



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년10월05일
(11) 등록번호 10-2451752
(24) 등록일자 2022년09월30일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 179/08 (2006.01) C08G 18/02 (2006.01)
C08G 18/09 (2006.01) C08G 18/62 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01) C08L 91/08 (2006.01)
C09D 191/08 (2006.01) C09D 5/00 (2006.01)
C14C 9/00 (2006.01) D06M 15/59 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C09D 179/08 (2013.01)
C08G 18/025 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7025320
- (22) 출원일자(국제) 2016년02월01일
심사청구일자 2021년01월12일
- (85) 번역문제출일자 2017년09월08일
- (65) 공개번호 10-2017-0117471
- (43) 공개일자 2017년10월23일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2016/015945
- (87) 국제공개번호 WO 2016/130352
국제공개일자 2016년08월18일
- (30) 우선권주장
62/116,118 2015년02월13일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020030020944 A
KR1020060063700 A
KR1020060063707 A
KR1020140026391 A

- (73) 특허권자
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
- (72) 발명자
코펜스 더크 엠.
벨기에 비-1831 디에젠프 헤르메슬란 7
댐스 루돌프 제이.
벨기에 비-1831 디에젠프 헤르메슬란 7
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 이흥재

(54) 발명의 명칭 **폴리카르보다이이미드 및 선택적인 파라핀 왁스를 포함하는 불소-무함유 섬유질 처리 조성물, 및 처리 방법**

(57) 요약

불소-무함유 조성물은, 하나 이상의 올리고머를 포함하는 카르보다이이미드화 반응 혼합물의 카르보다이이미드화 반응으로부터 유도된 하나 이상의 폴리카르보다이이미드 화합물을 포함하고, 올리고머는 하나 이상의 아이소시아네이트 말단 기 및 2개 이상의 반복 단위를 포함하고, 2개 이상의 반복 단위의 각각은 16개 이상의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 탄화수소 기를 포함한다. 본 조성물은 또한 하나 이상의 파라핀 왁스를 포함할 수 있다. 그러한 조성물은 섬유질 기재를 처리하여 그의 발수성을 향상시키는 데 유용하다.

(52) CPC특허분류

C08G 18/095 (2013.01)
C08G 18/6229 (2013.01)
C08G 18/6283 (2013.01)
C08G 18/797 (2013.01)
C08L 91/08 (2013.01)
C09D 191/08 (2013.01)
C09D 5/00 (2019.08)
C14C 9/00 (2013.01)
D06M 15/59 (2013.01)

(72) 발명자

자리와라 쉐턴 피.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스
33427 쓰리엠 센터

참 권

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스
33427 쓰리엠 센터

명세서

청구범위

청구항 1

섬유질 기재(substrate)를 처리하는 방법으로서,

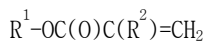
상기 섬유질 기재를 발수성으로 만들기 위해 충분한 양으로 불소-무함유 처리 조성물을 적용하는 단계를 포함하며, 상기 처리 조성물은 하나 이상의 올리고머를 포함하는 카르보다이이미드화 반응 혼합물의 카르보다이이미드화 반응으로부터 유도된 하나 이상의 폴리카르보다이이미드 화합물을 포함하고, 상기 올리고머는 하나 이상의 아이소시아네이트 말단 기 및 2개 이상의 반복 단위를 포함하고, 상기 2개 이상의 반복 단위의 각각은 16개 이상의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 탄화수소 기를 포함하는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 올리고머는 하나 이상의 아이소시아네이트 말단 기 및 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 단량체의 2개 이상의 반복 단위를 포함하고, 상기 (메트)아크릴레이트 단량체는 하기 화학식을 갖는, 방법:

[화학식 I]



상기 식에서,

R^1 은 16개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기를 포함하고;

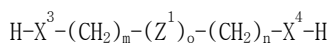
R^2 는 H 또는 CH_3 임.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 폴리카르보다이이미드는 하기 화학식을 갖는 하나 이상의 아이소시아네이트-반응성 2작용성 화합물을 포함하는 반응 혼합물로부터 추가로 제조되는, 방법:

[화학식 VIII]



상기 식에서,

X^3 및 X^4 는 독립적으로 S, -NH, $-N(R^{10})$, 또는 O이며, R^{10} 은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기이고;

m 및 n은 독립적으로 1 내지 12의 정수이고;

o는 0 또는 1이고;

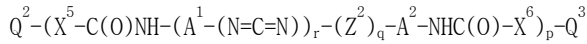
Z^1 은, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 직쇄형 알킬렌 기; 2 내지 100개의 다이메틸실록산 반복 단위를 포함하는 2가 폴리다이메틸실록산 기; 2 내지 100개의 알킬렌 옥사이드 반복 단위를 포함하는 2가 알킬렌 옥사이드 기; 및 이들의 조합으로부터 선택됨.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 화학식의 하나 이상의 폴리카르보다이이미드 화합물을 포함하는 불소-무함유 조성물을 적용하는 단계를 포함하는, 방법:

[화학식 IX]



상기 식에서,

X^5 및 X^6 은 독립적으로 S, -NH, -N(R^{11}), 또는 O이며, R^{11} 은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기이고;

A^1 및 A^2 는 독립적으로 유기 다이아이소시아네이트 화합물로부터 아이소시아네이트 기를 제거하여 얻어지는 상기 유기 다이아이소시아네이트 화합물의 잔기이고;

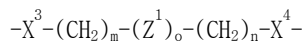
q는 0 또는 1이고;

p는 1 내지 10의 정수이고;

r은 1 내지 20의 정수이고;

Z^2 는 하기 화학식:

[화학식 X]



[상기 식에서,

X^3 및 X^4 는 독립적으로 S, -NH, -N(R^{11}), 또는 O이며, R^{11} 은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기이고;

m 및 n은 독립적으로 1 내지 12의 정수이고;

o는 0 또는 1이고;

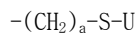
Z^1 은, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 직쇄형 알킬렌 기; 2 내지 100개의 다이메틸실록산 반복 단위를 포함하는 2가 폴리다이메틸실록산 기; 2 내지 100개의 알킬렌 옥사이드 반복 단위를 포함하는 2가 알킬렌 옥사이드 기; 및 이들의 조합으로부터 선택됨]의 2가 기이고;

Q^2 및 Q^3 은 독립적으로,

2개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기; 및

하기 화학식:

[화학식 XI]



[상기 식에서,

a는 1 내지 10의 정수이고;

S는 황이고;

U는, (메트)아크릴레이트 단량체의 2 내지 20개의 반복 단위를 포함하는 올리고머 - 각각의 반복 단위는 독립적으로 16개 이상의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 포함함 -; 우레탄-함유 (메트)아크릴레이트 단량체의 2 내지 20개의 반복 단위를 포함하는 올리고머 - 각각의 반복 단위는 독립적으로 16개 이상의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 포함함 -; 우레아-함유 (메트)아크릴레이트 단량체의 2 내지 20개의 반복 단위를 포함하는 올리고머 - 각각의 반복 단위는 독립적으로 16개 이상의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 포함함 -; 및 이들의 조합으로부터 선택됨]를 갖는 기로부터 선택되되;

단, Q^2 및 Q^3 둘 모두가 2개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기일 수는 없음.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 처리 조성물은 하나 이상의 파라핀 왁스를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 6

불소-무함유 조성물로서,

하나 이상의 파라핀 왁스; 및

하나 이상의 폴리카르보다이이미드 화합물

을 포함하며;

상기 하나 이상의 폴리카르보다이이미드 화합물은 2개 이상의 탄화수소 기 - 각각은 16개 이상의 탄소 원자를 가짐 - 를 갖거나; 또는

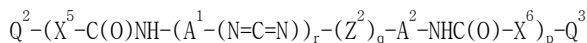
상기 하나 이상의 폴리카르보다이이미드 화합물은 하나 이상의 올리고머를 포함하는 카르보다이이미드화 반응 혼합물의 카르보다이이미드화 반응으로부터 유도되고, 상기 올리고머는 하나 이상의 아이소시아네이트 말단 기 및 2개 이상의 반복 단위를 포함하고, 상기 2개 이상의 반복 단위의 각각은 16개 이상의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 탄화수소 기를 포함하는, 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 폴리카르보다이이미드 화합물은 하기 화학식 IX를 가지는, 조성물:

[화학식 IX]



상기 식에서,

X^5 및 X^6 은 독립적으로 S, -NH, -N(R^{11}), 또는 O이며, R^{11} 은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기이고;

A^1 및 A^2 는 독립적으로 유기 다이아이소시아네이트 화합물로부터 아이소시아네이트 기를 제거하여 얻어지는 상기 유기 다이아이소시아네이트 화합물의 잔기이고;

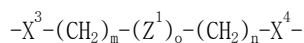
q는 0 또는 1이고;

p는 1 내지 10의 정수이고;

r은 1 내지 20의 정수이고;

Z^2 는 하기 화학식:

[화학식 X]



[상기 식에서,

X^3 및 X^4 는 독립적으로 S, -NH, -N(R^{11}), 또는 O이며, R^{11} 은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기이고;

m 및 n은 독립적으로 1 내지 12의 정수이고;

o는 0 또는 1이고;

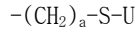
Z^1 은, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 직쇄형 알킬렌 기; 2 내지 100개의 다이메틸실록산 반복 단위를 포함하는 2가 폴리다이메틸실록산 기; 2 내지 100개의 알킬렌 옥사이드 반복 단위를 포함하는 2가 알킬렌 옥사이드 기; 및 이들의 조합으로부터 선택됨]의 2가 기이고;

Q^2 및 Q^3 은 독립적으로,

2개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기; 및

하기 화학식:

[화학식 XI]



[상기 식에서,

a는 1 내지 10의 정수이고;

S는 황이고;

U는, (메트)아크릴레이트 단량체의 2 내지 20개의 반복 단위를 포함하는 올리고머 - 각각의 반복 단위는 독립적으로 16개 이상의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 포함함 -; 우레탄-함유 (메트)아크릴레이트 단량체의 2 내지 20개의 반복 단위를 포함하는 올리고머 - 각각의 반복 단위는 독립적으로 16개 이상의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 포함함 -; 우레아-함유 (메트)아크릴레이트 단량체의 2 내지 20개의 반복 단위를 포함하는 올리고머 - 각각의 반복 단위는 독립적으로 16개 이상의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 포함함 -; 및 이들의 조합으로부터 선택됨]를 갖는 기로부터 선택되되;

단, Q^2 및 Q^3 둘 모두가 2개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기일 수는 없음.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 파라핀 왁스는 용점이 40℃ 내지 70℃인, 조성물.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 파라핀 왁스는 처리 조성물에 30 중량% 내지 70 중량%의 양으로 존재하고, 상기 폴리카르보다이이미드는 30 중량% 내지 70 중량%의 양으로 존재하는, 조성물.

청구항 10

제1항의 방법에 의해 처리된 섬유질 기재.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

발명의 설명

기술 분야

배경 기술

[0001] 섬유질 기재(substrate)의 발수성을 향상시키도록 기재를 처리하는 조성물은 공지되어 있으며, 이는 문헌들, 예를 들어, 문헌["Fluorinated Surfactants and Repellents," E. Kissa, Surfactant Science Series, vol. 97, Marcel Dekker, New York, Chapter 12, p. 516-551] 또는 문헌["Chemistry and Technology of Silicones," by W. Noll, Academic Press, New York, Chapter 10, p. 585-595]에 기재되어 있으나; 높은 발수성, 특히 높은 초기 발수성, 및 소정 경우에, 높은 발수 내구성을 제공하는 조성물, 특히 불소-무함유 조성물에 대한 지속적인 요구가 존재한다.

발명의 내용

- [0002] 본 발명은 불소-무함유 섬유질 처리 조성물, 및 사용 방법을 제공한다.
- [0003] 일 실시 형태에서, 본 발명은 섬유질 기재를 처리하는 방법을 제공하며, 상기 방법은 섬유질 기재를 발수성으로 (및 소정 실시 형태에서, 내구성 있게 발수성으로) 만들기에 충분한 양으로 불소-무함유 처리 조성물을 적용하는 단계를 포함한다. 그러한 방법에서, 처리 조성물은, 하나 이상의 올리고머를 포함하는 카르보다이이미드화 반응 혼합물의 카르보다이이미드화 반응으로부터 유도된 하나 이상의 폴리카르보다이이미드 화합물을 포함하고, 올리고머는 하나 이상의 (전형적으로 하나의) 아이소시아네이트 말단 기 및 2개 이상의 반복 단위를 포함하고, 2개 이상의 반복 단위의 각각은 16개 이상의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 (전형적으로 하나의) 탄화수소기를 포함한다.
- [0004] 본 발명의 처리 조성물은 하나의 폴리카르보다이이미드 또는 폴리카르보다이이미드들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0005] 본 발명은 또한 그러한 방법에 의해 처리된 섬유질 기재를 제공한다. 소정 실시 형태에서, 섬유질 기재는 텍스타일(textile), 가죽, 카펫, 종이, 및 부직 천의 군으로부터 선택된다.
- [0006] 소정 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 조성물을 파라핀 왁스를 포함한다. 본 발명의 처리 조성물은 하나의 파라핀 왁스 또는 파라핀 왁스들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0007] 예를 들어, 일 실시 형태에서, 본 발명은 하나 이상의 파라핀 왁스, 및 하나 이상의 폴리카르보다이이미드 화합물을 포함하는 불소-무함유 조성물을 제공한다. 하나 이상의 폴리카르보다이이미드 화합물은 2개 이상의 탄화수소기 - 각각은 16개 이상의 탄소 원자를 가짐 - 를 갖거나; 하나 이상의 폴리카르보다이이미드 화합물은 하나 이상의 올리고머를 포함하는 카르보다이이미드화 반응 혼합물의 카르보다이이미드화 반응으로부터 유도되고, 올리고머는 하나 이상의 아이소시아네이트 말단 기 및 2개 이상의 반복 단위를 포함하고, 2개 이상의 반복 단위의 각각은 16개 이상의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 탄화수소기를 포함한다.
- [0008] 본 명세서에서, "불소-무함유" 처리 조성물은, 농축물에서든 또는 즉시 사용 가능한(ready-to-use) 처리 조성물에서든, 처리 조성물이 고형물 기준으로 처리 조성물 내에 1 중량 퍼센트 (1 중량%) 미만의 불소를 포함함을 의미한다. 소정 실시 형태에서, "불소-무함유" 처리 조성물은 처리 조성물이 0.5 중량% 미만, 또는 0.1 중량% 미만, 또는 0.01 중량% 미만을 포함함을 의미한다. 불소는 유기 또는 무기 불소-함유 화합물의 형태일 수 있다.
- [0009] 용어 "올리고머"는 2개 이상의 반복 단위 및 20개 이하의 반복 단위를 갖는 화합물을 포함한다. 특정 실시 형

태에 따르면, 올리고머는 3 내지 15개의 반복 단위를 갖는다. 다른 실시 형태에 따르면, 올리고머는 4 내지 15개의 반복 단위를 갖는다. 소정 실시 형태에서, "올리고머"는 중량 평균 분자량이 50,000 달톤 이하이다.

- [0010] 용어 "잔기"는 반응 후에 남아 있는 원래의 유기 분자의 부분을 의미한다.
- [0011] 용어 "탄화수소"는 수소 및 탄소를 함유하는 임의의 실질적으로 불소-무함유 유기 기를 지칭한다. 그러한 탄화수소 기는 환형 (방향족 포함), 선형, 또는 분지형일 수 있다. 적합한 탄화수소 기에는 알킬 기, 알킬렌 기, 아릴렌 기 등이 포함된다. 달리 나타내지 않는다면, 탄화수소 기는 전형적으로 1 내지 60개의 탄소 원자를 함유한다. 일부 실시 형태에서, 탄화수소 기는 1 내지 30개의 탄소 원자, 1 내지 20개의 탄소 원자, 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자, 1 내지 4개의 탄소 원자, 또는 1 내지 3개의 탄소 원자를 함유한다.
- [0012] 용어 "알킬"은 알칸의 잔기인 1가 기를 지칭하고, 직쇄형, 분지형, 환형, 및 바이사이클릭 알킬 기 및 이들의 조합을 포함하며, 이에 는 비치환된 알킬 기 및 치환된 알킬 기 둘 모두가 포함된다. 달리 나타내지 않는다면, 알킬 기는 전형적으로 1 내지 60개의 탄소 원자를 함유한다. 일부 실시 형태에서, 알킬 기는 1 내지 30개의 탄소 원자, 1 내지 20개의 탄소 원자, 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자, 1 내지 4개의 탄소 원자, 또는 1 내지 3개의 탄소 원자를 함유한다. "알킬" 기의 예에는 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, n-펜틸, 아이소부틸, t-부틸, 아이소프로필, n-옥틸, n-헵틸, 에틸헥실, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 옥타데실, 베헤닐, 아다만틸, 노르보르닐 등이 포함되지만 이에 한정되지 않는다.
- [0013] 용어 "알킬렌"은 알칸의 잔기인 2가 기를 지칭하고, 선형, 분지형, 환형, 바이사이클릭 또는 이들의 조합인 기를 포함한다. 달리 나타내지 않는다면, 알킬렌 기는 전형적으로 1 내지 60개의 탄소 원자를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 알킬렌 기는 1 내지 30개의 탄소 원자, 1 내지 20개의 탄소 원자, 1 내지 10개의 탄소 원자, 2 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다. "알킬렌" 기의 예에는 메틸렌, 에틸렌, 1,3-프로필렌, 1,2-프로필렌, 1,4-부틸렌, 1,4-사이클로헥실렌, 1,6-헥사메틸렌, 및 1,10-데카메틸렌이 포함된다.
- [0014] 용어 "아릴렌"은, 방향족이고 선택적으로 카르보사이클릭인 2가 기를 지칭한다. 아릴렌은 하나 이상의 방향족 고리를 갖는다. 선택적으로, 방향족 고리는 방향족 고리에 융합된 하나 이상의 추가적인 카르보사이클릭 고리를 가질 수 있다. 임의의 추가적인 고리는 불포화, 부분적으로 포화, 또는 포화될 수 있다. 달리 명시되지 않는다면, 아릴렌 기는 종종 5 내지 20개의 탄소 원자, 5 내지 18개의 탄소 원자, 5 내지 16개의 탄소 원자, 5 내지 12개의 탄소 원자, 6 내지 12개의 탄소 원자, 또는 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는다.
- [0015] 용어 (메트)아크릴레이트는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 지칭한다.
- [0016] 용어 "포함한다" 및 그의 변형은 이들 용어가 '발명을 실시하기 위한 구체적인 내용' 및 '청구범위'에서 나타날 경우 제한적 의미를 갖지 않는다. 그러한 용어는 언급된 단계 또는 요소 또는 단계들 또는 요소들의 그룹을 포함하지만, 임의의 다른 단계 또는 요소 또는 단계들 또는 요소들의 그룹을 배제하지 않음을 암시하는 것으로 이해될 것이다. "~로 이루어지는"은 어구 "~로 이루어지는" 앞에 오는 것은 무엇이든 포함하며 그에 제한됨을 의미한다. 따라서, 어구 "~로 이루어지는"은 열거된 요소들이 필요하거나 필수적이고, 다른 요소들은 전혀 존재하지 않을 수 있음을 나타낸다. "~로 본질적으로 이루어지는"은 어구 앞에 열거된 임의의 요소들을 포함하며 열거된 요소들에 대해서 본 명세서에 명시된 활성 또는 작용을 방해하거나 그에 기여하지 않는 다른 요소들에 제한됨을 의미한다. 따라서, 어구 "~로 본질적으로 이루어지는"은 열거된 요소가 필요하거나 필수적이지만, 다른 요소가 임의적이고, 그것이 열거된 요소의 움직임 또는 동작에 실질적으로 영향을 미치는지 여부에 따라 존재할 수 있거나 존재하지 않을 수 있음을 나타낸다.
- [0017] 단어 "바람직한" 및 "바람직하게는"은, 소정 상황 하에서, 소정 이익을 줄 수 있는 본 발명의 청구 대상(claim)을 지칭한다. 그러나, 동일한 상황 또는 다른 상황 하에서, 다른 청구 대상이 또한 바람직할 수 있다. 나아가, 하나 이상의 바람직한 청구 대상의 언급은 다른 청구 대상이 유용하지 않다는 것을 암시하지 않으며, 다른 청구 대상을 본 개시 내용의 범주로부터 배제하고자 하는 것은 아니다.
- [0018] 본 출원에서, 부정관사("a", "an") 및 정관사("the")와 같은 용어는 단수 엔티티(entity)만을 지칭하도록 의도되는 것이 아니라, 일반적인 부류를 포함하며, 그의 구체적인 예가 예시를 위해 사용될 수 있다. 용어 부정관사 및 정관사는 어구 "적어도 하나" 및 "하나 이상"과 상호교환적으로 사용된다. 목록에 뒤따르는 어구 "~ 중 적어도 하나" 및 "~ 중 적어도 하나를 포함한다"는 목록 내의 항목들 중 임의의 하나, 및 목록 내의 2개 이상의 항목들의 임의의 조합을 지칭한다.
- [0019] 용어 "또는"은 일반적으로 그 내용이 명백히 달리 나타내지 않는 한 "및/또는"을 포함하는 그의 보통의 의미로

사용된다.

- [0020] 용어 "및/또는"은 열거된 요소들 중 하나 또는 모두, 또는 열거된 요소들 중 임의의 2개 이상 요소의 조합을 의미한다.
- [0021] 또한 본 명세서에서, 모든 수치는 용어 "약"으로, 그리고 소정 실시 형태에서 바람직하게는 용어 "정확하게"로 수식되는 것으로 가정된다. 측정량과 관련하여 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "약"은 측정을 실시하고 그 측정의 목적 및 사용되는 측정 장비의 정확도에 상응하여 소정 수준의 주의를 기울이는 당업자에 의해 예측될 바와 같은 측정량에 있어서의 변동을 지칭한다. 본 명세서에서, 숫자 "이하" (예를 들어, 50 이하)는 그 숫자(예를 들어, 50)를 포함한다.
- [0022] 또한 본 명세서에서, 종점(endpoint)에 의한 수치 범위의 언급은 그 종점뿐만 아니라 그 범위 내에 포함되는 모든 수를 포함한다(예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4, 5 등을 포함한다).
- [0023] 용어 "실온"은 20°C 내지 25°C 또는 22°C 내지 25°C의 온도를 지칭한다.
- [0024] 본 명세서에서, 본 명세서에 기재된 화학식에 기가 한 번을 초과하여 존재하는 경우, 각각의 기는 구체적으로 언급되든 그렇지 않든 간에 "독립적으로" 선택된다. 예를 들어, 하나를 초과하는 Q 기가 화학식에 존재하는 경우, 각각의 Q 기는 독립적으로 선택된다. 추가로, 이들 기 내에 함유된 하위 기가 또한 독립적으로 선택된다.
- [0025] 본 발명의 상기의 개요는 본 발명의 각각의 개시되는 실시 형태 또는 모든 구현 형태를 설명하고자 하는 것이 아니다. 하기 설명은 예시적인 실시 형태를 더욱 구체적으로 예시한다. 본 출원 전체에 걸쳐 여러 곳에서, 예들의 목록을 통하여 지침이 제공되며, 이 예들은 다양한 조합으로 사용될 수 있다. 각각의 경우에, 열거된 목록은 단지 대표적인 군으로서의 역할을 하며, 배타적인 목록으로 해석되어서는 안 된다.

