



등록특허 10-2085631



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년03월06일

(11) 등록번호 10-2085631

(24) 등록일자 2020년03월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D06M 13/236 (2006.01) C07C 69/65 (2006.01)
D06M 13/127 (2006.01)

(52) CPC특허분류
D06M 13/236 (2013.01)
C07C 69/65 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0006620

(22) 출원일자 2019년01월18일

심사청구일자 2019년01월18일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020140015039 A

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

이경진

대전광역시 유성구 어은로 57 한빛아파트 101-401

최익성

대구광역시 남구 앞산순환로 657, 대덕맨션 103동 1003호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 11 항

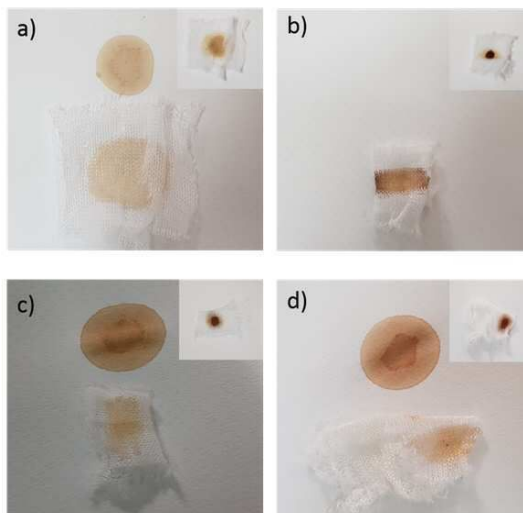
심사관 : 박혜준

(54) 발명의 명칭 불소관능기를 포함한 광개시 화합물 및 이를 이용한 섬유의 가공방법

(57) 요약

본 발명은 불소관능기를 포함한 광개시 화합물 및 이를 이용한 섬유의 가공방법에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명에 따르면 우수한 방오·방수 특성 및 세탁내구성을 갖는 불소관능기를 포함하는 섬유를 제공할 수 있고, 외부 조건에 관계없이 매우 안정적인 기능을 발휘할 수 있다. 또한, 본 발명에 따르면 다양한 섬유의 표면 가공처리가 가능하고, 간단한 공정으로도 목적에 따라 섬유표면과 이면의 특성을 용이하게 조절할 수 있어, 산업적, 경제적, 환경적 이용가치가 크다.

대표도 - 도2



- | | |
|---|---|
| <p>(52) CPC특허분류
 <i>D06M 13/127</i> (2013.01)
 <i>D06M 2200/01</i> (2013.01)
 <i>D06M 2200/12</i> (2013.01)</p> <p>(72) 발명자
 서은별
 충청북도 청주시 상당구 용암로 3, 102-202 (용암동, 덕성그린타운)
 배기현
 충청북도 충주시 연수동산로 26 연수힐스테이트아파트 101동 1005호</p> | <p>(56) 선행기술조사문헌
 US3031335 A
 KR1020140095146 A
 JP04361693 A
 US4076881 A</p> |
|---|---|

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2016-1943-02
부처명	산업통상자원부
연구관리전문기관	한국산업기술평가관리원
연구사업명	연구개발고급인력지원사업
연구과제명	미래시장 선점을 위한 LIB 음극 기술리더 양성 고급트랙
기 여 율	1/1
주관기관	충남대학교 산학협력단
연구기간	2016.06.01 ~ 2021.06.30

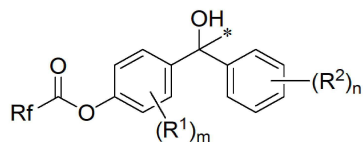
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식1로 표시되는 불소관능기를 포함하는 섬유:

[화학식1]



상기 화학식1에서,

Rf는 C₁-C₅₀의 부분 또는 과불소화 알킬이고, 상기 부분 또는 과불소화 알킬의 -CH₂-, -CHF- 또는 -CF₂-는 -NR'-, -O- 또는 -S-로 대체될 수 있고, 상기 R'는 수소 또는 C₁-C₁₀알킬이고;

R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 C₁-C₁₀알킬, C₃-C₁₂시클로알킬 및 C₆-C₁₂아릴에서 선택되거나 인접한 치환기와 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있고;

m은 0 내지 4에서 선택되는 정수이고;

n은 0 내지 5에서 선택되는 정수이고;

상기 m 또는 n이 2이상의 정수인 경우, 복수의 상기 R¹ 및 R²는 같거나 다를 수 있고, 상기 고리는 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식1로 표시되는 불소관능기는 섬유의 표면에 공유결합된 것인, 섬유.

