



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년08월25일
(11) 등록번호 10-1651307
(24) 등록일자 2016년08월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 18/28 (2006.01) C08L 75/04 (2006.01)
D06M 15/576 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7013453
(22) 출원일자(국제) 2009년11월11일
심사청구일자 2014년11월11일
(85) 번역문제출일자 2011년06월13일
(65) 공개번호 10-2011-0095321
(43) 공개일자 2011년08월24일
(86) 국제출원번호 PCT/US2009/063970
(87) 국제공개번호 WO 2010/056703
국제공개일자 2010년05월20일
(30) 우선권주장
12/577,334 2009년10월12일 미국(US)
61/114,589 2008년11월14일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2005505701 A
JP2011506639 A
JP2011506240 A
JP2007526366 A

(73) 특허권자
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미국 19805 델라웨어주 월밍톤 피.오. 박스 2915
센터 로드 974 체스트넛 런 플라자
(72) 발명자
브라운, 제랄드, 오론드
미국 19809 델라웨어주 월밍톤 프로스펙트 드라이브 1323
오베르, 마이클, 헨리
미국 19711 델라웨어주 네워크 디 런 14
(74) 대리인
양영준, 양영환, 김영

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 플루오로폴리머 조성물 및 처리된 기재

(57) 요약

(i) (a) 아이소시아네이트기를 갖는 적어도 하나의 다이아이소시아네이트, 폴리아이소시아네이트, 또는 이들의 혼합물과, (b) 화학식 (I):

[화학식 (I)]



[여기서, R_f^1 은 부분적으로 또는 완전히 플루오르화된, 2개 내지 100개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 1가 알킬 라디칼이고; 1개 내지 50개의 산소 원자가 임의로 개재되며; 탄소 원자 대 산소 원자의 비가 적어도 2:1이고, 산소 원자가 서로 결합되지 않으며;

L은 결합이거나, 1개 내지 약 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 2가 연결기이고, 상기 연결기는 -O-, -NR¹-, -S-, -SO-, -SO₂-, 및 -N(R¹)C(O)- (여기서, R¹은 H 또는 C₁ 내지 C₆ 알킬이다)로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 1개 내지 약 4개의 헤테로-라디칼이 임의로 개재되며, 상기 연결기는 CH₂Cl로 임의로 치환되고;

X는 -OH, -N(R)H, 및 -SH로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 아이소시아네이트 반응성 기이다] 중에서 선택되는 적어도 하나의 플루오르화 화합물을 반응시키는 단계; 및 그 후에,

(ii) (c) 물 및 (d) 조성물의 전체 건조 중량에 대하여, 0.05 내지 약 2.0 중량%의 아이소시아네이트 반응성 플루오르화 미립자 성분과 반응시키는 단계에 의해 제조되는, 적어도 하나의 우레아 결합을 갖는 적어도 하나의 폴리우레탄의 폴리머를 포함하는, 기재에 표면 특성을 부여하기 위한 조성물.

명세서

청구범위

청구항 1

(i) (a) 아이소시아네이트기를 갖는 적어도 하나의 다이아이소시아네이트, 폴리아이소시아네이트, 또는 이들의 혼합물과, (b) 화학식 (I):

[화학식 (I)]



[여기서, R_f^1 은 부분적으로 또는 완전히 플루오르화된, 2개 내지 100개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 1가 알킬 라디칼이고; 1개 내지 50개의 산소 원자가 개재될 수 있으며; 탄소 원자 대 산소 원자의 비가 2 이상 : 1이고, 산소 원자가 서로 결합되지 않으며;

L은 결합이거나, 1개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 2가 연결기이고, 상기 연결기는 -O-, -NR¹-, -S-, -SO-, -SO₂-, 및 -N(R¹)C(O)- (여기서, R¹은 H 또는 C₁ 내지 C₆ 알킬이다)로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 1개 내지 4개의 헤테로-라디칼이 개재될 수 있으며, 상기 연결기는 CH₂Cl로 치환될 수 있고;

X는 OH, N(R¹)H 또는 SH (여기서, R¹은 H 또는 C₁ 내지 C₆ 알킬이다)이다] 중에서 선택되는 적어도 하나의 플루오르화 화합물을 반응시키는 단계; 및

그 후에,

(ii) (c) 물 및 (d) 조성물의 전체 건조 중량에 대하여, 0.05 내지 2.0 중량%의, 평균 입경이 10 내지 500 nm이고, 1) Si, Ti, Zn, Mn, Al, 및 Zr의 무기 산화물; 2) 알콕시 실란, 클로로실란, 금속 알콕사이드, 또는 금속 할라이드의 가수분해에 의해 제조된 콜로이드 입자; 또는 3) 흙드 (fumed) 실리카를 포함하는 아이소시아네이트 반응성 플루오르화 미립자 성분과 반응시키는 단계에 의해 제조되는, 적어도 하나의 우레아 결합을 갖는 적어도 하나의 폴리우레탄의 수용액 또는 수분산액을 포함하는 조성물.

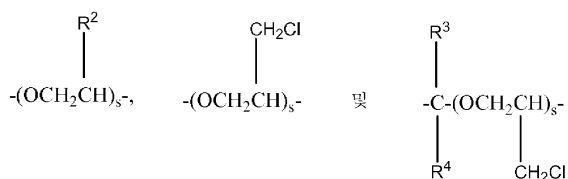
청구항 2

제 1 항에 있어서, R_f^1 은 F(CF₂)_n, F(CF₂)_n(CH₂)_x[(CF₂CF₂)_p(CH₂CH₂)_q]_m, F(CF₂)_nOF(CF₂)_n, F(CF₂)_nOCFHCFCF₂, 또는 F(CF₂)_n[OCF₂CF(CF₃)]_p[OCF₂CF₂]_q이며, 여기서 n은 1 내지 6이고; x는 1 내지 6이며; p, q, 및 m은 각각 독립적으로 1 내지 3인 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, L은 결합, R⁵, R⁵-A, 또는 에틸렌 옥사이드이며, 여기서

A는 2가 C₁ - C₆ 알킬이고, R⁵는 -S(CH₂)_u-,



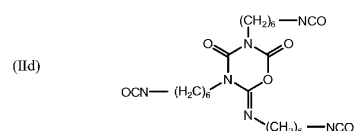
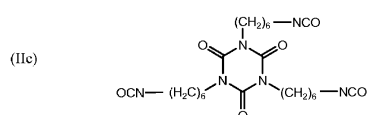
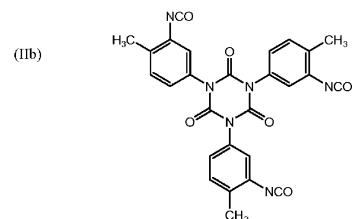
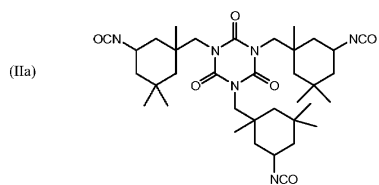
로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 2가 라디칼이며,

u는 2 내지 4의 정수이고,

s는 1 내지 50의 정수이며,

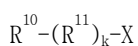
R^2 , R^3 , 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소, 또는 1개 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기이고;

다이아이소시아네이트 또는 폴리아이소시아네이트는 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트 호모폴리머, 3-아이소시아네이트메틸-3,4,4-트라이메틸사이클로헥실 아이소시아네이트, 비스-(4-아이소시아네이트사이클로헥실)메탄, 및 화학식 (IIa), (IIb), (IIc) 및 (IId)의 다이아이소시아네이트 삼량체로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 것인 조성물:



청구항 4

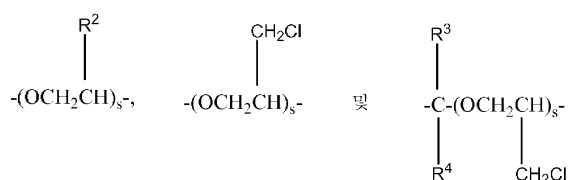
제 1 항에 있어서, 반응시키는 단계 (i)는 (e) 하기 화학식으로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 비플루오르화 유기 화합물을 추가로 포함하는 조성물:



상기 식에서,

R^{10} 은 $C_1 - C_{18}$ 알킬, $C_1 - C_{18}$ 오메가-알케닐 라디칼 또는 $C_1 - C_{18}$ 오메가-알케노일이고;

R^{11} 은



로 구성되는 그룹 중에서 선택되며;

R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로, H 또는 C_1 내지 C_6 알킬이고;

s는 1 내지 50의 정수이며;

k는 0 또는 1이고;

X는 -OH, -N(R)H, 및 -SH로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 아이소시아네이트 반응성 기이며, R은 H 또는 $C_1 -$

C₆ 알킬이다.

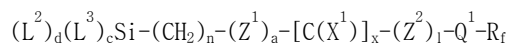
청구항 5

제 1 항에 있어서, 무기 산화물은 소수성 기로 적어도 부분적으로 표면 개질되며, 소수성 기는 C₁ - C₁₈ 알킬 트라이클로로실란, C₁ - C₁₈ 다이알킬 다이클로로실란, C₁ - C₁₈ 트라이알킬 클로로실란을 포함하는 알킬 할로실란; C₁ - C₁₈ 알킬 트라이메톡시실란, C₁ - C₁₈ 다이알킬 다이메톡시실란, C₁ - C₁₈ 트라이알킬 메톡시실란, 및 C₁ - C₁₈ 알킬 트라이에톡시실란을 포함하는 알킬 알콕시실란; C₁ - C₁₈ 퍼플루오로알킬에틸 트라이클로로실란을 포함하는 퍼플루오로알킬 클로로실란; C₁ - C₁₈ 퍼플루오로알킬에틸 트라이메톡시실란 및 C₁ - C₁₈ 퍼플루오로알킬에틸 트라이에톡시실란을 포함하는 퍼플루오로알킬 알콕시실란; 헥사메틸 다이실라잔을 포함하는 알킬 다이실라잔; 폴리다이메틸 실록산을 포함하는 폴리다이알킬 실록산; 3-아미노프로필 트라이메톡시실란 및 3-아미노프로필 트라이에톡시실란을 포함하는 아미노알킬 알콕시실란; 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 소수성 표면 처리 시약과 무기 산화물의 반응으로부터 유도되는 것인 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 무기 산화물은 Si, Ti, Zn, Zr, Mn, Al, 및 이들의 조합으로 구성되는 그룹 중에서 독립적으로 선택되는 M 원자의 산화물을 포함하는 표면 개질된 무기 산화물 입자이고; 적어도 하나의 입자는 화학식 (IV)으로 나타내는 적어도 하나의 기에 공유 결합된 표면을 갖는 것인 조성물:

[화학식 (IV)]



상기 식에서,

L²는 M에 공유 결합된 산소를 나타내고;

각 L³는 독립적으로 H, C₁-C₂ 알킬, 및 OH로 구성되는 그룹 중에서 선택되며;

d 및 c는 각각 정수이나, d가 1 이상이고, c가 0 이상이며, d+c가 3이고;

n은 독립적으로 1 내지 12의 정수이며;

a, x, 및 l은 각각 정수이나, -(Z¹)_a-[C(X¹)]_x-(Z²)_l-로 나타내는 화학식 (IV)의 부분이 하기 부분:

i) a=1, x=1 및 l=1인 제 1 부분;

ii) a=1, x=0 및 l=0인 제 2 부분; 및

iii) a=1, x=0 및 l=1인 제 3 부분 중 적어도 하나이고;

R_f는 산소 또는 메틸렌이 개재될 수 있는 C₂-C₁₂ 퍼플루오로알킬이며;

Q¹은 적어도 하나의 2가 유기 기가 개재될 수 있는 C₂-C₁₂ 하이드로카르빌렌으로 구성되는 그룹 중에서 선택되고;


X¹은 O 또는 S이며;

제 1 부분에서,

a) Z¹은 -NH-이고, Z²는 -NH-, -O-, -S-, -NH-S(O)₂-, -N[C(O)H]-, -[HC(COOH)(R¹⁴)]CH-S-, 및 -(R¹⁴)CH[HC(COOH)]-S-로 구성되는 그룹 중에서 선택되며;

각 R¹⁴은 독립적으로 수소, 페닐, 또는 -C₆H₅를 말단으로 할 수 있는 1가 C₁ - C₈ 알킬이거나,

b) Z^2 는 $-NH-$ 이고, Z^1 은 $-O-$, $-S-$, $-N[-Q^2-(R_f)]-$, 또는 $\begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ -CH-C(O)NH-Q^2-R_f \end{array}$ 로 구성되는 그룹 중에서 선택되며; Q^2 는 적어도 하나의 2가 유기 기가 개재될 수 있는 C_2-C_{12} 하이드로카르빌렌으로 구성되는 그룹 중에서 독립적으로 선택되되;

c) 단, Z^1 또는 Z^2 가 0인 경우, Q^1 은 $-S-$, $-S(O)-$, $-S(O)_2-$, $-NH-S(O)_2-$, $-N(CH)_3S(O)_2-$, 및  로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 적어도 하나의 2가 부분이 개재되도록 Z^1 및 Z^2 가 선택되고;

제 2 부분에서,

a) Z^1 은 $-N(-Q^3-R_f)-$ 이고;

b) Q^1 및 Q^3 는 $-C(O)-O-$ 또는 $-O-C(O)-$ 중 적어도 하나가 개재되고, 적어도 하나의 2가 유기 기가 추가로 개재될 수 있는 $C_2 - C_{12}$ 하이드로카르빌렌으로 구성되는 그룹 중에서 독립적으로 선택되며;

제 3 부분에서

a) Z^1 및 Z^2 는 상호 배타적이고, $-N(Q^4)-$ 및 $-S(O)_2-$ 로 구성되는 그룹 중에서 선택되고;

b) Q^4 는 C_2-C_{12} 알킬, $-C_6H_5$, 및 $-(CH_2)_g-NH-S(O)_2-(CH_2)_g-R_f$ (여기서, g 는 1 또는 2이고, R_f 는 상기에서 정의한 바와 같다)로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 1가 부분이다.

청구항 7

제 1 항에 있어서, (ii) (c) 물 및 (d) 아이소시아네이트 반응성 미립자 성분 0.05 내지 2.0 중량%와 반응시키는 단계는 (f) 다이아민 또는 폴리아민인 연결제를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 1) 다림질이 필요 없는 (no iron) 효과, 다림질이 용이한 (easy to iron) 효과, 수축 제어 효과, 구김 방지 (wrinkle free) 효과, 퍼머넌트 프레스 효과, 수분 제어 효과, 부드러움 효과, 강도 효과, 미끄럼 방지 (anti-slip) 효과, 정전기 방지 효과, 스내그 방지 (anti-snag) 효과, 필 방지 (anti-pill) 효과, 얼룩 방지 효과, 얼룩 제거 효과, 오염 (soil) 방지 효과, 오염 제거 효과, 발수 효과, 발유 효과, 얼룩 반발 (stain resist) 효과, 악취 방지 효과, 향균 효과, 및 일광 차단 효과로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 적어도 하나의 표면 효과를 제공하는 하나 이상의 작용제, 및 2) 계면활성제, pH 조절제, 가교결합제, 습윤제, 블로킹된 (blocked) 아이소시아네이트, 왁스 증량제 (wax extender), 또는 탄화수소 증량제를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 9

기재를 제 1 항의 조성물과 접촉시키는 단계를 포함하는, 발수성, 발유성 및 오염 방지성을 기재에 제공하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 기재가 섬유, 실 (yarn), 직물, 직물 블렌드, 텍스타일, 스펀레이스 부직포, 카펫, 종이 또는 가죽인 방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 기재에 대하여 발유성, 발수성, 및 오염 방지성 (soil resistance)을 제공하기 위한 플루오르화 입자로 개질된 플루오로폴리머의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 다양한 플루오르화 폴리머 조성물이 기재에 표면 효과를 제공하기 위한 처리제로서 유용한 것으로 공지되어 있다. 표면 효과에는 반발성, 오염 방지성, 오염 제거성 (soil release), 얼룩 방지성 (stain resistance) 및 얼룩 제거성 (stain release), 및 섬유질 기재 및 경질 표면 (hard surface)과 같은 다른 기재에 특히 유용한 다른 효과들이 포함된다. 다수의 그러한 처리제는 플루오르화 폴리머 또는 코폴리머이다.

[0003] 기재에 반발성을 부여하기 위한 처리제로서 유용한 대부분의 시판용 플루오르화 폴리머는 주로 원하는 특성을 제공하기 위해 퍼플루오로알킬쇄 내에 8개를 초과하는 탄소를 포함한다. 혼다 (Honda) 등은 문헌 [Macromolecules (2005), 38(13), 5699-5705]에서 8개를 초과하는 탄소를 갖는 퍼플루오로알킬쇄의 경우에는 퍼플루오로알킬쇄의 배향이 평행한 배열로 유지되는 반면, 더 적은 탄소를 갖는 이러한 플루오로알킬쇄의 경우에는 재배향이 일어난다고 고시한다. 따라서, 6개 이하의 탄소를 갖는 짧은 플루오로알킬기는 최외측 표면에 고도로 정렬된 퍼플루오로알킬쇄의 부재로 인하여 전통적으로 기재에 표면 효과를 부여하는데 있어서 상업적으로 성공적이지 못했다.

[0004] 미국 특허 출원 제2005/0095933호는 반발 성분, 얼룩 방지 성분, 얼룩 제거 성분, 및 입자를 배합하여 형성된 텍스타일 처리용 조성물을 개시한다. 다양한 시판용 플루오르화 폴리머가 반발 성분으로서 사용되며, 입자는 무기 산화물 또는 염기성 금속염이다. 플루오르화 폴리머 및 입자가 별도로 용액에 첨가되어, 폴리머와 입자의 혼합물을 나타내고, 이는 처리할 기재에 적용된다.

[0005] 플루오르화 폴리머의 비용으로 인해, 표면 효과를 제공하도록 기재를 처리하는데 있어서 플루오르화 폴리머는 낮은 레벨로 사용된다. 그러나, 6개 이하의 탄소의 단쇄 퍼플루오로알킬기를 포함하는 폴리머의 사용에 의한 플루오르 레벨의 감소는 상업적으로 성공적이지 못했다. 따라서, 고가의 플루오르화 성분을 덜 사용하면서, 성능 레벨을 유지하는, 발수성, 발유성, 오염 방지성을 비롯한 표면 효과를 부여하는 기재 처리용 조성물이 요구된다. 본 발명은 그러한 조성물을 제공한다.

