(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. [7]
C07C 323/52

(11) 공개번호 특2002-0043590
(43) 공개일자 2002년06월10일

(21) 출원번호 10-2002-7003837
(22) 출원일자 2002년03월23일
번역문 제출일자 2002년03월23일
(86) 국제출원번호 PCT/US2000/02458
(86) 국제출원출원일자 2000년02월01일
(87) 국제공개번호 WO 2001/23351
(87) 국제공개일자 2001년04월05일

(81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아-헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀랜드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 라이베리아, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크메니스탄, 터어키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 코스타리카, 도미니카연방, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 그레나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 유고슬라비아, 짐바브웨,
AP ARIPO특허: 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 탄자니아,
EA 유라시아특허: 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크메니스탄,
EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀랜드, 사이프러스,
OA OAPI특허: 부르키나파소, 베넹, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기네, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기네비쏘,

(30) 우선권주장 09/404,747 1999년09월24일 미국(US)

(71) 출원인 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니
캐롤린 에이. 베이츠
미국 55144-1000 미네소타주 세인트 폴 쓰리엠 센터

(72) 발명자 자리왈라체탄피
미국미네소타주세인트폴피.오.박스33427
클룬토마스피
미국미네소타주세인트폴피.오.박스33427

(74) 대리인 구기완
김두규

심사청구 : 없음

(54) 플루오로케미컬 소중합체 및 그것의 용도

요약

본 발명은 신규한 플루오로케미컬 소중합체, 및 플루오로케미컬 소중합체 화합물과 열가소성 중합체 또는 열경화성 중합체를 포함하는 중합체 조성물을 제공한다. 중합체 조성물은 바람직한 발유성 및 발수성을 가진 섬유 및 필름과 같은 성형품을 제조하는 데 유용하다. 플루오로케미컬 소중합체 화합물은 플루오로지방족 현수기와 불소 무함유 지방족 현수기를 둘다 가진 소중합체 부분; 지방족 부분; 및 소중합체 부분을 지방족 부분에 연결하는 연결기를 포함하며, 상기 불소 무함유 지방족 현수기 또는 상기 지방족 부분 중 하나 이상은 탄소 원자수가 22 이상이다.

명세서

기술분야

본 발명은 현수 플루오로지방족과 불소 무함유 지방족기를 함유하는 소중합체 부분을 가진 플루오로케미컬 화합물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 플루오로케미컬 화합물을 포함하는 중합체 조성물 및 열가소성 조성물로 이루어진 성형품에 관한 것이다.

배경기술

문헌[H. C. Fielding, " Organofluorine Compounds and Their Applications" , R. E. Banks 편집,Society of Chemical Industry, p. 214(1979)]에 따르면, 표면활성제(즉, 계면활성제) 및 표면처리제로서의 유기불소 화합물의 실용성은 C_6 - C_{12} 플루오로카본기의 매우 낮은 자유 표면 에너지에 대부분 기인한다. 일반적으로, 전술한 유기불소 물질은 퍼플루오로알킬기, 통상적으로는 - C_nF_{2n+1} (식중, n은 3 이상이고, 그 기의 말단은 트리플루오로메틸, - CF_3 이다)와 같은 1가의 플루오로지방족 라디칼의 형태로 탄소 결합된 불소를 가진 것이다.

국제 출원 공개 WO 98/51723호(Allewaert 등)는 화학식 $M^f_mM_n$ - Q^l - T^l을 가진 플루오로케미컬 소중합체를 개시하며, 상기 식에서 $M^f_mM_n$은 불소화 단량체로부터 유도된 m 단위체와 불소가 없는 단량체로부터 유도된 n 단위체를 포함하는 플루오로케미컬 소중합체를 나타내며, m은 약 2 내지 40이고, n은 0 내지 20이며, T^l은 - OH 또는 - NH_2 이고, Q^l - T^l은 함께, T^l로 작용기화된 사슬 전달제에서 수소 원자를 제거함으로서 얻은 유기 잔기를 나타낸다.

유럽 공보 EP 0670358호에는 분자 내에 플루오로카본 세그먼트와 탄화수소 세그먼트를 가진 중합체 계면활성제가 기재되어 있으며, 폴리플루오로알킬기 함유 (메타)아크릴레이트와 8 개 이상의 탄소 원자를 가진 장쇄 (메타)아크릴 알킬 에스테르를 공중합시킴으로써 제조할 수 있다. 중합체 계면활성제는 탄화수소 오일 중 불소 함유 오일형 에멀션을 제조하는 데 유용하다.

문헌[J. Polymer Science, Part A 1988, 26, 2991(Chujo 등)]에는 티오말산의 존재 하에 퍼플루오로알킬에틸 아크릴레이트와 메틸 메타크릴레이트를 자유 라디칼 공중합시킴으로써 제조된 디카르복실 말단 거대단량체가 기재되어 있다. 또한, 공중합체를 얻기 위하여 적절한 촉매의 존재 하에 유기 디카르복실산 및 유기 디아민과의 그러한 거대단량체의 반응이 기재되어 있으며, 이 거대단량체는 폴리아미드 사슬에 그라프트된다.

몇 가지 특허는 특정한 플루오로케미컬을 열가소성 물질에 첨가하면 섬유와 같은 열가소성 물품에 발유성과 내오염성을 제공한다고 교시하였다. 예를 들면, 미국 특허 제5,025,052호(Crater 등)에는 1가 플루오로지방족 라디칼이 유기

연결기와 함께 5번 위치에 결합된 플루오로라디칼 함유 2-옥사졸리딘온 화합물의 용도가 기재되어 있다. 이 화합물들은 직물과 같은 섬유 재료의 표면 처리에 유용하고, 또한 용융 압출 또는 사출 성형에 의한 섬유, 필름 및 성형품의 제조에도 유용하다고 한다. 미국 특허 제5,380,778호(Buckanin)에는 바람직한 발유성 및 발수성을 가진 섬유 및 필름을 제공하기 위하여, 예컨대 압출 또는 성형에 의해 용융되고 성형될 수 있는 열가소성 조성물에서의 플루오로케미컬 아미노알콜의 용도가 기재되어 있다. 미국 특허 제5,451,622호(Boardman 등)에는 플루오로케미컬 피페라진 화합물과 열가소성 중합체의 용융 압출 혼합물에 의해 제조된 섬유 및 필름과 같은 성형품이 기재되어 있다. 미국 특허 제5,898,046호에는 열가소성 중합체와 플루오로카본/지방족 탄화수소 모노에스테르의 혼합물에 의해 형성된 발성 조성물이 기재되어 있으며, 지방족 탄화수소 부분은 약 12 내지 약 76 개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 국제 출원 공개 WO 97/22576호(Raiford 등)에는 열가소성 중합체 용융물에 첨가하여 저 표면장력 유체의 발성(repellency)을 열가소성 섬유, 직물, 부직포, 필름 또는 성형품에 부여하는 플루오로케미컬 디에스테르가 기재되어 있다. 국제 출원 공개 WO 99/05345호(Gasper 등)는 이량체 또는 삼량체 산으로부터 유도된 플루오로케미컬 에스테르 또는 아미드인 화합물과 합성 유기 중합체를 포함하는 소수성 및 소유성 섬유를 개시하였다. 미국 특허 제5,411,576호(Jones 등)에는 용융점이 약 25℃ 이상이고, 분자량이 약 500 내지 2500인 용융 가공성 플루오로케미컬과 멜트블로운 일렉트릿(melt blown electret) 미세섬유를 포함하는 유성 박무 내성(oily mist resistant) 일렉트릿 필터 매체가 기재되어 있으며, 플루오로케미컬은 탄소 원자수가 15 내지 50인 플루오로케미컬 피페라진, 옥사졸리딘온 또는 과불소화알칸이다. 미국 특허 제5,300,587호(Macia 등)에는 퍼플루오로폴리에테르와 열가소성 중합체를 혼합함으로써 제조된 발유성 중합체 조성물이 기재되어 있다. 미국 특허 제5,336,717호(Rolando 등)는 플루오로지방족기와 중합 가능한 이중 결합을 가진 플루오로케미컬 올레핀과 말단 올레핀성 결합을 가진 반응성 단량체로부터 유도된 플루오로케미컬 그라프트 공중합체를 개시하였다.

국제 출원 공개 WO 98/15598호(Yamaguchi 등)에는, 예컨대 열가소성 또는 열경화성 수지 및 퍼플루오로알킬화 중합체를 포함하는 주방용품 및 목욕실용품에 유용한 발수성 및 발유성 수지 조성물이 기재되어 있으며, 그러한 조성물은 내오염성 및 성형성이 우수하다. 퍼플루오로알킬 중합체는 탄소 원자수가 5 내지 18인 퍼플루오로알킬기 함유 (메타)아크릴 에스테르와 친수성기 함유 (메타)아크릴 에스테르, 그리고 C_1-C_{25} (메타)아크릴산 알킬 에스테르, 바람직하게는 C_8-C_{22} 알킬 에스테르일 수 있는 임의의 공중합 가능한 공단량체의 공중합체일 수 있다.

이러한 플루오로케미컬 용융 첨가제는 임의의 환경에서 열가소성 수지에 충분한 소수성 및/또는 소유성을 부가할 수 있는 반면에, 통상적으로 이들은 공업상 종종 대면하게 되는 용융 처리 온도인 300℃ 이상에서 열 안정성이 불량하게 되며, 또한 이들은 매우 고가이어서 그 상업적 용도가 제한을 받는다.

수년 동안, 부직포 섬유 필터 웹은 Naval Research Laboratories의 리포트 제4364호(" Manufacture of Super Fine Organic Fibers" , Van Wente 등, 1954년 5월 발행)에 기재된 유형의 멜트블로우 장치를 사용하여 폴리프로필렌으로부터 제조하였다. 그러한 멜트블로운 미세섬유 웹은, 예컨대 안면 마스크 및 정수기와 같은 미립자 오염물을 여과하기 위한, 그리고, 예컨대 물에서 오일을 제거하기 위한 기타 목적을 위한 사용이 계속 확산되고 있다.

공기로부터 미립자 오염물을 제거하기 위한 섬유상 필터도 섬유 연축된(fibrillated) 폴리프로필렌 필름으로부터 제조된다. 일렉트릿 여과 증강은 필름을 섬유 연축시키기 전에 정전기 하전시킴으로써 제공할 수 있다. 폴리에스테르, 폴리카르보네이트 등과 같은 통상의 중합체는 고하전된 일렉트릿을 생성하도록 처리할 수 있지만, 이러한 하전은 특히 습한 조건 하에서 보통 수명이 짧다. 일렉트릿 구조물은 마이크로폰, 헤드폰 및 스피커와 같은 전자 음향 장치에서, 집전 제어, 고전압 정전기 발생기, 정전기 레코더 및 기타 분야에서 정전기 부재로서의 용도를 찾아볼 수 있는 필름 또는 시트일 수 있다.

발명의 상세한 설명

발명의 개요

본 발명은

(i) 플루오로지방족 현수기와 불소 무함유 지방족 현수기를 둘다 가진 소중합체 부분;

(ii) 지방족 부분; 및

(iii) 소중합체 부분을 지방족 부분에 연결하는 연결기

를 포함하는 플루오로케미컬 소중합체를 제공하며, 상기 불소 무함유 지방족기 또는 상기 지방족 부분 중 하나 이상은 탄소 원자수가 22 이상이다.

본 발명은 플루오로케미컬 소중합체 및 열가소성 또는 열경화성 중합체를 포함하는 중합체 조성물을 더 제공한다. 본 발명의 중합체 조성물은 그 표면이 우수한 발유성 및 발수성을 나타내는 섬유, 필름 및 성형품과 같은 성형된 물품을 생성하도록, 예컨대 압출 또는 성형에 의해 용융 또는 성형할 수 있다. 발성 중합체 조성물은 체액에 대한 발성이 조절되는 의료용 가운 및 드레이프에 사용된 부직포의 제조에 특히 유용하다. 본 발명의 발성 중합체 조성물로 제조된 필름은, 예를 들면 내습성 및/또는 내유성 패키징, 릴리스 라이너 및 다층 구조물에 유용하다.

다른 양태에서, 본 발명은 본 발명의 발성 중합체 조성물로부터 제조된 폴리프로필렌 일렉트릿 섬유를 포함하는 유성 박무 내성 일렉트릿 필터 매체를 제공하며, 불소화 화합물은 용융 온도가 25℃ 이상이다. 섬유는 멜트블로운 미세섬유의 형태인 것이 바람직할 수 있다.