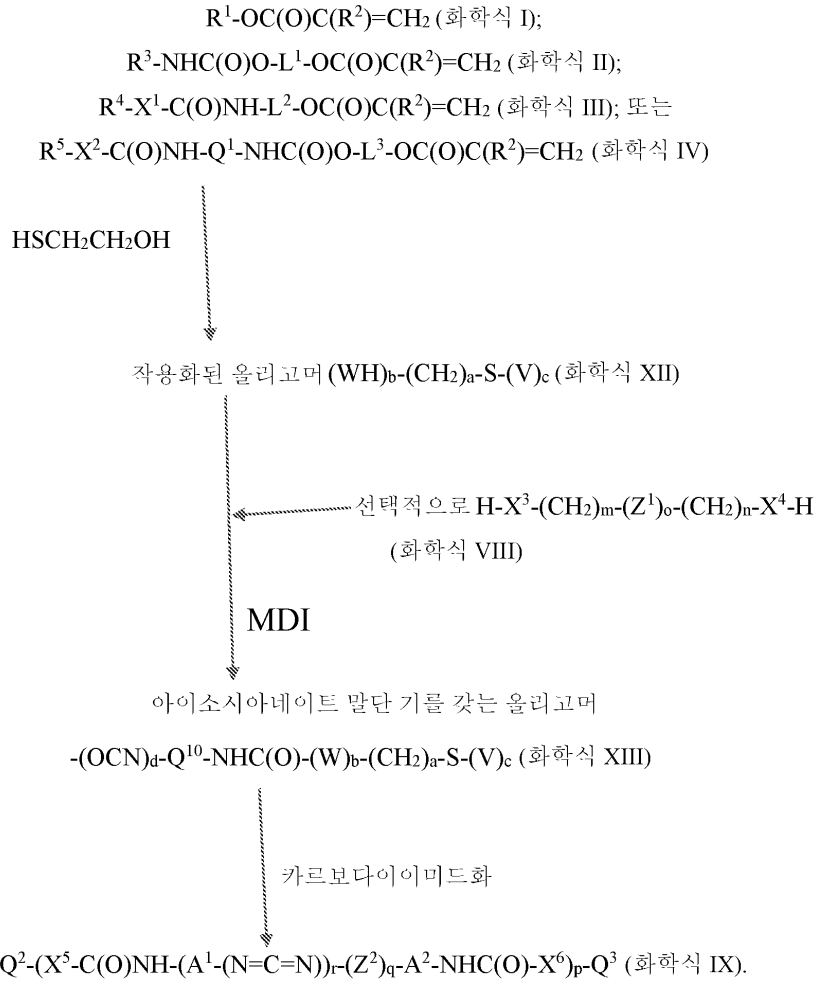
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 본 발명은 섬유질 기재를 위한 불소-무함유 처리 조성물, 및 사용 방법을 제공한다. 본 발명의 처리 조성물은 하나 이상의 폴리카르보다이이미드 화합물 (즉, 화학식 (N=C=N)의 하나 이상의 기를 포함하는 화합물), 및 선택적으로 하나 이상의 파라핀 왁스를 포함한다.
- [0027] 본 발명의 처리 조성물은 섬유질 기재의 발수성을 향상시키도록 기재를 처리하는 데 유용하다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 기재는, 실시예 섹션에 기재된 분무 등급 시험(Spray Rating Test)에 의해 결정할 때 80 이상의 최소 초기 분무 등급을 나타내는 경우에 발수성이다. 소정 실시 형태에서, 실시예 섹션에 기재된 분무 등급 시험에 의해 결정할 때 초기 분무 등급은 90 이상, 또는 100 이상이다.
- [0028] 소정 실시 형태에서, 섬유질 기재는 내구성 있게 발수성으로 되도록 처리된다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 기재는, 실시예 섹션에 기재된, 세탁 (및 선택적인 세탁)을 사용한 분무 등급 시험에 의해 결정할 때, 10회 세탁 후에 50 이상의 분무 등급을 나타내는 경우에 내구성 있게 발수성이다. 소정 실시 형태에서, 실시예 섹션에 기재된, 세탁 (및 선택적인 건조)을 사용한 분무 등급 시험에 의해 결정할 때, 분무 등급은 10회 세탁 후에 80 이상, 또는 20회 세탁 후에 80 이상이다.
- [0029] 전형적으로, 다수회 세탁 후에 원하는 초기 분무 등급 수준 및/또는 원하는 분무 등급 수준을 얻기 위한 양의 처리 조성물이 사용된다. 소정 실시 형태에서, 처리 조성물의 양은 0.1 중량 퍼센트 (중량%) 이상, 또는 0.2 중량% 이상, 또는 0.3 중량% 이상의 SOF (천 상의 고형물(solids on fabric))이다. 소정 실시 형태에서, 처리 조성물의 양은 2 중량% 이하, 또는 1.5 중량% 이하, 또는 1 중량% 이하의 SOF (천 상의 고형물)이다.
- [0030] 예시적인 섬유질 기재에는 텍스타일, 가죽, 카펫, 종이, 및 부직 천이 포함된다.
- [0031] 본 발명의 처리 조성물은 농축물의 형태일 수 있으며, 이는 농축된 처리 조성물의 총 중량을 기준으로 80 중량 퍼센트 (중량%) 이하의 물을 포함할 수 있다. 대안적으로, 본 발명의 처리 조성물은 즉시 사용 가능한 제형의 형태일 수 있으며, 즉시 사용 가능한 처리 조성물의 총 중량을 기준으로 80 중량%보다 많은 물, 또는 85 중량% 이상의 물, 또는 90 중량% 이상의 물, 또는 95 중량% 이상의 물을 포함할 수 있다. 소정 실시 형태에서, 본 발명의 즉시 사용 가능한 처리 조성물은 즉시 사용 가능한 처리 조성물의 총 중량을 기준으로 98 내지 99 중량%의 물을 포함한다.
- [0032] 파라핀 왁스
- [0033] 본 발명의 처리 조성물은 하나 이상의 파라핀 왁스를 포함할 수 있다. 소정 실시 형태에서, 파라핀 왁스는 용

점이 40℃ 내지 75℃이다. 소정 실시 형태에서, 파라핀 왁스는 용점이 60℃ 내지 75℃이다.

- [0034] 본 발명의 처리 조성물에 존재하는 경우, 하나 이상의 파라핀 왁스의 총량은 30 중량% 내지 70 중량%의 양이고, 하나 이상의 폴리카르보다이이미드 화합물의 총량은 30 중량% 내지 70 중량%의 양이다. 소정 실시 형태에서, 하나 이상의 파라핀 왁스의 총량은 50 중량% 내지 70 중량%의 양이고, 하나 이상의 폴리카르보다이이미드 화합물의 총량은 30 중량% 내지 50 중량%의 양이다. 이러한 양은 (즉시 사용가능한 형태 또는 농축된 형태의) 처리 조성물 중 고형물의 총 중량을 기준으로 한다.
- [0035] 폴리카르보다이이미드 및 이의 제조
- [0036] 소정 실시 형태에서, 유용한 폴리카르보다이이미드 화합물은 2개 이상의 탄화수소 기를 포함하며, 각각은 16개 이상의 탄소 원자를 갖는다.
- [0037] 소정 실시 형태에서, 유용한 폴리카르보다이이미드 화합물은 하나 이상의 올리고머를 포함하는 카르보다이이미드화 반응 혼합물의 카르보다이이미드화 반응 (즉, (N=C=N) 기를 형성하는 반응)으로부터 유도되며, 그러한 올리고머는 하나 이상의 (전형적으로, 하나의) 아이소시아네이트 말단 기 및 2개 이상의 반복 단위를 포함하고, 2개 이상의 반복 단위의 각각은 16개 이상의 탄소 원자 (및 소정 실시 형태에서, 60개 이하의 탄소 원자, 또는 30개 이하의 탄소 원자)를 갖는 하나 이상의 (전형적으로, 하나의) 탄화수소 기를 포함한다. 이러한 방식으로 제조된 폴리카르보다이이미드 화합물은, 말단 기 둘 모두가 16개 이상의 탄소 원자의 탄화수소 기를 갖지 않는 화합물을 포함할 수 있다.
- [0038] 전형적으로, 본 발명의 폴리카르보다이이미드 화합물, 또는 이들의 혼합물은 3단계 반응으로 제조될 수 있지만, 일반적으로 개별 단계 후에 반응 생성물을 분리할 필요가 없을 것이다. 즉, 반응은 단일 반응기 내에서 3개의 단계로 수행될 수 있다. 제1 단계에서는, 2개 이상의 반복 단위를 갖는 작용화된 올리고머를 제조한다. 제2 단계에서는, 이러한 작용화된 올리고머를 아이소시아네이트와 반응시켜 아이소시아네이트-함유 올리고머 (즉, 하나 이상의 아이소시아네이트 말단 기 및 2개 이상의 반복 단위를 갖는 올리고머)를 형성한다. 따라서, 용어 "작용화된 올리고머"는 아이소시아네이트와 반응할 수 있는 작용기를 함유하는 올리고머를 의미한다. 제3 단계에서는, 아이소시아네이트-함유 올리고머 (즉, 아이소시아네이트 말단 기를 갖는 올리고머)를 카르보다이이미드화 반응에서 추가로 반응시켜 폴리카르보다이이미드를 형성한다. 따라서, 제2 단계의 반응 생성물, 즉 하나 이상의 아이소시아네이트 말단 기 및 2개 이상의 반복 단위를 포함하는 올리고머는, 단리 없이 반응 혼합물에서 형성될 수 있다 (즉, 이는 원 위치에서(*in situ*) 형성된다).

[0039] 소정 실시 형태에서, 본 발명의 폴리카르보다이이미드는 하기 예시적인 반응 도식에 의해 제조될 수 있다:



[0040]

[0041] 이러한 도식에서, 이는 단지 예시적이며 본 명세서의 모든 실시 형태를 대표하는 것으로 의도되지 않고, 화학식 XII 및 화학식 XIII에서:

[0042] W는 독립적으로 NH, N(R⁶), 또는 O이며, R⁶은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기이고;

[0043] Q¹⁰은 아이소시아네이트 잔기이고;

[0044] S는 황이고;

[0045] V는,

[0046] R¹-OC(O)CH(R²)-CH₂-;

[0047] R³-NHC(O)O-L¹-OC(O)CH(R²)-CH₂-;

[0048] R⁴-X¹-C(O)NH-L²-OC(O)CH(R²)-CH₂-;

[0049] R⁵-X²-C(O)NH-Q¹-NHC(O)O-L³-OC(O)CH(R²)-CH₂-; 및

[0050] 이들의 조합으로부터 선택되고;

[0051] a는 1 내지 10의 정수이고;

[0052] b는 1 내지 5의 정수이고;

[0053] c는 2 내지 20의 정수이고;

- [0054] d는 1 내지 5의 정수이다.
- [0055] 불포화 단량체의 자유-라디칼 올리고머화
- [0056] 제1 단계에서는, 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체, 전형적으로 플루오르화되지 않은 에틸렌계 불포화 단량체와, 작용화된 사슬 전달체의 자유-라디칼 올리고머화에 의해, 2개 이상의 반복 단위를 갖는 작용화된 (즉, 아이소시아네이트-반응성) 올리고머를 제조할 수 있다. 전형적으로, 그러한 단량체는 (메트)아크릴레이트 단량체이다. 즉, 카르보다이이미드화 반응에서 폴리카르보다이이미드를 제조하는 데 사용되는 아이소시아네이트-함유 올리고머는 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 단량체의 2개 이상의 반복 단위를 포함할 수 있다.
- [0057] 소정 실시 형태에서, 생성되는 올리고머 및 폴리카르보다이이미드는, 16개 이상의 탄소 원자 (및 소정 실시 형태에서, 60개 이하의 탄소 원자, 또는 30개 이하의 탄소 원자)를 갖는 하나 이상의 탄화수소 기를 갖는 반복 단위를, 올리고머와 폴리카르보다이이미드의 총 중량을 기준으로, 70 중량% 이상, 또는 80 중량% 이상, 또는 85 중량% 이상, 또는 90 중량% 이상, 또는 전부 포함한다.
- [0058] 소정 실시 형태에서, 작용화된 올리고머는 (i) 아이소시아네이트-유도된 기 및 16개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 사슬을 갖는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체 (예를 들어, (메트)아크릴레이트 단량체), 및 (ii) 아이소시아네이트-유도된 기 및 16개 미만의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 사슬을 갖는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체, (iii) 아이소시아네이트-유도된 기를 갖지 않고 16개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 사슬을 갖는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체, 및 (iv) 아이소시아네이트-유도된 기를 갖지 않고 1 내지 15개의 탄소 원자의 탄화수소 사슬을 갖는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체와, 작용화된 또는 작용화되지 않은 메르캅탄의 자유-라디칼 올리고머화에 의해 제조될 수 있되, 단, 16개 이상의 탄소 원자를 갖는 단량체의 양은 단량체의 총량의 70% 이상, 또는 80% 이상, 또는 85% 이상, 또는 90% 이상, 또는 100%이다.
- [0059] 소정 실시 형태에서, 총 단량체의 중량을 기준으로, 올리고머 및 폴리카르보다이이미드를 제조하는 데 사용되는 단량체의 70% 이상, 또는 80% 이상, 또는 85% 이상, 또는 90% 이상, 또는 전부가 (메트)아크릴레이트 단량체이다.
- [0060] 예를 들어, 소정 실시 형태에서, 아이소시아네이트-유도된 올리고머는 아이소시아네이트-유도된 기 및 16개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기를 갖는 (메트)아크릴레이트 단량체 70% 이상 (총 단량체의 중량 기준)으로부터 제조된다. 소정 실시 형태에서, 모든 (메트)아크릴레이트 단량체가 아이소시아네이트-유도된 기 및 16개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기를 포함한다.
- [0061] (메트)아크릴레이트 단량체와 공중합될 수 있는 다른 단량체에는 다른 에틸렌계 불포화 단량체, 예를 들어 올레핀성 탄화수소 (아이소프렌, 부타디엔, 또는 클로로프렌을 포함함), 비닐-, 알릴- 또는 비닐리덴-할라이드 (비닐리덴 클로라이드 또는 비닐 클로라이드를 포함함), 스티렌 및 그 유도체, 비닐에스테르 (비닐아세테이트를 포함함), 알릴에스테르 (알릴아세테이트를 포함함), 알킬비닐, 또는 알킬알릴에테르 (옥타데실비닐에테르를 포함함), 니트릴 (아크릴로니트릴을 포함함), 말레에이트 또는 이타코네이트 에스테르 (다이-옥타데실이타코네이트를 포함함), 및 (메트)아크릴아미드 (옥타데실아크릴아미드를 포함함)가 포함된다. 16개 미만의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기를 갖는 단량체에는 메틸 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 도데실 (메트)아크릴레이트뿐만 아니라, 당업자에게 공지된 다수의 다른 것들이 포함된다.
- [0062] 소정 실시 형태에서, 바람직한 (메트)아크릴레이트 단량체 (그 후에 아이소시아네이트-함유 올리고머를 제조하는 데 사용되는, 작용화된 올리고머를 제조하기 위한 것)는 하기 화학식을 갖는다:
- [0063] [화학식 I]
- [0064] $R^1-OC(O)C(R^2)=CH_2$
- [0065] 상기 식에서, R^1 은 16개 이상의 탄소 원자 (및 소정 실시 형태에서, 60개 이하의 탄소 원자, 또는 30개 이하의 탄소 원자)를 갖는 탄화수소 기를 포함하고; R^2 는 H 또는 CH_3 이다. 탄화수소 기를 포함하는 R^1 기의 예는 하기 화학식 II, 화학식 III, 및 화학식 IV의 화합물을 참조하여 더욱 구체적으로 설명될 수 있다. 또한, R^1 은 탄화수소 기, 예를 들어 옥타데실 (C18) 기, 베헤닐 (C22) 기, 또는 2-테트라데실옥타데실 (C32) 기일 수 있다.
- [0066] 소정 실시 형태에서, 화학식 I의 (메트)아크릴레이트 단량체는 하기 화학식의 하나 이상의 (메트)아크릴레이트

단량체로부터 선택된다:

- [0067] [화학식 II]
- [0068] $R^3-NHC(O)O-L^1-OC(O)C(R^2)=CH_2$;
- [0069] [화학식 III]
- [0070] $R^4-X^1-C(O)NH-L^2-OC(O)C(R^2)=CH_2$; 또는
- [0071] [화학식 IV]
- [0072] $R^5-X^2-C(O)NH-Q^1-NHC(O)O-L^3-OC(O)C(R^2)=CH_2$.
- [0073] 화학식 II, 화학식 III, 및 화학식 IV에서, 각각의 R^2 는 독립적으로 H 또는 CH_3 이다.
- [0074] 화학식 II, 화학식 III, 및 화학식 IV에서, R^3 , R^4 , 및 R^5 는 독립적으로 16개 이상의 탄소 원자 (소정 실시 형태에서, 60개 이하의 탄소 원자 또는 30개 이하의 탄소 원자)를 갖는 탄화수소 기이다. 그러한 탄화수소 기의 예에는 헥사데실 (C16) 기, 옥타데실 (C18) 기, 아라키딜 (C20) 기, 베헤닐 (C22) 기, 리그노세틸 (C24) 기, 세틸 (C26) 기, 몬타닐 (C28) 기, 미리실 (C30) 기, 2-도데실헥사데실 (C28 분지형) 기, 2-테트라데실옥타데실 (C32 분지형) 기, 및 30 내지 60개의 탄소 원자의 장쇄 선형 알킬 기 (유니린(UNILIN) 브랜드로 입수가 가능함)가 포함된다. 소정 실시 형태에서, R^4 및 R^5 는 분지형일 수 있다.
- [0075] 화학식 II, 화학식 III, 및 화학식 IV에서, L^1 , L^2 , 및 L^3 은 독립적으로 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 직쇄형 알킬렌 기, 아릴렌 기 (소정 실시 형태에서, 5 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 아릴렌 기), 또는 이들의 조합이다. 그러한 알킬렌 기의 예에는 $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 등이 포함된다. 그러한 아릴렌 기의 예에는 페닐, 나프틸 등이 포함된다. 알킬렌 기와 아릴렌 기의 조합의 예에는 벤질, 에틸페닐 등이 포함된다. 소정 실시 형태에서, L^1 , L^2 , 및 L^3 은 독립적으로 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 직쇄형 알킬렌 기이다.
- [0076] 화학식 II, 화학식 III, 및 화학식 IV에서, X^1 및 X^2 는 독립적으로 S, $-NH$, $-N(R^6)$ 또는 O이며, R^6 은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기 (소정 실시 형태에서, 알킬 기)이다. R^6 탄화수소 기의 예에는 메틸, 에틸, 데실, 옥타데실 등과 같은 알킬 기가 포함된다.
- [0077] 화학식 IV에서, Q^1 은 2가 아이소시아네이트 잔기 (즉, 2개의 아이소시아네이트 작용기가 없는 방향족 또는 지방족 다이아이소시아네이트)이다. 2가 아이소시아네이트 잔기의 예에는 2,4-톨루에닐 및 4,4'-메틸렌비스(페닐)이 포함된다.
- [0078] 화학식 II, 화학식 III, 및 화학식 IV의 (메트)아크릴레이트 단량체는 화학식 I의 (메트)아크릴레이트 단량체의 더욱 구체적인 실시 형태임에 유의한다. 즉, 화학식 II의 (메트)아크릴레이트 단량체는 화학식 I의 범주 내에 속하며, 여기서, 화학식 I의 R^1 은 $R^3-NHC(O)O-L^1$ -이다. 화학식 III의 (메트)아크릴레이트 단량체는 화학식 I의 범주 내에 속하며, 여기서, 화학식 I의 R^1 은 $R^4-X^1-C(O)NH-L^2$ -이다. 화학식 IV의 (메트)아크릴레이트 단량체는 화학식 I의 범주 내에 속하며, 여기서, R^1 은 $R^5-X^2-C(O)NH-Q^1-NHC(O)O-L^3$ -이다.
- [0079] 화학식 I의 적합한 (메트)아크릴레이트 단량체의 예에는 화학식 II, 화학식 III, 및 화학식 IV의 것들뿐만 아니라, 옥타데실 아크릴레이트, 옥타데실메타크릴레이트, 베헤닐아크릴레이트, 베헤닐메타크릴레이트, 2-테트라데실옥타데실아크릴레이트, 2-테트라데실옥타데실메타크릴레이트 등이 포함된다.
- [0080] 화학식 II의 적합한 (메트)아크릴레이트 단량체의 예에는 스테아릴아이소시아네이트와 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트의 반응 생성물 (예를 들어, $C_{18}H_{37}-NHC(O)O-CH_2CH_2-OC(O)CH=CH_2$), 스테아릴 아이소시아네이트와 3-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물, 및 스테아릴아이소시아네이트와 4-하이드록시부틸 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물이 포함된다.

