



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년06월25일
 (11) 등록번호 10-0904831
 (24) 등록일자 2009년06월18일

(51) Int. Cl.

D06M 15/576 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-7004629
 (22) 출원일자 2004년03월29일
 심사청구일자 2007년10월09일
 번역문제출일자 2004년03월29일
 (65) 공개번호 10-2005-0034579
 (43) 공개일자 2005년04월14일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2002/033398
 국제출원일자 2002년10월09일
 (87) 국제공개번호 WO 2003/031715
 국제공개일자 2003년04월17일

(30) 우선권주장

09/973,101 2001년10월09일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

WO200110922 A1

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 이원재

(54) 고 반발성 카펫 보호제

(57) 요 약

본 발명은 A. (1) 3개 이상의 이소시아네이트기를 함유하는 1종 이상의 유기 폴리이소시아네이트와; (2) 1개의 문자당 (a) 1개 이상의 제레위티노프 수소원자를 갖는 단일 작용기 및 (b) 각각 2개 이상의 플루오르 원자에 결합된 2개 이상의 탄소 원자를 함유하는 1종 이상의 플루오로 화합물과; (3) 상기 폴리이소시아네이트 내 이소시아네이트기의 약 5 내지 약 60 %와 반응하기에 충분한 양의 물의 반응생성물인, 1개 이상의 우레아 결합을 갖는 부분 플루오르화 우레탄 중합체; B. 비-플루오르화 양이온성 계면활성제; 및 C. 비-플루오르화 비이온성 계면활성제를 포함하는 수성 분산액을 포함하는 카펫 보호제를 제공한다.

(72) 발명자

머피, 피터, 마이클

미국37363테네시주울트와브랜스톤로드5024

스트리클러, 찰스, 엘.

미국21921메릴랜드주에크톤블레이크로드192

특허청구의 범위

청구항 1

A. (1) 3개 이상의 이소시아네이트기를 함유하는 1종 이상의 유기 폴리이소시아네이트와; (2) 1개의 분자당 (a) 1개 이상의 제레워티노프 수소원자를 갖는 단일 작용기 및 (b) 각각 2개 이상의 플루오르 원자에 결합된 2개 이상의 탄소 원자를 함유하는 1종 이상의 플루오로 화합물과; (3) 상기 폴리이소시아네이트 내 이소시아네이트기의 약 5 내지 약 60 %와 반응하기에 충분한 양의 물의 반응생성물인, 1개 이상의 우레아 결합을 갖는 부분 플루오르화 우레탄 중합체; B. 비-플루오르화 양이온성 계면활성제; 및 C. 비-플루오르화 비이온성 계면활성제를 포함하는 수성 분산액.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 양이온성 계면활성제가 양성자화 아민염, 4급 암모늄염 및 아민 옥사이드로 이루어진 군에서 선택되는 수성 분산액.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 양이온성 계면활성제가 양성자화 알킬 디메틸 아민염, 양성자화 디알킬 메틸 아민염, 양성자화 알킬 에톡실화 아민염, 양성자화 알킬 디아민염, 양성자화 알킬 에톡실화 디아민염, 알킬 트리메틸암모늄염, 디알킬 디메틸 암모늄염, 알킬 메틸 에톡실화 암모늄염, 알킬 디메틸 벤질 암모늄염, 디알킬 메틸 벤질 암모늄염, 알킬 페리디늄염, 알킬아미도메틸 페리디늄염, 카르보알콕시 페리디늄염, 알킬 퀴놀리늄염, 알킬 이소퀴놀리늄염, N,N-알킬 메틸 페롤리디늄염, 아미도이미다졸륨염, 아미도 암모늄염, 알킬 디아민의 4급 암모늄염, 알킬 디아민의 4급 암모늄염의 에톡실레이트, 알킬 디메틸 아민 옥사이드, 디알킬 메틸아민 옥사이드 및 알킬 디아민 옥사이드 중 1종 이상으로 이루어진 군에서 선택되는 수성 분산액.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 양이온성 계면활성제가 디알킬 디메틸 암모늄 클로라이드인 수성 분산액.

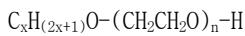
청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 비이온성 계면활성제가 지방산 알칸을 아미드, 알킬 페놀, 지방산, 지방 알콜, 지방산과 다가 알콜의 에스테르 및 폴리옥시프로필렌 블록 공중합체 중 1종 이상과 에틸렌 옥사이드의 축합물인 수성 분산액.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 비이온성 계면활성제가 화학식 A로 나타내어지는 수성 분산액.

<화학식 A>



상기 식에서, x는 12 내지 18이고, n은 5 내지 100이다.

청구항 7

제 4 항에 있어서, 비이온성 계면활성제가 폴리에톡실화 선형 알콜인 수성 분산액.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 계면활성제의 양이 부분 플루오르화 우레탄 중합체의 양을 기준으로 1.5 내지 8 중량 %이고, 물의 양이 상기 이소시아네이트기의 15 내지 30 %와 반응하기에 충분한 수성 분산액.

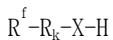
청구항 9

제 1 항에 있어서, 폴리이소시아네이트가 헥사메틸렌 디이소시아네이트 단독중합체, 탄화수소 디이소시아네이트-유도된 삼량체, 톨루엔 디이소시아네이트의 이소시아네이트 삼량체, 및 3-이소시아네이토-메틸-3,4,4-트리메틸

시클로헥실 이소시아네이트의 이소시아네이트 삼량체로 이루어진 군에서 선택되는 수성 분산액.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 단일 작용기를 함유하는 상기 플루오로 화합물이 다음의 화학식으로 나타내어지는 수성 분산액.



상기 식에서,

R^f 는 각각 2개 이상의 플루오르 원자에 결합된 2개 이상의 탄소 원자를 함유하는 1가 지방족 기이고,

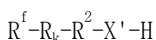
R 은 2가 유기 라디칼이고,

k 는 0 또는 1이고,

X 는 $-O-$, $-S-$ 또는 $-N(R^3)-(여기서, R^3는 H, 1 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는 알킬 또는 R^f-R_k기임)$ 이다.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 단일 작용기를 함유하는 상기 플루오로 화합물이 다음의 화학식으로 나타내어지는 수성 분산액.

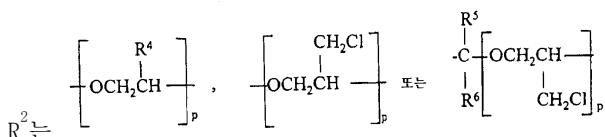


상기 식에서,

R^f 는 각각 2개 이상의 플루오르 원자에 결합된 2개 이상의 탄소 원자를 함유하는 1가 지방족 기이고,

R 은 2가 라디칼인 $-C_mH_{2m}SO-$, $-C_mH_{2m}SO_2-$, $-SO_2N(R^3)-$ 또는 $-CON(R^3)-(여기서, m은 1 내지 22이고, R^3는 H, 또는 1 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는 알킬임)$ 이고,

k 는 0 또는 1이고,



로 말단-캡핑될 수 있는 2가 선형 탄화수소 라디칼인 $-C_nH_{2n}-$ (여기서, n은 0 내지 12이고, p는 1 내지 50이고,

R^4 , R^5 및 R^6 은 동일하거나 상이하며, H, 또는 1 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는 알킬임)이고,

X' 는 $-O-$, $-S-$ 또는 $-N(R^7)-(여기서, R^7는 H, 1 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는 알킬 또는 R^f-R_k-R^2-기임)$ 이다.

청구항 12

제1항의 수성 분산액을 기재에 도포함을 포함하는, 발수성 및 발유성을 기재에 부여하는 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 분산액을 착색오염방지성을 제공하는 조성물과 함께 도포하는 방법.

청구항 14

제 12 항 또는 제 13 항의 방법에 따라서 수성 분산액으로 처리된 기재.

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

명세서

배경기술

<1> 초기 플루오로탄소 카펫 보호 처리제는 전형적으로 양이온성 계면활성제 시스템으로 만들어진 것이었다. 이러한 양이온성 처리제 내에서 착색오염방지성(stain resistance)을 제공하기 위해 음이온성 조성물을 사용하게 되면서부터, 팁-착색오염(tip staining)의 문제가 발생하였다. 착색오염방지제(stain resist)로 전처리된 카펫은 양이온성 또는 양이온적으로 분산된 플루오로 반발제로 처리되면, 때때로 플루오로 반발제가 침착된 카펫 섬유 영역에서 국소적 오염이 일어날 수 있다. 당업계에서는 이것을 팁-착색오염이라 부른다. 팁-착색오염은 카펫 위에 양이온성 물질이 잔류함으로 해서 생기는 것이라 생각되며, 이러한 잔류물은, 예를 들면 산 염료인 FD&C 레드 40호로 착색된 청량음료가 옆질러지는 경우에서, 산 염료로 착색오염되는 부위를 제공한다.

<2> 팁-착색오염의 문제를 해결하기 위해서, 카펫 오염방지제(soil resist)용의 음이온성 계면활성제 시스템을 개발하여 사용해 왔지만, 이러한 계면활성제 시스템은 반발성을 손상시켰다. 키르크너(Kirchner)는 미국특허 제 5,414,111 호 및 제 5,565,564 호에서, 카펫 기재에 유-반발성 및 수-반발성(oil and water repellent property, 이하 각각 발유성 및 발수성이라고 함)을 제공하는 특정 폴리플루오로우레탄 화합물을 기술하였다. 이러한 폴리플루오로우레탄 화합물을, 음이온성 계면활성제를 사용하여 수성 분산액으로서 카펫 기재에 도포하였더니, 팁-착색오염은 발생하지 않았다. 그러나, 이상적인 카펫 보호제는 현존 기술로 제공되는 것보다 더 높은 수준의, 유성 오물과 수성 오물 둘 다에 대한 반발성을 제공하는 것일 것이다. 이러한 보다 높은 수준의 반발성이 달성된다면, 오물이 섬유를 습윤시킬 수가 없고, 따라서 오물을 제거하기도 쉽다.

<3> 그러므로 팁-착색오염 또는 겔화 문제를 일으키지 않고 음이온성 배합물의 혼화성을 손상시키지도 않으면서, 반발성을 개선하는 카펫 보호제 배합물이 필요하다. 본 발명은 이러한 배합물을 제공한다.

발명의 개요

<5> 본 발명은 A. (1) 3개 이상의 이소시아네이트기를 함유하는 1종 이상의 유기 폴리이소시아네이트와; (2) 1개의 문자당 (a) 1개 이상의 제레위티노프(Zerewit inoff) 수소원자를 갖는 단일 작용기 및 (b) 각각 2개 이상의 플루오르 원자에 결합된 2개 이상의 탄소 원자를 함유하는 1종 이상의 플루오로 화합물과; (3) 상기 폴리이소시아네이트 내 이소시아네이트기의 약 5 내지 약 60 %와 반응하기에 충분한 양의 물의 반응생성물인, 1개 이상의 우레아 결합을 갖는 부분 플루오르화 우레탄 중합체; B. 비-플루오르화 양이온성 계면활성제; 및 C. 비-플루오르화 비이온성 계면활성제를 포함하는 수성 분산액을 포함한다.

<6> 이러한 분산액은 카펫 같은 섬유상 기재에 도포되면, 높은 수준의 발유성, 발수성 및 오염방지성(soil resistance)을 제공한다.

<7> 본 발명은 추가로, 전술된 바와 같은 분산액을 기재에 도포함을 포함하는, 기재에 발수성 및 발유성을 제공하는 방법을 포함한다.

<8> 본 발명은 추가로 전술된 바와 같은 분산액으로 처리된 기재를 포함한다.