발명의 내용

[0006] 본 발명은:

[0007] (i) (a) 아이소시아네이트기를 갖는 적어도 하나의 다이아이소시아네이트, 폴리아이소시아네이트, 또는 이들의 혼합물과, (b) 화학식 (I):

[0008] [화학식 (I)]

[0009] R_f^1-L-X

[0010] [여기서, R_f^1 은 부분적으로 또는 완전히 플루오르화된, 2개 내지 약 100개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 1가 알킬 라디칼이고; 1개 내지 약 50개의 산소 원자가 임의로 개재되며; 탄소 원자 대 산소 원자의 비가 적어도 2:1이고, 산소 원자가 서로 결합되지 않고;

[0011] L은 결합이거나, 1개 내지 약 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 2가 연결기이며, 상기 연결기는 $-O-$, $-NR^1-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, 및 $-N(R^1)C(O)-$ (여기서, R^1 은 H 또는 C_1 내지 C_6 알킬이다)로 구성되는 그룹 중에서

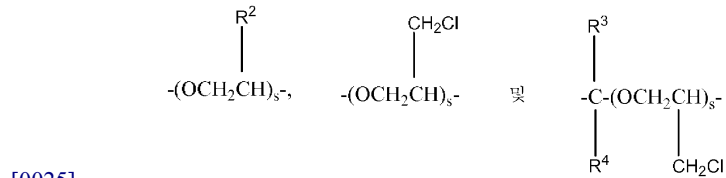
선택되는 1개 내지 약 4개의 헤테로-라디칼이 임의로 개재되고, 상기 연결기는 CH_2Cl 로 임의로 치환되며;

- [0012] X는 $-\text{OH}$, $-\text{N}(\text{R}^1)\text{H}$, 및 $-\text{SH}$ (여기서, R^1 은 상기에서 정의한 바와 같다)로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 아이소시아네이트 반응성 기이다] 중에서 선택되는 적어도 하나의 플루오르화 화합물을 반응시키는 단계; 및 그 후에,
- [0013] (ii) (c) 물 및 (d) 조성물의 전체 건조 중량에 대하여, 0.05 내지 약 2.0 중량%의 아이소시아네이트 반응성 플루오르화 미립자 성분과 반응시키는 단계에 의해 제조되는, 적어도 하나의 우레아 결합을 갖는 적어도 하나의 폴리우레탄의 폴리머의 수용액 또는 수분산액을 포함하는, 기재에 표면 특성을 부여하기 위한 조성물을 포함한다.
- [0014] 본 발명은 상기 기재를 상술한 본 발명의 조성물과 접촉시키는 단계를 포함하는, 발수성, 발유성, 오염 방지성을 기재에 제공하는 방법을 추가로 포함한다.
- [0015] 본 발명은 상술한 본 발명의 조성물과 접촉된 기재를 추가로 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 이하, 상표는 대문자로 표시된다.
- [0017] 본 발명은 플루오르화 폴리머가 폴리머를 형성하는데 사용되는 중합 반응 시에 혼입된 플루오르화 입자를 갖는, 기재에 표면 효과를 부여하기 위한 조성물을 제공한다. 따라서, 상기 입자는 폴리머 화학 구조의 일부이다. 플루오르화 입자는 그 표면에 반응성 작용기를 가지며, 용액계 또는 에멀전계 플루오르화 폴리머의 합성에서 중합 시에 반응한다. 생성된 조성물은 입자를 함유하지 않는 전통적인 시판용 처리제와 비교하여, 또는 처리제가 적용 전에 처리 베스 내에서 입자와 물리적으로 혼합되는 조성물과 비교하여, 처리된 기재에 향상된 성능 및 내구성의 표면 효과를 제공한다. 폴리머 구조 내로의 0.1 중량%만큼 낮은 소량의 플루오르화 입자의 혼입이 성능을 향상시키는데 효과적인 것으로 밝혀졌다. 바람직하게는 약 0.1중량% 내지 약 5중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.1중량% 내지 약 3중량%, 보다 더 바람직하게는 약 0.1중량% 내지 약 1중량%의 입자 성분이 폴리머 내로 혼입된다. 본 발명에 의해, 어떠한 성능 저하도 없이 소량의 전통적 처리제 또는 8개 미만의 탄소 원자를 갖는 짧은 퍼플루오로알킬쇄를 포함하는 작용제 (그리하여, 더 적은 플루오르를 함유함)을 사용할 수 있게 된다.
- [0018] 본 발명의 조성물은 우선 (a) 아이소시아네이트 기를 갖는 적어도 하나의 다이아이소시아네이트, 폴리아이소시아네이트, 또는 이들의 혼합물과, (b) 적어도 하나의 플루오르화 화합물을 반응시켜 제조된다. 그 후에, 이것을 (c) 물 및 (d) 아이소시아네이트 반응성 플루오르화 미립자 성분과 반응시킨다. 생성된 폴리머는 상기에서 정의된 바와 같은 본 발명의 조성물이다.
- [0019] 화학식 (I)의 플루오르화 화합물은 다양한 본 발명의 조성물의 제조에 있어서의 성분 (b)로서 유용하다.
- [0020] [화학식 (I)]
- [0021] $\text{R}_f^1-\text{L}-\text{X}$
- [0022] R_f^1 은 부분적으로 또는 완전히 플루오르화된, 2개 내지 약 100개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 1가 알킬 라디칼이고; 1개 내지 약 50개의 산소 원자가 임의로 개재되며; 탄소 원자 대 산소 원자의 비가 적어도 2:1, 바람직하게는 약 2:1 내지 약 3:1이고, 산소 원자가 서로 결합되지 않는다. R_f^1 내의 임의의 하나의 탄소 원자는 산소에 대해 2개 이하의 단일 결합을 가질 수 있다. L은 결합이거나, 1개 내지 약 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 2가 연결기이며, 상기 연결기는 $-\text{O}-$, $-\text{NR}^1-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}-$, $-\text{SO}_2-$, 및 $-\text{N}(\text{R}^1)\text{C}(\text{O})-$ (여기서, R^1 은 H 또는 C_1 내지 C_6 알킬이다)로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 1개 내지 약 4개의 헤테로-라디칼이 임의로 개재되고, 상기 연결기는 CH_2Cl 로 임의로 치환된다.
- [0023] 바람직한 R_f^1 기에는 $\text{F}(\text{CF}_2)_n$, $\text{F}(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_x[(\text{CF}_2\text{CF}_2)_p(\text{CH}_2\text{CH}_2)_q]_m$, $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{O}(\text{CF}_2)_n$, $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{OCFHCF}_2$, 또는 $\text{F}(\text{CF}_2)_n[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_p[\text{OCF}_2\text{CF}_2]_q$ (여기서, n 은 1 내지 약 6이고; x 는 1 내지 약 6이며; p , q , 및 m 은 각각 독립적으로 1 내지 약 3이다)가 포함된다.

[0024] 바람직하게는, L은 결합이거나, 연결기 $-(L^1)_p$; 여기서, p는 1 내지 4의 정수이며, L^1 은 $-(C_tH_{2t})-$ (여기서, t는 1 내지 10의 정수이다); 페닐렌; $C_1 - C_4$ 알킬 치환된 페닐렌; 에틸렌 옥사이드; R^5 ; 또는 R^5-A (여기서, A는 2 가 C_1 내지 C_6 알킬이고, R^5 는 $-S(CH_2)_u-$,



[0026] 로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 2가 라디칼이며,

[0027] u는 약 2 내지 약 4의 정수이고;

[0028] s는 1 내지 약 50의 정수이며;

[0029] R^2 , R^3 , 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소, 또는 1개 내지 약 6개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기이다)로 구성되는 그룹 중에서 선택된다. 더욱 바람직하게는 L은 결합; $-(C_tH_{2t})-(R^5)_r-$ (여기서, t는 1 내지 10의 정수이고, r은 0 또는 1이다); $-(R^5)_r-$ (여기서, r은 0 또는 1이다); 또는 $(OCH_2CH_2)_v$ (여기서, v는 2 내지 4이다)이다.

[0030] 본 발명의 일 실시 형태는 화학식 (Ia), (Ib), (Ic), 및 (Id)로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 화학식 (I), R_f^1-L-X 의 플루오르화 화합물을 사용하여 제조된 조성물이다:

[0031] (Ia) $F(CF_2)_n(CH_2)_t-X$

[0032] (Ib) $F(CF_2)_n(CH_2)_x[(CF_2CF_2)_p(CH_2CH_2)_q]_m(R^5)_rX$

[0033] (Ic) $F(CF_2)_nO(CF_2)_nCH_2(C_tH_{2t})(R^5)_rX$

[0034] (Id) $F(CF_2)_nOCFHCFC_2(CH_2CH_2)_vX$

[0035] 여기서, t는 1 내지 10의 정수이고;

[0036] n은 2 내지 6의 정수이며;

[0037] m은 1 내지 3의 정수이고;

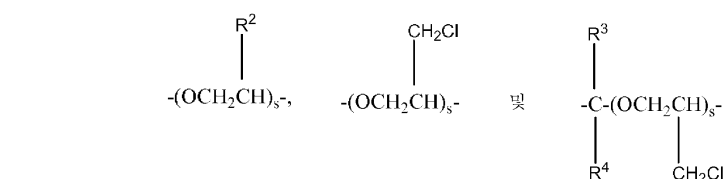
[0038] p 및 q는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이며;

[0039] v는 2 내지 4의 정수이고;

[0040] r은 0 또는 1이며;

[0041] X는 $-OH$, $-N(R^1)H$ 또는 $-SH$ 이고;

[0042] R^5 는 $-S(CH_2)_u-$,



[0044] 로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 2가 라디칼이며;

- [0045] u는 2 내지 4의 정수이고;
- [0046] s는 1 내지 50의 정수이며;
- [0047] R^1 , R^2 , R^3 , 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소, 또는 1개 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기이다.
- [0048] 본 발명의 조성물의 제조에 유용한 화학식 (Ia)의 플루오르화 화합물은 미국 19898 텔라웨어주 윌밍톤 소재의 이. 아이. 듀폰 드 느무르 앤드 컴퍼니 (E. I. du Pont de Nemours and Company)로부터 입수가 가능하다. 혼합물, 예를 들어, 화학식 $F(CF_2)_nCH_2CH_2OH$ (여기서, h는 6 내지 약 14의 범위이고, 주로 6, 8, 및 10이다)의 퍼플루오로알킬에틸 알코올 혼합물이 사용될 수 있거나; 정제된 분획, 예를 들어, 1H, 1H, 2H, 2H-퍼플루오로헥산올이 사용될 수 있다. 바람직한 일 실시 형태는 R_f^1-L-X 가 화학식 (1a) (여기서, X는 OH이고, n은 2 내지 4의 정수이다)인 본 발명의 조성물이다.
- [0049] 다양한 본 발명의 실시 형태의 제조에 유용한 화학식 (Ib)의 플루오르화 화합물은 에틸렌을 사용한 퍼플루오로알킬 아이오다이드의 합성에 의해 제조된다. 본 발명의 화학식 (Ib)의 화합물의 제조를 위한 텔로젠 반응물로서 유용한 플루오로알킬 아이오다이드는 $(F(CF_2)_n(CH_2)_2I$, $F(CF_2)_n(CH_2)_I$ 또는 $F(CF_2)_nI$)를 포함하며, 여기서, n은 1 내지 약 6의 정수이다. 바람직하게는 n은 약 2 내지 약 4; 더욱 바람직하게는 n은 2이다. 가장 바람직한 플루오로알킬 아이오다이드 반응물은 퍼플루오로에틸에틸 아이오다이드이다.
- [0050] 본 발명의 화학식 (Ib)의 아이오다이드, $F(CF_2)_n(CH_2)_x[(CF_2CF_2)_p(CH_2CH_2)_q]_mI$ (여기서, n, x, p, q, 및 m은 상기에서 정의한 바와 같다)는 바람직하게는 에틸렌 (ET)과 테트라플루오로에틸렌 (TFE)의 혼합물을 이용한 $(F(CF_2)_n(CH_2)_2I$, $F(CF_2)_n(CH_2)_I$ 또는 $F(CF_2)_nI$)의 올리고머화에 의해 제조된다. 반응은 실온 내지 약 150℃의 임의의 온도에서 적절한 라디칼 개시제를 사용하여 행해질 수 있다. 바람직하게는, 반응은 약 40℃ 내지 약 100℃의 온도에서, 그 범위에서의 반감기가 약 10시간인 개시제를 사용하여 행해진다. 기체상에 있어서의 출발 물질의 공급비, 즉, $(F(CF_2)_n(CH_2)_2I$, $F(CF_2)_n(CH_2)_I$ 또는 $F(CF_2)_nI$)의 몰 수 대 에틸렌과 테트라플루오로에틸렌의 결합 몰 수는 반응 전환율을 조절하는데 사용될 수 있다. 이러한 몰 비는 약 1:3 내지 약 20:1, 바람직하게는 약 1:2 내지 10:1, 더욱 바람직하게는 약 1:2 내지 약 5:1이다. 에틸렌 대 테트라플루오로에틸렌의 몰 비는 약 1:10 내지 약 10:1, 바람직하게는 약 3:7 내지 약 7:3, 더욱 바람직하게는 약 4:6 내지 약 6:4이다.
- [0051] 본 발명의 화학식 (Ib)의 알코올, $F(CF_2)_n(CH_2)_x[(CF_2CF_2)_p(CH_2CH_2)_q]_mOH$ (여기서, n, x, p, q, 및 m은 상술한 바와 같다)은 발연 황산 처리 및 가수분해를 이용하여, 올리고머 아이오다이드 $F(CF_2)_n(CH_2)_2I$, $F(CF_2)_n(CH_2)_I$ 또는 $F(CF_2)_nI$ 로부터 제조된다. 예를 들어, 약 60℃에서 약 1.5 시간 동안 발연 황산 (15% SO_3)과 반응시킨 후, 얼음을 넣은 K_2SO_3 희석액을 사용하여 가수분해시킨 다음에, 약 100℃로 약 30 분간 가열시켜, 만족스런 결과를 얻는다는 것을 알아냈다. 그러나, 다른 반응 조건도 사용될 수 있다. 주위 실온으로 냉각시킨 후에, 고체를 침전시키고, 분리시켜, 정제한다. 예를 들어, 그 다음에 액체를 디캔테이션하여, 고체를 에테르에 용해시켜, NaCl로 포화된 물로 세정하여, 무수 Na_2SO_4 로 건조시켜, 진공하에 농축 건조시킨다. 다른 통상적인 정제 절차가 사용될 수 있다.
- [0052] 대안적으로, 본 발명의 화학식 (Ib)의 알코올은 상기 올리고머 아이오다이드 $(F(CF_2)_n(CH_2)_2I$, $F(CF_2)_n(CH_2)_I$ 또는 $F(CF_2)_nI$)를 N-메틸포름아미드와 함께 약 150℃로 가열하여, 약 19 시간 동안 유지시켜 제조될 수 있다. 반응 혼합물을 물로 세정하여 잔류물을 얻는다. 이러한 잔류물과 에탄올 및 진한 염산의 혼합물을 약 2.5시간 동안 약하게 환류시킨다 (약 85℃ 배스 온도에서). 반응 혼합물을 물로 세정하여, 다이클로로메탄으로 희석하고, 황산나트륨으로 건조시킨다. 다이클로로메탄 용액을 농축시켜, 감압하에 증류하여, 알코올을 얻는다. N-메틸포름아미드 대신에, 임의로 N,N-다이메틸포름아미드를 사용할 수 있다. 다른 통상적인 정제 절차도 사용될 수 있다.
- [0053] 화학식 (Ib)의 아민은 우선 대응하는 아이오다이드, $(F(CF_2)_n(CH_2)_2I$, $F(CF_2)_n(CH_2)_I$ 또는 $F(CF_2)_nI$ 로부터 아미드를 제조함으로써 제조될 수 있다. 화학식 $F(CF_2)_n(CH_2)_x[(CF_2CF_2)_p(CH_2CH_2)_q]_mN_3$ (여기서, n, x, p, q, 및 m은 상술한 바와 같다)의 아자이드는 문헌 (Rondestedt, C.S., Jr.; Thayer, G. L., Jr. J. Org. Chem. 1977, 42, 2680)에 개시된 변형 절차에 따라, 아지드화나트륨을 사용하여 올리고머 아이오다이드로부터 제조된다. 아이오다이드의 아지드제로의 전환은 90℃에서 아지드화나트륨을 사용하여, 약 3:1의 아세트니트릴 및 물을 포함하는

혼합 용매계 중에서 정량적 수율로 행해진다. 대안적으로, 다이메틸포름아미드-물, 아세톤-물, 아이소프로필 알코올-물을 포함하는 용매계 또는 다른 유사한 용매계가 유사한 조건하에 이러한 반응에 사용될 수 있다. 캄본 (Cambon) 등에 의해 기재된 상전이 반응은 이러한 전환에 사용될 수 있으며, 100℃ 에서 36 시간 후에 다만 중간 정도의 수율 (20 내지 30%)의 아지드가 제조된다 (Trabelsi, H.; Szoenyi, F.; Michelangeli, N.; Cambon, A.. J. Fluorine Chem., 1994, 69, 115-117).

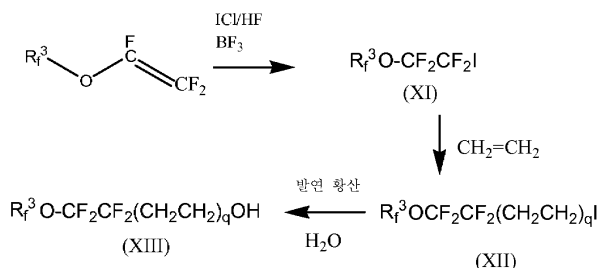
[0054] 본 발명의 화학식 (Ib)의 아민, $F(CF_2)_n(CH_2)_x[(CF_2CF_2)_p(CH_2CH_2)_q]_mNH_2$ (여기서, n, x, p, q, 및 m은 상술한 바와 같다)는 변형된 문헌 절차에 따라, 하이드라진 수화물 및 Ni-라니 (Raney)를 이용한 환원에 의해 상기 올리고머 아지드로부터 제조된다 (Trabelsi, H.; Szoenyi, F.; Michelangeli, N.; Cambon, A. J. Fluorine Chem., 1994, 69, 115-117). 올리고머 아지드의 아민제로의 변환은 60℃에서 12 시간 동안 하이드라진 수화물/Ni-라니를 사용하여 1:1의 물 및 에탄올을 포함하는 혼합 용매계에서 행해진다. 대안적으로, Pt/C 또는 다른 환원제를 포함하는 다양한 조건을 이용한 촉매 수소화도 이러한 변환을 행하는데 사용될 수 있다.

