



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0085016
(43) 공개일자 2008년09월22일

(51) Int. Cl.

C07C 69/653 (2006.01) C08G 83/00 (2006.01)
C08F 220/00 (2006.01) C08F 214/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7016658

(22) 출원일자 2008년07월09일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2008년07월09일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2006/070147

국제출원일자 2006년12월22일

(87) 국제공개번호 WO 2007/080055

국제공개일자 2007년07월19일

(30) 우선권주장

10 2006 001 218.6 2006년01월10일 독일(DE)

(71) 출원인

클라리언트 파이낸스 (비브이아이)리미티드

브리티시 버진 아일랜드 토르톨라 로드 타운 피오
박스 662 위크햄스 케이 시트코 빌딩

(72) 발명자

피츠 한스

독일 84489 부르크하우젠 아인스타인스트라쎄 1

크나우프 볼프강

독일 84508 부르크키르헨 발베르그스트라쎄 3

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김창세

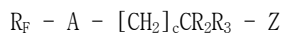
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 불소계 텔로머 화합물 및 이를 함유하는 중합체

(57) 요약

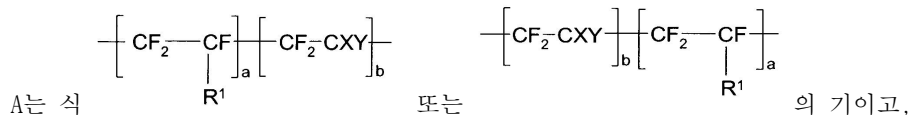
본 발명은 하기 화학식 IV의 불소계 텔로머 화합물을 청구하고 있다. 이들 화합물은 추가의 단량체와 공중합된다. 이렇게 수득된 공중합체는 섬유 기재의 오일-, 물- 및 오염물-반발성 마무리처리에 유용하다.

[화학식 IV]



상기 식에서,

R_F는 탄소수 1 내지 20의 퍼플루오로알킬 라디칼이고,



R¹은 CF₃, OR₄, Cl, Br 또는 I이고,

R₂ 및 R₃은 H, 알킬 또는 아릴이고,

R₄는 퍼플루오로메틸, 퍼플루오로프로필 또는 퍼플루오로프로필옥시프로필이고,

X 및 Y는 H, Cl 또는 F이고,

Z는 -OH, -OCOCH=CH₂ 또는 -OCOCCH₃=CH₂이고,

a는 0 내지 10이고,

b는 1 내지 30이고,

c는 1 내지 30이다.

(72) 발명자

프로보스트 안톤

독일 84567 엘바흐 엘렌스트라쎄 15

아홀링거 크리스티안

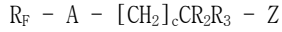
독일 84329 위만스퀼 베버스트라쎄 2

특허청구의 범위

청구항 1

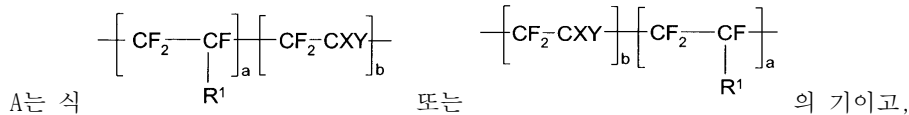
하기 화학식 IV의 불소계 텔로머(telomeric) 화합물:

[화학식 IV]



상기 식에서,

R_F 는 탄소수 1 내지 20의 퍼플루오로알킬 라디칼이고,



R^1 은 CF_3 , OR_4 , Cl, Br 또는 I이고,

R_2 및 R_3 은 H, 알킬 또는 아릴이고,

R_4 는 퍼플루오로메틸, 퍼플루오로프로필 또는 퍼플루오로프로필옥시프로필이고,

X 및 Y는 H 또는 Cl이고,

Z는 -OH, $-OCOCH=CH_2$ 또는 $-OCOCCH_3=CH_2$ 이고,

a는 0 내지 10이고,

b는 1 내지 30이고,

c는 1 내지 30이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

R_1 이 Cl인 것을 특징으로 하는, 화합물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

R_1 이 CF_3 인 것을 특징으로 하는, 화합물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

X 및 Y가 F이거나, X가 F이고 Y가 Cl이거나, 또는 X 및 Y가 수소인 것을 특징으로 하는, 화합물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

a가 0 내지 5인 것을 특징으로 하는, 화합물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

c가 1이고, R_2 및 R_3 이 H 또는 CH_3 인 것을 특징으로 하는, 화합물.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

c가 2이고, R_2 및 R_3 이 H 또는 CH_3 인 것을 특징으로 하는, 화합물.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

R_F 가 1 내지 3개의 불소화된 탄소원자의 폴리플루오로알킬 라디칼인 것을 특징으로 하는, 화합물.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

R_F 가 4 내지 16개의 불소화된 탄소원자의 폴리플루오로알킬 라디칼인 것을 특징으로 하는, 화합물.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

화합식 1의 화합물의 분자량이 750 g/몰 초과인 것을 특징으로 하는, 화합물.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

$a + b$ 가 3 초과인 것을 특징으로 하는, 화합물.

청구항 12

화합식 IV의 단량체, 하나 이상의 비-불소계 중합성 바이닐 단량체, 하나 이상의 열 가교결합성 또는 아이소사이아네이트-반응성 단량체 및 선택적으로 염소-함유 중합성 바이닐 단량체를 함유하는 공중합체.

청구항 13

공중합체의 총량을 기준으로,

a) 화합식 IV(여기서, Z는 $-OCOCH=CH$ 또는 $-OCOCCH_3=CH$ 이다)의 단량체 20 내지 97중량%, 바람직하게는 40 내지 90중량%,

b) 하나 이상의 비-불소계 중합성 바이닐 단량체들 0 내지 80중량%, 바람직하게는 10 내지 50중량%, 및/또는

c) 하나 이상의 열 가교결합성 또는 아이소사이아네이트-반응성 단량체들 0.5 내지 20중량%, 바람직하게는 1 내지 10중량%

를 함유하는 공중합체.

청구항 14

공중합체의 총량을 기준으로,

a) 화합식 IV(여기서, Z는 $-OCOCH=CH$ 또는 $-OCOCCH_3=CH$ 이다)의 단량체 40 내지 90중량%, 바람직하게는 45 내지 85중량%,

b) 하나 이상의 비-불소계 중합성 바이닐 단량체들 0 내지 50중량%, 바람직하게는 0.01 내지 30중량%, 및/또는

c) 하나 이상의 열 가교결합성 또는 아이소사이아네이트-반응성 단량체 0.5 내지 20중량%, 바람직하게는 1 내지 10중량%, 및

d) 염소-함유 중합성 바이닐 단량체 0.5 내지 50중량%, 바람직하게는 2 내지 30중량%를 함유하는 공중합체.

청구항 15

섬유 기재의 물-, 오일- 및 오염물-반발성 마무리처리를 위한, 제 12 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 따른 공중합체의 용도.

명세서

기술 분야

<1> 본 발명은 불소계 텔로머 화합물 및 이를 함유하는 중합체에 관한 것이다.

배경 기술

<2> 불소계 화합물은 흔히 계면활성제 또는 습윤제로 사용되며, 기재의 표면 처리에 널리 사용되고 있다. 이들은 종종 섬유 기재, 예컨대 카페트, 텍스타일, 가죽, 부직물 및 종이, 및 경질 기재, 예컨대 목재, 금속 또는 콘크리트의 오일-, 물- 및 오염물-반발성 마무리처리를 위한 용도로 사용된다. 이렇게 처리된 기재에서는 친수성 및 소수성 액체의 흡수(imbibition)가 감소되며, 잔류 오염물의 제거가 촉진된다.

<3> 불소화된 단량체들, 예컨대 테트라플루오로에텐에 의한 텔로젠(telogen)의 텔로머화를 통해 수득된 퍼플루오로알킬 아이오다이드는 플루오로화합물의 제조를 위한 중요한 출발점이다.

<4> 표면-개질 물질로 사용하기 위해, 퍼플루오로알킬 아이오다이드는 우선 전형적으로 에텐에 의해 퍼플루오로알킬 에틸 아이오다이드로 전환된다. 그 다음, 퍼플루오로알킬에틸 아이오다이드는 적합한 시약에 의해 상응하는 퍼플루오로알킬에틸 알코올로 전환될 수 있다. 그 다음, 퍼플루오로알킬에틸 알코올로부터, 하기 화학식 I의 상응하는 (메트)아크릴레이트 단량체들이 제조될 수 있다.

화학식 I

<5> $R_FCH_2CH_2OCOCR=CH_2$

<6> 각각의 아크릴산 및 메트아크릴산의 다양한 유도체들로부터 화학식 I를 충족하는 불소계 아크릴레이트 및 메트아크릴레이트의 제조는 잘 공지되어 있고 문서화되어 있다.

<7> 이들 불소계 아크릴레이트로부터 제조된 공중합체는 표면이 오일, 물 및 오염물-반발성이도록 개질시키는데, 예컨대 텍스타일을 마무리처리하거나 또는 가죽 및 종이를 코팅시키는데 특히 유용하다.

<8> 하기 화학식 II의 불소계 단량체가 유사 용도로 공지되어 있다.

화학식 II

<9> $R_FSO_2NR'(CH_2)_nOCOCR=CH_2$

<10> 이들 합성에 사용되는 불소화된 알킬설폰산 플루오라이드는 전기화학적 불소화를 통해 수득된다.

<11> 단량체 유형(I 및 II) 둘 다에서, 8 내지 10개의 불소화된 탄소원자로 이루어진 더 길고 이상적인 직쇄 퍼플루오로알킬 쇠로 표면을 코팅하면 특히 낮은 표면 에너지를 초래하는 것으로 측정되었다.