발명의 상세한 설명

<9> 지금부터 상표는 대문자로 표시하겠다.

<10> 본 발명은 양이온성 계면활성제와 비이온성 계면활성제의 혼합물에 의해 물에 분산된 부분 플루오르화 우레탄 중합체를 포함한다. 본 발명의 분산액은 카펫에 도포되면, 음이온성 계면활성제에 의해 제조된 부분 플루오르화 우레탄 중합체 분산액으로 처리된 카펫보다 더 나은 발수성, 발유성 및 오염방지성을 제공한다. 본 발명의 부분 플루오르화 우레탄 중합체 분산액으로 처리되는 카펫 기재는 나일론, 모, 폴리에스테르, 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트), 폴리올레핀, 면, 황마, 사이잘삼 등의 섬유 및 이들의 혼합물을 함유하는 카펫을 포함한다. 예상외로, 본 발명의 몇몇 분산액은 음이온성 계면활성제를 함유하는 몇몇 분산액과 혼합되거나 그것으로 오염될 때, 겔화되는 경향이 더 약하다.

<11> 또한, 본 발명의 부분 플루오르화 우레탄 중합체 분산액은, 종래 기술에서 사용되던 부분 플루오르화 우레탄 중합체의 유화액과는 대조적으로, 휘발성 유기 화합물(VOC)을 1중량% 미만으로 함유하므로, 사실상 함유하지 않는다. 나중에 건조될, 배합물 내 VOC는 잠재적인 주변 공기 오염물질이다. VOC는 잠재적인 인화성 및 작업자 노출 문제와 같은 작업장 위험요소에도 기여하므로 바람직하지 못하다.

<12> 본 발명에서 사용되는 부분 플루오르화 우레탄 중합체는 (1) 1개의 문자당 3개 이상의 이소시아네이트기를 함유하는 1종 이상의 폴리이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트들의 혼합물과; (2) 1개의 문자당 (a) 1개 이상의

제레위티노프 수소원자를 갖는 단일 작용기 및 (b) 각각 2개 이상의 플루오르 원자에 결합된 2개 이상의 탄소 원자를 함유하는 1종 이상의 플루오로 화합물과; (3) 상기 폴리이소시아네이트 내 이소시아네이트기의 약 5 내지 약 60 %와 반응하기에 충분한 양의 물로부터 유도된, 1개의 분자당 1개 이상의 우레아 결합을 갖는 화합물을 포함한다. 바람직한 실시양태에서, 물의 양은 폴리이소시아네이트 내 이소시아네이트기의 약 10 내지 약 40 %, 가장 바람직하게는 약 15 내지 약 30 %와 반응하기에 충분한 양이다.

<13> 제레위티노프 수소 원자는 유기 화합물 내 활성 수소이다(예를 들면 $-OH$, $-COOH$, $=NH$ 등과 같은 기 내에 포함됨). 파울 카러(Paul Karrer)는 문헌[the English Translation of "Organic Chemistry", published by Elsevier, 1938, page 135]에서 추가의 상세한 설명을 제공한다. 이러한 수소 원자를 측정하려면, 유기 화합물을 CH_3Mg 할로겐화물과 반응시켜, CH_4 를 유리시키고, 이것을 부피분석법으로 측정하여, 화합물의 활성 수소 함량을 정량분석하는 제레위티노프 방법을 사용한다. 1차 아민은 차가운 상태에서는 CH_4 1몰을, 뜨거운 상태에서는 통상적으로 CH_4 2몰을 제공한다. 본 발명의 취지에서는, 1차 아민은 제레위티노프 등에 의해 정의된 활성 수소 1개를 제공하는 것으로 가정한다.

<14> 2개 이상의 탄소 원자를 함유하고, 각 탄소 원자가 2개 이상의 플루오르 원자에 결합되어 있는, 단일 작용기를 함유하는 다양한 플루오로 화합물을 사용할 수 있다. 예를 들면, 플루오로 화합물을 다음 화학식으로 나타낼 수 있다.

<15> R^f-R_k-X-H

<16> 상기 식에서,

<17> R^f 는 각각 2개 이상의 플루오르 원자에 결합된 2개 이상의 탄소 원자를 함유하는 1가 지방족 기이고,

<18> R 은 2가 유기 라디칼이고,

<19> k 는 0 또는 1이고,

<20> X 는 $-O-$, $-S-$ 또는 $-N(R^3)$ (여기서, R^3 는 H , 1 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는 알킬 또는 R^f-R_k 기임)이다.

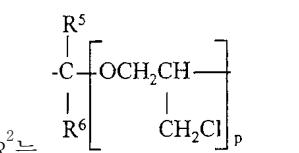
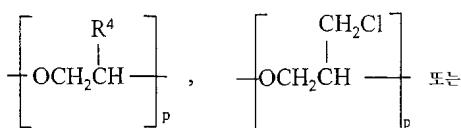
<21> 보다 바람직한 실시양태에서, 단일 작용기를 함유하는 플루오로 화합물을 다음 화학식으로 나타낼 수 있다.

<22> $R^f-R_k-R^2-X'-H$

<23> 상기 식에서,

<24> R^f 및 k 는 위에서 정의된 바와 같고,

<25> R 은 2가 라디칼인 $-C_mH_{2m}SO-$, $-C_mH_{2m}SO_2-$, $-SO_2 N(R^3)-$ 또는 $-CON(R^3)-$ (여기서, m 은 1 내지 22이고, R^3 는 H , 또는 1 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는 알킬임)이고,



<26> R^2 는
<27> 로 임의적으로 말단-캡핑될 수 있는 2가 선형 탄화수소 라디칼인 $-C_nH_{2n}-$ (여기서, n 은 0 내지 12이고, p 는 1 내지 50이고, R^4 , R^5 및 R^6 은 동일하거나 상이하며, H , 또는 1 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는 알킬임)이고,

<28> X'는 $-O-$, $-S-$ 또는 $-N(R^7)-(여기서, R^7은 H, 1 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는 알킬 또는 R^f-R_k-R^2-기임)$ 이다.

<29> 더욱 특하는, R^f 는 3 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 완전 플루오르화 선형 또는 분지형 지방족 라디칼이다.

<30> 바람직한 실시양태에서, 단일 작용기를 함유하는 플루오로 화합물을 다음 화학식으로 나타낼 수 있다.

<31> $R^f-(CH_2)_q-X-H$

<32> 상기 식에서,

<33> X는 $-O-$, $-S-$ 또는 $-N(R^7)-(여기서, R^7은 H, 1 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는 알킬 또는 R^f-R_k-R^2-기임)$ 이고,

<34> R^f 는 퍼플루오로알킬기의 조합인 $CF_3CF_2(CF_2)_r$ (여기서 r은 2 내지 18임)이고,

<35> q는 1, 2 또는 3이다.

<36> 보다 특정한 실시양태에서, R^f 는 상기 퍼플루오로알킬기의 조합 $CF_3CF_2(CF_2)_r$ (여기서 r은 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 및 18임)이다. 바람직한 실시양태에서, r은 주로 4, 6 및 8이다. 또 다른 바람직한 실시양태에서, r은 주로 6 및 8이다. 전자의 바람직한 실시양태는 구입이 보다 용이하므로 덜 비싼 반면에, 후자는 개선된 성질을 제공할 수 있다. 이러한 퍼플루오로알킬기의 전형적인 조합에서, 화합물은 $CF_3CF_2(CF_2)_r$ 기와 관련하여 다음과 같은 대략적인 조성을 가질 것이다.

<37> r이 2일 때, 0 내지 3 %,

<38> r이 4일 때, 27 내지 37 %,

<39> r이 6일 때, 28 내지 32 %,

<40> r이 8일 때, 24 내지 20 %,

<41> r이 10일 때, 8 내지 13 %,

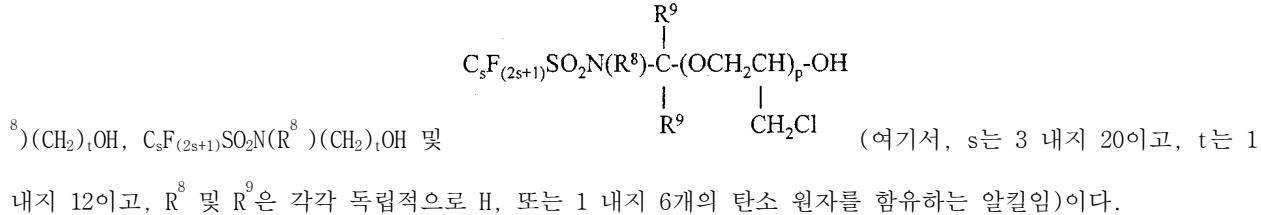
<42> r이 12일 때, 3 내지 6 %,

<43> r이 14일 때, 0 내지 2 %,

<44> r이 16일 때, 0 내지 1 %, 및

<45> r이 18일 때, 0 내지 1 %.

<46> 본 발명의 취지에 맞게 사용될 수 있는 대표적인 플루오로지방족 알콜은 $C_sF_{(2s+1)}(CH_2)_tOH$, $C_sF_{(2s+1)}CON(R$

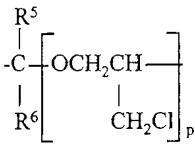
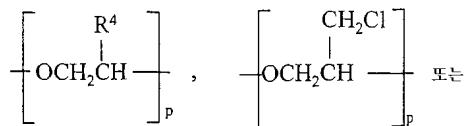


<47> 본 발명의 또 다른 실시양태에서는, 단일 작용기를 함유하는 비-플루오르화 유기 화합물을 1종 이상의 상기 플루오로 화합물과 함께 사용할 수 있다. 통상적으로 이러한 실시양태에서, 폴리이소시아네이트의 이소시아네이트 기의 약 1 내지 약 60 %는 이러한 1종 이상의 비-플루오르화 화합물과 반응한다. 예를 들면 상기 비-플루오르화 화합물을 다음 화학식으로 나타낼 수 있다.

<48> $R^{10}-(R^{11})_k-YH$

<49> 상기 식에서,

<50> R^{10} 은 C_1-C_{18} 알킬, C_1-C_{18} 오메가-알케닐 라디칼 또는 C_1-C_{18} 오메가-알케노일이고,



<51> R^{11} 은

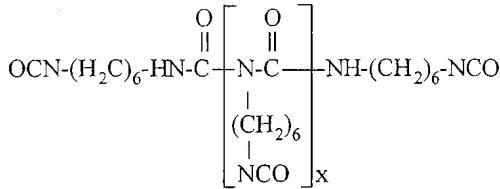
<52> (여기서, R^4 , R^5 및 R^6 은 동일하거나 상이하며, H, 또는 1 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는 알킬 라디칼이고, p는 1 내지 50임)이고,

<53> Y는 $-O-$, $-S-$ 또는 $-N(R^3)-(여기서, R^3는 H, 또는 1 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는 알킬임)$ 이고,

<54> k 및 p는 앞에서 정의된 바와 같다.

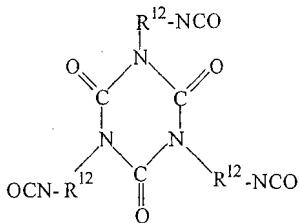
<55> 예를 들면 비-플루오르화 화합물은 알칸을 또는 폴리옥시알킬렌 글리콜의 모노알킬 또는 모노알케닐 에테르일 수 있다. 이러한 화합물의 구체적인 예는 스테아릴 알콜, 폴리옥시에틸렌 글리콜의 모노알킬 에테르, 폴리옥시 에틸렌 글리콜의 모노알릴 또는 모노메탈릴 에테르 등을 포함한다.