다른 양태에서, 본 발명은 본 발명의 발성 중합체 조성물로부터 제조된 일렉트릿 필터 매체를 통하여 공기를 통과시키는 단계를 포함하는, 유성 에어로솔 입자를 함유하는 공기로부터 미립자 물질을 여과하는 방법을 제공한다. 본 발명의 일렉트릿 필터 매체는 유성 에어로솔에 노출시 일렉트릿 여과 증강을 향상시키고, 그 증강을 유지시킨다. 또한, 본 발명의 일렉트릿 필터 매체는 가속화된 에이징 조건 하에서 하전 수준을 증강시키는 기능적 여과를 유지한다.

현재 입수 가능하고, 일부는 멜트블로운 폴리프로필렌 미세섬유로 제조되며, 다른 것은 섬유 연축된 폴리프로필렌 필름으로 제조된 섬유상 폴리프로필렌 일렉트릿 필터는 열 안정한 일렉트릿 여과 증강을 나타낼 수 있다. 불행히도, 멜트블로운 미세섬유이거나 섬유 연축 필름이건 간에, 폴리프로필렌으로 제조된 섬유상 일렉트릿 필터는 유성 에어로솔에 노출시 임의의 목적에 요망되는 것보다 더 신속하게 이들의 일렉트릿 증강된 여과 효율을 잃게 되는 경향이 있다. 에어로솔 오일의 존재 하에, 특히 인공 호흡 장치에서 공기 필터의 장기간 효율을 개선하는 것이 필요하다.

본 발명의 신규한 섬유상 일렉트릿 필터 매체는 안면 마스크와 같은 인공 호흡 장치의 공기 필터 부재로서, 또는 가열, 배기 및 공기 조절과 같은 목적에 특히 유용하다. 인공 호흡 장치 용도에서, 신규한 일렉트릿 필터 매체는 성형 또는 반으로 접힌 안면 마스크, 대체 가능한 카트리지 또는 캐니스터, 또는 프리필터(prefilter) 의 형태일 수 있다. 그러한 용도에서, 본 발명의 공기 필터 부재는 담배 연기 또는 연소 엔진으로부터의 연기 중에 존재하는 것과 같은 유성 에어로솔을 제거하는 데 놀라울 정도로 효과적이다. 인공 호흡 장치에서와 같이 공기 필터 매체로 사용하는 경우, 일렉트릿 필터 매체는 100% 폴리프로필렌 섬유로 제조된 필적할 만한 일렉트릿 필터 매체보다 놀라울 정도로 더 나은 여과 성능을 가진다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 열가소성 또는 열경화성 중합체와, 하기 화학식 I 또는 II의 1 종 이상의 플루오로케미컬 소중합체 화합물을 포함하는 플루오로케미컬 조성물을 제공한다:

화학식 I

$[(A)_m - L]_n R$

화학식 II

$(A)_m [L - R]_n$

상기 식에서,

m은 1 또는 2이고;

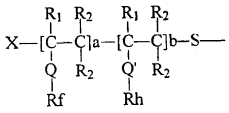
n은 1 내지 4이며;

각각의 L은 독립적으로 연결기를 포함하고;

각각의 R은 포화 또는 불포화 지방족 부분이며;

각각의 A는 하기 화학식 III의 플루오로케미컬 소중합체 부분이고;

화학식 III



상기 식에서, a + b의 합계는 A가 소중합체가 되도록 하는 숫자이며;

R_1은 수소, 할로겐, 또는 1 내지 약 4 개의 탄소 원자를 함유하는 직쇄 또는 분지쇄 알킬이고;

각각의 R_2는 독립적으로 수소 또는 1 내지 약 4 개의 탄소 원자를 함유하는 직쇄 또는 분지쇄 알킬이며;

Q 및 Q'은 각기 독립적으로 공유 결합 또는 유기 연결기이고;

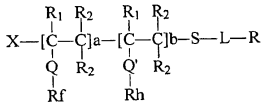
R_f는 완전 불소화 말단기를 포함하는 $-(CF_2)_7CF_3$와 같은 플루오로지방족기이며;

R_h는 불소 무함유 지방족이고;

X는 수소 원자 또는 자유 라디칼 개시제로부터 유도된 기(예컨대, t-부톡시)이며, 상기 R기 또는 R_h기 중 1 이상은 탄소 원자수가 22 이상이다.

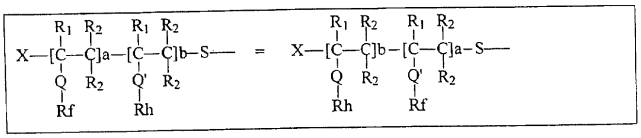
바람직하게는, 화학식 I 및 II에 관하여, m과 n은 모두 하기 화학식 IV의 불소화 화합물을 생성하록 1이다:

화학식 IV



a:b의 비는 4:1 이상인 것이 바람직하다.

화학식 III 및 IV에 관하여, 소중합체는 불소화 세그먼트와 불소 무함유 세그먼트의 랜덤 분포를 갖거나, 또는 소중합체가 불소화 세그먼트와 불소 무함유 세그먼트의 " 블록" 을 포함하는 경우 순차 배열을 갖는다는 것을 이해해야 할 것이다. 또한, 불소화 단량체와 불소 무함유 단량체로부터 유도된 단위체의 상대적 위치는 X 및 S 부분에 관하여 변할 수 있다는 것을 이해해야 할 것이다. 본질적으로, 하기 구조가 모두 본 발명의 범주 내에 있다:



전술하고, 또한 화학식 I 내지 화학식 IV로 나타낸 바와 같이, 본 발명의 플루오로케미컬 조성물은 일반적으로 세 가지 주요 부분, 즉 현수 불소화 및 불소 무함유 부분을 가진 플루오로케미컬 소중합체 부분 " A" , 비중합체 연결기 " L" 및 지방족 부분 " R" 을 갖는 불소화 화합물을 포함한다. 소중합체 부분과 유기 부분은 연결기 L에 의해 함께 연결된다. 연결기는 공유 결합일 수 있거나, 알콜, 아민 또는 티올과 같은 친핵체와 카르복실산, 에스테르, 할로겐화아실, 술포네이트 에스테르, 시아네이트 또는 이소시아네이트 같은 친전자체 간의 축합 반응으로부터 생성될 수 있거나, 또는 전술한 바와 같은 친핵체와 이탈기를 가진 부분 간의 친핵성 치환 반응, 예컨대 알콜(또는 알콕시드) 및 할로겐화알킬(할로겐화알킬의 할로겐 원자는 이탈기 역할을 한다) 간의 반응으로부터 생성될 수 있다.

적절한 이탈기 L의 예로는 공유 결합, 직쇄, 분지쇄 또는 고리 알킬렌, 아릴렌, 아랄킬렌, 옥시, 옥소, 히드록시, 티오, 술포닐, 술폭시, 아미노, 이미노, 술폰아미도, 카르복사미도, 카르보닐옥시, 우레탄일렌, 우릴렌, 및 술폰아미도알킬렌과 같은 이들의 조합이 있다.

소중합체 부분의 현수 성분은 본 명세서에서 R_f기로 나타낸 플루오로지방족기이다. 본 발명의 불소화 화합물은 서로 인접한 다수의 현수 R_f기(예컨대, 4 내지 약 10)를 함유하며, 화합물의 총 중량을 기준으로 약 5 중량% 내지 약 80 중량% 불소를 함유하는 것이 바람직하고, 약 10 중량% 내지 약 65 중량% 불소를 함유하는 것이 보다 바람직하며, 약 12 중량% 내지 약 60 중량% 불소를 함유하는 것이 가장 바람직하고, 불소의 위치는 필수적으로 R_f기 내에 있다. 각각의 R_f는 안정하고, 비활성이며, 비극성이고, 바람직하게는 포화이며, 소유성 및 소수성인 1가의 부분이다. R_f는 약 3 개 이상의 탄소 원자를 함유하는 것이 바람직하고, 3 내지 약 20 개의 탄소 원자를 함유하는 것이 보다 바람직하며, 약 4 내지 약 14 개의 탄소 원자를 함유하는 것이 가장 바람직하다. R_f는 직쇄, 분지쇄 또는 고리 불소화 알킬렌기 또는 이들의 조합, 또는 직쇄, 분지쇄 또는 고리 알킬렌기와의 조합을 함유할 수 있다. R_f는 중합 가능한 올레핀계 불포화기가 없는 것이 바람직하며, 임의로 2가 산소 또는 3가 질소와 같은 현수형 이종 원자를 함유할 수 있다. R_f는 약 40 중량% 내지 약 78 중량% 불소를 함유하는 것이 바람직하고, 약 50 중량% 내지 약 78 중량% 불소를 함유하는 것이 보다 바람직하다. R_f기의 말단은 완전히 불소화된 말단기를 함유한다. 이 말단기는 7 개 이상의 불소 원자를 함유하는 것이 바람직하며, 예컨대 $CF_3CF_2CF_2-$, $(CF_3)_2CF-$ 등이 있다. 과불소화 지방족기(즉, 화학식 C_oF_{2o+1} 의 것, 식중 o는 4 내지 14이다)가 R_f의 가장 바람직한 구체예이다.

화학식 I 내지 화학식 IV의 화합물에서 R_h로 나타낸 불소 무함유 지방족 부분은 1 내지 75 개의 탄소 원자를 가진 1가, 직쇄 또는 분지쇄, 포화 또는 불포화, 고리 또는 비고리형(또는 이들의 임의의 조합) 불소 무함유 지방족기이다. 바람직한 것은 아니지만, R_h는 방향족 고리를 함유할 수도 있다. 유기 부분 R_h에 고려되는 구조물의 범위는 이하에 상세하게 설명된 반응도의 단계에 사용하기에 적절한 화합물을 참고하면 보다 더 잘 이해하게 될 것이다. R_h는 구조식 $-C_nH_{2n+1}$의 1가 직쇄 알킬기가 바람직하며, 상기 식에서, n은 1 내지 75, 바람직하게는 12 내지 75, 가장 바람직하게는 18 내지 60이다. R_h는 현수형 산소 원자를 함유할 수 있다. 화학식 II에서와 같이 1 이상의 R_h기가 존재하는 경우, 또는 n이 화학식 I에서와 같이 1 이상인 경우, R_h기 내 탄소 원자의 합계는 100 이하의 탄소 원자인 것이 바람직하다.

화학식 I 내지 화학식 IV의 화합물에서 R로 나타낸 유기 지방족 부분은 탄소 원자수가 1 내지 75인 1가, 2가, 3가 또는 4가의 직쇄 또는 분지쇄, 포화 또는 불포화, 고리 또는 비고리형(또는 이들의 임의의 조합) 유기 지방족기이다. 바람직한 것은 아니지만, R은 방향족 고리를 함유하고, 불소화될 수도 있다(즉, $R = R_f$). 원자가는 화학식 I에서 n의 값과 동일하고, 화학식 II에서 1과 동일하다. 유기 부분 R에 대해 고려되는 구조물의 범위는 이하에 상세하게 설명된 반응도의 단계에 사용하기에 적절한 화합물을 참고하면 보다 더 잘 이해하게 될 것이다. R은 화학식 $-C_nH_{2n+1}$의 1가 직쇄 알킬기인 것이 바람직하며, 상기 식에서, n은 1 내지 75, 바람직하게는 12 내지 75, 가장 바람직하게는 18 내지 60이다. 화학식 II에서와 같이 1 이상의 R기가 존재하는 경우, 또는 n이 화학식 I에서와 같이 1 이상인 경우, R기 내 탄소 원자의 합계는 100 이하의 탄소 원자인 것이 바람직하다.

R_h기 또는 R기 중 하나 이상은 탄소 원자수가 ≥ 22이다. 그러한 화합물은 신규하고, 발유성 및 DOP 성능을 향상시킨다(여과용 블로운 미세섬유의 제조에서 용융 첨가제로서 사용하는 경우).

플루오로케미컬 소중합체 부분의 지방족 골격은 그 부분에 소중합성을 부여하기에 충분한 수의 중합 단위체를 포함한다. 지방족 골격은 불소화 단량체 및 불소 무함유 단량체(즉, 전술한 바와 같이 불소화 지방족기 R_f 및 불소 무함유 지방족기 R_h를 함유하는 단량체)로부터 유도된 5 내지 약 10 개의 중합 단위체(화학식 IV에서 "a" 및 "b")를 포함하는 것이 바람직하며, 지방족 골격이 5 내지 약 8 개의 중합 단위체를 포함하는 것이 보다 바람직하고, 약 5 개의 중합 단위체를 포함하는 것이 가장 바람직하다.

