔기이고;

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

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

R^3은 H 또는 C_1 내지 C_4 알킬 기로부터 선택되고;

A는 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_{10} 알킬렌 기이고;

x는 1 내지 200의 정수이고;

y는 0 또는 1임].

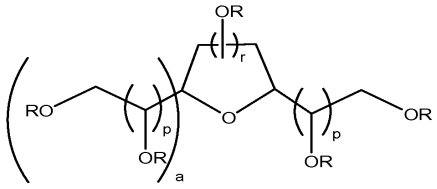
청구항 2

제1항에 있어서, X는 50% 이상 생물-기반 유래되는(bio-based derived) 중합체 조성물.

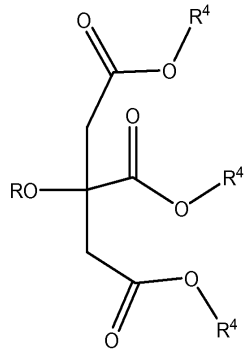
청구항 3

제1항에 있어서, X는 하기 화학식 IIIa, 화학식 IIIb, 또는 화학식 IIIc로부터 선택되는 중합체 조성물:

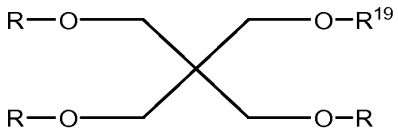
[화학식 IIIa]



[화학식 IIIb]



[화학식 IIIc]



[상기 식에서, 각각의 R은 독립적으로 화학식 I 또는 화학식 II의 C(O)에 대한 직접 결합; -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+n은 0을 초과하고;

r은 1 내지 3이고;

a는 0 또는 1이고;

p는 독립적으로 0 내지 2이되;

단, r이 3인 경우 a는 0이고;

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

각각의 R^2는 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 IIIa인 경우, 적어도 하나의 R은 화학식 I 또는 화학식 II의 C(O)에 대한 직접 결합이고; 적어

도 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^4는 독립적으로 화학식 I 또는 화학식 II의 C(O)에 대한 직접 결합, -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^4는 화학식 I 또는 화학식 II의 C(O)에 대한 직접 결합이고; 적어도 하나의 R 또는 R^4는 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;

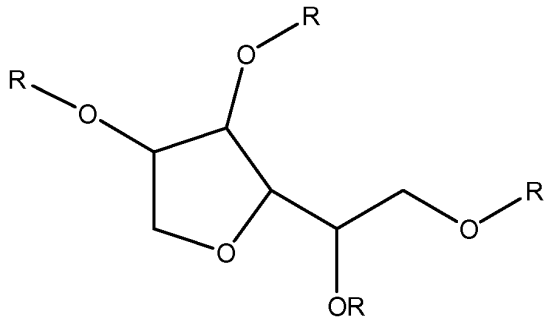
각각의 R^{19}는 화학식 I 또는 화학식 II의 C(O)에 대한 직접 결합, -H, $-C(O)R^1$, 또는 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^2$; 또는 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$이되,

단, X가 화학식 IIc인 경우, 적어도 하나의 R^{19} 또는 R은 화학식 I 또는 화학식 II의 C(O)에 대한 직접 결합이고; 적어도 하나의 R^{19} 또는 R은 $-C(O)R^1$, $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^2$; 또는 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$임].

청구항 4

제3항에 있어서, X는 하기 화학식 IIIa'가 되도록 화학식 IIIa로부터 선택되는 중합체 조성물:

[화학식 IIIa']

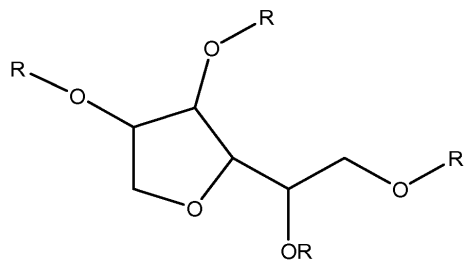


[상기 식에서, R은 독립적으로 화학식 I 또는 화학식 II의 C(O)에 대한 직접 결합, -H, $-R^1$, 또는 $-C(O)R^1$로 추가로 제한됨].

청구항 5

제3항에 있어서, X는 하기 화학식 IIIa'가 되도록 화학식 IIIa로부터 선택되는 중합체 조성물:

[화학식 IIIa']



[상기 식에서, R은 독립적으로 화학식 I 또는 화학식 II의 C(O)에 대한 직접 결합, -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 제한됨].

청구항 6

제1항에 있어서, 폴리(메트)아크릴레이트 중합체 (B) 코어와 폴리(메트)아크릴레이트 중합체 (A) 쉘, 폴리(메트)아크릴레이트 중합체 (B) 코어와 우레탄 중합체 (A) 쉘, 또는 우레탄 (A) 코어와 폴리(메트)아크릴레이트 중합체 (B) 쉘로부터 선택되는 코어-쉘 구조를 갖는 중합체 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 우레탄 중합체 (B) 코어와 폴리(메트)아크릴레이트 중합체 (A) 쉘 또는 폴리(메트)아크릴레이트 중합체 (A) 코어와 우레탄 중합체 (B) 쉘로부터 선택되는 코어-쉘 구조를 갖는 중합체 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 제1 중합체 (A)는 제2 중합체 (B)에 화학 결합된 중합체 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 제1 중합체 또는 제2 중합체 중 하나 이상은 플루오로알킬 작용기를 함유하는 중합체 조성물.

청구항 10

제7항에 있어서, 우레탄 중합체 (B)는 하기 화학식 IVa, 화학식 IVb, 화학식 IVc, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 적어도 하나의 연결기를 추가로 포함하는 중합체 조성물:

[화학식 IVa]

R^6-D

[화학식 IVb]

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

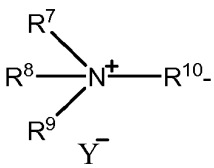
[화학식 IVc]

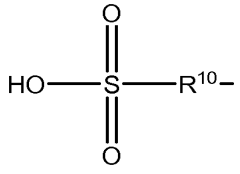
-NH-C(O)-NH-X

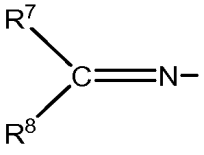
[상기 식에서, D는 $-N(R^{12})$-C(O)-NH-, -OC(O)NH-, -C(O)NH-, -SC(O)NH-, $-O-(CH_2CH_2O)_s(CH(CH_3)CH_2O)_t$-C(O)NH-, 또는 $-[C(O)]-O-(CH_2CH_2O)_s(CH(CH_3)CH_2O)_t$-C(O)NH-로부터 선택되고;

X는 상기와 같이 정의되고;

R^6은 적어도 하나의 불포화 기를 선택적으로 포함하는 C_1 내지 C_{30} 선형 또는 분지형 알킬, O, CH_2, CH_2CH_2, 또는 SO_2NH가 선택적으로 개재된 C_1 내지 C_{20} 선형 또는 분지형 플루오로알킬, 하이드록시- 또는 우레탄-작용성 C_1 내지 C_{30} 선형 또는 분지형 알킬, 하이드록시- 또는 우레탄-작용성 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_{30} 폴리에테르, 폴리에스테르 중합체 골격을 갖는 하이드록시- 또는 우레탄-작용성 선형 또는 분지형 폴리에스테르, 하이드록시- 또는 우레탄-작용성 선형 또는 분지형 유기실록산, 아민- 또는 우레아-작용성 선형 또는 분지형 유기실록산, 티올- 또는 티오카르보네이트 작용성 C_1 내지 C_{30} 선형 또는 분지형 알킬, 아민- 또는 우레아-작용성 C_1 내지 C_{30} 선형 또는 분지형 알킬,



,


, 또는


로부터 선택되고;

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

R^{10}은 1 내지 20개 탄소의 2가 알킬 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; -C(O)NH-, $-R^{18}$; $-C(O)R^{18}$이되, 단, 적어도 하나의 R^{15}, R^{16}, 또는 R^{17}은 -C(O)NH-이고;

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 초과함].

청구항 11

제1항에 있어서, 제2 중합체 (B)는 선형 또는 분지형 알킬 (메트)아크릴레이트, 아미노 및 다이아미노 (메트)아크릴레이트, O, CH_2, CH_2CH_2, 또는 SO_2NH가 선택적으로 개재된 선형 또는 분지형 플루오로알킬 (메트)아크릴레이트, 알콕시화 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 비닐 또는 비닐리덴 클로라이드, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 비닐 아세테이트, 하이드록시알킬렌 (메트)아크릴레이트, 우레탄 또는 우레아 (메트)아크릴레이트, N-메틸올 (메트)아크릴아미드, 알콕시알킬 (메트)아크릴아미드, 스티렌, 알파-메틸스티렌, 클로로메틸-치환된 스티렌, 에틸렌다이올 다이(메트)아크릴레이트, 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판 설폰산 (AMPS), 및 말레산 무수물로부터 선택되는 에틸렌계 불포화 단량체로부터의 적어도 하나의 반복 단위를 추가로 포함하는 폴리(메트)아크릴레이트 중합체인 중합체 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, 물을 추가로 포함하여 수성 에멀젼 또는 수성 분산액을 형성하는 중합체 조성물.

청구항 13

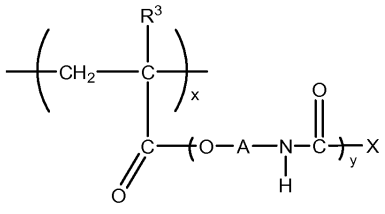
A) 폴리(메트)아크릴레이트 중합체 또는 우레탄 중합체로부터 선택되는 제1 중합체와;

B) 하기 화학식 I의 연결기를 포함하는 우레탄 중합체 또는 하기 화학식 II의 반복 단위를 포함하는 폴리(메트)아크릴레이트 중합체로부터 선택되는 제2 중합체를 접촉시키는 단계를 포함하는 중합체 조성물의 제조 방법:

[화학식 I]

-Q-NHC(O)-X

[화학식 II]



[상기 식에서,

Q는 아이소시아네이트, 다이아이소시아네이트, 또는 폴리아이소시아네이트의 잔기이고;

X는 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 잔기이고;

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

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

또는 이들의 혼합물이고,

R^3은 H 또는 C_1 내지 C_4 알킬 기로부터 선택되고;

A는 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_{10} 알킬렌 기이고;

x는 1 내지 200의 정수이고;

y는 0 또는 1임].

청구항 14

제13항에 있어서, 접촉시키는 단계는 먼저 i) 제2 중합체 (B)를 제조하고, 후속하여 ii) 중합체 (B)의 존재 하에 제1 중합체 (A)의 적어도 하나의 (메트)아크릴 단량체를 반응시킴으로써 일어나는 중합체 조성물의 제조 방법.

청구항 15

섬유질 기재(substrate)의 처리 방법으로서,

A) 폴리(메트)아크릴레이트 중합체 또는 우레탄 중합체로부터 선택되는 제1 중합체; 및

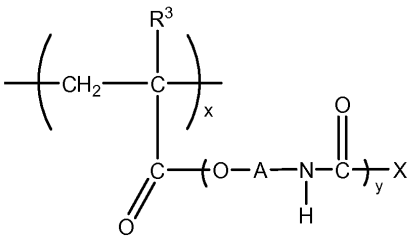
B) 하기 화학식 I의 연결기를 포함하는 우레탄 중합체 또는 하기 화학식 II의 반복 단위를 포함하는 폴리(메트)아크릴레이트 중합체로부터 선택되는 제2 중합체

를 포함하는 중합체 조성물을 기재의 표면에 적용하는 단계를 포함하는 섬유질 기재의 처리 방법:

[화학식 I]

-Q-NHC(O)-X

[화학식 II]



[상기 식에서,

Q는 아이소시아네이트, 다이아이소시아네이트, 또는 폴리아이소시아네이트의 잔기이고;

X는 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 잔기이고;

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

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

또는 이들의 혼합물이고,

R^3은 H 또는 C_1 내지 C_4 알킬 기로부터 선택되고;

A는 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_{10} 알킬렌 기이고;

x는 1 내지 200의 정수이고;

y는 0 또는 1임].

청구항 16

제17항의 방법에 따라 처리된 섬유질 기재로서, 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 섬유질 기재.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 2가지 우레탄 및/또는 아크릴 중합체를 포함하는 중합체 혼합물 및 코어-쉘 중합체 조성물에 관한 것이며, 적어도 하나의 중합체는 치환된 환형 또는 비환형 당 알코올의 잔기를 포함한다.

배 경 기 술

[0002] 다양한 조성물이 발수성 및 선택적으로 얼룩 제거성(stain release)을 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 화합물은 주로 폴리아크릴레이트계 또는 우레탄계 공중합체이다.

[0003] 플루오르화 공중합체는 우수한 발수성 및 발유성을 제공한다. 비-플루오르화 또는 저-불소 함량 발수제를 생성하기 위한 다양한 시도가 이루어져 왔다. 비-플루오르화 공중합체는 텍스타일에 발수성 및 선택적으로 얼룩 제거성을 제공하는 것으로 알려져 있지만, 플루오르화 대응물보다는 덜 효과적이다.

[0004] 전형적으로, 적절한 성능을 위해서 비교적 높은 수준의 플루오르화 단량체가 필요하다. 예를 들어, 미국 특허 제6,479,605호는 유용한 제형 내에 약 40 내지 약 75 중량%의 플루오르화 단량체를 갖는 제형을 개시한다. 게다가, 효과적인 반발성을 달성하기 위해서, 시판 제형에 전형적으로 사용되는 단량체는 긴 퍼플루오르화 알킬기, 보통 혼합물을 가지며, 퍼플루오르화 알킬 기의 대부분은 6개를 초과하는 탄소 원자를 갖는다. 반발성 성능을 유지하면서 더 적은 불소를 함유하는 섬유질 기재를 위한 처리제를 갖는 것이 요구된다. 리(Lee) 등은,

미국 특허 제6,790,898호에서, 코어-쉘 구조를 갖는 에멀젼 입자를 개시하는데, 여기서, 쉘은 다수의 퍼플루오르화 기를 함유하고 코어는 퍼플루오르화 기를 거의 또는 전혀 함유하지 않는다. 이러한 코어-쉘 구조에서, 소수성 쉘은 공기-재료 계면에서 높은 수준의 소수성 기능성을 제공하도록 설계되었다. 그러나, 이 조성물은 섬유질 제품용 표면 처리제가 아니라 중합체 필름을 제공하도록 설계되었다.

발명의 내용

[0005] 더 높은 불소 함량을 갖는 처리제에 필적하는 성능 결과를 가지면서, 발수성 및 선택적으로 얼룩 제거성을 텍스타일에 제공하는 낮은 불소 함량을 갖는 조성물에 대한 요구가 존재한다. 또한, 생물-기반 유래(bio-based derived)될 수 있는 비-플루오르화 또는 부분 플루오르화 조성물이 바람직할 수 있다. 본 발명은 상기 요구를 충족시킨다.

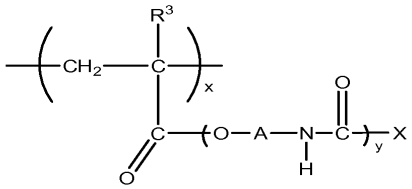
[0006] 본 발명은 지속성 있는 발수성 및 선택적으로 얼룩 제거성을 텍스타일에 부여하기에 유용한 중합체 조성물을 포함하는데, 적어도 하나의 중합체는 당 알코올로부터 유도된다. 이러한 비-플루오르화 또는 부분 플루오르화 중합체 조성물은 증가된 지속성 있는 발수성 및 선택적으로 얼룩 제거성을 텍스타일에 제공하며, 더 높은 불소 함량을 갖는 몇몇 발수제 화합물에 필적한다.

