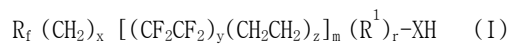
 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2011-0022603 (43) 공개일자 2011년03월07일
<p>(51) Int. Cl. <i>C08G 18/72</i> (2006.01) <i>C08G 18/28</i> (2006.01) <i>C09D 5/16</i> (2006.01) <i>D06M 15/576</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2010-7028200</p> <p>(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년05월15일 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2010년12월15일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2009/044053</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2009/140561 국제공개일자 2009년11월19일</p> <p>(30) 우선권주장 12/152,736 2008년05월16일 미국(US)</p>	<p>(71) 출원인 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니 미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시 마아캣트 스트리트 1007</p> <p>(72) 발명자 추, 웨이밍 미국 19808 델라웨어주 월밍톤 비데레 드라이브 2819 양, 윤 미국 19711 델라웨어주 뉴어크 테일러스 팜 드라 이브 12 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인 양영준, 양영환, 김영</p>

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 플루오로중합체 조성물 및 처리된 기재

(57) 요약

(i) (a) 1종 이상의 다이아이소시아네이트, 폴리아이소시아네이트 또는 이의 혼합물, 및 (b) 하기화학식 (I)로부터 선택되는 1종 이상의 불소화 화합물을 반응시키고;



(식 중,

R_f 는 1 내지 약 6개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬기이고;

첨자 x 는 1 내지 약 6이고;

첨자 y , z 및 m 은 각각 독립적으로 1, 2 또는 3 또는 이의 혼합이고;

첨자 r 은 0 또는 1이고;

$(R^1)_r-XH$ 를 제외한 상기 화학식 (I)에서 총 탄소수는 약 8 내지 약 22 범위이고;

X 는 $-O-$, $-NR-$, $-S-$, $-S(CH_2)_tO-$ 또는 $-S(CH_2)_tNR-$ 이고;

첨자 t 는 1 내지 약 10이고;

R 은 H 또는 C_{1-4} 알킬기이고;

R^1 은 특정 2가 라디칼이고;

n 은 2 내지 4이고;

s 는 1 내지 약 50이고;

R^2 , R^3 , 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소 또는 C_1-C_6 알킬기임),

(ii) 임의로 (c) 물, 연결제 또는 이의 혼합물과 반응시킴으로써, 제조되는 하나 이상의 카르바메이트 연결을 갖는 중합체.

(72) 발명자

오버, 마이클, 헨리

미국 19808 델라웨어주 윌밍톤 러치 불러바드 9

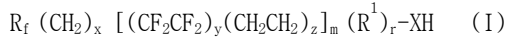
라그하반필라이, 아닐쿠마르

미국 19810 델라웨어주 윌밍톤 엔. 록필드 드라이브 3322

특허청구의 범위

청구항 1

(i) (a) 아이소시아네이트기를 갖는 1종 이상의 다이아이소시아네이트, 폴리아이소시아네이트 또는 이의 혼합물, 및 (b) 하기화학식 (I)로부터 선택되는 1종 이상의 불소화 화합물을 반응시키고:



(식 중, R_f 는 1 내지 약 6개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 사슬 퍼플루오로알킬기이고;

첨자 x 는 1 내지 약 6의 정수이고;

첨자 y , z 및 m 은 각각 독립적으로 1, 2 또는 3 또는 이의 혼합이고;

첨자 r 은 0 또는 1이고;

$(R^1)_r -XH$ 를 제외한 상기 화학식 (I)에서 총 탄소수는 약 8 내지 약 22 범위이고;

X 는 $-O-$, $-NR-$, $-S-$, $-S(CH_2)_tO-$ 또는 $-S(CH_2)_tNR-$ 이고;

첨자 t 는 1 내지 약 10이고;

R 은 H 또는 C_{1-4} 알킬이고;

R^1 은 $-S(CH_2)_n-$,

$-[OCH_2CH(R^2)]_s-$, $-[OCH_2CH(CH_2Cl)]_s-$ 및 $-C(R^3)(R^4)(OCH_2CH[CH_2Cl])_s-$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 2가 라디칼이고;

n 은 2 내지 4의 정수이고; s 는 1 내지 50의 정수이고;

R^2 , R^3 , 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소 또는 1 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는 알킬기임),

(ii) 임의로 (c) 물, 연결제 또는 이의 혼합물과 반응시킴으로써, 제조되는 하나 이상의 카르바메이트 연결을 갖는 중합체.

청구항 2

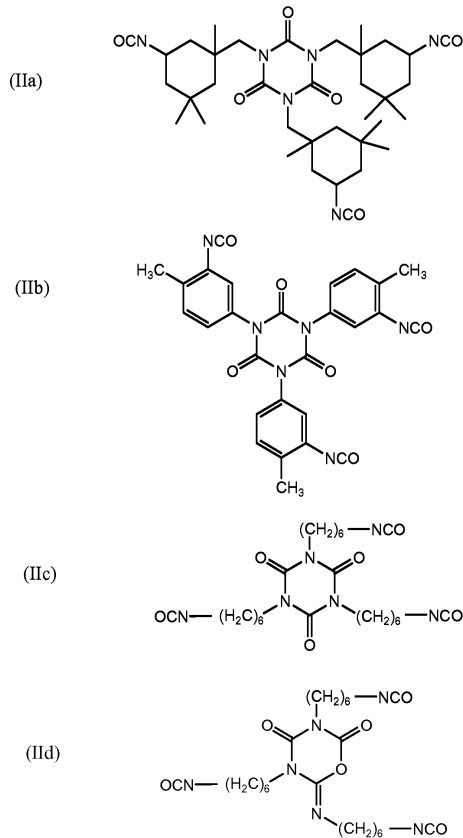
제1항에 있어서, 화학식 (I)의 반응물에서, X 가 0이고, 첨자 x , y , z 및 m 은 각각 독립적으로 1 또는 2이고, 첨자 r 은 0인 중합체.

청구항 3

제1항에 있어서, R_f 가 4 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 것인 중합체.

청구항 4

제1항에 있어서, 다이아이소시아네이트 또는 폴리아이소시아네이트가 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트 단일중합체, 3-아이소시아네이트메틸-3,4,4-트라이메틸사이클로헥실 아이소시아네이트, 비스-(4-아이소시아네이트사이클로헥실)메탄 및 화학식 (IIa), (IIb), (IIc) 및 (IId)의 다이아이소시아네이트 삼량체로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 중합체:



청구항 5

제1항에 있어서, 단계 (i) 반응에 (d) 화학식 $R^{10}-(R^{11})_k-YH$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 비-불소화 유기 화합물이 추가로 포함되는 것인 중합체

(식 중, R^{10} 은 $C_1 - C_{18}$ 알킬, $C_1 - C_{18}$ 오메가-알케닐 라디칼 또는 $C_1 - C_{18}$ 오메가-알케노일이고; R^{11} 은

$-[OCH_2CH(R^2)]_s-$, $-[OCH_2CH(CH_2C1)]_s-$ 및 $-C(R^3)(R^4)(OCH_2CH[CH_2C1])_s-$ 로 이루어진 군으로부터 선택되고,

여기서 R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 H 또는 C_1 내지 C_6 알킬이고, s 는 1 내지 50의 정수이며; k 는 0 또는 1 이고; Y 는 $-O-$, $-S-$ 또는 $-NR^5-$ 이고, 여기서 R^5 는 H 또는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬임).

청구항 6

제1항 또는 제5항에 있어서, 화학식

$R^{10}-(R^{11})_k-YH$ 의 화합물이, 중량 평균 분자량이 약 2000 이하인 하나 이상의 하기 화학식 (III)의 하이드록시-종결된 폴리에테르를 포함하는 친수성 수-용매화성 재료를 포함하는 것인 중합체:



(식 중, R 은 약 1 내지 약 6개의 지방족 또는 지환족 탄소 원자를 함유하는 1가 탄화수소 라디칼이고;

m 은 양의 정수이고, $m1$ 및 $m2$ 는 각각 독립적으로 양의 정수 또는 0임).

청구항 7

제1항에 있어서, A) 다림질이 필요 없는 효과 (no iron), 다림질이 용이한 효과 (easy to iron), 수축 제어 효과, 주름 방지 효과 (wrinkle free), 영구적 프레스 효과 (permanent press), 수분 제어 효과, 부드러움, 강도

(strength), 미끄럼 방지 효과 (anti-slip), 정전기 방지 효과, 스내그 방지 효과 (anti-slag), 필 방지 효과 (anti-pill), 얼룩 반발성, 얼룩 방출 효과, 방오성, 오염물 방출 효과, 발수성, 발유성, 얼룩 내성, 냄새 제어 효과, 향미생물 효과 및 일광 차단 효과로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 표면 효과를 제공하는 하나 이상의 제제, 및 B) 계면활성제, pH 조절제, 가교결합제, 습윤제, 봉쇄된 아이소시아네이트, 왁스 증량제 또는 탄화수소 증량제를 추가로 포함하는 중합체.

청구항 8

기재와 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 중합체를 접촉시키는 것을 포함하는, 상기 기재에 발수성, 발유성, 방오성, 친수성 얼룩 제거성 및 위킹(wicking)을 제공하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 다림질이 필요 없는 효과, 다림질이 용이한 효과, 수축 제어 효과, 주름 방지 효과, 영구적 프레스 효과, 수분 제어 효과, 부드러움, 강도, 미끄럼 방지 효과, 정전기 방지 효과, 스내그 방지 효과, 필 방지 효과, 얼룩 반발성, 얼룩 방출 효과, 방오성, 오염물 방출 효과, 발수성, 발유성, 얼룩 내성, 냄새 제어 효과, 향미생물 효과 및 일광 차단 효과로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 표면 효과를 제공하는 제제의 존재하에서, 중합체와 기재를 접촉시키는 방법.

청구항 10

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 중합체를 적용한 기재.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 기재에 표면 효과를 제공하기 위한 카르바메이트 연결을 함유하는 플루오로중합체의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 다양한 조성물이 기재에 표면 효과를 제공하기 위한 처리제로서 유용한 것으로 공지되어 있다. 미국 특허 제 5,411,766호에는, 그것으로 처리한 기재에 특정 표면 효과를 제공하는데 유용한 폴리플루오로 질소 함유 유기 화합물이 기재되어 있다. 예시된 화합물은 주로 8개 이상의 탄소를 갖는 퍼플루오로알킬기의 혼합물을 함유한다.

[0003] 일부 값비싼 플루오로카본 잔기가 덜 비싸고 보다 용이하게 생분해성인 잔기로 교체된 단쇄 플루오로화합물이 요구된다. 그러나, 불소가 감소되어도 성능은 유지되거나 보다 우수해야 한다. 본 발명은 이러한 플루오로화합물을 제공한다.

