	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2007-0090010 (43) 공개일자 2007년09월04일
(51) Int. Cl. <i>C08K 5/02</i> (2006.01) <i>C07C 69/63</i> (2006.01) <i>C07C 311/09</i> (2006.01) <i>C07C 323/12</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2007-7016057 (22) 출원일자 2007년07월13일 심사청구일자 없음 번역문제출일자 2007년07월13일 (86) 국제출원번호 PCT/US2005/039904 국제출원일자 2005년11월03일 (87) 국제공개번호 WO 2006/065385 국제공개일자 2006년06월22일 (30) 우선권주장 11/012,444 2004년12월15일 미국(US)		(71) 출원인 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박 스 33427 쓰리엠 센터 (72) 발명자 제리왈라, 체탄, 피. 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오 피스 박스 33427쓰리엠 센터 템퍼란트, 존, 에이. 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오 피스 박스 33427쓰리엠 센터 (74) 대리인 김영, 양영준

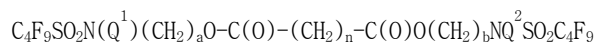
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 반발성 중합체 용융물 첨가제로서의 불소화합물 디에스테르

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 I의 불소화합물 에스테르 조성물을 포함하는 열가소성 중합체에 관한 것이다.

<화학식 I>



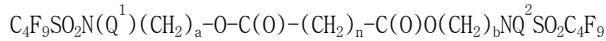
상기 식에서, 동일하거나 상이할 수 있는 Q¹ 및 Q²는 각각 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고; a는 2 내지 11의 정수이고; b는 2 내지 11의 정수이고; n은 적어도 10이다.

특허청구의 범위

청구항 1

(a) (1) 열가소성 중합체 및 (2) 하기 화학식 I의 불소화합물 에스테르 조성물의 혼합물을 형성하고, (b) 상기 혼합물을 용융 압출함으로써 제조된 물질을 포함하는 조성물.

<화학식 I>



상기 식에서, 동일하거나 상이할 수 있는 Q^1 및 Q^2 는 각각 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고;

a는 2 내지 11의 정수이고;

b는 2 내지 11의 정수이고;

n은 10 이상이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 열가소성 중합체가 폴리올레핀, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트, 폴리우레탄, 및 이들의 블렌드 및 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, a가 2이고 b가 2인 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, Q^1 및 Q^2 가 각각 CH_3 인 조성물.

청구항 5

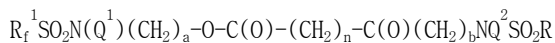
제1항에 있어서, 불소화합물이 중합체의 중량을 기준으로 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량%의 양으로 존재하는 것인 조성물.

청구항 6

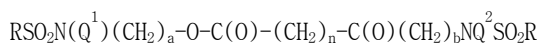
제1항에 있어서, 불소 함량이 약 200 내지 약 10,000 ppm인 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 하기 화학식



(여기서, R_f^1 은 $F(CF_2)_x$ -이고, x는 4 내지 20임)의 화합물, 또는 하기 화학식



(여기서, R은 탄소수 약 12 내지 약 66의 포화 지방족 탄화수소임)의 화합물을 실질적으로 포함하지 않는 조성물.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 열가소성 중합체, 특히 섬유, 직물, 부직물, 필름 및 성형품에 저표면 장력 유체에 대한 뛰어난 반발

성을 부여하기 위해 중합체 용융물에 특정 불소화합물 디에스테르를 첨가하는 것에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 카펫 및 직물 섬유는 매일 사용에 따라 쉽게 오염되고 얼룩진다. 섬유 오염의 문제는 먼 및 모와 같은 전통적인 천연 섬유보다 실질적으로 더 친유성 (oil-loving)인 합성 섬유, 예를 들어 폴리프로필렌, 폴리아미드, 폴리에틸렌 및 폴리에스테르의 출현으로 더 어렵게 되었다.
- <3> 매우 다양한 물질이 오염을 유발하는 것으로 알려져 있다. 섬유에서 발견되는 오염물은 다양한 고체 입자, 예를 들어 비산회 (fly ash) 또는 다른 무기 입자; 액체, 예를 들어 오일 또는 유지; 고체와 액체의 혼합물, 예를 들어 그을음 (유성 성분과 혼합된 입자를 함유함); 및 생물학적 물질, 예를 들어 피부 세포 및 피지를 포함할 수 있다.
- <4> 일반적으로 오염물은 매우 짧은 거리에서만 효과적인 반 데어 발스력 (Van der Waals)에 의해 섬유 표면에 부착한다. 결합의 강도는 단위 계면 면적당 상호작용의 힘, 접촉 면적, 및 액체가 섬유 표면 상에 존재하는지 여부에 의존한다. 섬유 상의 유성 필름은 오염을 증가시킨다. 일반적으로, 액체의 점도가 더 높을수록, 섬유에 대한 액체의 부착이 더 크다. 오염물 입자는 초기에 평탄한 표면, 예를 들어 폴리에스테르 및 폴리에틸렌 필름에도 부착할 수 있다. 오염물은 일반적으로 섬유 내에 기계적으로 걸리지 않는다.
- <5> 섬유의 얼룩은 섬유에 대한 외인성 착색 물질의 이온 또는 공유 결합을 통한 것을 포함한 매우 다양한 방식으로 일어날 수 있다. 예를 들어, 나일론 섬유는 말단 아미노 및 카르복실 단부기를 갖는 폴리아미드이다. 나일론은 양성자화된 말단 아민에 이온 결합하는 착색된 음전하를 띤 분자인 산 염료에 의해 일반적으로 착색된다. 착색 산 염료의 예는 F&C 적색 염료 4호, 포도주, 및 겨자를 함유하는 액체를 포함한다.
- <6> 오랫동안, 오일과 물에 반발하는 마감재 (finish)를 도포함으로써 내오염성 (착색에 반대로)이 카펫 및 직물 섬유에 부여되어 왔다. 아마도, 섬유에 대한 첫번째 방오제 (soil resist agent)는 전분이었고, 이는 섬유가 세척될 때 오염물과 함께 제거되었다. 다른 수용성 중합성 착색 방지 마감재는 메틸셀룰로스, 히드록시프로필 전분, 폴리비닐 알콜, 알긴산, 히드록시에틸 셀룰로스, 및 나트륨 카르복시메틸 셀룰로스를 포함하였다. 전분에서와 같이, 상기 보호 마감재의 큰 단점은 그들의 작용 기전이 희생적인 것이고; 이들은 오염물을 함유하지만 섬유가 세정될 때 그와 함께 제거된다.
- <7> 아크릴릭, 메타크릴릭 및 말레산의 중합체를 포함하는 비닐 중합체가 또한 오염물 방출체로서 사용되었다. 미국 특허 3,377,249에서는 N-메틸올 아크릴아미드와 조합한, 적어도 20% 아크릴산, 메타크릴산 또는 이타콘산과 에틸 아크릴레이트의 공중합체의 에멀전을 개시한다.
- <8> 보다 최근에, 불소화합물 오염물 방출체가 매우 대중화되었다. 불소화합물은 표면과 카펫을 오염시킬 수 있는 물질 사이의 화학적 접촉을 최소화하여 물질이 쉽게 제거되도록 함으로써 표면이 젖는 것을 방지하도록 섬유 상에 코팅된다.
- <9> 첫번째 불소화합물 마감재는 유성 오염물의 확산을 방지하기 위해 섬유의 표면 에너지를 감소시키는데 집중하였다. 보다 최근에 개발된 불소화합물 마감재는 미국 특허 3,728,151에 설명된 바와 같이 친수성과 함께 표면 에너지의 감소를 결합하는 것을 시도하였다. 미국 특허 3,759,874 (친유성 불소-함유 블록 및 친수성 폴리에틸렌옥사이드 블록의 조합물로 이루어진 폴리우레탄을 설명함) 및 미국 특허 4,046,944 (우레아 연결기로 연결된 친유성 플루오르화 블록 및 친수성 폴리에틸렌옥사이드 블록을 포함하는, 플루오르화 축합 블록 공중합체를 설명함)를 포함하는 많은 특허에서 플루오르화 중합체를 섬유에 대한 방오 코팅으로서 설명한다.
- <10> 섬유 상의 플루오르화 마감 코팅이 섬유에 상당한 내오염성을 부여하긴 하지만, 이들은 모두 섬유의 일상적인 유지에 의해 제거되는 명백한 단점이 있다. 지금까지 이용가능한 불소화합물 마감재는 오염 및 얼룩으로부터 영구적인 보호를 제공하지 않는다. 이는 가정용 카펫에 사용하기 위한 섬유로서 나일론과 경쟁하기 시작한, 매우 친유성인 폴리프로필렌에 대해 특히 문제가 된다.
- <11> 열가소성 중합체 섬유는 섬유의 표면 특징에 영향을 끼치기 위해, 예를 들어 발수성을 개선하거나 얼룩 또는 건조 오염물 내성을 부여하기 위해 종종 불소화합물 화합물로 처리된다. 가장 종종, 불소화합물 분산액이 상기 섬유로부터 제조된 직물에 분무, 패딩 (padding) 또는 포밍 (foaming)에 의해 국소 도포된 후, 물을 제거하기 위해 건조 단계가 이어진다.
- <12> 예를 들어, 3 내지 30개의 탄소를 함유하고 다른 치환기를 함유할 수 있는 모노- 또는 폴리카르복실산과 함께,