[0007] 본 발명은 (A) 폴리(메트)아크릴레이트 중합체 또는 우레탄 중합체로부터 선택되는 제1 중합체; 및 (B) 하기 화학식 I의 연결기를 포함하는 우레탄 중합체 또는 하기 화학식 II의 반복 단위를 포함하는 폴리(메트)아크릴레이트 중합체로부터 선택되는 제2 중합체를 포함하는 중합체 조성물에 관한 것이다:

[0008] [화학식 I]

[0009] -Q-NHC(O)-X

[0010] [화학식 II]

[0011] 

[0012] 상기 식에서, Q는 아이소시아네이트, 다이아이소시아네이트, 또는 폴리아이소시아네이트의 잔기이고; X는 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 잔기이고; 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^1은 독립적으로 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 5 내지 29개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기이고; 각각의 R^2는 독립적으로 -H, 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 6 내지 30개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기, 또는 이들의 혼합물이고; R^3은 H 또는 C_1 내지 C_4 알킬 기로부터 선택되고; A는 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_{10} 알킬렌 기이고; x는 1 내지 200의 정수이고; y는 0 또는 1이다.

[0013] 제2 실시 형태에서, 본 발명은 (A) 폴리(메트)아크릴레이트 중합체 또는 우레탄 중합체로부터 선택되는 제1 중합체와; (B) 화학식 I의 연결기를 포함하는 우레탄 중합체 또는 화학식 II의 반복 단위를 포함하는 폴리(메트)아크릴레이트 중합체로부터 선택되는 제2 중합체를 접촉시키는 단계를 포함하는 중합체 조성물의 제조 방법에 관한 것이며, 여기서, Q는 아이소시아네이트, 다이아이소시아네이트, 또는 폴리아이소시아네이트의 잔기이고; X는 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 잔기이고; 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^1은 독립적으로 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 5 내지 29개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기이고; 각각의 R^2는 독립적으로 -H, 적어도

하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 6 내지 30개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기, 또는 이들의 혼합물이고; R^3은 H 또는 C_1 내지 C_4 알킬 기로부터 선택되고; A는 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_{10} 알킬렌 기이고; x는 1 내지 200의 정수이고; y는 0 또는 1이다.

[0014] 제3 실시 형태에서, 본 발명은 (A) 폴리(메트)아크릴레이트 중합체 또는 우레탄 중합체로부터 선택되는 제1 중합체; 및 (B) 화학식 I의 연결기를 포함하는 우레탄 중합체 또는 화학식 II의 반복 단위를 포함하는 폴리(메트)아크릴레이트 중합체로부터 선택되는 제2 중합체를 포함하는 중합체 조성물을 기재의 표면에 적용하는 단계를 포함하는 섬유질 기재의 처리 방법에 관한 것이며, 여기서, Q는 아이소시아네이트, 다이아이소시아네이트, 또는 폴리아이소시아네이트의 잔기이고; X는 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 잔기이고; 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^1은 독립적으로 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 5 내지 29개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기이고; 각각의 R^2는 독립적으로 -H, 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 6 내지 30개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기, 또는 이들의 혼합물이고; R^3은 H 또는 C_1 내지 C_4 알킬 기로부터 선택되고; A는 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_{10} 알킬렌 기이고; x는 1 내지 200의 정수이고; y는 0 또는 1이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

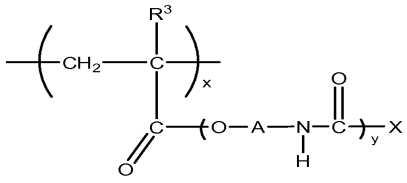
[0015] 본 명세서에서 모든 상표는 대문자로 표시된다.

[0016] 본 발명은 (A) 폴리(메트)아크릴레이트 중합체 또는 우레탄 중합체로부터 선택되는 제1 중합체; 및 (B) 하기 화학식 I의 연결기를 포함하는 우레탄 중합체 또는 하기 화학식 II의 반복 단위를 포함하는 폴리(메트)아크릴레이트 중합체로부터 선택되는 제2 중합체를 포함하는 중합체 조성물에 관한 것이다:

[0017] [화학식 I]

[0018] -Q-NHC(O)-X

[0019] [화학식 II]

[0020] 

[0021] 상기 식에서, Q는 아이소시아네이트, 다이아이소시아네이트, 또는 폴리아이소시아네이트의 잔기이고; X는 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 잔기이고; 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^1은 독립적으로 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 5 내지 29개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기이고; 각각의 R^2는 독립적으로 -H, 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 6 내지 30개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기, 또는 이들의 혼합물이고; R^3은 H 또는 C_1 내지 C_4 알킬 기로부터 선택되고; A는 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_{10} 알킬렌 기이고; x는 1 내지 200의 정수이고; y는 0 또는 1이다. 중합체는 단일중합체 또는 공중합체일 수 있으며, 중합체의 반복 단위 및 연결기는 랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 또는 다른 배열을 형성하도록 임의의 순서로 위치될 수 있으며, 중합체 화합물은 또한 추가적인 반복 단위 또는 연결기를 임의의 순서로 포함할 수 있다.

[0022] 본 명세서에 사용되는 바와 같이 용어 "중합체"는 단일중합체 조성물뿐만 아니라, 2종 이상의 단량체를 갖는 공

중합체를 또한 포함한다. 용어 "환형 또는 비환형 당 알코올의 잔기"는 하나 이상의 H 원자가 하이드록실 기 -OH로부터 제거된 때의 환형 또는 비환형 당 알코올의 분자 구조로서 본 명세서에서 정의된다. 화학식 I 또는 화학식 II에서, y가 1인 경우, -NHC(O)-에 대한 X의 결합은 우레탄 작용기를 형성한다. 화학식 II에서, y가 0인 경우, C(O)에 대한 X의 결합은 에스테르 작용기를 포함한다. 용어 "다이아이소시아네이트 또는 폴리아이소시아네이트의 잔기"는 모든 -NCO 기가 제거된 다이아이소시아네이트 또는 폴리아이소시아네이트의 분자 구조로서 본 명세서에서 정의된다. 아이소시아네이트 화합물로부터의 -NCO 기는 화학식 I의 중합체 골격에 대한 우레탄 연결기를 형성하거나; 우레탄, 우레아, 또는 티오우레아 가교결합을 형성하거나; 또는 선택적인 블로킹 기에 결합된다. 우레탄 작용기는, 아이소시아네이트, 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. 에스테르 작용기는, (메트)아크릴산과 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 알코올의 에스테르화를 포함하는 임의의 적합한 방법에 의해 형성될 수 있다.

[0023] 제2 실시 형태에서, 본 발명은 (A) 폴리(메트)아크릴레이트 중합체 또는 우레탄 중합체로부터 선택되는 제1 중합체와; (B) 화학식 I의 연결기를 포함하는 우레탄 중합체 또는 화학식 II의 반복 단위를 포함하는 폴리(메트)아크릴레이트 중합체로부터 선택되는 제2 중합체를 접촉시키는 단계를 포함하는 중합체 조성물의 제조 방법에 관한 것이며, 여기서, 화학식 I 및 화학식 II는 상기와 같이 정의된다. 중합체들은, 중합체들을 혼합에 의해 함께 블렌딩하는 것, 형성된 중합체들을, 두 중합체 중 하나에 반응성 작용기를 혼입함으로써 함께 반응시키는 것, 또는 하나의 중합체의 단량체를 다른 미리 형성된 중합체의 존재 하에 반응시키는 것을 포함하지만 이에 한정되지 않는 임의의 적합한 방법에 의해 접촉될 수 있다. 일 실시 형태에서, 제1 중합체 (A)와 제2 중합체 (B)는, 먼저 i) 제2 중합체 (B)를 제조하고, 후속하여 ii) 중합체 (B)의 존재 하에 제1 중합체 (A)의 적어도 하나의 (메트)아크릴 단량체를 반응시킴으로써 접촉된다. 일 실시 형태에서, 제1 중합체 (A)는 제2 중합체 (B)에 화학 결합된다. 중합체 조성물은, 예를 들어, 중합체 블렌드 또는 코어-쉘 중합체 조성물의 형태일 수 있다. 일 태양에서, 제1 중합체 또는 제2 중합체 중 오직 하나만 화학식 I 또는 화학식 II의 구조를 포함한다. 다른 실시 형태에서, 제1 중합체 및 제2 중합체 둘 모두가 화학식 I 또는 화학식 II의 적어도 하나의 구조를 포함한다.

[0024] 일 태양에서, 제1 중합체 또는 제2 중합체 중 하나 이상은 플루오로알킬 작용기를 함유한다. 이러한 경우에, 플루오르화 단량체는 우레탄 중합체 내의 아이소시아네이트-반응성 단량체의 합계의 30 내지 70 몰%를 구성하거나, 또는 플루오르화 단량체는 폴리(메트)아크릴레이트 중합체 내의 총 단량체 조성물의 30 내지 70 몰%를 구성한다. 다른 실시 형태에서, 플루오르화 단량체는 우레탄 중합체 내의 아이소시아네이트-반응성 단량체의 합계의 40 내지 60 몰%를 구성하거나, 또는 플루오르화 단량체는 폴리(메트)아크릴레이트 중합체 내의 총 단량체 조성물의 40 내지 60 몰%를 구성한다. 일 태양에서, 비-플루오르화 중합체는 20 내지 100 몰%의 화학식 I 또는 화학식 II의 구조를 포함할 수 있다. 다른 태양에서, 비-플루오르화 중합체는 40 내지 100 몰%의 화학식 I 또는 화학식 II의 구조를 포함할 수 있으며, 추가의 태양에서, 비-플루오르화 중합체는 40 내지 70 몰%의 화학식 I 또는 화학식 II의 구조를 포함할 수 있다.

[0025] 코어-쉘 구조에서, 쉘 중합체는 코어 중합체를 완전히 둘러쌀 수 있거나, 또는 대안적으로 쉘 중합체는 코어 중합체를 부분적으로 둘러쌀 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이 용어 "코어-쉘"은 이들 대안 둘 모두를 포함한다. 중합체 조성물이 코어-쉘 조성물인 경우, 예를 들어, 코어 조성물 또는 쉘 조성물 중 하나 또는 둘 모두로의 반응성 작용기의 혼입에 의해, 쉘이 코어에 화학 결합될 수 있다. 예를 들어, 우레탄 코어 또는 쉘은 에틸렌계 불포화 기를 중합체에 혼입시켜 폴리(메트)아크릴레이트 단량체 또는 중합체와 반응시킬 수 있다. 대안적으로, 쉘은 단량체, 예를 들어 에틸렌계 불포화 단량체를, 비반응성 예비-형성된 코어 중합체의 존재 하에 반응시킴으로써 형성될 수 있다. 코어는 우레탄 중합체 또는 폴리(메트)아크릴레이트 중 어느 하나일 수 있고, 반응성 또는 비반응성일 수 있고, 제1 중합체 또는 제2 중합체일 수 있고, 비-플루오르화 또는 플루오르화될 수 있다. 쉘은 우레탄 중합체 또는 폴리(메트)아크릴레이트 중 어느 하나일 수 있고, 반응성 또는 비반응성일 수 있고, 제1 중합체 또는 제2 중합체일 수 있고, 비-플루오르화 또는 플루오르화될 수 있다. 쉘이 우레탄 중합체인 경우, 코어 및 쉘은 화학 결합되며, 코어는 폴리(메트)아크릴레이트 중합체이다. 적어도 하나의 중합체가 플루오르화된 경우, 표면의 외부 상에 플루오르화 중합체를 갖는 것이 바람직하지만 필수적인 것은 아니다. 이는 쉘 중합체와 처리될 기재의 접촉을 최대화시키며, 기재에 부여되는 표면 효과를 최대화시키는 데 도움을 줄

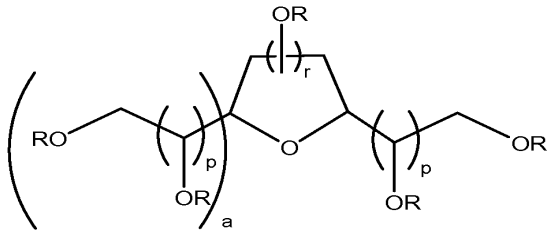
수 있다. 선택적으로, 하나 이상의 추가적인 중합체 층, 예를 들어 중간 폴리(메트)아크릴레이트 중합체 층이 코어-쉘 구조 내에 포함될 수 있다. 코어-쉘 구조의 일 실시 형태에서, 코어 중합체는 고형물 기준으로 총 중합체 조성물의 약 50 중량% 내지 약 70 중량%를 구성한다. 다른 태양에서, 코어 중합체는 고형물 기준으로 총 중합체 조성물의 약 55 중량% 내지 약 65 중량%를 구성한다.

[0026] 제2 중합체 (B)는 중합체 골격 내에 치환된 당 알코올을 혼입시킨다. 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. 그러한 치환은 소수성 특성을 당 알코올에 부여한다. 치환된 당 알코올을 제조하는 데 사용되는 그러한 당 알코올의 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, 만노헵툴로스, 세도헵툴로스, 트레오스, 에리트리톨, 트레이톨, 글루코피라노스, 만노피라노스, 탈로피라노스, 알로피라노스, 알트로피라노스, 아이도피라노스, 굴로피라노스, 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.

[0027] 환형 또는 비환형 당 알코올은, 지방산과의 에스테르화를 포함한 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. 일 태양에서, 환형 또는 비환형 당 알코올은 적어도 2개의 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 치환되고, 다른 태양에서, 환형 또는 비환형 당 알코올은 적어도 3개의 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 치환된다. 일 실시 형태에서, 지방산 치환 상태의 환형 또는 비환형 당 알코올은 융점이 -59℃ 이상이다. 다른 실시 형태에서, 지방산 치환 상태의 환형 또는 비환형 당 알코올은 융점이 0℃ 이상이고, 제3 실시 형태에서, 지방산 치환 상태의 환형 또는 비환형 당 알코올은 융점이 40℃ 이상이다. 적합한 지방산에는 카프릴산, 카프르산, 라우르산, 미스테르산, 팔미트산, 스테아르산, 아라키드산, 베헨산, 리그노세르산, 팔미톨레산, 리네올산, 올레산, 에루스산 및 이들의 혼합물이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 일 실시 형태에서, R^1은 7 내지 29개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기이고, 다른 실시 형태에서, R^1은 11 내지 29개의 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기이고, 제3 실시 형태에서, R^1은 17 내지 21개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기이다. 일 실시 형태에서, R^2는 12 내지 30개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기이고, 다른 실시 형태에서, R^2는 18 내지 30개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기이고, 다른 실시 형태에서, R^2는 18 내지 22개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기이다.

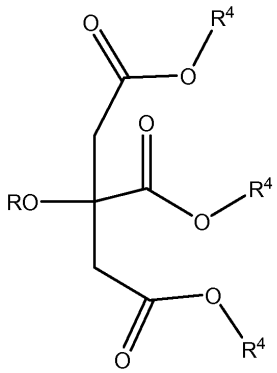
[0028] 일 실시 형태에서, X는 하기 화학식 IIIa, 화학식 IIIb 또는 화학식 IIIc로부터 선택된다:

[0029] [화학식 IIIa]



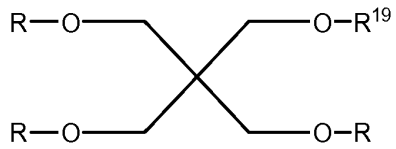
[0030]

[0031] [화학식 IIIb]



[0032]

[0033] [화학식 IIIc]



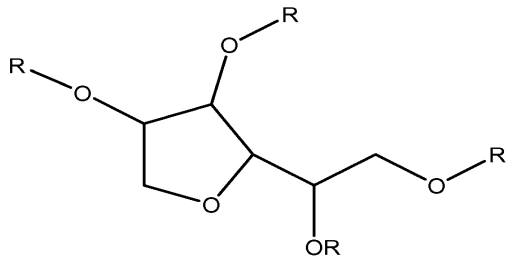
[0034]

[0035] 상기 식에서, 각각의 R은 독립적으로 화학식 I 또는 화학식 II의 C(O)에 대한 직접 결합; -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+n은 0을 초과하고; r은 1 내지 3이고; a는 0 또는 1이고; p는 독립적으로 0 내지 2이되; 단, r이 3인 경우 a는 0이고; 각각의 R^1은 독립적으로 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 5 내지 29개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기이고; 각각의 R^2는 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 IIIa인 경우, 적어도 하나의 R은 화학식 I 또는 화학식 II의 C(O)에 대한 직접 결합이고; 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^4는 독립적으로 화학식 I 또는 화학식 II의 C(O)에 대한 직접 결합, -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^4는 화학식 I 또는 화학식 II의 C(O)에 대한 직접 결합이고; 적어도 하나의 R 또는 R^4는 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 화학식 I 또는 화학식 II의 C(O)에 대한 직접 결합, -H, $-C(O)R^1$, 또는 $-CH_2C[CH_2OR]_3$이되, 단, X가 화학식 IIc인 경우, 적어도 하나의 R^{19} 또는 R은 화학식 I 또는 화학식 II의 C(O)에 대한 직접 결합이고; 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 IIIa, 화학식 IIIb 또는 화학식 IIIc에서, $-(CH_2CH_2O)-$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.