발명의 내용

[0004] 본 발명은 (i) (a) 아이소시아네이트기를 갖는 1종 이상의 다이아이소시아네이트, 폴리아이소시아네이트 또는 이의 혼합물, 및 (b) 하기 화학식 (I)로부터 선택되는 1종 이상의 불소화 화합물을 반응시키고;

[0005]
$$R_f (CH_2)_x [(CF_2CF_2)_y (CH_2CH_2)_z]_m (R^1)_r -XH \quad (I)$$

[0006] (식 중, R_f 는 1 내지 약 6개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 사슬 퍼플루오로알킬기이고;

[0007] 첨자 x 는 1 내지 약 6의 정수이고; 첨자 y , z 및 m 은 각각 독립적으로 1, 2 또는 3 또는 이의 혼합이고; 첨자 r 은 0 또는 1이고;

[0008] $(R^1)_r -XH$ 를 제외한 상기 화학식 (I)에서 총 탄소수는 약 8 내지 약 22 범위이고;

[0009] X 는 $-O-$, $-NR-$, $-S-$, $-S(CH_2)_tO-$ 또는 $-S(CH_2)_tNR-$ 이고; 첨자 t 는 1 내지 약 10이고;

[0010] $R = H$ 또는 C_{1-4} 알킬이고;

- [0011] R^1 은 $-S(CH_2)_n-$, $-[OCH_2CH(R^2)]_s-$, $-[OCH_2CH(CH_2Cl)]_s-$ 및 $-C(R^3)(R^4)(OCH_2CH[CH_2Cl])_s-$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 2가 라디칼이고;
- [0012] n 은 2 내지 4의 정수이고; s 는 1 내지 50의 정수이고;
- [0013] R^2 , R^3 , 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소 또는 1 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는 알킬기임),
- [0014] (ii) 임의로 (c) 물, 연결체 또는 이의 혼합물과 반응시킴으로써, 제조되는 하나 이상의 카르바메이트 연결을 갖는 중합체를 포함한다.
- [0015] 본 발명은 기재에 화학식 (I)의 중합체를 접촉시키는 것을 포함하는, 상기 기재에 발수성, 발유성, 방오성, 친수성 얼룩 제거성 및 위킹 (wicking)을 제공하는 방법을 추가로 포함한다.
- [0016] 본 발명은 화학식 (I)의 중합체가 적용된 기재를 추가로 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하, 상표는 대문자로 표시한다. 본 발명은 (i) (a) 아이소시아네이트기를 갖는 1종 이상의 다이아이소시아네이트, 폴리아이소시아네이트 또는 이의 혼합물, 및 (b) 상기 정의된 화학식 (I)로부터 선택되는 1종 이상의 불소화 화합물을 반응시킴으로써, 제조되는 하나 이상의 카르바메이트 연결을 갖는 중합체를 포함한다.
- [0018] 바람직한 실시양태는 화학식 (I)의 반응물에서, X 가 0이고, 첨자 x 는 1 또는 2이고, 첨자 y 는 1 또는 2이고, 첨자 z 는 1 또는 2이고, 첨자 m 은 1 또는 2이고, 첨자 r 은 0인 중합체이다. 다른 바람직한 실시양태는 R_t 가 4 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬인 경우이다. 본 발명의 다양한 실시양태에서 유용한 불소화 화합물은, 플루오로알킬 요오다이드를 테트라플루오로에틸렌 및 에틸렌의 혼합물에 의해 올리고머화시켜 불소화 올리고머 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 요오다이드를 생성함으로써 입수가 가능하다. 요오다이드를 사용하여, 본 발명의 중합체를 제조하기 위한 화학식 (I)의 반응물로서 유용한 알칸올 및 다른 유도체를 제조한다. 중간생성물 요오다이드 및 유도체는 하기 화학식 (II)로 나타내어진다:
- [0019] $C_nF_{2n+1} (CH_2)_x [(CF_2CF_2)_y (CH_2CH_2)_z]_m (R^1)_r G$ (II)
- [0020] (식 중, G 는 I , OH , SH , NH_2 , NHR , $S(CH_2)_tOH$ 또는 $S(CH_2)_tNHR$ 이고,
- [0021] 첨자 n 은 1 내지 약 6의 정수이고, 첨자 x 은 1 내지 약 6의 정수이고, 첨자 y , z 및 m 은 각각 독립적으로 1, 2 또는 3 또는 이의 혼합이고, 첨자 t 는 1 내지 약 10이고,
- [0022] R , R^1 및 첨자 r 은 상기 화학식 (I)에서 정의된 바와 같고,
- [0023] $(R^1)_r G$ 를 제외한 상기 화학식 (II)에서 총 탄소수는 약 8 내지 약 22 범위임).
- [0024] 올리고머화 반응의 초기 생성물은 G 가 요오다이드인 밀접하게 연관된 화학식 (II)의 올리고머의 혼합물이다. 생성되는 주요 올리고머에 부가적으로, 이러한 반응의 고유성질에 의해, 약간 더 길거나 약간 더 짧은 사슬 길이의 다른 올리고머가 있을 것이다. 또한, 에틸렌 및 테트라플루오로에틸렌이 예상되는 교대 서열로부터 벗어나는 적은 백분율의 올리고머가 있을 것이다. 상기 화학식 (II)는 올리고머화 반응으로부터의 올리고머 및 그의 알코올 및 (메트)아크릴레이트 유도체의 원래 혼합물 뿐만 아니라, 이러한 혼합물의 정제되거나 부분 정제된 형태, 또한 각각의 혼합물의 개별 성분 역시 포함하는 것을 의도한다.
- [0025] 필요시, 반응 혼합물 내의 주요 화학물은, 용해도, 용융점, 증기압 및 다른 특징들의 차이에 의해 개별 성분으로 분리할 수 있다. 예를 들어, 아세토니트릴 및 테트라하이드로푸란 중에서의 이러한 성분의 상대적 용해도는 하기되는 실시예에 보여지는 바와 같이 그러한 정제에서 유용함이 확인되었다. 당업자에 의해 쉽게 결정되는 다른 용매 및 방법을 또한 사용할 수 있다. 실질적인 관점에서, 가장 단순한 정제를 넘어서는 모든 방법은 불필요한 비용이 될 수 있다. 화학식 (II)의 중간생성물을 화학식 (I)의 화합물로 전환시킬 때, 화학식 (II)의 모든 올리고머는 존재하는 주요 올리고머와 유사한 특성을 보이고 화학식 (I)의 생성물에 유용한 부가물인 것으로 예상된다.
- [0026] 화학식 (II)의 요오다이드 화합물의 제조를 위한 텔로젠 반응물로서 유용한 플루오로알킬 요오다이드에는

$C_nF_{2n+1}CH_2CH_2I$, $C_nF_{2n+1}CH_2I$ 및 $C_nF_{2n+1}I$ (식 중, n 은 1 내지 약 6의 정수임)이 포함된다. 바람직하게는 n 은 약 2 내지 약 4이고; 더 바람직하게는 n 은 2이다. 가장 바람직한 플루오로알킬 요오다이드 반응물은 퍼플루오로에틸 에틸 요오다이드이다.

[0027] 화학식 (II)의 요오다이드, $C_nF_{2n+1}(CH_2)_x[(CF_2CF_2)_y(CH_2CH_2)_z]_mI$

[0028] (식 중, m , n , x , y , 및 z 는 상기 정의와 같음)는 바람직하게는 에틸렌 (ET) 및 테트라플루오로에틸렌 (TFE)의 혼합물을 사용하여 $C_nF_{2n+1}C_2H_4I$, $C_nF_{2n+1}CH_2I$ 또는 $C_nF_{2n+1}I$ 의 올리고머화에 의해 제조된다. 반응은 실온 내지 약 150℃의 임의의 온도에서 적합한 라디칼 개시제를 사용하여 수행할 수 있다. 바람직하게는 반응은 약 40 내지 약 100℃의 온도에서, 이 범위에서 약 10시간의 반감기를 갖는 개시제를 사용하여 수행한다. 기상인 출발 재료의 공급비, 즉 $C_nF_{2n+1}C_2H_4I$, $C_nF_{2n+1}CH_2I$ 또는 $C_nF_{2n+1}I$ 의 몰 대 에틸렌 및 테트라플루오로에틸렌의 조합된 몰의 비율을 사용하여 반응의 전환율을 제어할 수 있다. 이러한 몰비는 약 1:3 내지 약 20:1, 바람직하게는 약 1:2 내지 약 5:1이다. 에틸렌 대 테트라플루오로에틸렌의 몰비는 약 1:10 내지 약 10:1, 바람직하게는 약 3:7 내지 약 7:3, 더 바람직하게는 약 4:6 내지 약 6:4이다.

[0029] 화학식 (II)의 알코올,

[0030] $C_nF_{2n+1}(CH_2)_x[(CF_2CF_2)_y(CH_2CH_2)_z]_mOH$ (식 중, m , n , x , y 및 z 는 상기 정의와 같음)은, 상기 올리고머 요오다이드 ($C_nF_{2n+1}C_2H_4I$, $C_nF_{2n+1}CH_2I$ 또는 $C_nF_{2n+1}I$)로부터 유제 처리 및 가수분해를 사용하여 제조된다. 예를 들어, 유제 (15% SO_3)와 약 60℃에서 약 1.5시간 동안 반응시킨 후, 얼음으로 냉각시킨 희석 K_2SO_3 용액을 사용하여 가수분해하고, 이어서 약 100℃로 약 30분 동안 가열함으로써 만족스러운 결과가 제공됨을 확인하였다. 그러나 다른 반응 조건 또한 사용할 수 있다. 주변 실온으로 냉각시킨 후, 고체를 침전, 단리 및 정제한다. 예를 들어, 그 후 액체를 따라내고 고체를 에테르 중에 용해시키고 $NaCl$ 로 포화된 물로 세척하고, 무수 Na_2SO_4 상에서 건조시키고, 진공하에서 농축시키고 건조시킨다. 다른 통상적인 정제 절차를 적용할 수 있다.

[0031] 대안적으로, 화학식 (II)의 알코올은, 상기 올리고머 요오다이드 ($C_nF_{2n+1}C_2H_4I$, $C_nF_{2n+1}CH_2I$ 또는 $C_nF_{2n+1}I$)를 N -메틸포름아미드와 약 150℃로 가열하고 약 19시간 동안 유지시킴으로써 제조할 수 있다. 반응 혼합물을 물로 세척하여 잔류물을 수득한다. 이러한 잔류물과 에탄올 및 진한 염산의 혼합물을 (약 85℃의 조 온도에서) 약 2.5시간 동안 온화하게 환류시킨다. 반응 혼합물을 물로 세척하고, 다이클로로메탄으로 희석시키고, 황산나트륨 상에서 건조시킨다. 다이클로로메탄 용액을 농축시키고 감압하에서 증류하여 알코올을 제공한다. 임의로 N,N 다이메틸포름아미드를 N -메틸포름아미드 대신에 사용할 수 있다. 다른 통상적인 정제 절차 또한 적용할 수 있다.

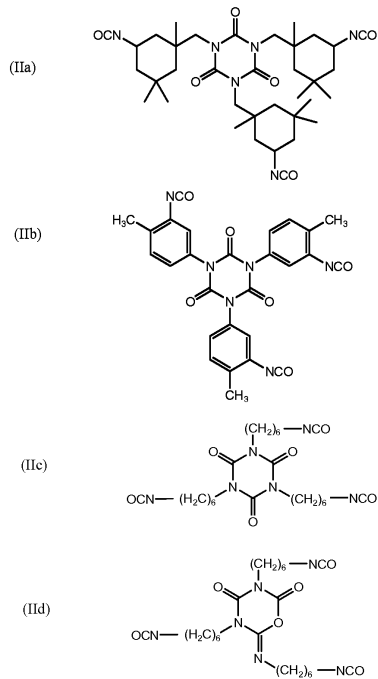
[0032] 화학식 (II)의 아민, $C_nF_{2n+1}(CH_2)_x[(CF_2CF_2)_y(CH_2CH_2)_z]_mNH_2$ (식 중, m , n , x , y , 및 z 는 상기 정의와 같음)은 올리고머 아지드 (하기 $C_nF_{2n+1}C_2H_4I$, $C_nF_{2n+1}CH_2N_3$ 또는 $C_nF_{2n+1}I$ 로부터)로부터 히드라진 하이드레이트 및 Ni -라니를 사용하여 문헌에 기재된 개질된 절차에 따라 환원시켜 제조된다 (문헌 [Trabelsi, H.; Szoenyi, F.; Michelangeli, N.; Cambon, A., J. Fluorine Chem., 1994, 69, 115-117]).

[0033] 올리고머 아지드에서 아민으로의 전환은 1:1의 물과 에탄올을 포함하는 혼합 용매 시스템 내 60°에서 12시간 동안 히드라진 하이드레이트/ Ni -라니를 사용하여 수행하였다. 대안적으로, Pt/C 또는 기재된 다른 환원제를 포함하는 다양한 조건을 사용하는 촉매적 수소화 또한 이러한 전환을 수행하기 위하여 사용할 수 있다.