- [0081] 화학식 III의 적합한 (메트)아크릴레이트 단량체의 예에는 아이소시아나토에틸(메트)아크릴레이트와 스테아릴 알코올의 반응 생성물, 아이소시아나토에틸(메트)아크릴레이트와 베헤닐알코올의 반응 생성물, 및 아이소시아나토에틸(메트)아크릴레이트와 2-테트라데실옥타데칸올의 반응 생성물이 포함된다.
- [0082] 화학식 IV의 적합한 (메트)아크릴레이트 단량체의 예에는 2,4'-톨루엔 다이아이소시아네이트 (TDI)와 스테아릴 알코올 및 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물, TDI와 스테아릴 알코올 및 3-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물, TDI와 스테아릴 알코올 및 4-하이드록시부틸 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물, TDI와 베헤닐알코올 및 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물 등이 포함된다.
- [0083] 본 명세서에 기재된 (메트)아크릴레이트 단량체를 제조하기 위한 기술 및 조건은 당업자에게 잘 알려져 있을 것이다. 예를 들어, 적합한 (메트)아크릴레이트 단량체 반응물 (예를 들어, 하이드록시에틸 아크릴레이트) 및 아이소시아네이트 반응물 (예를 들어, 스테아릴 아이소시아네이트)을 적절한 촉매와 함께 또는 적절한 촉매 없이 조합할 수 있다.
- [0084] 적절한 양 (예를 들어, 500 ppm)의 촉매가 사용될 수 있지만, 필수적이지는 않다 (특히 더 높은 온도가 사용되는 경우). 예시적인 촉매에는 다이부틸 주석다이아우레이트 (DBTDL) 및 비스무트 네오테카노에이트 (예를 들어, 셰퍼드 바이캣(Shepherd Bicac) 8108M, ABCR 비스무트 (III) 네오테카노에이트, 초전도체 등급, 네오테칸산 중 약 60% (15 내지 20% Bi), 또는 스트렘 케미칼스(Strem Chemicals) 비스무트 (III) 네오테카노에이트, 초전도체 등급, 네오테칸산 중 약 60% (15 내지 20% Bi))가 포함된다.
- [0085] 아이소시아네이트-유도된 기를 갖는 (메트)아크릴레이트를 형성하기 위한 반응은 전형적으로 40°C 내지 100°C, 또는 70°C 내지 100°C, 또는 75°C 내지 95°C의 온도 범위에서, 바람직하게는 건조 조건 (예를 들어, 건조 공기) 하에 수행될 수 있다. 촉매가 사용되지 않는 경우, 70°C 내지 100°C의 반응 온도가 바람직하다. 전형적으로, 반응은 1 내지 24시간, 또는 4 내지 15시간 수행된다.
- [0086] 합성 동안 원치 않는 라디칼 중합을 방지하기 위하여, 적절한 양 (예를 들어, 50 내지 500 ppm (part per million))의 안정제, 예를 들어 3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시-톨루엔 (BHT), 4-메톡시페놀 (MOP), 또는 하이드로퀴논 (HQ)이 사용될 수 있지만, 필수적이지는 않다.
- [0087] 그러한 (메트)아크릴레이트 단량체는, 제1 단계에서, 자유-라디칼 올리고머화에 의해, 작용화된 올리고머 (즉, 아이소시아네이트와 반응할 수 있는 작용기를 함유하는 올리고머)를 제조하는 데 사용될 수 있다.
- [0088] 자유-라디칼 올리고머화는 전형적으로, 1작용화된 올리고머 또는 2작용화된 올리고머를 제조하기 위한, 1작용성 또는 2작용성 하이드록실- 또는 아미노-작용화된 사슬 전달제의 존재 하에 수행된다. 1작용성 사슬 전달제의 예에는 2-메르캅토에탄올, 3-메르캅토-2-부탄올, 3-메르캅토-2-프로판올, 3-메르캅토-1-프로판올, 및 2-메르캅토-에틸아민이 포함된다. 특히 적합한 1작용성 사슬 전달제는 2-메르캅토에탄올이다. 2작용성 사슬 전달제의 예에는 2개의 하이드록실 기 또는 아미노 기, 또는 1개의 하이드록실 기와 1개의 아미노 기를 갖는 것들이 포함된다. 2작용성 사슬 전달제의 적합한 예는 3-메르캅토-1,2-프로판다이올 (티오글리세롤)이다.
- [0089] 소정 실시 형태에서, 사슬 전달제는 메르캅탄이며, 이는 하나 이상의 아이소시아네이트-반응성 기로 작용화된다. 소정 실시 형태에서, 사슬 전달제는 메르캅탄이며, 이는 하나 이상의 알코올 또는 아민 기로 작용화된다. 소정 실시 형태에서, 사슬 전달제는 작용화되지 않은 메르캅탄이다.
- [0090] 소정 실시 형태에서 비-작용성 메르캅탄, 즉 추가적인 아이소시아네이트-반응성 기 (예를 들어, 하이드록시 기)를 함유하지 않는 메르캅탄이 사용된다. 그러한 메르캅탄을 사용하여 작용화된 올리고머를 제조하기 위하여, 하나 이상의 (메트)아크릴레이트가 아이소시아네이트 기와 반응할 수 있는 작용기를 갖는, (메트)아크릴레이트들의 혼합물과 비-작용성 메르캅탄을 반응시킨다. 작용화되지 않은 메르캅탄의 예에는 옥틸메르캅탄, 도데실메르캅탄, 옥타데실메르캅토프로피오네이트, 및 옥타데실메르캅탄이 포함된다. 아이소시아네이트 기와 반응을 진행할 수 있는 작용화된 (메트)아크릴레이트의 예는 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 3-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 및 4-하이드록시부틸(메트)아크릴레이트이다.
- [0091] 작용화된 올리고머를 제조하기 위하여, 자유-라디칼 개시제가 올리고머화를 개시하는 데 사용될 수 있다. 자유-라디칼 개시제에는 당업계에 공지된 것들이 포함되며, 특히, 아조 화합물, 예를 들어 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 2,2'-아조비스(아이소부티로니트릴) (AIBN) 및 2,2'-아조비스(2-시아노펜탄) 등, 하이드로퍼옥사이드, 예를 들어 쿠멘, t-부틸- 및 t-아밀-하이드로퍼옥사이드 등, 퍼옥시에스테르, 예를 들어 t-부틸퍼벤조에이트, 다이-t-부틸퍼옥시프탈레이트 등, 및 다이아실퍼옥사이드, 예를 들어 벤조일 퍼옥사이드, 라우로일 퍼옥사

이드 등이 포함된다.

- [0092] 작용화된 올리고머를 형성하기 위한 올리고머화 반응은 유기 자유-라디칼 반응에 적합한 매우 다양한 용매 중에서 수행될 수 있다. 특히 적합한 용매는 폴리카르보다이이미드를 형성하기 위한 후속 단계에서 아이소시아네이트 반응을 방해하지 않는 용매이다. 반응물은 용매 중에 임의의 적합한 농도, 예를 들어 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 5 중량% 내지 약 90 중량%로 존재할 수 있다. 적합한 용매의 예에는 지방족 및 지환족 탄화수소 (예를 들어, 헥산, 헵탄, 사이클로헥산), 에테르 (예를 들어, 다이에틸에테르, 글라임, 다이글라임, 다이아이소프로필 에테르), 에스테르 (예를 들어, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트), 케톤 (예를 들어, 아세톤, 메틸에틸 케톤, 메틸 아이소부틸 케톤), 및 이들의 혼합물이 포함된다.
- [0093] 작용화된 올리고머를 형성하기 위한 올리고머화 반응은 자유-라디칼 올리고머화 반응을 수행하기에 적합한 온도에서 수행될 수 있다. 사용하기 위한 특정 온도 및 용매는 시약의 용해도, 특정 개시제의 사용에 필요한 온도, 원하는 분자량 등과 같은 고려사항에 기초하여 당업자에 의해 용이하게 선택될 수 있다. 모든 개시제 및 모든 용매에 적합한 특정 온도를 열거하는 것은 실용적이지 않지만, 일반적으로 적합한 온도는 30℃ 및 150℃이다. 소정 실시 형태에서, 온도는 55℃ 및 90℃, 또는 75℃ 및 80℃이다. 반응 시간은 전형적으로 1 내지 24시간 이내, 및 종종 4 내지 15시간 이내이다.
- [0094] 소정 실시 형태에서, 올리고머는 메르캅탄과, 아이소시아네이트-유도된 기 (예를 들어, 우레탄 기 또는 우레아기) 및 16개 이상의 탄소 원자 (및 일부 실시 형태에서, 60개 이하의 탄소 원자)를 갖는 탄화수소 기를 포함하는 (메트)아크릴레이트 단량체의 올리고머화에 의해 제조되며, 메르캅탄:(메트)아크릴레이트의 몰 비는 1:4 내지 1:20이거나, 메르캅탄:(메트)아크릴레이트의 몰 비는 1:8 내지 1:16이다.
- [0095] 소정 실시 형태에서, 올리고머는 하기 화학식들 중 적어도 하나를 갖는다:
- [0096] [화학식 V]
- [0097] $Y^1-[R^1-NH-C(O)O-L^1-OC(O)C(R^2)-CH_2]_m-S-R^7-(T^1)_p;$
- [0098] [화학식 VI]
- [0099] $Y^2-[R^3-X^1-C(O)NH-L^2-OC(O)C(R^4)CH_2]_m-S-R^8-(T^2)_p;$ 또는
- [0100] [화학식 VII]
- [0101] $Y^3-[R^5-X^2-C(O)NH-Q-NH-C(O)O-L^3-OC(O)C(R^6)CH_2]_m-S-R^9-(T^3)_p.$
- [0102] 화학식 V, 화학식 VI, 및 화학식 VII에서, Y^1 , Y^2 , 및 Y^3 은, 각각, 독립적으로 H 또는 개시제 잔기이다. 개시제 잔기는 자유-라디칼 개시제, 예를 들어 아조 화합물, 예를 들어 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 2,2'-아조비스아이소부티로니트릴 (AIBN) 및 2,2'-아조비스(2-시아노헵탄) 등, 하이드로퍼옥사이드, 예를 들어 쿠멘, t-부틸- 및 t-아밀-하이드로퍼옥사이드, 퍼옥시에스테르, 예를 들어 t-부틸퍼벤조에이트 및 다이-t-부틸퍼옥시프탈레이트, 다이아실퍼옥사이드, 예를 들어 벤조일 퍼옥사이드 및 라우로일 퍼옥사이드의 잔기일 수 있다. 예를 들어, 올리고머를 제조하는 데 사용되는 자유-라디칼 개시제가 하기 구조: $H_3CH_2C-C(CH_3)(CN)-N=N-C(CH_3)(CN)-CH_2CH_3$ 을 갖는 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴) (V-59 개시제)인 경우, 잔기는 $-C(CH_3)(CN)-CH_2CH_3$ 인 것으로 여겨지지만, 잔기를 형성하는 개시제의 다른 단편(fragment)이 존재할 수 있다.
- [0103] 화학식 I, 화학식 II, 화학식 III, 및 화학식 IV에서 상기에 기재된 바와 같이, 화학식 V, 화학식 VI, 및 화학식 VII에서, R^1 , R^3 , 및 R^5 는, 각각, 독립적으로 16개 이상의 탄소 원자 (및 일부 실시 형태에서, 60개 이하의 탄소 원자, 및 일부 실시 형태에서 30개 이하의 탄소 원자)를 갖는 탄화수소 기이다.
- [0104] 화학식 V, 화학식 VI, 및 화학식 VII에서, R^2 , R^4 , 및 R^6 은, 각각, 독립적으로 H 또는 CH_3 이다.
- [0105] 화학식 I, 화학식 II, 화학식 III, 및 화학식 IV에서 상기에 기재된 바와 같이, 화학식 V, 화학식 VI, 및 화학식 VII에서, L^1 , L^2 , 및 L^3 은, 각각, 독립적으로 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 직쇄형 알킬렌기, 아릴렌기 (소정 실시 형태에서, 5 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 아릴렌기), 또는 이들의 조합이다.

- [0106] 화학식 III 및 화학식 IV에서 상기에 기재된 바와 같이, 화학식 VI 및 화학식 VII에서, X^1 및 X^2 는 독립적으로 O, S, -NH, 또는 $-N(R^{10})$ 이며, R^{10} 은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기 (소정 실시 형태에서, 알킬 기)이다.
- [0107] 화학식 IV에서 상기에 기재된 바와 같이, 화학식 VII에서, Q는 2가 아이소시아네이트 잔기이다.
- [0108] 화학식 V, 화학식 VI, 및 화학식 VII에서, 각각의 m은 독립적으로 2 내지 20의 정수이다. 소정 실시 형태에서, m은 4 내지 20의 정수이다.
- [0109] 화학식 V, 화학식 VI, 및 화학식 VII에서, R^7 , R^8 , 및 R^9 는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 2가 또는 3가 연결 기이다.
- [0110] 화학식 V, 화학식 VI, 및 화학식 VII에서, T^1 , T^2 , 및 T^3 은 독립적으로 -OH, -NH₂, 또는 -NH(R^{11})이며, R^{11} 은 H, 또는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기 (소정 실시 형태에서, 알킬 기)이다.
- [0111] 화학식 V, 화학식 VI, 및 화학식 VII에서, 각각의 p는 독립적으로 1 또는 2이다.
- [0112] 화학식 V, 화학식 VI, 및 화학식 VII에서, S는 황이다.
- [0113] 소정 실시 형태에서, 올리고머는 하기 화학식들 중 적어도 하나를 갖는다:
- [0114] [화학식 Va]
- [0115] $Y^1-[C_{18}H_{37}-NH-C(O)O-CH_2CH_2-OC(O)CH-CH_2]_m-S-CH_2CH_2-OH$;
- [0116] [화학식 VIa]
- [0117] $Y^2-[C_{18}H_{37}-OC(O)NH-CH_2CH_2-OC(O)CHCH_2]_m-S-CH_2CH_2-OH$; 또는
- [0118] [화학식 VIIa]
- [0119] $Y^3-[C_{18}H_{37}-OC(O)NH-C_6H_6-NH-C(O)O-CH_2CH_2-OC(O)CHCH_2]_m-S-CH_2CH_2-OH$.
- [0120] 화학식 Va, 화학식 VIa, 및 화학식 VIIa에서, Y^1 , Y^2 , 및 Y^3 은 독립적으로 상기에 기재된 바와 같은 개시제 잔기이다.
- [0121] 화학식 Va, 화학식 VIa, 및 화학식 VIIa에서, 각각의 m은 독립적으로 4 내지 20의 정수이고;
- [0122] 화학식 Va, 화학식 VIa, 및 화학식 VIIa에서, S는 황이다.
- [0123] 화학식 Va의 화합물은 화학식 V의 화합물의 범주 내에 속한다. 화학식 VIa의 화합물은 화학식 VI의 화합물의 범주 내에 속한다. 화학식 VIIa의 화합물은 화학식 VII의 화합물의 범주 내에 속한다.
- [0124] 아이소시아네이트-함유 올리고머를 형성하기 위한 작용화된 올리고머의 축합 반응
- [0125] 제2 단계에서는, 작용화된 (즉, 아이소시아네이트-반응성) 올리고머와 과량의 폴리아이소시아네이트의 축합 반응에 의해 아이소시아네이트-함유 올리고머 (즉, 하나 이상의 아이소시아네이트 말단 기를 갖는 아이소시아네이트 올리고머)가 제조된다. 폴리아이소시아네이트는 2작용성, 3작용성, 또는 더 고작용성 아이소시아네이트일 수 있다. 폴리아이소시아네이트는 또한 4개 이상의 아이소시아네이트를 갖는 중합체성 화합물 또는 4개 이상의 아이소시아네이트를 갖는 비중합체성 화합물을 포함할 수 있다. 그러한 축합 반응의 반응 생성물은 전형적으로 아이소시아네이트-함유 올리고머들의 혼합물이다.
- [0126] 다이아이소시아네이트의 예에는 4,4'-메틸렌다이페닐렌다이아이소시아네이트 (MDI), 2,4-톨루엔다이아이소시아네이트, 2,6-톨루엔 다이아이소시아네이트, o, m, 및 p-자일렌렌 다이아이소시아네이트, 4,4'-다이아이소시아나토다이페닐에테르, 3,3'-다이클로로-4,4'-다이아이소시아나토다이페닐메탄, 4,4'-다이페닐다이아이소시아네이트, 4,4'-다이아이소시아나토다이벤질, 3,3'-다이메톡시-4,4'-다이아이소시아나토다이페닐, 3,3'-다이메틸-4,4'-다이아이소시아나토다이페닐, 2,2'-다이클로로-5,5'-다이메톡시-4,4'-다이아이소시아나토 다이페닐, 1,3-다이아이소시아나토벤젠, 1,2-나프틸렌 다이아이소시아네이트, 4-클로로-1,2-나프

틸렌 다이아이소시아네이트, 1,3-나프틸렌 다이아이소시아네이트, 및 1,8-다이니트로-2,7-나프틸렌 다이아이소시아네이트; 지방족 다이아이소시아네이트, 예를 들어 3-아이소시아나토메틸-3,5,5-트라이메틸사이클로헥실아이소시아네이트; 3-아이소시아나토메틸-3,5,5-트라이메틸사이클로헥실아이소시아네이트; 지방족 다이아이소시아네이트, 예를 들어 1,6-헥사메틸렌다이아이소시아네이트, 2,2,4-트라이메틸-1,6-헥사메틸렌다이아이소시아네이트, 및 1,2-에틸렌다이아이소시아네이트; 환형 다이아이소시아네이트, 예를 들어 아이소포론 다이아이소시아네이트 (IPDI) 및 다이사이클로헥실메탄-4,4'-다이아이소시아네이트가 포함된다. 트라이아이소시아네이트의 예에는 지방족 트라이아이소시아네이트, 예를 들어 1,3,6-헥사메틸렌트라이아이소시아네이트 및 방향족 트라이아이소시아네이트, 예를 들어 트라이-(4-아이소시아나토펜일)-메탄이 포함된다. 중합체성 아이소시아네이트의 예에는 폴리메틸렌폴리페닐아이소시아네이트 (PAPI)가 포함된다.

[0127] 특히 적합한 아이소시아네이트는, MDI 및 PAPI를 포함하는 방향족 아이소시아네이트이다. 특히 적합한 다이아이소시아네이트는, MDI를 포함하는 방향족 아이소시아네이트이다.

[0128] 소정 실시 형태에서, 작용화된 (아이소시아네이트-반응성) 올리고머에 더하여, 하나 이상의 추가적인 아이소시아네이트-반응성 화합물이 아이소시아네이트-함유 올리고머를 제조하는 데 사용될 수 있다. 소정 실시 형태에서, 반응물 고품질의 중량을 기준으로, 50 중량 퍼센트 (중량%) 이하, 30 중량% 이하, 또는 20 중량% 이하의 그러한 아이소시아네이트-반응성 화합물이 아이소시아네이트-함유 올리고머 및 결과로서 생기는 폴리카르보다이미드를 제조하는 데 사용될 수 있다.

[0129] 그러한 추가적인 아이소시아네이트-반응성 화합물은, 2 내지 60개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기; 중량 평균 분자량이 200 이상인 폴리다이메틸실록산 세그먼트; 2 내지 100개의 알킬렌 옥사이드 반복 단위를 포함하는 2가 폴리옥시알킬렌 기 - 알킬렌옥사이드 단위는 2 내지 10개의 탄소 원자를 가짐 -; 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0130] 그러한 추가적인 아이소시아네이트-반응성 화합물은 전형적으로 1개 또는 2개의 아이소시아네이트-반응성 기를 함유하는 화합물이며, 1작용성, 2작용성, 3작용성 및 다작용성 알코올, 티올, 및 아민을 포함한다. 추가적인 아이소시아네이트-반응성 화합물은 플루오르화되지 않은 것이다. 단일 화합물 또는 상이한 화합물들의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0131] 예에는 알칸올, 예를 들어 메탄올, 에탄올, n-프로필알코올, 아이소프로필 알코올, n-부틸 알코올, 아이소부틸 알코올, t-부틸 알코올, n-아밀 알코올, t-아밀 알코올, 2-에틸헥산올, 글리시돌, (아이소)스테아릴 알코올, 베헤닐 알코올, 분지형 장쇄 알칸올, 예를 들어 게르베(Guerbet) 알코올 (C-14 내지 C-32 알킬 사슬을 갖는 2-알킬 알칸올, 독일 소재의 사솔(Sasol)로부터 입수가가능), 폴리(오이알킬렌) 기를 포함하는 알코올, 예를 들어 폴리에틸렌글리콜의 메틸 또는 에틸 에테르, 에틸렌옥사이드 및/또는 프로필렌옥사이드의 랜덤 또는 블록 공중합체의 하이드록실-종결된 메틸 또는 에틸 에테르, 및 폴리실록산 (예를 들어, 폴리다이메틸실록산) 기-함유 알코올이 포함된다. 추가의 예에는 다이올, 예를 들어 1,4-부탄다이올, 1,6-헥산다이올, 1-10-데칸다이올, 4,4'-아이소프로필리덴 다이페놀 (비스페놀 A), 글리세롤, 펜타에리트리톨, 다이펜타에리트리톨; 폴리에스테르 다이올, 예를 들어 폴리카프로락톤 다이올, 지방산 이량체 다이올, 및 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 옥시알킬렌 기를 갖는 폴리(옥시)알킬렌다이올, 예를 들어 $-OCH_2CH_2-$, $-O(CH_2)_4-$, $-OCH_2CH_2CH_2-$, $-OCH(CH_3)CH_2-$, 및 $-OCH(CH_3)CH(CH_3)-$ (상기 폴리(옥시알킬렌) 내의 옥시알킬렌 단위는, 폴리프로필렌글리콜에서와 같이, 동일할 수 있거나, 또는 혼합물로서 존재할 수 있음), 및 에스테르 다이올, 예를 들어 글리세롤 모노스테아레이트 및 폴리실록산-함유 (예를 들어, 폴리다이메틸실록산-함유) 다이올이 포함된다.

[0132] 추가의 적합한 아이소시아네이트-반응성 화합물에는 아미노-함유 화합물, 예를 들어 옥타데실아민, 다이(옥타데실)아민, 1,6-헥사메틸렌디아민, 아미노-종결된 폴리에틸렌옥사이드 또는 프로필렌옥사이드 또는 이들의 공중합체, 폴리에틸렌옥사이드 또는 폴리프로필렌옥사이드 또는 이들의 공중합체의 아미노-종결된 메틸 또는 에틸 에테르, 및 아미노 기-종결된 폴리실록산, 예를 들어, 폴리다이메틸실록산이 포함된다.

[0133] 또한 추가의 적합한 아이소시아네이트-반응성 화합물에는 티올-함유 화합물, 예를 들어 옥타데실메르캅탄, 도데실메르캅탄, 옥타데실메르캅토프로피오네이트, 1,4-부탄다이티올, 및 1,6-헥산다이티올이 포함된다.