[0036] X가 화학식 IIIa인 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, X는 하기 화학식 IIIa'가 되도록 화학식 IIIa로부터 선택된다:

[0037] [화학식 IIIa']

[0038] 

[0039] 상기 식에서, R은 독립적으로 화학식 I 또는 화학식 II의 C(O)에 대한 직접 결합, -H, $-R^1$, 또는 $-C(O)R^1$로 추가로 제한된다. 이 경우에, 적어도 하나의 R은 $-C(O)R^1$ 또는 R^1이다. 적어도 하이드록실 기 OH를 갖고 적어도 하나의 R이 $-C(O)R^1$로부터 선택되는 화학식 IIIa'의 잔기를 형성하는 데 사용되는 화합물은 알킬 소르비탄으로서 일반적으로 공지되어 있다. 이들 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^1은 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.

[0040] 일 실시 형태에서, 적어도 하나의 R은 $-C(O)R^1$이고, R^1은 5 내지 29개의 탄소를 갖는 선형 분지형 알킬 기이다. 다른 실시 형태에서, R^1은 7 내지 21개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기이고, 제3 실시 형태에서, R^1은 11 내지 21개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기이다. 이들 잔기를 형성하는 데 사용되는 바람직한 화합물에는 카프릴산, 카프르산, 라우르산, 미스테르산, 팔미트산, 스테아르산, 아라키드산, 베헨산, 리그노세르산, 및 이들의 혼합물로부터 유도되는 일치환, 이치환 및 삼치환 소르비탄이 포함된다. X를 형성하는 데 사용되는 특히 바람직한 화합물에는 일치환, 이치환 및 삼치환 소르비탄 스테아레이트 또는 소르비탄 베헤닌이 포함된다.

[0041] 선택적으로, R^1은 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^1이 적어도 하나의 불포화 결합을 함유하는 화학식 IIIa'의 잔기를 형성하는 데 사용되는 화합물의 예에는 소르비탄 트라이올레에이트 (즉, R^1이 $-C_7H_{14}CH=CHC_8H_{17}$임)가 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 다른 예에는 팔미톨레산, 리네올산, 아라키돈산, 및 에루스산으로부터 유도된 일치환, 이치환 및 삼치환 소르비탄이 포함되지만 이에 한정되지 않는다.

[0042] 일 실시 형태에서, R이 독립적으로 화학식 I 또는 화학식 II의 C(O)에 대한 직접 결합, -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 IIIa'의 X가 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. 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 m이 독립적으로 0 내지 20이고, 각각의 n이 독립적으로 0 내지 20이고, n+m이 0을 초과하는 화학식 IIIa'의 X를 형성하는 화합물은 폴리소르베이트로서 공지되어 있고, 상표명 트윈(TWEEN)으로 구매가능하다. 이들 폴리소르베이트는 알킬 기 R^1 또는 R^2로 일치환되거나, 이치환되거나 또는 삼치환될 수 있다. 구매가능한 폴리소르베이트는, 각각의 R^2가 H인 것 (비치환된 것)으로부터 각각의 R^1이 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 IIIa'의 X를 형성하는 데 사용되는 화합물의 예에는 폴리소르베이트, 예컨대 폴리소르베이트 트라이스테아레이트, 및 폴리소르베이트

모노스테아레이트가 포함된다. m+n이 0을 초과하고, R^1이 적어도 하나의 불포화 결합을 포함하는 화학식 IIIa'의 X를 형성하는 데 사용되는 화합물의 예에는 폴리소르베이트 트라이올레에이트 (여기서, R^1은 $C_7H_{14}CH=CHC_8H_{17}$임)가 포함되지만 이에 한정되지 않으며, 제품명 폴리소르베이트 80으로 상업적으로 판매된다. 시약은 R, R^1, 및 R^2에 대해서 다양한 값을 갖는 화합물의 혼합물을 포함할 수 있고, 또한 R^1이 적어도 하나의 불포화 결합을 포함하는 화합물과, R^1이 완전히 포화된 화합물의 혼합물을 포함할 수 있다. 일 태양에서, R^2는 H이고 m은 양의 정수이다.

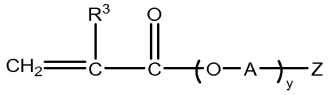
[0043] 일 실시 형태에서, X는 화학식 IIIb로부터 선택된다. 화학식 IIIb의 X를 형성하는 데 사용되는 화합물은 알킬 시트레이트로서 공지되어 있다. 이들 시트레이트는 알킬 기로, 일치환되거나, 이치환되거나 또는 삼치환된 화합물로서 존재할 수 있다. 구매가능한 시트레이트는, 다양한 시트레이트뿐만 아니라 R 및 각각의 R^4가 -H인 시트르산으로부터 각각의 R^4가 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 6 내지 30개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기인 시트레이트까지의 혼합물; 및 그의 다양한 치환체의 혼합물을 함유한다고 공지되어 있다. R^1, R^2 및 R^4에 대해서 다양한 값을 갖는 시트레이트의 혼합물이 사용될 수 있고, 또한 R^1이 적어도 하나의 불포화 결합을 포함하는 화합물과, R^1이 완전히 포화된 화합물의 혼합물을 포함할 수 있다. m+n이 0을 초과하고, R^4가 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mR^2$; 또는 $-(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_mC(O)R^1$인 알킬 시트레이트가 또한 구매가능하며, R 및 각각의 R^2가 H인 것으로부터 각각의 R^1 및/또는 R^2가 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 5 내지 30개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기인 것까지의 다양한 치환 상태로 존재한다. 화학식 IIIb의 X를 형성하는 데 사용되는 화합물의 예에는 트라이알킬 시트레이트가 포함되지만 이에 한정되지 않는다.

[0044] 일 실시 형태에서, X는 화학식 IIIc로부터 선택된다. 화학식 IIIc의 X를 형성하는 데 사용되는 화합물은 펜타에리트리올 에스테르로서 공지되어 있다. 이들 펜타에리트리올 에스테르는 알킬 기로 일치환되거나, 이치환되거나 또는 삼치환된 것으로서 존재할 수 있다. 화학식 IIIc의 X를 형성하는 데 사용되는 바람직한 화합물은 R^{19}가 $-CH_2C[CH_2OR]_3$인 다이펜타에리트리올 에스테르이다. 구매가능한 펜타에리트리올 에스테르는, R^{19} 및 각각의 R이 -H인 다양한 펜타에리트리올 에스테르로부터 각각의 R이 $-C(O)R^1$이고, R^1이 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^1이 적어도 하나의 불포화 결합을 포함하는 화합물과, R^1이 완전히 포화된 화합물의 혼합물을 함유할 수 있다.

[0045] 잔기 X는 생물-기반 유래될 수 있다. "생물-기반 유래된"이란, 재료의 10% 이상이 비-원유 공급원, 예컨대 식물, 다른 식생(vegetation), 및 탤로우(tallow)로부터 생성될 수 있음을 의미한다. 일 실시 형태에서, X는 약 10% 내지 100% 생물-기반 유래된다. 일 실시 형태에서, X는 약 35% 내지 100% 생물-기반 유래된다. 다른 실시 형태에서, X는 약 50% 내지 100% 생물-기반 유래된다. 일 실시 형태에서, X는 약 75% 내지 100% 생물-기반 유래된다. 일 실시 형태에서, X는 100% 생물-기반 유래된다. X를 형성하는 데 사용되는 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.

[0046] 일 실시 형태에서, 제2 중합체는 폴리(메트)아크릴레이트 중합체이다. 화학식 II의 반복 단위를 갖는 그러한 중합체는 잔기 X를 갖는 (메트)아크릴 단량체의 중합에 의해 형성된다. 그러한 단량체는, 카르복실산, 아실 할라이드, 아미드, 아이소시아네이트, 다이아이소시아네이트, 폴리아이소시아네이트 작용기를 갖는 에틸렌계 불포화 단량체를, 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. 예를 들어, 하기 화학식 V로부터 선택되는 화합물을, 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 적어도 하나의 환형 또는 비환형 당 알코올과 반응시킬 수 있다:

[0047] [화학식 V]

[0048] 

[0049] 상기 식에서, R^1, R^2, m, n, A, R^3, 및 y는 상기와 같이 정의되고; y가 0인 경우 Z는 할라이드, $-OC(O)CR^3=CH_2$, -OH, 또는 $-NH_2$로부터 선택되고 y가 1인 경우 Z는 -NCO이다.

[0050] y가 0인 경우, 치환된 당 알코올 화합물을 용매 중에서 트라이에틸아민과 조합한 후에, 아크릴로일 클로라이드 또는 메타크릴로일 클로라이드를 서서히 첨가할 수 있다. 고체를, 전형적으로 여과에 의해 제거하고, 유기 용매로 세척하고, 이어서, 보통 추출, 및 수세, 농축, 및 진공 하에서의 건조에 의해 정제한다. 다른 방법에서, 본 발명의 화합물은, 치환된 당 알코올을 톨루엔설폰산과 같은 산 촉매 및 헥산, 사이클로헥산, 헵탄, 옥탄, 또는 톨루엔과 같은 용매의 존재 하에 아크릴산, 메타크릴산 또는 클로로아크릴산과 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 유기 층을 물로 세척하고, 단리하고, 이어서, 전형적으로 진공 증류에 의해 정제한다. 선택적으로, 합성 동안 또는 합성 후에 억제제, 예를 들어 4-메톡시페놀이 첨가될 수 있다. y가 1인 경우, 치환된 당 알코올 화합물은, Z가 -NCO인 화학식 V의 화합물과 반응될 수 있다. 이러한 화학식에 들어맞는 임의의 아이소시아네이트 화합물이 사용될 수 있으며, 본 발명의 화합물은 통상적인 우레탄 합성 기술을 사용하여 합성될 수 있다.

[0051] 폴리(메트)아크릴레이트 중합체는 단일중합체일 수 있거나, 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체와의 공중합체일 수 있다. 중합체 조성물이 코어-쉘 구조이고 제2 중합체 (B)가 폴리(메트)아크릴레이트 중합체인 경우, 코어-쉘 구조는 폴리(메트)아크릴레이트 중합체 (B) 코어와 폴리(메트)아크릴레이트 중합체 (A) 쉘, 폴리(메트)아크릴레이트 중합체 (B) 코어와 우레탄 중합체 (A) 쉘, 또는 우레탄 (A) 코어와 폴리(메트)아크릴레이트 중합체 (B) 쉘로부터 선택될 수 있다.

[0052] 일 실시 형태에서, 제2 중합체는 선형 또는 분지형 탄화수소, 선형 또는 분지형 플루오로카본, 에테르, 알코올, 무수물, 옥시알킬렌, 에스테르, 포르메이트, 카르복실산, 카르바메이트, 우레아, 아민, 아미드, 설포네이트, 설폰산, 설폰아미드, 할라이드, 포화 또는 불포화 환형 탄화수소, 모르폴린, 피롤리딘, 피페리딘, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 작용기를 갖는 에틸렌계 불포화 단량체로부터의 적어도 하나의 추가적인 반복 단위를 포함하는 공중합체이다. 에틸렌계 불포화 단량체는 상기에 기재된 작용기를 갖는 에틸렌계 불포화 결합을 갖는 임의의 단량체일 수 있으며, 선형 또는 분지형 알킬 (메트)아크릴레이트, 아미노 및 다이아미노 (메트)아크릴레이트, 선택적으로 O, CH_2, CH_2CH_2, 또는 SO_2NH가 개재된 선형 또는 분지형 플루오로알킬 (메트)아크릴레이트, 알콕시화 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 비닐 또는 비닐리덴 클로라이드, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 비닐 아세테이트, 하이드록시알킬렌 (메트)아크릴레이트, 우레탄 또는 우레아 (메트)아크릴레이트, N-메틸로일 (메트)아크릴아미드를 포함하는 (메트)아크릴아미드, 알콕시알킬 (메트)아크릴아미드, 스티렌, 알파-메틸스티렌, 클로로메틸-치환된 스티렌, 에틸렌다이올 다이(메트)아크릴레이트, 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판 설폰산 (AMPS), 및 말레산 무수물을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 적합한 단량체에는 상기에 열거된 것들이 포함될 뿐만 아니라, 섬유질 기재를 위한 소수성 중합체에 유용한 것으로 나타나 있는 다른 에틸렌계 불포화 단량체가 또한 포함된다.

[0053] 일 태양에서, 제1 중합체 (A)는 폴리(메트)아크릴레이트 중합체이다. 그러한 중합체는 상기에 정의된 에틸렌계 불포화 단량체의 단일중합체 또는 공중합체일 수 있으며, 잔기 X를 함유하는 단량체를 포함할 수 있거나 포함하지 않을 수 있다.

[0054] 플루오로알킬 작용기를 제1 및 제2 폴리(메트)아크릴레이트 중합체에 혼입하는 데 사용되는 특정 플루오르화 에틸렌계 불포화 단량체에는 $R_fCH_2CH_2OC(O)CR^3=CH_2$, $R_fSO_2NHCH_2CH_2OC(O)CR^3=CH_2$, $R_fCH_2CH_2SCH_2CH_2OC(O)CR^3=CH_2$, $R_fCH_2CH_2CF_2CF_2CH_2CH_2OC(O)CR^3=CH_2$, $R_fCH_2CH_2(CF_2CF_2CH_2CH_2)_2OC(O)CR^3=CH_2$, $R_fCH_2CF_2CH_2CH_2OC(O)CR^3=CH_2$, $R_fCH_2CF_2CH_2CF_2CH_2CH_2OC(O)CR^3=CH_2$, $R_fOCF_2CF_2CH_2CH_2OC(O)CR^3=CH_2$, $R_fCH_2OCH_2CH_2O\ C(O)CR^3=CH_2$, $R_fCHFCH_2CH_2OH$, $R_fCH_2O(CH_2)_6OC(O)CR^3=CH_2$, $(CF_3)_2CFCH_2CH_2OC(O)CR^3=CH_2$, $(CF_3)_2CFCH_2CH_2\ CH_2OC(O)CR^3=CH_2$, $R_fCH_2CH_2SO_2NHCH_2CH_2OC(O)CR^3=CH_2$, $R_fCH_2CH_2SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OC(O)CR^3=CH_2$, $R_fCH_2CH_2SO_2N(CH_2CH_3)CH_2CH_2OC(O)CR^3=CH_2$, R-

$(CF(CF_3)CF_2O)_yCH_2OC(O)CR^3=CH_2$, $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CH_2OC(O)CR^3=CH_2$, 또는 $R_fCH_2OC_2F_4CH_2OCH_2CH_2OC(O)CR^3=CH_2$가 포함되지만 이에 한정되지 않으며, 여기서, R_f는 C_1-C_{20}의 선형 또는 분지형 플루오로알킬, 또는 $CH_2=CH-COO-C_2H_4-N(CH_3)-SO_2-C_2H_4-C_6F_{13}$, 2-[메틸[(3,3,4,4,5,5,6,6,6-논플루오로헥실)설포닐]아미노]에틸 아크릴레이트, 2-[메틸[(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로옥틸)설포닐]아미노]에틸 메타크릴레이트, 또는 2-[[(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로옥틸)설포닐]아미노]에틸 메타크릴레이트이다. 일 실시 형태에서, R_f는 C_2 내지 C_6 퍼플루오로알킬이다.