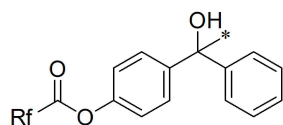
청구항 3

제1항에 있어서,

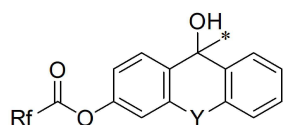
상기 화학식1로 표시되는 불소관능기는,

하기 화학식2 내지 화학식4에서 선택되는 것인, 섬유:

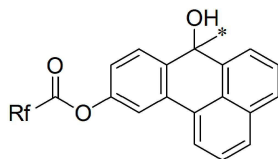
[화학식2]



[화학식3]



[화학식4]



상기 화학식2 내지 화학식4에서,

Rf는 C₁-C₅₀의 부분 또는 과불소화 알킬이고, 상기 부분 또는 과불소화 알킬의 -CH₂-, -CHF- 또는 -CF₂-는 -NR-, -O- 또는 -S-로 대체될 수 있고, 상기 R'는 수소 또는 C₁-C₁₀알킬이고;

Y는 O 또는 S이다.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 화학식1로 표시되는 불소관능기에 있어서,

상기 Rf는 C₁-C₁₀의 과불소화 알킬이고, 상기 과불소화 알킬의 -CF₂-는 -O- 또는 -S-로 대체될 수 있는 것인, 섬유.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 Rf는 C₁₁-C₅₀의 부분 또는 과불소화 알킬이고, 상기 부분 또는 과불소화 알킬의 -CH₂-, -CHF- 또는 -CF₂-는 -O- 또는 -S-로 대체될 수 있는 것인, 섬유.

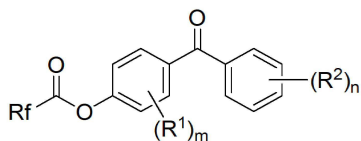
청구항 6

하기 화학식A의 화합물 및 유기용매를 포함하는 가공용액을 제조하는 단계;

섬유시료에 상기 가공용액을 도포한 후, 상기 섬유시료를 패딩하는 단계; 및

상기 패딩된 섬유시료의 일면 또는 전면에 광조사하여, 가공용액을 상기 섬유시료 표면에 결합시키는 단계;를 포함하는 불소관능기를 가지는 섬유의 제조방법;

[화학식A]



상기 화학식A에서,

Rf는 C₁-C₅₀의 부분 또는 과불소화 알킬이고, 상기 부분 또는 과불소화 알킬의 -CH₂-, -CHF- 또는 -CF₂-는 -NR'-, -O- 또는 -S-로 대체될 수 있고, 상기 R'는 수소 또는 C₁-C₁₀알킬이고;

R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 C₁-C₁₀알킬, C₃-C₁₂시클로알킬 및 C₆-C₁₂아릴에서 선택되거나 인접한 치환기와 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있고;

m은 0 내지 4에서 선택되는 정수이고;

n은 0 내지 5에서 선택되는 정수이고;

상기 m 또는 n이 2이상의 정수인 경우, 복수의 상기 R¹ 및 R²는 같거나 다를 수 있고, 상기 고리는 B, N, O, S,

P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 섬유시료는,

폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 나일론6, 나일론6,6, 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 에틸렌-아크릴레이트 공중합체, 스티렌-부타디엔 공중합체, 스티렌-이소프렌 공중합체, 스티렌-에틸렌 공중합체 및 스티렌-프로필렌 공중합체에서 선택되는 베이스 수지로부터 방사된 것인, 불소관능기를 가지는 섬유의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 광조사는,

200 내지 400nm범위의 파장대를 갖는 자외선을 광원에 의한 것인, 불소관능기를 가지는 섬유의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 가공용액은,

상기 화학식A의 화합물 0.5 내지 10중량% 및 잔량의 유기용매를 포함하는 것인, 불소관능기를 가지는 섬유의 제조방법.

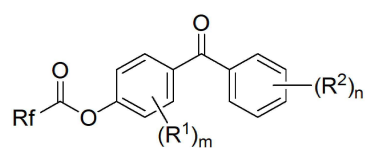
청구항 10

삭제

청구항 11

하기 화학식A로 표시되는 화합물:

[화학식A]



상기 화학식A에서,

Rf는 C₁-C₅₀의 부분 또는 과불소화 알킬이고, 상기 부분 또는 과불소화 알킬의 -CH₂-, -CHF- 또는 -CF₂-는 -NR'-, -O- 또는 -S-로 대체될 수 있고, 상기 R'는 수소 또는 C₁-C₁₀알킬이고;

R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 C₁-C₁₀알킬, C₃-C₁₂시클로알킬 및 C₆-C₁₂아릴에서 선택되거나 인접한 치환기와 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있고;

m은 0 내지 4에서 선택되는 정수이고;

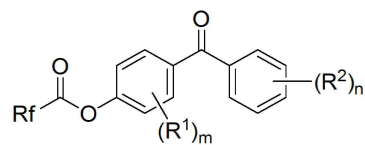
n은 0 내지 5에서 선택되는 정수이고;

상기 m 또는 n이 2이상의 정수인 경우, 복수의 상기 R¹ 및 R²는 같거나 다를 수 있고, 상기 고리는 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.

