



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년04월28일  
(11) 등록번호 10-1731667  
(24) 등록일자 2017년04월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08F 220/22 (2006.01) C04B 41/48 (2006.01)  
C08F 220/28 (2006.01) C14C 9/00 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2012-7023751  
(22) 출원일자(국제) 2011년02월11일  
심사청구일자 2015년10월27일  
(85) 번역문제출일자 2012년09월11일  
(65) 공개번호 10-2013-0008545  
(43) 공개일자 2013년01월22일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/024526  
(87) 국제공개번호 WO 2011/100546  
국제공개일자 2011년08월18일  
(30) 우선권주장  
13/010,960 2011년01월21일 미국(US)  
61/303,737 2010년02월12일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
W02009008512 A1\*  
KR1020070114766 A\*  
US20080202384 A1  
W02008022985 A1  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니  
미국 19805 델라웨어주 윌밍톤 피.오. 박스 2915  
센터 로드 974 체스트넛 런 플라자  
(72) 발명자  
오버, 마이클, 헨리  
미국 19711 델라웨어주 뉴어크 디어 런 14  
위중, 에른스트, 비.  
미국 19707 델라웨어주 호케신 톨 오크스 드라이브 30  
(74) 대리인  
(뒷면에 계속)  
양영준, 양영환, 김영

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 박범용

(54) 발명의 명칭 부분적으로 플루오르화된 메트아크릴성 중합체를 포함하는 비-수성 조성물

(57) 요약

(1) 적어도 하나의 플루오르화된 메트아크릴레이트, 및 (2) 적어도 하나의 비-플루오르화된 알킬 아크릴레이트, 및 (3) 적어도 하나의 비-플루오르화된 하이드록시알킬 메트아크릴레이트로부터 임의의 순서로 반복 단위를 포함하는 용매계의 비-수성 플루오르화된 메트아크릴레이트 중합체가 제공되며,

단,

- a) 플루오르화된 메트아크릴레이트의 반복 단위는 첨가되는 총 단량체의 약 40 중량% 내지 80중량%의 범위 내에 존재하고,
- b) 비-플루오르화된 알킬 아크릴레이트의 반복 단위는 첨가되는 총 단량체의 약 10 중량% 내지 35중량%의 범위 내에 존재하고,
- c) 비-플루오르화된 하이드록시알킬 메트아크릴레이트의 반복 단위는 첨가되는 총 단량체의 약 5 중량% 내지 25 중량%의 범위 내에 존재하고,
- d) 모든 반복 단위의 총계는 100 중량%이다.

(72) 발명자

**홉킨스, 티모시, 에드워드**

미국 19803 델라웨어주 윌밍톤 더블유. 캄브리 드  
라이브 215

**리우, 앤드류, 헨**

미국 19711 델라웨어주 뉴어크 이. 페리윙클 레인  
6

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

(1) 적어도 하나의 플루오르화된 메트아크릴레이트, 및 (2) 적어도 하나의 비-플루오르화된 알킬 아크릴레이트, 및 (3) 적어도 하나의 비-플루오르화된 하이드록시알킬 메트아크릴레이트로부터 임의의 순서로 반복 단위를 포함하는 용매계의 비-수성 플루오르화된 메트아크릴레이트 중합체로서,

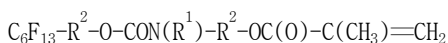
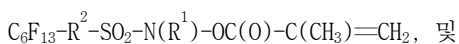
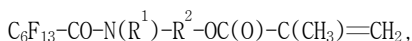
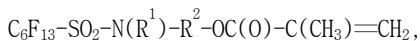
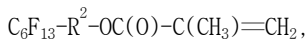
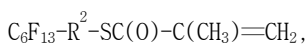
단,

- a) 플루오르화된 메트아크릴레이트의 반복 단위는 첨가되는 총 단량체의 40 중량% 내지 80중량%의 범위 내에 존재하고,
- b) 비-플루오르화된 알킬 아크릴레이트의 반복 단위는 첨가되는 총 단량체의 10 중량% 내지 35중량%의 범위 내에 존재하고,
- c) 비-플루오르화된 하이드록시알킬 메트아크릴레이트의 반복 단위는 첨가되는 총 단량체의 5 중량% 내지 25 중량%의 범위 내에 존재하고,
- d) 모든 반복 단위의 총계는 100 중량%이며;

여기서, 중합체는 비닐리덴 클로라이드로부터 유도된 임의의 반복 단위를 배제하는, 용매계의 비-수성 플루오르화된 메트아크릴레이트 중합체.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 플루오르화된 메트아크릴레이트는 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는, 중합체:



(식 중,

$\text{R}^1$ 은 H 또는  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  알킬이고;

$\text{R}^2$ 는  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  알킬렌이며;

$\text{R}^3$ 은 H 또는  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  아실이고;

$\text{C}_6\text{F}_{13}$ -은 직쇄 또는 분지쇄임).

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 비플루오르화된 알킬 아크릴레이트는 알킬 기가 8 개 내지 40 개의 탄소 원자를 함유하는 직쇄

또는 분지쇄이거나 그의 혼합물인 알킬 아크릴레이트인, 중합체.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 비-플루오르화된 알킬 아크릴레이트는 화학식  $R_5CH(R_4)-OC(O)-CH=CH_2$

(식 중,  $R_4$ 는 H 또는  $C_1-C_2$  알킬이고;  $R_5$ 는  $C_8-C_{40}$  알킬임)로 나타내어지는, 중합체.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 하이드록시알킬 메트아크릴레이트는 2 개 내지 4 개의 탄소 원자의 범위 내에 알킬 사슬 길이를 갖는, 중합체.

#### 청구항 6

삭제

#### 청구항 7

발수성 및 발유성을 제공하기 위해, 가죽 기재를 제1항의 용매계 플루오르화된 메트아크릴레이트 중합체와 접촉시키는 단계를 포함하는, 가죽 기재를 처리하는 방법.

#### 청구항 8

천연 제품인 하이드(hide), 전처리된 하이드, 경화되었거나 태닝되었던 하이드인, 제7항의 방법으로 처리되는 가죽 기재.

#### 청구항 9

발수성, 발유성, 및 방오성을 제공하기 위해, 경표면(hard surface) 기재를 제1항의 용매계 플루오르화된 메트아크릴레이트 중합체와 접촉시키는 단계를 포함하는, 경표면 기재를 처리하는 방법.

#### 청구항 10

제9항에 있어서, 경표면 기지는 무유 콘크리트(unglazed concrete), 벽돌, 타일, 석재(stone), 화강암(granite), 석회암, 그라우트(grout), 모르타르(mortar), 복합 재료, 테라조(terrazzo), 석고 보드, 대리석, 조각상들(statuary), 기념비(monument), 또는 목재인, 방법.