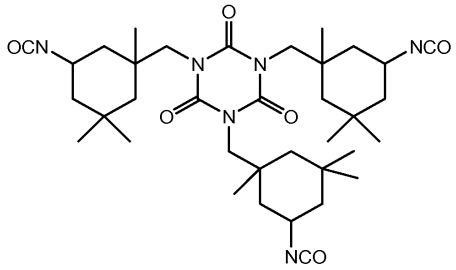
[0055] 일 실시 형태에서, 제2 중합체 (B)는 화학식 I의 연결기를 갖는 우레탄 중합체이다 그러한 중합체는, 예를 들어, 치환된 당 알코올을 적어도 하나의 아이소시아네이트, 다이아이소시아네이트, 또는 폴리아이소시아네이트와 반응시킴으로써 형성된다. 화학식 I에서, Q는 아이소시아네이트, 다이아이소시아네이트, 또는 폴리아이소시아네이트의 잔기이며, 알콕시, 페닐, 실록산, 우레탄, 우레아, 뷰렛, 우레트다이온, 고리화 아이소시아네이트, 알로파네이트, 또는 아이소시아누레이트로부터 선택되는 적어도 하나의 기를 선택적으로 함유하는 선형 또는 분지형, 환형 또는 비환형, 알킬렌 기로부터 선택되는 1가, 2가 또는 다가 모이어티(moiety)일 수 있다. 다수의 아이소시아네이트 기가 존재하는 경우, 아이소시아네이트 기-함유 화합물은 중합체의 분지형 속성을 증가시킨다. 용어 "폴리아이소시아네이트"는 2작용성 및 그 초과의 작용성의 아이소시아네이트로서 정의되며, 이 용어는 올리고머를 포함한다. 임의의 모노아이소사이네이트 또는 주로 둘 이상의 아이소시아네이트 기를 갖는 폴리아이소시아네이트 또는 주로 둘 이상의 아이소시아네이트 기를 갖는 폴리아이소시아네이트의 임의의 아이소시아네이트 전구체가 본 발명에서 사용하기에 적합하다. 예를 들어, 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트 단일중합체가 본 발명에 사용하기에 적합하며 구매가능하다. 이 경우에, Q는 고리화 아이소시아네이트 기를 갖는 선형 C_6 알킬렌일 것이다. 소량의 다이아이소시아네이트가 다수의 아이소시아네이트 기를 갖는 생성물 중에 남아 있을 수 있는 것으로 인식된다. 이의 예는 잔류하는 소량의 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트를 함유하는 뷰렛이다.

[0056] 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.

[0057] 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.

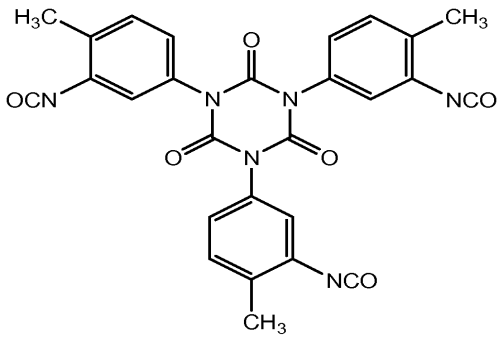
[0058] 예를 들어 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 코포레이션으로부터 데스모두르 N-100, 데스모두르 N-75 및 데스모두르 N-3200으로 구매가능한 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트 단일중합체; 예를 들어 데스모두르 I (바이엘 코포레이션)로 입수가능한 3-아이소시아나토메틸-3,4,4-트라이메틸사이클로헥실 아이소시아네이트; 예를 들어 데스모두르 W (바이엘 코포레이션)로 입수가능한 비스-(4-아이소시아나토사이클로헥실)메탄 및 하기 화학식의 다이아이소시아네이트 삼량체가, 본 명세서에서 본 발명의 모든 실시 형태에 대해 (폴리)아이소시아네이트 반응물로서 바람직하다:

[0059] [화학식 VIa]



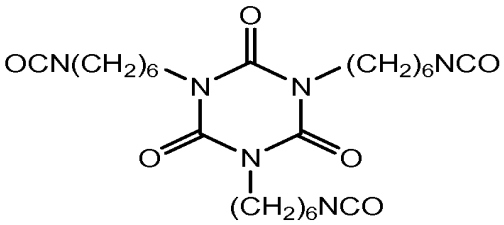
[0060]

[0061] [화학식 VIb]



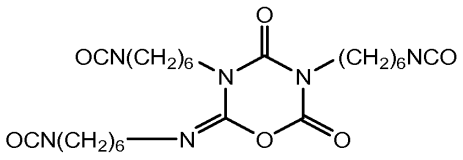
[0062]

[0063] [화학식 VIc]



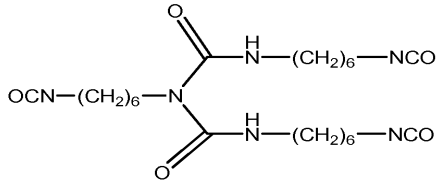
[0064]

[0065] [화학식 VId]



[0066]

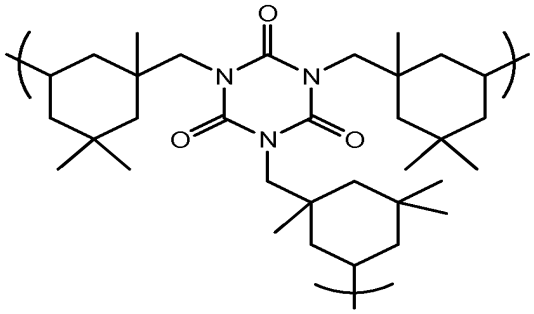
[0067] [화학식 VIe]



[0068]

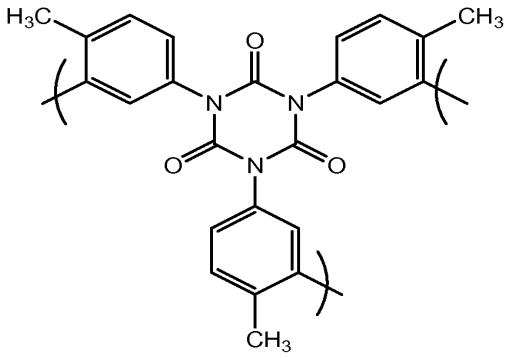
[0069] 다이아이소시아네이트 삼량체 (화학식 VIa 내지 화학식 VIe)는 각각, 예를 들어 데스모두르 Z4470, 데스모두르 IL, 데스모두르 N-3300, 데스모두르 XP2410, 및 데스모두르 N100으로서 바이엘 코포레이션으로부터 입수가능하다. 일 실시 형태에서, Q는 하기 화학식 VIIa, 화학식 VIIb, 화학식 VIIc, 화학식 VIId, 또는 화학식 VIIe로부터 선택된다:

[0070] [화학식 VIIa]



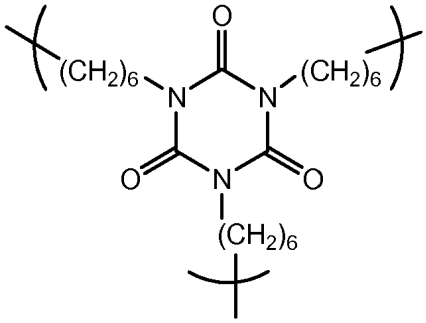
[0071]

[0072] [화학식 VIIb]



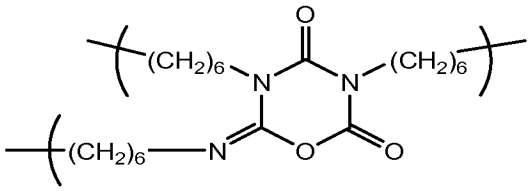
[0073]

[0074] [화학식 VIIc]



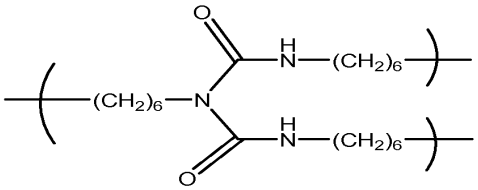
[0075]

[0076] [화학식 VIId]



[0077]

[0078] [화학식 VIIe]



[0079]

[0080] 일 실시 형태에서, 우레탄 중합체 (B)는 다이아이소시아네이트 또는 폴리아이소시아네이트와 상기에 정의된 바와 같은 치환된 당 알코올의 반응 생성물이다. 상이한 태양에서, 우레탄 중합체 (B)는 아이소시아네이트, 다이아이소시아네이트, 또는 폴리아이소시아네이트; 적어도 하나의 치환된 당 알코올; 및 적어도 하나의 추가적인 아이소시아네이트-반응성 성분의 반응 생성물이다. 중합체 조성물이 코어-쉘 구조를 갖는 경우, 조성물은 우레탄 중합체 (B) 코어와 폴리(메트)아크릴레이트 중합체 (A) 쉘 또는 폴리(메트)아크릴레이트 중합체 (A) 코어와 우레탄 중합체 (B) 쉘로부터 선택된다.

[0081] 우레탄 중합체 (B)가 쉘인 경우, 이것은 중합체 (A) 코어에 화학 결합된다. 우레탄 중합체 (B)가 코어인 경우, 이것은 폴리(메트)아크릴레이트 중합체 쉘 (A)에 화학 결합될 수 있거나 화학 결합되지 않을 수 있다. 중합체 (A)에 대한 화학 결합은, 예를 들어, 아이소시아네이트, 다이아이소시아네이트, 또는 폴리아이소시아네이트를, 에틸렌계 불포화 기를 갖는 아이소시아네이트-반응성 단량체와 추가로 반응시켜, 우레탄 중합체에 에틸렌계 불포화 기를 혼입시킴으로써 달성될 수 있다. 그러한 화합물의 예에는 하이드록시알킬 비닐 화합물, 알릴 또는 메트알릴 폴리에테르 알코올, 아미노알킬 비닐 화합물, 아크릴 또는 메타크릴 알킬 알코올, 아크릴 또는 메타크릴 알킬 알코올, 아크릴 또는 메타크릴 폴리에테르 알코올, 또는 아크릴 또는 메타크릴 아민이 포함되지만 이에 한정되지 않는다.

[0082] 일 실시 형태에서, 우레탄 중합체 (B)는 아이소시아네이트, 다이아이소시아네이트, 또는 폴리아이소시아네이트를 추가의 아이소시아네이트-반응성 성분과 반응시켜 형성되는 적어도 하나의 연결기를 추가로 포함한다. 추가적인 아이소시아네이트-반응성 성분이 1가인 경우, 이것은 블로킹 기의 역할을 하고, 추가적인 아이소시아네이트-반응성 성분이 다가인 경우, 이것은 가교결합 화합물의 역할을 한다. 그러한 연결기는 하기 화학식 IVa, 화학식 IVb, 화학식 IVc, 또는 이들의 혼합물로부터 선택된다:

[0083] [화학식 IVa]

[0084] R^6-D

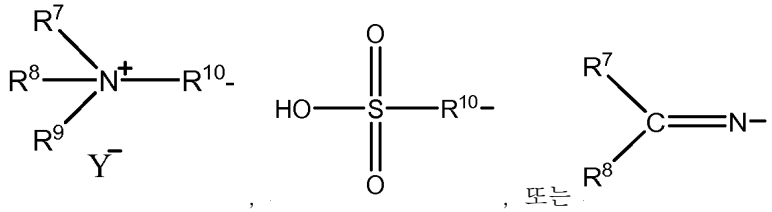
[0085] [화학식 IVb]

[0086] R^{15}-($OCH_2CH(OR^{16})CH_2$)$_z$-OR^{17}

[0087] [화학식 IVc]

[0088] -NH-C(O)-NH-X

[0089] 상기 식에서, D는 -N(R^{12})-C(O)-NH-, -OC(O)NH-, -C(O)NH-, -SC(O)NH-, -O-(CH_2CH_2O)$_s$($CH(CH_3)CH_2O$)$_t$-C(O)NH-, 또는 -[C(O)]-O-(CH_2CH_2O)$_s$($CH(CH_3)CH_2O$)$_t$-C(O)NH-로부터 선택되고; X는 상기와 같이 정의되고; R^6은 적어도 하나의 불포화 기를 선택적으로 포함하는 -C_1 내지 C_{30} 선형 또는 분지형 알킬, O, CH_2, CH_2CH_2, 또는 SO_2NH가 선택적으로 개재된 C_1 내지 C_{20} 선형 또는 분지형 플루오로알킬, 하이드록시- 또는 우레탄-작용성 C_1 내지 C_{30} 선형 또는 분지형 알킬, 하이드록시- 또는 우레탄-작용성 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_{30} 폴리에테르, 폴리에스테르 중합체 골격을 갖는 하이드록시- 또는 우레탄-작용성 선형 또는 분지형 폴리에스테르, 하이드록시- 또는 우레탄-작용성 선형 또는 분지형 유기실록산, 아민- 또는 우레아-작용성 선형 또는 분지형 유기실록산, 티올- 또는 티오카르보네이트 작용성 C_1 내지 C_{30} 선형 또는 분지형 알킬, 아민- 또는 우레아-작용성 C_1 내지 C_{30} 선형 또는 분지형 알킬,

[0090] 

, , 또는 로부터 선택되고;

[0091] R^7, R^8, 및 R^9는 각각 독립적으로, -H, -C_1 내지 C_6 알킬, 또는 이들의 조합이고; R^{10}은 1 내지 20개의 탄소의 2

가 알킬 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; -C(O)NH-, $-R^{18}$; $-C(O)R^{18}$이되, 단, 적어도 하나의 R^{15}, R^{16}, 또는 R^{17}은 -C(O)NH-이고; 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. 연결기를 형성하는 데 사용되는 추가의 아이소시아네이트-반응성 성분은 물, 하기 화학식 VIIIa의 유기 화합물, 또는 하기 화학식 VIIIb의 유기 화합물, 또는 이들의 혼합물로부터 선택된다:

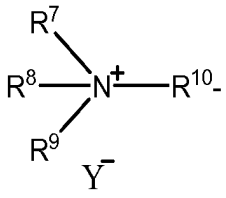
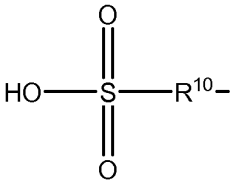
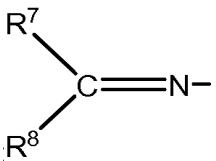
[0092] [화학식 VIIIa]

[0093] R^5-V, 또는

[0094] [화학식 VIIIb]

[0095] R^{11}-$(OCH_2CH(OR^{11})CH_2)_z$-OR^{11}

[0096] 상기 식에서, R^5는 적어도 하나의 불포화 기를 선택적으로 포함하는 -C_1 내지 C_{30} 선형 또는 분지형 알킬, O, CH_2, CH_2CH_2, 또는 SO_2NH가 선택적으로 개재된 C_1 내지 C_{20} 선형 또는 분지형 플루오로알킬, 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,

[0097] 
, 
, 또는 
로부터 선택되고;

[0098] V는 $-N(R^{12})H$, -OH, -COOH, -SH, $-O-(CH_2CH_2O)_s(CH(CH_3CH_2O)_t-H$, 또는 $(C(O)-O-(CH_2CH_2O)_s(CH(CH_3)CH_2O)_tH$로부터 선택되고; R^{11}은 독립적으로 -H; $-R^{18}$; 또는 $-C(O)R^{18}$로부터 선택되되, 단, 적어도 하나의 R^{11}은 -H이고; z는 상기와 같이 정의되고; R^{12}는 상기와 같이 정의되고; R^{18}은 상기와 같이 정의되고; s 및 t는 상기와 같이 정의된다. 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.