청구항 12

하기 화학식A로 표시되는 화합물을 섬유에 처리하여, 방오 및 방수 성능을 향상시키는 방법:

[화학식A]



상기 화학식A에서,

Rf는 C₁-C₅₀의 부분 또는 과불소화 알킬이고, 상기 부분 또는 과불소화 알킬의 -CH₂-, -CHF- 또는 -CF₂-는 -NR'-, -O- 또는 -S-로 대체될 수 있고, 상기 R'는 수소 또는 C₁-C₁₀알킬이고;

R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 C₁-C₁₀알킬, C₃-C₁₂시클로알킬 및 C₆-C₁₂아릴에서 선택되거나 인접한 치환기와 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있고;

m은 0 내지 4에서 선택되는 정수이고;

n은 0 내지 5에서 선택되는 정수이고;

상기 m 또는 n이 2이상의 정수인 경우, 복수의 상기 R¹ 및 R²는 같거나 다를 수 있고, 상기 고리는 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 불소관능기를 포함한 광개시 화합물 및 이를 이용한 섬유의 가공방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 섬유에 방오·방수 특성을 부여하기 위해서, 섬유 내 발수제 용액을 침투시키는 발수가공이 널리 사용되어 왔다. 그러나, 이와 같은 발수가공의 경우, 섬유의 표면과 이면에 모두 발수제 용액이 침투되기 때문에 흡수된 땀의 확산성과 속건성이 저하되고 경량감도 나빠져 스포츠 레저용 소재로는 부적합한 문제점을 가졌다.

[0003] 이러한 문제점을 해결하기 위한 대안으로, 발수제 용액을 스프레이 코팅하는 방법이나 날염하는 방법 등이 제안되었다. 이러한 방법들은 탄소수 8개 이상의 장쇄 알킬기를 갖는 불소계 화합물, 장쇄 알킬기를 가진 과불소계 단량체로부터 유래된 중합체 등을 포함하는 발수제 용액을 기초로 한다. 그러나, 이들 방법 역시 발수제 용액을 섬유의 표면 또는 일면에만 적용하는 것이 어려워 섬유의 앞면과 뒷면의 기능성 차를 구현하기 어려웠다. 또한, 이렇게 가공된 섬유로 제조된 의복은 착용 중 피부와 접촉하는 면에서 불필요한 발수·발유성이 발현되게 됨에 따라, 땀 흡수가 저하되고, 때로는 알러지가 발생되기도 하는 등 쾌적성이 오히려 저하되는 문제점을 야기한다. 또한, 발수제 용액을 섬유에 고착시키기 위해서는 고온의 처리조건이 된다. 섬유가 이러한 고온 처리과정을 거치게 됨에 따라, 해당 섬유는 고유의 특성이 손상되거나, 특히 열처리 후 섬유가 뻣뻣하게 되는 문제점을 갖는다.

[0004] 이에, 섬유에 방오·방수 특성을 부여하기 위한 가공방법의 개발은 여전히 중요한 과제로 남아있다.

[0005] 최근 스포츠 레저용 소재로, 다량의 수분 흡수와 신속한 건조 성능을 갖는 흡한속건성 섬유가 각광받고 있으며, 다양한 방식으로 제조되어 시판되고 있다. 일 예로, 특허문헌1에는 피부 접촉면(이면층)과 표면층의 섬유조직이 서로 성분을 달리하여 피부 접촉부위의 수분흡수 성능과 표면층 섬유의 수분흡수 성능의 차이를 이용한 원단을 개시하고 있다. 구체적으로, 이면층 상에 발수층을 일부 면적에 일정 간격으로 형성하여 수분 배출이 용이하도록 처리한 원단을 개시하고 있다. 그러나, 이와 같이 단순히 발수성분과 바인더의 조합에 의한 발수제 용액을 이용한 발수층의 코팅만으로는 확실적인 발수 능력에 의한 기능만을 발휘하게 된다. 또한, 친수성과 소수성의 두가지 특성을 부여하기 위한 기능성 원단으로써, 기대되는 효과 대비 그 가공에 상당한 어려움과 비용이 발생한다.