화학식 $C_nF_{2n+1}(CH_2)_mOH$ (여기서, n 은 약 3 내지 14이고, m 은 1 내지 3임)의 퍼플루오로알킬 지방족 알콜로부터 유래된 다양한 플루오르화 에스테르의 수성 분산액을 국소 도포함으로써, 식물 섬유에서 건조 오염물 내성 및 화염비전과 특징을 얻기 위한 방법이 공지되어 있다. 플루오르화 에스테르는 특히 듀폰트 (DuPont)으로부터 입수 가능한 "ZONYL" FTS에 대응하는 퍼플루오로알킬에틸 스테아레이트, 및 도데칸이산 또는 트리데칸이산으로부터 제조된 퍼플루오로알킬에틸 디에스테르를 포함한다.

- <13> 섬유의 압출에 앞서 중합체 용융물 내로 불소화합물 첨가제를 포함시킴으로써 국소 도포를 대체하면, 열가소성 중합성 섬유 및 식물의 제조 공정은 단순화될 수 있고 상당한 자본 투자를 하지 않아도 될 수 있음이 인정되고 있다. 적합하게 효과적인 불소화합물 첨가제를 찾는 것에 어려움이 있었다.
- <14> 열가소성 중합체는 특히 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리아미드 및 폴리아크릴레이트를 포함한다. 폴리올레핀, 특히 폴리프로필렌은 부분적으로 폴리올레핀의 고유한 발수성 때문에 특히, 의학/외과 분야에서 일회용 부직 보호 가먼트에 종종 사용된다. 그러나, 폴리올레핀은 의학 분야에서 종종 마주치는 다른 보다 낮은 표면 장력의 유체, 예를 들어 혈액 및 이소프로필 알콜에 대한 반발성이 고유하게 우수하지 않다. 상기 결함을 극복하기 위해, 불소화합물 분산액이 상기 식물에 국소 도포된다.
- <15> 폴리올레핀 용융물 내로 포함시키기 적합한 첨가제의 요건은 첨가제의 낮은 농도에서 저표면 장력 유체에 반발하는 능력 외에, 가공 조건을 견디도록 만족스러운 열 안정성 및 낮은 휘발성을 포함한다. 바람직하게는, 적절한 반발성을 위해 필요한 첨가제의 양을 최소화시키도록 화합물은 섬유의 표면으로 이동할 것이다. 상기 이동은 종종 섬유의 압출후 가열에 의해 향상될 수 있지만, 이동은 상기 가열 단계에 대한 필요 없이 일어나는 것이 보다 바람직하다. 중합 섬유에서 이동성에 대한 상기 요건은 다시 불소화합물 분자의 크기를 제한하는 경향이 있고, 고분자량 중합성 불소화합물 첨가제를 고려하지 않게 한다.
- <16> 불소화합물 첨가제를 폴리올레핀 섬유 용융물 내로 첨가하는 일반적인 개념은 공지되어 있지만, 적합한 효과적인 첨가제를 찾는 데 있어서의 어려움으로 상기 개념의 적용이 제한되었다. 상기 불소화합물 첨가제를 평가하기 위한 과거의 많은 노력은 폴리올레핀의 다른 특성을 개선시키는 것을 목표로 하였고, 저표면 장력 유체에 대한 반발성을 개선하는 방법을 교시하지 않았다.
- <17> 부분적으로 2 이상의 용융 압출된 부직층으로 이루어지는 부직 복합 구조체가 공지되어 있고, 그 중 적어도 하나는 임의의 종류의 형성후 처리에 대한 필요 없이 첨가제의 표면으로의 우선적 이동의 결과로서 표면에 중합체 단독의 표면 특징과 상이한 적어도 하나의 특징을 부여하는 첨가제를 포함한다. 첨가제를 포함하는 층의 예는 상기 정의된 "ZONYL" FTS를 포함하는, 상업적으로 입수가 가능한 불소화합물 첨가제에 의해 개질된 폴리프로필렌을 포함한다.
- <18> 미국 특허 5,178,931 및 5,178,932에서는 부분적으로 3개의 용융 압출된 부직층으로 이루어지는 특수한 부직 적층형 (laminiferous) 및 복합 구조체를 각각 개시하고, 그 중 제2층은 임의의 종류의 형성후 처리에 대한 필요 없이 첨가제의 표면으로의 우선적 이동의 결과로서 알콜 반발성을 부여하는 첨가제를 포함하고, 제1층 및 제3층 중 적어도 하나는 일부 방식으로 그의 특징을 변화시키는 제제의 국소 도포에 의해 처리되었다. 첨가제를 포함하는 제2층의 예는 상업적으로 입수가 가능한 불소화합물, 예를 들어 "ZONYL" FTS를 포함한다.
- <19> 중합체 전체에 분산된 비중합성 불소화합물을 사용하는 용융 압출에 의해 제조된 내오염성 중합성 조성물이 공지되어 있다. 사용된 중합체는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리아미드 및 폴리에스테르를 포함하고, 사용된 불소화합물은 퍼플루오로알킬스테아레이트, 특히 "ZONYL" FTS이다.
- <20> 또한, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리아미드 및 폴리에스테르의 군 중에서 선택된 중합체와, 임의로 연결 잔기를 통해 비플루오르화 친유성 알킬, 아릴, 알라킬 또는 알크아릴 잔기에 부착된 플루오르화 소수성 (oleophobic) 소수성 알킬기를 포함하는 불소화합물의 혼합물을 포함하는 중합성 조성물이 공지되어 있고, 이는 혼합물로서 용융 압출될 수 있다. 상기 불소화합물에 대한 보다 구체적인 설명은 개시되지 않지만, 적용가능한 많은 화합물 중에 친유성 유기기가 2 내지 35개의 탄소 원자를 함유하는 에스테르가 존재한다. 그 예는 "ZONYL" FTS, 또는 메틸 스테아레이트 및 메틸 팔미테이트를 사용하여 "ZONYL" BA를 에스테르교환반응시켜 제조된 생성물이 있다.
- <21> 불소 함유 유기기를 갖는 유기 용매 가용성 납질 (waxy) 탄화수소를 함유하는 자동차 코팅 필름이 공지되어 있다. 상기 성분은 고분자량 알콜을 불소 함유기를 갖는 카르복실산으로 에스테르화하고 결합시킴으로써 얻어진 생성물, 또는 고분자량 지방산 및 불소 함유기를 갖는 알콜을 에스테르화하고 결합시킴으로써 얻어진 생성물이다. 고분자량 알콜의 예로서, 평균 탄소 사슬 길이가 50 탄소 이하인 것이 포함된다. 고분자량 지방산의 예로