[0099] 일 실시 형태에서, 화학식 IVc의 연결기는 소수성 화합물에 존재한다. 그러한 연결기는 우레아 작용기이며, 물을 화합물 내의 활성 아이소시아네이트 기와 반응시켜 형성될 수 있다. 추가의 실시 형태에서, D가 $-O-(CH_2CH_2O)_s(CH(CH_3)CH_2O)_t-C(O)NH-$, 또는 $-[C(O)]-O-(CH_2CH_2O)_s(CH(CH_3)CH_2O)_t-C(O)NH-$인 화학식 IVa의 연결기가 존재한다. 그러한 연결기는 화학식 VIIIa의 화합물을 반응시켜 형성될 수 있다. 그러한 화합물은, 아이소시아네이트-반응성 기 V가 $-O-(CH_2CH_2O)_s(CH(CH_3)CH_2O)_t-H$ 또는 $-[C(O)]-O-(CH_2CH_2O)_s(CH(CH_3)CH_2O)_t-H$인 화학식 VIIIa의 적어도 하나의 하이드록시-종결된 폴리에테르를 포함하는 친수성 수-가용화성 재료일 수 있다. 이러한 실시 형태에서, $-(CH_2CH_2O)-$는 옥시에틸렌 기 (EO)를 나타내고, $-(CH(CH_3)CH_2O)-$는 옥시프로필렌 기 (PO)를 나타낸다. 이들 폴리에테르는 EO 기 만을 함유하거나, PO 기 만을 함유하거나, 또는 이들의 혼합물을 함유할 수 있다. 이들 폴리에테르는 또한 PEG-PPG-PEG (폴리에틸렌 글리콜-폴리프로필렌 글리콜-폴리에틸렌 글리콜)로 지칭되는 트라이블록 공중합체로서 존재할 수 있다. 바람직하게는, 폴리에테르는 구매가능한 메톡시폴리에틸렌 글리콜 (MPEG), 또는 이의 혼합물이다. 중량 기준으로 동등한 양의 옥시에틸렌 및 옥시프로필렌 기를 함유하며 평균 분자량이 약 1000 초과인 부톡시폴리옥시알킬렌 (유니온 카바이드 코포레이션(Union Carbide Corp.) 50-HB 시리즈 유콘(UCON) 유체 및 윤활제)이 또한 구매가능하며, 본 발명의 조성물의 제조에 적합하다. 일 태양에서, 화학식 VIIIa의 하이드록시-말단 폴리에테르는 평균 분자량이 약 200 이상이다. 다른 태양에서, 평균 분자량은

350 내지 2000이다.

[0100] 다른 실시 형태에서, D가 -N(R^{12})-C(O)-NH-, -OC(O)NH-, -C(O)NH-, 또는 -SC(O)NH-인 화학식 IVa의 연결기가 존재한다. 그러한 연결기는, 아이소시아네이트-반응성 기 V가 -OH, -C(O)OH, -SH, 또는 -NH(R^{12})이고; R^5가 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- 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 알킬로부터 선택되는 화학식 VIa의 유기 화합물로부터 형성될 수 있다.

[0101] D가 -OC(O)NH-이거나 V가 -OH인 경우, 화학식 VIIIa의 예에는 알킬 알코올, 예를 들어 프로판올, 부탄올, 또는 스테아릴 알코올을 포함하는 지방 알코올 (R^5는 적어도 하나의 불포화 기를 선택적으로 포함하는 -C_1 내지 C_{30} 선형 또는 분지형 알킬임); 알킬 다이올 또는 폴리올, 예를 들어 에탄다이올, 프로판다이올, 부탄다이올, 또는 헥산다이올 (R^5는 하이드록시-작용성 C_1 내지 C_{30} 선형 또는 분지형 알킬임); 알킬렌 글리콜 에테르, 예를 들어 트라이에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 폴리(에틸렌 글리콜) (PEG), 폴리(프로필렌 글리콜) (PPG), 폴리(테트라하이드로푸란), 또는 PEG 단위, PPG 단위, 또는 THF 단위의 혼합물을 갖는 글리콜 에테르 (R^5는 하이드록시-작용성 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_{30} 폴리에테르임); 폴리에스테르 폴리올 (R^5는 폴리에스테르 중합체 골격을 갖는 하이드록시-작용성 선형 또는 분지형 폴리에스테르임); 실리콘 예비중합체 폴리올 (R^5는 하이드록시-작용성 선형 또는 분지형 유기실록산임); N,N-다이메틸아미노에탄올 (R^5는 아민-작용성 C_1 내지 C_{30} 선형 또는 분지형 알킬임); 콜린 클로라이드 또는 베타인 HCl (R^5는 Y^- (R^7)(R^8)(R^9)N^+R^{10}-임); 또는 부탄온 옥심 (R^5는 (R^7)(R^8)C=N-임)이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 폴리에테르 폴리올은 EO 기 만을 함유하거나, PO 기 만을 함유하거나, THF 기 만을 함유하거나, 또는 이들의 혼합물을 함유할 수 있다. 이들 폴리에테르는 또한 블록 중합체, 예컨대 PEG-PPG-PEG (폴리에틸렌 글리콜-폴리프로필렌 글리콜-폴리에틸렌 글리콜)로 지칭되는 것으로서 존재할 수 있다. 일 태양에서, 폴리에테르 글리콜은 평균 분자량이 약 200 이상이다. 다른 태양에서, 평균 분자량은 350 내지 2000이다. 적합한 플루오르화 알코올에는 $R_fCH_2CH_2OH$, $R_fSO_2NHCH_2CH_2OH$, $R_fCH_2CH_2SCH_2CH_2OH$, $R_fCH_2CH_2CF_2CF_2CH_2CH_2OH$, $R_fCH_2CH_2(CF_2CF_2CH_2CH_2)_2OH$, $R_fCH_2CF_2CH_2CH_2OH$, $R_fCH_2CF_2CH_2CF_2CH_2CH_2OH$, $R_fOCF_2CF_2CH_2CH_2OH$, $R_fCH_2OCH_2CH_2OH$, $R_fCHFCH_2CH_2OH$, $R_fCH_2O(CH_2)_6OH$, $(CF_3)_2CFCH_2CH_2OH$, $(CF_3)_2CFCH_2CH_2$ 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=CFO$CF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CH_2OH$, 또는 $R_fCH_2OC_2F_4CH_2OCH_2CH_2OH$가 포함되지만 이에 한정되지 않으며, 여기서, R_f는 C_1-C_{20}의 퍼플루오로알킬이다.

[0102] D가 -C(O)NH-이거나 V가 -COOH인 경우, 화학식 VIIIa의 예에는 지방산, 예를 들어 카프릴산, 카프르산, 라우르산, 미스테르산, 팔미트산, 스테아르산, 아라키드산, 베헨산, 리그노세르산, 팔미톨레산, 리네올산, 아라키돈산, 올레산, 또는 에루스산 (R^5는 적어도 하나의 불포화 기를 선택적으로 포함하는 -C_1 내지 C_{30} 선형 또는 분지형 알킬임); 하이드록시-함유 산, 예를 들어 하이드록시카프릴산, 하이드록시카프르산, 하이드록시라우르산, 하이드록시미스테르산, 하이드록시팔미트산, 하이드록시스테아르산, 하이드록시아라키드산, 하이드록시베헨산, 하이드록시리그노세르산, 하이드록시팔미톨레산, 하이드록시리네올산, 하이드록시아라키돈산, 하이드록시올레산, 또는 하이드록시에루스산 (R^5는 하이드록시-작용성 C_1 내지 C_{30} 선형 또는 분지형 알킬임); 및 메르캅토알칸산, 예를 들어 메르캅토프로피온산 (R^5는 티올-작용성 C_1 내지 C_{30} 선형 또는 분지형 알킬임)이 포함되지만 이에 한정되지 않는다.

[0103] D가 -SC(O)NH-이거나 V가 -SH인 경우, 화학식 VIIIa의 구체적인 예에는 알킬 티올, 예를 들어 라우릴 메르캅탄 또는 도데실 메르캅탄 (R^5는 적어도 하나의 불포화 기를 선택적으로 포함하는 -C_1 내지 C_{30} 선형 또는 분지형 알킬임)이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. D가 -N(R^{12})-C(O)-NH-이거나 V가 -NH(R^{12})인 경우, 화학식 VIIIa의

구체적인 예에는 알킬 아민, 예를 들어 다이아이소프로필아민, 프로필아민, 헥실아민, 또는 라우릴아민 (R^5는 적어도 하나의 불포화 기를 선택적으로 포함하는 $-C_1$ 내지 C_{30} 선형 또는 분지형 알킬임); 알칸올아민, 예를 들어 에탄올아민 또는 프로판올아민 (R^5는 하이드록시-작용성 C_1 내지 C_{30} 선형 또는 분지형 알킬임); 실리콘 예비중합체 폴리아민 (R^5는 아민-작용성 선형 또는 분지형 유기실록산임); 알킬 다이아민 (R^5는 아민-작용성 C_1 내지 C_{30} 선형 또는 분지형 알킬임); 및 아미노알칸설폰산, 예를 들어 2-아미노에탄설폰산 (R^5는 $HO-S(O)_2R^{10}-$임)이 포함되지만 이에 한정되지 않는다.

[0104] 추가의 실시 형태에서, 우레탄 중합체는 화학식 IVb의 연결기를 포함한다. 그러한 연결기는 활성 아이소시아네이트 기와 화학식 VIb의 화합물의 반응에 의해 형성될 수 있다. 이들 화합물은 폴리글리세롤로 보통 지칭된다. R^{15}, R^{16}, 및 R^{17}은 독립적으로 -H; $-R^{18}$; $-C(O)R^{18}$이되, 단, 적어도 하나의 R^{15}, R^{16}, 및 R^{17}은 -H이고; R^{18}은 독립적으로 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 5 내지 29개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬기인 이들 폴리글리세롤이 존재할 수 있다. 구체적인 예에는 트라이글리세롤 모노스테아레이트, 트라이글리세롤 다이스테아레이트, 헥사글리세롤 모노스테아레이트, 헥사글리세롤 다이스테아레이트, 데카글리세릴 모노(카르필레이트/카프레이트), 데카글리세릴 다이(카르필레이트/카프레이트), 데카글리세롤, 폴리글리세롤-3, 및 C_{18} 다이글리세라이드가 포함되지만 이에 한정되지 않는다.

[0105] 중합체 (A)가 우레탄 중합체인 경우, 이것은 아이소시아네이트, 다이아이소시아네이트, 또는 폴리아이소시아네이트를, 상기에 언급된 아이소시아네이트-반응성 단량체 중 임의의 하나 이상과 반응시킴으로써 형성될 수 있으며, 치환된 당 알코올을 포함할 수 있거나 포함하지 않을 수 있다.

[0106] 바람직하게는, 우레탄 중합체 (A) 또는 (B)는 0% 내지 약 1%의 반응성 아이소시아네이트 기를 함유한다. 일 실시 형태에서, 소수성 화합물의 분자량은 10,000 g/mol 이상이다. 일 실시 형태에서, 화학식 I의 연결기는 소수성 화합물 내의 총 우레탄 연결기의 30 내지 100 몰%를 구성한다. 일 실시 형태에서, 중합체 조성물은 물을 추가로 포함하여 수성 에멀젼 또는 수성 분산액을 형성한다. 중합체 (A) 또는 중합체 (B)는 각각 개별적으로 수성 조성물, 예를 들어 수성 에멀젼 또는 수성 분산액을 형성할 수 있다. 중합체 조성물은 유기 용매로부터 선택되는 용매를 추가로 포함할 수 있다.

[0107] 우레탄 중합체는 1 단계로 제조될 수 있다. 하나를 초과하는 아이소시아네이트-반응성 성분이 사용되는 경우, 중합체가 1 단계로 제조될 수 있거나, 또는 시약이 순차적으로 첨가될 수 있다. 높은 OH가를 갖는 치환된 당 알코올을 사용하는 경우, 또는 다작용성 아이소시아네이트-반응성 화합물을 사용하는 경우 순차적인 첨가가 특히 유용하다. 물, 화학식 VIIIa, 또는 화학식 VIIIb로부터 선택되는 제2 화합물이 사용되는 경우, 적어도 하나의 치환된 당 알코올의 몰 농도는, 미반응 아이소시아네이트 기가 잔존하여, 물, 화학식 VIIIa, 또는 화학식 VIIIb로부터 선택되는 하나 이상의 화합물과 반응하도록 하는 몰 농도이다. 이러한 반응은 전형적으로 반응 용기를 아이소시아네이트, 다이아이소시아네이트, 또는 폴리아이소시아네이트, 및 적어도 하나의 치환된 당 알코올, 및 선택적으로 제2 아이소시아네이트-반응성 화합물로 충전함으로써 수행된다. 시약 첨가 순서는 중요하지 않지만, 물이 사용되는 경우, 물은 아이소시아네이트와 적어도 하나의 치환된 당 알코올이 반응된 후에 첨가되어야 한다.

[0108] 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 입수가능성에 있어서 특히 바람직하다. 충전물을 교반하고, 온도를 약 40℃ 내지 70℃로 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℃ 내지 100℃로 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 우레탄

화합물, 물 담체, 및 선택적으로 하나 이상의 계면활성제를 포함한다.

[0109] 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.

[0110] 다른 실시 형태에서, 본 발명은 (A) 폴리(메트)아크릴레이트 중합체 또는 우레탄 중합체로부터 선택되는 제1 중합체; 및 (B) 화학식 I의 연결기를 포함하는 우레탄 중합체 또는 화학식 II의 반복 단위를 포함하는 폴리(메트)아크릴레이트 중합체로부터 선택되는 제2 중합체를 포함하는 중합체 조성물을 기재의 표면에 적용하는 단계를 포함하는 섬유질 기재의 처리 방법에 관한 것이며, 여기서, Q는 아이소시아네이트, 다이아이소시아네이트, 또는 폴리아이소시아네이트의 잔기이고; X는 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 잔기이고; 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^1은 독립적으로 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 5 내지 29개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기이고; 각각의 R^2는 독립적으로 -H, 적어도 하나의 불포화 결합을 선택적으로 포함하는 6 내지 30개의 탄소를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기, 또는 이들의 혼합물이고; R^3은 H 또는 C_1 내지 C_4 알킬 기로부터 선택되고; A는 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_{10} 알킬렌 기이고; x는 1 내지 200의 정수이고; y는 0 또는 1이다.

[0111] 상기 기재된 바와 같은 본 발명의 조성물은 임의의 적합한 방법에 의해 기재와 접촉한다. 그러한 방법에는 배출(exhaustion), 폼(foam), 플렉스-닙(flex-nip), 닙, 패드(pad), 키스-롤(kiss-roll), 벡(beck), 스케인(skein), 윈치(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 스레드-라인(thread-line) 적용의 사용에 의해 접촉된다.

[0112] 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), 퍼머넌트 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 델라웨어 윌밍턴 소재의 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니(E. I. du Pont de Nemours and Company)로부터 입수가능한 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 입수가능한 퍼마프레쉬(PERMAFRESH) EFC를 사용할 수 있다.

[0113] 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.