일반적으로, 본 발명의 플루오로케미컬 조성물은 알킬화 플루오로케미컬 소중합체 화합물의 혼합물을 포함한다. 따라서, 화합물들은 종종 본 명세서에서 특정 치환기의 비정수(예컨대, "a = 4.7")를 가진 것으로 언급되기도 한다. 그러한 경우, 그 숫자는 평균을 나타내는 것이며, 치환기의 분수 포함을 나타내려는 것은 아니다. 본 명세서에서 사용되는 용어 "소중합체" 또는 "소중합성"은 다수의 중합 단위체를 함유하지만, 중합체에 존재하는 중합 단위체의 수보다는 작은 화합물을 나타낸다(예컨대, 5 내지 약 20 중합 단위체의 사슬은 "소중합성"으로 고려한다).

플루오로지방족기 R_f 및 불소 무함유 지방족기는 본 발명에서 사용된 화학식에서 각기 Q 및 Q'으로서 나타낸 연결기에 의해 유기 부분(즉, 소중합체 골격 또는 단량체의 불포화 부분)에 각기 연결되어 있다. Q 및 Q'은 독립적으로, 공유 결합, 2가 알킬렌일 수 있는 연결기, 또는 알콜, 아민 또는 티올과 같은 친핵체와, 에스테르, 산 할로겐화물, 이소시아네이트, 술포닐 핼라이드, 술포닐 에스테르와 같은 친전자체의 축합 반응으로부터 생성될 수 있는 기이거나, 또는 친핵성 기와 이탈기 간의 치환 반응으로부터 생성될 수 있는 기이다. 각각의 Q 및 Q'은 독립적으로 선택되며, 1 내지 약 20 개의 탄소 원자를 함유하는 것이 바람직하고, 현수형 산소, 질소, 황 또는 규소 함유 기 또는 이들의 조합을 임의로 함유할 수 있다. Q 및 Q'은 자유 라디칼 소중합화를 실질적으로 방해하는 작용기(예컨대, 중합 가능한 올렌핀계 이중 결합, 티올, 쿠밀 수소와 같은 용이하게 제거되는 수소 및 당업계의 숙련자에게 공지된 기타 그러한 작용기)가 없는 것이 바람직하다. 적절한 연결기 Q 및 Q'의 예로는 직쇄, 분지쇄 또는 고리 알킬렌, 아릴렌, 아랄킬렌; 옥시, 옥소, 히드록시, 티오, 술포닐, 술폭시, 아미노, 이미노, 술폰아미도, 카르복사미도, 카르보닐옥시, 우레탄일렌, 우릴렌 및 이들의 조합, 예컨대 술폰아미도알킬렌이 있다. 연결기 Q는 공유 결합 또는 술폰아미도알킬렌기인 것이 바람직하다. 연결기 Q'은 공유 결합인 것이 바람직하다.

적절한 연결기 Q 및 Q'으로는 공유 결합 이외에도 하기 구조물들이 있다. 이 리스트에 대하여, 각각의 k는 독립적으로 0 내지 약 20의 정수이다. R_1'은 수소, 페닐 또는 1 내지 약 4 개의 탄소 원자의 알킬이고, R_2'은 1 내지 약 20 개의 탄소 원자의 알킬이다. 각각의 구조물은 비지향성인데, 즉 $-(CH_2)_kC(O)O-$는 $-O(O)C(CH_2)_k-$와 동일한 것이다.

[표 1]

본 발명의 불소화 화합물 및 플루오로케미컬 조성물은 화학식 I 내지 화학식 IV에 나타낸 구체예를 참고로 설명한다. 이러한 구체예에서, 연결기 L은 플루오로케미컬 소중합체 부분 A를 지방족기 R에 연결시킨다. 각각의 연결기 L은 공유 결합, 2가 또는 다가 알킬렌기, 또는 알콜, 아민 또는 티올과 같은 친핵체와, 에스테르, 산 할로겐화물, 이소시아네이트, 술포닐 핼라이드, 술포닐 에스테르와 같은 친전자체의 축합 반응으로부터 생성될 수 있는 기이거나, 또는 친핵성 기와 이탈기 간의 치환 반응으로부터 생성될 수 있는 기일 수 있다. 각각의 L은 독립적으로 선택되며, 1 내지 약 20 개의 탄소 원자를 함유하는 것이 바람직하고, 헤수형(즉, 사슬내) 산소, 질소, 황 또는 규소 함유 기 또는 이들의 조합을 임의로 함유할 수 있다. L은 자유 라디칼 소중합화를 실질적으로 방해하는 작용기(예컨대, 중합 가능한 올렌핀계 이중 결합, 티올, 쿠밀 수소와 같은 용이하게 제거되는 수소 및 당업계의 숙련자에게 공지된 기타 그러한 작용기)가 없는 것이 바람직하다. 적절한 연결기 L의 예로는 직쇄, 분지쇄 또는 고리 알킬렌, 아릴렌, 아랄킬렌, 옥시, 옥소, 술포닐, 술폭시, 아미노, 이미노, 술폰아미도, 카르복사미도, 카르보닐옥시, 우레탄일렌, 우레일렌 및 이들의 조합, 예컨대 술폰아미도알킬렌이 있다. 연결기 L은 공유 결합 및 하기 구조물인 것이 바람직하며, 식중, 각각의 k는 독립적으로 0 내지 약 20의 정수이고, R_1 '은 수소, 페닐 또는 1 내지 약 4 개의 탄소 원자의 알킬이며, R_2 '은 1 내지 약 20 개의 탄소 원자의 알킬이다.

[표 2]

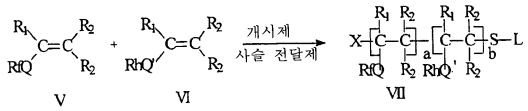
이제, 상기 화학식 I 내지 화학식 IV로 되돌아가보면, R_1 은 수소, 할로겐(예컨대, 플루오로, 클로로, 브로모) 또는 1 내지 약 4 개의 탄소 원자의 직쇄 또는 분지쇄 알킬(예컨대, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸 등)이다. 각각의 R_2 는 독립적으로 수소 또는 1 내지 약 4 개의 탄소 원자의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이다.

X는 자유 라디칼 개시제로부터 유도되는 기이다. 본 명세서에서 사용되는 용어 " 자유 라디칼 개시제" 는 동질 분해 반응시 개시 라디칼을 제공하는 유기 아조 화합물, 유기 과산화물(예컨대, 과산화디아실, 퍼옥시에스테르, 퍼옥시디알킬) 등과 같은 통상의 화합물 중 임의의 것을 나타낸다. 본 명세서에서 사용되는 용어 " 자유 라디칼 개시제로부터 유도되는 기" 는 자유 라디칼 개시제의 동질 분해시 형성되는 개시 라디칼을 나타낸다.

적절한 기 X는 수소 원자, t-부톡시(디-t-부틸 퍼옥시드로부터 유도됨) 및 벤조일옥시(벤조일 퍼옥시드로부터 유도됨)와 같은 비반응성기, 및 $-CCH_3(CN)CH_2CH_2CO_2H$(아조-4-시아노이소발레르산으로부터 유도됨), $-C(CH_3)_2CN$(아조이소부티로니트릴로부터 유도됨), 그리고 기타 공지의 작용성 아조 화합물, 예컨대 2,2'-아조비스[N-(4-클로로페닐)-2-메틸프로피온아미딘]-이염산염; 2,2'-아조비스[N-(4-히드록시페닐)-2-메틸프로피온아미딘]이염산염; 2,2'-아조비스[N-(4-아미노페닐)-2-메틸프로피온아미딘]사염산염; 2,2'-아조비스[2-메틸-N-2프로펜일프로피온아미딘]이염산염; 2,2'-아조비스[N-(2-히드록시에틸)-2-메틸프로피온아미딘]이염산염; 2,2'-아조비스[2-메틸-N-(2-히드록시에틸)프로피온아미드]; 2,2'-아조비스[2-(히드록시메틸)프로피오니트릴]; 2,2'-아조비스[2-메틸-N-[1,1-비스(히드록시메틸)-2-히드록시에틸]프로피온아미드]; 및 2,2'-아조비스{2-메틸-N-[1,1-비스(히드록시메틸)에틸]프로피온아미드}로부터 유도되는 것들과 같은 반응성기가 있다. 바람직한 기 X는 상기 열거된 것들을 포함한다.

화학식 I, II 및 IV의 플루오로케미컬 화합물은 하기 반응식 1에 따라서 자유 라디칼 개시제와 화학식 $L(SH)_m$ (m = 1인 경우)의 사슬 전달제의 존재 하에 불포화 불소화 화합물(V)의 소중합화에 의해 제조할 수 있다:

반응식 1

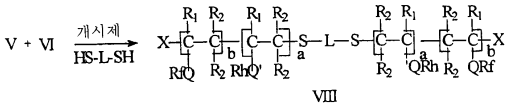


V VI VII

부분 "L"은 화학식 I, II 및 IV의 연결기 부분 L에 해당한다.

사슬 전달제가 1 이상의 술프히드릴기를 함유하는 경우, 다중 소중합기 A는 연결기 L을 통하여 1 이상의 지방족 R기에 연결될 수 있다. 예를 들면, 사슬 전달제가 2 이상의 술프히드릴기를 함유하는 경우, 2 개의 소중합기 A는 다음과 같이 L에 연결될 수 있다:

반응식 2



VIII

화학식 V의 화합물과 그 제조 방법은 공지되어 있으며, 예컨대 미국 특허 제2,803,615호(Ahlbrecht 등) 및 미국 특허 제2,841,573호(Ahlbrecht 등)에 개시되어 있다. 그러한 화합물들의 예로는 불소화 술폰아미도기를 함유하는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 비닐 에테르 및 알릴 화합물, 플루오로케미컬 텔로머 알콜, 플루오로케미컬 티올 등으로부터 유도된 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트와 같은 플루오로케미컬 단량체의 일반 부류가 있다. 화학식 V의 바람직한 화합물로는 N-메틸 퍼플루오로옥탄술폰아미도에틸 아크릴레이트, N-메틸 퍼플루오로옥탄술폰아미도에틸 메타크릴레이트, N-에틸 퍼플루오로옥탄술폰아미도에틸 아크릴레이트, N-에틸 퍼플루오로헥실술폰아미도에틸 메타릴레이트, 이소시아나토에틸 메타크릴레이트와 N-메틸퍼플루오로옥탄술폰아미도에틸 알콜의 반응 생성물, 1,1-디히드로퍼플루오로옥틸 아크릴레이트, N-메틸 퍼플루오로옥탄술폰아미도에틸 비닐 에테르, $C_8F_{17}SO_2NHCH_2CH=CH_2$, $C_8F_{17}SO_2NCH_3CH_2CH=CH_2$, 그리고 퍼플루오로시클로헥실 아크릴레이트($c-C_6H_{11}CH_2OCOCH=CH_2$) 및 사량체 헥사플루오로프로필렌옥시드 디히드로아크릴레이트와 같은 기타의 것이 있다.

화학식 VI의 화합물은 알킬 아크릴레이트 에스테르, 비닐 아세테이트, 스티렌, 알킬 비닐 에테르, 알킬 메타크릴레이트 에스테르, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 N-비닐피롤리딘 중에서 선택될 수 있다. 본 발명에서 유용한 알킬 아크릴레이트 에스테르 단량체로는 C_1 - C_{50} 알킬기를 함유하는 알킬 에스테르의 직쇄, 고리 및 분지쇄 이성질체가 있다. 알킬 아크릴레이트 에스테르의 유용한 특정예로는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-프로필 아크릴레이트, 2-부틸 아크릴레이트, 이소아밀 아크릴레이트, n-헥실 아크릴레이트, 헵틸 아크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 노닐 아크릴레이트, 데실 아크릴레이트, 운데실 아크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, 트리데실 아크릴레이트 및 테트라데실 아크릴레이트가 있다. 성능을 고려하면, 바람직한 알킬 아크릴레이트 에스테르(R_h기)는 "R" 기가 22 개 이하의 탄소 원자를 가질 경우, C_{22} - C_{50} 알킬기를 갖는 것이다. 그 역도 성립한다.

사슬 전달제 $L(SH)_m$이 작용기를 갖는 경우, 화학식 VII(반응도 1)의 화합물은 작용성 지방족 화합물과 더 반응하여 연결기 L을 형성하고, R기를 화학식 I, II 및 IV의 화합물에 도입한다. 사슬 전달제와 지방족 화합물 상의 작용기의 성질은 이들이 서로에 대하여 반응성이어서 L 연결기를 형성하도록 선택된다. 상호 반응쌍의 예로는 알콜 또는 아민과 반응하는 아실기(예컨대, 카르복실산, 아실 핼라이드 또는 에스테르), 할로겐화물 또는 토실레이트와 같은 '이탈기"와 반응하는 알콜 또는 아민, 및 알콜 또는 아민과 반응하는 이소시아네이트이다.