[0055] 본 발명의 화학식 (Ib)의 티올, $F(CF_2)_n(CH_2)_x[(CF_2CF_2)_p(CH_2CH_2)_q]_mSH$ (여기서, n, x, p, q, 및 m은 상술한 바와 같다)는 문헌 절차에 따라, 올리고머 아이오다이드 ($F(CF_2)_n(CH_2)_2I$, $F(CF_2)_n(CH_2)I$ 또는 $F(CF_2)_nI$ 로부터 티오우레아와 반응시킨 다음에, 티오우로늄 염의 가수분해에 의해 제조된다 (Rondestvedt, C.S., Jr.; Thayer, G. L., Jr. J. Org. Chem. 1977, 42, 2680). 올리고머 아이오다이드를 에탄올 중에서 티오우레아와 함께 36시간 동안 환류시키고, 수산화나트륨을 사용하여 가수분해하여, 대응하는 올리고머 티올을 얻었다. 대안적으로, 에탄올 중에서 NaSH를 사용한 치환 반응은 이러한 변환을 행하는데 사용될 수 있다.

[0056] 본 발명의 화학식 (Ib)의 황 함유 알코올, $F(CF_2)_n(CH_2)_x[(CF_2CF_2)_p(CH_2CH_2)_q]_mS(CH_2)_uOH$ (여기서, n, x, p, q, 및 m은 상술한 바와 같고, u는 약 2 내지 4의 정수이다)는 문헌 절차에 따라, 올리고머 아이오다이드 ($F(CF_2)_n(CH_2)_2I$, $F(CF_2)_n(CH_2)I$ 또는 $F(CF_2)_nI$ 로부터 2-머캅토에탄올과의 치환 반응에 의해 제조된다 (Rondestvedt, C.S., Jr.; Thayer, G. L., Jr. J. Org. Chem. 1977, 42, 2680). 올리고머 아이오다이드를 tert-부탄올 중에서 12 시간 동안 2-머캅토에탄올 및 수산화나트륨과 함께 환류시켜, 대응하는 올리고머 하이드록시에틸 설파이드를 얻었다.

[0057] 본 발명의 화학식 (Ib)의 황 함유 아민, $F(CF_2)_n(CH_2)_x[(CF_2CF_2)_p(CH_2CH_2)_q]_mS(CH_2)_uNH_2$ (여기서, n, x, p, q, 및 m은 상술한 바와 같고, u는 약 2 내지 4의 정수이다)는 문헌 절차에 따라, 올리고머 아이오다이드 ($F(CF_2)_n(CH_2)_2I$, $F(CF_2)_n(CH_2)I$ 또는 $F(CF_2)_nI$ 로부터 2-아미노에탄티올과의 치환 반응에 의해 제조된다 (Rondestvedt, C.S., Jr.; Thayer, G. L., Jr. J. Org. Chem. 1977, 42, 2680). 올리고머 아이오다이드를 tert-부탄올 중에서 2-머캅토에틸아민 하이드로클로라이드 및 수산화나트륨과 함께 12시간 동안 환류시켜, 대응하는 올리고머 아미노에틸 설파이드를 얻었다.

[0058] 본 발명의 조성물을 제조하는데 사용되는 화학식 (Ic) (여기서, X는 OH이다)의 플루오로알코올은 하기 일련의 반응 (여기서, R_f^3 는 $F(CF_2)_n$ 이고, n은 2 내지 6이며, q는 1 내지 6이다)에 의해 입수가 가능하다:



[0059]

[0060] 출발 물질인 퍼플루오로알킬 에테르 아이오다이드는 퍼플루오로-n-프로필 비닐 에테르로부터 화학식 (XI)의 화합물의 제조를 개시하는, 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제5,481,028호의 실시예 8에 기재된 절차에 의해 제조된다.

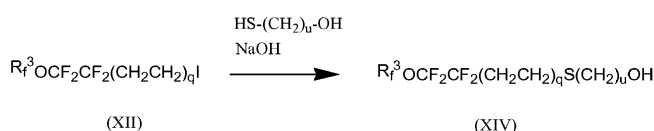
[0061] 상기 두번째 반응에서, 퍼플루오로알킬 에테르 아이오다이드 (XI)는 승온 및 승압에서 과량의 에틸렌과 반응한다. 에틸렌의 첨가는 열적으로 수행될 수 있지만, 적절한 촉매를 사용하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 촉매는 벤조일 퍼옥사이드, 아이소부티릴 퍼옥사이드, 프로피오닐 퍼옥사이드, 또는 아세틸 퍼옥사이드와 같은

퍼옥사이드 촉매이다. 더욱 바람직하게는, 퍼옥사이드 촉매는 벤조일 퍼옥사이드이다. 반응 온도는 제한되어 있지 않지만, 110℃ 내지 130℃ 범위의 온도가 바람직하다. 반응 시간은 촉매 및 반응 조건에 따라 달라지나, 24시간이 전형적으로 적당하다. 생성물은 최종 생성물로부터 미반응 출발 물질을 분리하는 임의의 수단에 의해 정제될 수 있지만, 증류가 바람직하다. 이론적으로 80% 이하의 만족스러운 수율은 퍼플루오로알킬 에테르 아이오다이드 1몰당 약 2.7 몰의 에틸렌, 110℃의 온도 및 자생 압력, 24시간의 반응 시간을 사용하고 생성물을 증류에 의해 정제하여 얻어진다.

[0062] 퍼플루오로알킬에테르 에틸렌 아이오다이드 (XII)는 국제특허 공개 제W0 95/11877호에 개시된 절차에 따라 발연 황산으로 처리되고 가수분해되어 대응하는 알코올 (XIII)을 얻는다. 대안적으로, 퍼플루오로알킬에테르 에틸 아이오다이드는 N-메틸 포름아미드로 처리된 후에, 에틸 알코올/산 가수분해된다. 약 130℃ 내지 160℃의 온도가 바람직하다. 텔로머 에틸렌 아이오다이드 (XII)의 고급 동족체 ($q = 2, 3$)는 고압에서 과량의 에틸렌을 사용하여 얻어진다.

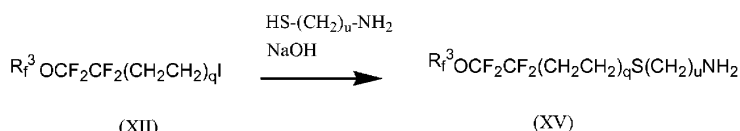
[0063] 텔로머 에틸렌 요오다이드 (XII)는 문헌 [J. Fluorine Chemistry, 104, 2 173-183 (2000)]에 기재된 절차에 따라, 다양한 시약으로 처리하여, 대응하는 티올을 얻을 수 있다. 일례로는 텔로머 에틸렌 아이오다이드 (XII)와 소듐 티오아세테이트의 반응 후에, 가수분해되는 것이다.

[0064] 텔로머 에틸렌 아이오다이드 (XII)는 하기 반응 도식에 따라, 오메가-머캅토-1-알칸올으로 처리하여, 화학식 (XIV) (여기서, R_f^3 는 $F(CF_2)_n$ 이고, n 은 2 내지 6이며, q 는 1 내지 6이고, u 는 2 내지 4이다)의 화합물이 얻어진다:



[0065]

[0066] 텔로머 에틸렌 아이오다이드 (XII)는 하기 반응 도식에 따라, 오메가-머캅토-1-알킬아민으로 처리하여, 화학식 (XV) (여기서, R_f^3 는 $F(CF_2)_n$ 이고, n 은 2 내지 6이며, q 는 1 내지 6이고, u 는 2 내지 4이다)의 화합물이 얻어진다:



[0067]

[0068] 본 발명을 실시하기 위한 바람직한 화학식 (XIV) 및 (XV)의 화합물은 q 가 1이고, n 이 4 내지 6이며, u 가 2 내지 4인 것이다.

[0069] 화학식 (Id)의 화합물은 알칼리 금속 화합물의 존재하에서의 퍼플루오로알킬 비닐 에테르와 다이올의 반응에 의해 제조된다. 바람직한 에테르로는 화학식 $F(CF_2)_n\text{-O-CF=CF}_2$ (여기서, n 은 4 내지 6의 정수이다)의 에테르를 들 수 있다. 바람직한 다이올로는 다이에틸렌 글리콜을 들 수 있다. 다이올은 에테르 1몰당 약 1 내지 약 15몰, 바람직하게는 에테르 1몰당 약 1 내지 약 5몰로 사용된다. 적절한 알칼리 금속 화합물로는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 알칼리 수산화물, 알칼리 수소화물, 또는 알칼리 아마이드를 들 수 있다. Na, K 또는 Cs와 같은 알칼리 금속 또는 NaH 또는 KH와 같은 알칼리 수소화물이 바람직하다. 반응은 약 주위 온도 내지 약 120℃, 바람직하게는 약 40℃ 내지 약 120℃의 온도에서 수행된다. 반응은 임의의 용매, 예를 들어, 에테르 또는 니트릴 중에서 수행될 수 있다.

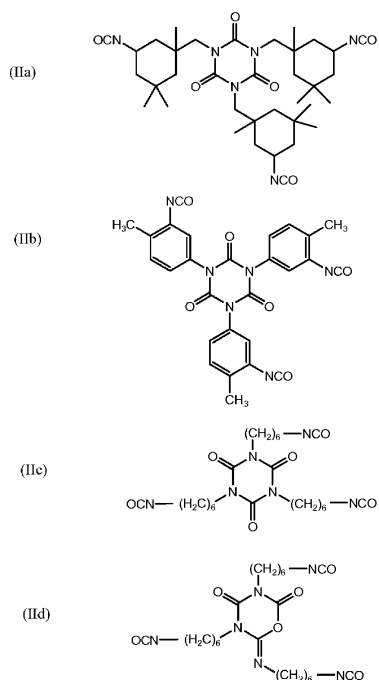
[0070] 본 발명의 조성물을 제조하기 위해, 우선 화학식 (I)의 플루오르화 화합물을 폴리아이소시아네이트와 반응시킨다. 폴리아이소시아네이트 반응물을 분지형 타입의 폴리머에 첨가한다. 용어 "폴리아이소시아네이트"는 다이- 및 고급 아이소시아네이트를 의미하며, 이 용어는 올리고머를 포함한다. 주로 둘 이상의 아이소시아네이트기를 갖는 임의의 폴리아이소시아네이트 또는 주로 둘 이상의 아이소시아네이트기를 갖는 폴리아이소시아네이트의 임의의 아이소시아네이트 전구체가 본 발명에서 사용하기에 적합하다. 예를 들어, 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트 호모폴리머가 본 발명에 사용하기에 적합하며 시판 중이다. 소량의 다이아이소시아네이트가 다수의 아이소시아네이트기를 갖는 생성물 중에 잔존할 수 있는 것으로 인지된다. 그 예는 잔류한 소량의 헥사메틸렌 다이

아이소시아네이트를 함유하는 뷰렛이다.

[0071] 탄화수소 다이아이소시아네이트로부터 유도된 아이소시아누레이트 삼량체도 폴리아이소시아네이트 반응물로서 사용하기에 적합하다. 데스모두르 (DESMODUR) N-3300 (미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 사 (Bayer Corporation)로부터 입수가 가능한 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트계 아이소시아누레이트)가 바람직하다. 본 발명의 목적상 유용한 다른 트라이아이소시아네이트는 3 mol의 톨루엔 다이아이소시아네이트와 1,1,1-트리스-(하이드록시메틸)에탄 또는 1,1,1-트리스 (하이드록시메틸)프로판을 반응시켜 얻어지는 것이다. 톨루엔 다이아이소시아네이트의 아이소시아누레이트 삼량체 및 3-아이소시아네이토메틸-3,4,4-트라이메틸사이클로헥실 아이소시아네이트의 아이소시아누레이트 삼량체가 본 발명의 목적상 유용한 트라이아이소시아네이트의 다른 예이며, 메탄-트리스-(페닐아이소시아네이트)도 그러하다. 다이아이소시아네이트와 같은 폴리아이소시아네이트의 전구체가 또한 폴리아이소시아네이트를 위한 기재로서 본 발명에 사용하기에 적합하다. 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 사로부터의 데스모두르 N-3600, 데스모두르 Z-4470 및 데스모두르 XP 2410, 및 비스-(4-아이소시아네이토사이클로헥실)메탄이 또한 본 발명에 적합하다.

[0072] 바람직한 폴리아이소시아네이트 반응물은 뷰렛 구조를 포함하는 지방족 및 방향족 폴리아이소시아네이트, 또는 아이소시아네이트를 포함하는 폴리다이메틸 실록산이다. 이러한 폴리아이소시아네이트는 또한 지방족 및 방향족 치환체를 둘 다 포함할 수 있다.

[0073] 시판용 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트 호모폴리머, 예를 들어, 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 사로부터의 데스모두르 N-100, 데스모두르 N-75 및 데스모두르 N-3200; 예를 들어, 데스모두르 I (바이엘 사)로서 입수가 가능한 3-아이소시아네이토메틸-3,4,4-트라이메틸사이클로헥실 아이소시아네이트; 예를 들어, 데스모두르 W (바이엘 사)로서 입수가 가능한 비스-(4-아이소시아네이토사이클로헥실)메탄 및 화학식 (IIa), (IIb), (IIc) 및 (IId)의 다이아이소시아네이트 삼량체가 본 발명의 모든 실시 형태에 관한 폴리아이소시아네이트 반응물로서 특히 바람직하다:



[0074]

[0075] 다이아이소시아네이트 삼량체 (화학식 (IIa) 내지 화학식 (IIId))는 각각, 예를 들어 데스모두르 Z4470, 데스모두르 IL, 데스모두르 N-3300 및 데스모두르 XP2410으로서 바이엘 사로부터 입수가 가능하다.

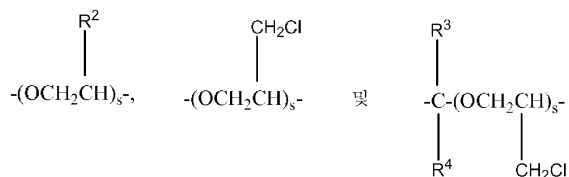
[0076] 바람직한 실시 형태에서, 성분 (a) 아이소시아네이트와 성분 (b) 플루오르화 화합물을 반응시키는 단계 (i)는 (e) 하기 화학식으로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 비플루오르화 유기 화합물을 추가로 포함한다:

[0077] $R^{10}-(R^{11})_k-X$

[0078] 상기 식에서,

[0079] R^{10} 은 $C_1 - C_{18}$ 알킬, $C_1 - C_{18}$ 오메가-알케닐 라디칼 또는 $C_1 - C_{18}$ 오메가-알케노일이고;

[0080] R^{11} 은



[0081]

[0082] (여기서, R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로, H 또는 C_1 내지 C_6 알킬이고,

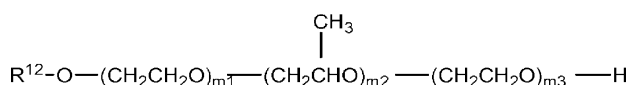
[0083] s 는 1 내지 50의 정수이다)로 구성되는 그룹 중에서 선택되며;

[0084] k 는 0 또는 1이고,

[0085] X 는 $-OH$, $-N(R)H$, 및 $-SH$ 로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 아이소시아네이트 반응성 기이며, R 은 H 또는 $C_1 - C_6$ 알킬이다. 바람직하게는 화학식 $R^{10}-(R^{11})_k-YH$ (여기서, Y 는 O, S 또는 $N(R)$ 이다)의 비플루오르화 화합물은 약 0.1 mol % 내지 약 60 mol %의 아이소시아네이트기와 반응한다.

[0086] 또 하나의 바람직한 실시 형태에 있어서, 화학식 $R^{10}-(R^{11})_k-YH$ 의 화합물은 적어도 하나의 화학식 (III)의 하이드록시 말단 폴리에테르를 포함하는 친수성 수용매화성 (water-solvatable) 물질을 포함하며, 상기 폴리에테르는 중량 평균 분자량이 약 2000 이하이다:

[0087] [화학식 (III)]



[0088]

[0089] 상기 식에서,

[0090] R^{12} 는 1가 $C_1 - C_6$ 알킬 또는 사이클로알킬 라디칼이고; m_1 은 양의 정수이며, m_2 및 m_3 는 각각 독립적으로 양의 정수 또는 0이다. 화학식 (III)에서, 각각, m_1 및 m_3 는 독립적으로 반복 옥시에틸렌기의 평균수이고, m_2 는 반복 옥시프로필렌기의 평균수이되; 단, m_1 은 항상 양의 정수인 반면에, m_2 및 m_3 는 양의 정수 또는 0이다. m_2 및 m_3 가 0인 경우, 화학식 (III)은 옥시에틸렌 호모폴리머를 나타낸다. m_2 가 양의 정수이고 m_3 가 0인 경우, 화학식 (III)은 옥시에틸렌과 옥시프로필렌의 블록 또는 랜덤 코폴리머를 나타낸다. m_2 및 m_3 가 양의 정수인 경우, 화학식 (III)은 PEG-PPG-PEG (폴리에틸렌 글리콜-폴리프로필렌 글리콜-폴리에틸렌 글리콜)로 나타낸 트라이블록 코폴리머를 나타낸다. 바람직하게는, 친수성 수용매화성 성분은 평균 분자량이 약 200 이상, 가장 바람직하게는 350 내지 2000인 시판용 메톡시폴리에틸렌 글리콜 (MPEG) 또는 이의 혼합물이다. 중량 기준으로 동량의 옥시에틸렌기 및 옥시프로필렌기를 포함하며, 평균 분자량이 약 1000 초과인 부톡시폴리옥시알킬렌 (유니온 카바이드 코퍼레이션 (Union Carbide Corp.) 50-HB 시리즈 유콘 (UCON) 플루이드 및 윤활제)도 시판 중이며, 본 발명의 조성물의 제조에 적합하다.

[0091] 아이소시아네이트와 플루오르화 화합물을 반응시킨 후에, 그 결과물을 제 2 단계에서 물 및 아이소시아네이트 반응성 플루오르화 미립자 성분과 반응시킨다. 전형적으로 비플루오르화 입자는 본 발명의 조성물을 제조하기 위해 이러한 반응에 사용하기 전에 플루오르화된다. 본 발명의 조성물에 사용하기에 적합한 미립자 성분은 아이소시아네이트 반응성 기, 예를 들어, 하이드록실기, 아미노기, 또는 이들의 혼합물을 갖는 임의의 무기 산화물 입자일 수 있다. 일 실시 형태에서, 아이소시아네이트 반응성 미립자 성분은 Si, Ti, Zn, Mn, Al, 및 Zr의 무기 산화물을 포함한다. 바람직하게는, 무기 산화물은 평균 입경이 약 10 내지 약 500 nm; 바람직하게는 약 50 내지 약 500 nm; 더욱 바람직하게는 약 80 내지 약 400 nm, 보다 더욱 바람직하게는 약 100 내지 약 300 nm 이다. 다른 실시 형태에서, 아이소시아네이트 반응성 미립자 성분은 흙드 (fumed) 입자이다. 추가의 실시 형태에서, 아이소시아네이트 반응성 미립자 성분은 알콕시 실란, 클로로실란, 금속 알콕사이드, 또는 금속 할라이

드의 가수분해에 의해 제조된 콜로이드 입자이다. 본 발명의 조성물을 생성하는데 유용한 시판용 표면 개질된 무기 산화물로는 독일 에센 소재의 에보닉 인더스트리즈 (Evonik Industries)로부터 입수가 가능한 상표명 에어로실 (AEROSIL)을 들 수 있으며; 예를 들어 에어로실 VT2640이 유용하다.