[0114] 선택적으로, 블로킹된 아이소시아네이트를 본 발명의 조성물과 함께 첨가하여 지속성을 더욱 향상시킨다 (즉, 블렌딩된 조성물로서). 본 발명에 사용하기에 적합한 블로킹된 아이소시아네이트의 예는 미국 유타주 솔트 레이크 시티 소재의 헌츠맨 코포레이션(Huntsman Corp)으로부터 입수가능한 포볼(PHOBOL) XAN이다. 다른 구매가능한 블로킹된 아이소시아네이트가 또한 본 발명에 사용하기에 적합하다. 블로킹된 아이소시아네이트를 첨가하는 것이 바람직한지는 공중합체에 대한 특정 응용에 따라 좌우된다. 대부분의 현재 예상되는 응용의 경우, 사

슬 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.

[0115] 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℃ 내지 약 190℃로, 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 이들 범위 밖에서 작동할 수 있다.

[0116] 다른 실시 형태에서, 본 발명은 상기에 기재된 바와 같은 조성물이 표면에 적용된 섬유질 기재이다. 본 발명은, 상기에 기재된 바와 같은 본 발명의 화합물 또는 조성물로 처리된 기재를 추가로 포함한다. 적합한 기재에는 섬유질 기재가 포함된다. 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, 이들 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 윌밍턴 소재의 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니로부터 입수가능한 손타라(SONTARA)와 같은 스펀레이스 부직물(spunlaced nonwoven), 및 스펀본드-멜트블로운-스펀본드(spunbonded-meltblown-spunbonded) 부직물을 포함한다. 본 발명의 처리된 기재는 탁월한 발수성 및 선택적으로 얼룩 제거성을 갖는다. 불소가 존재하는 경우, 처리된 기재는 불소 함량이 약 0.05 중량% 내지 약 0.5 중량%이다.

[0117] 본 발명의 화합물, 조성물, 방법, 및 기재는 탁월한 발수성 및 선택적으로 얼룩 제거성을 처리된 기재에 제공하기에 유용하다. 비-플루오르화 또는 부분 플루오르화 중합체 조성물의 사용은 전통적인 비-플루오르화 발수제와 비교하여 우수한 발수성 및 지속성 있는 발수성을 제공하며 구매가능한 플루오르화 발수제에 필적하는 것으로 밝혀졌다. 본 발명의 처리된 기재는 의류, 보호복, 카펫, 덮개(upholstery), 퍼니싱(furnishing), 및 다른 용도와 같은 다양한 응용 및 제품에 유용하다. 상기에 기재된 탁월한 표면 특성은 표면 청결을 유지하는 데 도움을 주며, 따라서 장기간의 사용을 가능하게 할 수 있다.

[0118] 시험 방법 및 재료

[0119] 모든 용매 및 시약은, 달리 표시되지 않는다면, 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)로부터 구매하였고, 공급된 그대로 바로 사용하였다. MPEG 750은 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 750으로서 정의되며, 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치로부터 구매가능하다. 테르지톨(TERGITOL) TMN-10은 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치로부터 구매가능하다. 메틸 아이소부틸 케톤 (MIBK) 및 폴리옥시에틸렌-7-메타크릴레이트 (7-EO MA)는 둘 모두 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치로부터 구매가능하다. 트윈 20 및 21이 또한 시그마-알드리치로부터 입수가능하다.

[0120] 소르비탄 트라이스테아레이트는 영국 이스트 요크셔 소재의 크로다(Croda) 또는 덴마크 코펜하겐 소재의 듀폰 뉴트리션 앤드 헬스(DuPont Nutrition & Health)로부터 구매가능하다. 소르비탄 트라이베헤닌 40 및 소르비탄 트라이베헤닌 88은 덴마크 코펜하겐 소재의 듀폰 뉴트리션 앤드 헬스로부터 입수하였다. 소르비탄 트라이올레에이트는 영국 이스트 요크셔 소재의 크로다로부터 입수하였다.

[0121] 2-메틸-2-프로펜산, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로옥틸 에스테르 (62-FMA)는 미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 듀폰 케미칼스 앤드 플루오로프로덕츠(DuPont Chemicals and Fluoroproducts)로부터 구매가능하다.

[0122] 데스모두르 N-100은 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 코포레이션으로부터 입수하였다.

[0123] 블레머 PP-500 (폴리(프로필렌 글리콜) 메타클리레이트), 블레머 PE-350 (폴리(에틸렌 글리콜) 메타크릴레이트), 및 베헤닐 메타크릴레이트는 일본 도쿄 소재의 엔오에프 코포레이션(NOF Corporation)으로부터 입수가능하

다.

[0124] 케미덱스(CHEMIDEX) S는 미국 오하이오주 위클리프 소재의 루브리졸(Lubrizol)로부터 입수가능한 알칸올아미드 계면활성제이다.

[0125] 에탈(ETHAL) LA-4는 미국 뉴욕주 버팔로 소재의 에톡스 케미칼스(Ethox Chemicals)로부터 입수가능한 라우레쓰-4 계면활성제이다.

[0126] 실왁스(Silwax) D226 및 E1316, 및 TC11-58B는 캐나다 토론토 소재의 실테크 코포레이션(Siltech Corporation)으로부터 입수한 알킬화 실리콘이다.

[0127] 스테포솔(STEPOSOL) SB-W는 미국 일리노이주 노스필드 소재의 스테판(Stepan)으로부터 입수가능한 대두 메틸 에스테르 계면활성제이다.

[0128] 아르민(ARMEEN) DM-18D는 미국 뉴저지주 브릿지워터 소재의 악조-노벨(Akzo-Nobel)로부터 입수하였다.

[0129] 하기 시험 방법 및 재료를 본 명세서의 실시예에 사용하였다.

[0130] 시험 방법 1 - 물방울

[0131] 처리된 기재의 발수성을 테플론 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.

[0132] [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

[0133]

[0134] 시험 방법 2 - 분무 등급

[0135] 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.

[0136] 시험 방법 3 - 오일 방울

[0137] 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℃ + 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 적어

도 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.

[0138] 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.

[0139] [표 2]

발유성 시험 액체

발유성 등급	시험 용액
1	누졸 정제 광유
2	21℃에서 부피 기준 65/35 의 누졸/n-헥사데칸
3	n-헥사데칸
4	n-테트라데칸
5	n-도데칸
6	n-데칸

[0140]

[0141] 시험 방법 4 - 직물 처리

[0142] 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 트윌(khaki cotton twill), 핀란드 소재의 엘. 마이클 오이(L. Michael OY)로부터 입수가능한 100 중량%의 적색 폴리에스테르 직물, 또는 영국 맨스필드 소재의 토레이 텍스타일즈(Toray Textiles)로부터 입수가능한 100 중량%의 청색 폴리에스테르 직물이었다. 청색 폴리에스테르를 명시하지 않은 경우, 적색 폴리에스테르 직물을 사용하였다. 직물을 통상적인 패드 조(pad bath) (디핑) 방법을 사용하여 다양한 에멀젼 중합체의 수성 분산액으로 처리하였다. 중합체 에멀젼의 제조된 농축된 분산액을 탈이온수로 희석하여, 10% 중합체 고형물로 만들거나 (실시예 1 내지 실시예 48), 또는 조 중에 90 g/L (20% 고형물, 실시예 49 내지 실시예 59) 또는 45 g/L (25% 고형물, 실시예 60)의 최종 에멀젼을 갖는 패드 조를 성취하였다. 실시예 49 내지 실시예 59의 경우, 10 g/L의 포볼 XAN을 또한 패드 조에 첨가하였다.

[0143] 본 발명의 조성물의 예는, 중합체들의 다양한 조합으로부터 제조할 수 있다. 본 발명은 하기 실시예에 의해 제한되지 않는다.

[0144] 왁스 1의 제조

[0145] 오버헤드 교반기, 열전쌍 및 응축기가 구비된 4구 둥근 바닥 플라스크에 60.1 g의 실왁스 D226 및 150.1 g의 4-메틸-2-펜탄온 (MIBK)을 첨가하였다. 용액을 65℃로 가열한 후에, 수성 분산액을 제조하였다. 따뜻한 탈이온수 (550.5 g), 다이프로필렌 글리콜 (14.7 g), 케미덱스 S (1.3 g), 에탈 LA-4 (1.7 g) 및 아세트산 (0.9 g)을 비커에 첨가하고 교반하여 계면활성제 용액을 형성하였다. 이어서, 용액을 용융된 왁스에 첨가하여 우윳빛 용액을 생성하였다. 혼합물을 (2분) 이머전(emersion) 블렌딩하고, 6000 psi에서 균질화시키고, 생성된 에멀젼을 증류하여 9.42% 고형물로 분산액을 수득하였다.

[0146] 왁스 2의 제조

[0147] 실왁스 D226 대신에 60.1 g의 실왁스 E1316을 사용하고 하기 상이한 양을 사용하여, 왁스 1의 제조를 반복하였다: 물 (464 g) 및 다이프로필렌 글리콜 (14.8 g). 모든 다른 양은 동일하였다. 최종 생성물은 12.19% 고형물로 분산액이었다.

[0148] 코어 1의 제조

[0149] 4구 둥근 바닥 플라스크에 오버헤드 교반기, 열전쌍, 응축기, 질소 주입구, 및 가스 배출구를 장착하였다. 소르비탄 트라이스테아레이트 (518 g), 탄산나트륨 (3.2 g), 및 MIBK (858 g)를 플라스크에 첨가하였다. 용액을 55℃로 가열하였다. 데스모두르 N100 (140 g)을 첨가하고 온도를 80℃로 증가시켰다. $FeCl_3$ 촉매 용액 (5.97

g, MIBK 중 0.5 중량%)을 첨가하고, 반응 온도를 95℃로 증가시켰다. 6시간 후에, n-부탄올 (8.2 g) 및 물 (2.0 g)을 반응 혼합물에 첨가하였다.

[0150] 물 (1884 g), 케미텍스 S (14.6 g), 에탈 LA-4 (21.7 g), 다이프로필렌 글리콜 (165.8 g), 및 아세트산 (10.7 g)을 비커에 첨가하고 교반하여 균질한 계면활성제 용액을 형성하였다. 용액을 65℃로 가열하고 9.6 g의 광유를 첨가하였다. 우레탄 반응 혼합물을 65℃로 냉각하고 계면활성제 용액을 천천히 첨가하여 우윳빛 용액을 생성하였다 혼합물을 침지 블렌더에 의해 (2분) 이머전 블렌딩하고, 6000 psi에서 균질화시켰다. 회전 증발을 통해 MIBK를 제거하였다. 추가로 6.6 g의 케미텍스 S 및 557 g의 물을 첨가하여 우레탄 분산액을 수득하였다. 생성물을 냉각하고 여과하였고, 생성된 분산액은 25.0% 고형물이었다.

[0151] 코어 2의 제조

[0152] 소르비탄 트라이스테아레이트 (445.6 g), 탄산나트륨 (2.8 g), MIBK (446 g), 데스모두르 N100 (120 g), n-부탄올 (7.0 g), 물 (1.7 g)을 사용하여, 코어 1의 제조를 반복하여 우레탄을 형성하였다. 반응물이 활성 아이소시아네이트에 대해 음성으로 시험되었을 때, 실왁스 D226 (192.5 g) 및 MIBK (186.3 g)를 우레탄 반응 혼합물에 첨가하였다.

[0153] 수성 분산액은 물 (2168 g), 케미텍스 S (16.7 g), 에탈 LA-4 (24.9 g), 다이프로필렌 글리콜 (190.0 g), 아세트산 (12.3 g), 및 광유 (11.0 g)를 포함하였다. 추가로 7.1 g의 케미텍스 S 및 334 g의 물을 첨가하여, 냉각 및 여과 후에 26.47% 고형물로 불연성 우레탄 분산액을 수득하였다.

[0154] 코어 3의 제조

[0155] 왁스 2 (61.54 g)와 코어 1 (90.12 g)을 조합하여 19.52%의 최종 고형물 함량을 수득하였다.

[0156] 코어 4의 제조

[0157] 소르비탄 트라이스테아레이트 (192.8 g), 소르비탄 트라이올레에이트 (236.3 g), 탄산나트륨 (2.5 g), MIBK (525.0 g), 데스모두르 N100 (110 g), n-부탄올 (12.9 g), 물 (3.1 g)을 사용하여, 코어 1의 제조를 반복하여 우레탄을 형성하였다.

[0158] 수성 분산액은 물 (1750 g), 케미텍스 S (12.4 g), 에탈 LA-4 (18.2 g), 다이프로필렌 글리콜 (140.1 g), 아세트산 (8.7 g), 및 광유 (10.1 g)를 포함하였다. 추가의 MIBK (10.1 g)를 또한 첨가하였다. 추가로 5.4 g의 케미텍스 S 및 89.0 g의 탈이온수를 첨가하여, 냉각 및 여과 후에 25.00% 고형물로 우레탄 분산액을 수득하였다.

[0159] 코어 5의 제조

[0160] 건조한 4구 500 mL 둥근 바닥 플라스크를 열전쌍, 기계적 교반기, 질소 주입구, 응축기, 및 가스 배출구와 조립하였다. 플라스크를 데스모두르 N100 (16.0 g), MIBK (135.3 g), 및 $FeCl_3$ 용액 (MIBK 중 0.5 중량%, 0.68 g)으로 충전하였다. 반응 혼합물을 60℃로 가열하였다. 소르비탄 트라이베헤닌 88 (74.2 g) 및 Na_2CO_3 (0.39 g)을 플라스크에 첨가하였다. 온도를 95℃로 상승시키고 반응물을 하룻밤 교반하였다. N-부탄올 (0.93 g)을 플라스크에 첨가하고, 온도를 80℃로 설정하였다. 반응물이 활성 아이소시아네이트에 대해 음성으로 시험되었을 때, 광유 (1.21 g)를 첨가하였다. 따뜻한 탈이온수 (271.7 g), 케미텍스 S (1.60 g), 에탈 LA-4 (2.38 g), 아세트산 (1.2 g), 및 다이프로필렌 글리콜 (18.2 g)을 플라스틱 용기에서 혼합하고 플라스크에 첨가하였다. 혼합물을 75℃에서 30분 동안 교반하였다. 이어서, 혼합물을 6000 psi에서 4회 통과로 균질화시켰다. 증류를 통해 MIBK를 제거하고, 생성물을 여과하여 22.73% 고형물로 우레탄 분산액을 수득하였다.

[0161] 코어 6의 제조

[0162] 건조한 4구 500 mL 둥근 바닥 플라스크를 열전쌍, 기계적 교반기, 질소 주입구, 응축기, 및 가스 배출구와 조립하였다. 플라스크를 데스모두르 N100 (15.4 g), MIBK (108.1 g), 및 $FeCl_3$ 용액 (0.66 g, MIBK 중 0.5 중량%)으로 충전하였다. 반응 혼합물을 60℃로 가열하고, MPEG 750 (6.1 g) 및 Na_2CO_3 (0.35 g)을 플라스크에 첨가하였다. 온도를 95℃로 상승시키고 1시간 동안 교반하였다. 소르비탄 트라이스테아레이트 (50.6 g)를 플라스크에 첨가하였다. 온도를 95℃로 상승시키고 반응물을 하룻밤 교반하였다. N-부탄올 (0.93 g)을 플라스크에 첨가하고, 온도를 80℃로 설정하였다. 반응 혼합물이 활성 아이소시아네이트에 대해 음성으로 시험되었을 때, 광유 (0.97 g)를 첨가하였다. 따뜻한 탈이온수 (217.3 g), 다이프로필렌 글리콜 (17.8 g), 케미텍스 S (1.57

g), 에탈 LA-4 (2.33), 및 아세트산 (1.15 g)을 별도의 용기에서 혼합하고 플라스크에 첨가하였다. 혼합물을 75℃에서 30분 동안 교반하였다. 이어서, 혼합물을 6000 psi에서 4회 통과 동안 균질화시키고, 회전 증발을 통해 MIBK를 제거하였다. 생성물을, 양말 필터(sock filter)를 통해 여과하고 25.0% 고형물로 희석하였다.