<12> 전술된 단량체를 비롯해 8개의 불소화된 탄소원자를 갖는 선형 퍼플루오로알킬 쇠를 갖는 불소계 화합물은 분해되어서 각각 퍼플루오로옥테인카복실산 및 퍼플루오로옥테인설폰산을 형성할 수 있다. 이들 분해 생성물은 추가로 분해되지 않으며 따라서 지속적인 것으로 생각된다. 더욱이, 이들 화합물은 살아있는 생명체 내에서 축적되는 것으로 의심된다.

<13> 따라서, 최근 환경적으로 상용적인 퍼플루오로알킬 화합물을 제조하기 위한 다양한 제안이 있어 왔다.

<14> WO 02/16306 호에서는, 탄소수 5 이하의 직쇄 또는 분지된 퍼플루오로알킬 기 R_F , 및 탄소수 3 내지 5의 분지된 퍼플루오로알킬 쇠 R_F' 를 갖는 하기 화학식 III을 갖는 분지된 불소계(메트)아크릴레이트가 기재되어 있다. 이

들 화합물은 낮은 분자량과 낮은 독성의 분해 생성물을 특별히 생성시킨다.

화학식 III

- <15> $R_F(R_F')CHOCOCR=CH_2$
- <16> 더 짧은 쇠 퍼플루오로알킬설폰산 유도체들이 살아있는 생명체의 신체로부터 더 쉽게 제거되는 것으로 알려져 있다. WO 03/062521 특허에서는, 4개의 불소화된 탄소원자의 부분적 분지된 퍼플루오로알킬 라디칼 R_F 를 갖는 퍼플루오록테인설폰산 유도체 대신, 하기 화학식 II에 순응하는 퍼플루오로뷰테인설폰산 유도체들에 기초한 텍스타일 마무리처리제(finish)가 기재되어 있다.
- <17> [화학식 II]
- <18> $R_FSO_2NR'(CH_2)_nOCOCR=CH_2$
- <19> 상기 식에서,
- <20> n은 1 또는 2이고,
- <21> R'는 H 또는 알킬이고,
- <22> R은 H 또는 CH_3 이다.
- <23> 탄소수 4의 불소화된 알킬 라디칼을 갖고 하기 화학식 I에 순응하는 화합물이 EP-1 632 542 호에 기재되어 있다. 이와 같이, 분해 생성물은 살아있는 생명체의 신체로부터 쉽게 제거된다.
- <24> [화학식 I]
- <25> $R_FCH_2CH_2OCOCR=CH_2$
- <26> WO 02/34848 호는 퍼플루오로알킬 라디칼로서 트라이플루오로메틸 기 또는 펜타플루오로에틸 기를 갖는 폴리옥세테인의 용도를 기재하고 있다. 이와 같이, 이 부류의 화합물은 플루오로계면활성제로서 또는 코팅용으로서 사용되는 환경적 상용성 퍼플루오로알킬-함유 화합물을 대표한다.
- <27> WO 2004/060 964 호는 750 g/몰 초과와 분자량을 갖는 불소화된 폴리테르를 기재하고 있으며, 이는 살아있는 생명체의 신체로부터 특별히 쉽게 제거된다. WO 03/100 158 호는 텍스타일을 마무리처리하기 위한 알코올 및 아크릴레이트의 용도를 기재하고 있다.
- <28> 그러나, 퍼플루오로알킬 화합물에 대한 환경 친화적 대안을 위한 지금까지의 제안들은 오일- 및 물-반발성 마무리처리제에 대한 기재로서 사용되는 경우 이들보다 덜 효과적인 것으로 판명되었다. 이는 물 반발성 및 오일 반발성에 대해 달성된 값에서 및 코팅 내구성에서 반영된다.
- <29> 본 발명의 목적은, 생물-축적 효과를 갖지 않는 폴리플루오로알킬-함유 화합물 및 이의 유도체들에 대한 대안을 제공하는 것이다. 이의 성능 프로파일은 오일- 및 물-반발성 코팅에 사용되는 경우 높은 효과를 추가로 포함한다. 또한, 화합물은 산업 규모로 취급 가능해야 한다.
- <30> 놀랍게도, 이전 본원에서 정의된 폴리플루오로알킬 화합물은 높은 효율과 내구성의 오일- 및 물-반발성 코팅을 생성시키며, 또한 환경적 상용성인 것으로 밝혀졌다.

발명의 상세한 설명

- <31> 따라서, 본 발명은 750 g/몰 초과와 분자량을 갖는 불소계 알코올-, 메트아크릴레이트- 및/또는 아크릴레이트-작용화된 텔로머 화합물을 제공한다.
- <32> 본 발명은, 부분적으로 분지된 및 부분적으로 선형인 폴리플루오로알킬 쇠로 구성되기 때문에, 선형 폴리플루오로알킬 쇠로 이루어진 이들의 분자량 등가물보다 낮은 온도에서 용융되는 불소계 화합물을 추가로 제공한다.
- <33> 본 발명은 텔로머화 반응들에 의해 하나 이상의 단계에서, 상응하는 불소계 알킬 아이오다이드로부터 제조되는 불소계 알코올-, 메트아크릴레이트- 또는 아크릴레이트-작용화된 텔로머 화합물을 추가로 제공한다.
- <34> 본 발명은 메트아크릴레이트- 또는 아크릴레이트-작용화된 텔로머 화합물의 공중합체의 제조방법을 추가로 제공

한다.

<35> 본 발명은 기재의 표면 에너지가 감소된 용도에 대해 특정화된 화합물 또는 이들의 공중합체의 용도를 추가로 제공한다.

<36> 본 발명은 섬유 기재, 예컨대 카펫, 텍스타일, 가죽, 부직물 및 종이, 및 경질 기재, 예컨대 목재, 금속 또는 콘크리트의 오일, 물 및 오염물 반발성에 사용되는 조성물의 제조를 위한 본원에서 기재된 공중합체의 용도를 추가로 제공한다.

<37> 본 발명은 하기 화학식 IV의 불소계 텔로머 화합물을 제공한다.

화학식 IV

<38> $R_F - A - [CH_2]_c CR_2R_3 - Z$

<39> 상기 식에서,

<40> R_F 는 탄소수 1 내지 20의 퍼플루오로알킬 라디칼이고,

<41> A는 식 $\left[\begin{array}{c} CF_2 - CF \\ | \\ R^1 \end{array} \right]_a \left[CF_2 - CXY \right]_b$ 또는 $\left[CF_2 - CXY \right]_b \left[\begin{array}{c} CF_2 - CF \\ | \\ R^1 \end{array} \right]_a$ 의 기이고,

<42> R^1 은 CF_3 , OR_4 , Cl , Br 또는 I 이고,

<43> R_2 및 R_3 은 H , 알킬 또는 아릴이고,

<44> R_4 는 퍼플루오로메틸, 퍼플루오로프로필 또는 퍼플루오로프로필옥시프로필이고,

<45> X 및 Y 는 H , Cl 또는 F 이고,

<46> Z 는 $-OH$, $-OCOCH=CH_2$ 또는 $-OCOCCH_3=CH_2$ 이고,

<47> a 는 0 내지 10이고,

<48> b 는 1 내지 30이고,

<49> c 는 1 내지 30이다.

<50> 750 g/몰 초과와 분자량을 갖는 화학식 IV의 불소계 화합물이 바람직하다. 1000 g/몰 초과와 분자량을 갖는 화학식 IV의 화합물이 특히 바람직하다.

<51> 폴리플루오로알킬 라디칼 R_F 는 단일한 쇠 길이를 갖는 폴리플루오로알킬 기, 또는 상이한 쇠 길이를 갖는 폴리플루오로알킬 기들, 예컨대 CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 , C_4F_9 , C_6F_{13} , C_8F_{17} , $C_{10}F_{21}$, $C_{12}F_{25}$, $C_{14}F_{29}$ 및 $C_{16}F_{31}$ 기들의 혼합물일 수 있다. 폴리플루오로알킬 라디칼은 분지 또는 비분지될 수 있다.

<52> 1 내지 20개의 불소화된 탄소원자의 쇠 길이를 갖고 하나 이상의 종결 CF_3 기를 포함하는 포화 폴리플루오로알킬 라디칼 R_F 를 갖는 본 발명에 따른 화합물이 바람직하다.

<53> 1 내지 3개 또는 4 내지 16개의 불소화된 탄소원자의 완전 불소화된 탄소 쇠가 특히 바람직하다.

<54> R_1 은 폴리플루오로알킬 쇠에 대한 결정화-억제 효과를 갖는 입체의 용적이 큰(voluminous) 기이다. 퍼플루오로메틸 기, 퍼플루오로알킬 에터 기, 또는 염소, 브롬 또는 아이오다인 원자가 특히 바람직하다. 퍼플루오로메틸 기가 가장 바람직하다.

<55> R_2 및 R_3 은 각각 수소, 아릴 기(페닐) 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬 쇠일 수 있다. 바람직하게는, R_2 및 R_3 은 각각 수소 또는 메틸이다.

<56> 더 바람직하게는, R_4 는 퍼플루오로메틸 기, 퍼플루오로프로필 기 또는 퍼플루오로프로필옥시프로필 기이다. 퍼

플루오로메틸 기가 가장 바람직하다.

<57> 바람직하게는, a는 0 내지 10, 더 바람직하게는 0 내지 5이다.

<58> 바람직하게는, b는 1 내지 30, 더 바람직하게는 a + b는 3 초과이다.

<59> 바람직하게는, c는 1 내지 30, 더 바람직하게는 c는 1이다.