[0092] 본 발명에 유용한, 소수성 기로 적어도 부분적으로 표면 개질된 특수 무기 산화물이 합성에 의해 제조될 수 있다. 본 발명의 일 실시 형태는 무기 산화물이 Si, Ti, Zn, Zr, Mn, Al, 및 이들의 조합으로 구성되는 그룹 중에서 독립적으로 선택되는 M 원자의 산화물을 포함하는 표면 개질된 무기 산화물 입자이고; 적어도 하나의 입자가 화학식 (IV)으로 나타내는 적어도 하나의 기에 공유 결합된 표면을 갖는 조성물이다:

[0093] [화학식 (IV)]

[0094] $(L^2)_d(L^3)_cSi-(CH_2)_n-(Z^1)_a-[C(X^1)]_x-(Z^2)_1-Q^1-R_f$

[0095] 상기 식에서,

[0096] L^2 는 M에 공유 결합된 산소이고; 각 L^3 는 독립적으로 H, C_1-C_2 알킬 및 OH로 구성되는 그룹 중에서 선택되며; d 및 c는 정수이나, d가 1 이상이고, c가 0 이상이며, d+c=3이고;

[0097] n은 독립적으로 1 내지 12의 정수이며;

[0098] a, x, 및 1은 정수이나, $-(Z^1)_a-[C(X^1)]_x-(Z^2)_1$ 로 나타내는 화학식 (IV)의 부분이 추가로 하기 부분:

[0099] i) a가 1이고, x가 1이며, 1이 1인 제 1 부분;

[0100] ii) a가 1이고, x가 0이며; 1이 0인 제 2 부분; 및

[0101] iii) a가 1이고, x가 0이며, 1이 1인 제 3 부분 중 적어도 하나를 나타내도록 선택되고;

[0102] R_f 는 산소 또는 메틸렌이 임의로 개재된 C_2-C_{12} 퍼플루오로알킬 중에서 선택되며;

[0103] Q^1 은 적어도 하나의 2가 유기 기가 임의로 개재된 C_2-C_{12} 하이드로카르빌렌으로 구성되는 그룹 중에서 선택되고;


[0104] X^1 은 0 또는 S 중에서 선택되며;

[0105] 제 1 부분은

[0106] a) Z^1 은 -NH-이고, Z^2 는 -NH-, -O-, -S-, -NH-S(O)₂-, -N[C(O)H]-, -[HC(COOH)(R¹⁴)]CH-S-, 및 -(R¹⁴)CH-[HC(COOH)]-S-로 구성되는 그룹 중에서 선택되거나;


[0107] b) Z^2 는 -NH-이고, Z^1 은 -O-, -S-, -N[-Q²-(R_f)]-, $\begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ -CH-C(O)NH-Q^2-R_f \end{array}$ 로 구성되는 그룹 중에서 선택되며; Q²는 적어도 하나의 2가 유기 기가 임의로 개재된 C_2-C_{12} 하이드로카르빌렌으로 구성되는 그룹 중에서 독립적으로 선택되고;

[0108] c) R¹⁴은 수소, 페닐, 또는 -C₆H₅를 임의로 말단으로 하는 1가 C₁-C₈ 알킬 중에서 독립적으로 선택되며, 바람직하게는 R¹⁴은 H 또는 CH₃이고;

[0109] d) Z^1 또는 Z^2 가 0인 경우, Q^1 은 -S-, -S(O)-, -S(O)₂-, -NH-S(O)₂-, -N(CH)₃S(O)₂-, 및  로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 적어도 하나의 2가 부분이 개재되도록 Z^1 및 Z^2 가 선택되는 것으로 추가로 정의되고;

[0110] 제 2 부분은

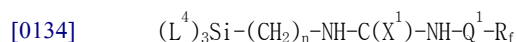
[0111] a) Z^1 은 -N(-Q³-R_f)- 중에서 독립적으로 선택되고;

- [0112] b) Q^1 및 Q^3 는 $-C(O)-O-$ 또는 $-O-C(O)-$ 중 적어도 하나가 개재되고, 임의로 적어도 하나의 2가 유기 기가 추가로 개재된 C_2-C_{12} 하이드로카르빌렌으로 구성되는 그룹 중에서 독립적으로 선택되는 것으로 추가로 정의되며;
- [0113] 제 3 부분은:
- [0114] Z^1 및 Z^2 는 상호 배타적이고, $-N(Q^4)-$ 및 $-S(O)_2-$ 로 구성되는 그룹 중에서 선택되며; Q^4 는 C_2-C_{12} 알킬, $-C_6H_5$, 및 $-(CH_2)_g-NH-S(O)_2-(CH_2)_g-R_f$ (여기서, g 는 1 또는 2이다)로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 1가 부분인 것으로 추가로 정의된다.
- [0115] 일 실시 형태에서, 본 발명의 조성물의 제조에 유용한 표면 개질된 무기 산화물 입자는 Si인 M 원자를 포함한다.
- [0116] 다른 실시 형태에 있어서,
- [0117] a가 1이고, x가 1이며, l이 1이고;
- [0118] Z^1 및 Z^2 가 둘 다 $-NH-$ 이며;
- [0119] X^1 이 0 또는 S인 제 1 부분의 화학식 (IV)의 표면 개질된 무기 산화물 입자는 우레아 또는 티오우레아를 포함하는 소수성 기로 부분적으로 표면 개질된다.
- [0120] 입자는 무기 산화물과 플루오르화 실란의 반응에 의해 제조된다. 상기 반응은 전형적으로 탄화수소 용매, 예를 들어, 펜탄, 헵탄, 또는 아이소옥탄 중에서 불활성 분위기, 예를 들어, 질소하에서 약 50℃ 내지 약 100℃의 온도로 가열하면서 행해진다. 수시간 후에, 생성물을 원심분리와 같은 통상적인 방법으로 분리하여, 세정한다. 이러한 절차를 얻어진 생성물에 대하여 반복 실시하여, 모든 반응 부위에 남김없이 첨가될 수 있다. 대안적으로, 무기 산화물은 실란 및 플루오르화 화합물과 별도로 반응시켜, 각각 산화물에 연속적으로 첨가할 수 있다.
- [0121] 화학식 (IV)의 입자를 제조하기 위해 비플루오르화 입자를 개질하는데 사용되는 바람직한 그룹으로는 1) 아이소시아네이트 유도된 플루오로실란, 2) 포르밀 우레아 플루오로실란, 3) 티오에테르 석시남산 플루오로실란, 4) 비스-우레아 플루오로실란, 및 5) 삼차 아민 플루오로실란을 들 수 있다. 상기 그룹 1) 내지 4)의 플루오로실란은 전형적으로 상기에 정의한 화학식 (IV)의 제 1 부분을 개질하는데 사용된다. 그룹 5)의 플루오로실란은 전형적으로 상기에 정의한 화학식 (IV)의 제 2 부분을 개질하는데 사용된다.
- [0122] 화학식 (IV)의 입자를 제조하는데 사용되는 제 1 플루오로실란은 아이소시아네이트 유도된 플루오로실란이다. 이것은
- [0123] a가 1이고, x가 1이며, l이 1이고;
- [0124] Z^1 이 $-NH-$ 이고, Z^2 가 $-NH-$, $-O-$, $-S-$, $-NH-S(O)_2-$, 및 $-N[C(O)H]-$ 로 구성되는 그룹 중에서 선택되거나;
- [0125] Z^2 가 $-NH-$ 이고, Z^1 이 $-O-$ 및 $-S-$ 로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 화학식 (IV)의 제 1 부분의 입자를 제조하는데 사용된다.
- [0126] 아이소시아네이트 유도된 플루오로실란은 화학식 (A)으로 나타낸다:
- [0127] [화학식 (A)]
- [0128] $(L^4)_3-Si-(CH_2)_n-Z^1-C(X^1)-Z^2-Q^1-R_f$
- [0129] 상기 식에서,
- [0130] 각 L^4 는 독립적으로 가수분해성 또는 비가수분해성 1가 기, 예를 들어 알콕시이고,
- [0131] Z^1 , X^1 , Z^2 , Q^1 , R_f 및 n 은 화학식 (IV)에서 정의한 바와 같되; 단, Z^1 또는 Z^2 가 0인 경우, Q^1 은 $-S-$, $-S(O)-$, $-S(O)_2-$, $-NH-S(O)_2-$, $-N(CH_3)S(O)_2-$, 및  로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 적어도 하나의 2가 부분이

임의로 개재된 C₂-C₁₂ 하이드로카르빌렌이다.

[0132] 화학식 (A)의 플루오로실란의 예로는 하기 A) 내지 D)를 들 수 있다:

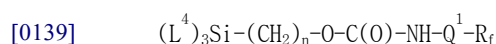
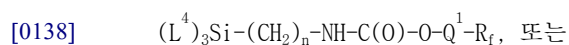
[0133] A) Z¹ 및 Z²가 둘 다 -NH-이고; 하기 화학식으로 나타내는 우레아 또는 티오우레아 플루오로실란:




[0135] (여기서, X¹은 우레아를 형성하도록 O이거나, X¹은 티오우레아를 형성하도록 S이고;

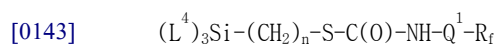
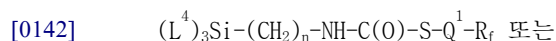
[0136] Q¹은 -S-, -S(O)-, -S(O)₂-, 및 -O-C(O)-NH-로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 적어도 하나의 2가 부분이 임의로 개재된 C₂-C₁₂ 하이드로카르빌렌으로 구성되는 그룹 중에서 독립적으로 선택된다);


[0137] B) Z¹이 -NH-이고, Z²가 -O-이거나, Z¹이 -O-이고, Z²가 -NH-이며; X¹이 O이고; 하기 화학식으로 나타내는 카르바메이트 플루오로실란:



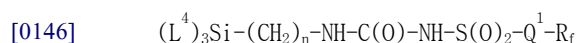
[0140] (여기서, Q¹은 -NH-C(O)-NH-, -NH-C(S)-NH-, -S-, -S(O)-, -S(O)₂-, -(R¹)N-S(O)₂-,  로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 적어도 하나의 2가 부분이 개재된 C₂-C₁₂ 하이드로카르빌렌이다);

[0141] C) Z¹이 -NH-이고, Z²가 -S-이거나, Z¹이 -S-이고, Z²가 -NH-이며; X¹이 O이고; 하기 화학식으로 나타내는 티올 카르바메이트 플루오로실란:



[0144] (여기서, Q¹은 -S-, -S(O)-, -S(O)₂-, -N(R¹)-C(O)-, -C(O)-N(R¹)-, -(R¹)N-S(O)₂-, 및  로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 적어도 하나의 2가 부분이 임의로 개재된 C₂-C₁₂ 하이드로카르빌렌으로 구성되는 그룹 중에서 독립적으로 선택된다); 또는

[0145] D) Z¹이 -NH-이고, Z²가 -NH-S(O)₂-이며; X¹이 O이고, 하기 화학식으로 나타내는 N-설폰 우레아 플루오로실란:



[0147] (여기서, Q¹은 미개재된 (uninterrupted) C₂-C₁₂ 하이드로카르빌렌으로 구성되는 그룹 중에서 독립적으로 선택된다).

[0148] 화학식 (IV)의 입자를 제조하는데 사용되는 제 2 플루오로실란은 포르밀 우레아 플루오로실란이다. 이것은

[0149] a가 1이고, x가 1이며, l이 1이고;

[0150] Z¹이 -NH-이며, Z²가 -N[C(O)H]-인 화학식 (IV)의 입자를 제조하는데 사용된다.

[0151] 포르밀 우레아 플루오로실란은 화학식 (B)으로 나타낸다:

[0152] [화학식 (B)]

- [0153] $(L^4)_3Si-(CH_2)_n-NH-C(X^1)-N[C(O)H]-Q^1-R_f$
- [0154] 상기 식에서,
- [0155] 각 L^4 는 독립적으로 가수분해성 또는 비가수분해성 1가 기, 예를 들어 알콕시이고;
- [0156] Q^1 은 -S- 및 -NH-로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 적어도 하나의 2가 부분이 개재된 C_2-C_{12} 하이드로카르빌렌으로 구성되는 그룹 중에서 독립적으로 선택되며;
- [0157] X^1 , R_f 및 n 은 화학식 (IV)에서 정의한 바와 같다.
- [0158] 화학식 (IV)의 입자를 제조하는데 사용되는 제 3 플루오로실란은 티오에테르 석시남산 플루오로실란이다. 이것은
- [0159] a 가 1이고, x 가 1이며, l 이 1이고;
- [0160] Z^1 이 -NH-이며, Z^2 가 $-[HC(COOH)(R^1)]CH-S-$ 또는 $-(R^1)CH-[HC(COOH)]-S-$ 이고;
- [0161] X 가 0이며; Q^1 이 $-(CH_2)_2$ -인 화학식 (IV)의 입자를 제조하는데 사용된다.
- [0162] 티오에테르 석시남산은 화학식 (C1) 또는 (C2)으로 나타낸다:
- [0163] [화학식 (C1)]
- [0164] $(L^4)_3Si-(CH_2)_n-NH-C(X^1)-[HC(COOH)(R^1)]CH-S-(CH_2)_2-R_f$ 또는
- [0165] [화학식 (C2)]
- [0166] $(L^4)_3Si-(CH_2)_n-NH-C(X^1)-(R^1)CH-[HC(COOH)]-S-(CH_2)_2-R_f$
- [0167] 상기 식에서,
- [0168] 각 L^4 는 독립적으로 가수분해성 또는 비가수분해성 1가 기, 예를 들어 알콕시이고;
- [0169] X^1 , R^1 , R_f 및 n 은 화학식 (IV)에서 정의한 바와 같다.
- [0170] 화학식 (IV)의 입자를 제조하는데 사용되는 제 4 플루오로실란은 비스-우레아 플루오로실란이다. 이것은
- [0171] a 가 1이고, x 가 1이며, l 이 1이고;
- [0172] Z^1 이 $-N[-Q^2-(R_f)]-$ 이며; Z^2 가 -NH-인 화학식 (IV)의 입자를 제조하는데 사용된다.
- [0173] 비스-우레아 플루오로실란은 화학식 (D)으로 나타낸다:
- [0174] [화학식 (D)]
- $$\begin{array}{c} R_f \\ | \\ Q^2 \\ | \\ (L^4)_3Si-(CH_2)_n-N-C(=X^1)-N-Q^1-R_f \end{array}$$
- [0175]
- [0176] 상기 식에서,
- [0177] 각 L^4 는 독립적으로 가수분해성 또는 비가수분해성 1가 기, 예를 들어 알콕시이고;
- [0178] Q^1 및 Q^2 는 각각 독립적으로, S-, -S(O)-, -S(O)₂-로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 적어도 하나의 2가 부분이 임의로 개재된 C_2-C_{12} 하이드로카르빌렌으로 구성되는 그룹 중에서 선택되며; 단, Q^2 는 -HN-C(O)-NH-로 나타내는

적어도 하나의 우레아가 개재되며;

[0179] X^1 , R_f 및 n 은 화학식 (IV)에서 정의한 바와 같다.

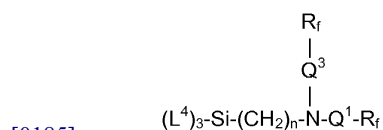
[0180] 화학식 (IV)의 입자를 제조하는데 사용되는 제 5 플루오로실란은 삼차 아민 플루오로실란이다. 이러한 플루오로실란은:

[0181] a 가 1이고, x 가 0이며; 1이 0이고;

[0182] Z^1 이 $-N[Q^3-(R_f)]$ -인 화학식 (IV)의 입자를 제조하는데 사용된다.


[0183] 삼차 아민 플루오로실란은 화학식 (E)으로 나타낸다:

[0184] [화학식 (E)]



[0186] 상기 식에서,

[0187] 각 L^4 는 독립적으로 가수분해성 또는 비가수분해성 1가 기, 예를 들어 알콕시이고;

[0188] Q^1 및 Q^3 는 각각 독립적으로, 적어도 하나의 $-C(O)-O-$ 가 개재되고, $-S-$, $-S(O)-$, $-S(O)_2-$, $-N(R^1)-C(O)-$, $-C(O)-N(R^1)-$, $-(R^1)N-S(O)_2-$, 및  로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 적어도 하나의 2가 부분이 임의로 추가로 개재된 C_2-C_{12} 하이드로카르빌렌으로 구성되는 그룹 중에서 선택되며;

[0189] R_f 및 n 은 화학식 (IV)에서 정의한 바와 같다.

[0190] 화학식 (A) 내지 (E)의 플루오로실란은 하기 반응에 의해 제조된다.

[0191] 화학식 (A)의 아이소시아네이트 유도된 플루오로실란은 아이소시아네이트 또는 아이소티오시아네이트와 아민, 알코올 또는 티올 중 임의의 하나를 반응시켜 제조할 수 있다. 예를 들어, $(L^4)_3Si-(CH_2)_n-N=C=X^1$ 으로 나타내는 아이소시아네이트 말단 실란 또는 아이소티오시아네이트는 $HZ^2-Q^1-R_f$ (여기서, Z^2 는 $-NH-$, $-O-$, $-S-$, 또는 $-NH-S(O)_2-$ 이다)로 나타내는 아민, 알코올, 티올, 또는 설포아민을 말단으로 하는 플루오로알킬과 반응시킬 수 있다. 반대로, $(L^4)_3Si-(CH_2)_n-Z^1H$ (여기서, Z^1 은 $-NH-$, O , 또는 S 이다)로 나타내는 아민, 알코올, 티올, 또는 설포아민을 말단으로 하는 실란은 $X^1=C=N-Q^1-R_f$ 로 나타내는 아이소시아네이트 또는 아이소티오시아네이트를 말단으로 하는 플루오로알킬과 반응시킬 수 있다.