서, 탄소 사슬 길이가 31 탄소 이하인 것 (멜리신산 (mellitic acid))이 포함된다. 생성물은 자동차에 대한 왁싱제 (waxing agent)로서만 시험되었다.

<22> 일본 특허 출원 3-41160에서는 화학식 $R_1-R_1-OCO-R_2$ (여기서, R_1 는 탄소수 5 내지 16의 퍼플루오로알킬기이고, R_2 는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기이고, R_2 는 탄소수 21 내지 50의 불포화 알킬기 또는 포화 알킬기이다)의 퍼플루오로알킬기-함유 장쇄 지방 에스테르를 함유하는 열가소성 수지 조성물을 개시한다. 한 예는 $C_8F_{17}C_2H_4OH$ 를 $C_{27}H_{55}COOH$ 와 반응시켜 에스테르를 제조하는 것이다. 수지는 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 포함한다. 첨가제의 잇점은 수지의 성형품과 물의 접촉각으로 나타내었다. 생성되는 중합체의 저표면 장력 유체에 대한 반발성에 대한 시험은 보고되지 않았다.

<23> 저표면 장력 유체에 대한 뛰어난 반발성 및 뛰어난 생성물 효율을 달성하는 것이 필요하다.

<24> 요약하면, 선행 기술에서는 압출된 섬유의 표면 특징을 변경시키기 위해 용융물 단계에서 포함된 불소화합물 첨가제를 함유하는 폴리올레핀 섬유의 많은 예를 개시하지만, 이들 중 많은 것은 내오염성 및 내열특성, 발수성 또는 다른 목적을 목표로 하였다.

<25> 미국 특허 5,560,992 및 5,977,390에서는 불소화합물을 함유하는 내오염성 열가소성 중합체를 개시한다.

<26> <발명의 개요>

<27> 본 발명은 저표면 장력 유체에 대한 반발성을 열가소성 중합체 용품에 부여하기 위한 조성물 및 방법을 포함한다. 본 발명의 저표면 장력 유체에 대한 반발성을 갖는 조성물은,

<28> (a) (1) 열가소성 중합체 및 (2) 하기 화학식 I의 불소화합물 에스테르 조성물의 혼합물을 형성하고, (b) 상기 혼합물을 용융 압출함으로써 제조된 물질을 포함한다.

화학식 I

<29> $C_4F_9SO_2N(Q^1)(CH_2)_aO-C(O)-(CH_2)_n-C(O)O(CH_2)_bNQ^2SO_2C_4F_9$

<30> 상기 식에서, 동일하거나 상이할 수 있는 Q^1 및 Q^2 는 각각 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고; a는 2 내지 11의 정수이고; b는 2 내지 11의 정수이고; n은 적어도 10이다.

<31> 본 발명의 조성물은 발유성 및 발수성의 극히 우수한 조합을 나타내는 중합체 용품을 생성시킨다.

<32> 본 발명은 또한 상기 조성물을 필라멘트, 섬유, 부직포 또는 웹, 필름 또는 성형품의 형태로 포함한다.

<33> 본 발명은 또한 용품 형성에 앞서 중합체 및 효과적인 양의 상기 정의된 바와 같은 불화탄소 에스테르를 포함하는 불소화합물의 혼합물을 형성하고 혼합물을 용융 압출함으로써 저표면 장력 유체에 대한 반발성을 열가소성 중합체 용품에 부여하기 위한 방법을 포함한다. 상기 용품은 필라멘트, 섬유, 부직 웹 또는 직물, 필름 또는 성형품을 포함한다.

발명의 상세한 설명

<34> 특정 단량체성 플루오르화 에스테르 화합물을 용품 형성에 앞서 중합체에 첨가하고 생성되는 혼합물을 용융 압출시킴으로써, 저표면 장력 유체에 대한 뛰어난 반발성이 열가소성 중합체 용품, 특히 섬유, 직물, 필라멘트, 부직물, 필름, 및 성형품에 부여된다. 본 발명의 에스테르 화합물은 본래 표면에 농축되는 경향이 있으므로, 상기 공정은 첨가제의 용품 표면으로의 이동을 촉진하기 위해 용품의 압출후 가열을 실시하거나 실시하지 않으면서 사용된다.

<35> 본원에서 사용되는 용어 "저표면 장력 유체"는 표면 장력이 50 dynes/cm (50×10^{-7} 뉴턴 미터) 미만인 유체를 의미한다. 상기 유체의 예는 알콜, 혈액 및 특정 체액을 포함한다.