<60> X 및 Y는 독립적으로 H, Cl 또는 F일 수 있다. 바람직하게는, X 및 Y는 불소 원자이다. 다르게는, X는 불소 원자이고 Y는 염소 원자이거나, 또는 X 및 Y는 수소 원자이다.

<61> 화학식 IV의 불소계 알코올($Z = OH$)은 전형적으로 상응하는 폴리플루오로알킬-알킬 아이오다이드에 대해 다단계 공정에서 수득된다.

<62> 텔로머화로 공지되어 있는 공정의 제 1 단계에서, 자유 라디칼 쇄를 전달할 수 있는 불소계 화합물(텔로젠)은 자유 라디칼 형성 메커니즘을 통해 20 내지 250℃에서 하나 이상의 불소화된 단량체(탁소젠(taxogen))와 반응되어 화학식 $R_F - A - I$ 의 텔로머를 형성한다.

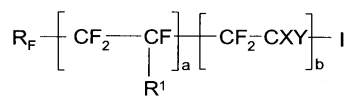
<63> 유용한 텔로젠으로는 자유-라디칼 분할되는 기를 갖는 불소계 알킬 화합물, 예컨대 불소계 알킬 아이오다이드, 브로마이드, 싸이올, 싸이오에터 및 알코올이 포함된다. 단일한 쇄 길이를 갖는 퍼플루오로알킬 아이오다이드, 또는 상이한 쇄 길이를 갖는 퍼플루오로알킬 아이오다이드들의 혼합물이 바람직하다. 퍼플루오로알킬 라디칼은 분지 또는 비분지될 수 있으며, 그 예로는 퍼플루오로메틸 아이오다이드, 퍼플루오로에틸 아이오다이드, n-퍼플루오로프로필 아이오다이드, 아이소퍼플루오로프로필 아이오다이드, n-퍼플루오로부틸 아이오다이드, 아이소퍼플루오로부틸 아이오다이드, 3차-퍼플루오로부틸 아이오다이드, 및 퍼플루오로헥실 아이오다이드, 퍼플루오로옥틸 아이오다이드, 퍼플루오로데실 아이오다이드 및 퍼플루오로도데실 아이오다이드 등의 이성질체가 있다.

<64> 탄소수 1 내지 20의 쇄 길이 및 하나 이상의 종결 CF_3 기를 갖는 본 발명에 따른 퍼플루오로알킬 아이오다이드가 바람직하다.

<65> 퍼플루오로메틸 아이오다이드, 퍼플루오로에틸 아이오다이드, 퍼플루오로프로필 아이오다이드 또는 퍼플루오로 아이소프로필 아이오다이드, 또는 6 내지 16개의 불소화된 탄소원자 또는 8 내지 16개의 불소화된 탄소원자의 쇄 길이 및 약 7.5개의 불소화된 탄소원자 또는 약 9개의 불소화된 탄소원자의 평균 쇄 길이를 갖는 다양한 퍼플루오로알킬 아이오다이드들의 공업용(technical grade) 혼합물이 특히 바람직하다.

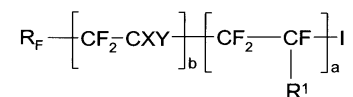
<66> 탁소젠을 텔로젠 상에 첨가하면 더 높은 분자량이 축적된다. 이렇게 형성된 텔로머는 종결 아이오다인 기를 갖는 퍼플루오로알킬 쇄로 이루어진다. 탁소젠을 텔로머 내에 혼입시키는 방식은 이하 3개의 변형된 방식중 어느 것을 선택하느냐에 따라 다르다.

<67> 제 1 변형 방식에서, 초기에 불소화된 불포화 단량체 $CF_2=CFR_1$ 만이 텔로머 상에 첨가된다. 그 다음, 생성물을 텔로머화 조건 하에서 화학식 $CF_2=CXY$ 의 단량체들에 첨가한다. 이렇게 수득된 텔로머는 화학식



을 가지며, 단량체들의 블록식(blockwise) 혼입을 나타낸다.

<68> 제 2 변형 방식에서, 초기에 불소화된 불포화 단량체 $CF_2=CXY$ 만이 첨가된다. 그 다음, 생성물을 텔로머화 조건



하에서 화학식 $CF_2=CFR_1$ 의 단량체들에 첨가한다. 마찬가지로, 생성된 텔로머

단량체들의 블록식 혼입을 나타내지만, 첨가된 단량체는 역 순서이다.

<69> 제 3 변형 방식에서, 2개의 단량체의 혼합물의 동시 첨가로 인해 단량체들 $CF_2=CFR_1$ 과 $CF_2=CXY$ 의 랜덤 혼입이 생성된다.

<70> 화학식 $CF_2=CFR_1$ 의 화합물의 예로는 클로로트라이플루오로에텐, 브로모트라이플루오로에텐, 아이오도트라이플루오로에텐, 퍼플루오로메틸 바이닐 에터, 퍼플루오로에틸 바이닐 에터, 퍼플루오로프로필 바이닐 에터, 퍼플루오로프로필옥소프로필 바이닐 에터, 및 또한 종결 이중결합을 갖는 분지 및 비분지된 퍼플루오로올레핀, 예컨대

헥사플루오로프로펜, 1-퍼플루오로뷰텐, 1-퍼플루오로헥센 또는 퍼플루오로옥텐이 있다.

- <71> 화학식 $CF_2=CXY$ 의 화합물의 예로는 예컨대 테트라플루오로에텐, 바이닐리덴 플루오라이드, 클로로트라이플루오로에텐, 트라이플루오로에텐, 1,1-다이클로로-2,2-다이플루오로에텐 및 1-클로로-2,2-다이플루오로에텐이 있다.
- <72> 아이오다인-함유 화합물의 경우, 텔로머화 반응들을 초기화하는 자유 라디칼은 자유 라디칼을 형성할 수 있는 공급원에 의해 생성될 수 있다. 자유 라디칼을 형성하기 위한 유용한 공급원은 빛 또는 열을 포함한다. 광원은 전형적으로 적외선 내지 자외선 구역에서의 그의 최대치를 갖는다. 자유 라디칼 형성은 열로 인해 전형적으로 100 내지 250℃에서 발생한다.
- <73> 자유 라디칼을 형성시키기 위한 유용한 공급원은 자유 라디칼 형성에 요구되는 반응 온도를 0 내지 150℃까지 저하시킬 수도 있는 화학 종류의 자유 라디칼 개시제를 추가로 포함하며, 그 예로는 유기 또는 무기 퍼옥사이드, 아조 화합물, 유기 및 무기 금속 화합물 및 금속, 및 이들의 조합이 포함된다. 퍼셀레이트, 불소화 및 비불소화된 유기 퍼옥사이드, 아조 화합물, 및 Ru, Cu, Ni, Pd 및 Pt와 같은 금속이 특히 바람직하다.
- <74> 텔로머화는 용매 없이, 용액, 현탁액 또는 유화액 중에서 실시될 수 있다. 용매 없이 또는 유화액 중의 반응이 특히 바람직하다. 유화액 중의 반응의 경우, 텔로젠은 우선 계면활성제의 도움으로 수성 유화액으로 전환된다. 유화액은 음이온성, 양이온성, 비이온성 또는 양쪽성 계면활성제, 및 이의 조합에 의해 안정화될 수 있다. 예컨대, 플루오로계면활성제가 특히 적합하다. 반응은 전형적으로 승온 하에서 탁소젠 및 자유 라디칼 개시제의 첨가를 통해 발생된다. 첨가 성분들은 반응 수율을 증가시킬 수 있으며, 그 예로는 소량의 실파이트, 바이실파이트 또는 다이싸이온에이트가 있다.
- <75> 공정의 제 2 단계에서, 이렇게 수득된 폴리플루오로알킬 아이오다이드는 자유 라디칼 조건 하에서 올레핀과 반응되어서 화학식 $R_f - A - CH_2CR_2R_3I$ 의 상응하는 치환 또는 비치환된 폴리플루오로알킬에틸 아이오다이드를 수득한다.
- <76> 이들 올레핀의 삽입은 자유 라디칼 공정을 통해 진행되며, 이는 전술된 텔로머화 반응과 유사하게 실시될 수 있다.
- <77> 첨가 반응을 위한 바람직한 올레핀은 에틸렌성 불포화 화합물, 예컨대 에텐, 프로펜, 1-뷰텐, 아이소뷰텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 스타이렌 및 1,1-다이페닐에텐일 수 있다. 에텐이 특히 바람직하다.
- <78> 공정의 제 3 단계에서, 치환 또는 비치환된 폴리불소화된 에틸 아이오다이드는 화학식 $R_f - A - CH_2CR_2R_3OH$ 의 상응하는 폴리플루오로알킬에틸 알코올로 전환된다.
- <79> 이를 위해, 폴리플루오로알킬에틸 아이오다이드는 예컨대 p-톨루엔설폰산, 질산, 황산, N-메틸피롤리돈, 산 아마이드 및 퍼옥시산의 도움으로 적합한 공반응물로 가수분해되어서 알코올을 형성한다. 알코올을 형성하는 가수분해의 특히 바람직한 실시양태에서, 폴리플루오로알킬에틸 아이오다이드는 100 내지 200℃의 온도에서 N-메틸피롤리돈 및 물과 반응된다.
- <80> 본 발명의 다른 양태에서, 제 1 단계의 폴리플루오로알킬 아이오다이드는 화학식 $R_f - A - [CH_2]_nCR_2R_3OH$ 의 상응하는 치환 또는 비치환된 폴리플루오로알킬알킬 알코올을 제조하는데 사용된다.
- <81> 실제로, 폴리플루오로알킬 아이오다이드는 적절한 조건 하에서 전술된 방식으로 γ -알켄을 상에 첨가된다. 이렇게 수득된 아이오다인-함유 폴리플루오로알코올은 후속적으로 종래 기술의 수소화에 의해 포화 폴리플루오로알킬알킬 알코올로 전환될 수 있다. 사용되는 γ -알켄의 예로는 γ -프로펜올, γ -뷰텐올, γ -펜텐올, γ -헥센올, γ -헵텐올, γ -데센올 및 γ -운데센올이 있다.
- <82> 다르게는, 제 2 단계의 폴리플루오로알킬에틸 아이오다이드는 화학식 $R_f - A - [CH_2]_2CR_2R_3OH$ 의 상응하는 치환 또는 비치환된 폴리플루오로알킬프로필 알코올을 제조하는데 사용된다.
- <83> 이를 위해, 폴리플루오로알킬에틸 아이오다이드는 탈하이드로아이오드화(dehydroiodation)에 의해 상응하는 폴리플루오로알킬올레핀으로 전환된 후, 자유 라디칼 개시제의 도움으로 지방족 알코올, 예컨대 메탄올, 에탄올, 뷰탄올 또는 아이소프로판올과 반응되어 상응하는 치환 또는 비치환된 폴리플루오로알킬프로필 알코올을 형성한다.
- <84> 이들 방식으로 수득된 폴리플루오로알킬알킬 알코올은 (메트)아크릴레이트 에스터, 산 또는 산 클로라이드와 반