<56> 3개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 임의의 폴리이소시아네이트를 본 발명의 취지에 맞게 사용할 수 있다. 예를 들면 다음 화학식으로 나타내어지는 헥사메틸렌 디이소시아네이트 단독중합체를 사용할 수 있다.



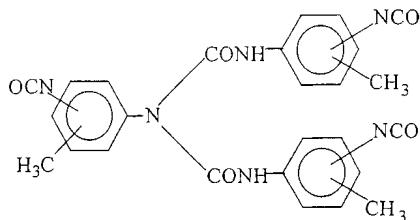
<57>

<58> 상기 식에서, x는 1 이상, 바람직하게는 1 내지 8의 정수이다. 이러한 헥사메틸렌 디이소시아네이트 단독중합체들의 혼합물을 구입이 용이하기 때문에 본 발명의 취지에 바람직하다. 또한 다음 화학식으로 나타내어질 수 있는 탄화수소 디이소시아네이트-유도된 이소시아누레이트 삼량체도 중요하다.



<59>

<60> 상기 식에서, R^{12} 는 2가 탄화수소 기, 바람직하게는 지방족, 지환족, 방향족 또는 아릴지방족 기이다. 예를 들면 R^{12} 는 헥사메틸렌, 톨루엔 또는 시클로헥실렌이고, 바람직하게는 헥사메틸렌이다. 본 발명의 취지에서 유용한 기타 폴리이소시아네이트는 3몰의 톨루엔 디이소시아네이트와 1,1,1-트리스(히드록시메틸)-에탄 또는 1,1,1-트리스(히드록시메틸)-프로판이 반응하여 생성된 것이다. 톨루엔 디이소시아네이트의 이소시아누레이트 삼량체와 3-이소시아네이토메틸-3,4,4-트리메틸시클로헥실 이소시아네이트의 이소시아누레이트 삼량체는 본 발명의 취지에서 유용한 폴리이소시아네이트의 기타 예이며, 메틴-트리스-(페닐이소시아네이트)도 그러하다. 다음 화학식으로 나타내어지는 폴리이소시아네이트도 본 발명의 취지에서 유용하다.

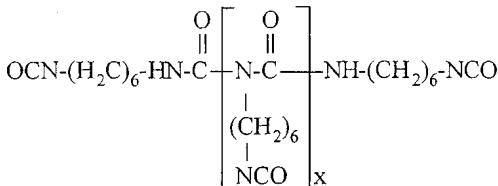


<61>

본 발명의 부분 폴루오르화 우레탄 중합체는 (1) 1개의 분자당 3개 이상의 이소시아네이트기를 함유하는 1종 이상의 폴리이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트들의 혼합물과 (2) 1개의 분자당 (a) 1개 이상의 제레위티노프 수소원자를 갖는 단일 작용기 및 (b) 각각 2개 이상의 폴루오르 원자에 결합된 2개 이상의 탄소 원자를 함유하는 1종 이상의 폴루오로 화합물이 반응함으로써 제조된다. 이어서 남아있는 이소시아네이트기는 물과 반응하여 1개 이상의 우레아 결합을 형성한다. 물과 폴리이소시아네이트가 반응하기 전에, 통상적으로 이소시아네이트기의 약 40 내지 약 95 %가 반응한다. 다른 말로 하자면, 물의 양은 일반적으로 폴리이소시아네이트 내 이소시아네이트기의 약 5 내지 약 60 %와 반응하기에 충분한 양이다. 바람직하게는 물과 폴리이소시아네이트가 반응하기 전에, 이소시아네이트기의 약 60 내지 약 90 %가 반응하며, 가장 바람직하게는 물과 폴리이소시아네이트가 반응하기 전에, 이소시아네이트기의 약 70 내지 약 85 %가 반응한다. 따라서, 바람직한 실시양태에서, 물의 양은 이소시아네이트기의 약 10 내지 약 40 %, 가장 바람직하게는 약 15 내지 약 30 %와 반응하기에 충분한 양이다.

<62>

한 실시양태에서는, 데스모두르(DESMODUR) N-100, 데스모두르 N-3200 또는 데스모두르 N-3300, 또는 이들의 혼합물을, 화학양론적으로 부족한 양 만큼의, 1개의 작용기를 함유하는 폴루오로알킬 화합물과 촉매작용적 반응시킨 후, 이것을 물과 반응시킴으로써 수-개걸친 폴루오로 카르바메이트를 제조한다. 데스모두르 N-100 및 데스모두르 N-3200은 미국 팬실바니아주 피츠버그 소재의 바이엘 코포레이션(Bayer Corporation)에서 시판되는 헥사메틸렌 디이소시아네이트 단독중합체이다. 둘 다 아마도 미국특허 제 3,124,605 호에 기술된 방법에 의해 제조되고, 아마도 다음 화학식으로 나타내어질 수 있는 모노-, 비스-, 트리스-, 테트라- 및 보다 고분자량의 유도체의 혼합물을 생성한다.



<63>

상기 식에서, x 는 1 이상, 바람직하게는 1 내지 8의 정수이다.

<64>

전형적인 성질	평균 당량	NCO 함량%
데스모두르 N-100	191	22.0
데스모두르 N-3200	181	23.2

<65>

데스모두르 N-100의 전형적인 NCO 함량은 SRI 국제 보고서(이소시아네이트 번호. ID, 1983년 7월, 279 페이지)에 열거된, 다음 조성을 갖는 헥사메틸렌 디이소시아네이트 단독중합체의 것과 거의 같다.

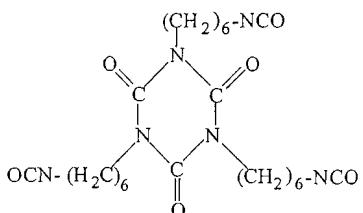
<66>

생성물 조성	중량%
헥사메틸렌 디이소시아네이트	0.1
모노비우레트	44.5
비스비우레트	17.4
트리스비우레트	9.5
테트라비우레트	5.4
보다 고분자량의 유도체	23.1
NCO 함량	21.8

<67>

평균 당량 및 NCO 함량을 기준으로 할 때, 상응하는 데스모두르 N-3200의 비스-, 트리스-, 테트라- 등의 함량은

N-100의 것보다 적어야 한다. 데스모두르 N-3300은 다음 화학식으로 표현될 수 있는 헥사메틸렌 디이소시누레이트-유도된 이소시아누레이트 삼량체이다.



<70>

수-개질된 부분 폴리우르화 우레탄 중합체를 제조하려면, 전형적으로는 우선 폴리이소시아네이트, 폴루오로알킬 화합물 및 무수 유기 용매(예를 들면 메틸이소부틸케톤(MIBK))를 반응 용기에 충전한다. 첨가하는 순서는 중요하지 않다. 충전되는 지방족 폴리이소시아네이트 및 폴루오로알킬 화합물의 비중은 그의 당량 및 반응 용기의 작업용량에 따라 달라지며, 충전된 모든 제레위티노프 활성 수소가 충전된 총 NCO기의 약 40 내지 약 95 %와 반응하도록 조절된다. 무수 용매의 중량은 전형적으로는 총 충전물 중량의 약 15 내지 약 30 %이다. 충전물을 질소중에서 교반하고, 40 내지 70°C로 가열한다. 촉매, 전형적으로는 디부틸틸디라우레이트를 그 자체로 또는 메틸이소부틸케톤(MIBK)에 용해된 용액 형태로서, 충전물에 따라 달라지는 양으로, 그러나 전형적으로는 소량으로, 예를 들면 폴리이소시아네이트 2000 내지 3000부당 1부의 양으로 첨가한다. 그 결과로 발열반응이 일어나고 나면, 혼합물을 약 65 내지 약 105°C의 온도에서, 촉매 첨가 시간으로부터 2 내지 20 시간 동안 교반한다. 이어서, 온도를 약 55 내지 약 90°C로 조절한 후, 혼합물을 물 그 자체와 또는 물/습윤 MIBK와 추가로 1 내지 20 시간 동안 처리한다. 이렇게 얻은 생성물을 계면활성제-안정화된 분산액으로 전환시킨다.

<72>

뜨거운 용매에 용해되거나 분산된 부분 플루오르화 우레탄 중합체를, 초음파파쇄기, 균질화기, 마이크로플루이다이저(microfluidizer), 고전단 블렌딩 장치 등과 같은 장치를 사용하여, 계면활성제를 사용해 물에 유화시킨다. 이 유화액을 냉각하고 용매를 증류에 의해 제거함으로써, 수성 분산액을 형성한다. 양이온성 계면활성제와 비이온성 계면활성제의 혼합물을 사용하여 분산액을 형성한다.

<73>

본 발명의 실시에 적합한 양이온성 계면활성제는 아래와 같이 3가지 카테고리로 분류된다. 양이온성 계면활성제의 특징의 바람직한 예가 열거되어 있으나, 본 발명의 실시가, 단지 예로서 제공된 특정의 언급된 계면활성제로만 한정되는 것은 아니다.

<74>

카테고리 1은 양성자화 아민의 염을 포함한다. 아민을 양성자화시켜 암모늄염을 형성할 수 있는 산은 염산 및 아세트산(이하 HOAc로 약함)을 포함하나 여기에만 국한되는 것은 아니다. 바람직한 양이온성 계면활성제는 알킬 디메틸 아민(예를 들면 아르민(ARMEEN) DM12D/HOAc 및 바람직하게는 아르민 DM18D/HOAc), 디알킬 메틸 아민, 알킬 에톡실화 아민, 알킬 디아민 및 이들의 에톡실레이트이다.

<75>

카테고리 2는 4급 암모늄염을 포함한다. 이러한 4급 암모늄염은 전형적으로는, 위에서 열거된 것을 포함하는 아민의 알킬화에 의해 형성된다. 알킬화제는 종종 메틸 클로라이드, 디메틸 살레이트, 디에틸 살레이트 및 벤질 클로라이드를 포함하나 여기에만 국한되는 것은 아니다. 추가로 유용한 양이온성 계면활성제는 알킬 트리메틸 암모늄염(예를 들면 아르쿠아드(ARQUAD) 12-50, 아르쿠아드 16-50, 아르쿠아드 18-50 및 아르쿠아드 C-50); 디알킬 디메틸 암모늄염(예를 들면 아르쿠아드 HTL8(W) MS-85 및 바람직한 아르쿠아드 2C-75 및 아르쿠아드 2HT-75), 구체적으로는 디알킬 디메틸 암모늄 클로라이드; 알킬 메틸 에톡실화 암모늄(예를 들면 에토쿠아드 (ETHOQUAD) C/25 및 에토쿠아드 18/25); 알킬 디메틸 벤질 암모늄; 디알킬 메틸 벤질 암모늄; 알킬, 알킬아미도메틸, 및 카르보알콕시 피리디늄(고리 치환되거나 되지 않음); 알킬 퀴놀리늄; 알킬 이소퀴놀리늄; N,N-알킬 메틸 피롤리디늄; 아미도이미다졸리늄; 아미도 암모늄; 및 알킬 디아민 및 그들의 에톡실레이트의 4급 암모늄염이다.

<76>

카테고리 3는 알킬 디메틸 아민 옥사이드, 디알킬 메틸 아민 옥사이드 및 알킬 디아민 옥사이드를 포함한다.