<36> 본 발명의 조성물은 (1) 열가소성 중합체 및 (2) 하기 화학식 I의 불소화합물 에스테르 조성물의 혼합물을 용융 압출함으로써 제조된 물질을 포함한다.

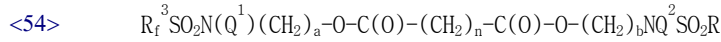
<37> <화학식 I>

- <38> $C_4F_9SO_2N(Q^1)(CH_2)_aO-C(O)-(CH_2)_n-C(O)O(CH_2)_bNQ^2SO_2C_4F_9$
- <39> 상기 식에서, 동일하거나 상이할 수 있는 Q^1 및 Q^2 는 각각 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고; a는 2 내지 11의 정수이고; b는 2 내지 11의 정수이고; n은 적어도 10이다.
- <40> 바람직하게는, a는 2이고, 이는 상기 첨가제를 함유하는 생성되는 조성물이 보다 우수한 발유성을 나타내는 경향이 있기 때문이다.
- <41> 바람직하게는, b는 2이고, 이는 상기 첨가제를 함유하는 생성되는 조성물이 보다 우수한 발유성을 나타내는 경향이 있기 때문이다.
- <42> 바람직하게는, n은 16 내지 20, 가장 바람직하게는 16이고, 이는 상기 첨가제를 함유하는 생성되는 조성물이 최적 발유성 및 발수성을 나타내는 경향이 있기 때문이다.
- <43> 본 발명의 조성물은 일반적으로 약 0.1 내지 약 5.0 중량%의 불소화합물 에스테르를 포함한다. 본 발명의 조성물은 일반적으로 불소 함량이 약 200 내지 약 10,000 ppm (중량 기준)이다.
- <44> 본원에서 사용되는 용어 "불소화합물"은 탄소에 직접 부착된 수소 원자 중 2개 이상이 불소로 치환된 유기 비중합성 화합물, 또는 중합체 또는 공중합체를 제조하기 위해 사용된 단량체에서 탄소에 부착된 적어도 하나의 수소가 불소로 치환된 유기 중합성 화합물을 의미한다. 불소화합물은 때때로 불화탄소 또는 불화탄소 중합체로도 불린다. 불소화합물은 탄소에 결합된 다른 할로젠 원자, 특히 염소를 포함할 수 있다.
- <45> 불소 원자의 존재는 분자에 안정성, 비활성, 비가연성, 소수성, 및 소유성 특징을 부여한다. 불소화합물은 일반적으로 대응하는 탄화수소보다 더 치밀하고 더 휘발성이고, 대응하는 비플루오르화 화합물 또는 중합체보다 더 낮은 굴절률, 더 낮은 유전 상수, 더 낮은 용해도, 및 더 낮은 표면 장력을 갖는다.
- <46> 중합체와 함께 압출하기 위해 선택되는 불소화합물은 퍼플루오르화되거나 (여기서, 모든 수소가 불소 원자로 치환된다), 세미플루오르화될 수 있다 (여기서, 모두는 아니지만 2 이상의 수소가 불소로 치환된다). 내오염성 섬유의 제조에 사용하기에 적합한 불소화합물은 소분자, 올리고머, 또는 중합체, 또는 이들의 혼합물이다. 불소화합물은 기계 블렌더에 고체 또는 액체 형태로 첨가될 수 있다.
- <47> 선택되는 불소화합물 또는 불소화합물의 혼합물은 압출시 불리하게 반응하거나 분해하는 임의의 잔기를 포함하지 않아야 한다. 불소화합물 중에 포함될 수 있는 관능성 또는 관능화된 잔기의 비제한적인 예는 알콜, 글리콜, 케톤, 알데히드, 에테르, 에스테르, 아마이드, 산, 아크릴레이트, 우레탄, 우레아, 알칸, 알켄, 알킨, 방향족 화합물, 헤테로방향족 화합물 및 니트릴을 포함한다. 불소화합물 중 관능화된 잔기는 중합체 섬유 내의 관능성 또는 관능화된 잔기와 상용성이고 불리하게 반응하지 않아야 하고, 압출하는 동안 바람직하지 않은 생성물로 분해되지 않아야 한다.
- <48> 중합체와 함께 압출된 불소화합물은 균질할 수 있거나, 세미플루오르화 화합물, 퍼플루오르화 화합물, 또는 세미플루오르화 및 퍼플루오르화 화합물 모두의 혼합물을 포함할 수 있다.
- <49> 광범위한 불화탄소 탄화수소 중합체, 예를 들어 폴리테트라플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌의 중합체, 플루오르화 에틸렌-프로필렌 중합체, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 및 폴리(헥사플루오로프로필렌)이 공지되어 있다. 다양한 불소화합물이 상업적으로 입수가 가능하고, 많은 종류가 이. 아이. 듀폰 드 네므아 앤드 컴퍼니 (E. I. Du Pont Nemours and Company, 미국 델라웨어주 월밍턴)로부터 입수가 가능하다. 사용될 수 있는 다른 불소화합물은 현재 불소화합물 코팅에 상업적으로 사용되는 것, 예를 들어 Scotchgard™ 358 및 352 (3M 컴퍼니 (3M Co.)), Zonyl™ 5180 불소화합물 분산액, 및 Teflon™ Toughcoat Anionic (이. 아이. 듀폰 드 네므아 앤드 컴퍼니)을 포함한다. Zonyl™ 5180은 1-10% 다관능성 퍼플루오로알킬 에스테르 혼합물, 10-20% 폴리메틸 메타크릴레이트, 및 70-75% 물을 포함하는 수성 불소화합물 분산액이다. Teflon™ Toughcoat Anionic은 5-10% 퍼플루오로알킬 치환 우레탄, 1-5% 다관능성 퍼플루오로알킬 에스테르, 및 85-90% 물을 포함한다.
- <50> 불소화합물이 수성 에멀전으로서 얻어지는 경우, 유화제 및 물은 불소화합물을 중합체와 함께 블렌더에 첨가하기 전에 제거해야 한다.
- <51> 바람직한 실시태양에서, 플루오르화 알킬기가 연결 잔기를 통해 비플루오르화 친유성, 알킬, 아릴, 알크아릴 또는 아랄킬기에 부착된 불소화합물이 사용된다. 플루오르화 알킬기는 소유성이고 소수성이기 때문에 섬유를 통해 표면으로 이동하는 경향이 있다. 비플루오르화 친유성 기는 섬유에 부착된 상태로 남는다. 따라서, 비플루

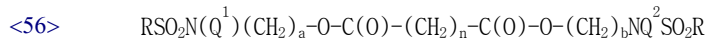
오르화 유기기에 부착된 플루오르화 알킬기의 조합물을 포함하는 불소화합물은 표면 내오염성을 제공하지만, 섬유 내에 유지된다. 연결 잔기는 불소화합물의 목적하는 성능에 유의하게 불리한 영향을 끼치지 않거나 섬유와 화학 반응하지 않는 임의의 화학기일 수 있다.