공되어 화학식 $R_f - A - [CH_2]_c CR_2 R_3 OCOCH=CH_2$ 또는 $R_f - A - [CH_2]_c CR_2 R_3 OCOCCH_3=CH_2$ 의 상응하는 불소계(메트)아크릴레이트를 형성할 수 있다.

- <85> (메트)아크릴레이트 산 클로라이드와의 반응은 전형적으로 염기, 예컨대 트라이에틸아민의 존재 하에서 실시되어서 형성된 염화 수소를 결합시킨다. 적합한 촉매, 예컨대 주석 촉매가 에스터교환 반응에 사용될 수 있다.
- <86> 이들 (메트)아크릴레이트는 비-불소계 중합성 바이닐 단량체들, 열 가교결합성 또는 아이소사이아네이트-반응성 단량체들 및 염소-함유 중합성 바이닐 단량체들과 공중합될 수 있다.
- <87> 또한 본 발명은, 공중합체의 총량을 기준으로, a) 화학식 IV(여기서, Z는 $-OCOCH=CH$ 또는 $-OCOCCH_3=CH$ 이다)의 단량체 20 내지 97중량%, 바람직하게는 40 내지 90중량%, b) 하나 이상의 비-불소계 중합성 바이닐 단량체들 0 내지 80중량%, 바람직하게는 10 내지 50중량%, 및/또는 c) 하나 이상의 열 가교결합성 또는 아이소사이아네이트-반응성 단량체들 0.5 내지 20중량%, 바람직하게는 1 내지 10중량%를 함유하는 공중합체를 제공한다.
- <88> 또한 본 발명은, 공중합체의 총량을 기준으로, a) 화학식 IV(여기서, Z는 $-OCOCH=CH$ 또는 $-OCOCCH_3=CH$ 이다)의 단량체 40 내지 90중량%, 바람직하게는 45 내지 85중량%, b) 하나 이상의 비-불소계 중합성 바이닐 단량체들 0 내지 50중량%, 바람직하게는 0.01 내지 30중량%, 및/또는 c) 하나 이상의 열 가교결합성 또는 아이소사이아네이트-반응성 단량체들 0.5 내지 20중량%, 바람직하게는 1 내지 10중량%, 및 d) 염소-함유 중합성 바이닐 단량체 0.5 내지 50중량%, 바람직하게는 2 내지 30중량%를 함유하는 공중합체를 제공한다.
- <89> 선택적 공단량체(b)는 불소계가 아니며(불소를 함유하지 않으며), 다수의 시판 중인 아크릴레이트 및 메트아크릴레이트 및 스타이렌 유도체들로 표시될 수 있다.
- <90> 비불소화된 공단량체들의 예로는 불포화 카복실산의 하이드로카빌 에스터 및 아마이드가 있다. 이들은 바이닐, 알릴, 메틸, 에틸, 프로필, 아이소프로필, n-부틸, 아이소부틸, t-부틸, 헥실, 3,3-다이메틸부틸, 헵틸, 옥틸, 아이소옥틸, 라우릴, 세틸, 스테아릴, 베헤닐, 사이클로헥실, 본일, 아이소본일, 페닐, 벤질, 아다만틸, 톨일, (2,2-다이메틸-1-메틸)프로필, 사이클로펜틸, 2-에틸헥실, 4-에틸사이클로헥실, 2-에톡시에틸 및 테트라하이드로피란일과 같은 아크릴산, 메트아크릴산, α -클로로아크릴산, 크로톤산, 말레산, 푸마르산 및 이타콘산의 에스터 및 아마이드를 포함한다.
- <91> 추가의 비불소화된 공단량체들로는 알릴 에스터 및 바이닐 에스터, 예컨대 알릴 아세테이트, 바이닐 아세테이트, 알릴 헵탄오에이트 및 바이닐 헵탄오에이트; 알킬 바이닐 에터 및 알킬 알릴 에터, 예컨대 세틸 바이닐 에터, 도데실 바이닐 에터, 옥타데실 바이닐 에터 및 에틸 바이닐 에터; α , β -불포화 나이트릴, 예컨대 아크릴로나이트릴, 메트아크릴로나이트릴, α -클로로아크릴로나이트릴, α -사이아노에틸 아크릴레이트; 아미노 알킬(메트)아크릴레이트, 예컨대 N,N-다이에틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, N-t-부틸아미노에틸(메트)아크릴레이트; 암모늄 기를 갖는 알킬(메트)아크릴레이트, 예컨대 2-메트아크릴로일옥시에틸트라이메틸암모늄 클로라이드; 스타이렌 및 그의 유도체, 예컨대 바이닐톨루엔, α -메틸스타이렌, α -사이아노메틸스타이렌, 클로로메틸스타이렌; 올레핀성 탄화수소, 예컨대 에텐, 프로펜, 아이소부텐, 뷰타다이엔, 아이소프렌; 및 메톡시 폴리에틸렌 글라이콜의 (메트)아크릴레이트가 있다.
- <92> 특히 바람직한 선택적 공단량체들(b)은 전술된 바와 같이 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 아이소부틸, 2-에틸헥실, 미리스틸, 라우릴, 옥타데실, 메톡시 폴리(에틸렌 글라이콜) 및 메톡시 폴리(프로필렌 글라이콜)과 같은 아크릴산 및 메트아크릴산의 에스터 또는 아마이드일 수 있다.
- <93> 공단량체(c)는 하나 이상의 가교결합성 기를 함유한다. 가교결합성 기는 기재와의 반응 및/또는 첨가된 추가의 다작용성 화합물과의 반응에 도입될 수 있는 작용기이다. 이러한 가교결합성 기는 카복실산 기, 에틸렌성 불포화 기, 하이드록실 기, 아미노 기, N-알킬올아마이드 기, 아이소사이아네이트 기 또는 보호된 아이소사이아네이트 기일 수 있다. 하나 이상의 가교결합성 기를 갖는 공단량체의 예로는 아크릴산, 메트아크릴산, α -클로로아크릴산, 크로톤산, 말레산, 푸마르산 및 이타콘산의 불포화 카복실산 및 무수물, 하이드록실 기를 포함하는 단량체들, 예컨대 하이드록시에틸(메트)아크릴레이트 및 하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 하이드록시부틸(메트)아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글라이콜) 모노(메트)아크릴레이트, 폴리(프로필렌 글라이콜) 모노(메트)아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글라이콜)-코-폴리(프로필렌 글라이콜) 모노(메트)아크릴레이트, 폴리테트라하이드로퓨란 모노(메트)아크릴레이트, N-하이드록시메틸(메트)아크릴아마이드, 하이드록시부틸 바이닐 에터가 포함된다. 추가의 가교결합성 단량체로는 예컨대 바이닐(메트)아크릴레이트, 알릴(메트)아크릴레이트, N-메톡시메틸아크릴아마이드, N-아이소프로폭시메틸아크릴아마이드, N-부톡시메틸아크릴아마이드,

N-아이소뷰톡시메틸아크릴아마이드, 글라이시딜(메트)아크릴레이트 및 α, α -다이메틸-m-아이소프로펜일벤질 아이소사이아네이트가 있다. 다른 예는 승온에서 및 광을 사용한 조사 하에서 아이소사이아네이트를 방출하는 단량체이며, 예컨대 페놀-, 케트옥심- 및 피라졸-보호된 아이소사이아네이트-중결된 알킬(메트)아크릴레이트가 있다.