화학식 VII 또는 화학식 VIII의 화합물은 적절한 작용기화 사슬 전달제 $L(SH)_m$의 사용을 통하여 L 연결기(술프히드릴 기(들) 이외에) 상에 작용기를 제공할 수 있으며, 여기서 L은 작용기를 포함한다. 사슬 전달제 내에 포함시키기 위한 적절한 작용기로는 히드록시, 아미노, 할로, 에폭시, 할로포르밀, 아지리딘일, 이들의 산기 및 염이 있으며, 친전자체 또는 친핵체와 반응하거나, 또는 그러한 기로 더 변환될 수 있다. 작용기화 사슬 전달제를 사용하면, 화학식 I 및 II의 "R" 기를 차후에 도입할 수 있다. 예를 들면, 사슬 전달제의 "L" 기는 친전자성 에스테르 부분으로 치환될 수 있다. 이 에스테르 부분은 친핵성 히드록실기를 가진 지방족 알콜과의 추가 반응에 의하여 장쇄 "R" 기를 도입할 수 있다. 두 개의 부분 간의 반응은 에스테르 연결기를 생성하며, 이로써 플루오로케미컬 소중합체 부분 A와 지방족 부분 R을 연결한다. 대안으로, 예를 들면, L 부분은 지방족 에스테르와 반응하여 플루오로케미컬 소중합체 부분 A와 지방족 부분 R을 연결할 수 있는 히드록실기로 치환될 수 있다.

그러한 작용기화 사슬 전달제의 예로는 2-메르캅토에탄올, 메르캅토아세트산, 2-메르캅토벤즈이미다졸, 2-메르캅토벤조산, 2-메르캅토벤조티아졸, 2-메르캅토벤즈옥사졸, 3-메르캅토-2-부탄올, 2-메르캅토술폰산, 2-메르캅토니코틴산, 4-히드록시티오페노 3-메르캅토-1,2-프로판디올, 1-메르캅토-2-프로판올, 2-메르캅토프로피온산, N-(2-메르캅토프로피온일)글리신, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 2-메르캅토피리딘, 2-메르캅토피리딘-N-옥시드, 2-메르캅토피리딘올, 메르캅토숙신산, 2,3-메르캅토프로판술폰산, 2,3-디메르캅토프로판올, 2,3-디메르캅토숙신산, 시스틴, 시스틴 염산염, 시스틴 에틸 에스테르가 있다. 바람직한 작용기화 사슬 전달제로는 2-메르캅토에탄올, 3-메르캅토-1,2-프로판디올, 4-메르캅토부탄올, 11-메르캅토운데칸올, 메르캅토아세트산, 3-메르캅토프로피온산, 12-메르캅토도데칸산, 2-메르캅토에틸아민, 1-클로로-6-메르캅토-4-옥사헥산-2-올, 2,3-디메르캅토숙신산, 2,3-디메르캅토프로판올, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 2-클로로에탄티올, 2-아미노-3-메르캅토프로피온산, 및 2-메르캅토에틸아민과 카프로락탐의 부가물과 같은 화합물이 있다.

유리하게는, 화학식 I, II 및 IV의 R기는 비작용성 사슬 전달제를 사용함으로써 도입할 수 있다. 비작용기화 사슬 전달제는 라디칼 연쇄 반응을 종결시킬 수 있는 기(예컨대, 술프히드릴)를 함유하지만, 친핵체, 친전자체와 반응할 수 있거나, 또는 치환 반응을 수행할 수 있는 기를 더 함유하지 않는 것들이다. 그러한 경우, $L(SH)_n$의 지방족 부분은 화학식 I 및 II의 지방족기 R을 제공한다. 그러한 화합물로는 모노티올, 디티올 및 폴리티올, 예컨대 에탄티올, 프로판티올, 부탄티올, 헥산티올, n-옥틸티올, t-도데실티올, 2-메르캅토에틸 에테르, 2-메르캅토이미다졸, 2-메르캅토에틸술피드, 2-메르캅토이미다졸, 8-메르캅토멘톤, 2,5-디메르캅토-1,3,4-티아디아졸, 3,4-톨루엔디티올, o-, m- 및 p-티오크레솔, 에틸시클로헥산디티올, p-멘탄-2,9-디티올, 1,2-에탄디티올, 2-메르캅토피리미딘 등이 있다. 탄소 원자수가 12 내지 75인 더 장쇄의 알킬 티올이 바람직하다.

작용기화가 되든 안되든 간에, 사슬 전달제는 소중합체 내 중합 단량체 단위체의 수를 제어하기에 충분한 양으로 존재한다. 일반적으로, 사슬 전달제는 조합된 올레핀성 단량체 V 및 VI의 당량당 약 0.025 내지 약 0.2 당량의 양으로 사용된다.

또한, 소중합화 공정에서 X에 관하여 전술한 바와 같은 자유 라디칼 개시제가 존재한다. 그러한 화합물들은 당업계의 숙련자에게 공지되어 있으며, 퍼술페이트, 아조 화합물, 예컨대 아조이소부티로니트릴 및 아조-2-시아노발레르산 등, 히드로퍼옥시드, 예컨대 쿠멘, t-부틸 및 t-아밀 히드로퍼옥시드, 디알킬 퍼옥시드, 예컨대 디-t-부틸 및 디쿠밀 퍼옥시드, 퍼옥시에스테르, 예컨대 t-부틸 퍼벤조에이트 및 디-t-부틸퍼옥시 프탈레이트, 디아실퍼옥시드, 예컨대 벤조일 퍼옥시드 및 라우로일 퍼옥시드가 있다.

개시제에 의해 형성된 개시 라디칼은 사용되는 개시제의 종류와 양에 따라서 다양한 범위로 플루오로케미컬 소중합체에 도입할 수 있다. 개시제의 적절한 양은 사용되는 특정 개시제 및 기타 반응물에 좌우된다. 반응 내에서 다른 모든 반응물의 총 중량을 기준으로 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량%, 바람직하게는 약 0.1 중량% 내지 약 0.8 중량% 및 가장 바람직하게는 약 0.2 중량% 내지 0.5 중량%의 개시제를 사용할 수 있다.

반응도 1 및 2의 소중합화 반응은 유기 자유 라디칼 반응에 적절한 임의의 용매 중에서 수행할 수 있다. 반응물은 임의의 적절한 농도, 예컨대 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 5 중량% 내지 약 90 중량%로 용매 중에 존재할 수 있다. 적절한 용매의 예로는 지방족 및 지환족 탄화수소(예컨대, 헥산, 헵탄, 시클로헥산), 방향족 용매(예컨대, 벤젠, 톨루엔, 크실렌), 에테르(예컨대, 디에틸에테르, 글림, 디글림, 디이소프로필 에테르), 에스테르(예컨대, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트), 알콜(예컨대, 에탄올, 이소프로필 알콜), 케톤(예컨대, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤), 술폭시드(예컨대, 디메틸 술폭시드), 아미드(예컨대, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드), 할로겐화 용매, 예컨대 메틸클로로포름, FREON™ 113, 트리클로로에틸렌, α,α,α-트리플루오로톨루엔, 불소화 에테르, 예컨대 $C_4F_9OCH_3$ 등 및 이들의 혼합물이 있다.

소중합화는 유기 자유 라디칼 반응을 수행하기에 적절한 임의의 온도에서 수행할 수 있다. 특정한 사용 온도 및 용매는 시약의 용해도, 특정 개시제의 사용에 필요한 온도 등과 같은 고찰에 기초하여 당업계의 숙련자가 용이하게 선택할 수 있을 것이다. 모든 개시제와 모든 용매에 적절한 특정 온도를 열거하는 것은 실용적이지 않지만, 대체로 적절한 온도는 약 30℃ 내지 약 200℃이다.

본 발명은 화학식 I 및/또는 화학식 II의 1 종 이상의 불소화 소중합체 및 열가소성 또는 열경화성 유기 중합체를 포함하는 합성 유기 중합체 조성물을 제공한다. 소중합체는 열가소성 또는 열경화성 중합체에 바람직한 저표면 에너지 특성을 부여하는 데 중합체 용융 첨가제로서 유용하다.

유용한 중합체로는 열가소성 및 열경화성 중합체가 있으며, 합성 선형 폴리아미드, 예컨대 나일론-6 및 나일론-66, 폴리에스테르, 예를 들면 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리우레탄, 에폭시드, 에폭시 수지, 아크릴레이트, 폴리스티렌 및 폴리올레핀, 예를 들면 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌이 있다. 폴리올레핀과 같은 열가소성 중합체가 바람직하다. 플루오로케미컬 소중합체의 존재로 인하여, 생성된 물품은 발유성, 발수성, 저표면 에너지 및 내오염성이 개선된다.

본 발명의 성형품(예를 들면, 필름 및 성형 또는 압출된 물품)은, 예컨대 소중합체를 펠릿화 또는 분말화 중합체와 치밀하게 혼합하고, 공지 방법에 의해 혼합물을 펠릿, 섬유 또는 필름과 같은 성형품으로 용융 압출시킴으로써 알킬화 플루오로케미컬 소중합체와 중합체를 혼련하거나, 아니면 균질하게 혼합함으로써 제조할 수 있다. 소중합체는 그 자체로 중합체와 혼합하거나, 또는 중합체 내 소중합체의 " 마스터뱃치" (농축물)의 형태로 중합체와 혼합할 수 있다. 통상적으로, 마스터뱃치는 플루오로케미컬 첨가제의 약 10 중량% 내지 약 25 중량%를 함유할 수 있다. 또한, 소중합체의 유기 용액은 분말화 또는 펠릿화 중합체와 혼합하고, 혼합물을 건조시켜서 용매를 제거한 다음, 용융시키고, 소정의 성형품으로 압출할 수 있다. 대안으로, 용융된 소중합체(화합물(들) 또는 마스터뱃치로서)를 용융된 중합체 스트림으로 사출하여 소정의 성형품으로 압출하기 직전에 혼합체를 형성할 수 있다.

에폭시 수지, 우레탄 및 아크릴레이트와 같은 열경화성 수지를 사용하는 경우, 알킬화 플루오로케미컬 소중합체는 수지와 혼합하고, 열을 가하여 경화시킬 수 있다. 그러한 열경화성 수지는 미국 특허 제4,619,976호(Kotnour) 및 미국 특허 제4,843,134호(Kotnour)에 교시되어 있는 바와 같은 반응성 압출 기술에 의해 가공하는 것이 바람직할 수 있다.

본 발명의 알킬화 플루오로케미컬 소중합체 화합물을 함유하는 열가소성 조성물을 섬유에 발유성과 발수성을 제공하는 데 사용할 수 있다. 플루오로케미컬 소중합체는 용융 가공 가능한데, 즉 섬유를 형성하는 데 사용되는 용융 가공 조건하에서 거의 분해되지 않는다. 플루오로케미컬 소중합체는 분자량이 약 1,000 내지 10,000 범위인 것이 바람직하며, 약 1,500 내지 5,000 범위인 것이 보다 바람직하다. 플루오로케미컬 소중합체는 전기 전도성을 증가시키거나, 아니면 정전기 변화를 수용하여 유지시키는 섬유의 능력을 방해할 수 있는 이동 극성 및/또는 이온 화학종, 오염물 및 불순물이 실질적으로 없는 것이 바람직하다.

조성물 내 소중합체의 양은 발유성과 발수성 및/또는 내오염성의 소정 성질을 가진 표면을 갖춘 성형품을 생성하기에 충분한 양이다. 소중합체의 양은 성형품의 중량을 기준으로 약 100 내지 10,000 ppm 불소를 제공하는 양인 것이 바람직하며, 200 내지 5,000 ppm 불소가 보다 바람직하고, 400 내지 3,000 ppm 불소인 것이 가장 바람직하다.

섬유, 필름 또는 압출품의 용융 압출 후, 소둔 단계를 수행하여 발유성과 발수성을 향상시킬 수 있다. 명백히, 소둔은 발성 증가가 초래되고, 표면 활성이 감소되며, 내용제성이 개선되고, 릴리스 성질이 개선된 열가소성 중합체의 표면으로 플루오로케미컬 소중합체를 이동시킨다. 섬유 또는 필름은 표면에서 플루오로케미컬 소중합체의 양을 증가시키기에 충분한 온도와 시간 동안 소둔한다. 효과적인 시간과 온도는 상호 역관계를 가지며, 광범위한 조건이 적절할 것이다. 예컨대, 폴리프로필렌을 사용하면, 소둔 공정은 용융 온도 아래의 약 50℃ 내지 120℃에서 약 30 초 내지 10 분 동안 수행할 수 있다. 또한, 소둔은 50℃ 내지 160℃에서 약 1 내지 30 초 동안 엠보싱 롤과 같은 가열 롤에 의해 수행할 수도 있다. 일부의 경우에서, 예컨대 소둔하는 데 오토클레이브를 사용함으로써 소둔 중의 수분의 존재는 플루오로케미컬 소중합체의 효율을 개선시킬 수 있다. 또한, 소둔법은 중합체의 표면에서 불소 함량을 최대화함으로써 필요한 소중합체의 양을 감소시키는 역할을 할 수 있다.