<52> 내오염성 섬유의 제조를 위해 유용한 플루오로지방족기-함유 화합물의 비제한적인 예를 화학식 I에 예시한다.

<53> 예상치 않게, 본 발명자들은 뛰어난 발유성 및 발수성을 나타내지만, 하기 화학식



<55> (여기서, R_f^3 은 $\text{F}(\text{CF}_2)_x$ -이고, x는 4 내지 20임)의 화합물 또는 하기 화학식



<57> (여기서, R은 탄소수 약 12 내지 약 66의 포화 지방족 탄화수소임)의 화합물이 실질적으로 존재하지 않는 본 발명의 열가소성 조성물을 제조할 수 있음을 밝혀냈다.

<58> 중합체 전체에 분산된 불소화합물을 갖는, 영구적으로 내오염성인 중합성 조성물이 제조된다. 상기 방식으로 제조된 카펫 및 직물 섬유는 불소화합물을 갖지 않은 섬유에 비해 감소된 표면 에너지 및 낮은 정적(static) 특성을 갖는다. 상기 섬유는 불소화합물이 섬유 상에 코팅되는 대신 중합체 전체에 분산되고, 세척시 섬유로부터 제거되지 않는다는 점에서 섬유 및 직물 기술에서 상당한 진전을 나타낸다.

<59> 중합체 중 불소화합물의 분산액은 내오염성 이외의 다른 중합체의 특징을 개선시킨다. 예를 들어, 불소화합물 없이 압출된 폴리프로필렌 섬유는 고도로 정적이다. 섬유가 나중의 가공 단계 동안 끊어지거나 정전기적으로 달라붙는 것을 방지하기 위해, 정전방지제를 압출 후 섬유에 도포해야 한다. 그러나, 정전방지제는 사용시 오염되는 섬유의 경향을 증가시킬 수 있으므로 섬유가 다발을 형성한 후 세탁에 의해 섬유로부터 제거되어야 한다. 상기 공정은 성가시고 섬유의 비용을 증가시킨다. 불소화합물과 함께 압출된 중합체, 특히 폴리프로필렌 섬유는 고유하게 낮은 정적 에너지를 갖기 때문에 취급을 용이하게 하기 위해 정전방지제를 필요로 하지 않는다.

<60> 불소화합물은 또한 중합체에 항습윤성(antiwetting) 특징을 부여하고, 이는 많은 용도에 유용하다. 예를 들어, 불소화합물은 중합체와 함께 물에 반발하는 박막으로 압출될 수 있다. 이는 적용을 위해 건조 필름, 예를 들어, 최근 압출된 필름에 접촉제 첨가를 필요로 하는 특정 제조 절차에 특히 유용하다. 불소화합물을 중합체 내로 분산시키면 또한 중합체의 가연성을 감소시키고 연소 특징을 변경시킨다.

<61> 열가소성 중합체

<62> 본원에서 사용되는 용어 "공중합체"는 적어도 2가지 상이한 단량체; 단량체 및 중합체; 또는 2 이상의 중합체 또는 올리고머의 중합에 의해 형성된 중합체를 포함한다. 단순함을 위해, 본원에서 사용되는 용어 "중합체"는 공중합체 및 중합체의 혼합물을 포함한다.

<63> 용융 압출될 수 있고 목적하는 불소화합물과 상용성인 임의의 중합체, 공중합체, 또는 중합체의 혼합물이 내오염성 섬유에 사용하기에 적합하다. 일반적으로 용융 압출되는 일반적인 중합체는 나일론 6, 폴리에스테르, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 및 폴리우레탄을 포함한다.

<64> 불소화합물과 조합될 때, 적절한 점도 및 압출시 전단율을 갖는 중합체를 선택해야 한다. 중합체는 적당한 시간 내에 목적하는 기능을 위해 적절한 특징, 예를 들어 인장 강도(스트레인), 연신(스트레스), 모듈러스, 결정도, 유리 전이 온도 및 용융 온도를 갖는 필라멘트로 응고해야 한다. 상기 특징은 공지의 방법으로 측정할 수 있다.

<65> PCT/US92/05906에서는 폴리이소시아네이트, 폴리올, 및 본원에 개시된 종류의 비반응성 플루오로지방족 잔기를 포함하는 혼합물을 중합시키는 것을 포함하는, 저표면 에너지를 갖는 폴리우레탄 조성물의 제조 방법을 개시하고 있다. 폴리우레탄은 불소화합물을 예비형성된 폴리우레탄과 함께 단순 압출시켜 제조되는 것이 아니라, 대신 단량체가 불소화합물의 존재 하에 실제로 중합되는 반응성 압출에 의해 형성된다. 그와 반대로, 본 발명에서는, 예비형성된 중합체가 불소화합물과 단순히 용융 압출되어 내오염성 물질을 형성한다.