- <94> 선택적 공단량체(d)는 염소를 함유한다. 염소-함유 공단량체의 예로는 할로젠화된 올레핀성 탄화수소, 예컨대 바이닐 클로라이드, 바이닐리덴 클로라이드, 3-클로로-1-아이소뷰텐, 1-클로로뷰타다이엔, 1,1-다이클로로뷰타다이엔 및 2,5-다이메틸-1,5-헥사다이엔이 있다. 바이닐리덴 클로라이드 및 바이닐 클로라이드가 특히 바람직한 선택적 공단량체(c)이다.
- <95> 여기서 기재되는 공중합체는 전형적으로 자유 라디칼 중합화 기술에 의해, 예컨대 용매, 유화, 마이크로에멀전(microemulsion) 또는 미니에멀전(miniemulsion) 중합 기술에 의해 제조된다. 유화 중합의 변형이 특히 바람직하다. 단량체의 유화 중합화는 물, 계면활성제 및 선택적 유기 용매의 존재 하에서 발생한다. 혼합물은 중합화 전에 고압 균질화기 또는 유사 장치에 의해 예비-유화될 수 있다. 중합화는 전형적으로 50 내지 150°C에서 자유 라디칼 개시제의 존재 하에서 실시된다.
- <96> 다양한 음이온성, 양이온성, 비이온성 또는 양쪽성 계면활성제가 단독으로 또는 조합하여 사용될 수 있다. 비이온성 계면활성제의 예로는 폴리(에틸렌 글라이콜) 라우릴 에터, 폴리(에틸렌 글라이콜) 트라이데실 에터, 폴리(에틸렌 글라이콜) 세틸 에터, 폴리(에틸렌 글라이콜)-코-폴리(프로필렌 글라이콜) 세틸 에터, 폴리(에틸렌 글라이콜) 스테아릴 에터, 폴리(에틸렌 글라이콜) 올레일 에터, 폴리(에틸렌 글라이콜) 노닐페놀 에터, 폴리(에틸렌 글라이콜) 옥틸페놀 에터, 폴리(에틸렌 글라이콜) 모노라우레이트, 폴리(에틸렌 글라이콜) 모노스테아레이트, 폴리(에틸렌 글라이콜) 모노올레레이트, 소비탄 모노라우레이트, 소비탄 모노스테아레이트, 소비탄 모노팔미테이트, 소비탄 모노스테아레이트, 소비탄 모노올레레이트, 소비탄 세스퀴올레에이트, 소비탄 트라이올레에이트, 폴리(에틸렌 글라이콜) 소비탄 모노라우레이트, 폴리(에틸렌 글라이콜) 소비탄 모노팔미테이트, 폴리(에틸렌 글라이콜) 소비탄 모노스테아레이트, 폴리(에틸렌 글라이콜) 소비탄 모노올레에이트, 폴리(에틸렌 글라이콜)-코-폴리(프로필렌 글라이콜), 폴리글라이세롤 지방산 에스터, 폴리에터-개질된 실리콘 오일 및 퍼플루오로 알킬-에틸렌 옥사이드 부가물이 포함된다. 사용되는 비이온성 계면활성제의 양은 중합체의 중량을 기준으로 0.1 내지 100중량%이다.
- <97> 본 발명에 따른 양이온성 계면활성제의 예로는 포화 및 불포화 지방산 아민에 기초한 암모늄 화합물, 예컨대 옥타데실암모늄 아세테이트, 도데실트라이메틸암모늄 클로라이드; 아미노-작용화된 폴리에톡시에이트 및 폴리프로폭시에이트 및 이들의 상호중합체에 기초한 암모늄 화합물, 예컨대 폴리옥시에틸렌 라우릴모노메틸암모늄 클로라이드; 아릴아민에 기초한 암모늄 화합물, 예컨대 바이페닐트라이메틸암모늄 클로라이드, 이미다졸린 유도체들, 예컨대 탈로우 및 이미다졸린으로부터 형성된 암모늄 염; 실리콘계 양이온성 계면활성제 및 불소계 양이온성 계면활성제가 있다. 사용되는 양이온성 계면활성제의 양은 중합체의 중량을 기준으로 0.1 내지 100중량%이다.
- <98> 본 발명에 따른 음이온성 계면활성제의 예로는 지방 알코올 설페이트, 예컨대 소듐 도데실설페이트 및 폴리(에틸렌 글라이콜) 라우릴 에터 설페이트; 알킬설포네이트, 예컨대 소듐 라우릴설포네이트; 알킬벤젠설포네이트, 예컨대 노닐페놀 에터 설페이트, 설포석신에이트, 예컨대 소듐 헥실 다이에터 설포석신에이트; 지방 알코올 포스페이트, 예컨대 소듐 라우릴포스페이트 및 지방산 염, 예컨대 소듐 스테아르산 염이 포함된다. 사용되는 음이온성 계면활성제의 양은 중합체의 중량을 기준으로 0.1 내지 100중량%이다.
- <99> 자유 라디칼 개시제의 예로는 유기 또는 무기 퍼옥사이드, 아조 화합물, 유기 및 무기 금속 화합물 및 금속 및 또한 이들의 조합이 있다. 아조 화합물, 예컨대 아조비스(아이소뷰티로나이트릴)(AIBN), 아조비스발레로나이트릴 및 아조비스(2-사이아노발레르산), 2,2'-아조비스(2-아미디노프로페인) 다이하이드로클로라이드; 하이드로퍼옥사이드, 예컨대 쿠멘 하이드로퍼옥사이드, t-뷰틸 하이드로퍼옥사이드 및 t-아밀 하이드로퍼옥사이드, 다이알킬 퍼옥사이드, 예컨대 다이-t-뷰틸 퍼옥사이드 및 다이쿠밀 퍼옥사이드, 퍼옥시에스터, 예컨대 t-뷰틸 퍼벤조에이트 및 다이-t-뷰틸 퍼옥시프탈레이트, 다이아실 퍼옥사이드, 예컨대 벤조일 퍼옥사이드 및 라우로일 퍼옥사이드; 무기 퍼옥사이드, 예컨대 암모늄 퍼설페이트 및 포타슘 퍼설페이트, 및 또한 특정화된 화합물과 유기 또는 무기 금속 화합물 및 금속의 조합이 특히 바람직하다.
- <100> 쇠 전달제가 중합화에 사용될 수 있으며, 그 예로는 알킬싸이올이 있다.
- <101> 용매 및 유화 중합에서의 유기 용매의 예로는 케톤, 예컨대 아세톤, 메틸 에틸 케톤 및 메틸 아이소뷰틸 케톤;

알코올, 예컨대 에탄올, 아이소프로판올 및 부탄올, 폴리알코올, 예컨대 1,3-뷰테인다이올, 1,6-헥세인다이올, 에틸렌 글라이콜, 프로필렌 글라이콜, 다이프로필렌 글라이콜, 트라이프로필렌 글라이콜 및 글라이세롤; 폴리알코올의 에터 및 에스터, 예컨대 다이프로필렌 글라이콜 모노메틸 에터, 트라이프로필렌 글라이콜 모노메틸 에터, 트라이에틸렌 글라이콜 다이메틸 에터 및 다이에틸렌 글라이콜 모노부틸 에터 아세테이트; 에스터, 예컨대 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트, 다이부틸 아디페이트 및 다이부틸 석신에이트; 탄화수소 및 할로젠화된 탄화수소, 예컨대 톨루엔, 자일렌, 옥테인, 퍼클로로에틸렌 및 1,3-다이클로로-2,2,3,3,3-펜타플루오로프로페인이 있다.

<102> 제조된 중합체 분산액의 바람직한 고체 함량은 20 내지 40중량%이다.

<103> 화학식 IV의 불소계 단량체를 함유하는 불소계 공중합체가 섬유 기재, 예컨대 카페트, 텍스타일, 가죽, 부직물 또는 종이, 또는 경질 기재, 예컨대 목재, 금속 또는 콘크리트를 코팅하는데 적합하다. 이들은 이들 기재에 물-, 오일- 및 오염물-반발성을 부여한다.

<104> 따라서, 본 발명은 또한 섬유 기재를 효과량의 불소계 수성 분산액으로 표면 처리하기 위한 방법을 제공한다.

<105> 본 발명에 따라 텍스타일 및 다른 시트-유사 구조체를 마무리처리하기 위한 제조물의 함량은 충분한 반발성이 처리 기재에 전달되도록 선택된다. 흡습성(wet pick-up)은 적용 후후에 마무리처리된 표면을 칭량함으로써 측정되었다.

<106> 본 발명에 따른 불소계 텍스타일-마무리처리제는, 물-반발성 물질, 예컨대 왁스, 실리콘, 지르코늄 화합물 또는 스테아르산 염, 및 또한 다른 오일-반발성 물질, 계면활성제, 살충제, 난연제, 대전방지 첨가제, 가소제, 염료 고정제 및 내주름(crease resist) 첨가제를 비롯한 다른 첨가제와 함께, 텍스타일에 대한 고정 및 조성물의 안정성에 손상을 미치지 않는 양으로 사용될 수 있다.

<107> 본 발명에 따른 불소계 텍스타일-마무리처리제는 반응성 첨가제, 예컨대 멜라민 수지, 보호된 아이소사이아네이트 또는 에폭사이드를 첨가하여 가교결합될 수 있다.

<108> 불소계 중합체성 분산액이 코팅되는 섬유 기저는 예컨대 카페트, 텍스타일, 가죽, 부직물 및 종이일 수 있다. 이들은 그 중에서도 천연 섬유, 예컨대 면사, 아마사 및 견사; 합성 섬유, 예컨대 폴리아마이드, 폴리에스터, 폴리우레테인, 폴리올레핀, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리(바이닐 클로라이드), 폴리(바이닐 알코올); 반합성 섬유, 예컨대 레이온 또는 아세테이트; 무기 섬유, 예컨대 유리 섬유 또는 세라믹 섬유, 또는 특정화된 섬유의 임의의 목적하는 조합 또는 이들 물질로 구성된 직조 생성물의 임의의 목적하는 조합으로 이루어진다.

<109> 코팅을 위해, 기저는 전형적으로 공중합체 및 선택적 첨가제로 이루어진 희석 분산액 중에 침지된다. 다르게는, 희석 분산액은 기저 상에 분무될 수 있다. 포화 기저는 후속적으로 물 시스템에 의해 가압되어서, 과도한 분산액을 제거하고, 오븐 내에서 건조시키고, 처리 기저 상에서 확실하게 가교결합하기에 충분한 시간 및 온도에서 가교결합한다. 이 가교결합 공정은 전형적으로 50 내지 약 190℃에서 실시된다. 일반적으로, 20 초 내지 10분 동안 약 120 내지 180℃, 특히 약 130 내지 170℃가 적합하며, 5초 내지 5분이 바람직하다.