[0034] $C_nF_{2n+1}(CH_2)_x[(CF_2CF_2)_y(CH_2CH_2)_z]_mN_3$ 의 아지드 (식 중, m , n , x , y , 및 z 는 상기 화학식 (II)에서 정의된 바와 같음)는 올리고머 요오다이드 ($C_nF_{2n+1}C_2H_4I$, $C_nF_{2n+1}CH_2I$ 또는 $C_nF_{2n+1}I$)로부터 나트륨 아지드를 사용하여 문헌에 기재된 개질된 절차에 따라 제조된다 (문헌 [Rondestedt, C.S., Jr.; Thayer, G. L., Jr. J. Org. Chem. 1977, 42, 2680]). 요오다이드의 아지드로의 전환은 90℃에서 나트륨 아지드를 사용하여 3:1 비율의 아세트니트릴과 물을 포함하는 혼합 용매 시스템 내에서 정량적 수율로 수행하였다. 대안적으로, 다이메틸포름아미드-물 또는 아세트-물 또는 아이소프로필 알코올/물을 포함하는 용매 시스템 또는 다른 유사한 용매 시스템을 유사한 조건하의 이러한 반응을 위해 사용할 수 있다. 캄본 (Cambon) 등에 의해 기재된 상이동 반응을 이러한 전환에 사용할 수 있는데, 이는 100℃에서 36시간 후에 오직 중간정도의 수율 (20-30%)의 아지드를 생성한다 (문헌 [Trabelsi, H.; Szoenyi, F.; Michelangeli, N.; Cambon, A., J. Fluorine Chem., 1994, 69, 115-117]).

- [0035] 화학식 (II)의 티올, $C_nF_{2n+1}(CH_2)_x[(CF_2CF_2)_y(CH_2CH_2)_z]_mSH$ (식 중, m, n, x, y, 및 z는 상기 정의와 같음)은 올리고머 요오다이드 ($C_nF_{2n+1}C_2H_4$ I, $C_nF_{2n+1}CH_2$ I 또는 $C_nF_{2n+1}I$)로부터 문헌에 기재된 절차에 따라 티오우레아와의 반응 이후, 티오우로늄 염의 가수분해에 의해 제조된다 (문헌 [Rondestvedt, C.S., Jr.; Thayer, G. L., Jr. J. Org. Chem. 1977, 42, 2680]). 올리고머 요오다이드를 에탄올 중에서 티오우레아와 함께 36시간 동안 환류시키고 수산화나트륨을 사용하여 가수분해시켜 상응하는 올리고머 티올을 수득하였다. 대안적으로, 에탄올 중에서 NaSH를 사용하는 치환 반응을 사용하여 이러한 전환을 수행할 수 있다.
- [0036] 본 발명의 화학식 (I)의 황-함유 알코올, $C_nF_{2n+1}(CH_2)_x[(CF_2CF_2)_y(CH_2CH_2)_z]_mS(CH_2)_tOH$ (식 중, m, n, x, y, 및 z는 상기 정의와 같고, r은 1 내지 5임)은 올리고머 요오다이드 (G가 요오다이드인 화학식 (I))로부터 문헌에 기재된 절차에 따라 2-머캅토에탄올을 사용한 치환 반응에 의해 제조된다 (문헌 [Rondestvedt, C.S., Jr.; Thayer, G.L., Jr. J. Org. Chem. 1977, 42, 2680]). 올리고머 요오다이드를 tert-부탄올 중에서 2-머캅토에탄올 및 수산화나트륨과 함께 12시간 동안 환류시켜 상응하는 올리고머 하이드록시에틸 설파이드를 수득하였다.
- [0037] 본 발명의 화학식 (I)의 황-함유 아민, $C_nF_{2n+1}(CH_2)_x[(CF_2CF_2)_y(CH_2CH_2)_z]_mS(CH_2)_tNH_2$ (식 중, m, n, x, y, 및 z는 상기 정의와 같고, r은 1 내지 5임)은 올리고머 요오다이드 (G가 요오다이드인 화학식 (I))로부터 문헌에 기재된 절차에 따라 2-아미노에탄티올을 사용한 치환 반응에 의해 제조된다 (문헌 [Rondestvedt, C.S., Jr.; Thayer, G. L., Jr. J. Org. Chem. 1977, 42, 2680]). 올리고머 요오다이드를 tert-부탄올 중에서 2-머캅토에틸아민 하이드로클로라이드 및 수산화나트륨과 함께 12시간 동안 환류시켜 상응하는 올리고머 아미노에틸 설파이드를 수득하였다.
- [0038] 식 중 G가 SH인 화학식 (II)의 특정 불소화 텔로머 티올 또한 본 발명에서 화학식 (I)의 반응물을 제조하는데 유용하다. 식 중 G가 OH인 상기 나열된 화합물 1 내지 30에 상응하는 식 중 G가 NH₂인 화학식 (II)의 특정 불소화 텔로머 아민 또한 본 발명에서 화학식 (I)의 반응물을 제조하는데 유용하다.
- [0039] 식 중 G가 OH, SH 또는 NH₂인 화학식 (II)의 중간생성물을 사용하여 본 발명의 중합체를 제조하는데 사용되는 화학식 (I)의 반응물을 제조한다. 본 발명의 플루오로중합체를 제조하기 위하여, 화학식 (I)의 화합물을 폴리아이소시아네이트와 반응시킨다. 폴리아이소시아네이트 반응물은 중합체의 분지형 특성에 부가된다. 용어 "폴리아이소시아네이트"는 다이- 및 그 초과인 아이소시아네이트를 의미하며 이 용어는 올리고머를 포함한다. 주로 둘 이상의 아이소시아네이트기를 갖는 임의의 폴리아이소시아네이트 또는 주로 둘 이상의 아이소시아네이트기를 갖는 폴리아이소시아네이트의 임의의 아이소시아네이트 전구체가 본 발명에서 사용하기에 적합하다. 예를 들어, 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트 단일중합체가 본 발명에 사용하기에 적합하며 구매가능하다. 다수의 아이소시아네이트기를 갖는 생성물 중에 소량의 다이아이소시아네이트가 남아있을 수 있는 것으로 인식된다. 그 예는 잔류한 소량의 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트를 함유하는 뷰렛이다.
- [0040] 폴리아이소시아네이트 반응물로서 사용하기에 또한 적합한 것은 탄화수소 다이아이소시아네이트-유도된 아이소시아누레이드 삼량체이다. 데스모두르 (DESMODUR) N-3300 (미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 사 (Bayer Corporation)로부터 입수가능한 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트계 아이소시아누레이드)가 바람직하다. 본 발명의 목적상 유용한 다른 트라이아이소시아네이트는 3 mol의 톨루엔 다이아이소시아네이트와 1,1,1-트리스-(하이드록시메틸)에탄 또는 1,1,1-트리스 (하이드록시메틸)프로판을 반응시켜 수득되는 것이다. 톨루엔 다이아이소시아네이트의 아이소시아누레이드 삼량체 및 3-아이소시아네이트메틸-3,4,4-트라이메틸사이클로헥실 아이소시아네이트의 아이소시아누레이드 삼량체가 본 발명의 목적상 유용한 트라이아이소시아네이트의 다른 예이며, 메탄-트리스-(페닐아이소시아네이트)도 그러하다. 다이아이소시아네이트와 같은 폴리아이소시아네이트의 전구체가 또한 폴리아이소시아네이트를 위한 기재로서 본 발명에 사용하기에 적합하다. 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 사로부터의 데스모두르 N-3600, 데스모두르 Z-4470 및 데스모두르 XP 2410 및 비스-(4-아이소시아네이트사이클로헥실)메탄이 또한 본 발명에 적합하다.
- [0041] 바람직한 폴리아이소시아네이트 반응물은 뷰렛 구조를 포함하는 지방족 및 방향족 폴리아이소시아네이트, 또는 아이소시아네이트를 포함하는 폴리다이메틸 실록산이다. 이러한 폴리아이소시아네이트는 또한 지방족 및 방향족 치환체를 둘 다 포함할 수 있다.
- [0042] 본 발명의 모든 실시양태에 있어서 폴리아이소시아네이트 반응물로서 특히 바람직한 것은, 예를 들어 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 사로부터의 데스모두르 N-100, 데스모두르 N-75 및 데스모두르 N-3200로서 구매가능한 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트 단일중합체; 예를 들어 데스모두르 I (바이엘 사)로 입수가능한 3-

아이소시아네이트메틸-3,4,4-트라이메틸사이클로헥실 아이소시아네이트; 예를 들어, 테스모두르 W (바이엘 사)로서 입수가 가능한 비스-(4-아이소시아네이트사이클로헥실)메탄 및 하기 화학식 (IIa), (IIb), (IIc) 및 (IIId)의 다이아이소시아네이트 삼량체이다:



[0043]

[0044]

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

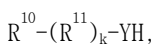
[0045]

본 발명의 플루오로중합체를 만들기 위해, 화학식 (I)의 화합물을 폴리아이소시아네이트와 반응시켜 플루오로중합체를 제조한다. 플루오로중합체는 통상적으로 반응 용기에 폴리아이소시아네이트, 상기 플루오로알코올, 플루오로티올 또는 플루오로아민 또는 이의 혼합물, 및 임의로 비-불소화 유기 화합물을 충전하여 제조한다. 시약 첨가 순서는 중요하지 않다. 충전되는 폴리아이소시아네이트 및 다른 반응물의 특정 중량은 그의 등가 중량 및 반응 용기의 작업 용량을 기준으로 하고, 알코올, 티올 또는 아민이 제1 단계에서 소비되도록 조절한다. 충전물을 교반하고 온도를 약 40℃-70℃로 조절한다. 통상적으로 그 후 유기 용매 중의 티탄 킬레이트와 같은 촉매를 첨가하고 온도를 약 80℃-100℃로 증가시킨다. 수시간 동안 유지시킨 후, 부가적 용매 및 물, 연결제 또는 이의 조합물을 첨가하고, 혼합물을 수시간 더 반응시키거나 모든 아이소시아네이트가 반응할 때까지 반응시킨다. 그 후에 필요하다면 계면활성제와 함께 추가로 물을 첨가하고 완전히 혼합될 때까지 교반할 수 있다. 균질화에 후속하여, 유기 용매를 감압하에서 증발시켜 제거할 수 있으며, 플루오로중합체의 나머지 수용액을 그대로 사용하거나 추가 가공을 수행할 수 있다.