#### 청구항 11

무유 콘크리트, 벽돌, 타일, 석재, 화강암, 석회암, 그라우트, 모르타르, 복합 재료, 테라조, 석고 보드, 대리석, 조각상들, 기념비, 또는 목재인, 제9항의 방법으로 처리되는 기재.

#### 청구항 12

제2항에 있어서, 플루오르화된 메트아크릴레이트가  $C_6F_{13}-CH_2CH_2-OC(O)-C(CH_3)=CH_2$ 인 것인, 중합체.

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 용매계의 (즉, 비-수성의) 플루오르화된 메트아크릴성 중합체, 그의 제작, 및 발수성 및 발유성, 및 방오성을 제공하기 위한 가죽 및 경표면(hard surface) 기재 상에서의 그의 사용 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 발수제/발유제 또는 방오제로서 가장 시중적으로 입수가능한 플루오르화된 아크릴성 중합체는 전기화학적 플루오르화 또는 텔로머화를 통해서 제조되었다. 전기화학적 플루오르화는 불소 공급원으로서 무수 플루오르화수소산을 이용한다. 그러나, 산업적으로 생성된 플루오르화수소산은 불순물을 함유하며; 이는 이들 불순물을 제거하기 위해 추가의 복잡한 방법을 필요로 한다.

- [0003] 텔로머화 과정은 출발 물질로서 테트라플루오로에틸렌을 사용한다. 그러나, 테트라플루오로에틸렌은 고가인 중간체로서 이용가능성이 제한적이다. 텔로머화 생성물은 상이한 탄소 사슬 길이의 분포를 함유하는 동족체들의 혼합물을 함유한다. 따라서, 고정된 길이의 플루오르화된 탄소 사슬을 함유하는 플루오르화된 계면활성제를 제조하기 위해서는, 문헌["Fluorinated the Surfactants, Synthesis-Properties-Applications"]에서 에릭 키사(Erik Kissa)에 의해 기술된 바와 같이 텔로머화 생성물의 일부 순차적 분리가 요구된다.
- [0004] 예를 들어, 미국 특허 제7,101,924호는, 중합체, 적어도 하나의 수-분산성 폴리에스테르, 물 및 적어도 하나의 산-발생 화합물을 포함하며 발유성 및 발수성을 제공하는 산 처리된, 수성 분산액을 개시하며; 여기서, 상기 중합체는 적어도 하나의 플루오로알킬 단량체 및 임의로 적어도 하나의 에틸렌계 불포화된 단량체로부터의 반복 단위를 포함하고; 상기 플루오로알킬 단량체는 (메트)아크릴레이트이다. '924에서 기술된 상기 발유제 및 발수제의 적합한 기재는 방적사, 실, 섬유, 직물, 종이 및 카펫으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0005] 역사적으로, '924의 실시예에서 상기 기술된 것과 같은 많은 반발제는 6개 및 그 이상의 탄소 사슬 길이를 갖는 퍼플루오로알킬 기를 함유한다. 예를 들어, 문헌[Koji Honda et al., in "Molecular Aggregation Structure and Surface Properties of Poly(fluoroalkylacrylate) Thin Films" Macromolecules (2005), 38(13), 5699-5705]는, 적어도 6 개 탄소의 퍼플루오로알킬 사슬의 배향은 평행한 배치(parallel configuration)로 유지되지만, 6개 이하의 탄소를 함유하는 그러한 퍼플루오로알킬 사슬의 경우에는 재배향이 일어난다고 교시한다. 이러한 재배향은 표면 거동을 변화시키는 것에 대한 효과를 감소시킨다.
- [0006] 그럼에도 불구하고, 플루오르화된 물질의 높은 가격은 화합물에 혼입되는 불소의 양에 의해 결정되기 때문에, 더 긴 퍼플루오로알킬 사슬을 함유하는 그러한 플루오르화된 물질의 사용에는 단점이 있다. 따라서, 짧고 정확한 사슬 길이의 퍼플루오로알킬 기를 갖는 플루오르화된 화합물로부터 제조될 수 있는 플루오르화된 반발제를 수득하는 것이 바람직하다. 짧고 정확한 사슬 길이의 퍼플루오로알킬 기를 갖는 그러한 플루오르화된 반발제가 본질적으로 동일하거나 심지어 탁월한 성능을 여전히 제공하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0007] 정확히 6 개 탄소 사슬 길이를 갖는 플루오르화된 기를 함유하는 용매계의 플루오르화된 메트아크릴성 중합체가 가죽 및 경표면 기재를 비롯한 처리된 기재에 원하는 발유성 및 발수성, 및 방오성 특성을 제공할 수 있음이 본 발명에서 예기치 못하게 발견된다.
- [0008] 더욱이, 통상적으로 섬유 처리 적용에서, 플루오로알킬 (메트)아크릴레이트 단량체는 적어도 하나의 에틸렌계 불포화된 단량체 예컨대 '924에서 기술된 바와 같은 메트아크릴레이트 또는 아크릴레이트와 공중합된다. 본 발명에서 플루오르화된 메트아크릴성 중합체는 적어도 하나의 플루오르화된 메트아크릴성 단량체로부터의 반복 단위 및 적어도 하나의 비-플루오르화된 아크릴레이트의 공중합에 의해 제조된다. 비-플루오르화된 아크릴레이트가 바람직하고 비-플루오르화된 메트아크릴레이트가 본 발명에서 특히 배제되어, 용매계의 플루오르화된 메트아크릴성 중합체가 가죽 및 경표면 기재를 비롯한 처리된 기재에 원하는 발유성 및 발수성, 및 방오성 특성을 띄도록 한다는 것이 예기치 못하게 발견된다.