<110> 제조물을 기저에 적용하기 위한 추가의 대안으로는 제조물이 건조되고 가교결합되는 폼으로서 기저에 적용하는 폼 용도이다. 폼 용도에서, 제조물은 전형적으로 추가 발포제와 혼합되는 농축 형태로 첨가된다. 폼 용도를 위한 고도로 농축된 제조물은 전형적으로 플루오로중합체를 20중량% 이하의 양으로 함유한다.

<111> 텍스타일에 대한 마무리처리를 위해, 이들은 세척 후후에 이들의 물-, 아이소프로판올- 및 오일-반발성에 대한 특정 시험들에서 검사될 수 있다.

<112> 물 반발성은 AATCC 표준 시험 방법 22(AATCC Standard Test Method 22)에 따라 분무 시험에 의해 달성된다. 증류수는 시험되는 텍스타일 기저 상에 분무한 후, 시험 방법에서 인용된 평가 표준의 참조 그림과 습기 패턴을 육안으로 비교하여 수치 값을 나타냈다. 보고된 수치 값들은 물로 분무한 후의 표면의 외관과 관련되며, 하기 의미를 갖는다(표 1).

표 1

물 반발성 등급	의미
100	상면의 물 소적의 점착성 또는 습윤화가 없음
90	상면의 물 소적의 점착성 또는 습윤화가 종종 존재함

80	물 충격 지점에서의 상면의 습윤화
70	전체 상면의 부분적 습윤화
50	전체 상면의 완전 습윤화
0	전체 상면과 하면의 완전 습윤화

<114> 일련의 물-아이소프로판올 시험 용액을 사용하는 제 2 시험을 사용하여 기재의 아이소프로판올 반발성(IPA)을 측정할 수 있다. 보고된 IPA 등급은 패브릭이 10초 내에 습윤화되지 않고 소적이 여전히 구형 또는 반구형을 갖는 최대수의 시험 용액이다. 100% 물(0% 아이소프로판올), 즉 최저 습윤 시험 용액에 대해서만 반발성을 갖는 습윤화된 기재 또는 기제가 0의 등급인 반면, 100% 아이소프로판올(0% 물)에 대해 반발성을 갖는 기제는 10의 등급이다. 중간 등급들도 물론 할당될 수 있다.

<115> AATCC 표준 시험 방법 118에 따른 오일 반발성은 이러한 오염물, 특히 오일성 액체의 더 우수한 반발성을 나타내는 평가 규모에서 더 높은 등급의 오일 오염을 저지시키려는 기재의 능력을 시험한다. 시험에서, 상이한 표면 장력을 갖는 선택된 일련의 탄화수소들로 이루어진 표준화된 시험 액체의 소적은 조심스러운 피펫팅에 의해 시험 표본의 표면에 계속적으로 적용되며, 습윤화는 한정된 접촉 시간 후 육안으로 평가된다. 오일 반발성 값은 최대수 시험 액체에 해당하며, 이는 표면 습윤화를 야기시키지 않는다. 표준 시험 액체는 이하 조성을 갖는다(표 2):

표 2

오일 반발성	조성물
등급 1	누졸(Nujol)(등록상표)
등급 2	누졸 65부피%/n-헥사데케인 35부피%
등급 3	n-헥사데케인
등급 4	n-테트라데케인
등급 5	n-도데케인
등급 6	n-데케인
등급 7	n-옥테인
등급 8	n-헵테인

<117> 비교: 누졸은 플로 인코포레이티드(Plough Inc.)로부터 입수 가능한 광유이며, 38℃에서의 360/390의 세이볼트 점도(Saybolt viscosity) 및 15℃에서의 0.880/0.900의 비중(specific weight)을 갖는다.

<118> 종래 기술의 FC 중합체는 통상적으로 오일 반발성 값 6을 나타내지만; 5 등급은 통상적으로 이미 탁월한 것으로 간주되어 있다.

실시예

<119> 하기 실시예는 본 발명의 대상과 장점을 설명하지만, 실시예에서 인용된 물질과 양은 제한적으로 생각해서는 안 된다.

<120> 합성

<121> 실시예 1:

<122> $C_8F_{17}(CF_2CF(CF_3))_a(CF_2CF_2)_bI$ 의 합성

<123> 플루오웨트(Fluowet) I812^{*}(클라리언트(Clariant)) 110 g(0.18 몰), 플루오로링크(Fluorolink) C(솔베이 솔렉시스(Solvay Solexis)) 15 g, 암모니아 5 g 및 물 90 g의 유화액을 60℃에서 강하게 교반하여 제조하였으며, 암모늄 퍼설페이트 2.5 g과 함께 초기 충전물로서 오토클레이브 내에 도입하였다. 압력 시험을 실시한 후, 질소를 사용하여 퍼징을 반복적으로 실시하였다. 80℃까지의 가열 상 동안, 헥사플루오로프로펜 및 테트라플루오로에텐을 3:5의 비율로 17바아의 총 압력까지 교반된 유화액에 첨가하였다. 압력을 헥사플루오로프로펜 82.5 g(0.55 몰) 및 테트라플루오로에텐 90 g(0.90 몰)이 첨가될 때까지 17바아에서 일정하게 유지하였다. 압력 강하 후, 오토클레이브를 실온까지 냉각시키고, 염을 첨가하여 플루오로화합물 상을 분리 제거하고, 세척하였다. 저분자량 성분들을 증류에 의해 분리 제거하였다. 11.2%의 아이오다인 함량은 약 1400 g/몰의 평균 분자량을

암시한다.

<124> ^{19}F NMR(용매 $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{F}_6$ 대 CFCI_3): -59.8(2F, $-\text{CF}_2\text{I}$), -71.8 내지 -77.0(각 경우, 3F, $-\text{CF}-\text{CF}_3$), -81.9(3F, $-\text{CF}_2-\text{CF}_3$), -110.2 내지 -126.9(각 경우, 2F, $-\text{CF}_2-$), -184.6 내지 -185.5(각 경우, 1F, $-\text{CF}(\text{CF}_3)-$).

<125> ^{19}F NMR 스펙트럼에서, 사용된 퍼플루오로알킬 아이오다이드당 헥사플루오로프로펜의 약 2개의 분자가 혼입되어 있는 것으로 나타났다.

<126> * 플루오웨트 I812로 지정된 화합물은 약 9개의 불소화된 탄소원자의 평균 쇄 길이를 갖는 분자당 6 내지 14개의 불소화된 탄소원자를 갖는 퍼플루오로알킬 아이오다이드 혼합물이다.

<127> 플루오로링크 C는 퍼플루오로 폴리에터 카복실산이다.

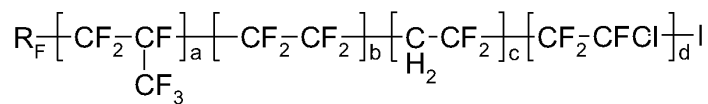
<128> 실시예 2 내지 10:

<129> **폴리플루오로알킬 아이오다이드의 합성**

<130> 실시예 1을 반복적으로 실시하여 상응하는 폴리플루오로알킬 아이오다이드를 제조하였다(실시예 2 내지 10). 합성의 결과를 하기 표 3에 제시한다.

<131> 하기 조성을 갖는 폴리플루오로알킬 아이오다이드를 제조하기 위한 텔로머화 반응

표 3



실시예 번호 아이오다이 드	R_F	R_F [몰]	a [몰]	b [몰]	c [몰]	d [몰]	M_n * [kg/몰]
2	$(\text{CF}_3)_2\text{CF}-$	0.25	0.55	2.23	-	-	1.3
3	$\text{C}_8\text{F}_{17}-$	0.25	0.71	-	3.06	-	1.5
4	C_2F_5-	0.20	0.43	4.04	-	-	2.4
5	$\text{C}_8\text{F}_{17}-$	0.35	0.68	-	-	1.75	1.2
6	I812- **	0.30	-	2.49	-	1.23	1.7
7	$\text{C}_8\text{F}_{17}-$	0.25	-	-	1.98	1.01	1.3
8	$(\text{CF}_3)_2\text{CF}-$	0.18	0.20	-	1.83	-	0.9
9	I612- **	0.22	0.87	1.32	-	-	1.5
10	$\text{C}_8\text{F}_{17}-$	0.26	-	-	-	2.07	1.8

<132>

<133> * 아이오다인 함량으로부터 결정됨

<134> ** 플루오웨트 I612 및 플루오웨트 I812로 지정된 화합물은, 각각 약 7.5개의 불소화된 탄소원자 및 9개의 불소화된 탄소원자의 평균 쇄 길이를 갖는 분자당 6 내지 14개의 불소화된 탄소원자를 갖는 퍼플루오로알킬 아이오다이드 혼합물(클라리언트로부터 입수 가능함)이다.

<135> 실시예 11:

<136> $\text{C}_8\text{F}_{17}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_a(\text{CF}_2\text{CF}_2)_b\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 의 합성

<137> H 101 B/W 루테늄-함유 촉매(테구사(Degussa)) 5 g 및 실시예 1의 폴리플루오로알킬 아이오다이드 173 g을 질소

하에서 초기 충전물로서 도입하였다. 50 바아 질소로 압력 시험한 후, 오토클레이브를 1 밀리바아까지 진공화시킨 후, -78℃까지 냉각시켰다. 그 다음, 에텐 10 g을 -78℃에서 응축시켰다. 반응 혼합물을 170℃에서 30시간 동안 진탕시켰다. 탈압축 및 여과 후, 조생성물 160 g이 남았다.