[0134] 소정 실시 형태에서, 추가적인 아이소시아네이트-반응성 2작용성 화합물은 하기 화학식을 갖는다:

[0135] [화학식 VIII]

- [0136] $H-X^3-(CH_2)_r-(Z^1)_o-(CH_2)_s-X^4-H$.
- [0137] 화학식 VIII에서, X^3 및 X^4 는 독립적으로 S, -NH, $-N(R^{10})$ 또는 O이며, R^{10} 은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기 (소정 실시 형태에서, 알킬 기)이다. R^{10} 탄화수소 기의 예에는 메틸, 에틸, 테실, 옥타데실 등과 같은 알킬 기가 포함된다.
- [0138] 화학식 VIII에서, r 및 s는 독립적으로 1 내지 12 (및 소정 실시 형태에서, 1 내지 10)의 정수이다.
- [0139] 화학식 VIII에서, o는 0 또는 1이다.
- [0140] 화학식 VIII에서, Z^1 은, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 직쇄형 알킬렌 기; 2 내지 100개의 다이메틸실록산 반복 단위를 포함하는 2가 폴리다이메틸실록산 기; 2 내지 100개의 알킬렌 옥사이드 반복 단위를 포함하는 2가 알킬렌 옥사이드 기; 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 분지형 또는 직쇄형 알킬렌 기의 예에는 $-C_2H_4-$, $-C_3H_6-$, $-C_4H_8-$ 등이 포함된다. 2가 폴리다이메틸실록산 기의 예에는 $-CH_2CH_2CH_2(Si(CH_3)_2O)_q-CH_2CH_2CH_2-$ (여기서, q는 2 내지 100의 정수임)가 포함된다. 2가 알킬렌 옥사이드 기의 예에는 $-(CH_2CH_2O)_q-$ (여기서, q는 2 내지 100의 정수임)가 포함된다.
- [0141] 화학식 VIII의 화합물의 예에는 에틸렌글리콜, 1,10-데칸다이올, 1,6-헥사메틸렌다이아민, MW가 200 내지 1000인 폴리에틸렌글리콜 등이 포함된다.
- [0142] 아이소시아네이트-반응성 화합물은 단독으로 또는 조합으로 사용될 수 있다.
- [0143] 대안적으로, 아이소시아네이트-반응성 화합물, 예를 들어, 화학식 VIII의 2작용성 화합물은 카르보다이이미드화 반응 혼합물에서 소모될 수 있다 (단계 3, 하기에 논의됨).
- [0144] 축합 반응에 의해 아이소시아네이트-함유 올리고머를 형성하는 이러한 제2 단계는 당업자에게 잘 알려진 통상적인 조건 하에서 수행될 수 있다. 소정 실시 형태에서, 축합 반응은 에틸아세테이트, 아세톤, 메틸 아이소부틸 케톤 등과 같은 극성 용매 중에서 건조 조건 하에 수행된다. 적합한 반응 온도는 사용되는 특정 시약, 용매 및 촉매에 기초하여 당업자에 의해 용이하게 결정될 것이다. 모든 상황에 적합한 특정 온도를 열거하는 것은 실용적이지 않지만, 일반적으로 적합한 온도는 실온 내지 120°C이다.
- [0145] 소정 실시 형태에서 축합 반응은 존재하는 촉매가 없이 수행된다. 소정 실시 형태에서 축합 반응은 존재하는 촉매를 사용하여 수행되며; 이러한 촉매는 당업자에게 잘 알려져 있고, 예를 들어, 주석-촉매, 예를 들어 다이부틸주석다이하이드라이드 또는 주석옥토에이트를 포함한다.
- [0146] 소정 실시 형태에서, 작용화된 올리고머 (및 결과로서 생기는 아이소시아네이트-함유 올리고머)의 중량 평균 분자량은 600 달톤 이상, 또는 1500 달톤 이상, 또는 2000 달톤 이상일 수 있다.
- [0147] 소정 실시 형태에서, 작용화된 올리고머 (및 결과로서 생기는 아이소시아네이트-함유 올리고머)의 중량 평균 분자량은 50,000 달톤 이하, 또는 30,000 달톤 이하, 또는 10,000 달톤 이하일 수 있다.
- [0148] 아이소시아네이트-함유 올리고머의 카르보다이이미드화 반응
- [0149] 본 발명의 폴리카르보다이이미드 화합물은, 적합한 촉매의 존재 하에, 하나 이상의 아이소시아네이트 말단 기 및 2개 이상의 반복 단위를 갖는 올리고머의 축합 반응에 의해 형성될 수 있다.
- [0150] 적합한 촉매의 대표적인 예는, 예를 들어, 미국 특허 제2,941,988호, 미국 특허 제3,862,989호, 및 미국 특허 제3,896,251호에 기재되어 있다. 예에는 3-메틸-1-페닐-2-포스폴렌-1-옥사이드 (MPPPO), 1-에틸-3-포스폴렌, 1-에틸-3-메틸-3-포스폴렌-1-옥사이드, 1-에틸-3-메틸-3-포스폴렌-1-설파이드, 1-에틸-3-메틸-포스폴리딘, 1-에틸-3-메틸-포스폴리딘-1-옥사이드, 3-메틸-1-페닐-3-포스폴렌-1-옥사이드 및 바이사이클릭 테르펜 알킬 또는 하이드로카르빌 아릴 포스핀 옥사이드 또는 캄펜 페닐 포스핀 옥사이드가 포함된다.
- [0151] 사용되는 촉매의 특정 양은 촉매 그 자체 및 아이소시아네이트의 반응성에 따라 크게 좌우될 것이다. 하나 이상의 아이소시아네이트 기를 갖는 올리고머 100부당 촉매 0.05 내지 5부의 농도 범위가 일반적으로 적합하다.
- [0152] 소정 실시 형태에서, 아이소시아네이트-함유 올리고머 (하나 이상의 아이소시아네이트 말단 기 및 2개 이상의 반복 단위를 포함하는 것, 여기서, 각각의 반복 단위는 16개 이상의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 탄화수소 기를 포함함)에 더하여, 카르보다이이미드화 반응 혼합물은 아이소시아네이트-함유 올리고머 이외에 추가적인 아

이소시아네이트 화합물을 추가로 포함할 수 있다. 그러한 추가적인 아이소시아네이트 화합물에는 모노-아이소시아네이트뿐만 아니라, 예를 들어, MDI 및 PAPI를 포함하는, 상기에 기재된 것과 같은, 다이-, 트라이-, 또는 폴리-아이소시아네이트가 포함된다.

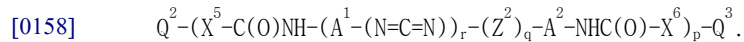
[0153] 소정 실시 형태에서, 반응물 고형물의 중량을 기준으로, 90 중량 퍼센트 (중량%) 이하, 70 중량% 이하, 또는 50 중량% 이하, 또는 30 중량% 이하, 또는 20 중량% 이하의 그러한 추가적인 아이소시아네이트 화합물이 폴리카르보다이이미드를 제조하는 데 사용될 수 있다.

[0154] 카르보다이이미드화의 이러한 제3 단계는 당업자에게 잘 알려진 통상적인 조건 하에서 수행될 수 있다. 소정 실시 형태에서, 카르보다이이미드화 반응은 에틸아세테이트, 아세톤, 메틸 아이소부틸 케톤 등과 같은 극성 용매 중에서 건조 조건 하에 수행된다. 적합한 반응 온도는 사용되는 특정 시약, 용매 및 촉매에 기초하여 당업자에 의해 용이하게 결정될 것이다. 모든 상황에 적합한 특정 온도를 열거하는 것은 실용적이지 않지만, 일반적으로 적합한 온도는 70°C 내지 100°C이다. 소정 실시 형태에서, 반응은 75°C 내지 95°C의 온도에서 수행된다.

[0155] 3단계 공정의 일 실시 형태에서, 단계 2 및 단계 3은 동시에 수행된다. 즉, 축합 반응(단계 2) 및 카르보다이이미드 반응(단계 3)이 동시에 수행된다.

[0156] 소정 실시 형태에서, 폴리카르보다이이미드 화합물은 하기 화학식을 갖는다:

[0157] [화학식 IX]



[0159] 화학식 IX에서, X^5 및 X^6 은 독립적으로 S, -NH, -N(R^{11}) 또는 O이며, R^{11} 은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기 (예를 들어, 알킬 기)이다. 화학식 IX의 소정 실시 형태에서, X^5 및 X^6 은 독립적으로 -NH, -N(R^{11}) 또는 O이며, R^{11} 은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기 (예를 들어, 알킬 기)이다. R^{11} 알킬 기의 예에는 메틸, 에틸, 옥틸, 및 옥타데실이 포함된다. 화학식 IX의 소정 실시 형태에서, X^5 및 X^6 은 둘 모두 O (산소)이다.

[0160] 화학식 IX에서, A^1 및 A^2 는 독립적으로 유기 다이아이소시아네이트 화합물로부터 아이소시아네이트 기를 제거하여 얻어지는 유기 다이아이소시아네이트 화합물의 잔기이다. 그러한 다이아이소시아네이트의 예에는 4,4'-메틸렌비스(페닐 아이소시아네이트), 폴리메틸렌 폴리페닐아이소시아네이트, 또는 2,4-톨루엔 다이아이소시아네이트가 포함된다. 화학식 IX의 소정 실시 형태에서, A^1 및 A^2 는 독립적으로 4,4'-메틸렌비스(페닐 아이소시아네이트), 폴리메틸렌 폴리페닐아이소시아네이트, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 유기 다이아이소시아네이트 화합물의 잔기이다. 이러한 경우에, "잔기"는 유기 다이아이소시아네이트 화합물로부터 아이소시아네이트 기를 제거하여 얻어진다. 화학식 IX의 소정 실시 형태에서, A^1 및 A^2 는 독립적으로 4,4'-메틸렌비스(페닐 아이소시아네이트)로부터 아이소시아네이트 기를 제거하여 얻어지는 4,4'-메틸렌비스(페닐 아이소시아네이트)의 잔기이다.

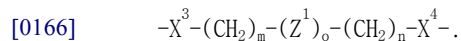
[0161] 화학식 IX에서, q는 0 또는 1이다. 소정 실시 형태에서, q는 0이다.

[0162] 화학식 IX에서, p는 1 내지 10의 정수이다. 소정 실시 형태에서, p는 1이다.

[0163] 화학식 IX에서, r은 1 내지 20의 정수이다. 화학식 IX의 소정 실시 형태에서, r은 2 내지 10의 정수이다. 소정 실시 형태에서, r은 4 내지 10의 정수이다.

[0164] 화학식 IX에서, Z^2 는 하기 화학식의 2가 기이다:

[0165] [화학식 X]



[0167] (화학식 IX의 2가 Z^2 기인) 화학식 X에서, X^3 및 X^4 는 독립적으로 S, -NH, -N(R^{11}) 또는 O이며, R^{11} 은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기 (예를 들어, 알킬 기)이다. R^{11} 알킬 기의 예에는 메틸, 에틸, 옥틸, 및 옥

타데실이 포함된다.

- [0168] (화학식 IX의 2가 Z^2 기인) 화학식 X에서, m 및 n은 독립적으로 1 내지 12 (및 소정 실시 형태에서, 1 내지 10)의 정수이다.
- [0169] (화학식 IX의 2가 Z^2 기인) 화학식 X에서, o는 0 또는 1이다.
- [0170] (화학식 IX의 2가 Z^2 기인) 화학식 X에서, Z^1 은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 직쇄형 알킬렌 기; 2 내지 100개의 다이메틸실록산 반복 단위를 포함하는 2가 폴리다이메틸실록산 기; 2 내지 100개의 알킬렌 옥사이드 반복 단위를 포함하는 2가 알킬렌 옥사이드 기; 및 이들의 조합으로부터 선택된다.
- [0171] 화학식 IX에서, Q^2 및 Q^3 은 독립적으로, 2개 이상의 탄소 원자 (소정 실시 형태에서, 60개 이하의 탄소 원자, 또는 30개 이하의 탄소 원자)를 갖는 탄화수소 기; 및 하기 화학식:
- [0172] [화학식 XI]
- [0173] $-(CH_2)_a-S-U$
- [0174] 를 갖는 기로부터 선택되되, 단, Q^2 및 Q^3 둘 모두가 2개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기일 수는 없다.
- [0175] 화학식 IX의 화합물의 소정 실시 형태에서, Q^2 및 Q^3 은 독립적으로, 2개 이상의 탄소 원자 (소정 실시 형태에서, 60개 이하의 탄소 원자, 또는 30개 이하의 탄소 원자)를 갖는 탄화수소 기이다. 그러한 탄화수소 기의 예에는 옥타데실 (C18) 기, 아라키딜 (C20) 기, 베헤닐 (C22) 기, 리그노세틸 (C24) 기, 세틸 (C26) 기, 몬타닐 (C28) 기, 또는 미리실 (C30) 기, 2-도데실헥사데실 (C28 분지형) 기, 2-테트라데실옥타데실 (C32 분지형) 기, 30 내지 60개의 탄소 원자의 장쇄 선형 알킬 기 (유니린 브랜드로 입수가가능함)가 포함된다. 소정 실시 형태에서, 그러한 탄화수소 기는 옥타데실 기, 베헤닐 기, 및 2-테트라데실옥타데실 기로부터 선택된다.
- [0176] 화학식 IX의 화합물의 소정 실시 형태에서, Q^2 및 Q^3 은 독립적으로 하기 화학식을 갖는 기이다:
- [0177] [화학식 XI]
- [0178] $-(CH_2)_a-S-U$.
- [0179] (화학식 IX의 Q^2 및/또는 Q^3 기 중 하나인) 화학식 XI에서, "a"는 1 내지 10의 정수이다. 소정 실시 형태에서, "a"의 값은 2이다.
- [0180] (화학식 IX의 Q^2 및/또는 Q^3 기 중 하나인) 화학식 XI에서, S는 황이다.
- [0181] (화학식 IX의 Q^2 및/또는 Q^3 기 중 하나인) 화학식 XI에서, U는, (메트)아크릴레이트 단량체의 2 내지 20개의 반복 단위를 포함하는 올리고머 - 각각의 반복 단위는 독립적으로 16개 이상의 탄소 원자 (및 소정 실시 형태에서, 60개 이하의 탄소 원자, 또는 30개 이하의 탄소 원자)를 갖는 알킬 기를 포함함 -; 우레탄-함유 (메트)아크릴레이트 단량체의 2 내지 20개의 반복 단위를 포함하는 올리고머 - 각각의 반복 단위는 독립적으로 16개 이상의 탄소 원자 (및 소정 실시 형태에서, 60개 이하의 탄소 원자 또는 30개 이하의 탄소 원자)를 갖는 알킬 기를 포함함 -; 우레아-함유 (메트)아크릴레이트 단량체의 2 내지 20개의 반복 단위를 포함하는 올리고머 - 각각의 반복 단위는 독립적으로 16개 이상의 탄소 원자 (및 소정 실시 형태에서, 60개 이하의 탄소 원자 또는 30개 이하의 탄소 원자)를 갖는 알킬 기를 포함함 -; 및 이들의 조합으로부터 선택된다.
- [0182] (화학식 IX의 Q^2 및/또는 Q^3 기 중 하나인) 화학식 XI에서, U는, 옥타데실(메트)아크릴레이트; 베헤닐(메트)아크릴레이트; 탄화수소 사슬에 30개 이하의 탄소 원자를 갖는 (메트)아크릴레이트; 옥타데실 아이소시아네이트와 4-하이드록시부틸 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물; 옥타데실 아이소시아네이트와 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물; 옥타데실 아이소시아네이트와 3-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물; 옥타데칸올과 2-아이소시아나토에틸 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물; 베헤닐 알코올과 2-아이소시아나토에틸 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물; 2,4-톨루엔다이아이소시아네이트와 옥타데칸올 및 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물; 2,4-톨루엔다이아이소시아네이트와 베헤닐 알코올 및 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물; 2,4-톨루엔다이아이소시아네이트와 옥타데칸올 및 4-하이드록시부틸 (메트)아

크릴레이트의 반응 생성물; 2,4-톨루엔다이아이소시아네이트와 베헤닐 알코올 및 4-하이드록시부틸 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물; 2,4-톨루엔다이아이소시아네이트와 옥타데칸올 및 3-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물; 2,4-톨루엔다이아이소시아네이트와 베헤닐 알코올 및 3-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물; 및 이들의 조합으로부터 선택되는 단량체의 2 내지 20개의 반복 단위를 포함하는 올리고머이다.

[0183] (화학식 IX의 Q^2 및/또는 Q^3 기 중 하나인) 화학식 XI에서, U는, 옥타데실(메트)아크릴레이트, 베헤닐(메트)아크릴레이트, 2-테트라데실옥타데실(메트)아크릴레이트, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 단량체의 2 내지 20개의 반복 단위를 포함하는 올리고머이다.

[0184] 소정 실시 형태에서, U는 옥타데실아크릴레이트의 4 내지 20개의 반복 단위의 올리고머이다.

[0185] 소정 실시 형태에서, U는 옥타데칸올과 2-아이소시아나토에틸 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물의 4 내지 20개의 반복 단위의 올리고머이다.

[0186] 소정 실시 형태에서, X^5 및 X^6 은 각각 0이고; A^1 및 A^2 는 각각 4,4'-메틸렌비스(페닐 아이소시아네이트)로부터 아이소시아네이트 기를 제거하여 얻어지는 4,4'-메틸렌비스(페닐 아이소시아네이트)의 잔기이고; q는 0이고; . p는 1이고; r은 4 내지 10의 정수이고; Q^2 및 Q^3 은 독립적으로 하기 화학식:

[0187] [화학식 XI]

[0188] $-(CH_2)_a-S-U$

[0189] (상기 식에서, a는 2이고, S는 황이고, U는 옥타데실아크릴레이트의 4 내지 20개의 반복 단위의 올리고머임)를 갖는, 화학식 IX의 폴리카르보다이이미드 화합물이 처리 조성물 또는 방법에 사용될 수 있다.

[0190] 소정 실시 형태에서, X^5 및 X^6 은 각각 0이고; A^1 및 A^2 는 각각 4,4'-메틸렌비스(페닐 아이소시아네이트)로부터 아이소시아네이트 기를 제거하여 얻어지는 4,4'-메틸렌비스(페닐 아이소시아네이트)의 잔기이고; q는 0이고; . p는 1이고; r은 4 내지 10의 정수이고; Q^2 및 Q^3 은 독립적으로 하기 화학식:

[0191] [화학식 XI]

[0192] $-(CH_2)_a-S-U$

[0193] (상기 식에서, a는 2이고, S는 황이고, U는 옥타데칸올과 2-아이소시아나토에틸 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물의 4 내지 20개의 반복 단위의 올리고머임)를 갖는, 화학식 IX의 폴리카르보다이이미드 화합물이 처리 조성물 또는 방법에 사용될 수 있다.

[0194] 화학식 IX의 폴리카르보다이이미드 화합물의 구체적인 예는 하나 이상의 아이소시아네이트 말단 기 및 2개 이상의 반복 단위를 포함하는 올리고머의 카르보다이이미드화 반응으로부터 유도될 수 있으며, 각각의 반복 단위는 16개 이상의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 탄화수소 기를 포함한다. 아이소시아네이트 말단 기를 갖는 그러한 올리고머는, 후속 카르보다이이미드화를 야기하는 촉매의 존재 하에, 다이아이소시아네이트 및 아크릴레이트 올리고머로부터 제조될 수 있다. 그러한 예에서, 하나 이상의 아이소시아네이트 말단 기 및 2개 이상의 반복 단위를 포함하는 올리고머는, 단리 없이 반응 혼합물에서 형성된다 (즉, 이는 원 위치에서 형성된다).

[0195] 예를 들어, 폴리카르보다이이미드 화합물은 4,4'-메틸렌비스(페닐 아이소시아네이트) (MDI) 및 작용화된 아크릴레이트 올리고머를 포함하는 카르보다이이미드화 반응 혼합물의 카르보다이이미드화 반응으로부터 유도될 수 있다. 그러한 아이소시아네이트 및 작용화된 아크릴레이트 올리고머는 2:1 내지 10:1의 몰 비로 반응 혼합물에 존재할 수 있다. 이의 예는 실시예 섹션의 실시예 1, 실시예 2, 및 실시예 6에 기재되어 있다.

[0196] 아이소시아네이트-함유 올리고머를 제조하는 데 사용되는 작용화된 아크릴레이트 올리고머의 예에는 예를 들어 하기를 포함하는 올리고머화 반응 혼합물의 반응에 의해 제조되는 것들이 포함된다: (1) 1:4 내지 1:20의 몰 비의 메르캅토에탄올 및 옥타데실 아크릴레이트 (이 반응은 실시예 섹션의 실시예 1에 예시됨); (2) 메르캅토에탄올, 및 옥타데실 아이소시아네이트 (즉, 스테아릴 아이소시아네이트)와 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물 - 메르캅토에탄올 및 반응 생성물 (예를 들어, $C_{18}H_{37}-NHC(O)O-CH_2CH_2-OC(O)CH=CH_2$)은 1:4 내지 1:20의 몰 비로 반응됨 - (이 반응은 실시예 섹션의 실시예 2에 예시됨); 및 (3) 메르캅토에탄올, 및 옥타데칸올

(즉, 스테아릴 알코올)과 2-아이소시아나토에틸 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물 - 메르캅토에탄올 및 반응 생성물 (화학식 III, $R^4-X^1-C(O)NH-L^2-OC(O)C(R^2)=CH_2$ (여기서, R^4 는 스테아릴이고, X^1 은 O이고, L^2 는 에틸이고, R^2 는 H임)의 단량체)은 1:4 내지 1:20의 물 비로 반응됨 - (이 반응은 실시예 섹션의 실시예 6에 예시됨).

- [0197] 처리 조성물
- [0198] 하나 이상의 폴리카르보다이이미드 화합물, 및 선택적으로 하나 이상의 파라핀 왁스를 포함하는 처리 조성물은, 바람직하게는 수성 조성물, 특히 물 중의 수성 분산물로서 사용된다.
- [0199] 카르보다이이미드화 반응의 완료 후에, 최종 반응 혼합물은, 분산물을 안정화시키기 위해 충분한 양의 계면활성제 또는 계면활성제들의 혼합물을 사용하여 물 중에 분산될 수 있다. 폴리카르보다이이미드, 또는 이의 혼합물은 보통 용매 중의 용액으로 제조된다. 결과로서 생기는 폴리카르보다이이미드, 또는 이의 혼합물은, 이어서 계면활성제 또는 유화제의 도움으로 격렬하게 혼합 및 균질화하고, 예를 들어 만톤 가울린(Manton Gaulin) 균질화기 또는 초음파 균질화기에 의해 후속적으로 균질화함으로써 물 중에 분산될 수 있다. 용매의 후속 증류에 의해 유기 용매-무함유 분산물이 얻어질 수 있다.
- [0200] 전형적인 분산물은 카르보다이이미드 화합물 또는 카르보다이이미드 화합물들의 혼합물 100 중량부를 기준으로 70 내지 20,000 중량부의 양의 물을 함유할 것이다. 계면활성제 또는 계면활성제들의 혼합물은 바람직하게는 카르보다이이미드 화합물 또는 카르보다이이미드 화합물들의 혼합물 100 중량부를 기준으로 1 내지 25 중량부, 또는 5 내지 15 중량부의 양으로 존재한다.
- [0201] 본 발명의 처리 조성물은 통상적인 양이온성, 비이온성, 음이온성, 및/또는 쯔비터이온성 (즉, 양쪽성) 계면활성제 (즉, 유화제)를 포함할 수 있다. 예를 들어, 비이온성 계면활성제 및 이온성 계면활성제를 함유하는 계면활성제들의 혼합물이 사용될 수 있다. 적합한 비이온성 계면활성제, 예를 들어 터지톨(TERGITOL), 트윈(TWEEN) 등은 높은 HLB 값 또는 낮은 HLB 값을 가질 수 있다. 적합한 양이온성 계면활성제에는 모노- 또는 바이-테일 (tail) 암모늄 염이 포함된다. 적합한 음이온성 계면활성제에는 설포산 및 카르복실산 지방족 화합물 및 그들의 염, 예컨대 소듐도데실벤젠설포네이트 (프랑스 소재의 로디아(Rhodia)로부터 입수가 가능함) 등이 포함된다. 적합한 양쪽성 계면활성제에는 코코베타인, 설포베타인, 아민-옥사이드 등이 포함된다.
- [0202] 소정 실시 형태에서, 본 발명의 처리 조성물에 사용하기에 적합한 계면활성제는 국제특허 공개 WO 2013/162704 호에 기재되어 있다.
- [0203] 다양한 방법이 본 발명의 하나 이상의 폴리카르보다이이미드 (PCD) 및 하나 이상의 파라핀 왁스를 포함하는 처리 조성물을 제조하기 위해 사용될 수 있다.
- [0204] 한 방법에서는, 파라핀 왁스를 용매, 또는 용매들의 혼합물에 용해시켜, 제1 용액 (A)을 형성한다. 하나 이상의 계면활성제를 물에 용해시켜 제2 용액 (B)을 형성한다. 이어서, 용액 A 및 용액 B를 함께 혼합하고 유화시켜 왁스 에멀전을 형성한다. 이어서, 왁스 에멀전을, 상기에 기재된 바와 같이 형성된 PCD 에멀전과 혼합하여, 하나 이상의 파라핀 왁스 및 하나 이상의 PCD를 갖는 최종 처리 조성물을 형성한다.
- [0205] 두 번째 방법에서는, 파라핀 왁스를 용매, 또는 용매들의 혼합물에 용해시켜, 제1 용액 (A)을 형성한다. 제조된, 용매(들) 중의 하나 이상의 PCD (용액 C)를 용액 A에 혼합하여 용매계 혼합물 (D)을 형성한다. 하나 이상의 계면활성제를 물에 용해시켜 용액 (B)을 형성한다. 이어서, 용액 D 및 용액 B를 함께 혼합하고 유화시켜 왁스/PCD 공-에멀전(co-emulsion)을 형성한다. 이어서, 왁스 에멀전을, 상기에 기재된 바와 같이 형성된 PCD 에멀전과 혼합하여, 하나 이상의 파라핀 왁스 및 하나 이상의 PCD를 갖는 최종 처리 조성물을 형성한다.
- [0206] 또한, 본 발명의 처리 조성물은 유착 용매(coalescing solvent), 동결 방지 용매, 유화제, 또는 하나 이상의 미생물에 대한 안정제 중 하나 이상을 추가로 포함할 수 있다.
- [0207] 예시적인 실시 형태
- [0208] 실시 형태 1은 섬유질 기재를 처리하는 방법이며, 상기 방법은 상기 섬유질 기재를 발수성으로 (및 소정 실시 형태에서, 내구성 있게 발수성으로) 만들기 위해 충분한 양으로 불소-무함유 처리 조성물을 적용하는 단계를 포함하며,
- [0209] 상기 처리 조성물은
- [0210] 하나 이상의 올리고머를 포함하는 카르보다이이미드화 반응 혼합물의 카르보다이이미드화 반응으로부터 유도된

하나 이상의 폴리카르보다이이미드 화합물을 포함하고, 상기 올리고머는 하나 이상의 아이소시아네이트 말단 기 및 2개 이상의 반복 단위를 포함하고, 상기 2개 이상의 반복 단위의 각각은 16개 이상의 탄소 원자 (및 소정 실시 형태에서 60개 이하의 탄소 원자, 또는 30개 이하의 탄소 원자)를 갖는 하나 이상의 탄화수소 기를 포함한다 (소정 실시 형태에서, 상기 올리고머는 16개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기를 갖는 (메트)아크릴레이트 단량체 70 중량% 이상으로부터 제조되는 반면, 소정 실시 형태에서, 상기 올리고머는 16개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기를 갖는 (메트)아크릴레이트 단량체로부터만 제조된다).