[0006] 이러한 문제점에 착안하여, 본 발명자들은 섬유에 방오·방수 특성을 부여하기 위한 가공방법에 대한 연구를 거

답하던 중, 광개시제 성능을 갖는 화합물이 부가된 불소계 화합물을 고안하고, 이를 직접적으로 섬유에 도입함에 따라 목적하는 방오·방수 특성은 물론 섬유의 앞면과 뒷면의 기능성 차를 구현하여 우수한 흡한속건성을 갖는 섬유를 제공할 수 있음을 확인하고, 본 발명을 제안한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) KR 10-0653757 B1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 불소관능기를 포함한 광개시 화합물 및 이를 이용한 섬유의 가공방법을 제공하는 것이다.

[0009] 상세하게, 본 발명의 목적은 신규한 불소관능기를 포함한 광개시 화합물을 제공하는 것이다.

[0010] 상세하게, 본 발명의 목적은 섬유 표면의 전면 또는 일면에 방오·방수 특성을 부여함과 동시에 흡한속건성에 탁월한 불소관능기를 가지는 섬유를 제공하는 것이다.

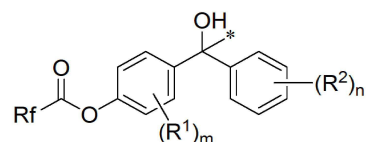
[0011] 상세하게, 본 발명의 목적은 세탁 내구성이 뛰어난 불소관능기를 가지는 섬유를 제공하는 것이다.

[0012] 상세하게, 본 발명의 목적은 고온의 처리조건을 요구하지 않으며, 짧고 간단한 UV조사를 통해 다양한 섬유에 방오 및 방수 특성을 부여할 수 있는 불소관능기를 가지는 섬유의 제조방법 및 이를 통해 섬유의 방오 및 방수 성능을 향상시키는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상술된 목적을 위하여, 하기 화학식1로 표시되는 불소 관능기를 포함하는 섬유가 제공된다.

[0014] [화학식1]



[0015]

[0016] [상기 화학식1에서,

[0017] Rf는 C₁-C₅₀의 부분 또는 과불소화 알킬이고, 상기 부분 또는 과불소화 알킬의 -CH₂-, -CHF- 또는 -CF₂-는 -NR'-, -O- 또는 -S-로 대체될 수 있고, 상기 R'는 수소 또는 C₁-C₁₀알킬이고;

[0018] R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 C₁-C₁₀알킬, C₃-C₁₂시클로알킬 및 C₆-C₁₂아릴에서 선택되거나 인접한 치환기와 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있고;

[0019] m은 0 내지 4에서 선택되는 정수이고;

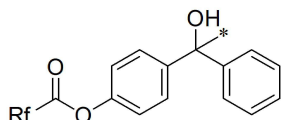
[0020] n은 0 내지 5에서 선택되는 정수이고;

[0021] 상기 m 또는 n이 2이상의 정수인 경우, 복수의 상기 R¹ 및 R²는 같거나 다를 수 있고, 상기 고리는 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P 등으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.]

[0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 불소관능기를 가지는 섬유에 있어서, 상기 화학식1로 표시되는 불소관능기는 섬유의 표면에 공유결합된 것일 수 있다.

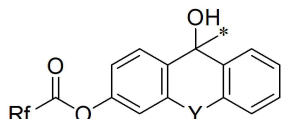
[0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 불소관능기를 가지는 섬유에 있어서, 하기 화학식1로 표시되는 불소관능기는 하기 화학식2 내지 화학식4 등에서 선택되는 것일 수 있다.

[0024] [화학식2]



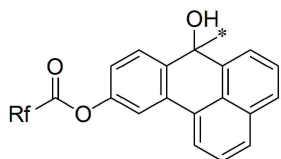
[0025]

[0026] [화학식3]



[0027]

[0028] [화학식4]



[0029]

[0030] [상기 화학식2 내지 화학식4에서,

[0031] Rf는 C₁-C₅₀의 부분 또는 과불소화 알킬이고, 상기 부분 또는 과불소화 알킬의 -CH₂-, -CHF- 또는 -CF₂-는 -NR-, -O- 또는 -S-로 대체될 수 있고, 상기 R'는 수소 또는 C₁-C₁₀알킬이고;

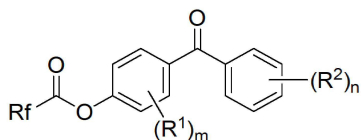
[0032] Y는 O 또는 S이다.]