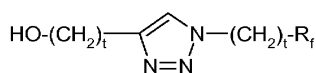
[0192] X^1 이 0이고; Z^1 및 Z^2 가 둘 다 $-NH-$ 이며; $(L^4)_3Si-(CH_2)_n-NH-C(O)-NH-Q^1-R_f$ 로 나타내는 우레아 플루오로실란 (상기 예 A)은 아이소시아네이트를 아민과 반응시켜 제조될 수 있다. 예를 들어, $(L^4)_3Si-(CH_2)_n-N=C=O$ 로 나타내는 아이소시아네이트 말단 실란은 $H_2N-Q^1-R_f$ 로 나타내는 아민 말단 플루오로알킬과 반응시킬 수 있다. 반대로, $(L^4)_3Si-(CH_2)_n-NH_2$ 로 나타내는 아민 말단 실란은 $O=C=N-Q^1-R_f$ 로 나타내는 아이소시아네이트 말단 플루오로알킬과 반응시킬 수 있다.

[0193] X^1 이 S 이고; Z^1 및 Z^2 가 둘 다 $-NH-$ 이며; $(L^4)_3Si-(CH_2)_n-NH-C(S)-NH-Q^1-R_f$ 로 나타내는 티오우레아 플루오로실란 (상기 예 A)은 아이소티오시아네이트를 아민과 반응시켜 제조될 수 있다. 예를 들어, $(L^4)_3Si-(CH_2)_n-N=C=S$ 로

나타내는 아이소티오시아네이트 말단 실란 [합성은 미국 특허 제5616762호 참조]은 $H_2N-Q^1-R_f$ 로 나타내는 아민 말단 플루오로알킬과 반응시킬 수 있다. 반대로, $(L^4)_3Si-(CH_2)_n-NH_2$ 로 나타내는 아민 말단 실란은 $S=C=N-Q^1-R_f$ 로 나타내는 아이소티오시아네이트 말단 플루오로알킬과 반응시킬 수 있다.

[0194] X^1 이 O이고; Z^1 이 -NH-이고, Z^2 가 -O-이거나, Z^1 이 -O-이고, Z^2 가 -NH-이며; 화학식:

[0195] $(L^4)_3Si-(CH_2)_n-NH-C(O)-O-Q^1-R_f$ 또는 $(L^4)_3Si-(CH_2)_n-O-C(O)-NH-Q^1-R_f$ 로 나타내는 카르바메이트 플루오로실란 (상기 예 B)은 촉매, 예를 들어 다이부틸주석 디라우레이트, 삼염화철, 또는 테트라에톡시 티타늄의 존재하에, 아이소시아네이트를 알코올과 반응시켜 제조될 수 있다. 예를 들어, $(L^4)_3Si-(CH_2)_n-N=C=O$ 로 나타내는 아이소시아네이트 말단 실란은 $HO-Q^1-R_f$ 로 나타내는 알코올 말단 플루오로알킬과 반응시킬 수 있다. 반대로, $(L^4)_3Si-(CH_2)_n-OH$ 로 나타내는 알코올 말단 실란은 $O=C=N-Q^1-R_f$ 로 나타내는 아이소시아네이트 말단 플루오로알킬과 반응시킬 수 있다. 바람직하게는, 카르바메이트 플루오로실란은 $HO-Q^1-R_f$ 로 나타내는 아이소시아네이트 말단 실란을 설폰아미도 알코올 및 알코올 말단 트리아졸로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 알코올 말단 플루오로알킬과 반응시켜 제조될 수 있다. 바람직한 설폰아미도 알코올로는 하기로 나타내는 것들을 들 수 있다: $HO-(CH_2)_t-HN-S(O)_2-(CH_2)_t-R_f$, $HO-(CH_2)_t-N(CH_3)-S(O)_2-(CH_2)_t-R_f$, $HO-(CH_2)_t-(CH_3-CH_2-)N-S(O)_2-(CH_2)_t-R_f$, 및 $HO-(CH_2)_t-(CH_3-CH_2-CH_2-)N-(CH_2)_t-R_f$ (여기서, t는 독립적으로 1, 2, 또는 3이다). 바람직한 알코올 말단 트리아졸로는 하기로 나타내는 것들을 들 수 있다.



[0196]

[0197] (여기서, t는 독립적으로 1, 2, 또는 3이다).

[0198] X^1 이 O이고; Z^1 이 -NH-이고, Z^2 가 -S-이거나, Z^1 이 -S-이고, Z^2 가 -NH-이며; 화학식: $(L^4)_3Si-(CH_2)_n-NH-C(O)-S-Q^1-R_f$ 또는 $(L^4)_3Si-(CH_2)_n-S-C(O)-NH-Q^1-R_f$ 로 나타내는 티올카르바메이트 플루오로실란 (상기 예 C)은 촉매, 예를 들어 다이부틸주석 디라우레이트, 삼염화철, 또는 테트라에톡시티타늄의 존재하에, 아이소시아네이트를 티올과 반응시켜 제조될 수 있다. 예를 들어, $(L^4)_3Si-(CH_2)_n-N=C=O$ 로 나타내는 아이소시아네이트 말단 실란은 $HS-Q^1-R_f$ 로 나타내는 티올 말단 플루오로알킬과 반응시킬 수 있다. 반대로, $(L^4)_3Si-(CH_2)_n-SH$ 로 나타내는 티올 말단 실란은 $O=C=N-Q^1-R_f$ 로 나타내는 아이소시아네이트 말단 플루오로알킬과 반응시킬 수 있다.

[0199] $(L^4)_3Si-(CH_2)_n-NH-C(O)-NH-S(O)_2-Q^1-R_f$ (여기서, Q^1 은 미개재된 C_2-C_{12} 하이드로카르빌렌으로 구성되는 그룹 중에서 독립적으로 선택된다)로 나타내는 N-설폰 우레아 플루오로실란 (상기 예 D)은 $(L^4)_3Si-(CH_2)_n-N=C=O$ 로 나타내는 아이소시아네이트 말단 실란을 $NH_2-S(O)_2-Q^1-R_f$ 로 나타내는 설폰아민 말단 플루오로알킬과 반응시켜 제조될 수 있다.

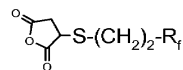
[0200] 화학식 (B), $(L^4)_3Si-(CH_2)_n-NH-C(X^1)-N[C(O)H]-Q^1-R_f$ (여기서, Q^1 은 -S- 및 -NH-로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 적어도 하나의 2가 부분이 개재된 C_2-C_{12} 하이드로카르빌렌이다)으로 나타내는 포르밀 우레아 플루오로실란은 촉매, 예를 들어 다이부틸주석 디라우레이트, 삼염화철, 또는 테트라에톡시 티타늄의 존재하에, $(L^4)_3Si-(CH_2)_n-N=C=O$ 로 나타내는 실란 말단 아이소시아네이트를 $HN[C(O)H]-Q^1-R_f$ 로 나타내는 N-비닐포름아미드 플루오로알킬과 반응시켜 제조될 수 있다.

[0201] 화학식 (C1) 또는 (C2),

[0202] $(L^4)_3Si-(CH_2)_n-NH-C(O)-[HC(COOH)(R^1)]CR^1-(CH_2)_m-S-(CH_2)_2-R_f$, 또는

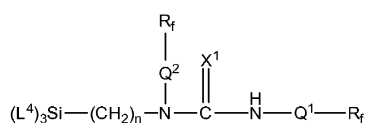
[0203] $(L^4)_3Si-(CH_2)_n-NH-C(O)-(R^1)CH-[CR^1(COOH)]-(CH_2)_m-S-(CH_2)_2-R_f$

[0204] (여기서, m 은 1 또는 0이고, 각 R^1 은 메틸 또는 수소 중에서 독립적으로 선택된다)로 나타내는 티오에테르 석시

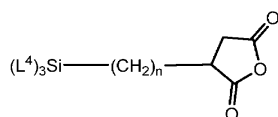


남산 플루오로실란은 $(L^4)_3Si-(CH_2)_n-NH_2$ 로 나타내는 아민 말단 실란을 로 나타내는 무수 석신산 말단 플루오로알킬과 반응시켜, 상기 화학식으로 나타내는 티오에테르 석시남산 플루오로실란의 이성질체 혼합물을 얻음으로써 제조될 수 있다. 화학식 (D),

[0205] [화학식 (D)]

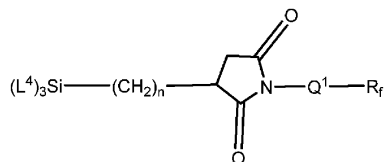


[0207] 로 나타내는 비스-우레아 플루오로실란은



[0208]

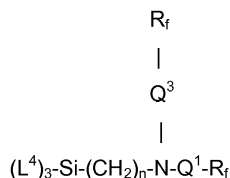
[0209] 으로 나타내는 무수 석신산 말단 플루오로실란을 $\text{H}_2\text{N-Q}^1\text{-R}_f$ 로 나타내는 아미드 말단 플루오로알킬과 반응시켜 제조될 수 있으며, $\text{H}_2\text{N-Q}^2\text{-R}_f$ 이면, 하기 식으로 나타내는 중간 생성물을 얻을 수 있다:



[0210]

[0211] 그 다음에, 이러한 중간체는 $\text{H}_2\text{N-Q}^1\text{-R}_f$ 로 나타내는 아미드 말단 플루오로알킬과 반응시켜, 비스-우레아 플루오로 실란을 얻을 수 있다. 화학식 (E),

[0212] [화학식 (E)]



[0213]

[0214] 으로 나타내는 삼차 아민 플루오로실란은 $(L^4)_3Si-(CH_2)_n-NH_2$ 로 나타내는 1 몰 당량의 아미노 실란과, Q^6-R_f 또는 Q^7-R_f 또는 이들의 혼합물 (여기서, Q^6 및 Q^7 은 적어도 하나의 $-C(O)-O-$ 가 개재되고, $-S-$, $-S(O)-$, $-S(O)_2-$,



부분이 임의로 추가로 개재된 비닐 말단 C_2-C_{12} 하이드로카르빌렌 중에서 독립적으로 선택되고; R^1 은 수소, 페닐, 또는 $-C_6H_5$ 를 임의로 말단으로 하는 1가 C_1-C_8 알킬, 바람직하게는 H 또는 CH_3 이다) 중에서 선택되는 2 몰 당량의

비닐 말단 플루오로알킬의 마이클 반응에 의해 제조될 수 있다. Q^6-R_f 또는 Q^7-R_f 의 일례는 $CH_2=CH_2-C(O)-O-(CH_2)_2-R_f$ 이다. 마이클 반응의 조건은 당업계에 널리 공지되어 있으며, 본 발명에 따르면, 에탄올과 같은 용매, 및 고온 (예를 들어, 약 60℃)에서의 장시간 (예를 들어, 약 5 시간)의 교반을 포함할 수 있다.

[0215] 다른 실시 형태에서, (c) 물 및 (d) 0.05 내지 약 2.0 중량%의 아이소시아네이트 반응성 플루오르화 미립자 성분과 반응시키는 단계 (ii)는 (f) 연결제를 추가로 포함한다. 본 발명의 조성물을 생성하는데 유용한 연결제는 2개 이상의 제레비티노프 (zerewitinoff) 수소 원자를 갖는 유기 화합물이다 (문헌 [참조: Zerevitinov, Th., Quantitative Determination of the Active Hydrogen in Organic Compounds, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1908, 41, 2233-43]). 예로는 아이소시아네이트기와 반응할 수 있는 2개 이상의 작용기를 갖는 화합물을 들 수 있다. 이러한 작용기로는 하이드록실기, 아미노기 및 티올기를 들 수 있다. 연결제로서 유용한 다작용성 알코올의 예로는 다음을 들 수 있다: 옥시알킬렌기 내에 2, 3 또는 4개의 탄소 원자를 갖고 2개 이상의 하이드록실기를 갖는 폴리옥시알킬렌, 예를 들어 폴리에테르 다이올, 예컨대 폴리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜-폴리프로필렌 글리콜 코폴리머 및 폴리에트라메틸렌 글리콜; 폴리에스테르 다이올, 예를 들어 아디프산 또는 다른 지방족 이염기산 및 2 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 유기 지방족 다이올의 중합으로부터 유도되는 폴리에스테르 다이올; 알킬렌 글리콜을 포함하는 비폴리머 폴리올 및 1,2-에탄다이올, 1,2-프로판다이올, 3-클로로-1,2-프로판다이올, 1,3-프로판다이올, 1,3-부탄다이올, 1,4-부탄다이올, 2,2-다이메틸-1,3-프로판다이올, 1,2-, 1,5- 및 1,6-헥산다이올, 2-에틸-1,6-헥산다이올, 1,8-옥탄다이올, 1,10-데칸다이올, 글리세린, 트라이메틸올에탄, 트라이메틸올프로판, 2-에틸-2-(하이드록시메틸)-1,3-프로판다이올, 1,2,6-헥산트라이올 및 펜타에리트리톨을 포함하는 폴리하이드록시알칸.

[0216] 바람직한 연결제는 다이아민 및 폴리아민이다. 연결제로서 유용한 바람직한 다작용성 아민으로는 다음을 들 수 있다: 아민 말단 폴리에테르, 예를 들어 제파민 (JEFFAMINE) D400, 제파민 ED 및 제파민 EDR-148 (모두 미국 유타주 솔트 레이크 시티 소재의 헌츠맨 케미컬 사 (Huntsman Chemical Company)로부터 입수); 아미노 에틸 피페라진, 2-메틸 피페라진, 4,4'-다이아미노-3,3'-다이메틸 다이사이클로헥실메탄, 1,4-다이아미노사이클로헥산, 1,5-다이아미노-3-메틸펜탄, 아이소포론 다이아민, 에틸렌 다이아민, 다이에틸렌 트라이아민, 트라이에틸렌 테트라아민, 트라이에틸렌 펜타민, 에탄올 아민, 임의의 이의 입체이성질체의 라이신 및 이의 염, 헥산 다이아민 및 하이드라진 피페라진을 포함하는 지방족 및 지환족 아민; 및 아릴지방족 아민, 예컨대 자일릴렌다이아민 및 a,a',a'-테트라메틸자일릴렌다이아민.

[0217] 연결제로서 사용될 수 있는 모노- 및 다이알칸올아민으로는 다음을 들 수 있다: 모노에탄올아민, 모노프로판올아민, 다이에탄올아민, 다이프로판올아민 등.

[0218] 본 발명의 조성물은 미립자 성분을 폴리머의 합성에 포함시킴으로써 제조된다. 아이소시아네이트 기를 갖는 적어도 하나의 다이아이소시아네이트, 폴리아이소시아네이트, 또는 이들의 혼합물과, 화학식 (I)로부터 선택된 적어도 하나의 플루오르화 화합물을 반응시킨다. 이러한 반응은 전형적으로 반응 용기에 폴리아이소시아네이트; 플루오로알킬 알코올, 티올, 아민, 또는 이들의 혼합물, 및 임의로, 화학식 $R^{10}(R^{11})_kYH$ 의 비플루오르화 유기 화합물을 주입함으로써 행해진다. 시약 첨가 순서는 중요하지 않다. 주입된 폴리아이소시아네이트 및 다른 반응물의 특정 중량은 그 당량 및 반응 용기의 작업 용량을 기준으로 하며, 알코올, 티올 또는 아민이 제 1 단계에서 소모되도록 조절된다. 아이소시아네이트기와 반응하는 기가 없는 적절한 건조 유기 용매가 전형적으로 용매로서 사용된다. 케톤이 바람직한 용매이며, 메틸아이소부틸케톤 (MIBK)이 편리성 및 입수가능성에 있어서 특히 바람직하다. 충전물을 교반하고, 온도를 약 40℃ 내지 70℃로 조절한다. 전형적으로, 그 후에 유기 용매 중의 티타늄 킬레이트와 같은 촉매를, 조성물의 건조 중량을 기준으로 전형적으로 약 0.01 내지 약 1.0 중량%의 양으로 첨가하여, 온도를 약 80℃ 내지 100℃로 증가시킨다. 이러한 초기 반응은 100% 미만의 폴리아이소시아네이트기가 반응하도록 행해진다. 수시간 동안 유지한 후에, 추가의 용매, 물, 아이소시아네이트 반응성 미립자 성분, 및 임의로 연결제를 첨가하여, 추가로 수시간 동안 또는 모든 아이소시아네이트가 반응할 때까지 혼합물을 반응시킨다. 그 후에 필요하다면, 계면활성제와 함께 추가의 물을 첨가하여, 완전히 혼합될 때까지 교반할 수 있다. 균질화한 후에, 감압하에서의 증발에 의해 유기 용매를 제거할 수 있으며, 잔존하는 생성물 폴리머의 수용액 또는 수분산액을 그대로 사용하거나 추가로 처리할 수 있다.

[0219] 생성된 조성물은 물로 희석되거나, 추가로 기재에 대한 최종 적용에서 용매로서 적합한 단순 알코올 및 케톤을 포함하는 그룹 중에서 선택되는 용매 - 이하, "적용 용매"라고 함 - 중에 분산 또는 용해될 수 있다.

[0220] 대안적으로, 계면활성제를 사용하여 통상적인 방법에 의해 제조되는 수분산액은 증발에 의해 용매를 제거하여,

당업자에게 공지된 에멀전화 또는 균질화 절차를 사용하여 제조된다. 계면활성제는 음이온성, 양이온성, 비이온성 또는 블렌드를 포함할 수 있다. 이러한 무용매 에멀전은 인화성 및 휘발성 유기 화합물 (VOC) 문제를 최소화하는데 바람직하다.