- [0211] 실시 형태 2는, 상기 올리고머는 하나 이상의 아이소시아네이트 말단 기 및 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 단량체의 2개 이상의 반복 단위를 포함하고, 상기 (메트)아크릴레이트 단량체는 하기 화학식을 갖는, 실시 형태 1의 방법이다:
- [0212] [화학식 I]
- [0213] $R^1-OC(O)C(R^2)=CH_2$
- [0214] 상기 식에서,
- [0215] R^1 은 16개 이상의 탄소 원자 (및 소정 실시 형태에서, 60개 이하의 탄소 원자, 또는 30개 이하의 탄소 원자)를 갖는 탄화수소 기를 포함하고;
- [0216] R^2 는 H 또는 CH_3 임.
- [0217] 실시 형태 3은, 화학식 I의 (메트)아크릴레이트 단량체는 하기 화학식의 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 단량체로부터 선택되는, 실시 형태 2의 방법이다:
- [0218] [화학식 II]
- [0219] $R^3-NHC(O)O-L^1-OC(O)C(R^2)=CH_2$;
- [0220] [화학식 III]
- [0221] $R^4-X^1-C(O)NH-L^2-OC(O)C(R^2)=CH_2$; 또는
- [0222] [화학식 IV]
- [0223] $R^5-X^2-C(O)NH-Q^1-NHC(O)O-L^3-OC(O)C(R^2)=CH_2$;
- [0224] 상기 식에서,
- [0225] 각각의 R^2 는 독립적으로 H 또는 CH_3 이고;
- [0226] R^3 , R^4 , 및 R^5 는 독립적으로 16 내지 60개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기이고 (소정 실시 형태에서, R^4 및 R^5 는 분지형이고);
- [0227] L^1 , L^2 , 및 L^3 은 독립적으로 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 직쇄형 알킬렌 기, 아릴렌 기 (소정 실시 형태에서, 5 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 아릴렌 기), 또는 이들의 조합이고;
- [0228] X^1 및 X^2 는 독립적으로 S, -NH, $-N(R^6)$ 또는 O이며, R^6 은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기 (소정 실시 형태에서, 알킬 기)이고;
- [0229] Q^1 은 2가 아이소시아네이트 잔기임.
- [0230] 실시 형태 4는, 상기 폴리카르보다이이미드는 하기 화학식을 갖는 하나 이상의 아이소시아네이트-반응성 2작용성 화합물을 포함하는 반응 혼합물 (카르보다이이미드화 반응 혼합물 (단계 3) 또는 축합 반응 혼합물 (단계 2) 중 어느 하나)로부터 추가로 제조되는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 3 중 어느 하나의 방법이다:
- [0231] [화학식 VIII]

- [0232] $H-X^3-(CH_2)_m-(Z^1)_o-(CH_2)_n-X^4-H$
- [0233] 상기 식에서,
- [0234] X^3 및 X^4 는 독립적으로 S, -NH, -N(R¹⁰) 또는 O이며, R¹⁰은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기 (소정 실시 형태에서, 알킬 기)이고;
- [0235] m 및 n은 독립적으로 1 내지 12 (및 소정 실시 형태에서, 1 내지 10)의 정수이고;
- [0236] o는 0 또는 1이고;
- [0237] Z¹은,
- [0238] 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 직쇄형 알킬렌 기;
- [0239] 2 내지 100개의 다이메틸실록산 반복 단위를 포함하는 2가 폴리다이메틸실록산 기;
- [0240] 2 내지 100개의 알킬렌 옥사이드 반복 단위를 포함하는 2가 알킬렌 옥사이드 기; 및
- [0241] 이들의 조합으로부터 선택됨.
- [0242] 실시 형태 5는, 하기 화학식의 하나 이상의 폴리카르보다이이미드 화합물을 포함하는 불소-무함유 조성물을 적용하는 단계를 포함하는, 실시 형태 1의 방법이다:
- [0243] [화학식 IX]
- [0244] $Q^2-(X^5-C(O)NH-(A^1-(N=C=N))_r-(Z^2)_q-A^2-NHC(O)-X^6)_p-Q^3$
- [0245] 상기 식에서,
- [0246] X^5 및 X^6 은 독립적으로 S, -NH, -N(R¹¹) 또는 O이며, R¹¹은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기 (소정 실시 형태에서, 알킬 기)이고;
- [0247] A¹ 및 A²는 독립적으로 유기 다이아이소시아네이트 화합물로부터 아이소시아네이트 기를 제거하여 얻어지는 상기 유기 다이아이소시아네이트 화합물의 잔기이고;
- [0248] q는 0 또는 1이고;
- [0249] p는 1 내지 10의 정수이고;
- [0250] r은 1 내지 20의 정수이고;
- [0251] Z²는 하기 화학식:
- [0252] [화학식 X]
- [0253] $-X^3-(CH_2)_m-(Z^1)_o-(CH_2)_n-X^4-$
- [0254] [상기 식에서,
- [0255] X^3 및 X^4 는 독립적으로 S, -NH, -N(R¹¹) 또는 O이며, R¹¹은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기 (소정 실시 형태에서, 알킬 기)이고;
- [0256] m 및 n은 독립적으로 1 내지 12 (및 소정 실시 형태에서, 1 내지 10)의 정수이고;
- [0257] o는 0 또는 1이고;
- [0258] Z¹은,
- [0259] 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 직쇄형 알킬렌 기;
- [0260] 2 내지 100개의 다이메틸실록산 반복 단위를 포함하는 2가 폴리다이메틸실록산 기;

- [0261] 2 내지 100개의 알킬렌 옥사이드 반복 단위를 포함하는 2가 알킬렌 옥사이드 기; 및
- [0262] 이들의 조합으로부터 선택됨]의 2가 기이고;
- [0263] Q^2 및 Q^3 은 독립적으로,
- [0264] 2개 이상의 탄소 원자 (및 소정 실시 형태에서, 60개 이하의 탄소 원자, 또는 30개 이하의 탄소 원자)를 갖는 탄화수소 기; 및
- [0265] 하기 화학식:
- [0266] [화학식 XI]
- [0267] $-(CH_2)_a-S-U$
- [0268] [상기 식에서,
- [0269] a는 1 내지 10의 정수이고;
- [0270] S는 황이고;
- [0271] U는,
- [0272] (메트)아크릴레이트 단량체의 2 내지 20개의 반복 단위를 포함하는 올리고머 - 각각의 반복 단위는 독립적으로 16개 이상의 탄소 원자 (및 소정 실시 형태에서, 60개 이하의 탄소 원자, 또는 30개 이하의 탄소 원자)를 갖는 알킬 기를 포함함 -;
- [0273] 우레탄-함유 (메트)아크릴레이트 단량체의 2 내지 20개의 반복 단위를 포함하는 올리고머 - 각각의 반복 단위는 독립적으로 16개 이상의 탄소 원자 (및 소정 실시 형태에서, 60개 이하의 탄소 원자 또는 30개 이하의 탄소 원자)를 갖는 알킬 기를 포함함 -;
- [0274] 우레아-함유 (메트)아크릴레이트 단량체의 2 내지 20개의 반복 단위를 포함하는 올리고머 - 각각의 반복 단위는 독립적으로 16개 이상의 탄소 원자 (및 소정 실시 형태에서, 60개 이하의 탄소 원자 또는 30개 이하의 탄소 원자)를 갖는 알킬 기를 포함함 -; 및
- [0275] 이들의 조합으로부터 선택됨]를 갖는 기로부터 선택되되;
- [0276] 단, Q^2 및 Q^3 둘 모두가 2개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기일 수는 없음.
- [0277] 실시 형태 6은, X^5 및 X^6 은 독립적으로 $-NH$, $-N(R^{11})$, 또는 O이며, R^{11} 은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기인, 실시 형태 5의 방법이다.
- [0278] 실시 형태 7은, A^1 및 A^2 는 독립적으로 4,4'-메틸렌비스(페닐 아이소시아네이트), 폴리메틸렌 폴리페닐아이소시아네이트, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 유기 다이아이소시아네이트 화합물의 잔기인, 실시 형태 5 또는 실시 형태 6의 방법이다.
- [0279] 실시 형태 8은, r은 2 내지 10의 정수인, 실시 형태 5 내지 실시 형태 7 중 어느 하나의 방법이다.
- [0280] 실시 형태 9는, Q^2 및 Q^3 은 독립적으로 2개 이상의 탄소 원자 (및 소정 실시 형태에서, 60개 이하의 탄소 원자, 또는 30개 이하의 탄소 원자)를 갖는 탄화수소 기인, 실시 형태 5 내지 실시 형태 8 중 어느 하나의 방법이다.
- [0281] 실시 형태 10은, Q^2 및 Q^3 은 독립적으로 옥타데실 기, 베헤닐 기, 및 2-테트라데실옥타데실 기로부터 선택되는 탄화수소 기인, 실시 형태 9의 방법이다.
- [0282] 실시 형태 11은, Q^2 및 Q^3 은 독립적으로 하기 화학식을 갖는 기인, 실시 형태 5 내지 실시 형태 8 중 어느 하나의 방법이다:
- [0283] [화학식 XI]
- [0284] $-(CH_2)_a-S-U$.

- [0285] 실시 형태 12는, U는 옥타데실(메트)아크릴레이트; 베헤닐(메트)아크릴레이트; 탄화수소 사슬에 30개 이하의 탄소 원자를 갖는 (메트)아크릴레이트; 옥타데실 아이소시아네이트와 4-하이드록시부틸 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물; 옥타데실 아이소시아네이트와 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물; 옥타데실 아이소시아네이트와 3-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물; 옥타데칸올과 2-아이소시아나토에틸 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물; 베헤닐 알코올과 2-아이소시아나토에틸 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물; 2,4-톨루엔다이아이소시아네이트와 옥타데칸올 및 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물; 2,4-톨루엔다이아이소시아네이트와 베헤닐 알코올 및 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물; 2,4-톨루엔다이아이소시아네이트와 옥타데칸올 및 4-하이드록시부틸 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물; 2,4-톨루엔다이아이소시아네이트와 베헤닐 알코올 및 4-하이드록시부틸 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물; 2,4-톨루엔다이아이소시아네이트와 옥타데칸올 및 3-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물; 2,4-톨루엔다이아이소시아네이트와 베헤닐 알코올 및 3-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물; 및 이들의 조합으로부터 선택되는 단량체의 2 내지 20개의 반복 단위를 포함하는 올리고머인, 실시 형태 11의 방법이다.
- [0286] 실시 형태 13은, U는 옥타데실(메트)아크릴레이트, 베헤닐(메트)아크릴레이트, 2-테트라데실옥타데실(메트)아크릴레이트, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 단량체의 2 내지 20개의 반복 단위를 포함하는 올리고머인, 실시 형태 12의 방법이다.
- [0287] 실시 형태 14는, 하기 화학식의 하나 이상의 폴리카르보다이이미드 화합물을 포함하는 불소-무함유 조성물을 적용하는 단계를 포함하는, 실시 형태 5의 방법이다:
- [0288] [화학식 IX]
- [0289] $Q^2-(X^5-C(O)NH-(A^1-(N=C=N))_r-(Z^2)_q-A^2-NHC(O)-X^6)_p-Q^3$
- [0290] 상기 식에서,
- [0291] X^5 및 X^6 은 각각 0이고;
- [0292] A^1 및 A^2 는 각각 4,4'-메틸렌비스(페닐 아이소시아네이트)로부터 아이소시아네이트 기를 제거하여 얻어지는 4,4'-메틸렌비스(페닐 아이소시아네이트)의 잔기이고;
- [0293] q 는 0이고;
- [0294] p 는 1이고;
- [0295] r 은 4 내지 10의 정수이고;
- [0296] Q^2 및 Q^3 은 독립적으로 하기 화학식:
- [0297] [화학식 XI]
- [0298] $-(CH_2)_a-S-U$
- [0299] [상기 식에서,
- [0300] a 는 2이고;
- [0301] S 는 황이고;
- [0302] U는 옥타데실아크릴레이트의 4 내지 20개의 반복 단위의 올리고머임을 가짐.
- [0303] 실시 형태 15는, 하기 화학식의 하나 이상의 폴리카르보다이이미드 화합물을 포함하는 불소-무함유 조성물을 적용하는 단계를 포함하는, 실시 형태 5의 방법이다:
- [0304] [화학식 IX]
- [0305] $Q^2-(X^5-C(O)NH-(A^1-(N=C=N))_r-(Z^2)_q-A^2-NHC(O)-X^6)_p-Q^3$
- [0306] 상기 식에서,

- [0307] X^5 및 X^6 은 각각 0이고;
- [0308] A^1 및 A^2 는 각각 4,4'-메틸렌비스(페닐 아이소시아네이트)로부터 아이소시아네이트 기를 제거하여 얻어지는 4,4'-메틸렌비스(페닐 아이소시아네이트)의 잔기이고;
- [0309] q는 0이고;
- [0310] p는 1이고;
- [0311] r은 4 내지 10의 정수이고;
- [0312] Q^2 및 Q^3 은 독립적으로 하기 화학식:
- [0313] [화학식 XI]
- [0314] $-(CH_2)_a-S-U$
- [0315] [상기 식에서,
- [0316] a는 2이고;
- [0317] S는 황이고;
- [0318] U는 옥타데칸올과 2-아이소시아나토에틸 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물의 4 내지 20개의 반복 단위의 올리고머임을 가짐.
- [0319] 실시 형태 16은, 상기 처리 조성물은
- [0320] 4,4'-메틸렌비스(페닐 아이소시아네이트) 및 아크릴레이트 올리고머를 2:1 내지 10:1의 몰 비로 포함하는 카르보다이이미드화 반응 혼합물의 카르보다이이미드화 반응으로부터 유도되는 하나 이상의 폴리카르보다이이미드 화합물을 포함하며, 상기 아크릴레이트 올리고머는 메르캅토에탄올 및 옥타데실아크릴레이트를 1:4 내지 1:20의 몰 비로 포함하는 올리고머화 반응 혼합물의 반응에 의해 제조되는, 실시 형태 1의 방법이다.
- [0321] 실시 형태 17은, 상기 처리 조성물은
- [0322] 4,4'-메틸렌비스(페닐 아이소시아네이트) 및 아크릴레이트 올리고머를 2:1 내지 10:1의 몰 비로 포함하는 카르보다이이미드화 반응 혼합물의 카르보다이이미드화 반응으로부터 유도되는 하나 이상의 폴리카르보다이이미드 화합물을 포함하며, 상기 아크릴레이트 올리고머는 메르캅토에탄올, 및 옥타데실 아이소시아네이트와 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물을 포함하는 올리고머화 반응 혼합물의 반응에 의해 제조되고, 상기 메르캅토에탄올 및 상기 반응 생성물은 1:4 내지 1:20의 몰 비로 반응되는, 실시 형태 1의 방법이다.
- [0323] 실시 형태 18은, 상기 처리 조성물은
- [0324] 4,4'-메틸렌비스(페닐 아이소시아네이트) 및 아크릴레이트 올리고머를 2:1 내지 10:1의 몰 비로 포함하는 카르보다이이미드화 반응 혼합물의 카르보다이이미드화 반응으로부터 유도되는 하나 이상의 폴리카르보다이이미드 화합물을 포함하며, 상기 아크릴레이트 올리고머는 메르캅토에탄올, 및 옥타데칸올과 2-아이소시아나토 에틸 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물을 포함하는 올리고머화 반응 혼합물의 반응에 의해 제조되고, 상기 메르캅토에탄올 및 상기 반응 생성물은 1:4 내지 1:20의 몰 비로 반응되는, 실시 형태 1의 방법이다.
- [0325] 실시 형태 19는, 상기 처리 조성물은 하나 이상의 파라핀 왁스를 추가로 포함하는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 18 중 어느 하나의 방법이다.
- [0326] 실시 형태 20은, 상기 파라핀 왁스는 용점이 40°C 내지 70°C인, 실시 형태 19의 방법이다.
- [0327] 실시 형태 21은, 상기 파라핀 왁스는 용점이 60°C 내지 70°C인, 실시 형태 20의 방법이다.
- [0328] 실시 형태 22는, 상기 파라핀 왁스는 상기 처리 조성물에 30 중량% 내지 70 중량%의 양으로 존재하고, 상기 폴리카르보다이이미드는 30 중량% 내지 70 중량%의 양으로 존재하는, 실시 형태 19 내지 실시 형태 21 중 어느 하나의 방법이다.
- [0329] 실시 형태 23은, 상기 파라핀 왁스는 상기 처리 조성물에 50 중량% 내지 70 중량%의 양으로 존재하고, 상기 폴리카르보다이이미드는 30 중량% 내지 50 중량%의 양으로 존재하는, 실시 형태 22의 방법이다.

- [0330] 실시 형태 24는, 상기 섬유질 기재는 텍스타일, 가죽, 카펫, 종이, 및 부직 천의 군으로부터 선택되는, 실시 형태 1 내지 실시 형태 23 중 어느 하나의 방법이다.
- [0331] 실시 형태 25는, 상기 처리 조성물은 계면활성제, 유착 용매, 동결 방지 용매, 유화제, 또는 하나 이상의 미생물에 대한 안정제 중 하나 이상을 선택적으로 추가로 포함하는 수성 분산물인, 실시 형태 1 내지 실시 형태 24 중 어느 하나의 방법이다.
- [0332] 실시 형태 26은, 불소-무함유 조성물로서, 하나 이상의 파라핀 왁스; 및 하나 이상의 폴리카르보다이이미드 화합물을 포함하며; 상기 하나 이상의 폴리카르보다이이미드 화합물은 2개 이상의 탄화수소 기 - 각각은 16개 이상의 탄소 원자를 가짐 - 를 갖거나; 상기 하나 이상의 폴리카르보다이이미드 화합물은 하나 이상의 올리고머를 포함하는 카르보다이이미드화 반응 혼합물의 카르보다이이미드화 반응으로부터 유도되고, 상기 올리고머는 하나 이상의 아이소시아네이트 말단 기 및 2개 이상의 반복 단위를 포함하고, 상기 2개 이상의 반복 단위의 각각은 16개 이상의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 탄화수소 기를 포함하는, 조성물이다.
- [0333] 실시 형태 27은, 상기 올리고머는 하나 이상의 아이소시아네이트 기 및 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 단량체의 2개 이상의 반복 단위를 포함하고, 상기 (메트)아크릴레이트 단량체는 하기 화학식을 갖는, 실시 형태 26의 조성물이다:
- [0334] [화학식 I]
- [0335] $R^1-OC(O)C(R^2)=CH_2$
- [0336] 상기 식에서,
- [0337] R^1 은 16개 이상의 탄소 원자 (및 소정 실시 형태에서, 60개 이하의 탄소 원자, 또는 30개 이하의 탄소 원자)를 갖는 탄화수소 기를 포함하고;
- [0338] R^2 는 H 또는 CH_3 임.
- [0339] 실시 형태 28은, 화학식 I의 (메트)아크릴레이트 단량체는 하기 화학식의 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 단량체로부터 선택되는, 실시 형태 27의 조성물이다:
- [0340] [화학식 II]
- [0341] $R^3-NHC(O)O-L^1-OC(O)C(R^2)=CH_2$;
- [0342] [화학식 III]
- [0343] $R^4-X^1-C(O)NH-L^2-OC(O)C(R^2)=CH_2$; 또는
- [0344] [화학식 IV]
- [0345] $R^5-X^2-C(O)NH-Q^1-NHC(O)O-L^3-OC(O)C(R^2)=CH_2$;
- [0346] 상기 식에서,
- [0347] 각각의 R^2 는 독립적으로 H 또는 CH_3 이고;
- [0348] R^3 , R^4 , 및 R^5 는 독립적으로 16개 이상의 탄소 원자 (및 소정 실시 형태에서 60개 이하의 탄소 원자)를 갖는 탄화수소 기이고 (소정 실시 형태에서, R^4 및 R^5 는 분지형일 수 있고);
- [0349] L^1 , L^2 , 및 L^3 은 독립적으로 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 직쇄형 알킬렌 기, 아릴렌 기 (소정 실시 형태에서, 5 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 아릴렌 기), 또는 이들의 조합이고;
- [0350] X^1 및 X^2 는 독립적으로 S, -NH, $-N(R^6)$ 또는 O이며, R^6 은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기 (소정 실시 형태에서, 알킬 기)이고;