[0033] 본 발명의 일 실시예에 따른 불소관능기를 가지는 섬유에 있어서, 상기 화학식1의 상기 Rf는 C₁-C₁₀의 과불소화 알킬이고, 상기 과불소화 알킬의 -CF₂-는 -O- 또는 -S-로 대체될 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 실시예에 따른 불소관능기를 가지는 섬유의 제조방법은, 하기 화학식A의 화합물 및 유기용매를 포함하는 가공용액을 제조하는 단계; 섬유시료에 상기 가공용액을 도포한 후, 상기 섬유시료를 패딩하는 단계; 및 상기 패딩된 섬유시료의 일면 또는 전면에 광조사하여, 가공용액을 상기 섬유시료 표면에 결합시키는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0035] 상술된 본 발명에 따른 불소관능기를 포함하는 섬유의 제조방법은, 하기 화학식A의 화합물 및 유기용매를 포함하는 가공용액을 제조하는 단계; 섬유시료에 상기 가공용액을 도포한 후, 상기 섬유시료를 패딩하는 단계; 및 상기 패딩된 섬유시료의 일면 또는 전면에 광조사하여, 가공용액을 상기 섬유시료 표면에 결합시키는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0036] [화학식A]



[0037]

[0038] [상기 화학식A에서,

[0039] Rf는 C₁-C₅₀의 부분 또는 과불소화 알킬이고, 상기 부분 또는 과불소화 알킬의 -CH₂-, -CHF- 또는 -CF₂-는 -NR'-, -O- 또는 -S-로 대체될 수 있고, 상기 R'는 수소 또는 C₁-C₁₀알킬이고;

[0040] R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 C₁-C₁₀알킬, C₃-C₁₂시클로알킬 및 C₆-C₁₂아릴에서 선택되거나 인접한 치환기와 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있고;

[0041] m은 0 내지 4에서 선택되는 정수이고;

- [0042] n은 0 내지 5에서 선택되는 정수이고;
- [0043] 상기 m 또는 n이 2이상의 정수인 경우, 복수의 상기 R^1 및 R^2 는 같거나 다를 수 있고, 상기 고리는 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P 등 으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.]
- [0044] 본 발명의 일 실시예에 따른 불소관능기를 가지는 섬유의 제조방법에 있어서, 상기 베이스 수지는 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 나일론6, 나일론6,6, 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 에틸렌-아크릴레이트 공중합체, 스티렌-부타디엔 공중합체, 스티렌-이소프렌 공중합체, 스티렌-에틸렌 공중합체 및 스티렌-프로필렌 공중합체 등에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0045] 본 발명의 일 실시예에 따른 불소관능기를 가지는 섬유의 제조방법에 있어서, 상기 광조사는 200 내지 400nm범위의 파장대를 갖는 자외선을 광원에 의한 것일 수 있다.
- [0046] 본 발명의 일 실시예에 따른 불소관능기를 가지는 섬유의 제조방법에 있어서, 상기 가공용액은, 상기 화학식A의 화합물 0.5 내지 10중량% 및 잔량의 유기용매를 포함하는 것일 수 있다.
- [0047] 본 발명의 일 실시예에 따른 불소관능기를 가지는 섬유의 제조방법에 있어서, 상기 가공용액은 실질적으로 광개시제를 포함하지 않는 것일 수 있다.
- [0048] 본 발명은 상기 화학식A로 표시되는 화합물, 즉 신규한 광개시 화합물을 제공한다.
- [0049] 또한, 본 발명은 상기 화학식A로 표시되는 화합물을 섬유에 처리하여, 방오 및 방수 성능을 향상시키는 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0050] 본 발명에 따르면, 우수한 방오·방수 특성 및 세탁내구성을 갖는 불소관능기를 가지는 섬유를 제공할 수 있다. 이에, 본 발명에 따른 불소관능기를 가지는 섬유는 pH, 세탁 등의 외부 조건에 관계없이 매우 안정적인 기능을 발휘할 수 있다.
- [0051] 또한, 본 발명에 따른 불소관능기를 가지는 섬유는 불소계 화합물이 화학결합된 것으로, 가공 후 잔류하는 불소계 화합물로 인한 환경 및 생체에 대한 유해성 문제, 즉 환경 부하를 해결할 수 있다.
- [0052] 본 발명에 따르면, 다양한 섬유의 표면 가공처리가 가능하고, 간단한 공정으로도 목적에 따라 섬유표면과 이면의 특성을 용이하게 조절할 수 있다. 이에, 본 발명은 산업적, 경제적, 환경적 이용가치가 크다.