[0046]

바람직한 실시양태에서, 단계 (i) 반응에 (d) 하기 화학식으로 이루어진 군으로부터 선택되는 비-불소화 유기 화합물이 추가로 포함된다:

[0047]



[0048]

(식 중,

[0049]

R^{10} 은 선형, 분지형 또는 환형 C_1 - C_{18} 알킬, C_1 - C_{18} 오메가-알케닐 라디칼 또는 C_1 - C_{18} 오메가-알케노일 라디칼이고;

[0050]

R^{11} 은 $-[OCH_2CH(R^2)]_s-$, $-[OCH_2CH(CH_2Cl)]_s-$ 또는 $-C(R^3)(R^4)(OCH_2CH[CH_2Cl])_s-$ 이고,

[0051]

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

[0052]

s는 1 내지 50이며; k는 0 또는 1이고;

- [0053] Y는 -O-, -S- 또는 -N(R⁵)-이고, 여기서 R⁵는 H 또는 1 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는 알킬임).
- [0054] 바람직하게는 화학식 R¹⁰-(R¹¹)_k-YH의 비-불소화 화합물을 약 0.1 mol % 내지 약 60 mol %의 상기 아이소시아네이트기와 반응시킨다.
- [0055] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 화학식 R¹⁰-(R¹¹)_k-YH의 화합물은 1종 이상의 하기 화학식 (III)의 하이드록실-종결된 폴리에테르를 포함하는 친수성 수-용매화성 (water-solvatable) 재료를 포함한다:
- [0056] R-O-(CH₂CH₂O)_m-(CH₂C[CH₃]HO)_{m1}-(CH₂CH₂O)_{m2}-H (III)
- [0057] (식 중, R은 6개 이하의 지방족 또는 지환족 탄소 원자를 함유하는 1가 탄화수소 라디칼이고;
- [0058] 각각 첨자 m 및 m2는 독립적으로 반복되는 옥시에틸렌기의 평균 개수이고, m1은 반복되는 옥시프로필렌기의 평균 개수이며; 단, m은 항상 양의 정수인 한편, m1 및 m2는 양의 정수 또는 0임). m1 및 m2가 0인 경우, 화학식 (III)은 옥시에틸렌 단일중합체를 나타낸다. m1이 양의 정수이고 m2가 0인 경우, 화학식 (III)은 옥시에틸렌 및 옥시프로필렌의 블록 또는 랜덤 공중합체를 나타낸다. m1 및 m2가 양의 정수인 경우, 화학식 (III)은 PEG-PPG-PEG (폴리에틸렌 글리콜-폴리프로필렌 글리콜-폴리에틸렌 글리콜)로 나타내어지는 3블록 공중합체를 나타낸다. 더 바람직하게는, 친수성, 수-용매화성 성분 (3)은 평균 분자량이 약 200 이상, 가장 바람직하게는 350 내지 2000인 구매가능한 메톡시폴리에틸렌 글리콜 (MPEG) 또는 이의 혼합물이다. 또한 구매가능하고 본 발명의 폴리플루오로 유기 화합물의 제조에 적합한 것은 동일 중량의 옥시에틸렌 및 옥시프로필렌기를 함유하고 평균 분자량이 약 1000 초과인 부톡시폴리옥시알킬렌 (유니온 카바이드 사 (Union Carbide Corp.) 50-HB 시리즈 UCON 유체 및 윤활제)이다.
- [0059] 화학식 R¹⁰-(R¹¹)_k-YH의 비-불소화 화합물을, 물, 연결제 또는 이의 혼합물과 반응시키기 전에, 단계 (i)에서 폴리아이소시아네이트 및 상기 정의와 같은 화학식 (I)의 불소화 화합물과 반응시킨다. 이러한 초기 반응은 100% 미만의 폴리아이소시아네이트기가 반응하도록 행해진다. 초기 반응에 후속하여, 물, 연결제 또는 이의 혼합물을 첨가한다. 물 또는 연결제와 잔류 NCO기의 반응은, 모든 아이소시아네이트기를 완전히 반응시키고, 100%의 아이소시아네이트기를 반응시키는데 충분한 비율로 다른 반응물이 사용되었다면 필요했을 추가 정제 단계를 제외시킨다. 또한, 이러한 첨가는 중합체의 분자량을 크게 증가시키고, 중합체 제조의 제1 단계에 1종 초과 반응물이 사용되는 경우 적절한 혼합을 보장하는데, 즉 수 용매화성 성분이 첨가되면 아마도 각 중합체 내에 하나 이상의 단위가 존재할 것이다.
- [0060] 본 발명의 중합체를 형성하는데 유용한 연결제는 둘 이상의 제레비티노프 (Zerewitinoff) 수소 원자를 갖는 유기 화합물이다 (문헌 [Zerevitinov, Th., Quantitative Determination of the Active Hydrogen in Organic Compounds, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1908, 41, 2233-43]). 예에는 아이소시아네이트기와 반응할 수 있는 2개 이상의 작용기를 갖는 화합물이 포함된다. 이러한 작용기에는 하이드록실기, 아미노기 및 티올기가 포함된다. 연결제로서 유용한 다작용성 알코올의 예에는 다음이 포함된다: 옥시알킬렌기 내에 2, 3 또는 4개의 탄소 원자를 갖고 2개 이상의 하이드록실기를 갖는 폴리옥시알킬렌, 예를 들어 폴리에테르 다이올, 예컨대 폴리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜-폴리프로필렌 글리콜 공중합체 및 폴리테트라메틸렌 글리콜; 폴리에스테르 다이올, 예를 들어 아디프산 또는 다른 지방족 2산 및 2 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 유기 지방족 다이올의 중합으로부터 유도되는 폴리에스테르 다이올; 알킬렌 글리콜을 포함하는 비-중합체 폴리올 및 1,2-에탄다이올, 1,2-프로판다이올, 3-클로로-1,2-프로판다이올, 1,3-프로판다이올, 1,3-부탄다이올, 1,4-부탄다이올, 2,2-다이메틸-1,3-프로판다이올, 1,2-, 1,5- 및 1,6-헥산다이올, 2-에틸-1,6-헥산다이올, 1,8-옥탄다이올, 1,10-데칸다이올, 글리세린, 트라이메틸올에탄, 트라이메틸올프로판, 2-에틸-2-(하이드록시메틸)-1,3-프로판다이올, 1,2,6-헥산트라이올 및 펜타에리트리톨을 포함하는 폴리하이드록시알칸.
- [0061] 연결제로서 유용한 바람직한 다작용성 아민에는 다음이 포함된다: 아민-종결된 폴리에테르, 예컨대, 예를 들어 제파민 (JEFFAMINE) D400, 제파민 ED 및 제파민 EDR-148 (모두 미국 유타주 솔트 레이크 시티 소재의 헌츠맨 케미컬 사 (Huntsman Chemical Company)로부터 입수); 아미노 에틸 피페라진, 2-메틸 피페라진, 4,4'-다이아미노-3,3'-다이메틸 다이사이클로헥실메탄, 1,4-다이아미노사이클로헥산, 1,5-다이아미노-3-메틸펜탄, 아이소포론 다이아민, 에틸렌 다이아민, 다이에틸렌 트리아민, 트라이에틸렌 테트라아민, 트라이에틸렌 펜타민, 에탄올 아민, 임의의 그의 입체이성질체 형태의 라이신 및 그의 염, 헥산 다이아민 및 히드라진 피페라진을 포함하는 지방족 및 지환족 아민; 및 아릴지방족 아민, 예컨대 자일릴렌다이아민 및 a,a,a',a'-테트라메틸자일릴렌다이아

민. 연결제로서 사용할 수 있는 모노- 및 다이-알칸올아민에는 다음이 포함된다: 모노에탄올아민, 모노프로판올아민, 다이에탄올아민, 다이프로판올아민 등.

[0062] 본 발명의 플루오로중합체는 아이소시아네이트기와 반응하는 기가 없는 적합한 건조 유기 용매 내에서 제조된다. 케톤이 바람직한 용매이며, 메틸아이소부틸케톤 (MIBK)이 편리성 및 입수가능성에 있어서 특히 바람직하다. 알코올과 폴리아이소시아네이트의 반응은, 통상적으로 약 0.01 내지 약 1.0 중량%의 양의 촉매, 예컨대 다이부틸주석다이라우레이트 또는 테트라아이소프로필 티타네이트의 존재하에서 임의로 수행된다. 바람직한 촉매는 테트라아이소프로필 티타네이트이다. 그 후, 생성되는 조성물을 물로 희석시키거나, 기재로의 최종 적용을 위해 용매로서 적합한 단순 알코올 및 케톤을 포함하는 군으로부터 선택되는 용매 (이후 "적용 용매") 중 예 추가로 분산 또는 용해시킨다.

[0063] 대안적으로, 계면활성제를 사용하여 통상적인 방법에 의해 제조되는 수성 분산액은 증발에 의해서 용매를 제거하고 당업자에게 알려진 에멀전화 또는 균질화 절차를 사용하여 제조된다. 계면활성제는 음이온성, 양이온성, 비이온성 또는 블렌드를 포함할 수 있다. 이러한 무용매 에멀전은 인화성 및 휘발성 유기 화합물 (VOC) 문제를 최소화하는데 바람직하다. 기재에 적용하기 위한 최종 생성물은 플루오로중합체의 분산액 (수계인 경우) 또는 용액 (물 이외의 용매가 사용되는 경우)이다.

[0064] 본 발명의 바람직한 중합체는 R_f 가 4 내지 6개의 탄소 원자를 갖고, x는 2이고, y 및 z는 각각 1이고, m은 1 또는 2이고, r은 0인 것이다. 다른 바람직한 실시양태는 상기 불소화 화합물을 약 5 mol % 내지 약 90 mol %, 더 바람직하게는 약 10 mol % 내지 약 70 mol %의 상기 아이소시아네이트기와 반응시킨 중합체이다. 다른 바람직한 실시양태는 연결기가 다이아민 또는 폴리아민인 중합체이다.

[0065] 본 발명은, 용액 또는 분산액으로서의 본 발명의 중합체를 기재에 접촉시키는 것을 포함하는, 상기 기재에 발수성, 발유성, 방오성, 친수성 얼룩 제거성 및 위킹을 제공하는 방법을 추가로 포함한다. 적합한 기재에는 하기에 정의된 바와 같이 섬유질 또는 경질 표면 기재가 포함된다.

[0066] 용액 또는 분산액으로서의 본 발명의 중합체는 임의의 적합한 방법으로 기재 표면에 적용된다. 이러한 방법은 당업자에게 널리 공지되어 있고, 예를 들어 배출 (exhaustion), 폼 (foam), 플렉스-넵 (flex-nip), 넵, 패드, 키스-롤 (kiss-roll), 벡 (beck), 스케인 (skein), 윈치 (winch), 액체 주입, 오버플로우 플러드 (overflow flood), 롤, 브러시, 롤러, 분무, 침지, 함침 등에 의한 적용이 포함된다. 이는 또한 통상적인 벡 염색 절차, 연속 염색 절차 또는 쓰레드-라인 (thread-line) 적용을 사용하여 적용할 수 있다.

[0067] 분산액 또는 용액은 적용을 위해, 분산액 또는 용액의 중량을 기준으로 분산액 또는 용액 중의 불소의 총 백분율이 약 0.01 중량% 내지 약 20 중량%, 바람직하게는 약 0.01 중량% 내지 약 15 중량%, 가장 바람직하게는 약 0.01 중량% 내지 약 10 중량%가 될때까지 희석시킨다. 본 발명의 용액 또는 분산액의 적용비는 기재의 다공도에 따라 약 0.5 내지 약 1000 g/m² 범위이다.

[0068] 본 발명의 조성물은 그대로 또는 1종 이상의 마감제 또는 표면 처리제와의 조합으로 기재에 적용된다. 본 발명의 조성물은 부가적 표면 효과를 달성하기 위하여 처리제 또는 마감제, 또는 이러한 제제 또는 마감제와 함께 통상 사용되는 첨가제를 임의로 추가로 포함한다. 이러한 부가적 성분은 다림질이 필요 없는 효과 (no iron), 다림질이 용이한 효과 (easy to iron), 수축 제어 효과, 주름 방지 효과 (wrinkle free), 영구적 프레스 효과 (permanent press), 수분 제어 효과, 부드러움, 강도 (strength), 미끄럼 방지 효과 (anti-slip), 정전기 방지 효과, 스내그 방지 효과 (anti-snap), 필 방지 효과 (anti-pill), 얼룩 반발성, 얼룩 방출 효과, 방오성, 오염물 방출 효과, 발수성, 발유성, 냄새 제어 효과, 항미생물 효과, 얼룩 내성 효과, 일광 차단 효과 및 기타 유사 효과와 같은 표면 효과를 제공하는 화합물 또는 조성물을 포함한다.

[0069] 이러한 처리제 또는 마감제와 함께 통상 사용되는 다른 첨가제, 예컨대 계면활성제, pH 조절제, 가교결합제, 습윤제, 왁스 증량제 및 다른 공지된 첨가제가 또한 존재할 수 있다. 적합한 계면활성제에는 음이온성, 양이온성, 비이온성 및 이의 조합이 포함된다. 적합한 음이온성 계면활성제는 미국 코네티컷 그리니치 소재의 위트코 사 (Witco Corporation)로부터의 수프라레이트 (SUPRALATE) WAQE로 입수가능한 나트륨 알킬 설페이트이다. 이러한 마감제 또는 제제의 예에는 가공보조제, 포밍제 (foaming agent), 윤활제, 얼룩방지제 등이 포함된다.