### 발명의 내용

- [0009] 용매계의 플루오르화된 메트아크릴레이트 중합체 조성물은 (1) 적어도 하나의 플루오르화된 메트아크릴레이트, 및 (2) 적어도 하나의 비-플루오르화된 알킬 아크릴레이트, 및 (3) 적어도 하나의 비-플루오르화된 하이드록시알킬 메트아크릴레이트로부터 임의의 순서로 반복 단위를 포함하며,
- [0010] 단,
- [0011] a) 플루오르화된 메트아크릴레이트의 반복 단위는 첨가되는 총 단량체의 약 40 중량% 내지 80중량%의 범위 내에 존재하고,
- [0012] b) 비-플루오르화된 알킬 아크릴레이트의 반복 단위는 첨가되는 총 단량체의 약 10 중량% 내지 35중량%의 범위 내에 존재하고,
- [0013] c) 비-플루오르화된 하이드록시알킬 메트아크릴레이트의 반복 단위는 첨가되는 총 단량체의 약 5 중량% 내지 25 중량%의 범위 내에 존재하고,
- [0014] d) 모든 반복 단위의 총계는 100 중량%이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 본 명세서에서 상표는 대문자로 나타낸다.
- [0016] 본 발명은 (1) 적어도 하나의 플루오르화된 메트아크릴레이트, 및 (2) 적어도 하나의 비-플루오르화된 알킬 아크릴레이트, 및 (3) 적어도 하나의 비-플루오르화된 하이드록시알킬 메트아크릴레이트로부터 임의의 순서로 반복 단위를 포함하는, 용매계 플루오르화된 메트아크릴레이트 중합체 조성물에 관한 것으로서,
- [0017] 단,
- [0018] a) 플루오르화된 메트아크릴레이트의 반복 단위는 첨가되는 총 단량체의 약 40 중량% 내지 80중량%의 범위 내에 존재하고,
- [0019] b) 비-플루오르화된 알킬 아크릴레이트의 반복 단위는 첨가되는 총 단량체의 약 10 중량% 내지 35중량%의 범위 내에 존재하고,
- [0020] c) 비-플루오르화된 하이드록시알킬 메트아크릴레이트의 반복 단위는 첨가되는 총 단량체의 약 5 중량% 내지 25 중량%의 범위 내에 존재하고,
- [0021] d) 모든 반복 단위의 총계는 100 중량%이다.
- [0022] 상기 용매계 플루오르화된 메트아크릴레이트 중합체는 플루오르화된 메트아크릴레이트 단량체를 하기 상술된 다른 단량체와 중합되어 제조된다.
- [0023] 본 발명에서 사용하기에 적합한 플루오르화된 메트아크릴레이트 단량체는 하기이다:
- [0024]  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-OC(O)-C(CH}_3\text{)=CH}_2$ ,
- [0025]  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-OC(O)-C(CH}_3\text{)=CH}_2$ ,
- [0026]  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-R}^2\text{-SC(O)-C(CH}_3\text{)=CH}_2$ ,
- [0027]  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-R}^2\text{-OC(O)-C(CH}_3\text{)=CH}_2$ ,
- [0028]  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-SO}_2\text{-N(R}^1\text{)-R}^2\text{-OC(O)-C(CH}_3\text{)=CH}_2$ ,
- [0029]  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-CO-N(R}^1\text{)-R}^2\text{-OC(O)-C(CH}_3\text{)=CH}_2$ ,
- [0030]  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-CH}_2\text{CH(OR}^3\text{)CH-OC(O)-C(CH}_3\text{)=CH}_2$ ,
- [0031]  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-R}^2\text{-SO}_2\text{-N(R}^1\text{)-OC(O)-C(CH}_3\text{)=CH}_2$ ,
- [0032]  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-R}^2\text{-O-CON(R}^1\text{)-R}^2\text{-OC(O)-C(CH}_3\text{)=CH}_2$
- [0033] (식 중,
- [0034]  $\text{R}^1$ 은 H 또는  $\text{C}_1\text{-C}_4$  알킬이고;
- [0035]  $\text{R}^2$ 는  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  알킬렌이고;
- [0036]  $\text{R}^3$ 은 H 또는  $\text{C}_1\text{-C}_4$  아실임).
- [0037] 그리고, 바람직한 플루오르화된 메트아크릴레이트 단량체는 하기이며:
- [0038]  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-OC(O)-C(CH}_3\text{)=CH}_2$ ,
- [0039]  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-OC(O)-C(CH}_3\text{)=CH}_2$ ,
- [0040] 그리고, 가장 바람직한 플루오르화된 메트아크릴레이트 단량체는 하기이다:

- [0041]  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)-C(CH}_3\text{)=CH}_2$ .
- [0042] 상기 플루오르화된 메트아크릴레이트 단량체는 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)(미국 미주리주 세인트 루이스(St. Louis, Mo.) 소재)로부터, 또는 미국 델라웨어주 윌밍턴(Wilmington, DE) 소재의 이. 아이. 듀폰 드 네무아 앤드 컴퍼니(E. I. du Pont de Nemours and Company)로부터 입수가 가능하다.
- [0043] 본 발명에서 사용하기에 적합한 비플루오르화된 아크릴레이트 단량체는, 알킬기가 8 개 내지 40 개의 탄소 원자를 함유하는 직쇄 또는 분지쇄, 또는 그의 혼합물인 알킬 아크릴레이트를 포함한다. 알킬 아크릴레이트에 바람직한 알킬기는 8 개 내지 20 개의 탄소 원자를 함유한다. 알킬 아크릴레이트(선형 또는 분지형)의 예로는 알킬기가 옥틸, 2-에틸헥실, 데실, 아이소데실, 라우릴, 세틸 또는 스테아릴인 알킬 아크릴레이트가 있지만, 이에 제한되지 않는다. 바람직한 예로는 2-에틸헥실 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트 및 스테아릴 아크릴레이트가 있다.
- [0044] 하이드록시알킬 메트아크릴레이트는 2 개 내지 4 개의 탄소 원자의 범위 내에 알킬 사슬 길이를 갖고, 예로는 2-하이드록시에틸 메트아크릴레이트가 있다.
- [0045] 본 발명에서 플루오르화된 아크릴레이트 중합체는 플루오르화된 아크릴레이트와 각각에 대해 상기 열거된 바와 같은 다른 단량체와의 혼합물의 자유 라디칼 개시 중합에 의해 유기 용매에서 제조된다. 본 발명의 플루오르화된 중합체는 진탕 장치와, 외부 가열 및 냉각 장치를 구비한 적합한 반응 용기 내의 유기 용매에서 상기에 기술된 단량체들을 진탕시킴으로써 제조된다. 자유 라디칼 개시제가 첨가되고, 온도가 약 20℃에서 약 70℃로 상승된다. 중합 개시제는 2,2' - 아조비스(2-메틸부탄니트릴)로서 예시된다. 이들 개시제는 미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 이. 아이. 듀폰 드 네무아 앤드 컴퍼니로부터 "바조(VAZO)"라는 명칭 하에 시중적으로 판매된다. 적합한 중합 조절제 또는 사슬 이전제의 예는 도데실머캅탄이다. 본 발명의 중합체의 제조에 유용한 적합한 유기 용매는 테트라하이드로푸란, 아세톤, 메틸 아이소부틸 케톤, 아이소프로판올, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 및 그의 혼합물을 포함한다. 부틸 아세테이트가 바람직하다. 반응은 산소를 제외하고, 질소와 같은 불활성 기체 하에서 행해진다. 중합체는 침전에 의해 분리될 수 있고, 임의로 예를 들어, 재결정화에 의해 정제될 수 있다. 용매는 증발에 의해 제거될 수 있거나, 회석 및 기재에 대한 적용을 위해 보유된다. 반응 생성물은 플루오르화된 아크릴레이트 중합체이다.
- [0046] 생성 플루오르화된 메트아크릴레이트 중합체는 기재에 대한 최종 적용에서 용매로서 적합한 단순 알코올 및 케톤으로 이루어진 군으로부터 선택되는 용매(이하 "적용 용매") 중에서 추가로 분산 또는 용해될 수 있다.
- [0047] 본 발명은 또한, 발수성 및 발유성을 제공하기 위해 가죽 기재를 용매계 플루오르화된 메트아크릴레이트 중합체 조성물과 접촉시키는 단계를 포함하는, 가죽 기재를 처리하는 방법을 제공하며, 여기서 플루오르화된 메트아크릴레이트 중합체 조성물은 (1) 적어도 하나의 플루오르화된 메트아크릴레이트, 및 (2) 적어도 하나의 비-플루오르화된 알킬 아크릴레이트, 및 (3) 적어도 하나의 비-플루오르화된 하이드록시알킬 메트아크릴레이트로부터 임의의 순서로 반복 단위를 포함하며,
- [0048] 단:
- [0049] a) 플루오르화된 메트아크릴레이트의 반복 단위는 첨가되는 총 단량체의 약 40 중량% 내지 80중량%의 범위 내에 존재하고,
- [0050] b) 비-플루오르화된 알킬 아크릴레이트의 반복 단위는 첨가되는 총 단량체의 약 10 중량% 내지 35중량%의 범위 내에 존재하고,
- [0051] c) 비-플루오르화된 하이드록시알킬 메트아크릴레이트의 반복 단위는 첨가되는 총 단량체의 약 5 중량% 내지 25 중량%의 범위 내에 존재하고,
- [0052] d) 모든 반복 단위의 총계는 100 중량%이다.
- [0053] 가죽 기재는 천연 제품이며 따라서 가변성 기재인 하이드를 기반으로 한다. 예를 들어, 상기 방법에서 처리를 받는 가죽 기재는 전처리된 하이드, 즉 경화되었고 살과 여분의 털이 없는 하이드로일 수 있고, 크롬 태닝 또는 동등한 과정에 의해 처리될 수 있다. 산업에서 그러한 태닝된 하이드를 펠트 또는 습식 블루 하이드(wet blue hide)라고 말하고, 전체 태닝 과정에서 이 단계를 기술하기 위해 용어 "습식 블루 하이드 스테이지(wet blue hide stage)"를 본원에서 사용한다. 습식 블루 하이드를 세정하였고, 미지근한 물에서 행구어서 하이드를 미리 전처리시킬 때 사용했던 화학물질을 제거하였다. 다음 단계는 가죽의 pH를 평형화시키고 유연성과 같은 원하는



특징을 하이드 내에 구축하는 완충 및 특징-구축 단계였다. 추가의 특징 구축제(character builder)로 하이드를 처리함으로써 하이드를 계속해서 재태닝(retanning)시켜서, 추가의 바람직한 특징을 증진시키고 부여하였다.

[0054] 본 발명의 방법에서, 가죽 기재를 용매계 플루오르화된 메트아크릴레이트 중합체와 접촉시키는 과정은 임의의 적합한 방법에 의해 수행될 수 있다. 그러한 방법은 당업자에게 알려져 있고, 이에 예는 들어 스프레이, 디핑(dipping), 폼(foam), 님(nip), 침지, 붓, 롤러, 스폰지, 매트, 및 유사한 통상적인 기법에 의한 적용이 포함된다. 스프레이, 디핑 및 붓 기법에 의한 적용이 바람직하다. 가죽 기재는 천연 제품이며 따라서 가변성 기재인 하이드를 기반으로 한다. 그러한 천연 변형을 가지기 위해 조(bath) 조건 및 농도를 조정하는 방법은 당업자에게 잘 알려져 있다.

[0055] 따라서, 본 발명은 본 발명의 상기 방법에 따라 처리된 가죽 기재를 포함한다.

[0056] 본 발명은 추가로, 발수성 및 발유성, 및 방오성을 제공하기 위해 경표면 기재를 용매계 플루오르화된 메트아크릴레이트 중합체 조성물과 접촉시키는 단계를 포함하는, 경표면 기재를 처리하는 방법을 제공하며, 여기서 플루오르화된 메트아크릴레이트 중합체 조성물은 (1) 적어도 하나의 플루오르화된 메트아크릴레이트, 및 (2) 적어도 하나의 비-플루오르화된 알킬 아크릴레이트, 및 (3) 적어도 하나의 비-플루오르화된 하이드록시알킬 메트아크릴레이트로부터 임의의 순서로 반복 단위를 포함한다.

[0057] 단,

[0058] a) 플루오르화된 메트아크릴레이트의 반복 단위는 첨가되는 총 단량체의 약 40 중량% 내지 80중량%의 범위 내에 존재하고,

[0059] b) 비-플루오르화된 알킬 아크릴레이트의 반복 단위는 첨가되는 총 단량체의 약 10 중량% 내지 35중량%의 범위 내에 존재하고,

[0060] c) 비-플루오르화된 하이드록시알킬 메트아크릴레이트의 반복 단위는 첨가되는 총 단량체의 약 5 중량% 내지 25 중량%의 범위 내에 존재하고,

[0061] d) 모든 반복 단위의 총계는 100 중량%이다.

[0062] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "경표면"은 다공성 표면 예컨대 석재, 석조 부분(masonry), 콘크리트, 무유 타일(unglazed tile), 벽돌, 다공성 클레이(clay) 및 표면 다공성을 갖는 다양한 다른 기재를 포함한다. 그러한 기재의 구체적인 예에는 무유 콘크리트(unglazed concrete), 벽돌, 타일, 석재 (화강암, 석회암 및 대리석 포함), 그라우트(grout), 모르타르, 조각상들(statuary), 기념비, 목재, 복합 재료, 예컨대 테라조(terrazzo), 및 석고 보드로 제작된 것들을 비롯한 벽 및 천장 패널이 포함된다. 이들은 건물의 건설, 도로, 주차장(parking ramp), 진입로, 바닥, 벽난로, 벽난로 노상(fireplace hearth), 조리대, 및 내장 및 외장 적용에서의 기타 장식 용도에서 사용된다.