섬유의 성질을 변경시키는 데 사용하는 것 이외에도, 본 발명의 중합체 조성물은 저표면 에너지, 발유성 및 발수성 및/또는 내오염성을 가진 부직포 직물에 대한 블로운 미세섬유를 제조하는 데에도 유용하다. 용융 블로운 미세섬유를 형성하는 데 사용되는 폴리프로필렌과 같은 수지는 전기 전도성을 증가시키거나, 아니면 정전기 변화를 수용하여 유지시키는 섬유의 능력을 방해할 수 있는 정전기 방지제와 같은 물질이 실질적으로 없어야 한다. 본 발명의 플루오로케미컬 화합물을 용융 블로운 미세섬유에 대한 첨가제로서 사용하는 경우, 첨가제는 약 0.2 내지 10 중량%의 양으로 존재하는 것이 바람직하며, 0.5 내지 5 중량%가 보다 바람직하고, 0.5 내지 2 중량%가 가장 바람직하다.

본 명세서에서 사용되는 용어 " 섬유" 및 " 섬유상" 은 미립자 물질, 대체로 열가소성 수지를 의미하며, 여기서 미립자 물질의 직경에 대한 길이의 비는 약 10 이상이다. 섬유 직경은 약 0.5 미크론 내지 1,000 미크론 이상의 범위일 수 있다. 각각의 섬유는 다양한 단면 기하학적 형상을 가질 수 있으며, 중실형 또는 중공형일 수 있고, 예컨대 염료 또는 안료를 압출 전에 중합체 용융물에 도입함으로써 착색할 수 있다.

본 발명에서 사용하기 위한 열가소성 올레핀계 중합체의 섬유의 부직포 웹은 부직포 웹을 제조하기 위한 통상적으로 공지된 공정 중 임의의 것에 의해 제조된 부직포 웹을 포함한다. 예를 들면, 섬유상 부직포 웹은 스펀본딩 기술 또는 멜트블로우 기술 또는 이 둘의 조합에 의해 제조할 수 있다. 통상적으로, 스펀본딩 섬유는 압출된 섬유의 직경이 급속히 감소되게 방적 돌기의 다수의 미세하고, 대체로 원형인 모세관으로부터 필라멘트로서 용융된 열가소성 중합체를 압출함으로써 형성된 소직경의 섬유이다. 통상적으로, 멜트블로운 섬유는 용융된 열가소성 물질을 용융사 또는 필라멘트로서 다수의 미세하고, 대체로 원형인 다이 모세관을 통해 용융된 열가소성 물질의 필라멘트를 가늘게 하여 그 직경을 감소시키는 고속의, 대체로 가열된 가스(예컨대, 공기) 스트림으로 압출시킴으로써 형성된다. 그 후, 멜트블로운 섬유는 고속 가스 스트림에 의해 운반되고 수집 표면에 부착되어 무작위 지급된(disbursed) 멜트블로운 섬유의 웹을 형성한다. 임의의 부직포 웹은 단일 유형의 섬유 또는 열가소성 올레핀계 중합체의 유형 및/또는 두께가 다른 2 종 이상의 섬유로부터 제조할 수 있다. 대안으로, 각 층에 상이한 중합체 조성물을 함유하거나, 또는 각 층에 동일한 중합체 조성물을 함유

하지만 초(sheath)층 외부에 보다 고가의 플루오로케미컬 성분을 사용한 심초(sheath-core) 섬유를 압출할 수 있다.

본 발명에 유용한 멜트블로운 폴리프로필렌 미세섬유는 문헌[Van Wente, A., "Superfine Thermoplastic Fibers", Industrial Engineering Chemistry, vol. 48, pp. 1342-1346(1956); 및 Naval Research Laboratories의 리포트 제4364호, 1954년 5월 25일 발행, 제목 "Manufacture of Super Fine Organic Fibers", Van Wente 등]에 기재된 바와 같이 제조하거나, 또는 예컨대, 미국 특허 제3,971,373호(Braun), 미국 특허 제4,100,324호(Anderson) 및 미국 특허 제4,429,001호(Kolpin 등)에 개시된 것과 같은 미립자 물질을 함유하는 미세섬유 웹으로부터 제조할 수 있다. 부직포 직물의 다층 구조물은 광범위한 공업적 용도 또는 상업적 용도로 사용되고 있으며, 의료용 가운 및 드레이프용 직물과 같은 용도를 포함한다. 그러한 다층 구조물의 구성 층의 성질은 소정의 최종 용도의 특성에 따라 변할 수 있으며, 미국 특허 제5,145,727호 및 미국 특허 제5,149,576호에 기재된 바와 같은 유용한 조합물 내에 멜트블로운 웹 및 스펀본드 웹의 2 이상의 층을 포함할 수 있다. 멜트블로운 미세섬유 웹의 여과 효율은 멜트블로운 섬유가 전자 또는 이온과 같은 전기 하전된 입자와 함께 오리피스에서 나옴으로써 섬유상 웹을 일렉트릿으로 만들도록 멜트블로운 섬유에 충격을 주는(bombarded) 경우, 2 이상의 인자에 의해 개선될 수 있다. 유사하게, 웹은 이것을 수집한 후 코로나에 노출시킴으로써 일렉트릿으로 만들 수 있다. 멜트블로운 폴리프로필렌 미세섬유가 특히 유용한 한편, 멜트블로운될 수 있고, 예상 환경 조건 하에서 적절한 부피 저항을 갖는 폴리카르보네이트 및 폴리할로카본과 같은 다른 중합체들도 사용할 수 있다.

광범위한 구조물 중 임의의 것, 특히 SMS(스펀본드/멜트블로운/스펀본드) 구조물과 같은 다층 구조물도 전술한 바와 같은 섬유와 직물로부터 제조할 수 있으며, 그러한 구조물은 약간의 소수성, 소유성(또는 체액에 대한 것과 같은 발액성)이 요구되는 임의의 분야에서 용도를 찾아볼 수 있을 것이다. 본 발명의 합성 유기 중합체 조성물로부터 제조되는 섬유는 직포 및 부직포 의료용 직물(예컨대, 드레이프, 가운 및 마스크), 공업용 의복, 실외용 직물(예컨대, 우산, 차일, 천막 등), 레인코트 및 기타 실외용 의복, 뿐만 아니라 테이블보 및 샤워 커튼과 같은 복식품, 그리고 다양한 기타 관련 용도에서 사용할 수 있다.

필터 매체는 소둔시키는데, 즉 플루오로케미컬 첨가제가 섬유의 표면에 피복(bloom)되도록 하기에 충분한 시간 동안 충분한 온도에서 가열하는 것이 바람직하다. 일반적으로, 약 140℃에서 약 1 내지 10 분이 충분하지만, 더 짧은 시간을 더 고온에서 사용할 수 있으며, 더 긴 시간이 더 낮은 온도에서 요할 수도 있다.

통상적으로, 본 발명의 섬유상 일렉트릿 필터용 블로운 미세섬유는 문헌(Davies, C. N., "The Separation of Airborne Dust and Particles", Institution of Mechanical Engineers, London, Proceedings 1B, 1952)에 기재된 방법에 따라 산출한 바와 같이 효율적인 섬유 직경이 약 5 내지 30 ㎛, 바람직하게는 약 7 내지 10 ㎛이다.

본 발명의 일렉트릿 필터 매체는 기본 중량이 약 10 내지 500 g/㎡인 것이 바람직하며, 약 10 내지 100 g/㎡인 것이 보다 바람직하다. 멜트블로운 미세섬유 웹을 제조할 때, 기본 중량은 예컨대, 수거기 속도 또는 다이 출력을 변화시킴으로써 제어할 수 있다. 필터 매체의 두께는 약 0.25 내지 20 mm인 것이 바람직하며, 약 0.5 내지 2 mm인 것이 보다 바람직하다. 일렉트릿 필터 매체 및 이것이 생성되는 프로필렌 수지는 그 전기 전도성을 증가시킬 수도 있는 임의의 불필요한 처리, 예컨대 감마선 노광, 자외선 조사, 열 분해, 산화 등을 수행하지 않아야 한다.

본 발명의 일렉트릿 필터의 멜트블로운 미세섬유 또는 연축된 섬유는 미국 특허 Re. 30,782호(van Turnhout) 또는 Re. 31,285호(van Turnhout)에 기재된 공정에 의하거나, 또는 일렉트릿을 하전 또는 편극시키는 기타 통상의 방법, 예컨대 미국 특허 제4,375,718호(Wadsworth 등); 제4,588,537호(Klasse 등); 또는 제4,592,815호(Nakao)의 공정에 의하여 정전기 하전시킬 수 있다. 일반적으로, 하전 공정은 물질을 코로나 방전 또는 펄스 고전압을 행하는 것을 수반한다.

본 발명의 조성물로부터 제조되는 필름은, 예컨대 내유성 패키징, 릴리스 라이너 및 미공성 필름 분야에 유용한 것으로 제조할 수 있다. 이러한 필름은 1 층, 1 이상의 층 또는 모든 층들이 플루오로케미컬 소중합체 조성물을 함유하는 다층 구조물을 제조하는 데 사용할 수 있다.

본 발명을 하기 실시예로 설명하고자 하며, 이것으로 한정하려는 것은 아니다. 달리 언급하지 않는 한, 하기 실시예 및 테스트 방법에 나타낸 모든 %는 중량%이다.

실시예

용어용어

UNILINTM™ 700 - 폴리에틸렌 700 알콜(탄소 원자수가 약 50임), 미국 오클라호마주 툴사에 소재하는 베이커 페트롤라이트 코포레이션 제품.

UNILINTM™ 700A - 기계식 교반기 및 딘-스타크 장치가 장착된 3구 둥근 바닥 플라스크에 200 g(0.231 mol)의 UNILIN™ 700, 16.7 g(0.231 mol)의 아크릴산, 2 g의 메탄술폰산 및 400 ㎖의 톨루엔을 가하였다. 생성된 혼합물을 대략 15 시간 동안 환류 가열하고, 그 시간 동안에 물을 딘-스타크 장치 내에서 수거하였다. 반응 생성물의 IR에는 -COOH와 -OH 피크가 나타나지 않았는데, 이는 에스테르 형성이 완결되었다는 것을 가리킨다. 고온의 에스테르 용액에 10 g의 $Ca(OH)_2$를 교반하면서 서서히 가한 후, 고온 여과하였다. 생성된 혼합물을 고온 여과하고, 감압 하에 가열하여 톨루엔을 여액으로부터 제거하였으며, 나머지 젖은 고형물을 진공 오븐 내에서 건조시켰다. 또한, 미국 오클라호마주 툴사에 소재하는 베이커-페트롤라이트로부터 X-8503™ 으로서 구입할 수 있다.

UNILINTM™ 425 - 폴리에틸렌 460 알콜(탄소 원자수가 약 32임), 베이커 페트롤라이트 코포레이션 제품.

UNILINTM 425A - 기계식 교반기 및 딘-스타크 장치가 장착된 3구 둥근 바닥 플라스크에 150 g(0.280 mol)의 UNILIN™ 425, 20.2 g(0.280 mol)의 아크릴산, 1.5 g의 메탄술폰산 및 300 ㎖의 톨루엔을 가하였다. 생성된 혼합물을 대략 15 시간 동안 환류 가열하고, 그 시간 동안에 물을 딘-스타크 장치 내에서 수거하였다. 반응 생성물의 적외선 분광계(IR)에는 -COOH 피크와 -OH 피크가 나타나지 않았는데, 이는 에스테르 형성이 완결되었다는 것을 가리킨다. 고온의 에스테르 용액에 10 g의 $Ca(OH)_2$를 교반하면서 서서히 가한 후, 고온 여과하였다. 생성된 혼합물을 고온 여과하고, 감압 하에 가열하여 톨루엔을 여액으로부터 제거하였으며, 나머지 젖은 고형물을 진공 오븐 내에서 건조시켰다.

스테아릴 알콜 - $C_{18}H_{37}OH$, 미국 위스콘신주 밀워키에 소재하는 알드리치 케미컬 컴패니 제품.