<66> 압출

- <67> 상기 화합물을 제조할 수 있는 다양한 방법이 존재하고, 본 발명의 방법은 특정 제조 방법에 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 화합물은 적절한 지방 알콜을 적절한 불화탄소 산과 반응시켜 산 에스테르를 형성함으로써, 또는 적절한 지방산을 적절한 불화탄소 알콜과 반응시킴으로써 편리하게 제조된다. 상기 군 중의 다른 화합물은 유사한 공정에 따라 당업자에 의해 쉽게 제조된다.
- <68> 본 발명에 유용한 에스테르는 이들을 열가소성 중합체의 펠렛화되거나, 과립화되거나, 분말화되거나 또는 다른 적절한 형태에 첨가함으로써 상기 열가소성 중합체와 혼합하고, 이러한 혼합물을 롤링하거나, 교반하거나 화합시켜 균일 혼합물을 달성한 후, 이를 용융 압출시킨다. 별법으로, 에스테르를 중합체 용융물에 첨가하여 혼합물을 형성한 후, 이를 용융 압출시킨다. 열가소성 중합체는 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리아미드, 또는 폴리아크릴레이트이다. 열가소성 중합체는 바람직하게는 폴리올레핀, 하나 이상의 폴리올레핀의 혼합물 또는 블렌드, 폴리올레핀 공중합체, 폴리올레핀 공중합체의 혼합물, 또는 적어도 하나의 폴리올레핀 및 적어도 하나의 폴리올레핀 공중합체의 혼합물이다. 열가소성 중합체는 보다 바람직하게는 중합체 단위 또는 공중합체 단위가 에틸렌, 프로필렌 또는 부틸렌 또는 그의 혼합물인 폴리올레핀 중합체 또는 공중합체이다. 따라서, 폴리올레핀은 바람직하게는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리부틸렌 또는 그의 블렌드 또는 공중합체이다.
- <69> 열가소성 중합체에 첨가되는 플루오르화 화합물의 양은 바람직하게는 중합체의 0.1 내지 약 5 중량%이다. 상기 범위를 넘는 양이 사용될 수 있지만, 얻어지는 잇점에 비해 불필요하게 비용이 많이 든다. 이어서, 블렌드를 공지의 방법을 이용하여 용융하고 섬유, 필라멘트, 부직 웹 또는 직물, 필름, 또는 성형품으로 압출한다.
- <70> 압출은 다양한 종류의 부직물을 형성하기 위해 사용된다. 특히, 압출은 평균 직경이 약 0.1 내지 15 μm 이상, 바람직하게는 약 3 내지 5 μm 인 연속 및 랜덤하게 침적된 미세섬유의 펠트 블로운 부직 웹을 형성하기 위해 사용된다. 용융 압출은 다이를 통해 적어도 0.1 내지 5 g/분/홀(hole)의 수지 유속에서 수행되고, 미세섬유는 이동하는 지지체 상에 랜덤하게 침적되어 웹을 형성한다.
- <71> 상기 펠트 블로우잉 공정에서, 중합체 및 본 발명의 화합물은 압출기 내로 공급되고, 여기서 용융되고 작은 오리피스(orifice)의 열을 갖는 다이를 통해 통과한다. 중합체가 다이로부터 나올 때 2개의 수렴하는, 고속 고온 공기 스트림과 접촉하고, 이는 중합체를 직경 0.1 내지 10 μm 의 미세한 불연속 섬유로 가늘게 만든다. 유용한 중합체 처리량(throughput) 또는 유속은 0.1 내지 5 g/분/홀이다. 일반적인 기체 유속은 기체 배출 영역의 분당 2.5 내지 100 파운드/제곱인치(1.72×10^5 내지 6.89×10^5 Pa)이다. 공기 온도는 약 400°F (204°C) 내지 750°F (399°C)이다. 이어서, 냉각 공기가 섬유를 급냉시키고, 이들은 섬유의 6 내지 12 인치 (15.2 내지 30.5 cm) 전면에 놓인 이동 스크린 상에 랜덤한 엉킨 웹으로서 침적된다.
- <72> 펠트 블로우잉 공정은 문헌 [V. A. Wente, "Superfine Thermoplastic Fibers", Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 48(8), pp 1342-1346 (1956)]; 및 [R. R. Buntin and D. T. Lohkamp, "Melt Blowing--A One-step Web Process for New Nonwoven Products", Journal of the Technical Association of the Pulp and Paper Industry, Vol. 56(4), pp 74-77 (1973)]; 및 미국 특허 3,972,759에 더 상세히 설명되어 있다. 상기 문헌의 개시 내용은 본원에 참고로 포함된다.
- <73> 미세한 엉킨 섬유의 랜덤 어레이로 이루어진 펠트 블로운 부직 웹의 독특한 특성은 매우 큰 표면적, 매우 작은 공극 크기, 보통의 강도 및 경량 직물 구조를 포함한다. 상기 특성으로 인해 부직 웹은 장벽 특성과 통기성 및 드레이프(drape)가 중요한 의료용 직물과 같은 용도에 특히 적합하다.
- <74> 압출은 중합체 필름을 형성하기 위해 또한 사용된다. 필름 용도에서, 필름 형성 중합체는 회전 스크류(들)에 의해 압출기를 통해 운반될 때 동시에 용융되고 혼합된 후, 예를 들어, 슬롯(slot) 또는 평면 다이를 통해 내보내지고, 여기서 필름은 당업자에게 공지된 다양한 기술에 의해 급냉된다. 필름은 임의로 급냉에 앞서 필름을 승온에서 당기거나 신장시킴으로써 배향된다.
- <75> 성형품은 용융된 중합체를 상기 설명된 용융 압출기로부터 중합체가 응고하는 몰드(mold) 내로 압착시키거나 사출시킴으로써 제조된다. 전형적인 용융물 형성 기술은 사출 성형, 중공 성형, 압축 성형 및 압출을 포함하고, 당업자에게 잘 알려져 있다. 이어서, 성형품은 몰드로부터 배출되고, 중합체 첨가제를 용품의 표면으로 이동시키기 위해 임의로 가열-처리된다.
- <76> 선택적인 가열 또는 어닐링(annealing) 단계를 수행할 수 있지만 요구되지는 않는다. 중합체 용융물 또는 압출된 섬유, 필라멘트, 부직 웹 또는 직물, 필름, 또는 성형품을 약 25°C 내지 약 150°C의 온도로 가열한다. 일부 경우에, 가열은 알콜 반발성을 부여하는데 있어서 불소화합물 첨가제의 효과를 증진시킬 수 있다.

<77> 본 발명의 조성물은 다양한 섬유, 필라멘트, 부직 웹 또는 직물, 필름 및 성형품에서 유용하다. 그 예로는 직물 및 카펫, 의학/외과 분야에서 사용되는 보호 가먼트에 사용되는 부직포, 및 많은 종류의 플라스틱 성형품에서 사용하기 위한 섬유를 포함한다. 본 발명의 방법은 다양한 열가소성 중합체 용품, 예를 들어 필라멘트, 섬유, 부직 웹 또는 직물, 필름 및 성형품에 저표면 장력 유체에 대한 반발성을 부여하기 위해 유용하다.

<78> 내오염성 섬유는 또한 박판 코어 (thin core) 동시압출에 의해 제조할 수 있고, 상기 방법은 내부에 매몰된 불소화합물을 갖는 중합체의 외부 코어와 함께 중합체의 내부 코어의 압출을 포함한다. 박판 코어 동시압출에 적절한 기계는 힐스 리서치 코퍼레이션 (Hills Research corporation, 미국 플로리다주)으로부터 입수가 가능하다. 내구성을 위해, 외부 내오염성 중합체 조성물에 충분하게 부착하는 내부 중합체 코어를 선택해야 한다. 박판 코어 동시압출은 다양한 비용으로 다양한 용도를 위한 매우 다양한 섬유를 제조하기 위해 사용될 수 있다. 예를 들어, 보다 저렴한 중합체를 섬유의 내부 코어로서 사용하고, 불소화합물 오염물 방지능을 갖는 목적하는 중합체를 외부 코어로서 사용할 수 있다. 별법으로, 내오염성 섬유는 강한 내부 중합체 코어를 사용하여 강화시킬 수 있다. 그의 비제한적인 예로는 폴리프로필렌 내부 코어를 폴리아미드/불소화합물 외부 코어와, 폴리아미드 내부 코어를 폴리프로필렌/불소화합물 외부 코어와, 폴리에틸렌 내부 코어를 폴리프로필렌/불소화합물 외부 코어와, 폴리프로필렌 내부 코어를 폴리에틸렌/불소화합물 외부 코어와, 폴리에틸렌 내부 코어를 폴리아미드/불소화합물 외부 코어와, 폴리아미드 내부 코어를 폴리에틸렌/불소화합물 외부 코어와, 폴리에스테르 내부 코어를 폴리아미드/불소화합물 외부 코어와, 폴리아미드 내부 코어를 폴리에스테르/불소화합물 외부 코어와, 폴리에틸렌 내부 코어를 폴리에스테르/불소화합물 외부 코어와, 폴리프로필렌 내부 코어를 폴리에스테르/불소화합물 외부 코어와, 폴리에스테르 내부 코어를 폴리에틸렌/불소화합물 외부 코어와, 폴리에스테르 내부 코어를 폴리프로필렌/불소화합물 외부 코어와 동시압출함으로써 제조된 섬유 및 이들의 변형 형태를 동시압출함으로써 제조된 섬유를 포함한다.