- [0351] Q¹은 2가 아이소시아네이트 잔기임.
- [0352] 실시 형태 29는, 상기 카르보다이미드화 반응 혼합물은 하기 화학식을 갖는 하나 이상의 아이소시아네이트-반응성 2작용성 화합물을 추가로 포함하는, 실시 형태 26 내지 실시 형태 28 중 어느 하나의 조성물이다:
- [0353] [화학식 VIII]
- [0354] $H-X^3-(CH_2)_m-(Z^1)_o-(CH_2)_n-X^4-H$
- [0355] 상기 식에서,
- [0356] X³ 및 X⁴는 독립적으로 S, -NH, -N(R¹⁰) 또는 O이며, R¹⁰은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기 (소정 실시 형태에서, 알킬 기)이고;
- [0357] m 및 n은 독립적으로 1 내지 12 (및 소정 실시 형태에서, 1 내지 10)의 정수이고;
- [0358] o는 0 또는 1이고;
- [0359] Z¹은,
- [0360] 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 직쇄형 알킬렌 기;
- [0361] 2 내지 100개의 다이메틸실록산 반복 단위를 포함하는 2가 폴리다이메틸실록산 기;
- [0362] 2 내지 100개의 알킬렌 옥사이드 반복 단위를 포함하는 2가 알킬렌 옥사이드 기; 및
- [0363] 이들의 조합으로부터 선택됨.
- [0364] 실시 형태 30은, 상기 폴리카르보다이미드 화합물은 하기 화학식을 갖는, 실시 형태 26의 조성물이다:
- [0365] [화학식 IX]
- [0366] $Q^2-(X^5-C(O)NH-(A^1-(N=C=N))_r-(Z^2)_q-A^2-NHC(O)-X^6)_p-Q^3$
- [0367] 상기 식에서,
- [0368] X⁵ 및 X⁶은 독립적으로 S, -NH, -N(R¹¹) 또는 O이며, R¹¹은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기 (소정 실시 형태에서, 알킬 기)이고;
- [0369] A¹ 및 A²는 독립적으로 유기 다이아이소시아네이트 화합물로부터 아이소시아네이트 기를 제거하여 얻어지는 상기 유기 다이아이소시아네이트 화합물의 잔기이고;
- [0370] q는 0 또는 1이고;
- [0371] p는 1 내지 10의 정수이고;
- [0372] r은 1 내지 20의 정수이고;
- [0373] Z²는 하기 화학식:
- [0374] [화학식 X]
- [0375] $-X^3-(CH_2)_m-(Z^1)_o-(CH_2)_n-X^4-$
- [0376] [상기 식에서,
- [0377] X³ 및 X⁴는 독립적으로 S, -NH, -N(R¹¹) 또는 O이며, R¹¹은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기 (소정 실시 형태에서, 알킬 기)이고;
- [0378] m 및 n은 독립적으로 1 내지 12 (및 소정 실시 형태에서, 1 내지 10)의 정수이고;
- [0379] o는 0 또는 1이고;

- [0380] Z^1 은,
- [0381] 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 직쇄형 알킬렌 기;
- [0382] 2 내지 100개의 다이메틸실록산 반복 단위를 포함하는 2가 폴리다이메틸실록산 기;
- [0383] 2 내지 100개의 알킬렌 옥사이드 반복 단위를 포함하는 2가 알킬렌 옥사이드 기; 및
- [0384] 이들의 조합으로부터 선택됨]의 2가 기이고;
- [0385] Q^2 및 Q^3 은 독립적으로,
- [0386] 2개 이상의 탄소 원자 (및 소정 실시 형태에서, 60개 이하의 탄소 원자, 또는 30개 이하의 탄소 원자)를 갖는 탄화수소 기; 및 하기 화학식:
- [0387] [화학식 XI]
- [0388] $-(CH_2)_a-S-U$
- [0389] [상기 식에서,
- [0390] a는 1 내지 10의 정수이고;
- [0391] S는 황이고;
- [0392] U는,
- [0393] (메트)아크릴레이트 단량체의 2 내지 20개의 반복 단위를 포함하는 올리고머 - 각각의 반복 단위는 독립적으로 16개 이상의 탄소 원자 (및 소정 실시 형태에서, 60개 이하의 탄소 원자, 또는 30개 이하의 탄소 원자)를 갖는 알킬 기를 포함함 -;
- [0394] 우레탄-함유 (메트)아크릴레이트 단량체의 2 내지 20개의 반복 단위를 포함하는 올리고머 - 각각의 반복 단위는 독립적으로 16개 이상의 탄소 원자 (및 소정 실시 형태에서, 60개 이하의 탄소 원자 또는 30개 이하의 탄소 원자)를 갖는 알킬 기를 포함함 -;
- [0395] 우레아-함유 (메트)아크릴레이트 단량체의 2 내지 20개의 반복 단위를 포함하는 올리고머 - 각각의 반복 단위는 독립적으로 16개 이상의 탄소 원자 (및 소정 실시 형태에서, 60개 이하의 탄소 원자 또는 30개 이하의 탄소 원자)를 갖는 알킬 기를 포함함 -; 및
- [0396] 이들의 조합으로부터 선택됨]를 갖는 기로부터 선택되되;
- [0397] 단, Q^2 및 Q^3 둘 모두가 2개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기일 수는 없음.
- [0398] 실시 형태 31은, X^5 및 X^6 은 독립적으로 $-NH$, $-N(R^{11})$, 또는 O 이며, R^{11} 은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기인, 실시 형태 30의 조성물이다.
- [0399] 실시 형태 32는, A^1 및 A^2 는 독립적으로 4,4'-메틸렌비스(페닐 아이소시아네이트), 폴리메틸렌 폴리페닐아이소시아네이트, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 유기 다이아이소시아네이트 화합물의 잔기인, 실시 형태 30 또는 실시 형태 31의 조성물이다.
- [0400] 실시 형태 33은, r은 2 내지 10의 정수인, 실시 형태 30 내지 실시 형태 32 중 어느 하나의 조성물이다.
- [0401] 실시 형태 34는, Q^2 및 Q^3 은 독립적으로 2개 이상의 탄소 원자 (및 소정 실시 형태에서, 60개 이하의 탄소 원자, 또는 30개 이하의 탄소 원자)를 갖는 탄화수소 기인, 실시 형태 30 내지 실시 형태 33 중 어느 하나의 조성물이다.
- [0402] 실시 형태 35는, Q^2 및 Q^3 은 독립적으로 옥타데실 기, 베헤닐 기, 및 2-테트라데실옥타데실 기로부터 선택되는 탄화수소 기인, 실시 형태 34의 조성물이다.
- [0403] 실시 형태 36은, Q^2 및 Q^3 은 독립적으로 하기 화학식을 갖는 기인, 실시 형태 30 내지 실시 형태 33 중 어느 하

나의 조성물이다:

- [0404] [화학식 XI]
- [0405] 화학식 $-(CH_2)_a-S-U$.
- [0406] 실시 형태 37은, U는 옥타데실(메트)아크릴레이트; 베헤닐(메트)아크릴레이트; 탄화수소 사슬에 30개 이하의 탄소 원자를 갖는 (메트)아크릴레이트; 옥타데실 아이소시아네이트와 4-하이드록시부틸 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물; 옥타데실 아이소시아네이트와 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물; 옥타데실 아이소시아네이트와 3-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물; 옥타데칸올과 2-아이소시아나토에틸 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물; 베헤닐 알코올과 2-아이소시아나토에틸 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물; 2,4-톨루엔다이아이소시아네이트와 옥타데칸올 및 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물; 2,4-톨루엔다이아이소시아네이트와 베헤닐 알코올 및 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물; 2,4-톨루엔다이아이소시아네이트와 옥타데칸올 및 4-하이드록시부틸 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물; 2,4-톨루엔다이아이소시아네이트와 베헤닐 알코올 및 4-하이드록시부틸 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물; 2,4-톨루엔다이아이소시아네이트와 옥타데칸올 및 3-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물; 2,4-톨루엔다이아이소시아네이트와 베헤닐 알코올 및 3-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물; 및 이들의 조합으로부터 선택되는 단량체의 2 내지 20개의 반복 단위를 포함하는 올리고머인, 실시 형태 36의 조성물이다.
- [0407] 실시 형태 38은, U는 옥타데실(메트)아크릴레이트, 베헤닐(메트)아크릴레이트, 2-테트라데실옥타데실(메트)아크릴레이트, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 단량체의 2 내지 20개의 반복 단위를 포함하는 올리고머인, 실시 형태 37의 조성물이다.
- [0408] 실시 형태 39는, 상기 폴리카르보다이이미드 화합물은 하기 화학식을 갖는, 실시 형태 30의 조성물이다:
- [0409] [화학식 IX]
- [0410] $Q^2-(X^5-C(O)NH-(A^1-(N=C=N))_r-(Z^2)_q-A^2-NHC(O)-X^6)_p-Q^3$
- [0411] 상기 식에서,
- [0412] X^5 및 X^6 은 각각 0이고;
- [0413] A^1 및 A^2 는 각각 4,4'-메틸렌비스(페닐 아이소시아네이트)로부터 아이소시아네이트 기를 제거하여 얻어지는 4,4'-메틸렌비스(페닐 아이소시아네이트)의 잔기이고;
- [0414] q는 0이고;
- [0415] p는 1이고;
- [0416] r은 4 내지 10의 정수이고;
- [0417] Q^2 및 Q^3 은 독립적으로 하기 화학식:
- [0418] [화학식 XI]
- [0419] $-(CH_2)_a-S-U$
- [0420] [상기 식에서,
- [0421] a는 2이고;
- [0422] S는 황이고;
- [0423] U는 옥타데실아크릴레이트의 4 내지 20개의 반복 단위의 올리고머임을 가짐.
- [0424] 실시 형태 40은, 상기 폴리카르보다이이미드 화합물은 하기 화학식을 갖는, 실시 형태 30의 조성물이다:
- [0425] [화학식 IX]
- [0426] $Q^2-(X^5-C(O)NH-(A^1-(N=C=N))_r-(Z^2)_q-A^2-NHC(O)-X^6)_p-Q^3$

- [0427] 상기 식에서,
- [0428] X^5 및 X^6 은 각각 0이고;
- [0429] A^1 및 A^2 는 각각 4,4'-메틸렌비스(페닐 아이소시아네이트)로부터 아이소시아네이트 기를 제거하여 얻어지는 4,4'-메틸렌비스(페닐 아이소시아네이트)의 잔기이고;
- [0430] q는 0이고; .
- [0431] p는 1이고;
- [0432] r은 4 내지 10의 정수이고;
- [0433] Q^2 및 Q^3 은 독립적으로 하기 화학식:
- [0434] [화학식 XI]
- [0435] $-(CH_2)_a-S-U$
- [0436] [상기 식에서,
- [0437] a는 2이고;
- [0438] S는 황이고;
- [0439] U는 옥타데칸올과 2-아이소시아나토에틸 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물의 4 내지 20개의 반복 단위의 올리고머임을 가짐.
- [0440] 실시 형태 41은, 상기 폴리카르보다이이미드 화합물은 4,4'-메틸렌비스(페닐 아이소시아네이트) 및 아크릴레이트 올리고머를 2:1 내지 10:1의 몰 비로 포함하는 카르보다이이미드화 반응 혼합물의 카르보다이이미드화 반응으로부터 유도되고, 상기 아크릴레이트 올리고머는 메르캅토에탄올 및 옥타데실아크릴레이트를 1:4 내지 1:20의 몰 비로 포함하는 올리고머화 반응 혼합물의 반응에 의해 제조되는, 실시 형태 26의 조성물이다.
- [0441] 실시 형태 42는, 상기 폴리카르보다이이미드 화합물은 4,4'-메틸렌비스(페닐 아이소시아네이트) 및 아크릴레이트 올리고머를 2:1 내지 10:1의 몰 비로 포함하는 카르보다이이미드화 반응 혼합물의 카르보다이이미드화 반응으로부터 유도되고, 상기 아크릴레이트 올리고머는 메르캅토에탄올, 및 옥타데실 아이소시아네이트와 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물을 포함하는 올리고머화 반응 혼합물의 반응에 의해 제조되고, 상기 메르캅토에탄올 및 상기 반응 생성물은 1:4 내지 1:20의 몰 비로 반응되는, 실시 형태 26의 조성물이다.
- [0442] 실시 형태 43은, 상기 폴리카르보다이이미드 화합물은 4,4'-메틸렌비스(페닐 아이소시아네이트) 및 아크릴레이트 올리고머를 2:1 내지 10:1의 몰 비로 포함하는 카르보다이이미드화 반응 혼합물의 카르보다이이미드화 반응으로부터 유도되고, 상기 아크릴레이트 올리고머는 메르캅토에탄올, 및 옥타데칸올과 2-아이소시아나토 에틸 (메트)아크릴레이트의 반응 생성물을 포함하는 올리고머화 반응 혼합물의 반응에 의해 제조되고, 상기 메르캅토에탄올 및 상기 반응 생성물은 1:4 내지 1:20의 몰 비로 반응되는, 실시 형태 26의 조성물이다.
- [0443] 실시 형태 44는, 상기 파라핀 왁스는 용점이 40°C 내지 70°C인, 실시 형태 26 내지 실시 형태 43 중 어느 하나의 조성물이다.
- [0444] 실시 형태 45는, 상기 파라핀 왁스는 용점이 60°C 내지 70°C인, 실시 형태 44의 조성물이다.
- [0445] 실시 형태 46은, 상기 파라핀 왁스는 상기 처리 조성물에 30 중량% 내지 70 중량%의 양으로 존재하고, 상기 폴리카르보다이이미드는 30 중량% 내지 70 중량%의 양으로 존재하는, 실시 형태 26 내지 실시 형태 45 중 어느 하나의 조성물이다.
- [0446] 실시 형태 47은, 상기 파라핀 왁스는 상기 처리 조성물에 50 중량% 내지 70 중량%의 양으로 존재하고, 상기 폴리카르보다이이미드는 30 중량% 내지 50 중량%의 양으로 존재하는, 실시 형태 46의 조성물이다.
- [0447] 실시 형태 48은, 상기 처리 조성물은 계면활성제, 유착 용매, 동결 방지 용매, 유화제, 또는 하나 이상의 미생물에 대한 안정제 중 하나 이상을 선택적으로 추가로 포함하는 수성 분산물인, 실시 형태 26 내지 실시 형태 47 중 어느 하나의 조성물이다.

[0448] 실시 형태 49는 실시 형태 1 내지 실시 형태 25 중 어느 하나의 방법에 의해 처리된 섬유질 기재이다.

[0449] 실시 형태 50은, 텍스타일, 가죽, 카펫, 종이, 및 부직 천의 군으로부터 선택되는 실시 형태 49의 섬유질 기재이다.

[0450] 실시예

[0451] 본 발명의 목적 및 이점이 하기의 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 인용된 특정 물질 및 그의 양뿐만 아니라 기타 조건이나 상세 사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 이들 실시예는 단지 예시의 목적만을 위한 것이며 첨부된 청구범위의 범주를 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0452] 물질 목록

물질	설명	공급처
아크릴산	아크릴산, 단량체	벨기에 소재의 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)
ODA	옥타데실아크릴레이트, 단량체	벨기에 소재의 시그마-알드리치
iBMA	아이소부틸 메타크릴레이트, 단량체	벨기에 소재의 시그마-알드리치
2-메르캅토에탄올	2-메르캅토에탄올, 사슬 전달제	벨기에 소재의 시그마-알드리치
V-59	2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 개시제	독일 소재의 와코 퓨어 케미칼 인터스트리즈, 리미티드(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)로부터 상표명 "바조(VAZO) V-59"로 구매가능함
바조-67	아조니트릴 자유 라디칼 개시제	독일 뮐링턴 소재의 듀폰(DuPont)으로부터 상표명 "바조-67"로 구매가능함
에틸아세테이트	에틸아세테이트, 용매	벨기에 소재의 시그마-알드리치
톨루엔	톨루엔, 용매	벨기에 소재의 시그마-알드리치
MIBK	메틸 아이소부틸 케톤, 용매	미국 뉴저지주 모리스타운 소재의 허니웰(Honeywell)
SA	스테아릴 알코올 (즉, 옥타데칸올), 반응물	벨기에 소재의 시그마-알드리치
아이소스테아릴 알코올	아이소스테아릴 알코올, 반응물	벨기에 소재의 시그마-알드리치
PAPI	저점도 폴리메틸렌 폴리페닐아이소시아네이트	네덜란드 소재의 다우 케미칼(Dow Chemical)로부터 상표명 "보로네이트(Voronate) M 220"으로 구매가능함
메탄설폰산	메탄설폰산	벨기에 소재의 시그마-알드리치
MEHQ	하이드라퀴논의 모노 메틸에테르	벨기에 소재의 시그마-알드리치
DBTDL	다이부틸주석 다이라우레이트, 촉매	벨기에 소재의 시그마-알드리치
AOI	아이소시아나토에틸 아크릴레이트	일본 소재의 쇼와 덴코(Showa Denko)
브리즈(Brij) S2	다이에틸렌 글리콜 옥타데실 에테르, 비이온성 유화제	영국 이스트 요크셔 소재의 크로다(Croda)로부터 상표명 "브리즈 S2"로 구매가능함
브리즈 S20	폴리옥시에틸렌 (20) 스테아릴 에테르, 비이온성 유화제	영국 이스트 요크셔 소재의 크로다로부터 상표명 "브리즈 S20"로 구매가능함
아르모케어(Armocare) VGH-70	에스테르계 4 차불, 유화제	스웨덴 스테눔순드 소재의 악조 노벨(Akzo Nobel)로부터 상표명 "아르모케어 VGH-70"으로 구매가능함
에토쿼드(Ethoquad) C-12	4 차화 코코 아민 에톡실레이트, 유화제	스웨덴 스테눔순드 소재의 악조 노벨로부터 상표명 "에토쿼드 C-12"로 구매가능함
티지톨 TMN-6	비이온성 유화제	미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼

[0453]

터지톨 15-S-30	비이온성 유화제	미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼
스테아릴 아이소시아네이트	옥타데실 아이소시아네이트	벨기에 소재의 시그마-알드리치
2-하이드록시에틸 아크릴레이트	2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 단량체	벨기에 소재의 시그마-알드리치
유니린 350	129의 하이드록실기를 갖는 완전히 포화된 장쇄의 선형 1차 알코올, 반응물.	프랑스 소재의 베이커 휴즈(Baker Hughes)로부터 상표명 "유니린 350"으로 구매가능함
MPPO	3-메틸-1-페닐-2-포스포렌 1-옥사이드, 85% 공업용 등급, 카르보다이이미드화 촉매	벨기에 소재의 시그마-알드리치
MDI	4,4'-메틸렌비스(페닐 아이소시아네이트)	벨기에 소재의 시그마-알드리치
밀랍	고체 밀랍	미국 일리노이주 알링턴 하이츠 소재의 헤이스 페트롤룸 왁스 컴퍼니(Hase Petroleum Wax Co.)로부터 상표명 "HP763"으로 구매가능함
몬탄 왁스	고체 몬탄 왁스	미국 노스캐롤라이나주 샬럿 소재의 클라리언트(Clarient)로부터 상표명 "리코왁스(LICOWAX) E P"로 구매가능함
PE 왁스	폴리에틸렌 왁스 에멀전 (62.7% 고형분)	미국 뉴저지주 블룸필드 소재의 먼징(Munzing)으로부터 상표명 "루바-프린트(LUBA-print) 185/F"로 구매가능함
카나우바	카나우바 왁스 에멀전 (40.5% 고형분)	미국 뉴저지주 블룸필드 소재의 먼징으로부터 상표명 "루바-프린트 434"로 구매가능함
파라핀 1	고체 파라핀 왁스	미국 오하이오주 신시내티 소재의 마이클먼 인크.(Michelman Inc.)로부터 상표명 "EXC0084"로 구매가능함
파라핀 2	양이온성 파라핀 왁스 에멀전 (50% 고형분)	미국 오하이오주 신시내티 소재의 마이클먼 인크.로부터 상표명 "ME 73950"으로 구매가능함
PES 마이크로파이버	폴리에스테르 천	대만 소재의 치양 썬그 다잉 앤드 피니싱 컴퍼니 리미티드(Chyang Sheng Dyeing and Finishing Company Ltd.)
NTD	타슬란 도비 나일론(Taslan Dobby Nylon) 115 g/m ² . 제조자에 의해 70D*160D/166T*83T 로 특성화된 천. 마감(finishing)을 위해 염색되고 준비됨	중국
PPP	폴리 폰지 폴리에스테르(Poly Pongee Polyester). 84 g/m ² . 제조자에 의해 75D*75D/145T*90T 로 특성화된 천. 마감을 위해 염색되고 준비됨	중국
PA 마이크로파이버	폴리아미드 천, 스타일 6145	벨기에 소재의 소피날 엔브이(Sofinal NV)

[0454]

시험 방법

[0455]

분무 등급 (SR)

[0456]

[0457] 처리된 기재의 분무 등급은 처리된 기재 상에 충돌하는 물에 대한 처리된 기재의 동적 반발성을 나타내는 값이다. 이 반발성을 문헌[2001 Technical Manual of the American Association of Textile Chemists and Colorists (AATCC)]에 공개된 시험 방법 22-1996에 의해 측정하였고, 시험된 기재의 '분무 등급'으로 표시한다. 분무 등급은 15 센티미터(cm)의 높이로부터 기재 상에 250 밀리리터(ml)의 물을 분무하여 얻었다. 습윤 패턴은 0 내지 100 척도(scale)를 사용하여 시각적으로 등급을 매겼는데, 0은 완전한 습윤을 의미하고 100은 전혀 습윤되지 않음을 의미한다. 초기에 그리고 천을 5, 10, 또는 20회 세탁한 후(각각 5L, 10L, 또는 20L로 지정됨)에 분무 등급을 측정하였다.

[0458]

세탁 절차는 처리된 기재의 400 내지 900 cm² 시트를 밸러스트(ballast) 샘플 (1.9 킬로그램(kg)의 8-온스 직물)과 함께 세탁기(밀레 노보트로닉(Miele Novotronic) T490) 내에 넣는 것으로 이루어졌다. 시판 세제(독일 소재의 헨켈(Henkel)로부터 입수가 가능한 "사프톤"(Sapton), 46 그램(g))를 첨가하였다. 40℃에서의 짧은 세탁 사이클 후에 행균 사이클 및 원심분리를 사용하여 기재 및 밸러스트 적재물(load)을 세탁하였다. 반복 사이클들 사이에서 샘플을 건조시키지 않았다. 필요한 수의 사이클 후에, 건조 전에 실온에서 하룻밤 컨디셔닝하고

'엑스트라 드라이'(extra dry)로 설정한 밀레 T-356 텀블 건조기에서 텍스타일 샘플을 건조시켰다.

[0459] 첨가된 왁스를 사용하여 수행되는 실시예 및 비교예에 대해서는, 하기와 같이 세탁 절차를 다소 변경하였다: 켄모어 엘리트(Kenmore Elite) 세탁기를 사용하였고, 38 g의 "타이드"(TIDE) (프록터 앤드 갬블(Proctor & Gamble)) 세탁 세제를 사용하였고, 텀블 건조기를 "강"(high)으로 설정하였고, 샘플은 상기와 같이 건조 전에 하룻밤 컨디셔닝하지 않았다.

[0460] 소정 시험 방법에서, 세탁과 세탁 사이에 건조를 수행할 수 있거나 수행하지 않을 수 있다.

[0461] "패딩"(Padding) 공정을 통한 처리 절차

[0462] 처리 분산물에 기재를 침지하고 기재가 포화될 때까지 교반하여 텍스타일 기재 상에 처리제를 적용하였다. 이어서, 포화된 기재를 패더(padder)/롤러에 통과시켜 여분의 분산물을 제거하고 소정 % 웨트 픽업(Wet Pick Up; WPU)을 얻었다 (100% WPU는, 이러한 공정 후에 기재가 건조 전의 처리 분산물의 자체 중량의 100%를 흡수하였음을 의미한다). 실시예에 나타나 있는 바와 같이 건조를 행하였다.