<138> ^1H NMR(용매 $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{F}_6$): 2.7(2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$), 3.2(2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$).

<139> **실시예 12 내지 20:**

<140> **폴리플루오로알킬알킬 아이오다이드의 합성**

<141> 실시예 11를 반복적으로 실시하여 상응하는 폴리플루오로알킬알킬 아이오다이드를 제조하였다(실시예 12 내지 20). 합성의 결과를 하기 표 4에 제시한다.

<142> 식 $R_f - A - [\text{CH}_2]_c\text{CR}_2\text{R}_3\text{I}$ 조성(각 경우, $c = 1$)을 갖는 폴리플루오로알킬알킬 아이오다이드를 제조하기 위해 올레핀 첨가

표 4

실시예 번호 에틸아이오다이드	실시예 번호 아이오다이드	올레핀	아이오다이드 [몰]	올레핀[몰]	개시제[g]	R_2	R_3
12	2	에텐	0.08	0.20	5.0	-H	-H
13	3	프로펜	0.10	0.20	5.0	-H	-CH ₃
14	4	에텐	0.08	0.20	5.0	-H	-H
15	5	1-뷰텐	0.10	0.30	5.0	-H	-CH ₂ CH ₃
16	6	에텐	0.05	0.10	2.5	-H	-H
17	7	아이소뷰텐	0.05	0.40	2.5	-CH ₃	-CH ₃
18	8	에텐	0.10	0.30	5.0	-H	-H
19	9	에텐	0.05	0.10	2.5	-H	-H
20	10	에텐	0.05	0.10	2.5	-H	-H

<144> **실시예 21:**

<145> $\text{C}_8\text{F}_{17}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_a(\text{CF}_2\text{CF}_2)_b\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 의 합성(방법 A)

<146> 실시예 11의 폴리플루오로알킬에틸 아이오다이드 65 g(0.07 몰)을 질소 하에서 N-메틸피롤리돈 83 g 및 탈염수 25 g과 함께 초기 충전물로서 도입시켰다. 질소 50 바아를 사용하는 압력 시험 후, 오토클레이브를 160℃에서 24시간 동안 진탕시켰다. 탈압축 후, 조생성물을 물 0.5 l와 혼합하였다. 불소계 상을 반복적으로 염화 나트륨 용액으로 세척하고 건조시켜 폴리플루오로알킬 에탄올을 수득하였다.

<147> ^1H NMR(용매 $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{F}_6$): 2.4(2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3.9(2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$).

<148> **실시예 22:**

<149> $\text{C}_8\text{F}_{17}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_a(\text{CF}_2\text{CF}_2)_b\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 의 합성(방법 B)

<150> 폴리플루오로알킬에텐을 제조하기 위해, 실시예 11의 폴리플루오로알킬에틸 아이오다이드 310 g(0.34 몰)을 점진적으로 0℃에서 에탄올 250 ml 중의 수산화 칼륨 17.4 g의 냉각된 용액에 적가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 형성된 포타슘 아이오다이드를 여거하고, 폴리플루오로알킬에텐을 반복적으로 물로 세척하고 건조시켰다.

<151> 알코올을 형성시키기 위한 반응에서, 메탄올 800.0 g(25.0 몰)을 교반기-구비된 오토클레이브 내에서 초기 충전물로서 도입시키고, 질소로 퍼징시키고, 160℃까지 가열하였다. 그 다음, 폴리플루오로알킬에텐 290.0 g 및 다이-3차-뷰틸 퍼옥사이드 4.8 g을 공급물 용기 내에 위치시키고, 연속적으로 공급물 용기로부터 칭량 펌프를 사용하여 가열된 메탄올에 공급하였다. 공급 속도 설정은, 폴리플루오로알킬에텐-퍼옥사이드 혼합물이 3시간 후에 첨가되도록 하였다. 오토클레이브 내의 압력은 21 바아이었다. 칭량된 첨가 후, 혼합물을 추가 2시간의 보충 반응 동안 지정된 온도에서 고정하였다. 반응 혼합물로부터 형성된 폴리플루오로알킬프로판올 생성물을

회수하기 위해, 과도한 에탄올을 증류 제거하고, 폴리플루오로알킬 알코올로 이루어진 바닥 생성물을 반복적으로 물로 세척하였다.

<152> ^1H NMR(용매 $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{F}_6$): 1.9(2H, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 2.1(2H, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 3.7(2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$).

<153> **실시예 23:**

<154> $\text{C}_8\text{F}_{17}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_a(\text{CF}_2\text{CF}_2)_b(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$ 의 합성(방법 C)

<155> 실시예 1의 폴리플루오로알킬 아이오다이드 65.0 g(0.05 몰)과 10-운데센-1-올 10.0 g의 용액을 환류 응축기가 구비된 3목 플라스크 내에서 80°C 까지 질소 하에서 가열하였다. 그 다음, 개시제 2,2'-아조-비스-아이소뷰티로 나이트릴(AIBN) 0.15 g을 첨가하였다. 이 온도에서 1시간 동안 반응을 유지시켰으며, 이 때 동일한 양의 AIBN을 첨가하였다. 반응 혼합물을 80°C 에서 7시간 더 교반하였다. 수율은 85%이었다. 증류에 의해 후처리한 후, 수득된 아이오다인-함유 알코올 20.0 g을 0°C 까지 냉각시키고, 3목 플라스크 내에서 질소로 퍼징시켰다. 그 다음, 테트라하이드로퓨란 70 ml 중의 트라이뷰틸스탄네인 12.0 g을 서서히 적가하였다. 첨가 완료시, 혼합물을 실온까지 가온시키고, 3시간 더 교반하였다. 세척하여 생성물을 수득하였다(수율 65%).

<156> ^1H NMR(용매 $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{F}_6$): 1.2 내지 1.8(18H, $-\text{CF}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9-$), 2.2(2H, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 3.8(2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$).

<157> **실시예 24 내지 30:**

<158> **폴리플루오로알킬알킬 알코올의 합성**

<159> 실시예 21, 22 및 23(방법들 A, B, C)을 반복적으로 실시하여 상응하는 폴리플루오로알킬알킬 알코올을 제조하였다(실시예 24 내지 30). 합성의 결과를 하기 표 5에 제시한다.

<160> 식 $\text{R}_f - \text{A} - [\text{CH}_2]_c\text{CR}_2\text{R}_3\text{OH}$ 조성을 갖는 폴리플루오로알킬알킬 알코올을 제조하기 위한 반응

표 5

실시예 번호 알킬 알코올	실시예 번호 알킬 아이오다이드 또는 아이오다이드	방법	알킬 아이오다이드 또는 아 이오다이드[몰]	c	R_2	R_3
24	12	A	0.05	1	-H	-H
25	13	A	0.05	1	-H	$-\text{CH}_3$
26	14	B	0.05	2	-H	-H
27	15	B*	0.05	2	-H	$-\text{CH}_3$
28	16	A	0.05	1	-H	-H
29	19	A	0.05	1	-H	-H
30	10	C**	0.05	3	-H	-H

<162> * 에탄올과의 반응에 의함

<163> ** 1-뷰텐올과의 반응에 의함

<164> **실시예 31:**

<165> $\text{C}_8\text{F}_{17}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_a(\text{CF}_2\text{CF}_2)_b\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 의 합성(방법 D)

<166> 실시예 21의 알코올 93 g(0.06 몰), 아크릴산 25.0 g, 메테인설폰산 0.3 g 및 p-메톡시페놀 0.4 g 및 상기 초기 충전물이 충전된 3목 플라스크를 80°C 까지 가열하였다. 반응물 중의 물을 반응 온도 및 압력 200 밀리바아(mbar)에서 반응물로부터 24시간 내에 분리시켰다. 유기 상을 반복적으로 따뜻한 물로 세척하고, 회전 증발기 내에서 건조시켰다.

<167> ^1H NMR(용매 $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{F}_6$): 2.1(2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 4.4(2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 5.8 내지 6.5(3H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$).

실시예 32:

$C_8F_{17}(CF_2CF(CF_3))_a(CF_2CF_2)_bCH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$ 의 합성(방법 E)

실시예 21의 알코올 80 g(0.06 몰), 메트아크릴산 25 g, 메테인설폰산 0.3 g 및 p-메톡시페놀 0.4 g 및 상기 초기 충전물이 충전된 3목 플라스크를 80℃까지 가열하였다. 반응물 중의 물을 반응 온도 및 압력 200 밀리바아에서 반응물로부터 24시간 내에 분리시켰다. 유기 상을 반복적으로 따뜻한 물로 세척하고, 회전 증발기 내에서 건조시켰다.

1H NMR(용매 $CDCl_3/C_6F_6$): 1.9(3H, $-CH_3$), 2.5(2H, $-CH_2CH_2O-$), 4.4(2H, $-CH_2CH_2O-$), 5.6 내지 6.2(2H, $-C(CH_3)=CH_2$).

실시예 33 내지 40:

폴리플루오로알킬 아크릴레이트의 합성

실시예 31 및 32를 반복적으로 실시하여 폴리플루오로알킬 알코올을 폴리플루오로알킬(메트)아크릴레이트로 전환시켰다(실시예 33 내지 40). 조성은 하기 표 6으로부터 알 수 있다.