<79> 압출 온도는 공정에 사용된 중합체 및 불소화합물에 따라 변할 것이다. 전형적인 압출 온도는 100°F 내지 800°F이지만, 상기 범위 밖의 압출 온도가 특정 공정에서 요구될 수 있다. 섬유 데니어는 또한 제조되는 생성물에 따라 변할 것이고, 일반적으로 1 내지 50,000 데니어이다. 카펫 섬유는 일반적으로 900 데니어 내지 8000 데니어이다.

<80> 매우 다양한 직물 처리 화합물을 생성물의 특성을 개선하기 위해 압출 공정에 첨가할 수 있다. 그 예로는 항산화제, 난연제, 자외선 흡수제, 염료 또는 착색제 및 살미생물제, 예를 들어 항균제, 항진균제, 및 항조류제 (antialgal)를 포함한다. 압출 공정에서 분해되거나 불리하게 반응하지 않는 임의의 상업적으로 입수가 가능한 직물 처리 화합물이 적당하다. 상업적으로 입수가 가능한 난연제는 알루미늄 삼수화물, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 탄산바륨, 금속 산화물, 보레이트, 술포네이트, 및 포스페이트를 포함한다.

실시예

<81> 본 발명을 하기 예시적인 실시예로 더욱 설명할 것이다.

<82> 다음 시험 방법 및 제조 방법을 사용하였다.

<83> 발수성 시험

<84> 부직 웹 샘플을 3M 컴퍼니로부터 이용가능한, 바닥마감재 (Floorcoverings)에 대한 3M 발수성 시험 V (1994년 2월)를 이용하여 발수성에 대해 평가하였다. 본 시험에서, 샘플을 탈이온수 및 이소프로필 알콜 (IPA)의 블렌드에 의한 관통에 대해 시험한다. 각각의 블렌드는 아래 나타낸 등급수 (rating number)에 지정된다:

<85>

발수성 등급수	블렌드 (부피 %)
0	100% 물
1	90/10 물/IPA
2	80/20 물/IPA
3	70/30 물/IPA
4	60/40 물/IPA
5	50/50 물/IPA
6	40/60 물/IPA
7	30/70 물/IPA
8	20/80 물/IPA
9	10/90 물/IPA
10	100% IPA

<86> 발수성 시험을 실행하는데 있어서, 부직 웹 샘플을 평평한 수평 표면에 놓는다. 5 소적의 물 또는 물/IPA 혼합물을 샘플 상에 적어도 2 인치 떨어진 지점에서 가볍게 놓는다. 10초 동안 45° 각에서 관찰한 후 5적 중 4적이 구형 또는 반구형으로 보이면, 부직 웹 샘플은 시험을 통과한 것으로 간주된다. 기록된 발수성 등급은 부직 샘플이 설명된 시험을 통과한 최고치의 물 또는 물/IPA 혼합물에 상응한다. 발수성 등급이 적어도 4, 바람직하게는 적어도 6인 것이 바람직하다.

<87> 발유성 시험

<88> 부직 웹 샘플을 3M 컴퍼니 (미국 미네소타주 세인트폴)로부터 이용가능한, 3M 발유성 시험 III (1994년 2월)을 이용하여 발유성에 대해 평가하였다. 본 시험에서, 샘플을 다양한 표면 장력의 오일 또는 오일 혼합물에 의한 관통에 대해 시험한다. 오일 및 오일 혼합물은 다음에 대응하는 등급에 주어진다:

발유성 등급수	오일 조성물
0	(Kaydol™ 광물유 부재)
1	Kaydol™ 광물유
2	65/35 (부피) 광물유/n-헥사데칸
3	n-헥사데칸
4	n-테트라데칸
5	n-도데칸
6	n-데칸
7	n-옥탄
8	n-헵탄

<90> 발유성 시험은 발수성 시험에서와 동일한 방식으로 실행되고, 기록된 발유성 등급은 부직 샘플이 상기 시험을 통과한 최고치의 오일 또는 오일 혼합물에 상응한다. 발유성 등급이 적어도 1, 바람직하게는 적어도 3인 것이 바람직하다.

<91> 펠트 블로우 압출 절차

<92> 사용된 압출기는 Brabender CTSE-V 역회전 원추형 2축 압출기이고, 최대 압출 온도는 약 220℃이고, 수집기까지 거리는 약 11 인치이었다.

<93> 불소화합물 및 열가소성 중합체를 각각 칭량하고 판지 용기 내에서 혼합하였다. 이어서, 기본적인 핸드 드릴(hand drill)에 고정된 혼합기 헤드를 사용하여 이들을 시각적으로 균질한 혼합물이 얻어질 때까지 약 1분 동안 혼합하였다. 이어서, 상기 혼합물을 압출기 호퍼에 첨가하였다.

<94> 각각의 혼합물에 대한 공정 조건은 동일하였고, 이는 미세섬유 웹을 블로우잉하기 위해 사용된 펠트 블로우잉 다이 구성, 웹의 기초 중량 ($50 \pm 5 \text{ g/m}^2$) 및 미세섬유의 직경 (10 내지 15 마이크로미터)을 포함하였다. 압출 온도는 약 220℃이고, 일차 공기 온도는 220℃이고, 압력은 7 psi (48 kPa)이고, 0.030 인치 (0.76 cm) 공기 갭 (gap) 폭을 갖고, 중합체 처리율은 약 10 lbs/hr이었다.

<95> 용어

<96> 아디프산은 알드리치 (Aldrich)로부터 입수가 가능한 C6 지방족 디카르복실산이다.

<97> 아젤라산은 알드리치로부터 입수가 가능한 C9 지방족 디카르복실산이다.

<98> 도데칸이산은 듀폰으로부터 입수가 가능한 C12 지방족 디카르복실산이다.

<99> 옥타데칸이산은 코그니스 코퍼레이션 (Cognis Corporation)으로부터 EMEROX™ 118로서 입수가 가능한 C18 지방족 디카르복실산이다.

<100> 에이코산이산은 티씨아이 (TCI, 미국 오레곤주 포틀랜드)로부터 입수가 가능한 C20 지방족 디카르복실산이다.

<101> 도코산이산은 알드리치로부터 입수가 가능한 C22 지방족 디카르복실산이다.