[0070] 내구성을 추가로 촉진시키기 위해 임의로 봉쇄된 아이소시아네이트를 본 발명의 플루오로중합체에 첨가할 수 있다 (즉, 블렌딩된 아이소시아네이트로서). 적합한 봉쇄된 아이소시아네이트의 예는 미국 뉴저지주 하이 포인트 소재의 시바 스페셜티 케미컬즈 (Ciba Specialty Chemicals)로부터 입수가능한 하이드로포발 하이드로포볼 잔

(HYDROPHOBAL HYDORPHOBOL XAN)이다. 다른 구매가능한 봉쇄된 아이소시아네이트 또한 적합하다. 블렌딩된 아이소시아네이트로서 첨가되는 경우, 약 20 중량% 이하의 양을 첨가할 수 있다.

[0071] 임의로, 일부 혜택의 조합을 수득하기 위하여 비-불소화 중량제 조성물을 또한 적용 조성물 내에 첨가시킬 수 있다. 이러한 중량제 중합체 조성물의 예는 제W02006/028907호에 기재되어 있다.

[0072] 본 발명의 중합체는 다양한 통상적 절차에 의해 적합한 기재에 적용된다. 세탁가능 의류 직물에 적용하기 위해서 중합체는, 예를 들어 수성 분산액 또는 유기 용매 용액으로부터 브러싱, 침지, 분무, 패딩, 롤-코팅, 포밍 등에 의해 적용된다. 이는 염색된 및 염색되지 않은 텍스타일 기재에 적용할 수 있다. 텍스타일에 있어서, 본 발명의 조성물은 바람직하게는 약 5 g/L 내지 약 100 g/L, 더 바람직하게는 약 10 g/L 내지 약 50 g/L의 양으로 적용된다.

[0073] 카페트 기재의 경우, "습윤 픽업"은 카페트 앞면의 섬유 건조 중량을 기준으로 카페트에 적용되는 중합체의 분산액 또는 용액의 중량이다. 낮은 습윤 픽업 조 (bath) 시스템은 낮은 습윤 픽업 분무 또는 폼 시스템으로 교체할 수 있고, 높은 습윤 픽업 조 시스템은 다른 높은 습윤 픽업 시스템, 예를 들어, 플렉스-넵 시스템, 폼, 패드 또는 플러드로 교체할 수 있다. 적용되는 방법은, 적절한 습윤 픽업을 결정하고, 카페트의 한쪽 면에 (분무 및 폼 적용) 또는 양쪽 면에 (플렉스-넵 및 패드) 적용되는지를 결정한다. 하기 표 2는 카페트 기재로의 적용을 위한 통상적 공정의 상세사항을 제공한다.

[0074] [표 2]

다양한 적용에 있어서의 통상적 습윤 픽업 범위

적용법	습윤 픽업 범위 - %
플렉스-넵	150 - 350
플러드	100 - 500
폼	5 - 300
패드	100 - 500
분무	5 - 300

[0075]

[0076] 본 발명의 조성물의 분산액 또는 용액은 적용을 위해 희석시킨다. 카페트에 있어서, 분산액 또는 용액 중의 불소의 총 백분율은 바람직하게는 약 0.01 중량% 내지 약 20 중량%, 더 바람직하게는 약 0.01 중량% 내지 약 5 중량%, 더 바람직하게는 약 0.01 중량% 내지 약 2 중량%이다.

[0077] 분무, 폼, 플렉스-넵, 플러드 및 패드 적용을 위한 조건의 여러 변형은 당업자에게 공지되어 있고, 전술한 조건은 예로서 제공된 것이고 배타적으로 의도되는 것은 아니다. 본 발명의 분산액 또는 용액은 통상적으로 카페트에 약 5% 내지 약 500 %의 습윤 픽업으로 적용하고, 바람직하게는 약 104°C (220°F) 내지 약 127°C (260°F)에서 경화시킨다. 대안적으로, 처리된 카페트는 공기 건조시킬 수 있다. 임의로, 본 발명의 분산액 또는 용액을 적용하기 전에 카페트를 예비-습윤시킬 수 있다. 카페트를 예비-습윤시키기 위해, 카페트를 물 중에 함침시키고 과량의 물을 흡입 제거한다. "습윤 픽업"은 카페트 앞면의 섬유의 건조 중량을 기준으로 카페트에 적용되는 본 발명의 분산액 또는 용액의 중량이다.

[0078] 섬유질 기재에 있어서, 적용되는 중합체의 양은 건조 기재의 중량을 기준으로 중량g 당 100 마이크로그램 이상 내지 약 5000 마이크로그램의 불소를 제공하기에 충분한 양이다. 건조 이후 카페트에 있어서, 처리된 카페트는 건조된 카페트의 중량을 기준으로 g 당 바람직하게는 약 100 마이크로그램 내지 약 1000 마이크로그램의 불소를 함유한다.

[0079] 가죽 기재에 있어서, 본 발명의 조성물은 건조 또는 반-습윤 피혁 상에 분무하거나, 가죽을 플루오로중합체에 함침시킴으로써 적용된다. 플루오로중합체는 가공 도중에 적용하거나, 노멀 (normal) 태닝, 재태닝 또는 건조 공정의 완결 이후에 적용된다. 중합체의 적용을 가죽 생산의 최종 단계 도중의 생산 공정과 조합하는 것이 바람직하다. 가죽에 적용되는 중합체의 양은 약 0.2 내지 약 20 g 불소/m², 바람직하게는 약 0.2 내지 약 2.3 g 불소/m²를 함유하는 건조 가죽을 제공하는데 충분한 양이다.

[0080] 본 발명은 또한 본 발명의 조성물로 처리된 기재를 포함한다. 적합한 기재에는 섬유질 기재가 포함된다. 섬유질 기재에는 직조 및 부직 섬유, 양, 직물, 직물 블렌드, 종이, 가죽, 러그 및 카페트가 포함된다. 이들은 면, 셀룰로오스, 모, 견, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리올레핀, 폴리아크릴로니트릴, 폴리프로필렌, 레이온, 나일론, 아라미드 및 아세테이트를 비롯한 천연 또는 합성 섬유로부터 제조된다. "직물 블렌드"는 2종 이상의 유형의 섬유로 만들어진 직물을 의미한다. 통상적으로, 이들 블렌드는 1종 이상의 천연 섬유와 1종 이상의 합성 섬유의 조합물이지만, 2종 이상의 천연 섬유 또는 2종 이상의 합성 섬유의 블렌드 또한 포함할 수 있다. 카페트 기재는 염색, 착색, 인쇄될 수 있거나 염색되지 않을 수 있다. 카페트 기재 내 섬유 및 양은 염색, 착색, 인쇄

될 수 있거나 염색되지 않을 수 있다. 카페트 기재는 스카우링되거나 (scoured) 스카우링되지 않을 수 있다. 방오성을 부여하기 위해 본 발명의 화합물을 적용하기에 특히 유리한 기재에는 폴리아미드 섬유 (예를 들어, 나일론), 면 및 폴리에스테르와 면의 블렌드로부터 제조된 것이 포함되며, 특히, 이러한 기재는 테이블보, 유니폼 등에 사용된다.

[0081] 본 발명의 조성물은 처리된 기재에 탁월한 발수성, 발유성, 방오성, 친수성 얼룩 제거성 및 위킹 중 하나 이상을 제공하는데 유용하다. 이러한 특성은 통상적인 퍼플루오로카본 표면 처리제와 비교했을 때 보다 낮은 불소 농도를 사용하여 수득되어, 처리된 표면의 보호시 개선된 "불소 효율성"을 제공한다. 본 발명의 조성물은 또한 최소한의 환경적 영향을 갖는 화합물의 사용을 가능하게 한다.

[0082] 시험 방법 및 재료

[0083] 하기 시험 방법/재료가 본원의 실시예에 사용되었다.

[0084] 시험 방법 1 - 발수성

[0085] 처리된 기재의 발수성을 AATCC 표준 시험 방법 제193-2004호 및 테플론 포괄 사양 및 품질 관리 시험 (TEFLON Global Specifications and Quality Control Tests) 정보 패킷에 개괄된 듀폰 기술 실험실 방법 (DuPont Technical Laboratory Method)에 따라 측정하였다. 이 시험은 수성 액체의 습윤에 대한 처리된 기재의 내성을 측정한다.

[0086] [표 3]

발수성 시험 액체

발수성 등급 지수	조성, 부피%	
	아이소프로필 알코올	증류수
1	2	98
2	5	95
3	10	90
4	20	80
5	30	70
6	40	60
7	50	50
8	60	40
9	70	30
10	80	20
11	90	10
12	100	0

[0087]

[0088] 시험 절차: 3방울의 시험 액체 1을 처리된 기재 상에 둔다. 10초 후에, 방울들을 진공 흡인을 사용하여 제거한다. 액체 침투 또는 부분적인 흡수 (기재 상의 더 어두운 젖은 반점이 나타남)가 관찰되지 않으면, 시험 액체 2를 사용하여 시험을 반복한다. 액체 침투 (기재 상의 더 어두운 젖은 반점이 나타남)가 관찰될 때까지 시험 액체 3 및 점차로 더 높은 시험 액체 지수를 사용하여 시험을 반복한다. 시험 결과는 기재에 침투되지 않은 가장 큰 시험 액체 지수이다. 점수가 높을수록 더 큰 반발성을 나타낸다.

[0089] 시험 방법 2 - 발유성

[0090] 처리된 샘플을 하기와 같이 수행한 AATCC 표준 시험 방법 제118호의 변형법으로 발유성에 대해 시험하였다. 앞서 기재된 바와 같이 중합체의 수성 분산액으로 처리된 기재를 최소 2시간 동안 23℃ 및 20 % 상대 습도에서 그리고 65℃ 및 10 % 상대 습도에서 컨디셔닝한다. 그 다음에, 하기 표 4에 나타난 일련의 유기 액체를 샘플에 적가하여 적용한다. 가장 낮은 지수의 시험 액체 (반발 등급 지수 1)로 시작하여, 1방울 (대략 5 mm 직경 또는 0.05 ml 부피)을 적어도 5 mm 떨어진 세 위치 각각에 놓는다. 방울들을 30초 동안 관찰한다. 이 기간의 끝에, 방울 주변의 위킹없이 3방울 중 2방울의 형상이 여전히 구형인 경우, 다음으로 높은 지수의 액체 3방울을 인접 부위에 놓고 30초 동안 유사하게 관찰한다. 시험 액체 중 하나가 3방울 중 2방울에서 구형 내지 반구형을 유지하는데 실패할 때까지, 또는 습윤 또는 위킹이 일어날 때까지 절차를 계속한다. 발유성 등급은 30초 동안 위킹되지 않으면서 3방울 중 2방울이 구형 내지 반구형으로 유지된 가장 높은 지수의 시험 액체이다. 일반적으로, 5 이상의 등급을 갖는 처리된 샘플은 우수 내지는 탁월한 것으로 간주되며, 1 이상의 등급을 갖는 샘플은 특정 적용에서 사용될 수 있다.

[0091] [표 4]

발유성 시험 액체

발유성 등급 지수	시험 용액
1	누졸 (NUJOL) 정제 광유
2	21℃에서 65/35 누졸/n-헥사데칸 (v/v)
3	n-헥사데칸
4	n-테트라데칸
5	n-도데칸
6	n-데칸
7	n-옥탄
8	n-헵탄

주: 누졸은 세이볼트 (Saybolt) 점도가 38℃에서 360/390이고 비중이 15℃에서 0.880/0.900인 광유에 대한 플라우 사 (Plough, Inc.)의 상표명이다.