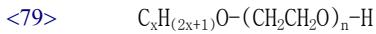
<77>

따라서, 임의의 카테고리의 양이온성 계면활성제는 전형적으로는 1종 이상의 양성자화 알킬 디메틸 아민염, 양성자화 디알킬 메틸 아민염, 양성자화 알킬 에톡실화 아민염, 양성자화 알킬 디아민염, 양성자화 알킬 에톡실화 디아민염, 알킬 트리메틸 암모늄염, 디알킬 디메틸 암모늄염, 알킬 메틸 에톡실화 암모늄염, 알킬 디메틸 벤질 암모늄염, 디알킬 메틸 벤질 암모늄염, 알킬 피리디늄염, 알킬아미도메틸 피리디늄염, 카르보알콕시 피리디늄염, 알킬 퀴놀리늄염, 알킬 이소퀴놀리늄염, N,N-알킬 메틸 피롤리디늄염, 아미도이미다졸륨염 및 아미도 암모늄염으로 이루어진 군에서 선택된다. 한편으로는, 양이온성 계면활성제는 알킬 디아민의 4급 암모늄염,

알킬 디아민의 4급 암모늄염의 에톡실레이트, 알킬 디메틸 아민 옥사이드, 디알킬 메틸아민 옥사이드 및 알킬 디아민 옥사이드 중에서 선택된다.

<78> 본 발명의 실시에 적합한 비이온성 계면활성제는 에틸렌 옥사이드 축합물이다. 이러한 에틸렌 옥사이드 축합물의 예는 지방산과 다가 알콜의 에스테르와의 축합물(예를 들면 소르비탄 에스테르, 예를 들면 트윈(TWEEN) 80); 지방산 알칸을 아미드와의 축합물(예를 들면 지방산과 디에탄올 아민의 아미드, 예를 들면 아미독스(AMIDOX) C-5); 알킬 페놀과의 축합물(예를 들면 이소옥틸페놀, 예를 들면 이게팔(IGEPAL) CA-720); 지방산과의 축합물(예를 들면 스테아레이트, 예를 들면 마페그(MAPEG) 600MS); 선형 지방 알콜과의 축합물(예를 들면 메르폴(MERPOL) HCS, 브리즈(BRIJ) 35, 브리즈 56, 브리즈 58, 브리즈 76 또는 브리즈 700); 분지형 지방 알콜과의 축합물(예를 들면 메르폴(MERPOL) SE 또는 테르지톨(TERGITOL) 15-S-15); 및 폴리(옥시프로필렌) 블록 공중합체와의 축합물(예를 들면 플루로닉(PLURONIC) L81)을 포함한다. 하기 화학식 A의 구조를 갖는 비이온성 계면활성제가 더욱 바람직하다.

화학식 A



<80> 상기 식에서, x는 12 내지 18이고, n은 5 내지 100이다.

<81> 폴리에톡실화 선형 알콜이 가장 바람직하다.

<82> 위에 열거된 계면활성제들은 다음 업체들로부터 시판된다. 아미독스 C-5 및 와케(WAQE)는 미국 일리노이주 노쓰필드 소재의 스텐판 컴파니(Stepan Company)의 제품이다. 아르민, 에토쿠아드 및 아르쿠아드는 미국 일리노이주 시카고 소재의 악조 노벨(Akzo Nobel)의 제품이다. 전술된 데스모두르 N-100, N-3200 및 N-3300은 미국 웨슬바니아주 피츠버그 소재의 바이엘 코포레이션의 제품이다. 이게팔 CA-720은 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼 컴파니(Aldrich Chemical Company)의 제품이다. 마페그 600MS는 미국 일리노이주 구니 소재의 마저 케미칼즈 인코포레이티드(Mazer Chemicals, Inc.)의 제품이다. 메르폴 HCS 및 메르폴 SE는 미국 멜라웨이주 월밍تون 소재의 이 아이 듀퐁 드 네모아 앤드 컴파니의 제품이다. 플루로닉 L81은 미국 뉴저지주 마운트올리브 소재의巴斯프 코포레이션(BASF Corporation)의 제품이다. 테르지톨 15-S-15는 미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼 컴파니(Dow Chemical Company)의 제품이다. 브리즈 및 트윈은 미국 뉴저지주 브리지워터 소재의 아이씨아이 아메리카즈 인코포레이티드(ICI Americas Inc.)의 제품이다.

<83> 대부분의 4급 암모늄염들은 항균성을 나타낸다. 이들은 다양한 세균, 곰팡이 및 바이러스에 대해 효과적인 반면에 인간에 대해서는 낮은 독성을 나타낸다. 따라서 본 발명의 실시에서 4급 암모늄염을 사용한다면, 분산 안정성 및 저장을 위해 항균제를 첨가할 필요가 없어질 수 있다.

<84> 계면활성제(들)의 양은, 중량을 기준으로 하고 부분 플루오르화 우레탄 중합체의 양을 기준으로 하여, 약 1 내지 약 12 %, 바람직하게는 약 1 내지 약 5 %의 양이온성 계면활성제, 및 약 0.5 내지 약 12 %, 및 바람직하게는 약 0.5 내지 약 3 %의 비이온성 계면활성제이다. 따라서 바람직한 총 계면활성제는 부분 플루오르화 우레탄 중합체의 중량을 기준으로 약 1.5 내지 약 8 %이다.

<85> 부분 플루오르화 우레탄 중합체 분산액의 농도는, 이것이 도포될 건조 섬유 기재 1g당 약 100 내지 약 2000 μg , 바람직하게는 약 200 내지 약 800 μg 의 플루오르를 제공하기에 충분한 웨트-픽-업(wet pick up) 비율로 조절되고 도포된다. 목표 플루오르 수준(카펫 섬유 파일 1g당 플루오르의 μg)은 (1) 부분 플루오르화 폴리우레탄 유화액이 카펫 파일에 도포되는 비율과 (2) 부분 플루오르화 폴리우레탄 유화액의 플루오르 중량 농도의 곱이다. (1) 부분 플루오르화 폴리우레탄 유화액이 카펫 파일에 도포되는 비율은 (a) 카펫의 표면중량(face weight)을 기준으로 한, 부분 플루오르화 폴리우레탄 수중 유화액의 도포욕의 웨트-픽-업과 (b) 부분 플루오르화 폴리우레탄 수중 유화액의 중량 기준 농도의 곱이다.

<86> 본 발명은 또한 전술된 바와 같은 분산액을 기재에 도포함을 포함하는, 기재에 발수성 및 발유성을 제공하는 방법을 포함한다. 본 발명의 수성 분산액 배합물을 다양한 방법으로 적합한 기재에 도포할 수 있다. 이러한 방법의 예는 베크(beck) 염색법, 연속염색법, 실경로(thread-line) 도포법, 솔질, 침지, 분무, 패딩, 롤-코팅, 밸포 등을 포함하나, 여기에만 국한되는 것은 아니다. 본 발명의 수성 분산액 배합물을 그대로 또는 기타 섬유 또는 플루오로마감재(fluorofinish), 착색오염방지제, 가공보조제, 윤활제, 항-착색오염제(anti-stain) 등과 함께 기재에 도포할 수 있다. 배합물을 발유발수성 및 오염제거성(soil release property)을 갖는 기타 약제와 블렌딩하여 섬유 또는 직물에 도포할 수 있다. 이것을 염색되거나 염색되지 않은 카펫 및 기타 섬유 기재에 도

포할 수 있다.

<87> 카펫 밀(mill)에서는, 요약하면, 상이한 화학물질들이 종종 공통의 공급라인 및 혼합장치를 공유한다. 다양한 대전방지제, 항균제, 착색오염방지제, 플루오로화합물 및 기타 카펫 보호용 화학적 처리제가 서로 혼화성이며, 카펫 제조 공정 및 화학적 도포 장치가 단순하게 된다. 플루오로 보호제의 총 혼화성은 얼마나 많은 상이한 대전방지제, 항균제, 착색오염방지제, 플루오로화합물 및 기타 카펫 보호용 화학적 처리제가 플루오로 보호제와 혼화성인지를 알려주는 척도이다. 대부분의 음이온성 유화액 및 분산액은 대부분의 양이온성 유화액 및 분산액과 비혼화성이다. 2종의 유화액들 또는 분산액들 사이의 비혼화성은 화학적 처리제들의 혼합물의 분리 또는 응집으로서 관찰될 수 있다. 본 발명의 조성물의 장점중 하나가 다양한 카펫 처리 화학물질들과의 혼화성이다.

<88> 다양한 범위의 착색오염방지제 및 오염방지제가 본 발명의 실시에 사용하기에 적합하다. 적합한 착색오염방지제는 폐놀-포름알데히드, 메타크릴산, 말레산, 술폰화 지방산을 함유하는 중합체 및 이들의 블렌드이다. 적합한 오염방지제는 플루오로 잔기를 함유하는 중합체이며, 가장 바람직한 것은 양이온적으로 분산된 것이다. 양이온성 플루오로 화합물과 음이온성 착색오염방지제를 조합하여 사용하면 전형적으로 플루오로 보유성이 좋아진다. 본 발명의 실시에 적합한 착색오염방지제는 폐놀 포름알데히드 중합체 또는 공중합체, 예를 들면 시이스스테인(CEASESTAIN) 및 스테인어웨이(STAINAWAY)(미국 조지아주 달톤 소재의 아메리칸 에멀젼즈 캄파니 인코포레이티드(American Emulsions Company, Inc.)), 메시톨(MESITOL)(미국 팬실바니아주 피츠버그 소재의 바이엘 코포레이션), 에리오날(ERIONAL)(미국 노쓰캐롤라이나주 그린스보로 소재의 시바 코포레이션(Ciba Corporation)), 인트라텍스(INTRATEX)(미국 노쓰캐롤라이나주 샤를로태 소재의 크롬프トン 앤드 노웰즈 칼라즈 인코포레이티드(Crompton & Knowles Colors, Inc.)), 스테인클리어(STAINKLEER)(미국 조지아주 달톤 소재의 다이테크 인코포레이티드(Dyetechn Inc.)), 라노스테인(LANOSTAIN)(미국 조지아주 달톤 소재의 렌마 케미칼 코포레이션(Lenmar Chemical Corporation)) 및 SR-300, SR-400 및 SR-500(미국 엘라웨어주 월밍تون 소재의 이 아이 듀퐁 드 네모아 앤드 캄파니); 메타크릴산의 중합체, 예를 들면 스코치가드(SCOTCHGARD) FX 시리즈 카펫 보호제(미국 미네소타주 세인트폴 소재의 쓰리엠 캄파니(3M Company)); 및 술폰화 지방산(미국 조지아주 록마트 소재의 록랜드 리액트-라이트 인코포레이티드(Rockland React-Rite, Inc.)을 포함하나, 여기에만 국한되는 것은 아니다. 본 발명의 실시에 적합한 오염방지제는 플루오로 유화액, 예를 들면 암가드(AMGUARD)(미국 조지아주 달톤 소재의 아메리칸 에멀젼즈 캄파니 인코포레이티드), 소프테크(SOFTech)(미국 조지아주 달톤 소재의 다이테크 인코포레이티드), 라나폴(LANAPOL)(미국 조지아주 달톤 소재의 렌마 케미칼 코포레이션), 스코치가드 FC 시리즈 카펫 보호제(미국 미네소타주 세인토풀 소재의 쓰리엠 캄파니), 엔케이 가드(NK GUARD)(미국 노쓰캐롤라이나주 파운틴헤드 소재의 니카 유에쓰에이 인코포레이티드(Nicca USA, Inc.)), 유니다인(UNIDYNE)(미국 알라바마주 디케이터 소재의 디아킨 아메리카 인코포레이티드(Diakin America, Inc.) 및 조닐(ZONYL) 555, N-130 및 N-119(미국 엘라웨어주 월밍تون 소재의 이 아이 듀퐁 드 네모아 앤드 캄파니)를 포함하나 여기에만 국한되는 것은 아니다.