[0463] 실시예

[0464] 아크릴레이트 올리고머 (ODA)₁₂ 및 (ODA)₁₅의 제조

[0465] 1 리터 둥근 바닥 3구 반응 플라스크에서, 324 g (1 몰)의 옥타데실 아크릴레이트 단량체 (ODA)를 6.5 g (1/12 몰)의 2-메르캅토에탄올, 110 g의 에틸아세테이트, 및 0.8 g의 V-59 개시제와 혼합하였다. 혼합물을 환류 온도로 가열하였고, 명백하게 가시적인 발열이 관찰되었고, 반응을 환류 온도에서 2시간(hr) 동안 계속하였다. 이어서, 다시 0.8 g의 V-59를 첨가하고 반응을 환류 온도에서 하룻밤 계속하였다. 실온으로 냉각되었을 때, 이론적 MW가 3966인 고체 백색 왁스질 물질을 에틸아세테이트 중의 75% 고형물로 얻었다. (ODA)₁₂는 옥타데실아크릴레이트의 평균 12개의 반복 단위를 함유하는 하이드록시-말단캡핑된 올리고머 (Y¹-(ODA)₁₂-S-CH₂CH₂-OH, 여기서, Y¹은 V-59 개시제의 잔기임)이다.

[0466] 동일한 일반 절차를 또한 사용하지만, 6.5 g (1/12 몰)의 2-메르캅토에탄올 대신에 5.2 g (1/15 몰)의 2-메르캅토에탄올을 사용하여 올리고머 (ODA)₁₅를 제조하였다. (ODA)₁₅는 옥타데실아크릴레이트의 평균 15개의 반복 단위를 함유하는 하이드록시-말단캡핑된 올리고머 (Y¹-(ODA)₁₅-S-CH₂CH₂-OH, 여기서, Y¹은 V-59 개시제의 잔기임)이다.

[0467] 아크릴레이트 단량체 (SI-HOEA) 및 올리고머 (SI-HOEA)₁₂의 제조

[0468] 1 리터 둥근 바닥 3구 반응 플라스크에서, 295.5 g의 스테아릴 아이소시아네이트 (1 몰)를 116 g의 2-하이드록시에틸 아크릴레이트 (1 몰)와 혼합하였다. 실온에서 투명한 용액을 얻었다. 5 방울의 DBTDL의 첨가 후에 반응이 신속하게 시작되었고, 반응 혼합물의 온도가 자발적으로 증가하였고, 혼합물 중에서 백색 불용성 물질이 형성되기 시작하였다. 온도가 80℃로 상승되었고 반응을 80℃에서 3시간 동안 계속하였다. 이 기간 후에, FTIR 스펙트럼은 모든 NCO가 사라졌음을 나타내었다. 최종 물질 (경질 고체 왁스질 물질)의 구조를 NMR에 의해 확인하였는데 C₁₈H₃₇NHC(O)OCH₂CH₂OC(O)CH=CH₂ (SI-HOEA)이었다. (ODA)₁₂에서와 유사한 절차로, SI-HOEA 단량체를 (SI-HOEA)₁₂로 올리고머화시켰다.

[0469] 장쇄 탄화수소 기를 갖는 폴리카르보다이이미드 (PCD)의 제조

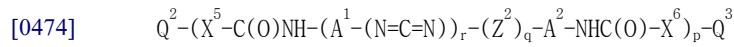
[0470] 실시예 1. ODA₁₂-(MDI-PCD)₅-ODA₁₂의 제조

[0471] 500 ml 둥근 바닥 3구 반응 플라스크에서, 71.9 g의 상기에서 제조된 바와 같은 (ODA)₁₂ 올리고머 용액, 8.5 g의 MDI (MW 250), 69.6 g의 에틸아세테이트, 및 0.05 g의 MPPO (PCD 촉매)를 혼합하고 환류 온도에서 하룻밤 반응시켰다. FTIR 스펙트럼은 모든 NCO가 사라졌고 우레탄 및 폴리카르보다이이미드 (PCD)로 반응하였음을 나타내었다. 이는 40% 고형물의 폴리카르보다이이미드 용액을 생성하였다.

[0472] 이어서, 150 g의 상기에서 제조된 폴리카르보다이이미드 용액을 60℃에서, 154 g의 탈이온수(DI 수), 1.6 g의 에토퀼드 C-12, 3.6 g의 터지톨 TMN-6, 및 1.8 g의 터지톨 15-S-30으로 이루어진 수상과 혼합하여 물 중에 분산시켰다. 이어서, 이 프리믹스를 '브랜슨 소니파이어'(Branson Sonifier)로 6분 동안 최대 설정에서 초음파 처

리하였다. 이어서, 진공 증류에 의해 에틸아세테이트를 제거하여 안정한 무용매 분산물을 얻었고, 이것을 DI 수로 30% 고형물로 희석하였다. 이 물질을 ODA₁₂-(MDI-PCD)₅-ODA₁₂로 지칭하며, 이는 하기 구조를 갖는 폴리카르보다이이미드이다:

[0473] [화학식 IX]



[0475] 상기 식에서,

[0476] X⁵ 및 X⁶은 각각 0이고;

[0477] A¹ 및 A²는 각각 유기 다이-아이소시아네이트 화합물 (MDI)의 잔기를 나타내고;

[0478] q는 0이고;

[0479] p는 1이고;

[0480] r은 5이고;

[0481] Q² 및 Q³은 각각 하기 화학식:

[0482] [화학식 XI]



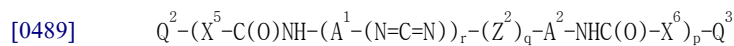
[0484] [상기 식에서, a는 2이고 U는 18개의 탄소 원자의 알킬 기를 갖는 12개의 아크릴레이트 단량체의 올리고머]를 나타냄.

[0485] 실시예 2. (SI-HOEA)₁₂-(MDI-PCD)₅-(SI-HOEA)₁₂의 제조

[0486] 500 ml 둥근 바닥 3구 반응 플라스크에서, 71.1 g의 상기에서 제조된 바와 같은 (SI-HOEA)₁₂ 올리고머 용액, 6.7 g의 MDI (MW 250), 72.2 g의 에틸아세테이트, 및 0.05 g의 MPPD (PCD 촉매)를 혼합하고 환류 온도에서 하룻밤 반응시켰다. FTIR 스펙트럼은 모든 NCO가 사라졌고 우레탄 및 폴리카르보다이이미드 (PCD)로 반응하였음을 나타내었다. 이는 40% 고형물의 폴리카르보다이이미드 용액을 생성하였다.

[0487] 이어서, 150 g의 상기에서 제조된 폴리카르보다이이미드 용액을 엄밀하게 실시예 1에서와 같이 유화시켜 DI 수 중의 30% 고형물을 생성하였다. 이 물질을 (SI-HOEA)₁₂-(MDI-PCD)₅-(SI-HOEA)₁₂로 지칭하며, 이는 하기 구조를 갖는 폴리카르보다이이미드이다:

[0488] [화학식 IX]



[0490] 상기 식에서,

[0491] X⁵ 및 X⁶은 각각 0이고;

[0492] A¹ 및 A²는 각각 유기 다이-아이소시아네이트 화합물 (MDI)의 잔기를 나타내고;

[0493] q는 0이고;

[0494] p는 1이고;

[0495] r은 5이고;

[0496] Q² 및 Q³은 각각 하기 화학식:

[0497] [화학식 XI]

- [0498] $-(CH_2)_a-S-U$
- [0499] [상기 식에서, a는 2이고 U는 12개의 아크릴레이트 단량체의 올리고머임]를 나타냄. 이 아크릴레이트 단량체는 $R^3-NHC(O)O-L^1-OC(O)C(R^2)=CH_2$ (화학식 II) (상기 식에서, R^3 은 18개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기이고, L^1 은 2개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기이고, R^2 는 H임)으로 나타내어진다.
- [0500] 실시예 3. $(SI-HOEA)_{12}-(MDI-PCD)_{10}-(SI-HOEA)_{12}$ 의 제조
- [0501] 500 ml 둥근 바닥 3구 반응 플라스크에서, 64 g의 상기에서 제조된 바와 같은 $(SI-HOEA)_{12}$ 올리고머 용액, 12 g의 MDI (MW 250), 74 g의 에틸아세테이트, 및 0.05 g의 MPPO (PCD 촉매)를 혼합하고 환류 온도에서 하룻밤 반응시켰다. FTIR 스펙트럼은 모든 NCO가 사라졌고 우레탄 및 폴리카르보다이미드 (PCD)로 반응하였음을 나타내었다. 이는 40% 고형물의 폴리카르보다이미드 용액을 생성하였다.
- [0502] 이어서, 150 g의 상기에서 제조된 폴리카르보다이미드 용액을 엄밀하게 실시예 1에서와 같이 유화시켜 DI 수종의 30% 고형물을 생성하였다. 이 물질을 $(SI-HOEA)_{12}-(MDI-PCD)_{10}-(SI-HOEA)_{12}$ 로 지칭하며, 이는 하기 구조를 갖는 폴리카르보다이미드이다:
- [0503] [화학식 IX]
- [0504] $Q^2-(X^5-C(O)NH-(A^1-(N=C=N))_r-(Z^2)_q-A^2-NHC(O)-X^6)_p-Q^3$
- [0505] 상기 식에서,
- [0506] X^5 및 X^6 은 각각 0이고;
- [0507] A^1 및 A^2 는 각각 유기 다이-아이소시아네이트 화합물 (MDI)의 잔기를 나타내고;
- [0508] q는 0이고;
- [0509] p는 1이고;
- [0510] r은 10이고;
- [0511] Q^2 및 Q^3 은 각각 하기 화학식:
- [0512] [화학식 XI]
- [0513] $-(CH_2)_a-S-U$
- [0514] [상기 식에서, a는 2이고 U는 12개의 아크릴레이트 단량체의 올리고머임]를 나타냄. 이 아크릴레이트 단량체는 $R^3-NHC(O)O-L^1-OC(O)C(R^2)=CH_2$ (화학식 II) (상기 식에서, R^3 은 18개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기이고, L^1 은 2개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기이고, R^2 는 H임)으로 나타내어진다.
- [0515] 실시예 4. $ODA_{15}/SA/PAPI/PCD$ (0.1/0.2/1/0.7)의 제조
- [0516] 500 ml 둥근 바닥 3구 반응 플라스크에서, 60.4 g의 상기에서 제조된 바와 같은 $(ODA)_{15}$ 올리고머 용액, 4.8 g의 SA, 11.9 g의 PAPI, 72.9 g의 에틸아세테이트, 및 0.05 g의 MPPO (PCD 촉매)를 혼합하고 환류 온도에서 하룻밤 반응시켰다. FTIR 스펙트럼은 모든 NCO가 사라졌고 우레탄 및 폴리카르보다이미드 (PCD)로 반응하였음을 나타내었다. 이는 40% 고형물의 폴리카르보다이미드 용액을 생성하였다.
- [0517] 이어서, 150 g의 상기에서 제조된 폴리카르보다이미드 용액을 엄밀하게 실시예 1에서와 같이 유화시켜 DI 수종의 30% 고형물을 생성하였다. 이 물질을 $ODA_{15}/SA/PAPI/PCD$ (0.1/0.2/1/0.7)로 지칭한다. 이 폴리카르보다이미드 화합물은 하나 이상의 아이소시아네이트 기를 포함하는 올리고머, PAPI, 및 SA를 포함하는 반응 혼합물의 카르보다이미드화 반응으로부터 유도된다. 아이소시아네이트-함유 올리고머는 PAPI와 올리고머성 알코올 ($(ODA)_{15}$)의 반응생성물이며, 후자는 메르캅토에탄올과, 하기 화학식을 갖는 (메트)아크릴레이트 단량체의 평

균 15개의 반복 단위의 반응에 의해 제조된다:

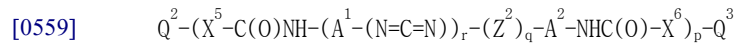
- [0518] [화학식 I]
- [0519] $R^1-OC(O)C(R^2)=CH_2$
- [0520] 상기 식에서, R^1 은 18개의 탄소의 탄화수소 기이고, R^2 는 H임.
- [0521] 실시예 5.
- [0522] (ODA)₄ 올리고머와 아이소스테아릴 알코올을 반응시킨 후에 카르보다이이미드화 및 유화시킴으로써, 미국 특허 제8,440,779호에 따라 "PCD-5"로서 제조된 폴리카르보다이이미드. PCD는 하기 구조를 갖는다:
- [0523] [화학식 IX]
- [0524] $Q^2-(X^5-C(O)NH-(A^1-(N=C=N))_r-(Z^2)_q-A^2-NHC(O)-X^6)_p-Q^3$
- [0525] 상기 식에서,
- [0526] X^5 및 X^6 은 각각 O이고;
- [0527] A^1 및 A^2 는 각각 유기 다이-아이소시아네이트 화합물 (MDI)의 잔기를 나타내고;
- [0528] q는 0이고;
- [0529] p는 1이고;
- [0530] r은 3이고;
- [0531] Q^2 는 하기 화학식:
- [0532] [화학식 XI]
- [0533] $-(CH_2)_a-S-U$
- [0534] [상기 식에서, a는 2이고 U는 18개의 탄소 원자의 알킬 기를 갖는 4개의 아크릴레이트 단량체의 올리고머임]로 나타내어지고;
- [0535] Q^3 은 18개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기, 더욱 구체적으로 아이소스테아릴 알코올 잔기임.
- [0536] 실시예 6. MDI/(AOI-SA)₁₂ (4:1)의 제조
- [0537] 교반기, 가열 맨틀, 냉각기 및 온도계가 장착된 250 ml 3구 플라스크에, 54 g (0.2 몰)의 SA, 28.2 g의 AOI (0.2 몰), 35 g의 에틸아세테이트, 및 1 방울의 DBTDL을 넣었다. 반응 혼합물을 질소 분위기 하에 85°C에서 5 시간 동안 반응시켰다. IR 체크는 모든 아이소시아네이트가 반응되었음을 나타내었다.
- [0538] 이 단량체는 화학식 III, $R^4-X^1-C(O)NH-L^2-OC(O)C(R^2)=CH_2$ (상기 식에서, R^4 는 스테아릴이고, X^1 은 O이고, L^2 는 에틸이고, R^2 는 H임)의 예이다.
- [0539] 혼합물을 60°C로 냉각하고 1.3 g의 2-메르캅토에탄올 (0.017 몰), 및 0.2 g의 바조-67을 첨가하였다. 흡인기 (aspirator) 진공 및 질소를 사용하여 혼합물을 3회 탈기시키고, 이어서 약 70°C로 가열하였다. 88°C로 격렬한 발열이 일어났다. 반응을 질소 하에 85°C에서 3시간 동안 계속하였다. 이어서, 0.05 g의 바조-67을 첨가하고 반응을 16시간 동안 계속하였다. 하이드록실 작용화된 올리고머의 투명한 용액을 얻었다. 20 g의 에틸아세테이트를 사용하여 반응 혼합물을 희석하고 질소 하에서 30°C로 냉각하였다. 이어서, 17 g의 MDI (0.068 몰) 및 0.1 g의 MPPO 촉매를 첨가하였다. 혼합물을 16시간 동안 90°C로 가열하였고, 다소 혼탁한 용액이 생성되었다. IR 분석은 모든 아이소시아네이트 기가 반응되었고 카르보다이이미드 기가 형성되었음을 나타내었다. PCD는 하기 구조를 갖는다:
- [0540] [화학식 IX]

- [0541] $Q^2-(X^5-C(O)NH-(A^1-(N=C=N))_r-(Z^2)_q-A^2-NHC(O)-X^6)_p-Q^3$
- [0542] 상기 식에서,
- [0543] X^5 및 X^6 은 각각 0이고;
- [0544] A^1 및 A^2 는 각각 유기 다이-아이소시아네이트 화합물 (MDI)의 잔기를 나타내고;
- [0545] q 는 0이고;
- [0546] p 는 1이고;
- [0547] r 은 7이고;
- [0548] Q^2 및 Q^3 은 각각 하기 화학식:
- [0549] [화학식 XI]
- [0550] $-(CH_2)_a-S-U$
- [0551] [상기 식에서, a 는 2이고 U 는 12개의 아크릴레이트 단량체의 올리고머임]를 나타냄. 이 아크릴레이트 단량체는 $R^4-X^1-C(O)NH-L^2-OC(O)C(R^2)=CH_2$ (화학식 III) (상기 식에서, R^4 는 18개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기이고, L^2 는 2개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기이고, R^2 는 H임)로 나타내어진다.
- [0552] 이어서, 상기 반응 혼합물을 하기와 같이 유화시켰다: 에틸아세테이트 중 50% 고형물 반응 혼합물 200 g을, 교반기, 가열 맨틀, 온도계, 및 냉각기가 장착된 1000 ml 3구 플라스크에 첨가하였다. 혼합물을 70°C까지 가열하고 투명한 용액이 얻어질 때까지 혼합하였다. 1000 ml 비커에 3 g의 터지톨 15-S-30, 6 g의 터지톨 TMN-6, 및 3.7 g의 아르모케어 VGH-70, 및 400 g의 DI 수를 넣었다. 이 혼합물을 또한 약 70°C로 가온하고 이어서 격렬한 교반 하에 1000 ml 3구 플라스크 내의 상기 유기 용액에 첨가하였다. 70°C에서 예비 에멀전을 얻었다. 이러한 예비 에멀전을 예열된 2-단계 만톤-가울린 균질화기에 300 바 압력에서 3회 통과시켰다. 약 45°C 내지 50°C의 온도 및 약 20 내지 30 mmHg의 진공에서 용매를 스트리핑하여 제거하였다. 물 중 약 20% 고형물의 안정한 분산물이 생성되었다. 입자 크기는 120 내지 180 nm이었다.
- [0553] 실시예 7. MDI/(유니린 350 아크릴레이트)₁₀ (4:1)의 제조
- [0554] 유니린 350 아크릴레이트의 합성: 교반기, 가열 맨틀, 딘 스타크(Dean Stark) 트랩, 냉각기, 및 온도계가 장착된 1000 mL 3구 플라스크에, 434 g (1 몰)의 유니린 350 알코올, 72 g (1 몰)의 아크릴산, 200 g의 톨루엔, 0.02 g의 MEHQ, 및 2.5 g의 메탄설폰산을 넣었다. 반응 혼합물을 가열하여 환류시키고 트랩에서 물을 연속적으로 포획하였다. 8시간 반응 후에, 17.5 g의 물이 수집되었다. 혼합물을 90°C로 냉각하고 10 g의 물 중 1.6 g의 Na₂CO₃의 용액을 15분에 걸쳐 첨가하였다. 격렬한 중화 반응이 일어났다. 80°C에서 200 g의 물을 사용하여 반응 혼합물을 3회 세척하였다. 유기 층을 수집하고 40 mmHg의 감압 하에 톨루엔을 스트리핑하여 제거하였다. 이 단량체는 화학식 I, $R^1-OC(O)C(R^2)=CH_2$ (상기 식에서, R^1 은 유니린 (C24-C28) 잔기임)의 화합물이다.
- [0555] (유니린 350 아크릴레이트)₁₀ 올리고머성 알코올의 합성: 교반기, 냉각기, 온도계 및 가열 맨틀이 장착된 250 ml 3구 플라스크에 97.6 g (0.2 몰)의 상기에서 제조된 "유니린 350 아크릴레이트," 1.6 g (0.02 몰)의 2-메르캅토에탄올, 50 g의 톨루엔, 및 0.15 g의 바조-67 개시제를 넣었다. 진공 및 질소 압력을 사용하여 혼합물을 3회 탈기시키고, 이어서 질소 하에 75°C로 가열하였다. 혼합물은 약 102°C로 발열하였고 반응을 85°C에서 약 3시간 동안 계속하였다. 이어서, 0.05 g의 바조-67을 첨가하고 반응을 85°C에서 16시간 동안 계속하였다. 톨루엔 중 작용화된 올리고머의 투명한 용액을 얻었다.
- [0556] MDI/(유니린 350 아크릴레이트)₁₀ (4:1)의 합성: 교반기, 냉각기, 온도계 및 가열 맨틀이 장착된 500 ml 3구 플라스크에, 상기에서 제조된 "(유니린 350 아크릴레이트)₁₀ 올리고머성 알코올"의 톨루엔 용액을 넣었다. 80°C에서 흡인기 진공을 사용하여 모든 톨루엔을 스트리핑하여 제거하였다. 이어서, 80 g의 MIBK, 20 g (0.08 몰)의 MDI, 및 0.1 g의 MPPPO 촉매를 첨가하였다. 혼합물을 16시간 동안 질소 하에서 90°C로 가열하였고, 다소 혼탁한

용액을 얻었다. IR 분석은 모든 아이소시아네이트 기가 반응되었고 카르보다이이미드 기가 형성되었음을 나타내었다.

[0557] 상기에서 제조된 50% 고형물 용액의 200 g 샘플을, 교반기, 가열 맨틀, 온도계 및 냉각기가 장착된 1000 ml 3구 플라스크에 넣었다. 혼합물을 80°C로 가열하고 투명한 용액이 얻어질 때까지 혼합하였다. 1000 ml 비커에 3 g의 터지톨 15-S-30, 6 g의 터지톨 TMN-6, 3.7 g의 아르모케어 VGH-70, 및 400 g의 DI 수를 넣었다. 이 혼합물을 또한 약 80°C로 가온하고 이어서 격렬한 교반 하에 1000 ml 3구 플라스크 내의 상기 유기 용액에 첨가하였다. 약 80°C에서 예비 에멀전을 얻었다. 이러한 예비 에멀전을 예열된 2-단계 만톤-가울린 균질화기에 300 바 압력 및 80°C에서 3회 통과시켰다. 50°C의 온도 및 20 내지 30 mmHg의 진공에서 용매를 스트리핑하여 제거하였다. 물 중 약 20% 고형물의 안정한 분산물이 생성되었다. 입자 크기는 120 내지 180 nm이었다. 폴리카르보다이이미드 (즉, PCD)는 하기 구조를 갖는다:

[0558] [화학식 IX]



[0560] 상기 식에서,

[0561] X^5 및 X^6 은 각각 0이고;

[0562] A^1 및 A^2 는 각각 유기 다이-아이소시아네이트 화합물 (MDI)의 잔기를 나타내고;

[0563] q는 0이고;

[0564] p는 1이고;

[0565] r은 7이고;

[0566] Q^2 및 Q^3 은 각각 하기 화학식:

[0567] [화학식 XI]



[0569] [상기 식에서, a는 2이고 U는 약 30개의 탄소 원자의 알킬 기를 갖는 10개의 아크릴레이트 단량체의 올리고머임을] 나타냄.

[0570] 실시예 8. MDI/(AOI-유니린 350)₁₀ (4:1)의 제조

[0571] AOI-유니린-350 아크릴레이트의 합성: 교반기, 냉각기, 온도계 및 가열 맨틀이 장착된 250 ml 3구 플라스크에, 86.8 g (0.2 몰)의 유니린 350 알코올, 28.2 g (0.2 몰)의 AOI, 40 g의 에틸아세테이트, 및 1 방울의 DBTDL 촉매를 넣었다. 반응물을 질소 분위기 하에서 5시간 동안 80°C까지 가열하였다. IR 분석은 모든 아이소시아네이트 기가 반응되었음을 나타내었다. 80°C에서 투명한 용액을 얻었다.