도면의 간단한 설명

- [0053] 도1은 본 발명에 따른 불소관능기를 포함하는 섬유의 제조방법을 도시한 것이고,
도2는 본 발명에 따른 불소관능기를 포함하는 섬유의 배어남 방지성을 대비한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0054] 본 발명에 따른 불소관능기를 포함한 광개시 화합물 및 이를 이용한 섬유의 가공방법에 대하여 이하 상술하나, 이때 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0055] 본 명세서의 용어, "알킬" 및 알킬을 포함하는 치환체는 직쇄 또는 분쇄형태의 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼을 의미한다.
- [0056] 또한 본 명세서의 용어, "시클로알킬"은 포화 또는 부분적으로 불포화된 탄화수소 고리로부터 유도된 유리 라디칼을 의미하며, 아릴 또는 헤테로아릴이 융합되어 있는 경우도 포함한다.
- [0057] 또한 본 명세서의 용어, "아릴"은 방향족 탄화수소 고리로부터 유도된 유기 라디칼을 의미하며, 각 고리에 적절하게는 4 내지 7개, 구체적으로는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합 고리계를 포함하며, 다수개의 아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다.
- [0058] 또한 본 명세서에서, "불소관능기를 포함한 광개시 화합물"은 명세서 내 기재하고 있는 화학식A로 표시되는 화

합물 및 불소계 화합물 등과 동일한 의미로 해석될 수 있다.

[0059] 또한 본 명세서에서, "포함한다"는 표현은 "구비한다", "함유한다", "가진다" 또는 "특징으로 한다" 등의 표현과 등가의 의미를 가지는 개방형 기재이며, 추가로 열거되어 있지 않은 요소, 재료 또는 공정을 배제하지 않는다.

[0060] 또한 본 명세서에서, "실질적으로 ... 포함하지 않는"는 표현은 특정된 요소, 재료 또는 공정과 함께 열거되어 있지 않은 다른 요소, 재료 또는 공정이 발명의 적어도 0, 하나의 기본적인 신규한 기술적 사상에 허용할 수 없을 만큼의 현저한 영향을 미치지 않는 양으로 존재할 수 있는 것 또는 전혀 이를 포함하지 않는 것을 의미한다.

[0061] 또한 본 명세서에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

[0062] 또한 본 명세서에서 특별한 언급 없이 사용된 단위는 중량을 기준으로 하며, 일 예로 % 또는 비의 단위는 중량% 또는 중량비를 의미한다.

[0063] 또한 본 명세서에서는 구체적인 기재의 양태로 섬유를 설명하나 이에 한정되지 않으며, 다양한 베이스 수지를 이용한 고분자 필름 등의 기재 역시 본 발명의 일 양태일 수 있다.

[0064] 본 발명은 고기능성 원단을 제공하기 위한 시도로, 방오·방수 특성을 부여하기 위한 섬유 표면 개질제인 신규한 불소계 화합물을 제공한다. 또한, 본 발명은 상기 불소계 화합물이 결합된 섬유 및 이의 제조방법을 제공한다.

[0065] 구체적으로, 본 발명은 종래의 일반적인 섬유 가공방법에서 사용하던 열처리에 의한 경화 대신 광조사에 의한 화학결합된 불소관능기를 포함하는 섬유 및 이의 제조방법을 제공한다.

[0066] 본 발명에 따른 불소관능기를 포함하는 섬유는 광개시제 성능을 갖는 화합물이 부가된 불소계 화합물을 섬유에 직접적으로 도입한 것일 수 있다. 구체적으로, 광조사에 의해 상기 불소계 화합물 및 섬유는 각각의 라디칼을 생성하고, 이들 라디칼에 의해 화학결합을 형성한다(도1 참조).

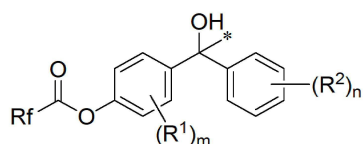
[0067] 언급한 바와 같이, 상기 불소관능기를 가지는 섬유는 섬유 내 존재하는 $-CH_2-$ 위치로부터 유도된 라디칼과 불소계 화합물의 $-C(=O)-$ 위치로부터 유도된 라디칼이 공유결합한 것일 수 있다. 이에, 본 발명에 따른 불소관능기를 가지는 섬유는 외부 조건에 관계없이 매우 안정적인 기능을 발휘할 수 있고, 가공 후 잔류하는 불소계 화합물로 인한 환경오염이나 인체에 악영향을 미칠 위험이 없다는 장점을 갖는다.

[0068] 또한, 본 발명에 따른 불소관능기를 가지는 섬유의 제조방법에 따르면, 에너지 소모가 크지 않아 매우 경제적이고, 목적하는 부분에만 선택적으로 기능성을 부여할 수 있어 다양한 양태로 섬유를 가공할 수 있다는 장점을 갖는다.

[0069] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명한다.