<89> 본 발명은 추가로 전술된 바와 같은 분산액의 코팅을 표면에 갖는 기재를 포함한다. 본 발명의 조성물을 도포하기에 적합한 기재는 섬유상 기재, 예를 들면 카펫, 러그, 및 이러한 카펫 및 러그를 제조하는데 사용되는 실 및 섬유이다. 구체적이고도 대표적인 예는 나일론, 모, 폴리에스테르, 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트), 폴리올레핀, 면, 황마, 사이잘삼 등의 섬유, 및 이들의 혼합물을 함유하는, 염색되거나 염색되지 않은 실 및 섬유를 포함한다. 이러한 기재는 본 발명의 조성물로 처리하여 높은 발유성 및 발수성을 갖는 제품을 제공하기에 특히 적합하다. 처리된 기재는 또한 열, 공기 및 빛의 영향을 비교적 받지 않는다. 본 발명의 조성물에 의해 발유성 및 발수성으로 된 물질은 세척된 후에도 원래의 반발성을 높은 수준으로 유지한다. 본 발명의 부분 플루오르화 우레탄 중합체는 발유성, 발수성 및 오염반발성(soil-repellency property)을 섬유상 기재에 부여한다.

<90> 본 발명에서는 2가지 유형의 기재가 특히 중요하다. 그 중 하나가 발유성, 발수성 및 오염반발성을 갖도록 본 발명의 화합물로 도포된 카펫, 특히는 나일론 카펫이다. 오염제거성을 갖도록 본 발명의 화합물로 도포되기에 특히 유리한 또다른 기재는 폴리아미드 섬유(예를 들면 나일론), 면 및 폴리에스테르와 면의 블렌드로부터 제조된 것을 포함한다. 폴리아미드 카펫, 예를 들면 나일론 카펫이 특히 중요하다.

<91> 시험법

<92> 실시예에서는 다음 시험법을 사용하였다.

<93> 시험법 1: 오염 평가

<94>

물질:

<95>

다음 물질을 사용하였다. 유 에쓰 스톤웨어(U.S. Stoneware) 부룬둠(BURUNDUM) 실린더는 미국 뉴저지주 사우쓰 플래인필드 소재의 브이더블유알 사이언티픽 프로덕츠(VWR Scientific Products)에서 구입된 것이었다(작은 실린더는 직경이 1.2cm, 높이가 1.2cm였고, 중간 실린더는 직경이 2cm, 높이가 2cm였음). 직경 0.2cm 높이 0.3cm의 원통형으로 압출된 자이텔(ZYTEL) 나일론-6,6 펠렛은 미국 멜라웨어주 월밍تون 소재의 이 아이 듀퐁 드네모아 앤드 캄파니에서 구입된 것이었다. AATCC 표준 오물은 미국 노쓰캐롤라이나주 리씨치 트라이앵글 파크 소재의 미국섬유화학염색자협회(American Association of Textile Chemists and Colorists)에서 입수되었다. AATCC 표준 오물 3g과 자이텔 나일론-6,6 펠렛 1000g을 용기에서 혼합하고, 펠렛 위에 오물이 균질하게 코팅되도록 20분 동안 텀블 혼합함으로써, 오염된 나일론 펠렛을 제조하였다.

<96>

장치:

<97>

다음 장치를 사용하였다. 베테르만(Vetterman) 드럼은 독일 암스포르트플라츠 소재의 아 손베르그 계엠베하 운트 코(A.Schonberg GmbH & Co.)에서 시판되며, 베테르만 드럼 조작법은 ISO 시험법 TR-10361에 기술되어 있다. 오염의 시각적 변화를 측정하기 위한 측색계는 미국 뉴저지주 람시 소재의 미놀타 코포레이션(Minolta Corp.)이 제조한 것이다. 진공청소기는 미국 아이오와주 뉴튼 소재의 메이태그 코포레이션(Maytag Corporation)의 후버(Hoover) "프리퍼드"("Preferred") 직립 모델형 "A", 110 볼트, 7.2 암페어였다.

<98>

방법:

<99>

오염 시험을 수행하기 위해서, 카펫 샘플을 베테르만 드럼에 넣었다. 부룬둠 실린더 작은 것 1200g 및 중간 것 600g을, 깨끗한 나일론 펠렛 200g과 오염된 나일론 펠렛 100g과 함께 드럼에 첨가하고, 베테르만 드럼의 정면에 있는 개구를 플렉시글라스(PLEXIGLASS) 커버로 덮었다. 베테르만 드럼을 500회 작동시킨 후, 부룬둠 실린더 및 더러운 나일론 펠렛을 제거하였다. 카펫 샘플을 꺼내서, 오물이 더 이상 제거되지 않을 때까지 진공청소기로 세정하였다. 진공을 전형적으로 두 직각 방향으로 5 내지 8 회 파일에 적용할 필요가 있었다. 이렇게 하여 제 1 베테르만 드럼 사이클을 끝냈다.

<100>

제 2 사이클에서는, 카펫 샘플을, 부룬둠 실린더 및 이전의 오염 사이클에서 얻은 더러운 나일론 펠렛 200g과 함께 다시 베테르만 드럼에 첨가하였다. 추가의 오염된 나일론 펠렛 100g을 드럼에 넣은 후, 베테르만 드럼의 정면에 있는 개구를 플렉시글라스 커버로 덮었다. 이어서 베테르만 드럼을 추가로 500회 작동시켰다. 부룬둠 실린더 및 더러운 나일론 펠렛을 드럼에서 제거하였다. 카펫 샘플을 꺼내서, 전술된 바와 같이 오물이 더 이상 제거되지 않을 때까지 진공청소기로 세정하여, 제 2 사이클을 끝냈다.

<101>

상기 "제 2" 사이클 절차를, 각각 베테르만 드럼을 500회 작동시킴으로써 총 10회의 오염 사이클이 끝날때까지 반복하였다. 마지막으로, 미놀타 측색계를 사용하여 색차를 평가하고, 이것을 텔타 E로 기록하였다. 텔타 E는 오염된 카펫과 오염되지 않은 카펫의 반사율 차이를 기본으로 하는, 오염 보유성의 척도이다. 텔타 E 값이 보다 작다는 것은 오염 방지성 및 반발성이 보다 우수하다는 것을 나타낸다.

<102>

시험법 2: 발유성 및 발수성 시험

<103>

발유성 시험은 AATCC 시험법 118이 변형된 것이었다. 카펫 단편을 $23\pm2^{\circ}\text{C}$ 의 온도 및 $65\pm10\%$ 의 상대습도에서 최소 2시간동안 컨디셔닝시켰다. 가장 작은 번호의 시험 액체(반발성 등급 1)로부터 시작해서, 시험 액체 1방울(직경 약 5mm 또는 부피 0.05ml)을 5mm 이상 떨어진 3개의 지점에 각각 떨어뜨렸다. 이 방울을 발수성 시험에서는 10초 동안 관찰하고, 발유성 시험에서는 30초 동안 관찰하였다. 이 관찰 시간이 끝날 때 즈음에 3방울 중 2방울이 그 주위에서 흡상(wicking)이 일어나지 않은 채 여전히 구형 내지 반구형의 형태를 가지면, 다음으로 큰 번호의 시험 액체 3방울을 인접한 지점에 떨어뜨리고 다시 특정 시간 동안 관찰하였다. 시험 액체중 하나가, 3방울 중 2방울이 구형 또는 반구형을 유지하지 못하거나, 습윤 또는 흡상이 일어날 때까지, 시험을 계속하였다. 카펫의 발유성 등급(OR) 및 발수성(WR) 등급은 3방울 중 2방울이 특정 시간 동안 흡상이 없이 구형 또는 반구형을 유지하는 가장 높은 번호의 시험 액체이다.

<104>

표준 발수성 시험 액체

<105>

발수성 등급 번호(WR)	조성(부피%)	
	이소프로판올	물
1	2	98

2	5	95
3	10	90
4	20	80
5	30	70
6	40	60

<106> 표준 발유성 시험 액체

<107>

발유성 등급 번호(OR)	조성
1	누졸(NUJOL) *
2	65/35 누졸/n-헥사데칸(21°C에서 부피 기준)
3	n-헥사데칸
4	n-테트라데칸
5	n-도데칸
6	n-데칸

<108> * 누졸은 플라우 인코포레이티드(Plough, Inc.)에서 판매되는, 세이볼트(Saybolt) 점도가 100°F에서 360 내지 390 초(38°C에서 0.080 내지 0.085 E-0.3m²/s)이고 비중이 15°C에서 0.880/0.900인 광유의 상표명이다.

<109> 시험법 3: 착색오염 시험, 24시간 체리 쿨-에이드 착색오염

<110> 체리 쿨-에이드 착색오염 및 반발성 시험을 15cm×15cm 카펫 샘플에서 수행하였다. 미국섬유화학염색자협회(AATCC) 방법 175-1991 "착색오염방지성: 파일 플로어 커버링스(Pile Floor Coverings)"를 기본으로 하는 방법을 사용하여, 산 염료 착색오염방지성을 평가하였다. 포장 설명서에 따라 물과 당-감미된 체리 쿨-에이드(KOOL-AID)를 혼합함으로써 착색액을 제조하였다. 쿨-에이드는 크라프트 제너럴 푸드스 인코포레이티드(Kraft General Foods, Inc.)의 상표이다. 시험할 카펫을 편평한 비-흡수성 표면 위에 놓고, 직경이 2인치(5cm)인 중공 플라스틱 실린더를 카펫 샘플 위에 밀착시켰다. 착색액 20㎖를 실린더 속에 붓고, 용액이 카펫 샘플에 완전히 흡수되도록 하였다. 이어서 실린더를 제거하고, 착색오염된 카펫 샘플을 24시간 동안 정치시킨 후, 차가운 수돗물로 철저하게 행구고 비틀어짜서 건조하였다. 이어서 카펫 샘플을 시각적으로 관찰하고, AATCC 레드 40 스테인 스케일(AATCC Red 40 Stain Scale)에 따라 착색오염 등급을 매겼다. 쿨-에이드 착색오염 등급(KA)이 10인 것은 가장 좋은 것으로서 시각적으로 착색오염이 되지 않은 것이며, 반면에 1인 것은 가장 나쁜 것으로서 미처리 비교용 샘플에 필적할만하다.

<111> 시험법 4: 혼합 혼화성

<112> 본 발명의 부분 플루오르화 우레탄 중합체 분산액과 통상적인 카펫 화학처리제(착색오염방지제 또는 플루오로오염방지제)를 1:1의 부피비로 혼합하고, 이 혼합물의 임의의 분리 또는 응집을 관찰함으로써, 본 발명의 부분 플루오르화 우레탄 중합체 분산액의 혼화성을 시험하였다. 각 혼화성 시험에서, 본 발명의 플루오로 보호제 5㎖를 음이온성 착색오염방지제 또는 플루오로 오염방지제 5㎖와 혼합하였다. 화학물질들의 혼합물을 1분 동안 혼들었다. 1시간 후 임의의 분리 또는 겔화를 기록하였다. 1시간 후 혼합물의 점도(겔화) 또는 분리에 있어서 어떠한 시각적 변화도 관찰되지 않았다면, 이 두 화학물질의 혼화성을 "좋음"라고 판정하였다. 그렇지 않으면, 비혼화성을 "겔화" 또는 "분리"라고 기술하였다. 본 발명의 부분 플루오르화 우레탄 중합체 분산액은 표 12에 도시된 바와 같이 음이온성 화학물질과 훨씬 더 혼화성이었다.

실시예

<113> 아래에 기술된 실시예 및 비교실시예에서는, 카펫 섬유 파일 1g당 플루오르가 약 500 내지 약 700 µg이 되도록 부분 플루오르화 우레탄이 다양하게 처리된 카펫 샘플들을 만들었다. 화학물질의 공급원은 이전에 기술된 바와 같았다.