- [0221] 기재에 적용하기 위한 최종 생성물은 생성물 폴리머의 분산액 (수계인 경우) 또는 용액 (물 이외의 용매가 사용되는 경우)이다.
- [0222] 본 발명의 바람직한 폴리머는 R_f 가 4개 내지 6개의 탄소 원자를 갖고, p 및 q가 1이며, r이 0인 것이다. 다른 바람직한 실시 형태는 상기 플루오르화 화합물이 약 5 mol% 내지 약 90 mol%, 더욱 바람직하게는 약 10 mol% 내지 약 70 mol%의 상기 아이소시아네이트기와 반응하는 폴리머이다. 다른 바람직한 실시 형태는 연결기가 다이아민 또는 폴리아민인 폴리머이다.
- [0223] 최대 수율, 생산성 또는 제품 품질을 얻기 위한 반응 조건을 최적화하기 위해 임의의 또는 모든 상기 절차에 대한 다수의 변형이 또한 사용될 수 있음이 당업자에게 명백할 것이다.
- [0224] 본 발명은 용액 또는 분산액으로서의 본 발명의 폴리머를 기재와 접촉시키는 단계를 포함하는 발수성, 발유성 및 오염 방지성을 기재에 제공하는 방법을 추가로 포함한다. 적절한 기재로는 하기에 정의된 섬유질 또는 경질 표면 기재를 들 수 있다.
- [0225] 상술한 본 발명의 조성물의 용액 또는 분산액은 임의의 적절한 방법으로 기재와 접촉된다. 그러한 방법은 배기, 폼, 플렉스-닙 (flex-nip), 닙, 패드, 키스-롤 (kiss-roll), 벡 (beck), 타래, 윈치 (winch), 액체 주입, 범람 (overflow flood), 롤, 브리쉬, 롤러, 스프레이, 침지, 침잠 등에 의한 적용을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 조성물은 또한 벡 염색 절차, 연속 염색 절차 또는 스레드-라인 (thread-line) 적용의 사용에 의해 접촉된다.
- [0226] 그 자체로서, 또는 다른 임의의 텍스타일 마감제 (textile finish) 또는 표면 처리제와 배합하여 용액 또는 분산액을 기재에 적용한다. 이러한 임의의 추가 성분으로는 추가적인 표면 효과를 달성하기 위한 처리제 또는 마감제, 또는 이러한 처리제 또는 마감제와 함께 통상 사용되는 첨가제를 들 수 있다. 그러한 추가 성분은 다림질이 필요 없는 (no iron) 효과, 다림질이 용이한 (easy to iron) 효과, 수축 제어 효과, 구김 방지 (wrinkle free) 효과, 퍼머넌트 프레스 효과, 수분 제어 효과, 부드러움 효과, 강도 효과, 미끄럼 방지 (anti-slip) 효과, 정전기 방지 효과, 스내그 방지 (anti-s snag) 효과, 필 방지 (anti-pill) 효과, 얼룩 방지 효과, 얼룩 제거 효과, 오염 (soil) 방지 효과, 오염 제거 효과, 발수 효과, 발유 효과, 약취 방지 효과, 향균 효과, 일광 차단 효과, 세정성 효과 및 유사 효과와 같은 표면 효과를 제공하는 화합물 또는 조성물을 포함한다. 하나 이상의 이러한 처리제 또는 마감제가 본 발명의 조성물 전에, 후에, 또는 그와 동시에 기재에 적용된다. 예를 들어, 섬유질 기재의 경우, 합성 또는 면직물을 처리할 때, 습윤제, 예를 들어, 미국 델라웨어주 월밍톤 소재의 이.아이. 듀폰 드 느무르 앤드 컴퍼니로부터 입수가 가능한 ALKANOL (알칸올) 6112의 사용이 바람직할 수 있다. 면 또는 면혼방 직물을 처리할 때, 구김 방지 수지, 예를 들어, 사우스 캐롤라이나주 체스터 소재의 옴노바 솔루션즈 (Omnova Solutions)로부터 입수가 가능한 퍼머프레쉬 (PERMAFRESH) EFC를 사용할 수 있다.
- [0227] 이러한 처리제 또는 마감제와 함께 통상 사용되는 다른 첨가제, 예를 들어, 계면활성제, pH 조절제, 가교결합제, 습윤제, 왁스 증량제 (wax extender), 및 당업자에게 공지된 다른 첨가제가 또한 임의로 존재한다. 적절한 계면활성제로는 음이온성, 양이온성, 비이온성, N-옥사이드 및 양쪽성 계면활성제를 들 수 있다. 음이온성 계면활성제, 예를 들어, 미국 코네티컷주 그린위치 소재의 위트코 코퍼레이션 (Witco Corporation)으로부터 듀포놀 (DUPONOL) WAQE 또는 수프라레이트 (SUPRALATE) WAQE로 입수가 가능한 라우릴황산나트륨, 또는 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 위트코 (Witco)로부터 입수가 가능한 수프라레이트 WAQE가 바람직하다. 이러한 첨가제의 예로는 가공 조제 (processing aid), 발포제, 윤활제, 오염 방지제 (anti-stain) 등을 들 수 있다. 조성물은 제조 설비에서, 소매 장소 (retailer location)에서, 또는 설치 및 사용 전에, 또는 소비 장소 (consumer location)에서 적용된다.
- [0228] 임의로 내구성을 더욱 증진시키기 위한 블로킹된 (blocked) 아이소시아네이트가 본 발명의 조성물과 함께 (즉, 블렌딩된 조성물로서) 첨가된다. 본 발명에 사용하기에 적합한 블로킹된 아이소시아네이트의 예는 미국 뉴저지주 하이 포인트 소재의 시바 스페셜티 케미칼즈 (Ciba Specialty Chemicals)로부터 입수가 가능한 하이드로포볼 (HYDROPHOBOL) XAN이다. 다른 시판용 블로킹된 아이소시아네이트도 본 발명에 사용하기에 적합하다. 블로킹된 아이소시아네이트를 첨가하는 것이 바람직한 지는 코폴리머에 대한 특정 적용에 따라 좌우된다. 대부분의 현재 예상되는 적용의 경우, 만족스러운 채 사이의 가교결합 또는 기재에 대한 결합을 달성하기 위해서 블로킹된 아

이소시아네이트가 존재할 필요는 없다. 블렌딩된 아이소시아네이트로서 첨가되는 경우, 약 20 중량% 이하의 양이 첨가된다.

[0229] 임의로, 비플루오르화된 증량제 조성물도 플루오르 효능을 잠재적으로 더욱더 증가시키기 위해 적용 조성물에 포함된다. 이러한 임의의 추가의 증량제 폴리머 조성물의 예로는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 또는 이들의 혼합물의 탄화수소 코폴리머를 들 수 있다. 이러한 코폴리머는 또한 비닐리덴 클로라이드, 비닐 클로라이드, 비닐 아세테이트, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0230] 소정의 기재에 대한 최적 처리는 (1) 본 발명의 플루오르화 폴리머의 특성, (2) 기재 표면의 특성, (3) 표면에 적용되는 플루오르화 폴리머의 양, (4) 표면 상에 플루오르화 폴리머를 적용하는 방법, 및 다수의 다른 인자들에 따라 좌우된다. 일부의 플루오르화 폴리머 반발제는 다수의 상이한 기재 상에서 잘 작용하며, 오일, 물, 및 다양한 다른 액체에 대해 반발성이 있다. 다른 플루오르화 폴리머 반발제는 일부의 기재 상에서 탁월한 반발성을 나타내거나, 고도의 로딩 레벨을 필요로 한다.

[0231] 본 발명은 상술한 본 발명의 조성물의 용액 또는 분산액으로 처리된 기재를 추가로 포함한다. 적절한 기재로는 섬유질 기재를 들 수 있다. 섬유질 기재는 섬유, 실 (yarn), 직물, 직물 블렌드, 텍스타일, 부직포, 종이, 가죽 및 카펫을 포함한다. 이들은 면, 셀룰로오스, 모, 견, 레이온, 나일론, 아라미드, 아세테이트, 아크릴, 황마 (jute), 사이잘마 (sisal), 씨 그래스 (sea grass), 코이어 (coir), 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리오레핀, 폴리아크릴로니트릴, 폴리프로필렌, 폴리아라미드, 또는 이들의 블렌드를 포함하는 천연 또는 합성 섬유로 제조된다. "직물 블렌드"는 2종 이상의 섬유로 제조된 직물을 의미한다. 전형적으로, 이들 블렌드는 적어도 하나의 천연 섬유와 적어도 하나의 합성 섬유의 배합물이지만, 2종 이상의 천연 섬유 또는 2종 이상의 합성 섬유의 블렌드를 또한 포함할 수 있다. 카펫 기재는 염색, 착색, 인쇄될 수 있거나 염색되지 않을 수 있다. 카펫 기재는 스카우팅 (scoured)되거나 스카우팅되지 않을 수 있다. 오염 방지성 및 오염 제거성을 부여하기 위해 본 발명의 조성물의 방법으로 처리하는 것이 특히 유리한 기재는 폴리아미드 섬유 (예를 들어, 나일론), 면 및 폴리에스테르와 면의 블렌드로 제조된 것들을 포함하며, 특히, 이러한 기재는 테이블보 (tablecloth), 의복 (garment), 세탁가능한 유니폼 등에 사용된다. 부직포 기재로는, 예를 들어, 미국 델라웨어주 윌밍톤 소재의 이. 아이. 듀폰 드 느무르 앤드 컴퍼니로부터 입수가능한 손타라 (SONTARA)와 같은 스펀레이스 부직포, 및 스펀본드-멜트블로운-스펀본드 부직포를 들 수 있다. 본 발명의 처리된 기재는 탁월한 발수성, 발유성, 오염 방지성, 오염 제거성, 얼룩 방지성 및 얼룩 제거성 중 하나 이상을 갖는다.

[0232] 본 발명의 조성물 및 방법은 탁월한 발수성, 발유성, 및 오염 방지성을 처리된 기재에 제공하기에 유용하다. 표면 특성은 미립자 성분 및 약 2 내지 약 8개, 바람직하게는 약 2 내지 약 6개의 탄소를 갖는 퍼플루오로알킬기를 포함하는 폴리머를 사용하여 얻어진다. 폴리머 구조 중의 극소량의 미립자 성분의 존재가 더 짧은 퍼플루오로알킬쇄의 길이에도 불구하고 탁월한 표면 효과 특성을 기재에 부여하는 능력을 가져오는 것으로 밝혀졌다. 본 발명의 처리된 기재는 의류, 보호복, 카펫, 실내장식품 (upholstery), 가구 (furnishing), 및 다른 용도와 같은 다양한 응용 및 제품에 유용하다. 상술한 우수한 표면 특성은 표면 청결을 유지하는데 도움이 되므로, 장기간의 사용을 가능하게 할 수 있다.

[0233] 재료 및 시험 방법

[0234] 시험 방법

[0235] 시험 방법 1 - 발수성

[0236] 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 액체의 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 물질에 의한 얼룩에 대한 내성이 더 우수하게 된다. 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 |

[0237]

[0238]

시험 절차: 3개의 방울의 시험 액체 1을 처리된 기재 상에 둔다. 10초 후에, 방울들을 진공 흡입을 사용하여 제거한다. 액체 침투 또는 부분적인 흡수 (기재 상의 더 어두운 젖은 반점의 외관)가 관찰되지 않으면, 시험 액체 2를 사용하여 시험을 반복한다. 액체 침투 (기재 상의 더 어두운 젖은 반점의 외관)가 관찰될 때까지 시험 액체 3 및 점차로 더 높은 시험 액체 지수를 사용하여 시험을 반복한다. 시험 결과는 기재로 침투하지 않은 가장 높은 시험 액체 지수이다. 점수가 높을수록 더 큰 반발성을 나타낸다.

[0239]

시험 방법 2 - 발유성

[0240]

처리된 샘플을 하기와 같이 수행한 AATCC 표준 시험 방법 제118호의 변형법으로 발유성에 대해 시험하였다. 상술한 바와 같이, 폴리머의 수분산액으로 처리된 기재를 23℃ 및 20 % 상대 습도, 및 65℃ 및 10 % 상대 습도에 서 최소한 2 시간 동안 컨디셔닝한다. 그 다음에, 하기 표 2에 나타난 일련의 유기 액체를 샘플에 적가한다. 가장 낮은 지수의 시험 액체 (반발 등급 지수 1)로 시작하여, 1개의 방울 (약 5 mm 직경 또는 0.05 ml 부피)을 적어도 5 mm 떨어진 3개의 위치 각각에 놓는다. 방울들을 30초 동안 관찰한다. 이 기간의 종료시에, 방울 주변의 위킹 (wicking) 없이 3개의 방울 중 2개의 방울의 형상이 여전히 구형인 경우, 다음으로 높은 지수의 액체의 3개의 방울을 인접 부위에 놓고, 마찬가지로 30 초 동안 관찰한다. 시험 액체 중 하나가 3개의 방울 중 2개의 방울이 구형 내지 반구형을 유지할 수 없을 때까지, 또는 습윤 또는 위킹이 일어날 때까지 절차를 계속한다.

[0241]

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

표 2

발유성 시험 액체

| 발유성 등급 지수 | 시험 용액 |
|-----------|------------------------------|
| 1 | 누졸 (NUJOL) 정제 광유 |
| 2 | 21℃에서의 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 |

[0242]

- [0243] 주: 누출은 38℃에서의 세이볼트 점도 (Saybolt viscosity)가 360/390이고, 15℃에서의 비중이 0.880/0.900인 광유에 대한 플라우 인코포레이티드 (Plough, Inc.)의 상표이다.
- [0244] 시험 방법 3 - 가속화된 오염 드럼 시험 (Accelerated Soiling Drum Test)
- [0245] (롤러 상의) 드럼 밀을 사용하여 카펫 샘플 상에 합성 오염물을 굴렀다. 합성 오염물을 AATCC 시험 방법 123-2000, 섹션 8에 기재된 바와 같이 제조하였다. 오염물로 코팅된 비드를 하기와 같이 제조하였다. 합성 오염물 3 g, 및 1리터의 깨끗한 나일론 수지 비드 설린 (SURLYN) 아이오노머 수지 비드 (0.32 내지 0.48 cm (1/8 내지 3/16 인치) 직경)를 깨끗한 비어있는 캐니스터에 넣었다. 설린은 델라웨어주 윌밍톤 소재의 이. 아이. 듀폰 드 느무르 앤드 컴퍼니로부터 입수가 가능한 에틸렌/메타크릴산 코폴리머이다. 캐니스터 리드를 닫고 덕트 테이프로 밀봉하고 캐니스터를 5분 동안 롤러에서 회전시켰다. 오염물로 코팅된 비드를 캐니스터로부터 제거하였다.
- [0246] 드럼에 넣을 카펫 샘플을 다음과 같이 제조하였다. 전체 카펫 샘플 크기는 이러한 시험의 경우 20.3 x 63.5 cm (8 x 25 인치)이었다. 모든 샘플의 카펫 파일을 동일한 방향으로 두었다. 각 카펫 샘플의 짧은 쪽을 기계 방향으로 (터프트 열 (tuft row)을 갖도록) 절단하였다. 강력 접착 테이프를 카펫 조각들의 뒷면에 붙여 이들을 함께 고정시켰다. 터프트가 드럼의 중심을 향하도록, 깨끗한 비어 있는 드럼 밀에 카펫 샘플을 넣었다. 강성 와이어를 사용하여 카펫을 드럼 밀의 적소에 유지시켰다. 오염물로 코팅된 수지 비드 250 cc, 및 볼 베어링 (0.79 cm (5/16 인치) 직경) 250 cc를 드럼 밀에 넣었다. 드럼 밀 리드를 닫고 덕트 테이프로 밀봉하였다. 드럼을 롤러 상에서 2분 30초 동안 105의 분당 회전수 (rpm)로 작동시켰다. 롤러를 중지시키고 드럼 밀의 방향을 역전시켰다. 드럼을 105 rpm으로 추가로 2분 30초 동안 롤러 상에서 작동시켰다. 카펫 샘플을 제거하여, 과량의 먼지를 제거하도록 균일하게 진공청소기로 청소하였다. 오염물로 코팅된 비드를 폐기하였다.
- [0247] 시험 및 대조 아이템에 대해, 원래의 오염되지 않은 카펫과 비교한 오염된 카펫의 색차 ΔE 를 측정하였다. 가속화된 오염 시험 후에 카펫 상에서 각 카펫의 색상 측정을 수행하였다. 각각의 대조 및 시험 샘플에 대해, 카펫의 색상을 측정하고, 샘플을 오염시키고, 오염된 카펫의 색상을 측정하였다. ΔE 는 오염된 샘플의 색상과 오염되지 않은 샘플의 색상 사이의 차이이며, 양수로 나타낸다. 각각의 아이템에서 미놀타 크로마 미터 (Minolta Chroma Meter) CR-410을 사용하여 색차를 측정하였다. 카펫 샘플 상의 5개의 상이한 영역에서 색상을 관독하여 평균 ΔE 를 기록하였다. 각각의 시험 아이템에 대한 대조 카펫은 시험 아이템과 색상 및 구성이 동일하였다. ΔE 가 낮을수록 오염이 더 적고 오염 반발성이 우수함을 나타낸다. $\Delta \Delta E$ 는 한 실시예의 다른 실시예에 대한 오염 방지성의 차이를 나타낸다. $\Delta \Delta E$ 가 양수인 경우는 한 실시예가 다른 실시예보다 오염 방지성이 우수함을 나타내고, 역으로도 성립한다.
- [0248] 재료
- [0249] $C_6F_{13}(CH_2CF_2)_2I$ 를 퍼플루오로헥실 아이오다이드 (미국 델라웨어주 윌밍톤 소재의 이. 아이. 듀폰 드 느무르 앤드 컴퍼니로부터 입수 가능)와 비닐리덴 플루오라이드 (미국 델라웨어주 윌밍톤 소재의 이. 아이. 듀폰 드 느무르 앤드 컴퍼니로부터 입수 가능)를 문헌 [Balague, et al, "Fluorinated Telomers, Part 1, Telomerization of Vinylidene Fluoride with Perfluoroalkyl Iodides", J. Fluorine Chem. (1995), 70(2), 215-23]에 기재된 바와 같이 반응시켜 제조하였다. 특정 텔로머 아이오다이드를 분별 증류에 의해 분리한다.
- [0250] 사용된 모든 다른 화학물질은 달리 지정하지 않는 한, 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 더모 피셔 사이언티픽 (Thermo Fisher Scientific)에서 시판 중이다.
- [0251] 본 발명에 유용한 입자를 후술하는 절차에 의해 플루오르화 반응성 입자에 사용하기 전에 변성시켰다. 하기 실시예가 한 특정 변성 입자를 나타내지만, 다수의 조합이 존재하며, 본 발명은 본 명세서에 기재된 예시적인 실시예에 한정되지 않는 것으로 이해된다.
- [0252] 질소하에, 티오우레아 (1.1 당량) 및 1-요오도-2-퍼플루오로헥실에탄 (1 당량)을 다이메톡시에탄 (DME, 9 부)과 물 (1 부)의 탈기된 혼합물에 첨가하였다. 반응 혼합물을 환류 온도에서 8시간 동안 유지시켰다. 대부분의 DME를 증류 제거하여, 증류 잔류물을 주위 온도로 냉각시켰다. 교반하에서 메탄올 중의 나트륨 메톡사이드의 용액 (1 mol, 1.1 당량)을 현탁액에 첨가하였다. 탈기된 물을 혼합물에 첨가하였다. 원하는 생성물, 1-(1H,1H,2H,2H-퍼플루오로옥틸) 티올 ($C_6F_{13}C_2H_4SH$)을 플루오러스 (fluorous) 저부층으로서 정량적으로 수집하였다.