[0163] 코어 7의 제조

[0164] 4구 둥근 바닥 플라스크에 오버헤드 교반기, 열전쌍, 질소 주입구, 응축기 및 가스 배출구를 장착하였다. 소르비탄 트라이스테아레이트 (198.8 g), 탄산나트륨 (1.4 g), 폴리옥시에틸렌-(7)-메타크릴레이트 (12.0 g) 및 MIBK (284 g)를 플라스크에 첨가하였다. 용액을 55℃로 가열하고, 데스모두르 N100 (60.0 g)을 첨가하고, 온도를 80℃로 증가시켰다. $FeCl_3$ 촉매 용액 (2.56 g, MIBK 중 0.5 중량%)을 첨가하고 반응 온도를 95℃로 증가시켰다. 6시간 후에, n-부탄올 (3.5 g) 및 물 (0.9 g)을 반응 혼합물에 첨가하였다. 반응 혼합물이 활성 아이소시아네이트에 대해 음성으로 시험되었을 때, 계면활성제 용액을 제조하였다.

[0165] 따뜻한 탈이온수 (769.9 g), 케미덱스 S (6.0 g), 에탈 LA-4 (8.9 g), 다이프로필렌 글리콜 (68.1 g), 및 아세트산 (4.4 g)을 비커에 첨가하고 교반하여 균질한 계면활성제 용액을 형성하였다. 용액을 65℃로 가열하고 3.9 g의 광유를 첨가하였다. 우레탄 반응물을 65℃로 냉각하고 계면활성제 용액을 천천히 첨가하여 우윳빛 용액을 생성하였다 혼합물을 (2분) 블렌딩하고, 6000 psi에서 균질화시켰다. 회전 증발을 통해 MIBK를 제거하였다. 추가의 케미덱스 S (2.3 g) 및 물 (30.0 g)을 첨가하였다. 우레탄 분산액을 냉각 및 여과하여, 24.96% 고형물로 최종 생성물을 얻었다.

[0166] 코어 8의 제조

[0167] 왁스 1 (79.68 g)과 코어 7 (90.16 g)을 조합하여 17.07%의 최종 고형물 함량을 수득하였다.

[0168] 코어 9의 제조

[0169] 왁스 2 (61.53 g)와 코어 7 (90.18 g)을 조합하여 20.24%의 최종 고형물 함량을 수득하였다.

[0170] 코어 10의 제조

[0171] 소르비탄 트라이스테아레이트 (23.4 g), 소르비탄 트라이올레에이트 (28.7 g), 탄산나트륨 (0.3 g), 폴리옥시에틸렌-(7)-메타크릴레이트 (3.0 g), MIBK (71.6 g), 데스모두르 N100 (15.0 g), n-부탄올 (1.8 g), 및 물 (0.4 g)을 사용하여, 코어 7의 제조를 반복하였다. 수성 분산액은 물 (203.1 g), 케미덱스 S (1.6 g), 에탈 LA-4 (2.3 g), 다이프로필렌 글리콜 (17.8 g), 아세트산 (1.2 g), 및 광유 (1.0 g)를 함유하였다. 추가적인 케미덱스 S 또는 물을 첨가하지 않았다. 최종 우레탄 분산액은 고형물 함량이 17.34%였다.

[0172] 코어 11의 제조

[0173] 소르비탄 트라이베헤닌 40 (48.3 g), 탄산나트륨 (0.3 g), 폴리옥시에틸렌-(7)-메타크릴레이트 (2.4 g), MIBK (57.3 g), 데스모두르 N100 (12.0 g), n-부탄올 (0.7 g), 및 물 (0.2 g)을 사용하여, 코어 7의 제조를 반복하였다. 수성 분산액은 물 (172.4 g), 케미덱스 S (1.3 g), 에탈 LA-4 (8.9 g), 다이프로필렌 글리콜 (15.0 g), 아세트산 (1.0 g), 및 광유 (0.9 g)를 함유하였다. 추가적인 케미덱스 S 또는 물을 첨가하지 않았다. 최종 우레탄 분산액은 고형물 함량이 16.77%였다.

[0174] 코어 12의 제조

[0175] 건조한 4구 500 mL 둥근 바닥 플라스크에 열전쌍, 기계적 교반기, 질소 주입구, 응축기, 및 가스 배출구를 설치하였다. 플라스크를 데스모두르 N100 (16.0 g), MIBK (110.4 g), 및 $FeCl_3$ 용액 (0.7 g, MIBK 중 0.5 중량%)으로 충전하였다. 반응 혼합물을 60℃로 가열하였다. 소르비탄 트라이스테아레이트 (52.6 g) 및 Na_2CO_3 (0.37 g)을 플라스크에 첨가하였다. 이어서, 온도를 95℃로 상승시키고 4시간 동안 교반하였다. 반응물을 80℃로 냉각하였다. 블레머 PP-500 (5.01 g)을 플라스크에 첨가하고, 반응물을 하룻밤 교반하였다. n-부탄올 (0.62 g) 및 물 (0.15 g)을 플라스크에 첨가하였다.

[0176] 반응물이 활성 아이소시아네이트에 대해 음성으로 시험되었을 때, 광유 (0.99 g)를 첨가하였다. 따뜻한 탈이온수 (222 g), 케미덱스 S (1.60 g), 에탈 LA-4 (2.38 g), 아세트산 (1.17 g), 및 다이프로필렌 글리콜 (18.20 g)을 플라스틱 용기에서 혼합하고 플라스크에 첨가하였다. 혼합물을 75℃에서 30분 동안 교반하였다. 이어서, 혼합물을 6000 psi에서 4회 통과로 균질화시켰다. 회전 증발을 통해 MIBK를 제거하였다. 생성물을, 우유 필터를 통해 여과하고 25.0% 고형물로 희석하였다.

[0177] 복합 코어 단량체 분산액 (CCMD)의 제조

[0178] 아르민 DM 18D (7.78 g), 아세트산 (4.86 g), 테르지톨 TMN-10 (3.89 g), 다이프로필렌 글리콜 (36.96 g), 스테포솔 SB-W (2.91 g), 스테아르산 (0.02 g), 및 뜨거운 탈이온수 (457.30 g)를 유리 비커 내에서 조합하고 60℃에서 5 내지 10분 동안 교반하였다. 생성된 혼합물을 플라스틱 용기에서 베헤닐 메타크릴레이트 (168.85 g), 7-EOMA (4.00 g), 하이드록시에틸 메타크릴레이트 (16.16 g), 및 도데실 메르캅탄 (3.31 g)과 조합하고 침지 블렌더에 의해 1 내지 2분 동안 블렌딩하였다. 블렌딩된 예비-에멀젼을 즉시 4350 psi에서 5회 통과로 균질화시키고 플라스크에 충전하였다. 혼합물이 30℃로 냉각되었을 때, N-메틸올아크릴아미드 (물 중 48 중량%,16.53 g)를 첨가하였다. 혼합물을 10분 동안 교반하고 침지 블렌더를 사용하여 1 내지 2분 동안 블렌딩하였다.

[0179] 코어 13 내지 코어 22의 제조

[0180] 4구 500 또는 250 mL 둥근 바닥 플라스크를 열전쌍, 기계적 교반기, 질소 주입구, 응축기, 및 가스 배출구와 조립하였다. 표 3에 따라 단순 코어 및 CCMD (62.5 g)를 플라스크에 첨가하였다. 혼합물을 10 내지 20분 동안 질소로 스파징하고, 바조 56 (0.3 g) 개시제를 첨가하고, 반응물을 55℃로 가열하고 하룻밤 교반하였다. 생성물을 우유 필터를 통해 여과하였다.

[0181] [표 3]

복합 코어 제조

[0182]

제조	사용된 단순 코어	사용된 단순 코어의 양 (g)
코어 13	코어 1	75.00
코어 14	코어 2	70.62
코어 15	코어 3	96.06
코어 16	코어 4	75.00
코어 17	코어 6	75.00
코어 18	코어 7	75.12
코어 19	코어 8	109.84
코어 20	코어 9	92.64
코어 21	코어 10	108.13
코어 22	코어 12	75.00

[0183] 코어 23의 제조

[0184] 건조한 4구 500 mL 둥근 바닥 플라스크에 열전쌍, 기계적 교반기, 질소 주입구, 응축기, 및 가스 배출구를 설치하였다. 플라스크를 데스모두르 N100 (12.1 g), MIBK (84.8 g), 및 $FeCl_3$ 용액 (MIBK 중 0.5%, 0.5 g)으로 충전하였다. 반응 혼합물을 60℃로 가열하였다. 소르비탄 트라이스테아레이트 (44.5 g) 및 Na_2CO_3 (0.55 g)을 플라스크에 첨가하였다. 이어서, 온도를 95℃로 상승시키고 4시간 동안 교반하였고, 이 시점에 반응물은 80℃로 냉각되었다. 하이드록시에틸 메타크릴레이트 (0.41 g)를 플라스크에 첨가하고, 반응물을 하룻밤 교반하였다.

[0185] 코어 24의 제조

[0186] 데스모두르 N100 (14.0 g), MIBK (98.1 g), $FeCl_3$ 용액 (MIBK 중 0.5%, 0.58 g), 소르비탄 트라이스테아레이트 (51.4 g), 및 Na_2CO_3 (0.64 g)을 사용하여, 코어 23의 제조를 반복하였다. 하이드록시에틸 메타크릴레이트 대신에 블레머 PE-350 (1.45 g)을 플라스크에 첨가하였다.

[0187] 코어 25의 제조

[0188] 데스모두르 N100 (15.0 g), MIBK (71.59 g), $FeCl_3$ 용액 (MIBK 중 0.5%, 0.32 g), 소르비탄 트라이스테아레이트 (54.75 g), 및 Na_2CO_3 (0.35 g)을 사용하여, 코어 23의 제조를 반복하였다. 하이드록시에틸 메타크릴레이트 대신에 n-부탄올 (0.87 g) 및 물 (0.21 g)을 플라스크에 첨가하였고, 반응물이 활성 아이소시아네이트에 대해 음성으로 시험되었을 때, 실왁스 D226 (23.66 g)을 반응 플라스크에 첨가하였다. 따뜻한 탈이온수 (318.0 g), 에탈 LA-4 (0.90 g), 트윈 21 (4.0 g), 트윈 20 (4.0 g), 및 다이프로필렌 글리콜 (23.4 g)을 플라스틱 용기에서 혼합하고 플라스크에 첨가하였다. 혼합물을 75℃에서 30분 동안 교반하였다. 이어서, 혼합물을 6000 psi에서 2회 통과 동안 균질화시키고, 증류를 통해 MIBK를 제거하였다. 생성물을, 우유 필터를 통해 여과하고 25.0% 고형물로 희석하였다.

[0189] 코어 26의 제조

[0190] 데스모두르 N100 (15.0 g), MIBK (71.8 g), $FeCl_3$ 용액 (MIBK 중 0.5%, 0.32 g), 소르비탄 트라이스테아레이트 (54.8 g), Na_2CO_3 (0.4 g), n-부탄올 (0.9 g)을 사용하고, 물 시약은 사용하지 않고서, 코어 1의 제조를 반복하였다. 반응물이 활성 아이소시아네이트에 대해 음성으로 시험되었을 때, 17.8 g의 실왁스 D226을 반응물에 첨가하였다. 따뜻한 탈이온수 (213 g), 케미덱스 S (2.0 g), 에탈 LA-4 (2.5 g), 및 다이프로필렌 글리콜 (22.8 g)을 사용하였다. 추가로 0.5 g의 케미덱스 S를 첨가하여, 냉각 및 여과 후에 32.97% 고형물로 우레탄 분산액을 수득하였다. 분산액을 20.0% 고형물로 희석하였다.

[0191] 코어 27의 제조

[0192] 건조한 4구 500 mL 둥근 바닥 플라스크에 열전쌍, 기계적 교반기, 질소 주입구, 응축기, 및 가스 배출구를 설치하였다. 플라스크를 데스모두르 N100 (14.0 g), MIBK (98.1 g), 및 $FeCl_3$ 용액 (MIBK 중 0.5 중량%, 0.58 g)으로 충전하였다. 반응 혼합물을 60℃로 가열하였다. 소르비탄 트라이스테아레이트 (51.4 g) 및 Na_2CO_3 (0.64 g)을 플라스크에 첨가하였다. 이어서, 온도를 95℃로 상승시키고 4시간 동안 교반하였고, 이 시점에 반응물은 80℃로 냉각되었다. 블레머 PE-350 (1.45 g)을 플라스크에 첨가하고, 반응물을 하룻밤 교반하였다.

[0193] 쉘 1의 제조

[0194] 아르민 DM 18D (4.14 g), 아세트산 (2.59 g), 테르지톨 TMN-10 (2.07 g), 다이프로필렌 글리콜 (19.67 g), 스테포솔 SB-W (1.55 g), 스테아르산 (0.01 g), 및 뜨거운 탈이온수 (257.65 g)를 유리 비커 내에서 조합하고 60℃에서 5 내지 10분 동안 교반하였다. 생성된 혼합물을 플라스틱 용기에서 6,2-FMA (86.12 g), 베헤닐 메타크릴레이트 (21.11 g), 7-EOMA (0.50 g), 하이드록시에틸 메타크릴레이트 (2.02 g), 및 도데실 메르캅탄 (0.41 g)과 조합하고 침지 블렌더에 의해 1 내지 2분 동안 블렌딩하였다. 블렌딩된 예비-에멀젼을 즉시 4350 psi에서 8회 통과로 균질화시키고 플라스크에 충전하였다. 혼합물이 30℃로 냉각되었을 때, N-메틸올아크릴아미드 (물 중 48 중량%, 2.07 g)를 첨가하였다. 혼합물을 10분 동안 교반하였다.

[0195] 쉘 2의 제조

[0196] 아르민 DM 18D (5.09 g), 아세트산 (3.18 g), 테르지톨 TMN-10 (2.5 g), 다이프로필렌 글리콜 (24.18 g), 스테포솔 SB-W (1.91 g), 스테아르산 (0.01 g), 뜨거운 탈이온수 (310.75 g), 6,2-FMA (84.44 g), 베헤닐 메타크릴레이트 (42.21 g), 7-EOMA (1.00 g), 하이드록시에틸 메타크릴레이트 (4.04 g), 도데실 메르캅탄 (0.83 g), 및 N-메틸올아크릴아미드 (4.13 g)를 사용하여, 쉘 1의 제조를 반복하였다.

[0197] 쉘 3의 제조

[0198] 탈이온수 (190.46 g), 아르민 DM18D (3.92 g), 및 BRIJ 52 (2.09 g)를 수조 내에서 50℃로 가열하였다. 가열된 성분들을 플라스틱 용기에서 6,2-FMA (80 g), 7-EOMA (1.66 g), 스테아릴 메타크릴레이트 (40 g), N-메틸올아크릴아미드 (물 중 48 중량%, 2.67 g), 하이드록시에틸 메타크릴레이트 (1.90 g), 도데실 메르캅탄 (0.62 g), 및 다이프로필렌 글리콜 (25.64 g)과 조합하고, 생성된 혼합물을 블렌더에서 저속으로 1분 동안 정적 혼합하고 4350 psi에서 8회 통과 동안 균질화시켰다. 응축기, 오버헤드 교반기, 및 질소 스파저가 구비된 1 L, 4구 플라스크에 예비-에멀젼을 충전하였다. 추가의 탈이온수를 첨가하였다 (111 g). 따뜻한 예비-에멀젼 혼합물을 질소로 스파징하여 냉각하였다. 30℃ 미만일 때, 비닐리덴 클로라이드 (13.3 g)를 첨가하고 예비-에멀젼 혼합물을 15분 동안 교반되게 두었다.