<114> 실시예 1

<115> 본 실시예에서 사용된 퍼플루오로알킬에틸 알콜(FA)은 화학식 $F(CF_2)_yCH_2CH_2OH$ (여기서 y 는 주로 6, 8 및 10임)로 나타내어졌다. 헥사메틸렌 디이소시아네이트 단독종합체(데스모두르 N-100), 충전된 NOC기의 80%와 반응하기에 충분한 양의 퍼플루오로알킬에틸 알콜 혼합물(FA) 및 총 충전물 중량의 22%와 동일한 양의 무수 MIBK를 반응 용기에 넣고, 질소중에서 교반하고, 60 내지 65°C로 가열하면서, 촉매량의 디부틸틴디라우레이트를 첨가하였다. 그 결과로 발열반응이 일어나고 나면, 이어서 반응 혼합물을 약 80 내지 85°C에서 촉매 첨가 시점으로부터 2시간 동안 교반한 후, 물에 대한 비가 1.03이 되게 하는 양의 습윤 MIBK로 처리하였다. 이 희석된 혼합물을 약 65°C에서 추가의 2시간 동안 교반하였다.

<116> 전술된 바와 같이 제조된, MIBK 48g과 부분 플루오르화 우레탄 중합체 52g의 용액/혼합물을 약 60°C에서 용융시켰다. 아르쿠아드 2HT-75 2.08g과 메르풀 SE 0.55g과 탈이온수 87.85g을 혼합함으로써, 따뜻한 계면활성제 용액을 제조하였다. 이 수성 계면활성제 용액을 용융된 MIBK/부분 플루오르화 우레탄 중합체 혼합물과 혼합하고, 이 조성물을 초음파 파쇄에 의해 유화시켰다. 진공증류에 의해 MIBK를 제거하여, 고형분 함량이 약 24%가 되도록 희석된 유백색(milky) 분산액을 얻었다.

<117> 실시예 2 내지 24

<118> 실시예 1의 부분 플루오르화 우레탄 중합체 및 계면활성제들의 상이한 조합을 사용하여, 실시예 1에 기술된 방법에 따라, 실시예 2 내지 24를 제조하였다. 사용된 계면활성제들을 표 1에 열거해 놓았다.

<119> 비교실시예 C 내지 G

<120> 실시예 1의 부분 플루오르화 우레탄 중합체를 사용하여, 비이온성 계면활성제를 사용하지 않는다는 것만 제외하고는 실시예 1에 기술된 방법과 동일한 방법에 따라, 비교실시예 C 내지 G를 제조하였다.

표 1

<121> 실시예 2 내지 23의 제조에서 사용된 계면활성제

실시예 번호	양이온성 계면활성제	양(g)	비이온성 계면활성제	양(g)
2	아르쿠아드 2HT-75	2.08	브리즈 58	0.52
3	아르쿠아드 2HT-75	2.08	브리즈 76	0.52
4	아르쿠아드 2C-75	2.08	브리즈 35	0.52
5	아르쿠아드 2C-75	2.08	마페그	0.52
6	아르민 DM18D	1.56/0.3	메르풀 HCS	0.87
7	아르민 DM18D	1.56/0.3	브리즈 35	0.52
8	아르민 DM18D	1.56/0.3	브리즈 58	0.52
9	아르민 DM18D	1.56/0.3	브리즈 76	0.52
10	아르쿠아드 2C-75	2.08	마페그	0.52
11	아르쿠아드 2C-75	2.08	브리즈 58	0.52
12	아르쿠아드 2C-75	2.08	브리즈 35	0.52
13	아르쿠아드 2HT-75	2.08	브리즈 58	0.52
14	아르민 DM18D	1.56/0.3	브리즈 58	0.52
15	아르쿠아드 2HT-75	2.08	메르풀 SE	0.55
16	아르민 DM12D	1.56/0.4	브리즈 58	0.52
17	아르쿠아드 18-50	3.12	브리즈 58	0.52
18	에토쿠아드 C/25	1.64	브리즈 58	0.52
19	아르쿠아드 2C-75	0.69	마페그	1.56
20	아르쿠아드 2C-75	1.39	마페그	1.04
21	아르쿠아드 2C-75	2.08	마페그	0.52
22	아르쿠아드 2C-75	0.69	마페그	0.52
23	아르쿠아드 2C-75	2.08	마페그	1.56
24	아르쿠아드 2C-75	5.55	마페그	4.16

<122>

비교실시예			
C	아르쿠아드 18-50	5.20	없음
D	아르쿠아드 2C-75	3.47	없음
E	아르쿠아드 2HT-75	3.47	없음
F	에토쿠아드 18/25	2.74	없음
G	아르민 DM18D/HOAc	2.60/0.50	없음

<123>

HOAc는 아세트산의 약자이다.

<124>

비교실시예 A

<125>

이 실시예는 음이온성 계면활성제를 함유하는 조성물을 예시한다. 부분 플루오르화 우레탄 중합체의 용액을 실시예 1에 기술된 바와 같이 제조하였다. 이 용액을, 계면활성제의 중량 함량이 부분 플루오르화 우레탄 중합체의 중량의 6%인 위트코(Witco) 6094(미국 텍사스주 휴斯顿 소재의 위트코 케미칼 코포레이션(Witco Chemical Corp.))의 수용액과 혼합하였다. 이 혼합물의 유화액을 균질화기로 제조하고, 진공증류에 의해 유기 용매를 제거하여, 부분 플루오르화 우레탄 중합체의 유백색 수중 유화액을 얻었다. 이 분산액을 고형분 함량이 약 24%가 되도록 희석하였다.

<126>

비교실시예 B

<127>

이 실시예는 양이온성 계면활성제 및 비이온성 계면활성제와 조합된 상이한 부분 플루오르화 우레탄 중합체 조성물을 예시한다.

<128>

화학식 F(CF_2)_y $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (여기서 y는 주로 6, 8 및 10임)로 나타내어지는 플루오로알콜들의 혼합물을 2.5몰을 반응 용기에 넣고, 질소 대기중에서 60 내지 70°C로 가열하였다. MIBK에 데스모두르 N-3200이 60 중량%로 용해된 용액 1몰을 상기 플루오로알콜에 첨가하고, 이 반응 혼합물을 교반하고 약 60 내지 65°C로 냉각하면서, 촉매량의 디부틸틴디라우레이트를 첨가하였다. 그 결과로 일어난 발열반응이 진정되면, 이어서 반응 혼합물을 80 내지 85°C에서 추가로 2시간 동안 교반한 후, 3-클로로-1,2-프로판디올 0.5몰(MIBK에 47.4%로 용해된 용액 형태)을 첨가하였다. 이 반응 혼합물을 65°C에서 가열하고, 추가로 12시간 동안 교반하면서 이것을 MIBK로 고형분 함량이 54중량%가 되도록 희석하였다. 생성물은 혼합물이었다.

<129>

전술된 바와 같이 제조된, 부분 플루오르화 우레탄 중합체의 용용된 용액/혼합물을 염화나트륨의 1.92% 수용액으로 세척한 후, 이것을 아르쿠아드 12-50과 메르폴 HCS의 수용액(계면활성제의 중량 함량이 각각 부분 플루오르화 우레탄 중합체의 중량의 3% 및 1%임)과 혼합하였다. 이 혼합물의 유화액을 균질화기로 제조하고, 진공증류에 의해 유기 용매를 제거하여, 부분 플루오르화 우레탄 중합체의 유백색 수중 유화액을 얻었다. 이 분산액을 고형분 함량이 약 20%가 되게 희석하였다.

<130>

실시예 25 내지 33

<131>

밝은 청색으로 염색된 터프티드(tufted) 컷 파일(cut pile) 카펫 30oz/yd²(1kg/m²)(미국 델라웨어주 월밍تون 소재의 이 아이 듀퐁 드 네모아 앤드 캄파니의 꼬인 수퍼바(SUPERBA) 열경화물인 1150 듀퐁 섬유로 만들어짐)을, SR-500 스테인 레지스트(SR-500 Stain Resist) 16g/l(미국 델라웨어주 월밍تون 소재의 이 아이 듀퐁 드 네모아 앤드 캄파니)를 함유하는 250 중량%의 욕으로 플렉스-닙(flex-nip) 도포하였다. 카펫을 210 내지 212°F(99 내지 100°C)에서 2.5분 동안 증기 처리하고, 물로 세척하였다. 이어서, 이것을 50% 웨트-피-업으로 진공 추출하고, 카펫 표면 온도가 300°F(149°C)가 되게 전조하였다.

<132>

카펫 샘플 762cm²을, 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 더블유비 바틀 서플라이 캄파니 인코포레이티드(WB Bottle Supply Co., Inc.)의 방아쇠형 분무기(trigger sprayer)를 사용하여 물 10g으로 가습하였다. 이어서 방아쇠형 분무기를 사용하여, 부분 플루오르화 우레탄 중합체 분산액 2.0g(표 2 및 표 3에 명시됨)과 물 100g의 혼합물 22g을 카펫 표면중량을 기준으로 약 25%의 웨트-피-업으로 카펫 샘플에 분무하였다. 카펫의 표면 파일에 소형 롤러(너비 7cm)를 굴려서 부분 플루오르화 우레탄 중합체 분산액 코팅을 전체 카펫 파일에 걸쳐 기계적으로 펴 발랐다. 이 카펫 샘플을 65°C 오븐에서 20분 동안 건조한 후, 즉시 150°C의 제 2 오븐에 넣고 3분 동안 경화하였다. 이 카펫을 임의의 평가 전에 약 22°C의 온도 및 75%의 상대습도에서 4시간 이상 동안 냉각 및 컨디셔닝 시켰다. 목표 플루오르 수준은, 카펫 파일에 부분 플루오르화 우레탄 중합체 분산액(플루오르 수준이 11중량%인 유화액)의 도포율이 0.5%일 때를 기준으로, 카펫 섬유 파일 1g당 플루오르 550μg이었다. 0.5%의 카펫 파일

상 도포율은 수욕중 부분 플루오르화 우레탄 중합체 분산액의 농도 2%와 웨트-픽-업 25%의 곱이다.

<133> 실시예 1 내지 9의 수성 분산액을 전술된 바와 같이 제조된 카펫 샘플에 도포하였다. 시험법 2를 사용하여, 미처리 비교용 카펫 샘플 및 비교실시예 A 및 B로 처리된 카펫 샘플과 비교하여, 상기 샘플의 반발성을 시험하였다. 시험 결과를 표 2 및 표 3에 명시해 놓았다.

표 2

<134> 반발성의 비교

실시예	사용된 분산액	계면활성제	OR	WR
25	실시예 1	아르쿠아드 2HT-75/메르풀 SE	3	5
26	실시예 2	아르쿠아드 2HT-75/브리즈 58	3	4
27	실시예 3	아르쿠아드 2HT-75/브리즈 76	3	4
	비교실시예 A		0	4
	비교실시예 B		1	4
	미처리 비교용 샘플		0	0

<135> * 시험법 2에서 기술된 바와 같이, OR은 발유성이고 WR은 발수성이다.

표 3

<136> 반발성의 비교

실시예	사용된 분산액	계면활성제	OR	WR
28	실시예 4	아르쿠아드 2C-75/브리즈 35	3	4
29	실시예 5	아르쿠아드 2C-75/마페그 600MS	3	5
30	실시예 6	아르민 DM18D-HOAc/메르풀 HCS	4	5
31	실시예 7	아르민 DM18D-HOAc/브리즈 35	5	5
32	실시예 8	아르민 DM18D-HOAc/브리즈 58	5	5
33	실시예 9	아르민 DM18D-HOAc/브리즈 76	4	5
	비교실시예 A		0	3
	비교실시예 B		1	5
	미처리 비교용 샘플		0	0

<137> * 시험법 2에서 기술된 바와 같이, OR은 발유성이고 WR은 발수성이다. HOAc는 아세트산의 약자이다.