[0063] 발수성 및 발유성을 기재에 제공하기 위해 경표면을 처리하는 본 발명의 방법은 상기 기술된 조성물을 기재에 적용하는 것을 포함한다. 조성물은 스프레이, 붓, 롤러, 닥터 블레이드(doctor blade), 와이프(wipe) 및 딥 기법을 포함하나 이에 제한되지 않는 통상적인 수단을 사용해서, 바람직하게는 제1 코팅, 및 임의로 이어서 웨트-온-웨트(wet-on-wet) 기법을 사용해 하나의 추가의 코팅물을 사용해 조성물을 기재와 접촉시킴으로써 기재에 적용된다. 더 많은 다공성 기재는 후속한 추가의 코팅물을 필요로 할 수 있다. 웨트-온-웨트 절차는 건조되지는 않으면서 제1 코팅물이 기재 내에 적셔지도록 (예를 들어, 약 10 분 내지 30 분 동안) 적용하고 그런 다음 제2 코팅물을 적용하는 단계를 포함한다. 임의의 후속한 코팅물은 제2 코팅물에 대해 상기 기술된 바와 같이 동일한 기법을 사용해 적용된다. 다음, 기재 표면이 주위 조건 하에서 건조되어 지도록 두거나, 바람직하다면 온풍에 의해 건조가 가속화될 수 있다. 웨트-온-웨트 적용 절차는 기재 표면에서 더 많은 보호용 코팅을 분포시키거나 구축하기 위한 수단을 제공한다. 스프레이 및 웨트-온-웨트 적용이 바람직하다. 임의의 스프레이 적용이 가장 바람직하다.

[0064] 본 발명은 추가로, 본 발명의 방법에 따라 처리되는 기질을 포함한다. 이들 기재는 내장 및 외장 건축 적용에서 사용되는 다공성 표면의 재료를 포함한다. 매우 다양한 건축 기재가 본원에서 사용하기에 적합하다. 그러한 재료의 예에는 무유 콘크리트, 벽돌, 타일, 석재 (화강암 및 석회암을 포함), 그라우트, 모르타르, 복합 재료 예컨대 테라조, 및 석고 보드로 제작된 것들을 비롯한 벽 및 천장 패널, , 대리석, 조각상들, 기념비, 및 목재가 포함된다. 처리된 기재는 원하는 발수성 및 발유성, 및 방오성 특성을 갖는다.

[0065] 본 발명에서 처리가능한 기재는 화강암이나 대리석과 같이 덜 다공성인 재료, 및 석회암이나 살틸로(Salttillo)



와 같은 더욱 다공성인 재료를 비롯하여 그의 다공성 면에서 매우 다양하다. 본 발명은 원하는 발수성 및 발유성, 및 방오성을 석회암이나 살틸로와 같은 더욱 다공성인 기재에 제공하는 데 특히 적합하다. 그래서, 석회암 및 살틸로를 본원의 실시예에서 시험하였다. 발수성 및 발유성, 및 방오성을 더욱 다공성인 기재에 제공하려고 잘 작용하는 처리는 또한 덜 다공성인 기재에 대해서도 매우 잘 작용할 것이지만, 그 반대는 참이 아니다. 본 발명은 기재의 표면 외양을 변경하지 않으면서 발수성 및 발유성, 및 방오성을 더욱 다공성인 기재에 제공한다.

#### [0066] 실시예

#### [0067] 시험 방법 1 - 발수성

[0068] 처리된 기재의 발수성을, AATCC 표준 시험 방법 제193-2004호 및 테플론 포괄 사양 및 품질 관리 시험 (TEFLON Global Specifications and Quality Control Tests) 정보 패킷에 개괄된 듀폰 기술 실험실 방법 (DuPont Technical Laboratory Method)에 따라 측정하였다. 이 시험은 수성 액체에 의한 습윤에 대한 처리된 기재의 내성을 측정한다. 다양한 표면 장력의 물-알코올 혼합물의 방울을 기재 상에 놓고, 표면 습윤 정도를 시각적으로 측정한다. 발수성 등급이 더 클수록, 마감된 기재의 수계 성분에 의한 얼룩에 대한 내성이 더 양호해진다. 발수성 시험 액체의 조성을 표 1에 나타낸다.

표 1

발수성 시험 액체		
발수성 등급 지수	조성 (부피 %)	
	아이소프로필 알코올	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

[0070] 시험 절차: 3방울의 시험 액체 1을 처리된 기재 상에 둔다. 10초 후에, 방울들을 진공 흡입을 사용하여 제거한다. 액체의 침투 또는 부분적 흡수 (기재 상에서 보다 깊은 습윤 패치의 출현)가 관찰되지 않을 경우, 이 시험을 시험 액체 2를 이용하여 반복한다. 액체 침투 (기재 상에서 보다 깊은 습윤 패치의 출현)가 관찰될 때까지 시험 액체 3 및 점진적으로 보다 높은 지수의 시험 액체를 이용하여 이 시험을 반복한다. 시험 결과는 기재로 침투하지 않는 가장 높은 지수의 시험 액체이다. 스코어가 높을수록 더 큰 반발성을 나타낸다.

#### [0071] 시험 방법 2 - 발유성

[0072] 처리된 샘플을 하기와 같이 수행한 AATCC 표준 시험 방법 제118번의 변형에 의해서 발유성에 대해 시험하였다. 앞서 기술된 바와 같이 중합체의 수성 분산물로 처리된 기재를 최소 2시간 동안 23℃ 및 20 % 상대 습도에서 그리고 65℃ 및 10 % 상대 습도에서 컨디셔닝한다.

[0073] 다음, 하기 표 2에 나타난 일련의 유기 액체를 샘플에 방울로 적용한다. 가장 낮은 지수의 시험 액체 (반발 등급 지수 1)로 시작하여, 1개의 방울 (대략 5 mm 직경 또는 0.05 ml 부피)을 적어도 5 mm 떨어진 세 위치의 각각에 놓는다. 방울들을 30초 동안 관찰한다. 이 기간의 끝에, 3개의 방울 중 2개의 방울의 형상이 방울 주변에서 위킹(wicking) 없이 여전히 구형인 경우, 다음으로 높은 지수의 액체 중 3개의 방울을 인접 부위에 놓고 30초 동안 유사하게 관찰한다. 시험 액체 중 하나가 3개의 방울 중 2개의 방울에서 구형 내지 반구형을 유지하는데 실패할 때까지, 또는 습윤 또는 위킹이 일어날 때까지 절차를 계속한다.