- [0253] 저해제 비함유 테트라하이드로푸란 (THF) 중의 1 당량의 1-(1H,1H,2H,2H-퍼플루오로옥틸) 티올, 1 당량의 N-비닐포름아미드, 및 미국 델라웨어주 윌밍톤 소재의 이. 아이. 듀폰 드 느무르 앤드 컴퍼니로부터 입수가 가능한 0.04 부의 바조 (VAZO) 64의 용액을 65℃로 서서히 가온시켰다. 45℃에서 발열이 일어나서, 반응 온도가 일시적으로 70℃로 증가하였다. 티올의 완전 소모를 나타낼 때까지 (GC/MS 모니터링, 5시간), 반응물을 65℃에서 교반하였다. 모든 휘발성 물질을 감압하에 제거하여, 회색을 띤 백색 고체로서의 원하는 아미드, $C_6F_{13}C_2H_4SCH_2CH_2NHC(O)H$ 를 얻었다.
- [0254] 0℃ (32°F)에서 진한 염화수소 용액 (수중의 37.5 중량%, 10배 과량)을 에탄올 중의 1 당량의 어느 하나의 $C_6F_{13}C_2H_4SCH_2CH_2NHC(O)H$ 의 용액에 첨가하였다. 반응 혼합물을 교반하면서 주위 온도로 가온시켰다. 초기 발포가 멈춘 후, 반응 혼합물을 서서히 가열시켜, 환류 온도에서 5시간 동안 유지시켰다. 반응 진행을 가스 크로마토그래피를 통해 모니터링하였다. 완전 전환 시에, 수산화나트륨 수용액을 주의하여 첨가하여, 용액의 pH를 8 내지 10으로 만들었다. 조생성물을 저부층으로서 분리하여, 분액 깔때기를 통해 암갈색의 점성이 약한 액체로서 분리하였다. 물로 세정하여, 분자체 (4 옹스트룀)를 사용하여 건조시켜, 원하는 생성물 $C_6F_{13}C_2H_4SCH_2CH_2NH_2$ 를 얻었다.
- [0255] $C_6F_{13}C_2H_4SCH_2CH_2NH_2$ 를 증류에 의해 정제하여, 무색 액체로서 얻고; 잔류물을 물로 세정하여, 진공하에 건조시켰다. $C_6F_{13}C_2H_4SCH_2CH_2NH_2$ 를 무색 고체로서 정량적으로 얻었다.
- [0256] 무수 톨루엔 (350 ml)을 포함하는 500 ml 삼구 플라스크 (기계식 교반기, 온도 프로브, 적하 깔때기가 부착됨 - N_2)에, $C_6F_{13}C_2H_4SCH_2CH_2NH_2$ (0.1 mol) 및 트라이메틸 아민 (0.1 mol) 각각의 1 당량을 첨가하였다. 혼합물을 0℃로 냉각시켰다. 에틸 클로로포르메이트 (0.11 mol)를 20분 이내에 적가하였다. 교반을 계속하면서, 혼합물을 실온으로 가온시켰다. 두 번째 1 당량의 트라이에틸아민을 첨가한 후, 메틸 트라이클로로실란 (0.12 mol)을 30 내지 40℃에서 적가하였다 (첨가 시간 약 20 내지 30분임). 적하 깔때기를 환류 냉각기로 교체하였다. 혼합물을 100℃로 1시간 동안 (톨루엔의 환류 온도 미만) 가열하였다. 혼합물을 주위 온도로 냉각시킨 후에, 침전된 암모늄 염을 글래스 프리트를 사용하여 플라스크로 여과시켰다. 정상 N_2 흐름하에, 톨루엔 및 생성된 에톡시 메틸 다이클로로실란을 200 mm Hg (266.6×10^2 Pa)에서 증류하여 제거하였다. 수집된 유기 부산물을 묶은 중탄산염 수용액으로 처리하여, 실란을 켄칭 (quenching)한다. 잔류물을 드라이 아이스로 냉각된 트랩을 사용하여, 2 mm Hg (2.67×10^2 Pa)에서 건조시켜, 연한 황토색 액체로서 95 % 수율로 $C_6F_{13}C_2H_4SCH_2CH_2NCO$ 를 얻었다.
- [0257] 0℃에서, 톨루엔에 용해된 1 당량의 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로옥틸 아이소시아네이트에틸 티오에테르 ($C_6F_{13}C_2H_4SCH_2CH_2NCO$)를 톨루엔에 용해된 1 당량의 아미노프로필 트라이에톡시실란 (미국 펜실베이니아주 모리스 빌에 소재하는 젤레스트 인코포레이티드 (Gelest Inc.)에서 시판됨) 용액에 적가하였다. 혼합물을 주위 온도에서 1시간 동안 교반하였다. 용매를 진공하에 제거하여, 호박색 오일로서의 $C_6F_{13}CH_2CH_2SCH_2CH_2NHC(O)NHCH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$ 를 얻었다.
- [0258] 다음은 문헌 [J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 5052-5060]에 기재된 적합한 합성 절차이었다. 반응성 입자 (150 g, 독일 에센에 소재하는 에포닉 데구사 (Evonik Degussa)에서 상품명 "에어로실 (AEROSIL) VT2640" 하에 시판됨) 및 톨루엔 (1L)을 기계식 교반기 및 딘-스타크 (Dean-Stark) 환류 냉각기를 갖춘 3 L 삼구 플라스크에 주입하였다. 이 혼합물을 50℃에서 2시간 동안 교반하여, 균일한 분산액을 얻은 후에, p-톨루엔설푼산 (PTSA, 1.00 g) 및 $C_6F_{13}CH_2CH_2SCH_2CH_2NHC(O)NHCH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$ (30.0 g)를 첨가하였다. 혼합물을 환류 온도 (톨루엔에 대해서는 110℃) 이하로 가열하여, 이 온도에서 2시간 동안 연속 교반한 후에, 추가의 변형이 일어나지 않고, 원하는 플루오르화 반응성 입자가 생성됨을 체크하였다.
- [0259] 냉각 후에, 플루오르화 반응성 입자를 원심분리에 의해 반응 매질로부터 분리하여, 에탄올 중에서의 반복 세정 (3회) 및 추가의 원심분리에 의해 정제하였다. 최종적으로, 플루오르화 반응성 입자를 100℃에서 12시간 동안 건조시켰다.
- [0260] 실시예
- [0261] 실시예 1
- [0262] 반응 플라스크에, 테스모두르 N3300A HDI 계 아이소시아네이트 (20.6 g, 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의

바이엘 사로부터 입수가능), 메틸 아이소부틸 케톤 (MIBK, 12.1 g) 및 MIBK 중의 0.005 M 다이부틸주석 다이라우레이트 용액 (1.5 g)을 주입하였다. 혼합물을 60℃로 가열한 후, 1H, 1H, 2H, 2H-퍼플루오로옥탄올 (30 g)을 일정하게 적가하였다. 첨가를 완료한 후에, 반응 온도를 85℃로 상승시켜 3시간 동안 유지하였다. MIBK 38.3 g 및 물 0.8 g 중에서 음파 처리된 상술한 바와 같이 제조된 플루오르화 반응성 입자 (0.05 g)를 포함하는 용액을 첨가하여, 얻어진 혼합물을 85℃에서 추가로 12시간 동안 가열 및 교반하였다. 이어서, 혼합물을 70℃로 냉각한 다음에, 70℃로 가열된, 미국 코네티컷주 그린위치 소재의 위트코 코포레이션으로부터 입수가 가능한 위트코 C-6094 (8.3 g)와 탈이온수 (87.6 g)의 혼합물을 첨가하였다. 혼합물의 음파 처리 후에, MIBK를 감압하에 증류시키고, 우유 필터를 통해 중력 여과하여, 원하는 에멀전 폴리머를 얻었다.

[0263] 실시예 1의 생성물을 0.95 kg/평방미터 (28 oz/평방야드)인 황색 나일론 6,6 시판 레벨 루프 카펫인 카펫에 적용하였다. 조성물을 물로 희석하고, 카펫 섬유 중량에 대해 800 ppm (그램당 마이크로그램)의 플루오르를 목표로 하여 25% 습윤 픽업으로 분무 적용을 사용해 카펫에 적용하였다. 그 후에 적어도 1분 동안 121℃ (250°F)의 페이스 섬유 온도 (face fiber temperature)를 달성하도록 오븐 경화하였다. 시험 방법 1, 2 및 3에 따라, 발수성, 발유성, 및 오염 방지성에 대해 카펫을 시험하였다. 결과는 표 3에 나타낸다.

[0264] 비교예 A

[0265] 본 예는 실시예 1에서와 같이 제조하였으나, 미립자 성분을 반응물에 첨가하지 않은 조성물을 나타낸다. 플라스크에, 테스모두르 N3300A HDI계 아이소시아네이트 (34.4 g, 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 사로부터 입수가능), 메틸 아이소부틸 케톤 (MIBK, 20.2 g) 및 MIBK 중의 0.005 M 다이부틸주석 다이라우레이트 용액 (2.5 g)을 주입하였다. 혼합물을 60℃로 가열한 후, 1H, 1H, 2H, 2H-퍼플루오로옥탄올 (50 g)을 일정하게 적가하였다. 첨가를 완료한 후에, 반응 온도를 85℃로 상승시켜 3시간 동안 유지하였다. 3시간 후에, MIBK (63.9 g) 및 물 (1.1 g)을 첨가하여, 얻어진 혼합물을 85℃에서 추가로 12시간 동안 가열 및 교반하였다. 그 다음에, 혼합물을 70℃로 냉각한 다음에, 70℃로 가열된, 미국 코네티컷주 그린위치 소재의 위트코 코포레이션으로부터 입수가 가능한 위트코 C-6094 (13.8 g)와 탈이온수 (145.8 g)의 혼합물을 첨가하였다. 혼합물의 음파 처리 후에, MIBK를 감압하에 증류시키고, 우유 필터를 통해 중력 여과하여, 원하는 에멀전 폴리머를 얻었다.

[0266] 비교예 A의 생성물을 0.95 kg/평방미터 (28 oz/평방야드)인 황색 나일론 6,6 시판 레벨 루프 카펫인 카펫에 적용하였다. 조성물을 물로 희석하고, 카펫 섬유 중량에 대해 800 ppm (그램당 마이크로그램)의 플루오르를 목표로 하여 25% 습윤 픽업으로 분무 적용을 사용해 카펫에 적용하였다. 그 후에 적어도 1분 동안 121℃ (250°F)의 페이스 섬유 온도를 달성하도록 오븐 경화하였다. 시험 방법 1, 2 및 3에 따라 발수성, 발유성, 및 오염 방지성에 대해 카펫을 시험하였다. 결과는 표 3에 나타낸다.

[0267] 비교예 B

[0268] 본 예는 실시예 1에서와 같이 제조하였으나, 미립자 성분이 폴리머와 반응하지 않고 단순히 폴리머 형성 후에 폴리머와 물리적으로 혼합되는 조성물을 나타낸다. 플라스크에, N3300A HDI계 아이소시아네이트 (20.6 g, 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 사로부터 입수가능), 메틸 아이소부틸 케톤 (MIBK, 12.1 g) 및 MIBK 중의 0.005 M 다이부틸주석 다이라우레이트 용액 (1.5 g)을 주입하였다. 혼합물을 60℃로 가열한 후, 1H, 1H, 2H, 2H-퍼플루오로옥탄올 (30 g)을 일정하게 적가하였다. 첨가를 완료한 후에, 반응 온도를 85℃로 상승시켜 3시간 동안 유지하였다. 3시간 후에, MIBK (35.0 g) 및 물 (0.8 g)을 첨가하여, 얻어진 혼합물을 85℃에서 추가로 12시간 동안 가열 및 교반하였다. 그 다음에, 혼합물을 70℃로 냉각한 후에, 미국 코네티컷주 그린위치 소재의 위트코 코포레이션으로부터 입수가 가능한 위트코 C-6094 (8.3 g)와 87.6 g의 탈이온수의 가열된 혼합물 (70℃)을 첨가하였다. 혼합물의 음파 처리 후에, MIBK를 감압하에 증류시키고, 우유 필터를 통해 중력 여과하여, 원하는 에멀전 폴리머를 얻었다. 그 다음에, 최종 에멀전에, 상술한 바와 같이 제조된 플루오르화 반응성 입자 (0.05 g)를 첨가한 후, 음파 처리하였다.

[0269] 비교예 B의 생성물을 0.95 kg/평방미터 (28 oz/평방야드)인 황색 나일론 6,6 시판 레벨 루프 카펫인 카펫에 적용하였다. 조성물을 물로 희석하고, 카펫 섬유 중량에 대해 800 ppm (그램당 마이크로그램)의 플루오르를 목표로 하여 25% 습윤 픽업으로 분무 적용을 사용해 카펫에 적용하였다. 그 후에 적어도 1분 동안 121℃ (250°F)의 페이스 섬유 온도를 달성하도록 오븐 경화하였다. 시험 방법 1, 2 및 3에 따라 발수성, 발유성, 및 오염 방지성에 대해 카펫을 시험하였다. 결과는 표 3에 나타낸다.

⚡ 3

| 실시예 | 마이크로그 랩/그랩 F | 발수성 | 발유성 | 오염 방지성 ΔE | ΔΔE |
|--------------|-----------------|-----|-----|--------------|-------|
| 실시예 1 | 800 | 6 | 4 | 16.73 | |
| 비교예 A | 800 | 5 | 5 | 18.54 | +1.81 |
| 비교예 B | 800 | 5 | 5 | 17.41 | +0.68 |
| 미처리 카펫 샘플 | 0 | 0 | 0 | 26.19 | +9.46 |
| | | | | | |
| 실시예 1 | 400 | 5 | 5 | 17.54 | |
| 비교예 A | 400 | 5 | 5 | 18.95 | +1.41 |

[0270]

[0271] 표 3는 실시예 1 (반응한 플루오르화 반응성 입자 함유), 비교예 A (플루오르화 반응성 입자 비함유) 및 비교예 B (플루오르화 반응성 입자와 블렌드된 비교예 A), 및 미처리 카펫 샘플에 대한 발수성, 발유성 및 오염 방지성의 결과를 나타낸다. 800 마이크로그램/그램 플루오르 로딩에서, 실시예 1은 미처리 카펫 샘플, 및 비교예 A 및 비교예 B와 비교하여 개선된 발수성 및 오염 방지성을 나타내었다. 400 마이크로그램/그램 로딩에서, 실시예 1은 동일한 플루오르 로딩에서 비교예 A와 유사한 발수성 및 발유성을 나타내며, 비교예 A보다 높은 오염 방지성을 나타내었다.

[0272] 실시예 2

[0273] 퍼플루오로프로필비닐 에테르 (PPVE, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCHFCF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) 알코올을 다음과 같이 실시예 2에 사용하기 위해 제조하였다. 드라이 박스 내에서, 500 ml 파이렉스 (Pyrex) 병에 다이에틸렌 글리콜 (175 ml, 99%, 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼 컴퍼니 (Aldrich Chemical Company)에서 시판됨) 및 무수 테트라하이드로푸란 80 ml를 주입하였다. 수소화나트륨 (3.90 g)을 수소 방출이 완료될 때까지 자기 교반하면서 서서히 첨가하였다. 뚜껑을 닫은 병을 드라이 박스로부터 꺼내고, 용액을 질소 충전된 글로브백 (glovebag) 내의 400 ml 금속 진탕기 튜브로 옮겼다. 진탕기 튜브를 -18°C 의 내부 온도로 냉각시키고, 진탕을 시작하고, 금속 실린더로부터 퍼플루오로프로필비닐 에테르 (41 g)를 첨가하였다. 혼합물을 실온으로 가온시켜, 20시간 동안 진탕시켰다. 반응 혼합물을 분리형 400 ml 진탕기 튜브에서 중폭 반응물과 배합하였다. 합한 반응 혼합물을 물 600 ml에 첨가하고, 이 혼합물을 분액 깔때기 내에서 3 x 200 ml의 다이에틸 에테르로 추출하였다. 에테르 추출물을 MgSO_4 로 건조시켜, 여과하고, 회전식 증발기에서 진공하에 농축시켜, 액체 (119.0 g)를 얻었다. CD_3OD 중의 ^1H NMR 및 가스 크로마토그래피에 의한 분석은 모두 소량의 다이에틸렌 글리콜을 나타냈다. 이 물질을 150 ml의 다이에틸 에테르에 용해시켜, 분액 깔때기에서 물 (3 x 150 ml)로 추출하였다. 에테르층을 MgSO_4 로 건조시켜, 여과하고, 고진공에서 회전식 증발기에서 진공하에 농축시켜, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CHFCF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (99.1 g)를 얻었다. ^1H NMR (C_6D_6 , TMS의 ppm 다운필드)은 97 몰%의 원하는 모노-PPVE 부가물: 1.77 (넓은 s, OH), 3.08-3.12 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3.42 (t, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3.61 (t, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 5.496 (트리플렛의 더블렛, $^2\text{JH-F} = 53 \text{ Hz}$, $^3\text{JH-F} = 3 \text{ Hz}$ $\text{OCF}_2\text{CHFCF}_2\text{O}$), 및 3 몰%의 비스 PPVE 부가물: 5.470 (트리플렛의 더블렛, $^2\text{JH-F} = 53 \text{ Hz}$, $^3\text{JH-F} = 3 \text{ Hz}$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCHFCF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHFCF}_2\text{O}-\text{C}_2\text{F}_7$)를 나타낸다. 비스 PPVE 부가물에 대한 다른 피크는 모노 PPVE 부가물과 오버랩한다.

[0274] 반응 플라스크에, 테스모두르 N3300A HDI계 아이소시아네이트 (20.6 g, 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 사로부터 입수가능), 메틸 아이소부틸 케톤 (MIBK, 12.1 g) 및 MIBK 중의 0.005 M 다이부틸주석 다이라우레이트 용액 (1.5 g)을 주입하였다. 플라스크를 60℃로 가열한 후, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCHFCF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (32.1 g)를 일정하게 적가하였다. 첨가를 완료한 후에, 반응 온도를 85℃로 상승시켜 3시간 동안 유지하였다. MIBK 38.3 g 및 물 0.8 g 중에서 음과 처리된 상술한 바와 같이 제조된 플루오르화 반응성 입자 (0.05 g)를 포함하는 용액을 첨

가하여, 얻어진 혼합물을 85℃에서 추가로 12시간 동안 가열 및 교반하였다. 그 다음에, 혼합물을 70℃로 냉각한 다음에, 70℃로 가열된, 미국 코네티컷주 그린위치 소재의 위트코 코포레이션으로부터 입수가능한 위트코 C-6094 (8.3 g)와 탈이온수 (87.6 g)의 혼합물을 첨가하였다. 혼합물의 음파 처리 후에, MIBK를 감압하에 증류시키고, 우유 필터를 통해 중력 여과하여, 원하는 에멀전 폴리머를 얻었다.