베헨일 알콜(Henkel 3302) - 미국 오하이오주 신시내티에 소재하는 헨켈 제품.

ODA - 옥타데실 아크릴레이트, $C_{18}H_{37}OC(O)CH=CH_2$, 알드리치 케미컬 컴패니 제품.

UNICIDTM™ 700 - 폴리에틸렌 700 산(탄소 원자수가 약 50임), 미국 미주리주 세인트루이스에 소재하는 페트롤라이트 코포레이션 제품.

EMPOLTM™ 1008 - 적정에 의해 측정하였을 때 산 당량 중량이 305인, 올레산으로부터 제조된 증류 및 수소화 이량체산, 미국 오하이오주 신시내티에 소재하는 헨켈 코포레이션/에머리 그룹 제품.

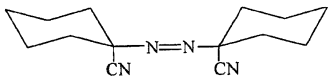
도데실 메르캅탄 - $C_{12}H_{25}SH$, 알드리치 케미컬 컴패니 제품.

옥타데실 메르캅탄 - $C_{18}H_{37}SH$, 알드리치 케미컬 컴패니 제품.

3-메르캅토프로피온산 - $HSCH_2CH_2COOH$, 알드리치 케미컬 컴패니 제품.

메틸 3-메르캅토프로피오네이트 - $HSCH_2CH_2COOH_3$, 알드리치 케미컬 컴패니 제품.

AIBN - 2,2' - 아조비스이소부티로니트릴, VAZO™ 64 개시제, 미국 델라웨어주 윌밍턴에 소재하는 E. I. 듀퐁 드 네무르 앤드 컴패니 제품.



VAZOTM™ 88 - VAZO™ 88 개시제, E. I. 듀퐁 드 네무르 앤드 컴패니 제품.

MeFOSE - $C_8F_{17}SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$는 미국 특허 제2,803,656호의 실시예 3에 기재된 일반 방법을 사용하여 제조할 수 있다.

MeFOSEA - $C_8F_{17}SO_2N(CH_3)C_2H_4OC(O)CH=CH_2$는 미국 특허 제2,803,615호에 기재된 일반 방법을 사용하여 제조할 수 있다.

MeFBSEA - $C_4F_9SO_2N(CH_3)C_2H_4OC(O)CH=CH_2$는 미국 특허 제2,803,615호에 기재된 일반 방법을 사용하여 제조할 수 있다.

MeFBSEMA - $C_4F_9SO_2N(CH_3)C_2H_4OC(O)C(CH_3)=CH_2$는 미국 특허 제2,803,615호에 기재된 일반 방법을 사용하여 제조할 수 있다.

FC 옥사졸리딘온 A - $C_8F_{17}SO_2N(CH_3)CH(OH)CH_2Cl$과 스테아릴 이소시아네이트를 1:1 몰비로 반응시킨 후, 미국 특허 제5,025,052호(Crater 등)의 반응식 I에 기재된 것과 본질적으로 동일한 방법을 사용하여 폐환 반응시킴으로써 제조된 중합체 용융 첨가제.

FC 옥사졸리딘온 B - $C_8F_{17}SO_2N(Me)CH(OH)CH_2Cl$과 헥사메틸렌 디이소시아네이트를 2:1 몰비로 반응시킨 후, 미국 특허 제5,025,052호(Crater 등)의 반응식 I에 기재된 것과 본질적으로 동일한 방법을 사용하여 폐환 반응시킴으로써 제조된 중합체 용융 첨가제.

$(MeFOSE)2_2$ - EMPOLTM™ 1008 - 오버헤드 콘덴서, 온도계 및 열 테이프가 감긴 딘-스타크 트랩을 갖춘 500 ㎖ 2구 둥근 바닥 플라스크에 57.8 g(0.190 당량)의 Empol ™ 1008 이량체산, 100 g(0.185 당량)의 MeFOSE, 1 g의 p-톨루엔술폰산과 50 g의 톨루엔을 충전하였다. 생성된 혼합물은 150℃로 가열한 오일욕에 넣었다. 에스테르화도는 딘-스타크 트랩에 수거된 물의 양을 측정하고, 또한 가스 크로마토그래피를 사용하여 미반응 플루오로케미컬 알콜의 양을 측정함으로써 모니터하였다. 반응 18 시간 후, 약 2.8 ㎖의 물을 수거하였으며, 무시할 수 있는 양의 플루오로케미컬 알콜이 잔류하였는데, 이는 반응 종결을 가리키는 것이었다. 그 다음, 반응 혼합물을 100℃로 냉각시키고, 물의 pH가 3이 될 때까지 탈이온수 120 g 분액으로 2 회 세척하였다. 최종 세척액을 흡입에 의해 플라스크에서 제거하고, 반응 혼합물을 약 90 토르의 절대압에서 120℃로 가열하여 휘발분을 제거하였다. 갈색의 고형물인 생성물은 ^1H 및 ^{13}C NMR 분광계 및 열중량 분석에 의해 소정 생성물을 함유하는 것으로 특성화하였다.

MeFOSE-UNICIDTM™ 700 - 기계식 교반기와 딘-스타크 장치가 장착된 3구 둥근 바닥 플라스크에 135 g(0.242 mol)의 MeFOSE, 215.7 g(0.242 mol)의 UNICID ™ 700, 3.5 g의 메탄술폰산 및 400 ㎖의 톨루엔을 가하였다. 생성된 혼합물을 대략 15 시간 동안 환류 가열하고, 그 시간 동안, 물을 딘-스타크 장치에 수거하였다. 이 혼합물의 IR 스펙트럼에는 -COOH 피크 또는 -OH 피크가 나타나지 않았다. 이 고온의 혼합물에 10 g의 $Ca(OH)_2$를 교반하면서 서서히 가하고, 고온의 용액을 여과하였다. 감압 하에 가열함으로써 톨루엔을 여액에서 제거하고, 잔존 고형물을 진공 오븐 내에서 건조시켰다.

PP3505 - 용융 지수 유속이 400인 ESCORENE ™ PP3505 폴리프로필렌, 미국 텍사스주 베이타운에 소재하는 엑손 케미컬 컴패니 제품.

플루오로케미컬 소중합체 화합물 및 중간체의 제조플루오로케미컬 소중합체 화합물 및 중간체의 제조

(MeFOSEA)4 4 (ODA)1 1 -SCH2 2 CH2 2 COOCH3 3 - 교반기, 온도계, 환류 콘덴서 및 질소 버블러가 장착된 둥근 바닥 플라스크에 122.5 g(0.2 mol)의 MeFOSEA 단량체, 16.2 g(0.05 mol)의 ODA 및 150 ㎖의 에틸 아세테이트를 가하였다. 교반하면서, 질소를 15 분 동안 생성된 용액에 통과시켜 버블링하였다. 그 다음, 이 용액에 6.0 g(0.05 mol)의 메틸 3-메르캅토프로피오네이트를 가하고, 질소를 2 분 더 용액으로 버블링하였다. 0.5 중량%의 AIBN을 가하고, 생성된 혼합물을 15 시간 동안 질소 대기 하에 65℃로 가열하였다. 이 물질의 IR 스펙트럼은 1637 cm -1 에서 > C=C< 피크의 부재로 나타났는데, 이는 잔존 단량체가 없다는 것을 가리킨다. 반응 생성물을 메틸 알콜과 헥산의 50:50 혼합물에 붓고, 침전된 백색 분말을 여과하였으며, 약 5 내지 6 시간 동안 진공 하에 50 내지 60℃에서 건조시켰다. 이 물질의 TGA는 346℃에서 공기 중 열 분해가 시작되었다는 것을 보여준다. 중합체 사슬당 중합된 단량체 단위체의 계산치 평균 수는 5이다.

(MeFOSEA)4 4 (UNILINTM™ 425A)1 1 -SCH2 2 CH2 2 COOCH3 3 - 교반기, 온도계, 환류 콘덴서 및 질소 버블러가 장착된 둥근 바닥 플라스크에 122.5 g(0.2 mol)의 MeFOSEA 단량체, 29.4 g(0.05 mol)의 UNILIN ™ 425A 및 160 ㎖의 메틸 이소부틸 케톤(MIBK)을 가하였다. 90℃에서 교반하면서, 질소를 15 분 동안 생성된 용액에 통과시켜 버블링하였다. 그 다음, 이 용액에 6.0 g(0.05 mol)의 메틸 3-메르캅토프로피오네이트를 가하고, 질소를 2 분 더 용액으로 버블링하였다. 0.8 중량%의 VAZO™ 88을 가하고, 생성된 혼합물을 24 시간 동안 질소 대기 하에 95 내지 100℃로 가열하였다. 이 물질의 IR 스펙트럼은 1637 cm -1 에서 > C=C< 피크의 부재로 나타났는데, 이는 잔존 단량체가 없다는 것을 가리킨다. MIBK를 감압 증발시켰다. 중합체 사슬당 중합된 단량체 단위체의 계산치 평균 수는 5이다.

(MeFOSEA)4 4 (UNILINTM™ 700A)1 1 -SCH2 2 CH2 2 COOCH3 3 - 이 랜덤 공중합체는 UNILIN ™ 425A를 UNILIN™ 700A의 등몰량으로 대체한 것을 제외하고는 (MeFOSEA) 4 (UNILIN ™ 425A) 1 - $SCH_2CH_2COOCH_3$ 의 제조에 대해 기재한 바와 같은 본질적으로 동일한 절차를 사용하여 제조하였다. 중합체 사슬당 중합된 단량체 단위체의 계산치 평균 수는 5이다.

(MeFBSEA)4 4 (UNILINTM™ 700A)1 1 -S-CH2 2 CH2 2 COOCH3 3 - 이 랜덤 공중합체는 UNILIN ™ 425A를 UNILIN™ 700A의 등몰량으로 대체하고, MeFOSEA를 MeFBSEA의 등몰량으로 대체한 것을 제외하고는 (MeFOSEA) 4 (UNILIN ™ 425A) 1 - $SCH_2CH_2COOCH_3$ 의 제조에 대해 기재한 바와 같은 본질적으로 동일한 절차를 사용하여 제조하였다. 중합체 사슬당 중합된 단량체 단위체의 계산치 평균 수는 5이다.

(MeFBSEMA)4 4 (UNILINTM™ 700A)1 1 -S-CH2 2 CH2 2 COOCH3 3 - 이 랜덤 공중합체는 UNILIN ™ 425A를 UNILIN™ 700A의 등몰량으로 대체하고, MeFOSEA를 MeFBSEMA의 등몰량으로 대체한 것을 제외하고는 (MeFOSEA) 4 (UNILIN ™ 425A) 1 - $SCH_2CH_2COOCH_3$ 의 제조에 대해 기재한 바와 같은 본질적으로 동일한 절차를 사용하여 제조하였다. 중합체 사슬당 중합된 단량체 단위체의 계산치 평균 수는 5이다.

(MeFOSEMA)4 4 (UNILINTM™ 700A)1 1 , 고분자량 - 이 랜덤 공중합체는 사슬 전달제 (메틸 3-메르캅토프로피오네이트)를 사용하지 않은 것을 제외하고는 (MeFOSEA) 4 (UNILIN ™ 700A) 1 - $SCH_2CH_2COOCH_3$ 의 제조에 대해 기재한 바와 같은 본질적으로 동일한 절차를 사용하여 제조하였다. 생성된 분자량을 측정하지는 않았지만, 사슬 전달제를 사용한 경우보다 상당히 더 높을 것이라고 믿어진다.

(MeFOSEA)4 4 (ODA)1 1 -S-CH2 2 CH2 2 COOH - 교반기, 온도계, 환류 콘덴서 및 질소 버블러가 장착된 둥근 바닥 플라스크에 122.5 g(0.2 mol)의 MeFOSEA, 16.2 g(0.05 mol)의 ODA 및 150 ㎖의 에틸 아세테이트를 가하였다. 플라스크의 내용물을 교반하여 용액을 형성하고, 질소를 15 분 동안 용액에 통과시켜 버블링하였다. 그 다음, 이 용액에 5.3 g(0.05 mol)의 3-메르캅토프로피온산(알드리치 케미컬 컴패니 제품)을 가하고, 플라스크의 내용물에 질소를 2 분 더 통과시켜 버블링하였다. 0.5 중량%의 ALBN을 첨가하고, 생성된 혼합물을 질소 대기 하에 대략 15 시간 동안 65℃로 가열하였다. 이 물질의 IR 스펙트럼은 1637 cm -1 에서 > C=C< 피크의 부재로 나타났는데, 이는 단량체의 부재를 가리킨다. 중합체 용액을 헥산에 부어 중합체가 백색 분말로 첨전되도록 하였으며, 여과 제거하고, 50 내지 60℃에서 진공 건조시켰다.