[0074] 발유성 등급은 30 초 동안 위킹되지 않으면서 3개의 방울 중 2개의 방울이 구형 내지 반구형으로 유지된 가장 높은 지수의 시험 액체이다. 일반적으로, 5 이상의 등급을 갖는 처리된 샘플은 양호 내지는 탁월한 것으로 간주되며; 1 이상의 등급을 갖는 샘플은 특정 적용에서 사용될 수 있다.

표 2

발유성 시험 액체

발유성 등급 지수 (rating number)	시험 용액
1	누졸 (NUJOL) 정제 광유
2	21℃에서 65/35 누졸/n-헥사데칸 (v/v)
3	n-헥사데칸
4	n-테트라데칸
5	n-도데칸
6	n-데칸
7	n-옥탄
8	n-헵탄

[0075]

[0076]

주: 누졸은 세이볼트 (Saybolt) 점도가 38℃에서 360/390이고 비중이 15℃에서 0.880/0.900인 광유에 대한 플라우 사 (Plough, Inc.)의 상표명이다.

[0077]

시험 방법 3. 방오성의 측정.

[0078]

평가될 석재의 30.5 cm x 30.5 cm (12" x 12") 타일 (예를 들어, 워커 장거 알함브라 라임스톤(Walker Zanger Alhambra Limestone), 캐쉬미어 화이트 그라나이트 (Cashmere White Granite), 및 (시험된다면) 워커 장거 화이트 베나티노 마블(Walker Zanger White Venatino Marble), 및 멕시코 클레이 타일(Mexican clay tile)이라고도 알려진 살틸로 타일(Salttillo tile)타일 등). 탭 워터 아래서 기재를 행굼으로써 시작하고; 표면으로부터 임의의 먼지나 찌꺼기를 제거하기 위해 전체 기재를 확실히 적신다. 손타라(Sontara)® 와이프와 같이 린트(lint)가 없는 천을 사용해 표면 상에 있는 임의의 여분의 물을 제거한다. 다음, 기재를 온도가 60℃로 설정된 열풍 강제식 오븐(fan forced oven) 내에 2 시간 동안 둔다. 기재를 제거하고 또한 최소 15 분 동안 냉각되도록 한다. 각각의 타일을 전기 테이프를 사용해 10 개의 구획으로 균일하게 나누어서 시험 영역을 분할한다. (이는 생성물의 교차-열룩을 감소시키는 데 도움을 줄 것이다).

[0079]

물이나 용매 중의 밀봉 생성물 후보물을 원하는 처리 농도로 희석시킴으로써 처리 용액을 제조한다. 2.54 cm (1") 폴리에스테르 브리스틀 페인트 붓(bristle paint brush)을 사용해 생성물을 타일에 적용하고, 10 분 동안 건조되게 놔둔 후에 동일한 붓으로 임의의 여분의 액체를 제거한다. 용매계 용액을 적용한다면, 손타라 부직포 천을 사용한다. 가속화된 건조 과정 후에, 원하는 코팅제(들)를 기재(들)에 적용한다. 기재를 60 분 동안 60℃의 오븐 내에 다시 넣는다. 기재를 제거하고, 또한 최소 15 분 동안 냉각되게 한다. 가속화된 건조 및 경화 과정 후에, 열룩 시험 분석을 수행할 수 있다. 적용가능하다면; 처리된 타일 샘플을 추가의 30 분 동안 있게 놔둔 후에 제2 코팅물을 적용한다. 원하는 코팅물의 수를 적용할 때까지 과정을 반복한다. 전형적으로, 2개의 코팅물의 생성물을 기재에 적용한다. (적용된 코팅물의 수는 기재의 다공성에 좌우된다.)

[0080]

하기 음식물 열룩을 처리 및 건조된 석회암 및 살틸로 타일의 표면 상에 간격을 두고 놔두었고, 타일 상에서 24 시간 동안 남아 있도록 하였다: 1) 콜라, 2) 머스타드, 3) 베이컨 유지, 4) 엔진 오일, 5) 블랙 커피, 6) 레몬 주스, 7) 포도 주스, 8) 케첩, 9) 이탈리아 샐러드 드레싱, 10) 카놀라 오일.

[0081]

24 시간의 기간 후에, 음식물 열룩을 타일 표면으로부터 블라팅하거나(blotted) 약하게 긁었다. 타일의 표면을 물로 행구었고, 딱딱한 나일론 브리스틀 붓을 사용해 표면을 긁어서 임의의 남아 있는 건조된 음식 잔류물을 제거하였다. 다음, 타일을 물로 행구었고, 적어도 24 시간 동안 건조되게 놔둔 다음 등급을 매겼다.

[0082]

세정 후에 타일 표면 상에 남아 있는 열룩을 하기와 같이 0부터 4까지의 규모에 따라 가시적으로 등급을 매겼다: 0 = 열룩 없음; 1 = 매우 얇은 열룩; 2 = 얇은 열룩; 3 = 중간 정도의 열룩; 및 4 = 짙은 열룩. 각각의 기재 유형에 대한 등급을 각각의 열룩에 대해 합산해서 각각의 기재에 대한 복합적인 등급을 제공한다. 각각의 기재에 대한 최대 총 스코어는, 9 개의 열룩 x 열룩 당 최대 4의 스코어로서, 36이었다. 그래서, 기재 (석회암 및 살틸로) 둘다에 대한 최대 복합 스코어는 기재 당 최대 스코어 (36) x 2로서, 72이었다. 더 낮은 스코어는 더 양호한 열룩 방지를 나타내고, 30 이하의 스코어는 허용가능한 것이고 0은 열룩이 존재하지 않는 최상의 방지를 나타낸다.

[0083]

시험 방법 4. 가시적인 물방울 맺힘 및 기름방울 맺힘(Visual Water and Oil Beading).

[0084]

가시적인 물방울 맺힘 및 기름방울 맺힘 방법을 사용해 발수성 또는 발유성을 측정한다. 3 방울의 탈이온수 또

는 식물유를 각각의 기재 상에 둔다. 탈이온수 또는 오일 방울 모두가 타일 상에 놓여지고 5 분 동안 있게 놔 둔 후에, 가시적인 물방울 맺힘 및 기름방울 맺힘 차트를 사용해 접촉각을 0에서 5까지의 규모로 등급을 매기고, 0은 액체가 기재 내로 침투하는 것을 나타내고 5는 우수한 맺힘(beading)을 나타낸다. (하기 차트의 등급을 참조한다.)