[0092]

[0093] 시험 방법 3 - 가속화된 오염 드럼 시험 (Accelerated Soiling Drum Test)

[0094] (롤러 상의) 드럼 밀을 사용하여 카페트 샘플 상에 합성 오염물을 굴렀다. 합성 오염물은 AATCC 시험 방법 제 123-2000호, 섹션 8에 기재된 바와 같이 제조하였다. 오염물-코팅된 비드를 하기와 같이 제조하였다. 합성 오염물 3 g, 및 1리터의 깨끗한 나일론 수지 비드 [설린 (SURLYN) 이오노머 수지 비드, 0.32 내지 0.48 cm (1/8 내지 3/16 인치) 직경]를 깨끗하고 비어있는 캐니스터에 넣었다. 설린은 미국 델라웨어주 윌밍톤 소재의 이.아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니로부터 입수가능한 에틸렌/메타크릴산 공중합체이다. 캐니스터 뚜껑을 닫고 배관용 테이프로 밀봉하였고, 캐니스터를 5분 동안 롤러 상에서 회전시켰다. 오염물-코팅된 비드를 캐니스터로부터 꺼냈다.

[0095] 드럼에 넣을 카페트 샘플은 하기와 같이 제조하였다. 전체 카페트 샘플 크기는 이러한 시험의 경우 20.3 x 63.5 cm (8 x 25 인치)였다. 모든 샘플의 카페트 파일 (pile)은 동일한 방향으로 놓았다. 각각의 카페트 샘플의 짧은 쪽을 기계 방향으로 (터프트 열 (tuft row)을 갖도록) 절단하였다. 강력 접착 테이프를 카페트 조각의 뒷면에 놓고 함께 붙였다. 카페트 샘플을 터프트가 드럼의 중심을 향하도록 깨끗하고 비어있는 드럼 밀에 넣었다. 강성 와이어를 사용하여 카페트를 드럼 밀 내의 제자리에 고정시켰다. 오염물-코팅된 수지 비드 250 cc, 및 250 cc의 볼 베어링 (0.79 cm, 5/16 인치 직경)을 드럼 밀에 넣었다. 드럼 밀 뚜껑을 닫고 배관용 테이프로 밀봉하였다. 드럼을 롤러 상에서 2분 30초 동안 105의 분당 회전수 (rpm)로 주회시켰다. 롤러를 중지시키고 드럼 밀의 방향을 반대로 바꾸었다. 드럼을 롤러 상에서 추가 2분 30초 동안 105 rpm으로 주회시켰다. 카페트 샘플을 꺼내고 진공 청소하여 과량의 먼지를 제거하였다. 오염물-코팅된 비드를 폐기하였다.

[0096] 오염된 카페트에 있어서의 델타 E 색상 변화를 시험 물품 및 대조 물품 대 원래의 비오염 카페트에 대해 측정하였다. 각 카페트의 색상 측정은 가속화된 오염 시험 후에 카페트 상에서 수행하였다. 각각의 대조군 및 시험 샘플에 대해, 카페트의 색상을 측정하고, 샘플을 오염시키고, 오염된 카페트의 색상을 측정하였다. 델타 E는 양의 수로 표현되는, 오염 샘플과 비오염 샘플의 색상 사이의 차이이다. 미놀타 크로마 미터 (Minolta Chroma Meter) CR-410을 사용하여, 각 물품에서 색상 차이를 측정하였다. 색상 판독은 카페트 샘플에서 다섯 개의 상이한 영역에서 이루어졌으며, 평균 델타 E를 기록하였다. 각각의 시험 물품에 대한 대조군 카페트는 시험 물품과 색상 및 구성이 동일하였다. 낮은 델타 E는 낮은 오염 및 보다 우수한 방오성을 나타낸다.

[0097] 시험 방법 4 - 위킹 시험

[0098] 위킹 시험을 위해, 재료의 상이한 부분 상의 면 샘플 위에 5방울의 탈이온수를 놓았다. 면에 완전히 흡수되는 데 걸리는 시간 (초)을 기록하였다. 위킹은 친수성의 표시자이고, 시험 결과는 본원에서 위킹 또는 친수성 얼룩 제거성 중 하나로 지칭된다. 반발성이 중요한 의복에 있어서는 보다 높은 위킹 지수가 요구된다.

[0099] 시험 방법 5 - 얼룩 방출 평가

[0100] 얼룩 방출 시험은 AATCC 시험 방법 제130-1995호로부터 취하였다. 5방울의 광유 또는 옥수수유를 블로터 종이의 조각 상의 처리된 면 샘플의 중심에 놓았다. 글라신 종이 (칭량 종이)의 조각을 얼룩점 위에 놓고 5-파운드 추를 종이 위에 놓았다. 60초 후, 추 및 글라신 종이를 제거하였다. 오일 얼룩점 주위에 4개의 빨간 점을 표시하였다. 면 재료를 하기 큰 하중 세팅의 켄모어 (Kenmore) 세탁기에 넣었다: 온수 (37.78℃ (100°F))/냉수, 행균 1회, 극히 깨끗함 (세팅 12) 및 보통 (빠름/느림). 그 후, 100g의 AATCC WOB 세제 및 밸러스트를 포함하여 1.81 kg (4 lb)의 재료를 세탁기에 넣었다. 세탁 후, 샘플을 45분 동안 높은 세팅의 켄모어 건조기 안에 넣었다. 얼룩 방출 복제물을 기준으로 샘플의 등급을 매겼다. 등급 5가 최량의 제거이고 등급 1은 가장 불량한 제거이다.

[0101] [표 5]

얼룩 방출 등급

등급 5	표준 얼룩 5에 등가인 얼룩
등급 4	표준 얼룩 4에 등가인 얼룩
등급 3	표준 얼룩 3에 등가인 얼룩
등급 2	표준 얼룩 2에 등가인 얼룩
등급 1	표준 얼룩 1에 등가인 얼룩

[0102]

[0103] 시험 방법 6 - 세탁 내구성

[0104]

직물 샘플을 직물 시험을 위한 국제 표준의 세탁 절차에 따라 세탁하였다. 직물 샘플을 1.81 kg (4 lb)의 건조 하중이 되도록 밸러스트 하중과 함께 수평 드럼 전방 투입형 (유형 A, 와스케이터 (WASCATOR) Fom71MP-Lab) 자동 세탁기 내로 투입한다. 시판되는 세제 (AATCC 1993 표준 기준 세제 WOB)를 첨가하고, 세탁기를 고 수위, 온수 (41℃ (105°F)), 15분 보통 세탁 사이클 후에 2회의 13분 행굼 및 이어서 2분의 스핀 건조로 프로그래밍한다. 샘플 및 밸러스트를 지정된 횟수로 세탁한다 (5회 세탁의 경우 5HW, 20회 세탁의 경우 20HW 등). 세탁한 후, 샘플을 45분 동안 높은 세팅의 켄모어 건조기 안에 넣었다. 그 후, 샘플을 시험 방법 4 및 5를 사용하여 다시 얼룩 방출 및 위킹에 대해 시험하여 이러한 특성의 내구성을 표시한다.

[0105]

재료

[0106]

A) 주택용 카펫 - 연황색으로 염색하고 1.2%의 얼룩 내성 SR-500 (미국 델라웨어주 월밍톤 소재의 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니로부터 입수가가능함) (100% 고흥분 기준)으로 얼룩 내성 처리한, 나일론 6,6 앞면 섬유를 갖는 주택용 루프 카펫 구성 (1.017 kg/m² (30 oz / sq yd)으로 이루어진 주택용 카펫을 실시예의 시험에 사용하였다.

[0107]

B) 상업용 카펫 - 황색으로 염색하고 나일론 6,6 앞면 섬유를 갖는 상업용 루프 카펫 구성 (0.949 kg/m² (28 oz / sq yd)으로 이루어진 상업용 카펫을 실시예 1 및 2의 시험에 사용하였다. 카펫을 미국 델라웨어주 월밍톤 소재의 인비스타 사 (Invista, Inc.)에서 수득하였다.

[0108]

시험을 위한 주택용 및 상업용 카펫에 25%의 습윤 픽업으로 물의 예비-분무 적용을 수행하였다. 그 후, 카펫에 25 %의 습윤 픽업으로 실시예 및 비교예의 플루오로중합체를 분무 적용하여 처리하였다. 분산액을 물로, 25 %의 습윤 픽업을 사용하여 카펫에 전달되는 목적하는 (실시예내의 표에 나타난 바와 같은) 불소 함량을 수득하는데 필요한 정도로 희석하였다. 그 후, 처리된 카펫을 121℃ (250°F)의 카펫 섬유 앞면 온도로 건조시켰다.

[0109]

C) 텍스타일 - 100% 에이번데일 먼 (미국 사우스 캐롤라이나주 워렌빌 소재의 에이번데일 밀스 (Avondale Mills)로부터 입수가가능한 백색의 직조 먼)을 실시예의 시험에 사용하였다. 실시예의 분산된 플루오로중합체를 각각 실시예내의 표에 나타난 양으로 개별적인 200g 수조에 첨가하였다. 그 후, 플루오로중합체의 패드 적용을 위해 먼을 조에 통과시킨 후, 패더 (padder)에 통과시켰다. 그 후, 먼을 166℃ (330°F)에서 3분 동안 경화시키고, 상온으로 냉각되도록 하였다.

[0110]

실시예

[0111]

실시예 1

[0112]

400ml의 셰이커 튜브에 퍼플루오로에틸에틸 요오다이드 (PFEEI) (45 g) 및 미국 델라웨어주 월밍톤 소재의 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니로부터 입수가가능한 중합 개시제인 VAZO 64 (1 g)를 충전하였다. 저온 배출시킨 후, 에틸렌 (6 g) 및 테트라플루오로에틸렌 (25 g)을 첨가하였다. 생성된 혼합물을 80℃로 20시간 동안 가열하였다. 미반응 퍼플루오로에틸에틸 요오다이드를 실온에서 진공 증류하여 회수하였다. 잔류 고체를 CH₃CN (3X100 ml)으로 추출하였다. CH₃CN 추출물을 감압하에서 농축 및 증류하여 순수한 요오다이드 1,1,2,2,5,5,6,6-옥타하이드로퍼플루오로-1-요오도옥탄을 수득하였다. CH₃CN 추출 이후 잔류하는 고체를 따뜻한 테트라하이드로푸란으로 추출하였다. 테트라하이드로푸란 추출물을 농축시키고 건조시켜 순수한 1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10-도데카하이드로퍼플루오로-1-요오도도데칸을 수득하였다. 테트라하이드로푸란 추출 이후 잔류하는 고체는 주로, 통상적 용매에 대해 매우 낮은 용해성을 갖는 화학식 C₂F₅(CH₂CH₂CF₂CF₂)_nCH₂CH₂I (식중, n=3이상인 올리고머를 나타냄)의 요오다이드였다. 생성물 1,1,2,2,5,5,6,6-옥타하이드로퍼플루오로-1-요오도옥탄 및 1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10-도데카하이드로퍼플루오로-1-요오도도데칸을 H NMR 및 F NMR로 특징규명

하였다.

[0113] 상기한 바와 같이 제조한 1,1,2,2,5,5,6,6-옥타하이드로퍼플루오로-1-요오도옥탄 (136.91 g, 248.88 mmol) 및 N-메틸포름아미드 (NMF) (273 ml)의 혼합물을 150℃로 19시간 동안 가열하였다. 반응 혼합물을 물 (4X500 ml)로 세척하여 잔류물을 수득하였다. 이러한 잔류물, 에탄올 (200 ml) 및 진한 염산(1 ml)의 혼합물을 2.5시간 동안 온화하게 환류시켰다 (85℃ 조 온도). 반응 혼합물을 물 (200 mlx2)로 세척하고, 다이클로로메탄 (200 ml)으로 희석시키고, 황산나트륨 상에서 밤새 건조시켰다. 다이클로로메탄 용액을 감압하에서 농축시키고 증류하여 1,1,2,2,5,5,6,6-옥타하이드로퍼플루오로-1-옥탄올, 50.8g을 수득하였다.