(MeFOSEA)4$_4$(ODA)1$_1$-S-CH2$_2$CH2$_2$COO-UNILINTM^{TM} 700- 기계식 교반기 및 딘-스타크 장치가 장착된 3구 둥근 바닥 플라스크에 50 g(0.0174 mol)의 (MeFOSEA)$_4$(ODA)$_1$-S-CH$_2$CH$_2$COOH, 15 g(0.0174 mol)의 UNILIN^{TM} 700 알콜, 1 ㎖의 메탄술폰산 및 100 ㎖의 톨루엔을 가하였다. 생성된 용액을 대략 15 시간 동안 환류 가열하고, 그 시간 동안에 약간의 물을 딘-스타크 장치에 수거하였다. 이 혼합물의 IR 스펙트에는 -COOH 피크 또는 -OH 피크가 나타나지 않았다. 이 고온 혼합물에 5 g의 Ca(OH)$_2$를 교반하면서 서서히 가하고, 생성된 고온 용액을 여과하였다. 감압 하에 가열함으로써 톨루엔을 여액에서 제거하고, 잔존 고형물을 진공 오븐 내에서 건조시켰다.

(MeFOSEA)4$_4$(ODA)1$_1$-S-CH2$_2$CH2$_2$COO-UNILINTM^{TM} 425- 이 에스테르는 UNILIN^{TM} 700 알콜을 등몰량의 UNILIN^{TM} 425 알콜로 대체한 것을 제외하고는 (MeFOSEA)$_4$(ODA)$_1$-S-CH$_2$CH$_2$COO-UNILIN^{TM} 700에 대해 기재된 바와 본질적으로 동일한 절차를 사용하여 제조하였다.

(MeFOSEA)4$_4$(ODA)1$_1$-S-CH2$_2$CH2$_2$COO-C18$_{18}$H37$_{37}$ - 이 에스테르는 UNILIN^{TM} 700 알콜을 등몰량의 스테아릴 알콜로 대체한 것을 제외하고는 (MeFOSEA)$_4$(ODA)$_1$-S-CH$_2$CH$_2$COO-UNILIN^{TM} 700에 대해 기재된 바와 본질적으로 동일한 절차를 사용하여 제조하였다.

(MeFOSEA)4$_4$(ODA)1$_1$-S-CH2$_2$CH2$_2$COO-C22$_{22}$H45$_{45}$ - 이 에스테르는 UNILIN^{TM} 700 알콜을 등몰량의 베헨일 알콜로 대체한 것을 제외하고는 (MeFOSEA)$_4$(ODA)$_1$-S-CH$_2$CH$_2$COO-UNILIN^{TM} 700에 대해 기재된 바와 본질적으로 동일한 절차를 사용하여 제조하였다.

(MeFOSEA)4$_4$(ODA)1$_1$-S-CH2$_2$CH2$_2$COO-MeFOSE- 기계식 교반기 및 딘-스타크 장치가 장착된 3구 둥근 바닥 플라스크에 60 g(0.0208 mol)의 (MeFOSEA)$_4$(ODA)$_1$-S-CH$_2$CH$_2$COOH, 11.6 g(0.0208 mol)의 MeFOSE, 1 ㎖의 메탄술폰산 및 100 ㎖의 톨루엔을 가하였다. 생성된 용액을 대략 15 시간 동안 환류 가열하고, 그 시간 동안에 약간의 물을 딘-스타크 장치에 수거하였다. 이 혼합물의 IR 스펙트에는 -COOH 피크 또는 -OH 피크가 나타나지 않았다. 이 고온 혼합물에 5 g의 Ca(OH)$_2$를 교반하면서 서서히 가하고, 생성된 고온 용액을 여과하였다. 감압 하에 가열함으로써 톨루엔을 여액에서 제거하고, 잔존 고형물을 진공 오븐 내에서 건조시켰다.

(MeFOSEA)4$_4$(ODA)1$_1$-SC12$_{12}$H25$_{25}$ - 교반기, 온도계, 환류 콘덴서 및 질소 버블러가 장착된 둥근 바닥 플라스크에 122.5 g(0.2 mol)의 MeFOSEA, 16.2 g(0.05 mol)의 ODA 및 150 ㎖의 에틸 아세테이트를 가하였다. 교반하면서, 질소를 15 분 동안 생성된 용액에 통과시켜 버블링하였다. 그 다음, 이 용액에 10.1 g(0.05 mol)의 도데실 메르캅탄을 가하고, 질소를 2 분 더 용액으로 버블링하였다. 0.5 중량%의 AIBN을 가하고, 생성된 혼합물을 약 15 시간 동안 질소 대기 하에 65℃로 가열하였다. 이 물질의 IR 스펙트럼은 1637 cm^{-1}에서 >C=C< 피크의 부재로 나타났는데, 이는 잔존 단량체가 없다는 것을 가리킨다. 반응 생성물을 메틸 알콜과 헥산의 50:50 혼합물에 붓고, 침전된 백색 분말을 여과하였으며, 약 5 내지 6 시간 동안 진공 하에 50 내지 60℃에서 건조시켰다. 중합체 사슬당 중합된 단량체 단위체의 계산치 평균 수는 5이다.

(MeFOSEA)4$_4$(ODA)1$_1$-SC18$_{18}$H37$_{37}$ - 교반기, 온도계, 환류 콘덴서 및 질소 버블러가 장착된 둥근 바닥 플라스크에 122.5 g(0.2 mol)의 MeFOSEA, 16.2 g(0.05 mol)의 ODA 및 150 ㎖의 에틸 아세테이트를 가하였다. 교반하면서, 질소를 15 분 동안 생성된 용액에 통과시켜 버블링하였다. 그 다음, 이 용액에 14.3 g(0.05 mol)의 옥타데실 메르캅탄을 가하고, 질소를 2 분 더 용액으로 버블링하였다. 0.5 중량%의 AIBN을 가하고, 생성된 혼합물을 약 15 시간 동안 질소 대기 하에 65℃로 가열하였다. 이 물질의 IR 스펙트럼은 1637 cm^{-1}에서 >C=C< 피크의 부재로 나타났는데, 이는 잔존 단량체가 없다는 것을 가리킨다. 반응 생성물을 메틸 알콜과 헥산의 50:50 혼합물에 붓고, 침전된 백색 분말을 여과하였으며, 약 5 내지 6 시간 동안 진공 하에 50 내지 60℃에서 건조시켰다. 중합체 사슬당 중합된 단량체 단위체의 계산치 평균 수는 5이다.

(MeFOSEA)4$_4$(UNILINTM^{TM} 700A)1$_1$-SC18$_{18}$H37$_{37}$ - 이 랜덤 공중합체는 UNILIN 425A를 등몰량의 UNILIN^{TM} 700A로 대체하고, HSCH$_2$CH$_2$CO$_2$CH$_3$를 등몰량의 HSC$_{18}$H$_{37}$로 대체한 것을 제외하고는 (MeFOSEA)$_4$(UNILIN 425A)$_1$-SCH$_2$CH$_2$COOCH$_3$의 제조에 대해 기재된 바와 본질적으로 동일한 절차를 사용하여 제조하였다. 중합체 사슬당 중합된 단량체의 계산치 평균 수는 5이다.

테스트 방법테스트 방법

멜트블로운 압출 절차 - 사용된 멜트블로운 압출 절차는 미국 특허 제5,300,357호, 컬럼 10에 기재된 바와 동일하다. 사용된 압출기는 브라벤더 42 mm 원추형 2축 스크루 압출기로, 최대 압출 온도는 270 내지 280℃이고, 수거기와의 거리는 12 인치(30 cm)이다.

플루오로케미컬과 열가소성 중합체 혼합물은 시각적으로 균질한 혼합물이 얻어질 때까지 약 1 분 동안 핸드 드릴에 고정된 혼합기 헤드를 사용하여 종이 판지 용기 내에서 열가소성 중합체와 플루오로케미컬 중합체 용융 첨가제(사용하는 경우)를 혼련함으로써 혼합한다.

각 혼합물에 대한 공정 조건은 미세섬유 웹을 블로우하는 데 사용된 멜트블로우 다이 구조물, 웹의 기본 중량(55 ±5 g/㎡) 및 미세섬유의 직경(5 내지 18 ㎛)을 비롯하여 동일하다. 달리 설명하지 않는 한, 압출 온도(즉, 다이 온도)는 270 내지 280℃이고, 1차 공기 온도는 270℃이며, 압력은 124 kPa(18 psi)이고, 공기 갭 폭은 0.076 cm이며, 중합체 출력 속도는 약 180 g/시간/cm이다.

발수성 테스트 - 3M 컴패니에서 입수 가능한, 마루 피복재에 대한 3M 발수성 테스트 V(1994년 2월)를 사용하여 부직포 웹 샘플의 발수성에 대해 평가하였다. 이 테스트에서, 샘플에 탈이온수와 이소프로필 알콜(IPA)의 혼합물이 침투되게 하였다. 각각의 혼합물은 다음과 같이 등급을 매겼다.

발수성물/IPA

등급혼합물(부피%)

0100% 물

190/10 물/IPA

280/20 물/IPA

370/30 물/IPA

460/40 물/IPA

550/50 물/IPA

640/60 물/IPA

730/70 물/IPA

820/80 물/IPA

910/90 물/IPA

10100% IPA

발수성 테스트를 실행할 때, 부직포 웹 샘플을 편평한 수평면에 놓았다. 물 또는 물/IPA 혼합물의 5 개의 소적을 샘플에 2 인치 이상 이격된 지점에 원만하게 놓았다. 45 ° 각에서 10 초 동안 관찰한 후에, 5 개의 액적 중 4 개가 구체 또는 반구로 보인다면, 부직포 웹 샘플은 이 테스트를 통과한 것으로 간주한다. 보고된 발수성 등급은 부직포 웹 샘플이 기재된 테스트를 통과한 최고 점수의 물 또는 물/IPA 혼합물에 해당한다.

4 이상, 바람직하게는 6 이상의 발수성 등급을 갖는 것이 바람직하다.

발유성 테스트 - 미국 미네소타주 세인트폴에 소재하는 3M 컴패니에서 입수 가능한, 3M 발유성 테스트 III(1994년 2월)를 사용하여 부직포 웹 샘플의 발유성에 대해 평가하였다. 이 테스트에서, 샘플에 다양한 표면 장력의 오일 또는 오일 혼합물이 침투되게 하였다. 오일 및 오일 혼합물은 다음에 해당하는 등급을 매겼다.

발유성오일 조성물

등급혼합물(부피%)

0(불합격 Kaydol™ 광유)

1Kaydol™ 광유

265/35(부피) 광유/n-헥사데칸

3n-헥사데칸

4n-테트라데칸

5n-도데칸

6n-데칸

7n-옥탄

8n-헵탄

발유성 테스트는 발수성 테스트와 동일한 방식으로 수행하며, 보고된 발유성 등급은 부직포 웹 샘플이 테스트를 통과한 최고 점수의 오일 또는 오일 혼합물에 해당한다.

1 이상, 바람직하게는 3 이상의 발수성 등급을 갖는 것이 바람직하다.

DOP 습윤 시간 테스트 - 순수 디옥틸 프탈레이트(DOP)의 소적을 웹 상에 놓고, 소적이 웹에 확산되거나 습윤되는 시간(고장 수명으로 고려함)을 측정함으로써 DOP에 대한 내성에 대해 부직포 웹을 평가하였다. 2 일 동안 습윤되지 않은 웹은 DOP에 대한 내성이 있는 것으로 고려하였다.

실시예 1 내지 4 및 비교예 C1 내지 C5

실시예 1 내지 4에서, 플루오로케미컬 소중합체 부분에 불소화 단량체 및 불소 무함유 단량체의 몇 가지 변형을 가진 불소화 화합물을 제조하고, 중합체 용융 첨가제로서 평가하였다. 모든 경우에서, 불소화 단량체 대 불소 무함유 단량체의 단량체 몰비는 4:1에서 유지하였으며(즉, 각각의 불소화 화합물에 대해 4:1의 R_f/R_h 비를 제공하도록), 사용된 사슬 전달제는 일정량의 $HSCH_2CH_2COOCH_3$ ($R = C_1$)이었다. 각각의 불소화 화합물은 1% 농도로 ESCORENE™ PP3505 폴리프로필렌과 용융 혼합하였다. 멜트블로운 부직포 웹은 멜트블로운 압출 절차에 따라서 제조하였으며, 각각의 생성된 웹은 초기 및 10 분 동안 120℃에서 웹을 소둔한 후에 발수성 테스트 및 발유성 테스트를 사용하여 발성에 대해 평가하였다. 또한, 소둔된 부직포 웹의 디옥틸 프탈레이트에 대한 내성 시간은 DOP 습윤 시간 테스트를 사용하여 측정하였다.