- [0085] 5 접촉각 100-120°                      4 접촉각 75-90°
- [0086] 3 접촉각 45-75°                              2 접촉각 25-45°
- [0087] 1 접촉각 10-25                              0 접촉각 <10°

[0088] 실시예 1:

[0089] 반응기에는 수 냉각 축합기, 열전대, 오버헤드 교반기, 및 질소 스파지(nitrogen sparge)가 장착되었다. 부틸 아세테이트 (264.83 그램), 스테아릴 아크릴레이트 (SA) (103.68 그램), 2-하이드록시에틸 메트아크릴레이트 (HEMA) (25.15 그램), 및 미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 이. 아이. 듀폰 드 네무아 앤드 컴퍼니로부터 입수가 가능한  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$  (230.33 그램)를 충전시켰다. 부틸 아세테이트를 사용하여 비커를 행구었다. 반응기를 50℃로 가열하였고, 하위 표면(sub-surface)을 30 분 동안 스파징하였고(sarged), 진탕기를 200 rpm으로 설정하였다. 30 분 후 스파지(sparge)는 블랭킷(blanket)으로 전환시켰다. 온도를 75℃로 상승시켰고, 부틸 아세테이트 (72.93 그램) 중 바조(VAZO) 67 (2.68 그램) (미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 이. 아이. 듀폰 드 네무아 앤드 컴퍼니로부터 입수가가능함)의 용액 1을 첨가하였다. 온도를 5시간 동안 유지시켰고, 제5 시간의 시작 시에, 부틸 아세테이트 (72.93 그램) 중 개시제 바조 67 (1.34 그램)의 제2 첨가를 시행하였다. 반응을 1 시간에 걸쳐 100℃로 램프되게(ramp) 설정하였다. 추가의 2 시간의 가열 후에 반응기를 주위의 실온으로 냉각시켰다. 총 용매 부틸 아세테이트 (641.02 그램)를 반응기에 첨가하였고, 혼합물을 30 분 동안 교반하여 실제적인 35.85 % 고체를 함유하는 25% 활성물 중합체 용액을 제공하였다. 다음, 상기 생성물을 2.0% 고체를 함유하는 샘플링 용액으로 제조하였고, 상기 기술된 시험 방법에 따라 가죽 발수성 및 발유성에 대한 하기 시험에서 사용하였다. 결과를 하기 표 3에 제시하였다.

[0090] 비교예 A :

[0091] 미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 이. 아이. 듀폰 드 네무아 앤드 컴퍼니로부터 조나일(ZONYL) 225로서 입수가 가능한 플루오르화된 발수제/발유제 및 방오제를 또한 2.0% 고체 용액으로 제조하였고, 상기 기술된 동일한 절차에 따라 가죽 발수성 및 발유성에 대한 시험에서 사용하였다. 결과를 하기 표 3에 제시하였다.

**표 3**

가죽 발수성 및 발유성

불소 함량	3500 ppm F		2625 ppm F		1750 ppm F	
	WR*	OR*	WR*	OR*	WR*	OR*
실시예 1	8	5	8	4	7	4
비교예 A	7	5	7	3-4	5	2-1

[0092] 발수성에 대해서는 WR\*, 및 발유성에 대해서는 OR\*

[0093] 실시예 2:

[0094] 다음, 실시예 1의 상기 제품을 2.0% 고체를 함유하는 샘플링 용액으로 제조하였고, 상기 기술된 시험 방법에 따라 경표면 방오성 시험 및 발수성/발유성 시험에서 사용하였다. 결과를 하기 표 4에 제시하였다.

[0095] 비교예 B:

[0096] 미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 이. 아이. 듀폰 드 네무아 앤드 컴퍼니로부터 조나일 225로서 입수가가능한 플루오르화된 발수성/발유제 및 방오제를 또한 2.0% 고체 용액으로 제조하였고, 상기 기술된 시험 방법에 따라 경표면 방오성 시험, 및 발수성/발유성 시험에서 사용하였다. 결과를 하기 표 4에 제시하였다.

표 4

경표면에 대한 시험 결과

재료	살틸로		포르토 베이지 (Porto Beige) 석회암	
	실시예 2	비교예 B	실시예 2	비교예 B
적용된 Amt. (g)	0.59	0.47	0.23	0.21
% 교체	2.00	2.00	2.00	2.00
음식물 얼룩	-	-	-	-
콜라		1	2	1
머스타드	3	1	1	1
베이컨 유지	2		2	
엔진 오일	2	2	1	2
커피	2	2	2	3
레몬 주스	2	1	3	3
포도 주스			1	2
케첩	1	2	2	2
이탈리안 드레싱	2		1	1
카놀라 오일	2	2		
총계	16	11	15	15
반발성				
물방울 뱃힘	5	5	2	4
기름방울 뱃힘	5	5	4	5

[0097]

[0098]

실시예 3:

[0099]

반응기에는 수 냉각 축합기, 열전대, 오버헤드 교반기, 및 질소 스파지가 장착되었다. 메틸 아이소부틸 케톤 (42.95 그램), 스테아릴 아크릴레이트 (SA) (11.6 그램), 2- 하이드록시에틸 메트아크릴레이트 (HEMA) (6.09 그램), 및 미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 이. 아이. 듀폰 드 네무아 앤드 컴퍼니로부터 입수가 가능한  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$  (25.77 그램) 를 충전시켰다. 메틸 아이소부틸 케톤을 사용하여 비커를 행구었다. 반응기를 50℃로 가열하였고, 하위 표면을 30 분 동안 스파징하였고, 진탕기를 200 rpm으로 설정하였다. 30 분 후 스파지는 블랭킷으로 전환시켰다. 온도를 80℃로 상승시켰고, 메틸 아이소부틸 케톤 (2.0 그램) 중 바조 67 (0.15 그램) (미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 이. 아이. 듀폰 드 네무아 앤드 컴퍼니로부터 입수가 가능함)의 용액 1을 첨가하였다. 온도를 5시간 동안 유지시켰고, 제5 시간의 시작 시에, 메틸 아이소부틸 케톤 (1.0 그램) 중 개시제 바조 67 (0.16 그램)의 제2 첨가를 시행하였다. 반응을 1 시간에 걸쳐 100℃로 램프되게 설정하였다. 추가의 2 시간의 가열 후에 반응기를 주위의 실온으로 냉각시켰다. 총 용매 메틸 아이소부틸 케톤을 반응기에 첨가하였고, 혼합물을 30 분 동안 교반하여 35% 활성물 중합체 용액을 제공하였다. 다음, 상기 생성물을 2.0% 고체를 함유하는 샘플링 용액으로 제조하였고, 상기 기술된 시험 방법에 따라 가죽 발수성 및 발유성에 대한 하기 시험에서 사용하였다. 결과를 하기 표 5에 제시하였다.