[0114] 건조 250 ml 플라스크에 데스모두르 N3300 아이소시아네이트 (5 g, 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 사로부터 입수가능)를 충전하였다. 플라스크를 질소 기체하에서 환류 응축기, 열전대와 함께 설치하였다. 이에 후속하여 1,1,2,2,5,5,6,6-옥타하이드로퍼플루오로-1-옥탄올 (5.7 g) 및 MIBK (메틸 아이소부틸 케톤) (20 g)를 첨가하였다. 혼합물을 50℃로 가열하였다. MIBK 중 다이부틸주석 디라우레이트 (0.4% 용액, 2.4 g)를 첨가하였다. 반응 온도를 85℃로 조절하고 4시간 동안 유지시켰다. 물 (6 g)을 일정 시간에 걸쳐 천천히 첨가하고 혼합물을 75℃에서 8시간 동안 유지시켰다. 아이소시아네이트 시험 스트립 (지방족 아이소시아네이트 표면 SWYPE, 미국 일리노이주 데스 플레인즈 소재의 컬러메트릭 테크놀로지스 사 (Colormetric Technologies, Inc))을 사용한 시험은 아이소시아네이트가 더 이상 존재하지 않음을 나타내었다. 위트코 C-6094 (1.57 g, 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 아크조 노벨 서피스 케미스트리 사 (Akzo Nobel Surface Chemistry, LLC)로부터 입수가능)를 고온의 탈이온수 (30 g)와 혼합하고 반응 혼합물에 첨가하였다. 반응 혼합물을 75℃에서 약 2시간 동안 교반한 후, 2분 동안 음파처리하였다. MIBK를 진공 증류하여 제거하고 분산액을 우유 필터를 통과시켜 여과하였다. 탈이온수를 첨가하여 고체 백분율을 24%로 조절하였다. 생성된 플루오로중합체를 앞서 재료 부분에서 기재한 바와 같이 상업용 카페트에 적용하였다. 카페트를, 시험 방법 1을 사용하여 발수성에 대해 시험하고, 시험 방법 2를 사용하여 발유성에 대해 시험하고, 시험 방법 3을 사용하여 촉진된 방오성에 대해 시험하였으며, 그 결과를 하기 표 6에 나타내었다.

[0115] 비교예 A

[0116] 비교예 A는 미국 델라웨어주 윌밍톤 소재의 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니로부터 입수되는 구매가능한 카페트 제품이었다. 플루오로중합체는 $R_fCH_2CH_2OH$ (식 중, R_f 는 2 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 퍼플루오로알킬 동족체의 혼합물임) 및 데스모두르 N100 아이소시아네이트로부터 제조하였다. 플루오로중합체를 카페트에 적용하고 실시예 1 및 2에서와 같이 시험하였다. 그 결과를 하기 표 6 및 7에 각각 나타내었다.

[0117] [표 6]

상업용 카페트				
		반발성		드럼 오염 이후
샘플	F, ppm *	불	오일	델타 E
비교예 A	800	6	5	35.87
실시예 1	500	5	3	34.16
실시예 1	800	5	4	33.31

[0118] * ppm = 그램 당 마이크로그램

[0119] 표 6의 데이터는, 동일한 불소 수준에서 그리고 또한 낮은 불소 수준에서도 비교예 A와 비교하여 실시예 1이 보다 우수한 방오성을 가짐을 나타낸다. 동일한 불소 수준에서 발유성 및 발수성은 비교예 A에서와 필적하였다.

[0120] 실시예 2

[0121] 실시예 1에서와 같이 제조한 1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10-도데카하이드로퍼플루오로-1-요오도도데칸 (65.62 g) 및 N-메틸포름아미드 (135 ml)의 혼합물을 150℃로 4시간 동안 가열하였다. 반응 혼합물을 물 (1 L)로 세척하여 고체 생성물을 수득하였다. 이러한 고체 생성물을 첨가하고 에탄올 (150 ml) 및 진한 염산 (1 ml)을 고체에 첨가하고 19시간 동안 환류가열 (85℃)하였다. 반응 혼합물을 물 (500 ml)에 부어 넣고, 생성된 고체를 물 (3X300 ml)로 세척하고, 진공하에서 건조시켜 1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10-도데카하이드로퍼플루오로-1-도데칸올 (50.8 g)을 수득하였다 (수율 98%, mp 112-115℃).

[0122] 건조 250 ml 플라스크에 데스모두르 N3300 아이소시아네이트 (2.0 g, 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 사로부터 입수가능)를 충전하였다. 플라스크를 질소 기체하에서 환류 응축기, 열전대와 함께 설치하였다. 이에 후속하여 사이클로헥산을 (0.26 g, 미국 미주리주 세인트루이스 소재의 알드리치 사 (Aldrich Company)),

상기한 바와 같이 제조한 1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10-도데카하이드로퍼플루오로-1-도데칸올 (3.15 g) 및 MIBK (메틸 아이소부틸케톤)(30 g)를 첨가하였다. 혼합물을 50℃로 가열하였다. MIBK 중 다이부틸주석 다이라우레이트 (0.4% 용액, 2 g)를 첨가하였다. 반응 온도를 85℃로 조절하고 4시간 동안 유지시켰다. 아이소시아네이트 시험 스트립 (지방족 아이소시아네이트 표면 SWYPE, 미국 일리노이주 데스 플레인즈 소재의 컬러메트릭 테크놀로지스 사)을 사용한 시험은 아이소시아네이트가 더 이상 존재하지 않음을 나타내었다. 위트코 C-6094 (1.17 g) (미국 텍사스주 휴스턴 소재의 아크조 노벨 서피스 케미스트리 사로부터 입수가가능)를 고온의 탈이온수 (60 g)와 혼합하고 반응 혼합물에 첨가하였다. 55 g의 고온의 톨루엔을 첨가하였다. 반응 혼합물을 70℃에서 약 1 시간 동안 교반한 후, 4분 동안 음과처리하였다. 물과의 최종 반응을 수행하지 않았다. 용매를 진공 증류하여 제거하고 생성물을 우유 필터를 통과시켜 여과하였다. 10.4%의 고체로 분산액을 수득하였다. 생성된 플루오로 중합체를 앞서 재료 부분에서 기재한 바와 같이 상업용 카페트에 적용하였다. 카페트를, 시험 방법 1을 사용하여 발수성에 대해 시험하고, 시험 방법 2를 사용하여 발유성에 대해 시험하고, 시험 방법 3을 사용하여 촉진된 방오성에 대해 시험하였다. 그 결과 데이터를 하기 표 7에 나타내었다.

[표 7]

상업용 카페트		반발성		드림 오염 이후
샘플	F, ppm	물	오일	델타 E
비교예 A	800	6	5	35.27
실시예 2	330	5	0	35.64

* ppm = 그램 당 마이크로그램

표 7의 데이터로 실시예 2가 훨씬 낮은 불소 수준을 함유하면서 비교예 A와 비교하여 필적하는 방오성을 가짐을 확인하였다. 발수성은 유사하게 머물렀으나 발유성을 그렇지 않았다. 카페트 상에서 불소 수준이 매우 낮을 때 (약 300 ppm), 낮은 발유성을 갖는 것이 이례적인 것은 아니다.

비교예 B

4-구 1 ml 둥근 바닥 플라스크를 부가적 깔때기, 열전쌍, 기계적 교반기, 질소 주입구, 응축기 및 기체 출구와 함께 설치하였다. 플라스크에 테스모두르 N3300 아이소시아네이트 (156.9 g) (미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 사로부터 입수가가능), MIBK (메틸 아이소부틸케톤) (92 g) 및 MIBK 중 FeCl₃ (0.4% 용액, 2.8 g)을 충전하였다. 반응 혼합물을 60℃로 가열하였다. 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 (MPEG750, 16.45 g, 미국 미주리주 세인트루이스 소재의 알드리치 사로부터 입수가가능)를 적하 깔대기를 통해 첨가하였다. 반응 혼합물을 60℃에서 30분 동안 가열한 후, 1H, 1H, 2H, 2H 퍼플루오로옥탄올 (120 g, 미국 델라웨어주 월링턴 소재의 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니로부터 입수가가능한)를 적하 깔대기를 통해 첨가하였다. 반응 온도를 95℃로 증가시키고 4시간 동안 유지시켰다. 온도를 85℃로 내린 후, 115 g의 MIBK를 용액에 첨가하고 이어서 46 g의 물을 첨가하고, 85℃에서 밤새 가열하였다. 시험 스트립 (지방족 아이소시아네이트 표면 SWYPE, 미국 일리노이주 데스 플레인즈 소재의 컬러메트릭 테크놀로지스 사)을 사용한 아이소시아네이트에 대한 시험이 음성일 경우, 용액을 75℃로 냉각시켰다. 그 후, 1000 g의 온수 (75-80℃)를 교반하지 않으면서 용액에 첨가하였다. 이를 78℃에서 30분 동안 교반하였다. MIBK를 진공 증류하여 제거하고 분산액을 우유 필터를 통과시켜 여과하였다. 탈이온수로 표준화하여 25% 고체 함량의 분산액을 수득하였다. 생성된 플루오로중합체를, 조의 0.3 중량%의 불소 첨가 수준으로 사용하여 앞서 재료 부분에서 기재한 바와 같이 미국 사우스 캐롤라이나주 워렌빌 소재의 에이번데일 밀스로부터의 100% 백색 에이번데일 면에 적용하였다. 직물을, 시험 방법 4, 5 및 6을 사용하여 위킹 및 친수성 얼룩 제거성에 대해 시험하였다. 그 결과를 하기 표 8 및 9에 나타내었다.

비교예 C

비교예 C는 미국 델라웨어주 월링턴 소재의 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니로부터 구매가능한 텍스타일 처리제였다. 플루오로중합체를 R_fCH₂CH₂OH (식 중, R_f는 2 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 퍼플루오로알킬 동족체의 혼합물임), 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 (MPEG750, 미국 미주리주 세인트루이스 소재의 알드리치 사로부터 입수가가능) 및 테스모두르 N100 아이소시아네이트 (미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 사에서 입수가가능)로부터 제조하였다. 플루오로중합체를, 조의 0.3 중량%의 첨가 수준으로 불소를 사용하여 앞서 재료 부분에서 기재한 바와 같이 미국 사우스 캐롤라이나주 워렌빌 소재의 에이번데일 밀스로부터의 백색 100% 에이번데일 면에 적용하였다. 직물을, 시험 방법 4, 5 및 6을 사용하여 위킹 및 친수성 얼룩 제거성에 대해 시험하였다. 그 결과를 하기 표 8 및 9에 나타내었다.

[0130] 실시예 3

[0131] 건조 250 ml 플라스크에 데스모무르 N3300 아이소시아네이트 (3.5 g, 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 사로부터 입수가능)를 충전하였다. 그 후, 플라스크를 질소하에서 환류 응축기, 열전대와 함께 설치하였다. 이에 후속하여 실시예 1에서 제조한 1,1,2,2,5,5,6,6-옥타하이드로퍼플루오로-1-옥탄올 (3.18 g), 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 (MPEG750, 3.5 g, 미국 미주리주 세인트루이스 소재의 알드리치 사로부터 입수가능) 및 MIBK (메틸 아이소부틸 케톤)(26 g)를 첨가하였다. MIBK 중 다이부틸주석 다이라우레이트 (0.4% 용액, 0.8 g)를 첨가하였다. 반응 온도를 85℃로 조절하고 약 3시간 동안 유지시켰다. 고온의 탈이온수 (63 g)를 첨가하고 혼합물을 85℃에서 1시간 동안 유지시켰다. 혼합물을 2분 동안 음과처리하였다. MIBK는 진공 증류하여 제거하고 혼합물을 우유 필터를 통과시켜 여과하였다. 분산액이 수득되었다 (고체 17.9%). 생성된 플루오로중합체를, 조의 0.3 중량%의 첨가 수준으로 불소를 사용하여 앞서 재료 부분에서 기재한 바와 같이 직물 (에이벤데일 100% 백색 면, 미국 사우스 캐롤라이나주 워렌빌 소재의 에이벤데일 밀스로부터 입수가능)에 적용하였다. 직물을, 시험 방법 4, 5 및 6을 사용하여 위킹 및 친수성 얼룩 제거성에 대해 시험하였다. 그 결과를 하기 표 8에 나타내었다.