실시예 3 및 실시예 4에서, 불소화 화합물은 UNILIN™ 700A와 각기 MeFBSEA 및 MeFBSEMA의 공중합체였다(각각은 R_f사슬 길이가 C_4이다). 이 경우에서, 각각의 불소화 화합물은 2% 농도로 PP3505 폴리프로필렌과 용융 혼합하였다.

비교예 C1 및 C2에서, 고 탄소 원자수 지방족 부분, 에스테르 부분 함유 연결기, 그러나 비소중합성(즉, 단일 사슬) 플루오로케미컬 부분(들)을 가진 비소중합성 불소화 화합물을 1% 농도로 PP3505와 용융 혼합하였다. 멜트블로운 부직포 웹은 멜트블로운 압출 절차에 따라서 제조하였으며, 각각의 웹을 실시예 1 내지 4에 기재된 바와 같이 평가하였다. 이러한 비중합체 불소화 화합물은 각기 국제 출원 공개 WO 97/22659호 및 WO 99/05345호에 기재된 발성 에스테르 함유 중합체 용융 첨가제이다.

비교예 C3 및 C4에서, 비소중합체 부분을 갖지만, 효과적인 중합체 용융 첨가제인 것으로 알려진 미국 특허 제5,025,052호에 기재된 유형의 2 종의 플루오로케미컬 옥사졸리딘온을 1% 농도로 PP3505와 용융 혼합하였다. 멜트블로운 부직포 웹은 멜트블로운 압출 절차에 따라서 제조하였으며, 변성 PP3505의 테스트는 실시예 1 내지 4에 기재된 바와 같이 수행하였다.

비교예 C5에서, 부직포 웹을 압출하기 전에 중합체 용융 첨가제를 PP3505에 도입하지 않았다.

결과는 표 1에 나타낸다.

[표 3]

실시예	플루오로케미컬첨가제명	%	초기	소둔	DOP습윤 시간	
발수성		발유성		발수성	발유성	
1	$(MeFOSEA)_4(UNILIN^{TM}\ 700A)_1$-$SCH_2CH_2COOH_3$	1	3	0.5	10	8	> 1 일	
2	$(MeFOSEA)_4(UNILIN^{TM}\ 425A)_1$-$SCH_2CH_2COOH_3$	1	3	0	10	6	> 1 일	
3	$(MeFBSEA)_4(UNILIN^{TM}\ 700A)_1$-$SCH_2CH_2COOH_3$	2	4	3	6.5	5.5	1 일	
4	$(MeFBSEMA)_4(UNILIN^{TM}\ 700A)_1$-$SCH_2CH_2COOH_3$	2	4.5	1	7.5	5	1 일	
C1	MeFOSE-UNICID™ 700	1	4.5	0	5	0	10 초	
C2	$(MeFOSE)_2$-EMPOL™ 1008	1	7	1	9	2	즉시	
C3	FC 옥사졸리딘온 A	1	9	2	9	2	> 1 일	
C4	FC 옥사졸리딘온 B	1	3	0	7	0	> 1 일	
C5	첨가제 없음	-	2	0	2	0	즉시	

표 1의 데이터는 일반적으로, 소둔된 웹에 대해 본 발명의 화합물이 폴리프로필렌에 양호 내지 우수한 내수성, 내유성 및 DOP 내성을 부여한다는 것을 보여준다. 소둔 후의 내유성은 비교예의 중합체 용융 첨가제의 임의의 것에 의해 부여된 것보다 우수하였다.

실시예 5 내지 8

실시예 5 내지 7 및 비교예 C6 내지 C8에서, 플루오로케미컬 소중합체 화합물은 C_1 내지 C_{50} 으로 크기를 달리한 알킬 사슬 길이를 가진 탄화수소 사슬 전달제를 사용하여 MeFOSEA와 ODA를 공중합시킴으로써 제조하였다. 이 연구를 위하여, MeFOSEA 대 ODA의 단량체 몰비는 4:1(즉, 각 불소화 화합물에 대해 4:1의 R_f/R_h 비를 제공하도록)로 일정하게 유지시켰다. 각각의 불소화 화합물은 1% 농도로 ESCORENE™ PP3505 폴리프로필렌에 용융 혼합하였다. 멜트블로운 부직포 웹은 멜트블로운 압출 절차에 따라서 제조하였으며, 생성된 웹은 초기 및 10 분 동안 120℃에서 웹을 소둔한 후에 발수성 테스트 및 발유성 테스트를 사용하여 발성에 대해 평가하였다. 또한, 소둔된 부직포 웹의 디옥틸 프탈레이트에 대한 내성 시간은 DOP 습윤 시간 테스트를 사용하여 측정하였다.

실시예 8에서, 탄화수소기 및 지방족 부분의 사슬 길이는 실시예 7의 것과는 반대였다(즉, $R_h = C_{18}$ 및 $R = C_{50}$ 에서 $R_h = C_{50}$ 및 $R = C_{18}$ 로). 생성된 불소화 화합물은 실시예 5 내지 7에 기재된 바와 같이 평가하였다.

비교예 C9에서, 불소화 화합물은 플루오로케미컬 사슬 전달제를 사용하여 MeFOSEA를 ODA와 공중합시킴으로써 제조하였다. 생성된 불소화 화합물은 실시예 5 내지 7에 기재된 바와 같이 평가하였다. 결과는 표 2에 나타낸다.

[표 4]

실시예	플루오로케미컬첨가제명	%	초기	소둔	DOP습윤 시간	
발수성		발유성	발수성	발유성		
C6	$(MeFOSEA)_4(ODA)_1$-$SCH_2CH_2COOH_3$	1	4	0	8.5	8	> 1 일	
C7	$(MeFOSEA)_4(ODA)_1$-$SC_{12}H_{25}$	1	5	0	8	3	5.5 시간	
C8	$(MeFOSEA)_4(ODA)_1$-$SC_{18}H_{37}$	1	4.5	0	8	1	5.5 시간	
5	$(MeFOSEA)_4(ODA)_1$-SCH_2CH_2COO-$C_{22}H_{45}$	1	3.5	0	8.5	8	> 1 일	
6	$(MeFOSEA)_4(ODA)_1$-SCH_2CH_2COO-UNILIN™ 425	1	3.5	0	10	7	> 1 일	
7	$(MeFOSEA)_4(ODA)_1$-SCH_2CH_2COO-UNILIN™ 700	1	3.5	0	10	7	> 1 일	
8	$(MeFOSEA)_4$(UNILIN™ 700A)$_1$-$SC_{18}H_{37}$	1	3	0.5	10	8	> 1 일	
C9	$(MeFOSEA)_4(ODA)_1$-SCH_2CH_2COO-MeFOSE	1	3	0	9	2.5	2 분	

실시예 5 내지 7 및 비교예 C6 내지 C8로부터의 데이터는 일반적으로, 소둔된 웹에 대하여 발수성과 DOP에 의한 습윤에 대한 내성이 지방족 부분(R)의 알킬기의 사슬 길이가 증가함에 따라서 증가한다는 것을 보여준다. 소둔 후의 발유성과 DOP 내성은 최장 지방족 부분 사슬 길이(C_{50}, C_{32} 및 C_{22})에서 가장 컸으며, 중간 사슬 길이(C_{18} 및 C_{12})에서 떨어지고, 최단 사슬 길이(C_1)에서 다시 증가하였다.

R이 C_{22} 내지 C_{50} 알킬기 범위에서 변하는 실시예 5 내지 7의 플루오로케미컬 소중합체 화합물에 의해 부여되는 전체 발성 성능은 R이 플루오로알킬기인 경우(비교예 C9)의 성능을 놀라울 정도로 초과하였다. R_h가 C_{50} 알킬기인 경우(실시예 8)에도 동일한 탁월한 성능이 나타났다. 그러한 발유성 성능은 대형 친유성기를 함유하는 화합물로부터는 예상되지 않는다.

비교예 C10 및 실시예 9

비교예 C10에서, 고분자량의 플루오로케미컬 중합체 화합물은 용매로서 MIBK 중에서 4/1의 R_f/R_h 몰비로 MeFBSEMA와 UNILIN™ 700A를 공중합함으로써 제조하였다. 생성된 불소화 화합물은 ESCORENE™ PP3505 폴리프로필렌에 2% 농도로 용융 혼합하였다. 멜트블로운 부직포 웹을 멜트블로운 압출 절차에 따라서 제조하였으며, 생성된 웹은 초기 및 10 분 동안 120℃에서 웹을 소둔한 후에 발수성 테스트 및 발유성 테스트를 사용하여 발성에 대해 평가하였다.

표 3에 나타낸 결과는 불소화 화합물의 분자량의 함수로서 성능을 나타낸다. 비교를 위하여, 동일한 4/1 몰비로 단량체를 공증합시켰지만, 사슬 전달제로서 $HSCH_2CH_2COOCH_3$를 혼입시킴으로써 제조한 표 1로부터의 실시예 9의 불소화 화합물도 포함시켰다. 이 보다 저분자량의 불소화 화합물도 2% 농도로 용융 혼합하고, 동일 테스트 절차를 사용하여 평가하였다.

[표 5]

실시예	사슬 전달제	초기		소둔		DOP습윤 시간
발수성		발유성		발수성		발유성
C10	MIBK	2.5	0	3	0.5	즉시
9	$HSCH_2CH_2COOCH_3$	4.5	1	7.5	5	1 일

표 3의 데이타는 보다 저분자량의 플루오로케미컬 소중합체 화합물을 사용하면 전반적인 성능이 우수하다는 것을 나타낸다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(iv) 플루오로지방족 현수기와 불소 무함유 지방족 현수기를 둘다 가진 소중합체 부분;

(v) 지방족 부분; 및

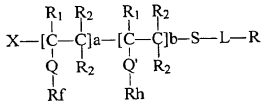
(vi) 소중합체 부분을 지방족 부분에 연결하는 연결기

를 포함하며, 상기 불소 무함유 지방족 현수기 또는 상기 지방족 부분 중 하나 이상은 탄소 원자수가 22 이상인 것인 플루오로케미컬 소중합체 화합물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 하기 화학식 IV를 가진 플루오로케미컬 소중합체:

화학식 IV



상기 식에서, a + b의 합계는 화합물이 소중합체가 되도록 하는 숫자이며;

R_1은 수소, 할로겐, 또는 1 내지 약 4 개의 탄소 원자를 함유하는 직쇄 또는 분지쇄 알킬이고;

각각의 R_2는 독립적으로 수소 또는 1 내지 약 4 개의 탄소 원자를 함유하는 직쇄 또는 분지쇄 알킬이며;

Q 및 Q'은 각기 독립적으로 공유 결합 또는 유기 연결기이고;

R_f는 완전 불소화 말단기를 포함하는 플루오로지방족기이며;

R_h는 불소 무함유 지방족기이고;

X는 수소 원자 또는 자유 라디칼 개시제로부터 유도된 기이며,

상기 R기 또는 R_h기 중 1 이상은 탄소 원자수가 22 이상이다.

청구항 3.

제3항에 있어서, R_f기 대 R_h기의 비는 4:1 이상인 것인 플루오로케미컬 소중합체.

청구항 4.

제1항에 따른 플루오로케미컬 소중합체 화합물과 열가소성 중합체 또는 열경화성 중합체를 포함하는 중합체 조성물.

청구항 5.

제4항에 있어서, 상기 열가소성 중합체는 폴리아미드, 아크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리우레탄 및 폴리올레핀으로 구성된 군 중에서 선택되고, 상기 열경화성 중합체는 폴리우레탄, 에폭시 수지, 에폭시드 및 아크릴레이트 중에서 선택되는 것인 조성물.

청구항 6.

제5항에 있어서, 상기 불소화 소중합체 화합물은 상기 조성물의 0.5 내지 5 중량%를 포함하는 조성물.

청구항 7.

제5항에 따른 조성물을 포함하는 성형품.

청구항 8.

제7항에 있어서, 상기 불소화 소중합체 화합물은 10 내지 10,000 ppm 불소를 포함하는 것인 성형품.

청구항 9.

제7항에 있어서, 필름, 시트 및 섬유로 구성된 군 중에서 선택되는 성형품.

청구항 10.

제7항에 따른 조성물을 포함하는 폴리프로필렌 일렉트릿 섬유를 포함하는 유성 박무 내성 일렉트릿 필터 매체.