[0100]

비교예 C:

[0101]

다음, 실시예 3의 상기 생성물을 위트코(Witco) C6094 (2.0 그램)를 증류수 (29.5 그램)와 조합함으로써 2.0% 고체를 함유하는 수성 분산액으로 제조하였고, 수조에서 70℃로 가열하였다. 상기 생성물 실시예 3 (25.0 그램)을 플라스틱 비커 내에서 위트코 C6094 용액과 조합하였고, 4 분 동안 소니파잉하였다(sonified). 다음, 생성 용액을 상기 기술된 시험 방법에 따라 가죽 발수성 및 발유성에 대한 하기 시험에서 사용된 로토크 (rotovap) 상에서 메틸 아이소부틸 케톤을 스트라이핑하였다(stripped). 결과를 하기 표 5에 제시하였다.

표 5

가죽 발수성 및 발유성

불소 함량	3500 ppm	
	F	
	WR *	OR *
실시예 3	6	3
비교예 C	3	0

발수성에 대해서는 WR \*, 및 발유성에 대해서는 OR \*

[0102]

[0103]

상기 표 5에서 제시된 바와 같이, 본 발명의 플루오로중합체를 물과의 분산액으로 제조할 때, 발수성 및 발유성 성능은 본 발명의 플루오로중합체가 비-수성의 조성물로 제조될 때와 비교해 유의하게 하락한다.

[0104]

비교예 D:

[0105]

반응기에는 수 냉각 축합기, 열전대, 오버헤드 교반기, 및 질소 스파지가 장착되었고, 메틸 아이소부틸 케톤 (42.95 그램), 스테아릴 아크릴레이트 (SA) (11.6 그램), 2-하이드록시에틸 메트아크릴레이트 (HEMA) (6.09 그램), 및 미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 이. 아이. 듀폰 드 네무아 앤드 컴퍼니로부터 입수가 가능한  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$  (25.77 그램), 및 비닐리덴 클로라이드 (4.5 그램)를 충전시켰다. 메틸 아이소부틸 케톤을 사용하여 비커를 행구었다. 반응기를 50℃로 가열하였고, 하위 표면을 30 분 동안 스파징하였고, 진탕기를 200 rpm으로 설정하였다. 30 분 후 스파지는 블랭킷으로 전환시켰다. 온도를 80℃로 상승시켰고, 메틸 아이소부틸 케톤 (2.0 그램) 중 바조 67 (0.15 그램) (미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 이. 아이. 듀폰 드 네무아 앤드 컴퍼니로부터 입수가 가능한)의 용액 1을 첨가하였다. 온도를 5시간 동안 유지시켰고, 제5 시간의 시작 시에, 메틸 아이소부틸 케톤 (1.0 그램) 중 개시제 바조 67 (0.16 그램)의 제2 첨가를 시행하였다. 반응을 1 시간에 걸쳐 100℃로 램프되게 설정하였다. 추가의 2 시간의 가열 후에 반응기를 주위의 실온으로 냉각시켰다. 총 용매 메틸 아이소부틸 케톤을 반응기에 첨가하였고, 혼합물을 30 분 동안 교반하여 35% 활성물 중합체 용액을 제공하였다. 다음, 상기 생성물을 2.0% 고체를 함유하는 샘플링 용액으로 제조하였고, 상기 기술된 시험 방법에 따라 가죽 발수성 및 발유성에 대한 하기 시험에서 사용하였다. 결과를 하기 표 6에 제시하였다.

[0106]

비교예 E:

[0107]

반응기에는 수 냉각 축합기, 열전대, 오버헤드 교반기, 및 질소 스파지가 장착되었다. 메틸 아이소부틸

[0108]

케톤 (42.95 그램), 스테아릴 메트아크릴레이트 (SMA) (11.6 그램), 2-하이드록시에틸 메트아크릴레이트 (HEMA) (6.09 그램), 및 미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 이. 아이. 듀폰 드 네무아 앤드 컴퍼니로부터 입수가 가능한  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$  (25.77 그램)를 충전시켰다. 메틸 아이소부틸 케톤을 사용하여 비커를 행구었다. 반응기를 50℃로 가열하였고, 하위 표면을 30 분 동안 스파징하였고, 진탕기를 200 rpm으로 설정하였다. 30 분 후 스파지는 블랭킷으로 전환시켰다. 온도를 80℃로 상승시켰고, 메틸 아이소부틸 케톤 (2.0 그램) 중 바조 67 (0.15 그램) (미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 이. 아이. 듀폰 드 네무아 앤드 컴퍼니로부터 입수가 가능한)의 용액 1을 첨가하였다. 온도를 5시간 동안 유지시켰고, 제5 시간의 시작 시에, 메틸 아이소부틸 케톤 (1.0 그램) 중 개시제 바조 67 (0.16 그램)의 제2 첨가를 시행하였다. 반응을 1 시간에 걸쳐 100℃로 램프되게 설정하였다. 추가의 2 시간의 가열 후에 반응기를 주위의 실온으로 냉각시켰다. 총 용매 메틸 아이소부틸 케톤을 반응기에 첨가하였고, 혼합물을 30 분 동안 교반하여 35% 활성물 중합체 용액을 제공하였다. 다음, 상기 생성물을 2.0% 고체를 함유하는 샘플링 용액으로 제조하였고, 상기 기술된 시험 방법에 따라 가죽 발수성 및 발유성에 대한 하기 시험에서 사용하였다. 결과를 하기 표 6에 제시하였다.

표 6

가죽 발수성 및 발유성		
불소 함량	3 5 0 0 p p m	
	F	
	W R *	O R *
실시예 3	6	3
비교예 D	3	0
비교예 E	5	1

[0109] 발수성에 대해서는 WR\*, 및 발유성에 대해서는 OR\*

[0110] 상기 표 5에서 제시된 바와 같이, 비닐리덴 클로라이드를 본 발명의 플루오로중합체에 혼입할 때 (실시예 D), 발수성 및 발유성 성능은 비닐리덴 클로라이드를 혼입하지 않은 때 (실시예 3)와 비교해 유의하게 하락한다. 상기 표 5에서 제시된 바와 같이, 스테아릴 메트아크릴레이트를 본 발명의 플루오로중합체에 혼입할 때 (실시예 E), 발수성 및 발유성 성능은 스테아릴 메트아크릴레이트를 대신 혼입할 때 (실시예 3)와 비교해 유의하게 하락한다.