<102> MEFBSE ($\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$, 당량 중량이 357인 불소화합물 알콜)는 본질적으로 미국 특허 2,803,656 (Ahlbrecht, et al.)의 실시예 1에 기재된 방법을 사용하여 퍼플루오로부탄술포닐 (PBSF)을 메틸아민 및 에틸렌

클로로히드린과 반응시킴으로써 2 단계로 제조될 수 있다.

<103> UNILIN™ 350은 베이커-페트롤라이트 (Baker-Petrolite, 미국 오클라호마주 톨사)로부터 입수하였다.

<104> ESCORENE™ PP3505G 폴리프로필렌은 엑손 케미칼 컴퍼니 (Exxon Chemical Company, 미국 텍사스주 베이타운)으로부터 입수가 가능한, 용융 유동 속도가 400인 폴리프로필렌이다.

<105> HUNTSMAN™ PS440-200 폴리우레탄은 용융 유동 속도가 400이다.

<106> 불소화합물 디에스테르의 합성

<107> 불소화합물 디에스테르 F-4는 다음 절차를 사용하여 MEFBSE 알콜을 옥타데칸이산과 2:1의 몰비로 에스테르화하여 제조하였다.

<108> 3구 환저 플라스크에 25 g (0.0793몰)의 Emerox 118 (코그니스 코퍼레이션 (미국 오하이오주 신시내티)로부터 입수가 가능함), 56.7 g (0.159 몰)의 MEFBSE, 100 g 톨루엔 및 1 g (0.007 몰)의 70 wt% 메탄술폰산 용액을 첨가하였다. 플라스크의 내용물을 딘-스탁 (Dean-Stark) 트랩 및 응축기를 사용하여 112℃에서 12시간 동안 환류시켰다. 용액을 80℃로 냉각시켰다. 이 용액에 1.08 g (0.007 몰)의 트리에탄올 아민을 첨가하고, 용액을 80℃에서 1시간 동안 교반하였다. 이어서, 상기 톨루엔 용액을 75 g 열수 (80℃)로 3회 세척하였다. 마지막 세척 후, 유기 저변층을 증류하여 톨루엔을 제거하였다. 플라스크에 남은 잔류물은 디에스테르 생성물이고, 이를 자 (jar)에 붓고, 실온으로 냉각시 결정화하도록 하였다.

<109> 불소화합물 디에스테르 F-1 내지 F-3 및 F-5 내지 F-6은 불소화합물 디에스테르 F-4에 대해 사용된 것과 본질적으로 동일한 절차를 이용하여 제조하되, 지방족 디카르복실산을 변경시켰다. 표 1은 불소화합물 디에스테르를 제조하기 위해 사용된 다양한 알콜 및 디카르복실산을 보여준다.

<110> 비교를 위해, 불소화합물 F-7 내지 F-10을 또한 제조하였다.

<111> 불소화합물 디에스테르 F-7은 불소화합물 디에스테르 F-4에 대해 사용된 것과 본질적으로 동일한 절차를 사용하여 제조하되, MEFBSE 알콜 대신에 $C_8F_{17}C_2H_4OH$ 를 사용하고 지방족 디산이 도데칸이산이었다. 불소화합물 디에스테르 F-8은 동일한 방식으로 제조하되, 도데칸이산 대신 옥타데칸이산을 사용하였다.

<112> 불소화합물 디에스테르 F-9는 동일한 절차를 사용하여 UNILIN 350 (C4 알콜)을 도데칸이산과 1:1:1의 몰비로 에스테르화함으로써 제조하였다. 불소화합물 디에스테르 F-10은 동일한 방식으로 제조하되, 도데칸이산 대신 옥타데칸이산을 사용하였다.

【표 1】

<113>

불소화합물 디에스테르	알콜	디카르복실산 종류
F-1	MEFBSE	아디프산 (n=4)
F-2	MEFBSE	아젤라산 (n=7)
F-3	MEFBSE	도데칸이산 (n=10)
F-4	MEFBSE	옥타데칸이산 (n=16)
F-5	MEFBSE	에이코산이산 (n=18)
F-6	MEFBSE	도코산이산 (n=20)
F-7	$C_8F_{17}C_2H_4OH$	도데칸이산 (n=10)
F-8	$C_8F_{17}C_2H_4OH$	옥타데칸이산 (n=16)
F-9	MEFBSEUNILIN 350	도데칸이산 (n=10)
F-10	MEFBSEUNILIN 350	옥타데칸이산 (n=16)

<114> 실시예

<115> 표 1의 불소화합물 디에스테르를 폴리프로필렌의 중량을 기초로 ESCORENE™ PP3505G 폴리프로필렌과 1.0 중량%의 수준으로 혼합하고, 혼합물을 상기 설명된 멜트 블로운 압출 절차를 이용하여 부직 웹으로 열 압출시켰다. 부직 웹을 상기 설명된 발수성 시험 및 발유성 시험을 이용하여 반발성에 대해 평가하였다. 샘플을 1) 웹을 형성하기 위한 섬유 수집 직후, 2) 24시간 동안 실온에서 정치시킨 후, 및 3) 80℃, 100℃ 및 120℃에서 2분 동안 어닐링시킨 다음 실온에서 24시간 동안 정치시킨 후 시험하였다. 발수성 또는 발유성 데이터를 표 2에 제공

한다.

<116> 비교예 7 및 실시예 5에서, ESCORENE™ PP3505 폴리프로필렌 대신에 HUNTSMAN™ PS440-200 폴리우레탄을 사용하고, 부직 웹을 1.0 중량%의 지시된 불소화합물 디에스테르를 사용하여 멜트 블로우잉하였다.

【표 2】

<117>

실시예	불소화합물 디에스테르		발수성					발유성			
		초기	24시간	80℃	100℃	120℃	초기	24시간	80℃	100℃	120℃
C1	F-1	5	5	4	3	3	4	3	3	0	2
C2	F-2	5	5	4	4	5	1	1	0	1	2
1	F-3	8	8	7	7	6	1	2	2	1	1
2	F-4	7	7	10	9	7	2	2	6	6	1
3	F-5	6	5	10	9	9	2	2	6	6	1
4	F-6	4	4	10	7	8	1	1	6	5	1
C3	F-7	3	3	3	3	2	0	0	0	0	0
C4	F-8	6	6	5	3	3	0	1	0	0	0
C5	F-9	3	5	3	3	2	0	1	0	1	0
C6	F-10	8	8	5	3	3	0	0	0	0	0
5	F-4	5	5	5	5	5	6	6	4	6	5
C7	없음	2	2	2	2	2	0	0	0	0	0

<118>

상기 결과가 보여주는 바와 같이, 본 발명의 조성물 (실시예 1-4에 예시됨)은 미국 특허 5,560,992 (비교예 C1, C2, C3 및 C4에 예시됨) 및 미국 특허 5,977,390 (비교예 C5 및 C6에 예시됨)에 개시된 조성물에 비해 뛰어난 성능을 제공한다.