[0070] 본 발명의 일 실시예에 따른 불소관능기를 포함하는 섬유는 하기 화학식1로 표시되는 불소관능기를 포함하는 것일 수 있다. 이때, 하기 화학식1에서 $\text{---}\text{C}^*\text{---}$ 의 표시는 섬유에 공유결합하는 위치를 의미한다.

[0071] [화학식1]



[0072]

[0073] [상기 화학식1에서,

[0074] Rf는 C_1-C_{50} 의 부분 또는 과불소화 알킬이고, 상기 부분 또는 과불소화 알킬의 $-CH_2-$, $-CHF-$ 또는 $-CF_2-$ 는 $-NR'-$, $-O-$ 또는 $-S-$ 로 대체될 수 있고, 상기 R'는 수소 또는 C_1-C_{10} 알킬이고;

[0075] R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 C_1-C_{10} 알킬, C_3-C_{12} 시클로알킬 및 C_6-C_{12} 아릴에서 선택되거나 인접한 치환기와 서로 결

합하여 고리를 형성할 수 있고;

[0076] m은 0 내지 4에서 선택되는 정수이고;

[0077] n은 0 내지 5에서 선택되는 정수이고;

[0078] 상기 m 또는 n이 2이상의 정수인 경우, 복수의 상기 R^1 및 R^2 는 같거나 다를 수 있고, 상기 고리는 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P 등으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.]

[0079] 본 발명의 일 실시예에 따른 불소관능기를 포함하는 섬유는 섬유 표면의 전면 또는 일면에 상기 화학식1로 표시되는 불소관능기가 도입될 수 있다. 또한, 본 발명에 따르면 상기 화학식1로 표시되는 불소관능기가 섬유에 결합됨에도 해당 섬유 고유의 특성을 유지할 수 있다.

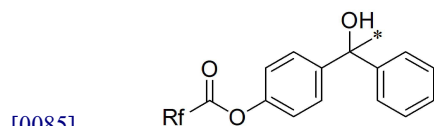
[0080] 일 예로, 상기 불소관능기를 가지는 섬유는 광조사 후 결합되지 않은 부분에 존재하는 미반응의 가공용액을 용이하게 제거할 수 있어, 피부 접촉면에 야기할 수 있는 알러지 반응 등의 문제를 방지할 수 있다.

[0081] 일 예로, 상기 해당 섬유 고유의 특성은 형태일 수 있다.

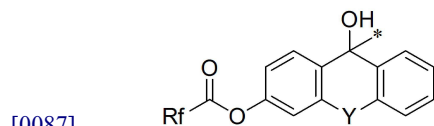
[0082] 일 예로, 상기 해당 섬유 고유의 특성은 내구성, 내약품성, 흡습성 등의 물성일 수 있다.

[0083] 본 발명의 일 실시예에 따른 불소관능기를 포함하는 섬유는 하기 화학식2 내지 화학식4 등에서 선택되는 치환되지 않은 고리기를 갖는 불소관능기를 포함하는 것일 수 있다.

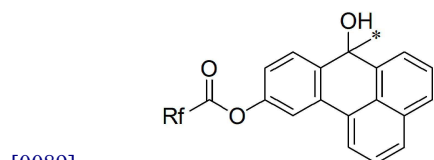
[0084] [화학식2]



[0086] [화학식3]



[0088] [화학식4]



[0090] [상기 화학식2 내지 화학식4에서,

[0091] Rf는 C_1-C_{50} 의 부분 또는 과불소화 알킬이고, 상기 부분 또는 과불소화 알킬의 $-CH_2-$, $-CHF-$ 또는 $-CF_2-$ 는 $-NR-$, $-O-$ 또는 $-S-$ 로 대체될 수 있고, 상기 R'는 수소 또는 C_1-C_{10} 알킬이고;

[0092] Y는 O 또는 S이다.]

[0093] 상기 화학식1에 있어서, 상기 Rf는 C_1-C_{10} 의 과불소화 알킬이고, 상기 과불소화 알킬의 $-CF_2-$ 는 $-O-$ 또는 $-S-$ 등으로 대체될 수 있는 것일 수 있다.

[0094] 일 예로, 상기 Rf는 $CF_3[CF_2O]_a[CF_2CF(CF_3)O]_b[CF(CF_3)O]_c[CF_2CF_2O]_d[CF_2]_e-$, $CF_3CF_2CF_2[OCF(CF_3)CF_2]_aOCF(CF_3)-$ 및 $CF_3CF_2CF_2O[CF_2CF_2CF_2O]_aCF_2CF_2-$ 등에서 선택되는 과불소화 알킬일 수 있으며, 상기 a, b, c, d 및 e은 서로 독립적으로 0 내지 10의 정수에서 선택되는 것일 수 있다.