<138> 표 2 및 표 3은 본 발명의 실시예의 총 반발성은 비교실시예 A와 B의 것보다 우수함을 보여준다.

<139> 실시예 34 내지 43

<140> 실시예 34의 카펫 제조 방법에 대한 상세한 설명은 다음과 같다.

<141> 듀퐁 2615 나일론-6,6 BCF 섬유를 1020g/m^2 (30oz/yd^2)의 레벨 루프(level loop) 구조로 터프팅하였다(tufted). 카펫을 통상적인 염료 및 공정을 사용해 밝은 갈색으로 염색하였다. 염색된 카펫에, 카펫 섬유의 중량을 기준으로 4%의 SR-500 착색오염방지제(미국 텔라웨어주 월밍تون 소재의 이 아이 듀퐁 드 네모아 앤드 캄파니)를, pH 2.0의 SR-500 14g/l를 함유하는 욕을 사용하여 처리하고, 포화 직립 증기처리기(saturated vertical steamer)에서 90초 동안 증기처리하고, 물로 헹구고, 약 50%의 웨트-픽-업이 달성되도록 진공 건조하였다. 이 건조되고 착색오염방지제로 처리된 카펫을 약 140°C (280°F)의 가스 점화 오븐에서 건조하였다. 카펫을 보호제 도포 전 크기가 $28.6\text{cm} \times 26.7\text{cm}$ (762cm^2)인 샘플이 되게 절단하였다. 이러한 방법을 사용하여 실시예 35 내지 43을 수행하였다.

<142> 부분 플루오르화 우레탄 분산액의 도포를 실시예 25 내지 33의 방법에 따라 수행하였다. 카펫 샘플 762cm^2 을, 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 더블유비 바틀 서플라이 캄파니 인코포레이티드의 방아쇠형 분무기를 사용하여 물 10g으로 가습하였다. 이어서 방아쇠형 분무기를 사용하여, 부분 플루오르화 우레탄 중합체 분산액 2.5g(표 2 및 표 3에 명시됨)과 물 100g의 혼합물 22g을 카펫 표면중량을 기준으로 약 25%의 웨트-픽-업으로 카펫 샘플

에 분무하였다. 카펫의 표면 파일에 소형 롤러(너비 7cm)를 굴려서 부분 플루오르화 우레탄 중합체 분산액 코팅을 전체 카펫 파일에 걸쳐 기계적으로 펴 발랐다. 이 카펫 샘플을 65°C 오븐에서 20분 동안 건조한 후, 즉시 150°C의 제 2 오븐에 넣고 3분 동안 경화하였다. 이 카펫을 임의의 평가 전에 약 22°C의 온도 및 75%의 상대습도에서 4시간 이상 동안 냉각 및 컨디셔닝시켰다.

<143> 계산된 플루오르 수준은, 카펫 파일에 부분 플루오르화 우레탄 중합체 분산액(플루오르 수준이 11중량%인 유화액)의 도포율이 0.62%일 때를 기준으로, 카펫 섬유 파일 1g당 플루오르 680 μg 이었다. 0.62%의 카펫 파일상 도포율은 수욕증 부분 플루오르화 우레탄 중합체 분산액의 농도 2.5%와 웨트-픽-업 25%의 곱이다.

<144> 실시예 10 내지 18의 수성 분산액을, 전술된 방법에 따라 착색오염방지성(미국 엘라웨어주 월밍تون 소재의 이 아이 듀퐁 드 네모아 앤드 캠파니의 4% SR-500으로 전처리됨) 2615 레벨 루프 구조의, 1차로 밝은 색으로 염색된 카펫 샘플에 도포하였다. 이 샘플의 오염방지성을, 시험법 1을 사용하여, 비교실시예 B로 처리된 카펫 샘플과 비교하여 시험하였다. 실시예 43은 유사한 시험법을 사용하여, 비교실시예 A와 비교한 것이다. 시험 결과를 표 4에 명시해 놓았다.

표 4

<145> 오염방지성의 비교

실시예 번호	사용된 분산액	계면활성제	델타 E
34	실시예 10	아르쿠아드 2C-75/마페그 600MS	15.7
35	실시예 11	아르쿠아드 2C-75/브리즈 58	15.5
36	실시예 12	아르쿠아드 2C-75/브리즈 35	15.3
37	실시예 13	아르쿠아드 2HT-75/브리즈 58	14.7
38	실시예 14	아르민 DM18D-HOAc/브리즈 58	16.4
39	실시예 15	아르쿠아드 2HT-75/메르풀 SE	16.1
40	실시예 16	아르민 DM12D-HOAc/브리즈 58	15.3
41	실시예 17	아르쿠아드 18-50/브리즈 58	16.8
42	실시예 18	에토쿠아드 C/25/브리즈 58	16.0
비교실시예 B			22.7
43	실시예 13	아르쿠아드 2HT-75/브리즈 58	16.1
비교실시예 A			16.4

<146> 델타 E는 시험법 1에 기술된 바와 같이 오염 보유성의 척도이며, 이 값이 보다 작다는 것은 오염방지성 및 반발성이 보다 우수하다는 것을 나타낸다. HOAc는 아세트산의 약자이다.

<147> 본 발명의 조성물에 의해 부여된 오염방지성은 비교실시예 A 및 B에 의해 부여된 것보다 우수했다.

<148> 실시예 44 내지 47

<149> 실시예 10, 13 및 15의 수성 분산액을, 실시예 39 내지 48에 기술된 방법에 따라 착색오염방지성(4% SR-500으로 전처리됨) 2615 레벨 루프 구조의, 1차로 밝은 색으로 염색된 카펫 샘플에 도포하였다. 이 샘플의 반발성(시험법 2를 사용) 및 착색오염방지성(시험법 3을 사용)을, 비교실시예 B로 처리된 카펫 샘플과 비교하여 시험하였다. 실시예 47은 반발성을 비교실시예 A와 비교한 것이다. 시험 결과를 표 5에 명시해 놓았다.

표 5

<150> 반발성 및 착색오염방지성의 비교

실시예 번호	사용된 분산액	계면활성제	OR	WR	KA	팁-착색 오염
44	실시예 10	아르쿠아드 2C-75/마페그 600MS	6	6	10	없음
45	실시예 13	아르쿠아드 2HT-75/브리즈 58	6	6	10	없음
46	실시예 15	아르쿠아드 2HT-75/메르풀 SE	6	6	9.5	없음
비교실시예 B			5	6	8	있음

47	실시예 13	아르쿠아드 2HT-75/브리즈 58	6	6	NT	NT
	비교실시예 A		3	4	NT	NT

<151> 시험법 2에서 기술된 바와 같이, OR은 발유성이고 WR은 발수성이다. KA는 시험법 3에서 기술된 바와 같이, 쿨-에이드 착색오염 등급을 가리킨다. 텁-착색오염이란 "배경기술"에서 기술된 카펫 밀 문제를 가리키며, 시각적 관찰에 의해 그 존재 유무를 평가한다. NT란 시험되지 않음을 말한다.

<152> 표 5는 본 발명의 실시예가 비교실시예 B보다 더 우수한 반발성 및 착색오염방지성(텅-착색오염이 없음을 포함) 및 비교실시예 A보다 더 우수한 반발성을 가짐을 보여준다.

<153> 실시예 48 내지 53

<154> 실시예 19 내지 24의 수성 분산액을, 실시예 34 내지 43에 기술된 방법에 따라 착색오염방지성(미국 델라웨어주 월밍تون 소재의 이 아이 듀퐁 드 네모아 앤드 캄파니의 4% SR-500으로 전처리됨) 2615 레벨 루프 구조의, 1차로 밝은 색으로 염색된 카펫 샘플에 도포하였다. 이 샘플의 반발성(시험법 2를 사용), 착색오염방지성(시험법 3을 사용) 및 오염방지성(시험법 1을 사용)을, 비교실시예 A로 처리된 카펫 샘플과 비교하여 시험하였다. 시험 결과를 표 6에 명시해 놓았다.

표 6

<155> 반발성, 착색오염방지성 및 오염방지성의 비교

실시예 번호	사용된 분산액	계면활성제	OR	WR	KA	델타 E
48	실시예 19	아르쿠아드 2C-75/마페그 600MS	6	6	5	16.7
49	실시예 20	아르쿠아드 2C-75/마페그 600MS	6	6	6	16.4
50	실시예 21	아르쿠아드 2C-75/마페그 600MS	5	6	6	15.4
51	실시예 22	아르쿠아드 2C-75/마페그 600MS	6	5	6	15.0
52	실시예 23	아르쿠아드 2C-75/마페그 600MS	6	5	5	15.1
53	실시예 24	아르쿠아드 2C-75/마페그 600MS	6	6	2	16.0
	비교실시예 A		2	4	4	17.2

<156> 시험법 2에서 기술된 바와 같이, OR은 발유성이고 WR은 발수성이다. KA는 시험법 3에서 기술된 바와 같이, 쿨-에이드 착색오염 등급을 가리킨다. 델타 E는 시험법 1에 기술된 바와 같이 오염 보유성의 척도이며, 이 값이 보다 작다는 것은 오염방지성 및 반발성이 보다 우수하다는 것을 나타낸다.

<157> 표 6은 본 발명의 실시예가 일정 범위의 양이온성 계면활성제 및 비이온성 계면활성제 수준에서, 반발성, 착색오염방지성 및 오염방지성이 비교실시예 A에 의해 부여된 것보다 더 우수함을 보여준다.

<158> 비교실시예 H 내지 L

<159> 비교실시예 H 내지 L의 수성 분산액을, 실시예 25 내지 33에 기술된 방법에 따라 1150 밝은 청색, 컷 파일, 착색오염방지성(미국 델라웨어주 월밍تون 소재의 이 아이 듀퐁 드 네모아 앤드 캄파니의 4% SR-500으로 전처리됨) 카펫 샘플에 도포하였다. 이 샘플의 반발성(시험법 2를 사용) 및 착색오염방지성(시험법 3을 사용)을, 비교실시예 A 및 B로 처리된 카펫 샘플과 비교하여 시험하였다. 시험 결과를 표 7에 명시해 놓았다.

표 7

<160> 반발성, 착색오염방지성 및 오염방지성의 비교

비교 실시예	사용된 분산액	계면활성제	OR	WR	KA	텅-착색오염
H	실시예 C	아르쿠아드 18-50	1	5	6	있음

I	실시예 D	아르쿠아드 2C-75	3	6	5	있음
J	실시예 E	아르쿠아드 2HT-75	3	6	7	있음
K	실시예 F	에토쿠아드 18/25	2	4	5	있음
L	실시예 G	아르민 DM18D/HOAc	3	5	6	있음
비교실시예 A			0	3	9	없음
비교실시예 B			3	6	6	있음

<161> 시험법 2에서 기술된 바와 같이, OR은 발유성이고 WR은 발수성이다. KA는 시험법 3에서 기술된 바와 같이, 쿨-에이드 착색오염 등급을 가리킨다. 텁-착색오염이란 "배경기술"에서 기술된 카펫 밀 문제를 가리키며, 시각적 관찰에 의해 그 존재 유무를 평가한다. HOAc는 아세트산의 약자이다.