[0572] 이 단량체는 화학식 III, $R^4-X^1-C(O)NH-L^2-OC(O)C(R^2)=CH_2$ [상기 식에서, R^4 는 유니린 (C24-C28) 잔기이고, X^1 은 0이고, L^2 는 에틸이고, R^2 는 H임]의 예이다.

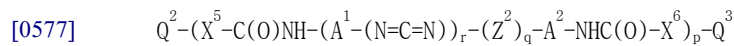
[0573] (AOI-유니린 350)₁₀ 올리고머성 알코올의 합성: 교반기, 냉각기, 온도계 및 가열 맨틀이 장착된 500 ml 3구 플라스크에, 115 g (0.2 몰)의 상기에서 제조된 "AOI-유니린 350 아크릴레이트," 1.6 g (0.02 몰)의 2-메르캅토에탄올, 50 g의 에틸아세테이트, 및 0.2 g의 바조-67 개시제를 넣었다. 진공 및 질소 압력을 사용하여 혼합물을 3회 탈기시키고, 이어서 질소 하에 75°C로 가열하였다. 혼합물은 약 96°C로 발열하였고 반응을 85°C에서 약 3시간 동안 계속하였다. 이어서, 0.05 g의 바조-67을 첨가하고 반응을 85°C에서 16시간 동안 계속하였다. 에틸아세테이트 중 작용화된 올리고머의 투명한 용액을 얻었다.

[0574] MDI/(AOI-유니린 350)₁₀ (4:1)의 합성: 교반기, 냉각기, 온도계 및 가열 맨틀이 장착된 500 ml 3구 플라스크에, 상기에서 제조된 "AOI-유니린 350 -10 올리고머성 알코올"의 에틸아세테이트 용액을 넣었다. 80°C에서 흡인기 진공을 사용하여 모든 에틸아세테이트를 스트리핑하여 제거하였다. 이어서, 80 g의 MIBK, 20 g (0.08 몰)의

MDI, 및 0.1 g의 MPPO 촉매를 첨가하였다. 혼합물을 16시간 동안 질소 하에서 90℃로 가열하였고, 다소 혼탁한 용액을 얻었다. IR 분석은 모든 아이소시아네이트 기가 반응되었고 카르보다이이미드 기가 형성되었음을 나타내었다.

[0575] 상기에서 제조된 50% 고형물 용액의 200 g 샘플을, 교반기, 가열 맨틀, 온도계 및 냉각기가 장착된 1000 ml 3구 플라스크에 넣었다. 혼합물을 80℃로 가열하고 투명한 용액이 얻어질 때까지 혼합하였다. 1000 ml 비커에 3 g의 터지톨 15-S-30, 6 g의 터지톨 TMN-6, 3.7 g의 아르모케어 VGH-70, 및 400 g의 DI 수를 넣었다. 이 혼합물을 또한 약 80℃로 가온하고 이어서 격렬한 교반 하에 1000 ml 3구 플라스크 내의 상기 유기 용액에 첨가하였다. 약 80℃에서 예비 에멀전을 얻었다. 이러한 예비 에멀전을 예열된 2-단계 만톤-가울린 균질화기에 300 바 압력 및 80℃에서 3회 통과시켰다. 50℃의 온도 및 20 내지 30 mmHg의 진공에서 용매를 스트리핑하여 제거하였다. 물 중 약 20% 고형물의 안정한 분산물이 생성되었다. 폴리카르보다이이미드 (PCD)는 하기 구조를 갖는다:

[0576] [화학식 IX]



[0578] 상기 식에서,

[0579] X^5 및 X^6 은 각각 0이고;

[0580] A^1 및 A^2 는 각각 유기 다이-아이소시아네이트 화합물 (MDI)의 잔기를 나타내고;

[0581] q는 0이고;

[0582] p는 1이고;

[0583] r은 7이고;

[0584] Q^2 및 Q^3 은 각각 하기 화학식:

[0585] [화학식 XI]



[0587] [상기 식에서, a는 2이고 U는 10개의 아크릴레이트 단량체의 올리고머임]를 나타냄. 이 아크릴레이트 단량체는 $R^4-X^1-C(O)NH-L^2-OC(O)C(R^2)=CH_2$ (화학식 III) (상기 식에서, R^4 는 약 30개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기이고, L^2 는 2개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기이고, R^2 는 H임)로 나타내어진다.

[0588] 비교예 A

[0589] (iBMA)₈ 올리고머와 아이소스테아릴 알코올을 반응시킨 후에 카르보다이이미드화 및 유화시킴으로써, 미국 특허 제8,440,779호에 따라 "PCD-2"로서 제조된 폴리카르보다이이미드. iBMA는 단쇄 탄화수소 아크릴레이트인 아이소부틸메타크릴레이트이다.

[0590] 비교예 B (CE B)

[0591] 이것은 국제 특허 공개 W02013/162704호, 실시예 1에 따라 제조된 불소화합물계 반발제이다.

[0592] 비교예 C 내지 비교예 E

[0593] 비교예 C 및 비교예 D (CE C 및 CE D)는 싱가포르 소재의 헌츠맨 텍스타일 이펙츠(Huntsman Textile Effects)로부터 각각 상표명 "포볼(PHOBOL) RSH" 및 "포보텍스(PHOBOTEX) RHW"로 입수가능한 고내구성 발수 마감용 시판 불소-무함유 제품이다. "포볼 RSH"를 1H-NMR 및 13C-NMR에 의해 분석하였고, 카르보다이이미드 작용기를 함유하지 않고 대부분의 왁스-유형 물질 (약 75%) $CH_3-(CH_2)_n-CH_3$ (여기서, 평균 n은 약 25임), 및 더 적은 양의 실리콘, 폴리스티렌, 및 카르복시이미드 작용기를 함유하는 것으로 나타났다.

[0594] 비교예 E (CE E)는 미국 오하이오주 카이어호가 폴스 소재의 에메랄드 퍼포먼스 머티어리얼스(Emerald Performance Materials)로부터 상표명 "프리펠(FREEPEL) 1225"로 입수가능한 고내구성 발수 마감용 시판 불소

무함유 제품이다.

[0595] 실시예 1 내지 실시예 8 및 비교예 A 내지 비교예 E의 폴리카르보다이이미드의 분무 등급 시험

[0596] "패딩" 공정을 통한 처리 절차"에 따라 표 1의 천에 분산물을 적용하였다. 텍스타일에 적용하기 전에, 중합체 분산물을 DI 수에 0.6% 고형물로 희석하였다. WPU에 대해서는 표 1을 참조한다. 적용 후에, 천을 150℃에서 2분 동안 건조 및 경화시키고 시험 전에 실온에서 하룻밤 컨디셔닝시켰다. "분무 등급 (SR)" 시험 방법에 따라 분무 등급 값을 결정하였다.

[0597] [표 1]

폴리카르보다이이미드의 분무 등급

예	PES 마이크로파이버 (100% WPU) 초기	PA 마이크로파이버 (93% WPU) 초기	PES 10LD	PA 10LD	PES 20LD	PA 20LD
1	95	100	90	100	90	100
2	100	100	100	100	100	100
3	100	100	90	100	90	100
4	100	100	95	100	90	100
5	80	90	NT	NT	NT	NT
6	100	100	80	90	80	80
7	80	90	80	90	80	90
8	100	100	90	80	90	80
CE A	50	70	NT	NT	NT	NT
CE B	100	100	80	50	80	50
CE C	100	100	70	0	0	0
CE D	100	100	0	0	0	0
CE E	100	100	50	0	0	0

[0598] NT = 시험되지 않음; "XLD"는 X 회 세탁 및 건조 사이클을 의미함

[0599] 폴리카르보다이이미드와 왁스의 블렌드

[0600] 규정된 양의 왁스/폴리카르보다이이미드 블렌드를 함유하는 처리조를 준비하였다. (천 중량을 기준으로 하며 SOF (천 상의 고형물)로 표시되는) 실시예에 나타나 있는 바와 같은 농도를 제공하도록 패딩에 의해 시험 기재에 처리제를 적용하였다 ("패딩" 공정을 통한 처리 절차" 참조). 샘플을 건조 및 경화시켰다 (150 내지 170℃에서 1 내지 5분 동안). 건조 및 열 경화 후에, "분무 등급 (SR)"에 따라 기재를 그의 반발 특성에 대해 시험하였다.

[0601] 비교예

[0602] 비교예 F (CE F)는 파라핀1 왁스 단독 (1 및 0.5% SOF)이었으며, 분무 등급 결과가 표 2에 나타나 있다. CE C는 싱가포르 소재의 헨츠맨 텍스타일 이펙츠로부터 상표명 "포볼 RSH"로 입수가능한 고내구성 발수 마감용 시판 불소-무함유 제품이었다.

[0603] 실시예 9 및 실시예 9A. PCD와 파라핀1 왁스의 블렌드

[0604] 2 L 3구 둥근 바닥 플라스크에서, 65℃에서 403.2 g의 에틸아세테이트에 파라핀1 왁스 (268.8 g)를 용해시켰다 (용액 A). 65℃에서 1 L 유리 비커에서, 731.2 g의 DI 수에 10.75 g의 아르모케어 VGH-70, 13.44 g의 브리즈 S2, 및 13.44 g의 브리즈 S20을 용해시켰다 (용액 B). 용액 A와 용액 B를 혼합하고 65℃에서 15분(min) 동안 교반하였다. 이어서, 용액 A와 용액 B의 혼합물을 65℃에서 균질화기 (마이크로플루이딕스 코퍼레이션 (Microfluidics Corp.), HC8000)에 2회 통과시켜 균질화하였다. 40℃에서 진공 증류에 의해 에틸아세테이트를 제거하였다. 이어서, 프로필렌 글리콜 (74.25 g)을 동결 보호제(freeze protector)로서 첨가하였다. 얻어진 왁스 에멀전의 고형물 함량은 25%였다.

[0605] 파라핀:PCD의 7:3 SOF 비를 생성하기 위해, 82.4 g의 실시예 5 PCD 에멀전을 실온에서 200 g의 상기 파라핀1 왁스 에멀전에 첨가하여 고형물 함량이 25.2%인 블렌딩된 에멀전을 생성하였다. 표 3에 나타나 있는 % SOF를 얻기 위해, 이어서 이 혼합물의 일부를 150 ml의 DI 수에 첨가하고 "패딩" 공정을 통한 처리 절차"에 따른 천 침지 및 처리를 위해 사용하였다. 표 2에 EX9로 나타나 있는 바와 같이 왁스:PCD의 질량 비를 변화시켜 다른 비에 대해 시험하였다.

[0606] 대안적인 비-사전 혼합 공정을 또한 사용하였다. (EX9A). 7:3 파라핀:PCD의 SOF 비를 위해, 5.98 g의 파라핀1 왁스 에멀전, 및 2.49 g의 실시예 5 PCD (EX5 PCD) 에멀전을 먼저 사전 혼합하지 않고 각각 개별적으로 150 g의 물에 첨가하였고, 이어서 "패딩" 공정을 통한 처리 절차"에 따른 천 침지 및 처리 전에 잘 혼합하였다. 표 2

에 나타나 있는 바와 같이 왁스:PCD의 질량 비를 변화시켜 다른 비에 대해 시험하였다. 표 2에 나타나 있는 바와 같이, 이러한 대안적인 혼합 공정은 다소 상이한 결과를 제공하였다 (EX9 대 EX9A).

[0607] [표 2]

분부 등급, 폴리카르보다이아이드와 파라핀 1 왁스의 블렌드

예	% SOF	PPP (73% WPU) 초기	NTD (66% WPU) 초기	PPP 5LD	NTD 5LD	PPP 20LD	NTD 20LD
CE F 파라핀 1 단독	1 (0.5)	0 (0)	50 (50)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
실시에 5 PCD 단독	1	85	100	85	90	80	75
CE C	1 (0.5)	100 (90)	100 (100)	80 (50)	70 (60)	60 (50)	60 (50)
EX9 3:7 파라핀 1:PCD	1 (0.5)	80 (80)	90 (80)	80 (80)	85 (80)	80 (75)	75 (50)
EX9 4:6 파라핀 1:PCD	1 (0.5)	100 (80)	100 (80)	90 (80)	85 (70)	80 (75)	70 (50)
EX9 5:5 파라핀 1:PCD	1 (0.5)	100 (80)	100 (80)	100 (80)	90 (75)	80 (75)	75 (50)
EX9 7:3 파라핀 1:PCD	1 (0.5)	85 (80)	90 (80)	85 (70)	80 (50)	80 (70)	50 (50)
EX9A 7:3 파라핀 1:PCD	1	100	100	100	90	80	50
EX9A 6:4 파라핀 1:PCD	1	85	85	80	70	80	50
EX9A 5:5 파라핀 1:PCD	1	85	90	80	80	80	60
EX9A 4:6 파라핀 1:PCD	1	85	90	85	85	80	70

[0608]

[0609] 실시예 10 및 실시예 10A. PCD와 파라핀2 왁스의 블렌드

[0610] 실시예 5 PCD 에멀전 (34.88 g)을 실온에서 42 g의 파라핀2 에멀전에 첨가하여 고형물 함량이 39%인 블렌딩된 에멀전을 생성하였다. 파라핀:PCD의 질량 비는 7:3이었다. 표 3에 나타나 있는 1% SOF를 얻기 위해, 이어서 이 혼합물의 일부를 150 ml의 DI 수에 첨가하고 "패딩" 공정을 통한 처리 절차"에 따른 천 침지 및 처리를 위해 사용하였다 (EX10).

[0611] 대안적인 비-사전 혼합 공정을 또한 사용하였다. (EX10A). 7:3 파라핀:PCD의 SOF 비를 위해, 2.88 g의 파라핀 2 왁스 에멀전, 및 2.47 g의 실시예 5 PCD 에멀전을 먼저 사전 혼합하지 않고 각각 개별적으로 150 g의 물에 첨가하였고, 이어서 "패딩" 공정을 통한 처리 절차"에 따른 천 침지 및 처리 전에 잘 혼합하였다. 표 3에 나타나 있는 바와 같이 왁스:PCD의 질량 비를 변화시켜 6:4 비에 대해 또한 시험하였다. 표 3에 나타나 있는 바와 같이, 이러한 대안적인 혼합 공정은 다소 상이한 결과를 제공하였다 (EX10 대 EX10A).

[0612] [표 3]

분부 등급, 폴리카르보다이아이드와 파라핀 2 왁스의 블렌드

예	% SOF	PPP (73% WPU) 초기	NTD (66% WPU) 초기	PPP 5LD	NTD 5LD	PPP 20LD	NTD 20LD
CE G 파라핀 2 단독	1	90	80	50	50	50	0
실시에 5 PCD 단독	1	85	100	85	90	80	75
EX10 7:3 파라핀 2:PCD	1	80	90	80	75	75	50
EX10A 7:3 파라핀 2:PCD	1	100	100	90	80	80	60
EX10A 6:4 파라핀 2:PCD	1	90	100	85	85	75	60

[0613]

[0614] 실시예 11. PCD와 파라핀 왁스의 블렌드 (용매 공-에멀전)

[0615] 파라핀1 왁스 (40 g)를 70°C에서 60 g의 MIBK에 용해시켰다. 42.86 g의 PCD (미국 특허 제8,440,779호 "PCD 5"에서와 같이 제조하나 MIBK 중에 유화되지 않은 채로 둠 (40% 고형물))의 샘플을 첨가하고 70°C에서 혼합하였다. 브리즈 S2 (2.86 g), 2.86 g의 브리즈 S20, 2.29 g의 아르모케어 VGH-70, 및 171.42 g의 물을 첨가하고 70°C에서 잘 혼합하였다. 혼합물을 70°C에서 2회 균질화하고 용매를 진공 하에 40°C에서 증발시켰다. 얻어진 에멀전에 동결 보호제로서 프로필렌 글리콜 (17.2 g)을 첨가하였다. 최종 에멀전은 고형물 함량이 23%이었다. 천에 대한 적용은 실시예 9에서와 동일하였다.

[0616] [표 4]

분부 등급, PCD와 파라핀 왁스의 블렌드 (용매 공-에멀전)

예	% SOF	PPP (70% WPU) 초기	NTD (66% WPU) 초기	PPP 5LD	NTD 5LD	PPP 20LD	NTD 20LD
CE L 파라핀 1 왁스 단독	1	50	50	0	0	0	0
실시에 5 PCD 단독	1	85	100	85	90	80	75
EX11 7:3 파라핀 1:PCD	1	100	90	90	70	70	50

[0617]

[0618] 실시예 12. 파라핀 왁스와 블렌딩된 비-올리고머 ("다이알코올") PCD

[0619] 이 실시예는, "프리스렌(Prisorene) 3515" (네덜란드 하우다 소재의 유니케마 케미(Unichema Chemie)로부터 구매가능한 메틸 분지형 아이소스테아릴 알코올) 및 MDI로부터 제조된, 미국 특허 제5,817,249호에서 "HCD-1"로 식별되는 PCD와 파라핀 왁스의 블렌드이다. 유일한 변화는 유화제 패키지가 본 출원의 실시예 1의 것이었다는 점이다.

[0620] [표 5]

용매 등급, 비-올리고머 PCD와 파라핀 왁스의 블렌드

예	% SOF	PPP (70% WPU) 초기 140℃	NTD (66% WPU) 초기 140℃	PPP 5LD 140℃	NTD 5LD 140℃	PPP 20LD 140℃	NTD 20LD 140℃
CE F 파라핀 1 단독	1	0	50	0	0	0	0
PCD 단독 HCD-1	1	70	75	60	50	50	50
EX12 7:3 파라핀 1:HCD-1	1	90	90	70	50	50	0
EX12 5:5 파라핀 1:HCD-1	1	90	90	70	50	50	50

[0621]

[0622] 비교예. 비-파라핀 왁스와 블렌딩된 PCD

[0623] 2 L 3구 둥근 바닥 플라스크에서, 75℃에서 45 g의 에틸아세테이트에 몬탄 왁스 (30 g)를 용해시켰다 (용액 A). 65℃에서 1 L 유리 비커에서, 120 g의 DI 수에 터지톨 TMN-6 (1.8 g) 및 1.5 g의 터지톨 15-S-30을 용해시켰다 (용액 B). 용액 A와 용액 B를 혼합하고 65℃에서 15분(min) 동안 교반하였다. 이어서, 용액 A와 용액 B의 혼합물을 '브랜슨 소니파이어 450'으로 4분 동안 90% 듀티 사이클에서 초음파 처리하였다. 40℃에서 진공 증류에 의해 에틸아세테이트를 제거하였다. 얻어진 에멀전의 고형물 함량은 22%였다.

[0624] EX5 PCD 에멀전 (11.21 g)을 실온에서 30.91 g의 상기에서 제조된 몬탄 왁스 에멀전에 첨가하여 고형물 함량이 23%인 블렌딩된 에멀전을 생성하였다. 표 3에 나타나 있는 1% SOF를 얻기 위해, 이어서 이 혼합물의 일부를 150 ml의 DI 수에 첨가하고 "'패딩" 공정을 통한 처리 절차"에 따른 천 침지 및 처리를 위해 사용하였다 (CE I).

[0625] PE 왁스 에멀전 (2.39 g) 및 2.49 g의 EX5 PCD 에멀전을 먼저 사전 혼합하지 않고 각각 개별적으로 150 g의 물에 첨가하였고, 이어서 "'패딩" 공정을 통한 처리 절차"에 따른 천 침지 및 처리 전에 잘 혼합하였다 (CE K).

[0626] 카나우바 왁스 에멀전 (3.70 g) 및 2.49 g의 EX5 PCD 에멀전을 먼저 사전 혼합하지 않고 각각 개별적으로 150 g의 물에 첨가하였고, 이어서 "'패딩" 공정을 통한 처리 절차"에 따른 천 침지 및 처리 전에 잘 혼합하였다 (CE M).

[0627] 1 L 3구 둥근 바닥 플라스크에서, 65℃에서 40.32 g의 에틸아세테이트에 밀랍 (26.88 g)을 용해시켰다 (용액 A). 65℃에서 1 L 유리 비커에서, 73.12 g의 DI 수에 에트워드 C-12 (0.72 g), 1.61 g의 터지톨 TMN-6, 및 0.81 g의 터지톨 15-S-30을 용해시켰다 (용액 B). 용액 A와 용액 B를 혼합하고 65℃에서 15분 동안 교반하였다. 이어서, 용액 A와 용액 B의 혼합물을 65℃에서 균질화기 (마이크로플루이딕스 코포레이션, HC8000)에 2회 통과시켜 균질화하였다. 40℃에서 진공 증류에 의해 에틸아세테이트를 제거하였다. 이어서, 프로필렌 글리콜 (7.53 g)을 동결 보호제로서 첨가하였다. 얻어진 에멀전의 고형물 함량은 26.4%였다. EX5 PCD 에멀전 (4.39 g)을 실온에서 10 g의 상기에서 제조된 밀랍 에멀전에 첨가하여 고형물 함량이 26.2%인 블렌딩된 에멀전을 생성하였다. 밀랍:EX5 PCD 고형물의 질량 비는 7:3이었다. 표 6에 나타나 있는 1% SOF를 얻기 위해, 이어서 이 혼합물의 일부를 150 ml의 DI 수에 첨가하고 "'패딩" 공정을 통한 처리 절차"에 따른 천 침지 및 처리를 위해 사용하였다 (CE O).

[0628] 모든 비-파라핀 왁스에 대한 분무 결과가 표 6에 나타나 있다. PCD를 갖는 모든 블렌드는 실시예 5 PCD를 사용하였다.

[0629] [표 6]

분부 등급, 비-파라핀 왁스와 블렌딩된 PCD

예	% SOF	PPP (73% WPU) 초기	NTD (66% WPU) 초기	PPP 5LD	NTD 5LD	PPP 20LD	NTD 20LD
실시에 5 PCD 단독	1	85	100	85	90	80	75
CE H 몬탄 왁스 단독	1	0	0	0	0	0	0
CE I 7:3 몬탄: PCD	1	70	70	50	50	0	0
CE J PE 왁스 단독	1	0	0	0	0	0	0
CE K 7:3 PE 왁스: PCD	1	70	75	60	60	50	50
CE L 카나우바 왁스 단독	1	0	0	0	0	0	0
CE M 7:3 카나우바 왁스: PCD	1	80	85	80	85	70	50
CE N 밀랍 단독	1	0	50	0	0	0	0
CE O 5:5 밀랍: PCD	1	80	75	75	60	70	50

[0630]

[0631]

본 명세서에서 인용된 특허, 특허 문헌 및 간행물의 완전한 개시 내용은 마치 각각이 개별적으로 포함된 것처럼 전체적으로 참고로 포함되어 있다. 본 발명의 범주 및 사상으로부터 벗어남이 없이 본 발명에 대한 다양한 변형 및 변경이 당업자에게 명백하게 될 것이다. 본 발명은 본 명세서에 기재된 예시적인 실시 형태들 및 실시예들에 의해 부당하게 제한되도록 의도되지 않고, 그러한 실시예들 및 실시 형태들은 단지 예로서 제시되며, 이때 본 발명의 범주는 하기와 같이 본 명세서에 기재된 청구범위에 의해서만 제한되도록 의도됨을 이해하여야 한다.