식 $R_F - A - [CH_2]_cCR_2R_3OCOCCH=CH_2$ (방법 D) 또는 $R_F - A - [CH_2]_cCR_2R_3OCOCCH_3=CH_2$ (방법 E)를 갖는 폴리플루오로알킬 (메트)아크릴레이트를 제조하기 위한 반응

표 6

실시예 번호 (메트)아크릴레이트	실시예 번호 알코올	c	R ₂	R ₃	방법
33	22	2	-H	-H	D
34	23	10	-H	-H	D
35	24	1	-H	-H	D
36	25	1	-H	-CH ₃	D
37	26	2	-H	-H	D
38	28	1	-H	-H	D
39	29	1	-H	-H	E
40	30	3	-H	-H	E

실시예 41:

텍스타일 마무리처리를 위한 분산액의 제조(제법 1)

교반기, 환류 응축기, 불활성 기체 공급기 및 내부 온도계가 구비된 4목 플라스크 내에서, 하기 성분들을 강하게 교반하여 분산액을 제조하였다.

폴리플루오로알킬 아크릴레이트(실시예 31로부터) 37.5 g,

스테아릴 아크릴레이트(SAC) 31.0 g,

글라이시딜 메트아크릴레이트(GMA) 5.0 g,

하이드록시에틸 메트아크릴레이트(HEMA) 4.5 g,

다이프로필렌 글라이콜 30.0 g,

도데케인싸이올 0.4 g,

라우릴 알코올/16 에틸렌 옥사이드 부가물(비이온성 계면활성제 A) 6.0 g,

N,N-다이메틸도데실암모늄 아세테이트(양이온성 계면활성제 A) 4.5 g 및

물 200.0 g

<189>

<190> 유화액을 일정 스트림의 질소 하에서 60℃까지 가열하였다. 그 다음, 개시제 2,2'-아조-비스-아이소뷰티로나이트릴(AIBN) 0.2 g을 첨가하였다. 중합 시간은 60℃에서 10시간이었다.

<191> 생성된 분산액은 약 34%의 고체 함량을 가졌다. 텍스타일을 마무리처리하기 위해, 분산액을 산성화시키고, 30 g/l까지 희석하였다. 분산액을 마티스 아게(Mathis AG)(스위스)로부터의 HVF 59301 실험실 패드-압착롤러(mangle) 상에서 섬유 기재에 적용한 후, 마티스 아게(스위스)로부터의 LTE 실험실 건조기 내에서 160℃/30초에서 건조 및 가열 처리하였다. NEL 게엠베하(NEL GmbH)(누게르스도르프)로부터의 상업적으로 입수 가능한 텍스타일 사하라(Sahara) 530306을 PES/Co 65/35 기재로서 사용하여 적용한 것들을 비교하였다. 흡습성은 모든 실시예에서 약 66%이었다. 세척/건조 절차는 60℃에서 5개의 세척 사이클을 포함하였다. 패브릭의 상응하는 조각은 밸리스트(ballast) 패브릭을 사용하여 1 kg의 세척 하중으로 만들었다. 필요한 세척용 세제의 양은 세척 사이클당 "코럴 인텐시브(Coral intensive)" 7 g이었다. 패브릭 조각들은 세척 사이클 사이에서는 건조시키지 않았다. 세척 후, 세척물을 세척 건조기 내에서 건조시켰다.

<192> **실시예 42:**

<193> **텍스타일 마무리처리를 위한 분산액의 제조(제법 2)**

<194> 분산액을 제조하기 위해, 불활성 기체 분위기 하에서 교반기, 환류 응축기 및 내부 온도계가 구비된 오토클레이브 내에서, 하기 성분들을 강하게 교반하였다.

<195> 폴리플루오로알킬 아크릴레이트(실시예 31로부터) 69.5 g,

<196> 라우릴 아크릴레이트(LA) 19.0 g,

<197> 바이닐 클로라이드(VC) 8.5 g,

<198> N-메톡시메틸아크릴아마이드(N-MAM) 2.5 g,

<199> 하이드록시에틸 메트아크릴레이트 3.5 g,

<200> 다이프로필렌 글라이콜 30.0 g,

<201> 도데케인싸이올 0.5 g,

<202> 스테아릴/11 에틸렌 옥사이드 부가물(비이온성 계면활성제 B) 7.0 g,

<203> 라우릴트라이메틸암모늄 클로라이드(양이온성 계면활성제 B) 4.0 g 및

<204> 물 200.0 g

<205>

<206> 유화액을 60℃까지 가열한 후, 개시제 2,2'-아조-비스-2-아미디노프로페인 다이하이드로클로라이드 0.6 g을 첨가하였다. 중합 시간은 60℃에서 6시간이었다. 반응 후, 과도한 바이닐 클로라이드를 스트리핑(strip off)시켰다.

<207> 생성된 분산액은 약 38%의 고체 함량을 가졌다. 텍스타일의 마무리처리를 위해, 분산액을 산성화시키고, 30 g/l까지 희석시켰다. 텍스타일 기재로의 적용을 실시예 41에서 기재된 바와 같이 실시하였다.

<208> **실시예 43:**

<209> **텍스타일 마무리처리를 위한 분산액의 제조(제법 3)**

<210> 분산액을 제조하기 위해, 불활성 기체 분위기 하에서 교반기, 환류 응축기 및 내부 온도계가 구비된 오토클레이브 내에서 하기 성분들을 강하게 교반하였다.

<211> 폴리플루오로알킬 아크릴레이트(실시예 31로부터) 60.5 g,

<212> 2-에틸헥실 아크릴레이트(2-EHAC) 12.5 g,

<213> 바이닐리덴 클로라이드(VDC) 15.0 g,

<214> N-메톡시메틸아크릴아마이드 3.5 g,

- <215> 하이드록시에틸 메트아크릴레이트 1.0 g,
- <216> 다이프로필렌 글라이콜 35.0 g,
- <217> 도데케인싸이올 0.7 g,
- <218> 스테아릴/11 에틸렌 옥사이드 부가물(비이온성 계면활성제 B) 6.0 g,
- <219> 소듐 도데실설페이트(SDS) 5.0 g 및
- <220> 물 200.0 g
- <221> 유화액을 60℃까지 가열한 후, 개시제 2,2'-아조-비스-2-아미디노프로페인 다이하이드로클로라이드 0.5 g을 첨가하였다. 중합 시간은 60℃에서 6시간이었다. 반응 후, 과도한 바이닐리텐 클로라이드를 스트리핑시켰다.
- <222> 생성된 분산액은 약 36%의 고체 함량을 가졌다. 분산액을 산성화시키고, 카수리트(Cassur it) HML(클라리언트) 및 20중량% 염화 마그네슘 수용액과 혼합하여서, 액체 1 l당 농도가 각 경우 30 g이었다. 텍스타일 기재로의 적용은 실시예 41에서 기재된 바와 같이 실시하였다.
- <223> 아이소프로판올 반발성(IPA), 오일 반발성(올레오(oleo)) 및 물 반발성(하이드로)의 결과를 하기 표 7에 기록한다.
- <224> **실시예 44 내지 47:**
- <225> **실시예 41과 유사하게 텍스타일 마무리처리를 위한 분산액의 제조, 적용 및 시험**
- <226> 분산액의 제형, 및 또한 아이소프로판올 반발성(IPA), 오일 반발성(올레오) 및 물 반발성(하이드로)의 결과를 하기 표 7에 기록한다.
- <227> **실시예 48 내지 51:**
- <228> **실시예 42와 유사하게 텍스타일 마무리처리를 위한 분산액의 제조, 적용 및 시험**
- <229> 분산액의 제형, 및 또한 아이소프로판올 반발성(IPA), 오일 반발성(올레오) 및 물 반발성(하이드로)의 결과를 하기 표 7에 기록한다.
- <230> **실시예 52 내지 55:**
- <231> **실시예 43과 유사하게 텍스타일 마무리처리를 위한 분산액의 제조, 적용 및 시험**
- <232> 분산액의 제형, 및 또한 아이소프로판올 반발성(IPA), 오일 반발성(올레오) 및 물 반발성(하이드로)의 결과를 하기 표 7에 기록한다.
- <233> 텍스타일 마무리처리를 위한 분산액의 제조, 적용 및 시험

표 7

		실시예														
		제법 1					제법 2					제법 3				
		41	44	45	46	47	42	48	49	50	51	43	52	53	54	55
폴리플루오로아크릴레이트 번호		31	35	37	38	39	31	32	33	34	37	31	32	36	39	40
폴리플루오로아크릴레이트 양		37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	69.5	69.5	69.5	69.5	69.5	60.5	60.5	60.5	60.5	60.5
SAC		31.0	31.0	31.0	31.0	31.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LA		-	-	-	-	-	19	19	19	19	19	-	-	-	-	-
2-EHAC		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
VC		-	-	-	-	-	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	-	-	-	-	-
VDC		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	15	15	15	15
GMA		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N-MAM		-	-	-	-	-	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
HEMA		4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
비이온성 계면활성제 A		6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비이온성 계면활성제 B		-	-	-	-	-	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
양이온성 계면활성제 A		4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
양이온성 계면활성제 B		-	-	-	-	-	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	-	-	-	-	-
SDS		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
다이프로필렌 글라이콜		30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0
세척 전	IPA	90	60	80	80	100	95	100	90	80	90	90	95	60	90	60
	올레오	5-6	5	5	6	6-7	6	4-5	5	4	6	5-6	5	4-5	6-7	4-5
	하이드로	100	90	100	100	100	100	80	100	80	100	100	90-100	80-90	100	80
5회 세척 후	IPA	50	40-50	60	80	90	90	90	80	80	80	90	90	50	80	40-50
	올레오	4-5	4-5	5	6	6	5-6	4-5	5	3-4	5-6	5	5	4	6	4-5
	하이드로	100	90	100	100	90-100	100	70-80	100	80	100	100	80	80	90-100	80

<234>