<162> 표 7은 양이온성 계면활성제만으로 분산된 비교실시예 H 내지 L의 반발성 및 착색오염방지성이 본 발명의 범위에 속하지 않는 부분 플루오르화 우레탄 중합체를 함유하는 비교실시예 B의 것과 필적할만하다는 것을 보여준다. 음이온성 계면활성제를 함유하는 비교실시예 A와 비교해볼 때, 탁월한 반발성은 열등한 착색오염방지성에 의해 상쇄되었다. 따라서, 본 발명의 부분 플루오르화 우레탄 중합체와 양이온성/비이온성 계면활성제 시스템 둘 다가 탁월한 반발성을 달성하는데 중요하다.

실시예 54

<164> MIBK 192g과 실시예 1의 부분 플루오르화 우레탄 중합체 208g의 용액/혼합물을 약 60°C에서 용융시켰다. 아르쿠아드 2C-75 8.32g, 마페그 600MS 2.08g 및 탈이온수 351.52g을 혼합함으로써 따뜻한 계면활성제 용액을 제조하였다. 이 수성 계면활성제 용액을 용융된 MIBK/부분 플루오르화 우레탄 중합체 혼합물과 혼합하였다. 이어서 이 조성물을 블렌더에서 혼합하고 균질화기로 유효화시켰다. 진공증류에 의해 MIBK를 제거하여, 고형분 함량이 24%가 되도록 회색된 유백색 분산액을 얻었다.

실시예 55 내지 64

<166> 실시예 54에 기술된 방법에 따라, 계면활성제들의 상이한 조합을 사용하여, 실시예 55 내지 64를 제조하였다. 사용된 계면활성제들을 표 8에 열거해 놓았다.

표 8

실시예 55 내지 64의 제조에서 사용된 계면활성제

실시예 번호	양이온성 계면활성제	양(g)	비이온성 계면활성제	양(g)
55	아르쿠아드 2HT-75	8.32	메르풀 SE	2.19
56	아르쿠아드 2HT-75	8.32	브리즈 58	2.08
57	아르쿠아드 2C-75	13.87	마페그	4.16
58	아르쿠아드 2C-75	13.87	마페그	1.04
59	아르쿠아드 2C-75	5.55	마페그	4.16
60	아르쿠아드 2C-75	5.55	마페그	1.04
61	아르쿠아드 2HT-75	13.87	브리즈 58	4.16
62	아르쿠아드 2HT-75	13.87	브리즈 58	1.04
63	에토쿠아드 2HT-75	5.55	브리즈 58	4.16
64	아르쿠아드 2HT-75	5.55	브리즈 58	1.04

실시예 65 내지 67

<169> 실시예 54 내지 56의 수성 분산액을, 실시예 34 내지 43에 기술된 방법에 따라 착색오염방지성(미국 델라웨어주 월밍تون 소재의 이 아이 듀퐁 드 네모아 앤드 캄파니의 4% SR-500으로 전처리됨) 2615 레벨 루프 구조의, 1차로 밝은 색으로 염색된 카펫 샘플에 도포하였다. 이 샘플의 착색오염방지성(시험법 3을 사용)을, 비교실시예 B로 처리된 카펫 샘플과 비교하여 시험하였다. 시험 결과를 표 9에 명시해 놓았다.

표 9

<170> 착색오염방지성의 비교

실시예	사용된 분산액	계면활성제	KA
65	실시예 54	아르쿠아드 2C-75/마페그 600MS	8
66	실시예 55	아르쿠아드 2HT-75/메르폴 SE	8
67	실시예 56	아르쿠아드 2HT-75/브리즈 58	8
비교실시예 B			7

<171> KA는 시험법 3에서 기술된 바와 같이, 쿨-에이드 착색오염 등급을 가리킨다.

<172> 표 9는 본 발명의 조성물이 비교실시예 B의 것보다 더 우수한 착색오염방지성을 나타낸다는 것을 보여준다.

<173> 실시예 68 내지 72

<174> 실시예 54 및 57 내지 60의 수성 분산액을, 실시예 34 내지 43에 기술된 방법에 따라 착색오염방지성(미국 델라웨어주 월밍تون 소재의 이 아이 듀퐁 드 네모아 앤드 캄파니의 4% SR-500으로 전처리됨) 2615 레벨 루프 구조의, 1차로 밝은 색으로 염색된 카펫 샘플에 도포하였다. 이 샘플의 오염방지성(시험법 1을 사용)을, 비교실시예 A로 처리된 카펫 샘플과 비교하여 시험하였다. 시험 결과를 표 10에 명시해 놓았다.

표 10

<175> 반발성의 비교

실시예	사용된 분산액	계면활성제	델타 E
68	실시예 54	아르쿠아드 2HT-75/브리즈 58	16.75
69	실시예 57	아르쿠아드 2HT-75/브리즈 58	16.95
70	실시예 58	아르쿠아드 2HT-75/브리즈 58	16.90
71	실시예 59	아르쿠아드 2HT-75/브리즈 58	16.01
72	실시예 60	아르쿠아드 2HT-75/브리즈 58	15.87
비교실시예 A			18.77

<176> 델타 E는 시험법 1에 기술된 바와 같이 오염 보유성의 척도이며, 이 값이 보다 작다는 것은 오염방지성 및 반발성이 보다 우수하다는 것을 나타낸다.

<177> 표 10은 본 발명의 조성물이 비교실시예 A보다 더 우수한 오염방지성을 나타냄을 보여준다.

<178> 실시예 73 내지 77

<179> 실시예 56 및 61 내지 64의 수성 분산액을, 실시예 34 내지 43에 기술된 방법에 따라 착색오염방지성(미국 델라웨어주 월밍تون 소재의 이 아이 듀퐁 드 네모아 앤드 캄파니의 4% SR-500으로 전처리됨) 2615 레벨 루프 구조의, 1차로 밝은 색으로 염색된 카펫 샘플에 도포하였다. 이 샘플의 반발성(시험법 2를 사용)을, 비교실시예 A로 처리된 카펫 샘플과 비교하여 시험하였다. 시험 결과를 표 11에 명시해 놓았다.

표 11

<180> 반발성의 비교

실시예	사용된 분산액	계면활성제	OR	WR
73	실시예 56	아르쿠아드 2HT-75/브리즈 58	6	6
74	실시예 61	아르쿠아드 2HT-75/브리즈 58	6	5
75	실시예 62	아르쿠아드 2HT-75/브리즈 58	6	5

76	실시예 63	아르쿠아드 2HT-75/브리즈 58	6	5
77	실시예 64	아르쿠아드 2HT-75/브리즈 58	5	4
비교실시예 A			0	3

<181> 시험법 2에서 기술된 바와 같이, OR은 발유성이고 WR은 발수성이다.

<182> 표 11은 본 발명의 조성물이 비교실시예 A보다 훨씬 더 우수한 반발성을 나타냄을 보여준다.

<183> 실시예 78

<184> 본 발명의 부분 플루오르화 우레탄 중합체의 혼화성을 시험법 4에 기술된 바와 같이 시험하였다. 시험 결과를 표 12에 명시해 놓았다.

표 12

<185> 혼화성 시험

실시예 번호	시판 음이온성 보호제		
	듀퐁 N-119	듀퐁 N140	듀퐁 SR-500
종래 기술의 분산액			
비교실시예 B	분리	겔화	분리
본 발명의 분산액			
실시예 21	좋음	좋음	좋음
실시예 22	좋음	좋음	좋음

<186> 표 12는 시판 음이온성 보호제와 비교실시예 B(종래 기술의 양이온성 분산액)의 비혼화성을 보여준다. 동일한 시판 음이온성 보호제가 본 발명의 실시예 21 및 22와는 혼화성이었다.

<187> 실시예 79 내지 80

<188> 밝은 갈색으로 염색된 터프티드 레벨 루프 파일 카펫 30oz/yd²(1kg/m²)(미국 델라웨어주 월밍تون 소재의 이 아이 듀퐁 드 네모아 앤드 캄파니의 꼬인 수퍼바 열경화물인 2615 듀퐁 섬유로 만들어짐)을, SR-500 스테인 레지스트 16g/l(미국 델라웨어주 월밍تون 소재의 이 아이 듀퐁 드 네모아 앤드 캄파니)를 함유하는 250 중량%의 욕으로 플렉스-닙 도포하였다. 카펫을 210 내지 212°F(99 내지 100°C)에서 2.5분 동안 증기 처리하고, 물로 세척하였다. 이어서, 이것을 50% 웨트-픽-업으로 진공 추출하고, 카펫 표면 온도가 300°F(149°C)가 되게 건조하였다.

<189> 방아쇠형 분무기를 사용하여, 실시예 56의 방법으로 제조된 부분 플루오르화 우레탄 중합체 분산액 0.45g과 물 100g의 혼합물 22g을 카펫 표면중량을 기준으로 약 22%의 웨트-픽-업으로 카펫 샘플에 분무하였다. 카펫의 표면 파일에 소형 롤러(너비 7cm)를 굴려서 부분 플루오르화 우레탄 중합체 분산액 코팅을 전체 카펫 파일에 걸쳐 기계적으로 펴 발랐다. 이 카펫 샘플을 65°C 오븐에서 20분 동안 건조한 후, 즉시 150°C의 제 2 오븐에 넣고 3분 동안 경화하였다. 이 카펫을 임의의 평가 전에 약 22°C의 온도 및 75%의 상대습도에서 4시간 이상 동안 냉각 및 컨디셔닝시켰다.

<190> 목표 플루오르 수준은, 카펫 파일에 부분 플루오르화 우레탄 중합체 분산액(플루오르 수준이 10.5중량%인 유화액)의 도포율이 0.1%일 때를 기준으로, 카펫 섬유 파일 1g당 플루오르 105μg이었다. 0.1%의 카펫 파일상 부분 플루오르화 우레탄 중합체 분산액의 도포율은 수욕중 분산액의 농도 0.45%와 웨트-픽-업 22%의 곱이다.

<191> 이렇게 처리된 샘플로부터 유래된 카펫 섬유를 AATCC 시험법 189에 따라 분석하였더니, ±80μg/g 플루오르의 정확도에서 카펫 섬유상 플루오르 함량이 130μg/g이었다. 이 샘플에 대해 시험법 1 및 2를 사용하여 발유성, 발수성 및 오염방지성을 시험하였다. 시험 결과를 표 13에 명시해 놓았다.

표 13

<192> 낮은 처리 수준에서 종래 기술의 물질에 대한 성능 비교

실시예 번호	사용된 분 산액	계면활성제	OR	WR	델타 E	목표 F [*]	측정된 F [*]
79	실시예 56	아르쿠아드 2HT-75/브리즈 58	4	4	16.8	100	132
80	실시예 13	아르쿠아드 2HT-75/브리즈 58	4	4	16.4	100	152
	비교실시예 A		3	4	16.4	600	654
	미처리 비교용 샘플		0	0	20.7	0	29

<193> * $\mu\text{g}/\text{g}$ 건조 섬유로서 기록되었다.

<194> 시험법 2에서 기술된 바와 같이, OR은 발유성이고 WR은 발수성이다. 델타 E는 시험법 1에 기술된 바와 같이 오염 보유성의 척도이며, 이 값이 보다 작다는 것은 오염방지성 및 반발성이 보다 우수하다는 것을 나타낸다.

<195> 표 13은 훨씬 더 적은 양의 본 발명의 분산액으로 처리된 카펫 샘플은 훨씬 더 많은 양의 종래 기술의 물질(비교실시예 A)에 의해 제공되는 것보다 더 좋지는 않더라도 그와 동일한 반발성 및 오염방지성을 나타낸다는 것을 보여준다. 이러한 낮은 도포 수준에서도, 미처리 비교용 샘플보다는 훨씬 더 나은 성능을 보여준다.