[0199] 쉘 4의 제조

[0200] 뜨거운 탈이온수 (320.00 g), 아르민 DM 18D (7.64 g), 아세트산 (4.77 g), 테르지톨 TMN-10 (3.82 g), 다이프로필렌 글리콜 (36.27 g), 스테포솔 SB-W (2.86 g), 스테아르산 (0.02 g), 및 실테크 TC11-58B (14.15 g)를 유리 비커에서 조합하고 60℃에서 5 내지 10분 동안 교반하였다. 생성된 혼합물을 플라스틱 용기에서 6,2-FMA (126.65 g), 베헤닐 메타크릴레이트 (63.32 g), 7-EO MA (1.50 g), 하이드록시에틸 메타크릴레이트 (6.06 g), 및 도데실 메르캅탄 (1.24 g)과 조합하고 침지 블렌더에 의해 1 내지 2분 동안 블렌딩하였다. 블렌딩된 예비-에멀젼을 즉시 4350 psi에서 8회 통과로 균질화시키고 30℃로 냉각하였다.

[0201] 쉘 5의 제조

[0202] 실테크 TC11-58B를 사용하지 않고서, 쉘 4의 제조를 반복하였다.

[0203] 쉘 6의 제조

[0204] 뜨거운 탈이온수 (229.08 g), 아르민 DM 18D (7.64 g), 아세트산 (4.77 g), 테르지톨 TMN-10 (3.82 g), 다이프로필렌 글리콜 (36.27 g), 스테포솔 SB-W (2.86 g), 및 스테아르산 (0.02 g)을 유리 비커에서 조합하고 60℃에서 5 내지 10분 동안 교반하였다. 생성된 혼합물을 플라스틱 용기에서 6,2-FMA (132.13 g), 스테아릴 메타크릴레이트 (42.00 g), 7-EO MA (2.34 g), 하이드록시에틸 메타크릴레이트 (2.42 g), 및 도데실 메르캅탄 (1.40 g)과 조합하고 침지 블렌더에 의해 1 내지 2분 동안 블렌딩하였다. 블렌딩된 예비-에멀젼을 즉시 4350 psi에서 8회 통과로 균질화시키고 30℃로 냉각하였다.

[0205] 비교예 A

[0206] 미처리 직물 샘플을 상기 시험 방법에 따라 시험하였다. 면 및 폴리에스테르 직물 둘 모두는 물방울 등급이 0이고, 오일 방울 등급이 0이고, 분무 등급이 0이었다.

[0207] 실시예 1 내지 실시예 50

[0208] 표 5 및 표 6에 열거된 양에 따라 코어 분산액, 쉘 에멀젼, 및 개시제 바조 56 (0.04 g)을 30 mL 바이알에 첨가하였다. 바이알에 뚜껑을 덮고 질소 라인을 연결하였다. 반응 혼합물을 55℃로 가열하고 하룻밤 교반하였다. 샘플을 여과하고 탈이온수로 10% 고형물로 희석하고, 직물에 적용하고, 상기 시험 방법에 따라 시험하였다.

[0209] [표 4]

실시예 1 내지 실시예 26의 제조 및 성능

실시예	코어 ID (양, g)	쉘 ID (양, g)	면 성능			폴리에스테르 성능		
			물방울	오일 방울	분무 등급	물방울	오일 방울	분무 등급
1	1 (10.00)	2 (8.33)	7	5	100	7	4	100
2	1 (10.08)	3 (8.41)	7	5	100	7	4	90
3	2 (9.80)	1 (8.67)	7	5	100	7	4	95
4	2 (9.41)	2 (8.33)	7	5	100	7	4	100
5	2 (9.42)	3 (8.33)	7	5	100	7	4	100
6	3 (12.80)	2 (8.33)	7	5	100	7	4	100
7	3 (12.81)	3 (8.35)	7	5	100	7	4	100
8	4 (10.00)	2 (8.33)	7	5	100	7	4	100
9	4 (10.00)	3 (8.34)	7	5	100	7	4	100
10	5 (10.99)	2 (8.33)	7	5	100	7	4	100
11	5 (11.00)	3 (8.35)	7	5	100	7	4	100
12	6 (10.00)	2 (8.33)	7	5	100	6	3	100
13	6 (10.15)	3 (8.47)	7	5	100	6	4	100
14	7 (10.01)	2 (8.33)	7	5	100	6	3	100
15	7 (10.02)	3 (8.34)	7	5	100	7	4	100
16	8 (14.66)	1 (8.33)	7	5	100	7	4	95
17	8 (14.64)	2 (8.33)	7	5	100	7	4	100
18	8 (14.65)	3 (8.33)	7	5	100	7	4	100
19	9 (12.35)	2 (8.33)	7	5	100	7	4	100
20	9 (12.35)	3 (8.33)	6	5	95	7	4	100
21	10 (14.41)	2 (8.33)	6	5	100	6	4	100
22	10 (14.42)	3 (8.33)	7	5	90	7	4	100
23	11 (14.90)	2 (8.33)	7	5	100	6	4	100
24	11 (14.91)	3 (8.33)	7	5	100	7	4	100
25	12 (10.00)	2 (8.33)	7	5	100	6	4	100
26	12 (10.00)	3 (8.33)	6	5	100	7	4	100
A	미처리 직물		0	0	0	0	0	0

[0210]

[0211] [표 5]

실시예 27 내지 실시예 48의 제조 및 성능

실시예	코어 ID (양, g)	쉘 ID (양, g)	면 성능			폴리에스테르 성능		
			물방울	오일 방울	분무 등급	물방울	오일 방울	분무 등급
27	13 (9.64)	2 (8.33)	7	5	100	7	4	100
28	13 (9.65)	3 (8.33)	7	5	100	7	4	100
29	14 (9.94)	1 (8.33)	7	5	100	7	4	100
30	14 (9.94)	2 (8.33)	7	5	100	7	4	100
31	14 (9.94)	3 (8.33)	7	5	100	7	4	100
32	15 (10.62)	2 (8.33)	7	5	100	7	4	100
33	15 (10.62)	3 (8.33)	7	5	100	7	4	100
34	16 (9.83)	2 (8.33)	6	5	100	6	4	100
35	16 (9.84)	3 (8.33)	7	5	100	7	4	100
36	17 (9.01)	2 (8.33)	7	5	100	6	4	100
37	17 (9.02)	3 (8.33)	7	5	100	7	4	100
38	18 (8.96)	2 (8.33)	7	5	100	6	4	100
39	18 (8.97)	3 (8.33)	7	5	100	7	4	100
40	19 (10.14)	1 (8.34)	7	5	100	7	4	100
41	19 (10.12)	2 (8.33)	7	5	100	7	4	100
42	19 (10.12)	3 (8.33)	7	5	100	7	4	100
43	20 (10.91)	2 (8.33)	7	5	100	6	4	100
44	20 (10.91)	3 (8.33)	7	5	100	7	4	100
45	21 (10.84)	2 (8.33)	7	5	100	7	4	100
46	21 (10.84)	3 (8.33)	7	5	100	7	4	100
47	22 (9.82)	2 (8.33)	7	5	100	6	4	100
48	22 (9.82)	3 (8.33)	7	5	100	7	4	100
A	미처리 직물		0	0	0	0	0	0

[0212]

[0213] 실시예 49

[0214] 4구 500 mL 둥근 바닥 플라스크를 열전쌍, 기계적 교반기, 질소 주입구, 응축기, 및 가스 배출구와 조립하였다. 플라스크를 코어 23 (80 g), 쉘 4 (41.1 g), 및 N-(하이드록시메틸)아크릴아미드 (물 중 48 중량%, 0.43 g)로 충전하였다. 혼합물을 20분 동안 질소로 스파징하고, 바조 56 (0.15 g)을 첨가하였다. 반응물을 55℃로 가열하고 하룻밤 교반하였다. 생성물을, 우유 필터를 통해 여과하고, 청색 폴리에스테르 직물을 사용하여, 상기 시험 방법에 따라 시험하였다.

[0215] 실시예 50

[0216] 코어 23 (80 g), 쉘 4 (82.22 g), N-(하이드록시메틸)아크릴아미드 (물 중 48 중량%, 0.86 g), 및 바조 56 (0.30 g)을 사용하여. 실시예 49를 반복하였다.

[0217] 실시예 51

[0218] 4구 500 mL 둥근 바닥 플라스크를 열전쌍, 기계적 교반기, 질소 주입구, 응축기, 및 가스 배출구와 조립하였다. 코어 23 (89.72 g), 6,2-FMA (29.50 g), 7-EO MA (0.35 g), VMA-70 (14.75 g), 하이드록시에틸 메타크릴레이트 (1.40 g), N-메틸올아크릴아미드 (1.45 g), 및 도데실 메르캅탄 (0.30 g)으로 플라스크를 충전하였다. 혼합물을 20분 동안 질소로 스파징하였다. 바조 67 (1.62 g)을 첨가하고, 반응물을 70℃로 가열하고 하룻밤 교반하였다. 따뜻한 탈이온수 (324.50 g), 케미덱스 S (3.81 g), 에탈 LA-4 (1.38 g), 아세트산 (1.95 g), 및 다이아세틴 (14.60 g)을 플라스틱 용기에서 혼합하고 플라스크에 첨가하였다. 혼합물을 75℃에서 30분 동안 교반하였다. 이어서, 혼합물을 6000 psi에서 4회 통과 동안 균질화시키고, 회전 증발을 통해 MIBK를 제거하였다. 생성물을, 우유 필터를 통해 여과하고, 20.0% 고형물로 희석하고, 상기 시험 방법에 따라 시험하였다. 청색 폴리에스테르 직물을 사용하였다.

[0219] 실시예 52

[0220] 코어 23 (71.4 g), 6,2-FMA (5.90 g), 7-EOMA (0.07 g), VMA-70 (2.95 g), 하이드록시에틸 메타크릴레이트 (0.28 g), N-메틸올아크릴아미드 (0.29 g), 도데실 메르캅탄 (0.06 g), 바조 67 (2.4 g), 따뜻한 탈이온수 (324.40 g), 케미덱스 S (3.81 g), 에탈 LA-4 (1.38 g), 아세트산 (1.95 g), 및 다이아세틴 (14.60 g)을 사용하고, 70℃ 대신에 80℃에서 반응시켜, 실시예 51을 반복하였다.

[0221] 실시예 53

[0222] 4구 500 mL 둥근 바닥 플라스크를 열전쌍, 기계적 교반기, 질소 주입구, 응축기, 및 가스 배출구와 조립하였다. 플라스크를 코어 23 (80 g), 쉘 4 (123.33 g), 및 N-(하이드록시메틸)아크릴아미드 (물 중 48 중량% 용액, 1.29 g)로 충전하였다. 혼합물을 20분 동안 질소로 스파징하고, 바조 56 (0.45 g)을 첨가하였다. 반응물을 55℃로 가열하고 하룻밤 교반하였다. 생성물을, 우유 필터를 통해 여과하고, 20.0% 고형물로 희석하고, 상기 시험 방법에 따라 시험하였다. 청색 폴리에스테르 직물을 사용하였다.

[0223] 실시예 54

[0224] 4구 500 mL 둥근 바닥 플라스크를 열전쌍, 기계적 교반기, 질소 주입구, 응축기, 및 가스 배출구와 조립하였다. 플라스크를 코어 23 (71.4 g) 및 6,2-FMA (5.21 g)로 충전하였다. 혼합물을 20분 동안 질소로 스파징하고, 바조 67 (2.3 g)을 첨가하였다. 반응물을 80℃로 가열하고 하룻밤 교반하였다. 따뜻한 탈이온수 (307 g), 케미덱스 S (3.6 g), 에탈 LA-4 (1.3 g), 아세트산 (1.84 g), 및 다이아세틴 (13.80 g)을 플라스틱 용기에서 혼합하고 플라스크에 첨가하였다. 혼합물을 75℃에서 30분 동안 교반하고, 이어서, 6000 psi에서 4회 통과로 균질화시켰다. 회전 증발을 통해 MIBK를 제거하고, 생성물을, 우유 필터를 통해 여과하고 20.0% 고형물로 희석하였다. 청색 폴리에스테르 직물을 사용하여, 생성물을 상기 시험 방법에 따라 시험하였다.

[0225] 실시예 55

[0226] 코어 23 (122.53 g), 6,2-FMA (26.05 g), 바조 67 (1.43 g), 따뜻한 탈이온수 (286.52 g), 케미덱스 S (3.37 g), 에탈 LA-4 (1.22 g), 아세트산 (1.72 g), 및 다이아세틴 (12.89 g)을 사용하고, 80℃ 대신에 70℃에서 반응시켜, 실시예 54를 반복하였다.

[0227] 실시예 56

[0228] 4구 500 mL 둥근 바닥 플라스크를 열전쌍, 기계적 교반기, 질소 주입구, 응축기, 및 가스 배출구와 조립하였다. 플라스크를 코어 23 (80 g), 쉘 5 (82.22 g), 및 N-(하이드록시메틸)아크릴아미드 (물 중 48 중량% 용액, 0.86 g)로 충전하였다. 혼합물을 20분 동안 질소로 스파징하고, 바조 56 (0.30 g)을 첨가하였다. 반응물을 55℃로 가열하고 하룻밤 교반하였다. 생성물을, 우유 필터를 통해 여과하고, 20.0% 고형물로 희석하고, 상기 시험 방법에 따라 시험하였다. 청색 폴리에스테르 직물을 사용하였다.

[0229] 실시예 57

[0230] 코어 27 (155.6 g), 6,2-FMA (5.72 g), 바조 67 (2.36 g), 따뜻한 탈이온수 (315 g), 케미덱스 S (3.70 g), 에탈 LA-4 (1.34 g), 아세트산 (1.89 g), 및 다이아세틴 (14.16 g)을 사용하여, 실시예 54를 반복하였다.

[0231] 실시예 58

[0232] 코어 25 (64.0 g), 물 (16.0 g), 쉘 4 (41.1 g), N-(하이드록시메틸)아크릴아미드 (물 중 48 중량% 용액, 0.43 g), 및 바조 56 (0.15 g)을 사용하여, 실시예 56을 반복하였다.

[0233] 실시예 59

[0234] 코어 25 (64.0 g), 물 (16.0 g), 쉘 5 (41.1 g), N-(하이드록시메틸)아크릴아미드 (물 중 48 중량% 용액, 0.43 g), 및 바조 56 (0.15 g)을 사용하여, 실시예 56을 반복하였다.

[0235] 실시예 60

[0236] 4구 500 mL 둥근 바닥 플라스크를 열전쌍, 기계적 교반기, 질소 주입구, 응축기, 및 가스 배출구와 조립하였다. 플라스크를 코어 26 (100.0 g), 물 (16.0 g), 및 쉘 6 (112.0 g)으로 충전하였다. 혼합물을 20분 동안 질소로 스파징하였다. N-(하이드록시메틸)아크릴아미드 (물 중 48 중량% 용액, 0.90 g) 및 비닐리덴 클로라이드 (4.48 g)를 첨가하였다. 혼합물을 10분 동안 교반하고, 바조 56 (0.15 g)을 첨가하였다. 반응물을 55℃로 가열하고

하룻밤 교반하였다. 생성물을, 우유 필터를 통해 여과하고, 20.0% 고형물로 희석하고, 청색 폴리에스테르 직물을 사용하여, 상기 시험 방법에 따라 시험하였다.

[0237] [표 6]

실시예 49 내지 실시예 60의 제조 및 성능

실시예	면 성능			폴리에스테르 성능		
	물방울	오일 방울	분무 등급	물방울	오일 방울	분무 등급
49	8	6	100	6	5	100
50	10	6	100	8	5.5	100
51	8	6	90	8	6	100
52	5	2.5	85	5	3	90
53	10	6	100	8	5.5	100
54	5	1	85	4	2	80
55	8	6	85	8	6	100
56	10	6	100	8	5.5	100
57	5	2	75	4	2	70
58	10	6	100	8	5	100
59	10	6	100	8	5	100
60	10	6	100	10	5.5	100

[0238]