[0132] [표 8]

직물	에이벤데일 면	에이벤데일 면	에이벤데일 면
실시예	비교예 C	비교예 B	실시예 3
조 조성, 총 200 g			
플루오로중합체, g			
	6 (8.04% F)		
		9.61 (5.02% F)	
			17.05 (2.83% F)
아세트산, g	0.5	0.5	0.5
페르마프레시 (Permafresh), g	14	14	14
불, g	179.5	175.89	168.45
직물에 적용			
건조 중량, g*	95.5	94.2	96.9
습 중량, g*	124	119.6	124
리더 (Leader) 중량, g*	21	21.85	23
습윤 픽업 %	66.44	65.31	67.79
얼룩 방출 등급			
옥수수유 등급			
0 HW	4	4	3
5 HW	3.5	3.5	3
광유 등급			
0 HW	3	4	3
5 HW	2.5	3.5	2
위킹 시간, 초			
0 HW	> 180	> 180	> 180
5 HW	9 - 20	48 - >180	20 - >180

*리더 중량은 습윤되지 않고 따라서 패딩되지 않은 직물의 중량이다. 건조 중량은 건조할 때의 직물의 중량을 의미한다. 습 중량은 패딩되고 리더 부분을 절단해낸 후의 직물의 중량을 의미한다.

[0133]

[0134] 표 8의 데이터는 실시예 3에 낮은 불소 수준이 존재하면서 얼룩 방출이 비교예 B 및 C와 필적함을 나타낸다. 위킹시간 또한 유사했다. 5회의 세탁 후 위킹시간의 감소는 위킹의 내구성 수준의 표시자이다.

[0135] 실시예 4

[0136] 실시예 1에서 제조한 1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10-도데카하이드로퍼플루오로-1-요오도도데칸 (65.62 g) 및 N-메틸포름아미드 (135 ml)의 혼합물을 150℃로 4시간 동안 가열하였다. 반응 혼합물을 물 (1 L)로 세척하여 고체 생성물을 수득하였다. 이러한 고체 생성물을 첨가하고 에탄올 (150 ml) 및 진한 염산 (1 ml)을 고체에 첨가하고, 19시간 동안 환류가열 (85℃)하였다. 반응 혼합물을 물 (500 ml)에 부어 넣고, 생성된 고체를 물 (3X300 ml)로 세척하고, 진공하에서 건조시켜 1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10-도데카하이드로퍼플루오로-1-도데칸을 (50.8 g)을 수득하였다 (수율 98%, mp 112-115℃).

[0137] 상기한 바와 같이 제조한 1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10-도데카하이드로퍼플루오로-1-요오도도데칸 (65.62 g) 및 N-메틸포름아미드 (135 ml)의 혼합물을 150℃로 4시간 동안 가열하였다. 반응 혼합물을 물 (1 L)로 세척하여 고체 생성물을 수득하였다. 이러한 고체 생성물을 첨가하고 에탄올 (150 ml) 및 진한 염산 (1 ml)을 고체에 첨가

하고, 19시간 동안 환류가열 (85℃)하였다. 반응 혼합물을 물 (500 ml)에 부어 넣고, 생성된 고체를 물 (3X300 ml)로 세척하고, 진공하에서 건조시켜 1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10-도데카하이드로퍼플루오로-1-도데칸올 (50.8 g)을 수득하였다 (수율 98%, mp 112-115℃).

[0138] 건조 250 ml 플라스크에 테스모두르 N3300 아이소시아네이트 (3.0 g, 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 사로부터 입수가능)를 충전하였다. 그 후, 플라스크를 질소 기체하에서 환류 응축기, 열전대와 함께 설치하였다. 이에 후속하여 상기한 바와 같이 제조한 1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10-도데카하이드로퍼플루오로-1-도데칸올 (2.54 g), 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 (MPEG750, 2.96 g, 미국 미주리주 세인트루이스 소재의 알드리치 사로부터 입수가능) 및 메틸 아이소부틸 케톤 (MIBK) (30 g)을 첨가하였다. MIBK 중 다이부틸주석 다이라우레이트 (0.4% 용액, 1.6 g)를 첨가하였다. 반응 온도를 85℃로 조절하고 약 6시간 동안 유지시켰다. 고온의 탈이온수 (47 g)를 첨가하고 혼합물을 75℃에서 밤새 유지시켰다. MIBK는 진공 증류하여 제거하고 혼합물을 우유 필터를 통과시켜 여과하였다. 분산액을 수득하였다 (고체 16.5%). 생성된 플루오로중합체를, 조의 0.3 중량%의 첨가 수준으로 사용하여 앞서 재료 부분에서 기재한 바와 같이 직물 (미국 사우스 캐롤라이나주 워렌빌 소재의 에이번데일 밀스로부터의 100% 에이번데일 면)에 적용하였다. 직물을, 시험 방법 4, 5 및 6을 사용하여 위킹 및 친수성 얼룩 제거성에 대해 시험하였다. 그 결과를 하기 표 9에 나타내었다.

[표 9]

직물	에이번데일 면	에이번데일 면	에이번데일 면
실시예	비교예 C	비교예 B	실시예 4
조 조성, 총 200 g			
플루오로중합체	6 (8.04% F)		
		9.61 (5.02% F)	
			16.03 (3.01 % F)
아세트산, g	0.5	0.5	0.5
페르마프्रेस, g	14	14	14
물, g	179.5	175.89	169.47
직물에 적용			
건조 중량, g*	69.5	66	62.3
습 중량, g*	88.5	84	79.7
리더 중량, g*	15.8	14.83	14.49
습윤 픽업 %	64.80	64.16	66.71
얼룩 방출 등급			
옥수수유 등급			
0 HW	4.5	4.5	4
5 HW	4	4	3
광유 등급			
0 HW	4.5	4.5	3.8
5 HW	4	4	3
위킹 시간, 초			
0 HW	>180	>180	>180
5 HW	9 - 20	48 - >180	20- >180 (600)

*리더 중량은 습윤되지 않고 따라서 패딩되지 않은 직물의 중량이다. 건조 중량은 건조할 때의 직물의 중량을 의미한다. 습 중량은 패딩되고 리더 부분을 절단해낸 후의 직물의 중량을 의미한다.

[0140]

[0141] 표 9의 데이터는 실시예 4에 낮은 불소 수준이 존재하면서 얼룩 방출이 비교예 B 및 C와 필적함을 나타낸다. 실시예 4에서의 위킹시간은 비교예 B 및 C보다 길었고 필적하는 내구성을 가졌다.

[0142] 실시예 5

[0143] 건조 500 ml 플라스크에 테스모두르 N3300 아이소시아네이트 (60.0 g, 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 사로부터 입수가능)를 충전하였다. 플라스크를 질소 기체하에서 환류 응축기, 열전대와 함께 설치하였다. 이에 후속하여 메틸 아이소부틸 케톤 (35.24 g) 및 메틸 아이소부틸 케톤 중 다이부틸주석 다이라우레이트 (0.4% 용액, 6.0 g)를 첨가하였다. 혼합물을 60℃로 가열하였다. 메틸 아이소부틸 케톤 (109.57 g) 중 1,1,2,2,5,5,6,6-옥타하이드로퍼플루오로-1-옥탄올 (84.81g)을 첨가하였다. 반응 온도를 100℃로 조절하고 72 시간 동안 유지시켰다. 물 (1.78 g)을 일정 시간에 걸쳐 천천히 첨가하고 혼합물을 100℃에서 12시간 동안 유지시켰다. 아이소시아네이트 시험 스트립 (지방족 아이소시아네이트 표면 SWYPE, 미국 일리노이주 테스 플레인즈 소재의 컬러메트릭 테크놀로지스 사)을 사용한 시험은 아이소시아네이트가 더 이상 존재하지 않음을 나타내었다. 20.0 g의 상기 혼합물에, 고온의 탈이온수 (28.0 g)와 혼합한 다우팩스 (DOWFAX) 2A1(1.6 g, 미국 미시

간주 미드랜드 소재의 다우 케미컬 사 (Dow Chemical Company)에서 입수가능)를 첨가하고 반응 혼합물에 첨가하였다. 반응 혼합물을 75℃에서 약 2시간 동안 교반한 후, 4분 동안 음파처리하고 우유 필터를 통과시켜 여과하였다. 메틸 아이소부틸 케톤은 진공 증류하여 제거하고 분산액을 우유 필터를 통과시켜 여과하였다. 탈이온수를 첨가하여 고체 백분율을 15.57%로 조절하였다. 생성된 플루오로중합체를 앞서 재료 부분에서 기재한 바와 같이 상업용 카페트에 적용하였다. 카페트를, 시험 방법 1을 사용하여 발수성에 대해 시험하고, 시험 방법 2를 사용하여 발유성에 대해 시험하고, 시험 방법 3을 사용하여 촉진된 방오성에 대해 시험하였으며, 그 결과를 하기 표 10에 나타내었다.

[표 10]

상업용 카페트				
샘플	F, ppm*	반발성		드립 오염 이후
		물	오일	델타 E
비교예 A	800	6	5	23.79
실시예 5	800	5	2	23.84

* ppm = 그램 당 마이크로그램

표 10의 데이터는 동일한 불소 수준에서 실시예 5가 비교예 A와 필적하는 방오성을 가짐을 나타낸다. 동일한 불소 수준에서 발유성 및 발수성은 비교예 A에서와 필적하였다.

실시예 6

건조 500 ml 플라스크에 데스모두르 N100 아이소시아네이트 (60.0 g, 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 사로부터 입수가능)를 충전하였다. 플라스크를 질소 기체하에서 환류 응축기, 열전대와 함께 설치하였다. 이에 후속하여 메틸 아이소부틸 케톤 (35.24 g) 및 메틸 아이소부틸 케톤 중 다이부틸주석 디라우레이트 (0.4% 용액, 6.0 g)를 첨가하였다. 혼합물을 60℃로 가열하였다. 메틸 아이소부틸 케톤 (110.35 g) 중 1,1,2,2,5,5,6,6-옥타하이드로퍼플루오로-1-옥탄올 (85.59g)을 첨가하였다. 반응 온도를 100℃로 조절하고 72 시간 동안 유지시켰다. 물 (1.78 g)을 일정 시간에 걸쳐 천천히 첨가하고 혼합물을 100℃에서 12시간 동안 유지시켰다. 아이소시아네이트 시험 스트립 (지방족 아이소시아네이트 표면 SWYPE, 미국 일리노이주 데스 플레인즈 소재의 컬러메트릭 테크놀로지스 사)을 사용한 시험은 아이소시아네이트가 더 이상 존재하지 않음을 나타내었다. 20.0 g의 상기 혼합물에, 고온의 탈이온수 (28.0 g)와 혼합한 위트코 C-6094 (1.6 g, 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 아크조 노벨 서피스 케미스트리 사로부터 입수가능)를 첨가하고 반응 혼합물에 첨가하였다. 반응 혼합물을 75℃에서 약 2시간 동안 교반한 후, 4분 동안 음파처리하고 우유 필터를 통과시켜 여과하였다. 메틸 아이소부틸 케톤은 진공 증류하여 제거하고 분산액을 우유 필터를 통과시켜 여과하였다. 탈이온수를 첨가하여 고체 백분율을 15.52%로 조절하였다. 생성된 플루오로중합체를 앞서 재료 부분에서 기재한 바와 같이 상업용 카페트에 적용하였다. 카페트를, 시험 방법 1을 사용하여 발수성에 대해 시험하고, 시험 방법 2를 사용하여 발유성에 대해 시험하고, 시험 방법 3을 사용하여 촉진된 방오성에 대해 시험하였으며, 그 결과를 하기 표 11에 나타내었다.

[표 11]

상업용 카페트				
샘플	F, ppm*	반발성		드립 오염 이후
		물	오일	델타 E
비교예 A	800	6	5	35.78
실시예 6	800	5	2	34.57

* ppm = 그램 당 마이크로그램

표 11의 데이터는 동일한 불소 수준에서 실시예 6이 비교예 A와 비교하여 보다 우수한 방오성을 가짐을 나타낸다. 발유성 및 발수성은 필적하였다.