[0275] 실시예 2의 생성물을 0.95 kg/평방미터 (28 oz/평방야드)인 황색 나일론 6,6 시판 레벨 루프 카펫인 카펫에 적용하였다. 조성물을 물로 희석하고, 카펫 섬유 중량에 대해 800 ppm (그램당 마이크로그램)의 플루오르를 목표로 하여 25% 습윤 픽업으로 분무 적용을 사용해 카펫에 적용하였다. 그 후에 적어도 1분 동안 121℃ (250°F)의 페이스 섬유 온도를 달성하도록 오븐 경화하였다. 시험 방법 1, 2 및 3에 따라, 발수성, 발유성, 및 오염 방지성에 대해 카펫을 시험하였다. 결과는 표 4에 나타낸다.

[0276] 비교예 C

[0277] 본 예는 실시예 3에서와 같이 제조하였으나, 미립자 성분을 반응물에 첨가하지 않은 조성물을 나타낸다. 플라스크에, N3300A HDI계 아이소시아네이트 (20.6 g, 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 사로부터 입수가능), 메틸 아이소부틸 케톤 (MIBK, 12.1 g) 및 MIBK 중의 0.005 M 다이부틸주석 다이라우레이트 용액 (2.5 g)을 주입하였다. 혼합물을 60℃로 가열한 후, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CHFCF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (32.1 g)를 일정하게 적가하였다. 첨가를 완료한 후에, 반응 온도를 85℃로 상승시켜 3시간 동안 유지하였다. 3시간 후에, MIBK (38.3 g) 및 물 (0.79 g)을 첨가하여, 얻어진 혼합물을 85℃에서 추가로 12시간 동안 가열 및 교반하였다. 그 다음에, 혼합물을 70℃로 냉각한 다음에, 70℃로 가열된, 미국 코네티컷주 그린위치 소재의 위트코 코포레이션으로부터 입수가능한 위트코 C-6094 (8.3 g)와 탈이온수 (87.6 g)의 혼합물을 첨가하였다. 혼합물의 음파 처리 후에, MIBK를 감압하에 증류시키고, 우유 필터를 통해 중력 여과하여, 원하는 에멀전 폴리머를 얻었다.

[0278] 비교예 C의 생성물을 0.95 kg/평방미터 (28 oz/평방야드)인 황색 나일론 6,6 시판 레벨 루프 카펫인 카펫에 적용하였다. 조성물을 물로 희석하고, 카펫 섬유 중량에 대해 800 ppm (그램당 마이크로그램)의 플루오르를 목표로 하여 25% 습윤 픽업으로 분무 적용을 사용해 카펫에 적용하였다. 그 후에 적어도 1분 동안 121℃ (250°F)의 페이스 섬유 온도를 달성하도록 오븐 경화하였다. 시험 방법 1, 2 및 3에 따라, 발수성, 발유성, 및 오염 방지성에 대해 카펫을 시험하였다. 결과는 표 4에 나타낸다.

[0279] 비교예 D

[0280] 본 예는 실시예 3에서와 같이 제조하였으나, 미립자 성분이 폴리머와 반응하지 않고 단순히 폴리머 형성 후에 폴리머와 물리적으로 혼합되는 조성물을 나타낸다. 플라스크에, N3300A HDI계 아이소시아네이트 (20.6 g, 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 사로부터 입수가능), 메틸 아이소부틸 케톤 (MIBK, 12.1 g) 및 MIBK 중의 0.005 M 다이부틸주석 다이라우레이트 용액 (1.5 g)을 주입하였다. 혼합물을 60℃로 가열한 후, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCHFCF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (27.0 g)를 일정하게 적가하였다. 첨가를 완료한 후에, 반응 온도를 85℃로 상승시켜 3시간 동안 유지하였다. 3시간 후에, MIBK (35.0 g) 및 물 (0.8 g)을 첨가하여, 얻어진 혼합물을 85℃에서 추가로 12시간 동안 가열 및 교반하였다. 그 다음에, 혼합물을 70℃로 냉각한 후에, 미국 코네티컷주 그린위치 소재의 위트코 코포레이션으로부터 입수가능한 위트코 C-6094 (8.3 g)와 87.6 g의 탈이온수의 가열된 혼합물 (70℃)을 첨가하였다. 혼합물의 음파 처리 후에, MIBK를 감압하에 증류시키고, 우유 필터를 통해 중력 여과하여, 원하는 에멀전 폴리머를 얻었다. 그 다음에, 최종 에멀전에, 상술한 바와 같이 제조된 플루오르화 반응성 입자 (0.05g)를 첨가한 후, 음파 처리하였다.

[0281] 비교예 D의 생성물을 0.95 kg/평방미터 (28 oz/평방야드)인 황색 나일론 6,6 시판 레벨 루프 카펫인 카펫에 적용하였다. 조성물을 물로 희석하고, 카펫 섬유 중량에 대해 800 ppm (그램당 마이크로그램)의 플루오르를 목표로 하여 25% 습윤 픽업으로 분무 적용을 사용해 카펫에 적용하였다. 그 후에 적어도 1분 동안 121℃ (250°F)의 페이스 섬유 온도를 달성하도록 오븐 경화하였다. 시험 방법 1, 2 및 3에 따라, 발수성, 발유성, 및 오염 방지성에 대해 카펫을 시험하였다. 결과는 표 4에 나타낸다.

표 4

| 실시예 | 마이크로그램 /그램 F | 발수성 | 발유성 | 오염 방지성 ΔE | $\Delta \Delta E$ |
|--------------|-----------------|-----|-----|----------------------|-------------------|
| 실시예 2 | 800 | 4 | 4 | 25.83 | |
| 비교예 C | 800 | 5 | 4 | 33.82 | +7.99 |
| 비교예 D | 800 | 5 | 4 | 30.91 | +5.08 |
| 미처리 카펫 샘플 | 0 | 0 | 0 | 23.29 | -2.54 |
| | | | | | |
| 실시예 2 | 400 | 5 | 4 | 22.32 | |
| 비교예 C | 400 | 4 | 4 | 31.79 | +9.47 |

[0282]

[0283]

표 4는 실시예 2 (반응한 플루오르화 반응성 입자 함유), 비교예 C (입자 비함유) 및 비교예 D (플루오르화 반응성 입자와 블렌드된 비교예 C), 및 미처리 카펫 샘플에 대한 발수성, 발유성 및 오염 방지성의 결과를 나타낸다. 800 마이크로그램/그램 플루오르 로딩에서, 실시예 2는 미처리 카펫 샘플과 비교하여 개선된 발수성 및 발유성, 및 개선된 오염 방지성을 나타내었다. 실시예 2는 비교예 C 및 D와 비교하여 개선된 오염 방지성을 나타내는데 반해, 유사한 발유성 및 약간 감소된 발수성을 나타내었다. 400 마이크로그램/그램 로딩에서, 실시예 2는 약간 개선된 발수성 및 유사한 발유성을 나타내었다. 실시예 2는 동일한 플루오르 로딩에서 비교예 C에 비해 개선된 오염 방지성을 나타내었다.

[0284]

실시예 3

[0285]

1 갤런 반응기에 퍼플루오로에틸에틸 아이오다이드 (PFEEI, 850 g, 미국 델라웨어주 윌밍톤 소재의 이. 아이. 듀폰 드 느무르 앤드 컴퍼니로부터 입수가 가능)을 주입하였다. 냉각 배기 (cool evacuation) 후에, 압력이 413.7×10^3 Pa (60psig)에 도달할 때까지 27:73 비율의 에틸렌 및 테트라플루오로에틸렌을 첨가하였다. 그 다음에, 반응물을 70℃로 가열하였다. 압력이 1103×10^3 Pa (160psig)에 도달할 때까지 27:73 비율의 에틸렌 및 테트라플루오로에틸렌을 추가로 첨가하였다. 라우로일 퍼옥사이드 용액 (150 g 퍼플루오로에틸에틸 아이오다이드 중의 4 g 라우로일 퍼옥사이드)을 1 ml/분의 속도로 1시간 동안 첨가하였다. 가스 공급 비율을 1:1의 에틸렌 및 테트라플루오로에틸렌으로 조절하고, 압력을 1103×10^3 Pa (160 psig)로 유지하였다. 약 67 g의 에틸렌을 첨가한 후, 에틸렌 및 테트라플루오로에틸렌 모두의 공급을 중단하였다. 반응물을 추가로 8시간 동안 70℃에서 가열하였다. 휘발성 물질을 실온에서 진공 증류에 의해 제거하였다. 주성분으로서 약 2:1의 비율로 1,1,2,2,5,5,6,6-옥타하이드로퍼플루오로-1-요오도옥탄 및 1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10-도데카하이드로퍼플루오로-1-요오도도데칸을 포함하는, 아이오다이드의 혼합물 (773 g)을 얻었다.

[0286]

1,1,2,2,5,5,6,6-옥타하이드로퍼플루오로-1-요오도옥탄 및 1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10-도데카하이드로퍼플루오로-1-요오도도데칸을 포함하는 아이오다이드의 혼합물 (46.5 g) 및 N-메틸포름아미드 (NMF) (273 ml)를 150℃로 19시간 동안 가열하였다. 반응 혼합물을 물 (4X500 ml)로 세정하여, 잔류물을 얻었다. 이러한 잔류물, 에탄올 (200 ml), 및 진한 염산 (1 ml)의 혼합물을 24시간 동안 약하게 환류시켰다 (85℃ 배스 온도). 반응 혼합물을 물 (300 ml)에 부었다. 고체를 물 (2X75 ml)로 세정하고, 진공 (2 torr) 하에 건조시켜, 주성분으로서 1,2,2,5,5,6,6-옥타하이드로퍼플루오로-1-옥탄을 및 1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10-도데카하이드로퍼플루오로-1-도데칸을 포함하는 알코올의 혼합물 (26.5 g)을 얻었다.

[0287]

반응 플라스크에, 데스모두르 N3300A HDI계 아이소시아네이트 (20.6 g, 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 사로부터 입수가 가능), 메틸 아이소부틸 케톤 (MIBK, 12.1 g) 및 MIBK 중의 0.005 M 다이부틸주석 다이라우레이트 용액 (1.5 g)을 주입하였다. 혼합물을 60℃로 가열한 후, 1,2,2,5,5,6,6-옥타하이드로퍼플루오로-1-옥탄을 및 1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10-도데카하이드로퍼플루오로-1-도데칸을 (33.3 g)의 혼합물을 일정하게

적가하였다. 첨가를 완료한 후에, 반응 온도를 85℃로 상승시켜 3시간 동안 유지하였다. MIBK 38.3 g 및 물 0.8 g 중에서 음과 처리된 상술한 바와 같이 제조된 플루오르화 반응성 입자 (0.05 g)를 포함하는 용액을 첨가하여, 얻어진 혼합물을 85℃에서 추가로 12시간 동안 가열 및 교반하였다. 그 다음에, 혼합물을 70℃로 냉각한 다음에, 70℃로 가열된, 미국 코네티컷주 그린위치 소재의 위트코 코포레이션으로부터 입수가 가능한 위트코 C-6094 (8.3 g)와 탈이온수 (87.6 g)의 혼합물을 첨가하였다. 혼합물의 음과 처리 후에, MIBK를 감압하에 증류시키고, 우유 필터를 통해 중력 여과하여, 원하는 에멀전 폴리머를 얻었다.

[0288] 실시예 3의 생성물을 0.95 kg/평방미터 (28 oz/평방야드)인 황색 나일론 6,6 시판 레벨 루프 카펫인 카펫에 적용하였다. 조성물을 물로 희석하고, 카펫 섬유 중량에 대해 800 ppm (그램당 마이크로그램)의 플루오르를 목표로 하여 25% 습윤 픽업으로 분무 적용을 사용해 카펫에 적용하였다. 그 후에 적어도 1분 동안 121℃ (250°F)의 페이스 섬유 온도를 달성하도록 오븐 경화하였다. 시험 방법 1, 2 및 3에 따라, 발수성, 발유성, 및 오염 방지성에 대해 카펫을 시험하였다. 결과는 표 5에 나타낸다.

[0289] 비교예 E

[0290] 본 예는 실시예 3에서와 같이 제조하였으나, 미립자 성분을 반응물에 첨가하지 않은 조성물을 나타낸다. 플라스크에, N3300A HDI계 아이소시아네이트 (20.6 g, 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 사로부터 입수 가능), 메틸 아이소부틸 케톤 (MIBK, 12.1 g) 및 MIBK 중의 0.005 M 다이부틸주석 다이라우레이트 용액 (2.5 g)을 주입하였다. 혼합물을 60℃로 가열한 후, 1,2,2,5,5,6,6-옥타하이드로퍼플루오로-1-옥탄올 및 1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10-도데카하이드로퍼플루오로-1-도데칸올 (33.3 g)의 혼합물을 일정하게 적가하였다. 첨가를 완료한 후에, 반응 온도를 85℃로 상승시켜 3시간 동안 유지하였다. 3시간 후에, MIBK (38.3 g) 및 물 (0.79 g)을 첨가하여, 얻어진 혼합물을 85℃에서 추가로 12시간 동안 가열 및 교반하였다. 그 다음에, 혼합물을 70℃로 냉각한 다음에, 70℃로 가열된, 미국 코네티컷주 그린위치 소재의 위트코 코포레이션으로부터 입수가 가능한 위트코 C-6094 (8.3 g)와 탈이온수 (87.6 g)의 혼합물을 첨가하였다. 혼합물의 음과 처리 후에, MIBK를 감압하에 증류시키고, 우유 필터를 통해 중력 여과하여, 원하는 에멀전 폴리머를 얻었다.

[0291] 비교예 E의 생성물을 0.95 kg/평방미터 (28 oz/평방야드)인 황색 나일론 6,6 시판 레벨 루프 카펫인 카펫에 적용하였다. 조성물을 물로 희석하고, 카펫 섬유 중량에 대해 800 ppm (그램당 마이크로그램)의 플루오르를 목표로 하여 25% 습윤 픽업으로 분무 적용을 사용해 카펫에 적용하였다. 그 후에 적어도 1분 동안 121℃ (250°F)의 페이스 섬유 온도를 달성하도록 오븐 경화하였다. 시험 방법 1, 2 및 3에 따라, 발수성, 발유성, 및 오염 방지성에 대해 카펫을 시험하였다. 결과는 표 5에 나타낸다.

[0292] 비교예 F

[0293] 본 예는 실시예 3에서와 같이 제조하였으나, 미립자 성분이 폴리머와 반응하지 않고 단순히 폴리머 형성 후에 폴리머와 물리적으로 혼합되는 조성물을 나타낸다. 플라스크에, N3300A HDI계 아이소시아네이트 (20.6 g, 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 사로부터 입수 가능), 메틸 아이소부틸 케톤 (MIBK, 12.1 g) 및 MIBK 중의 0.005 M 다이부틸주석 다이라우레이트 용액 (1.5 g)을 주입하였다. 혼합물을 60℃로 가열한 후, 1,2,2,5,5,6,6-옥타하이드로퍼플루오로-1-옥탄올 및 1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10-도데카하이드로퍼플루오로-1-도데칸올 (33.3 g)의 혼합물을 일정하게 적가하였다. 첨가를 완료한 후에, 반응 온도를 85℃로 상승시켜 3시간 동안 유지하였다. 3시간 후에, MIBK (35.0 g) 및 물 (0.8 g)을 첨가하여, 얻어진 혼합물을 85℃에서 추가로 12시간 동안 가열 및 교반하였다. 그 다음에, 혼합물을 70℃로 냉각한 후에, 미국 코네티컷주 그린위치 소재의 위트코 코포레이션으로부터 입수가 가능한 위트코 C-6094 (8.3 g)와 87.6 g의 탈이온수의 가열된 혼합물 (70℃)을 첨가하였다. 혼합물의 음과 처리 후에, MIBK를 감압하에 증류시키고, 우유 필터를 통해 중력 여과하여, 원하는 에멀전 폴리머를 얻었다. 그 다음에, 최종 에멀전에, 상술한 바와 같이 제조된 플루오르화 반응성 입자 (0.05 g)를 첨가한 후, 음과 처리하였다.

[0294] 비교예 F의 생성물을 0.95 kg/평방미터 (28 oz/평방야드)인 황색 나일론 6,6 상업 수준 루프 카펫인 카펫에 적용하였다. 조성물을 물로 희석하고, 카펫 섬유 중량에 대해 800 ppm (그램당 마이크로그램)의 플루오르를 목표로 하여 25% 습윤 픽업으로 분무 적용을 사용해 카펫에 적용하였다. 그 후에 적어도 1분 동안 121℃ (250°F)의 페이스 섬유 온도를 달성하도록 오븐 경화하였다. 시험 방법 1, 2 및 3에 따라, 발수성, 발유성, 및 오염 방지성에 대해 카펫을 시험하였다. 결과는 표 5에 나타낸다.

표 5

| 실시예 | 마이크로그램/ 그램 F | 발수성 | 발유성 | 오염 방지성 ΔE | ΔΔE |
|--------------|-----------------|-----|-----|--------------|-------|
| 실시예 3 | 800 | 2 | 4 | 17.03 | |
| 비교예 E | 800 | 2 | 5 | 18.23 | +1.20 |
| 비교예 F | 800 | 1 | 4 | 22.36 | +5.33 |
| 미처리 카펫 샘플 | 0 | 0 | 0 | 24.50 | +7.47 |
| | | | | | |
| 실시예 3 | 400 | 1 | 4 | 16.9 | |
| 비교예 E | 400 | 2 | 2 | 17.98 | +1.08 |

[0295]

[0296]

표 5는 실시예 3 (반응한 플루오르화 반응성 입자 함유), 비교예 E (입자 비함유) 및 비교예 F (플루오르화 반응성 입자와 블렌드된 비교예 E), 및 미처리 카펫 샘플에 대한 발수성, 발유성 및 오염 방지성의 결과를 나타낸다. 800 마이크로그램/그램 플루오르 로딩에서, 실시예 3은 비교예 E 및 비교예 F에 대해 유사한 발수성 및 발유성, 및 개선된 오염 방지성을 나타내었다. 실시예 3은 비교예 E 및 F에 비해 개선된 오염 방지성을 나타내었다. 400 마이크로그램/그램 로딩에서, 실시예 3은 동일한 플루오르 로딩에서 비교예 E에 비해 개선된 발유성 및 오염 방지성을 나타내었다.