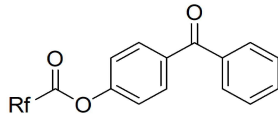
[0095] 상기 화학식1에 있어서, 상기 Rf는 $C_{11}-C_{50}$ 의 부분 또는 과불소화 알킬이고, 상기 부분 또는 과불소화 알킬의 $-CH_2-$, $-CHF-$ 또는 $-CF_2-$ 는 $-O-$ 또는 $-S-$ 등으로 대체될 수 있는 것일 수 있다.

- [0096] 일 예로, 상기 Rf는 $\text{CF}_3[\text{CF}_2\text{O}]_a[\text{CH}_2\text{O}]_{a'}[\text{CFHO}]_{a''}[\text{CF}_2]_{e-}$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2[\text{OCH}(\text{CF}_3)\text{CF}_2]_a\text{OCF}(\text{CF}_3)-$ 및 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}]_a[\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}]_{a'}\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 등에서 선택되는 부분 불소화 알킬; 및 $\text{CF}_3[\text{CF}_2\text{O}]_a[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_b[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_c[\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}]_d[\text{CF}_2]_{e-}$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2[\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2]_a\text{OCF}(\text{CF}_3)-$ 및 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}]_a\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 등에서 선택되는 과불소화 알킬; 등에서 선택되는 것 일 수 있으며, 상기 a, a', a'', b, c, d 및 e은 서로 독립적으로 0 내지 10의 정수에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0097] 본 발명의 일 실시예에 따른 불소관능기를 포함하는 섬유는 상술된 불소관능기가 공유결합을 통해 결합된 것으로서, 후의 다른 화학종으로 누출되지 않아 안정성에 장점을 갖는다.
- [0098] 또한, 목적하는 부분에만 선택적으로 기능성을 부여할 수 있다.
- [0099] 또한, 섬유 표면과 이면의 기능성 차를 구현할 수 있어, 섬유 내 모세관현상을 이용한 물리적 흡습기능을 극대화할 수 있다. 즉, 본 발명에 따르면 흡습속건성을 극대화 할 수 있다.
- [0100] 일 예로, 섬유 전면에 표면 처리된 상기 불소관능기를 포함하는 섬유는 방오·방수 특성이 부여된 표면(A)이 피부와 접하는 이면에 배치되고, 방오·방수 특성이 부여되지 않는 이면(B)이 피부와 접하는 면에 배치됨으로써, 땀이 다수의 흡수공들을 통해 섬유의 이면(B)에서 표면(A)으로 신속히 이동되어 확산되고 대기로 증발된다. 이에, 피부 표면은 항상 수분이 없는 건조한 상태를 유지하게 되고, 착용감을 크게 향상시킬 수 있게 된다.
- [0101] 또한, 우수한 세탁내구성의 발현이 가능하다. 본 발명에 따른 불소관능기를 포함하는 섬유는 공유결합으로 결합된 불소관능기를 가짐에 따라 방오·방수 특성이 저하되는 문제점을 해소할 수 있다.
- [0102] 또한, 본 발명은 광조사를 통해, 우수한 방오·방수 특성이 부여된 불소관능기를 포함하는 섬유를 매우 경제적인 방법으로 제공할 수 있다. 본 발명은 추가의 열처리 공정을 실질적으로 수반하지 않아도 됨에 따라 고온의 열처리 공정 중 발생될 수 있는 섬유 고유의 특성 저하 등의 문제를 발생시키지 않는다.
- [0103] 구체적으로, 본 발명에 따른 불소관능기를 포함하는 섬유의 제조방법은, 베이스 수지로부터 방사된 섬유시료를 준비하는 단계; 하기 화학식A의 화합물 및 유기용매를 포함하는 가공용액을 제조하는 단계; 상기 섬유시료에 상기 가공용액을 도포한 후, 상기 섬유시료를 패딩하는 단계; 및 패딩된 섬유시료의 일면 또는 전면에 광조사하여, 가공용액을 상기 섬유시료 표면에 결합시키는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0104] [화학식A]
- $$\text{Rf}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{R}^1)_m-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4(\text{R}^2)_n$$
- [0105]
- [0106] [상기 화학식A에서,
- [0107] Rf는 C₁-C₅₀의 부분 또는 과불소화 알킬이고, 상기 부분 또는 과불소화 알킬의 -CH₂-, -CHF- 또는 -CF₂-는 -NR'-, -O- 또는 -S-로 대체될 수 있고, 상기 R'는 수소 또는 C₁-C₁₀알킬이고;
- [0108] R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 C₁-C₁₀알킬, C₃-C₁₂시클로알킬 및 C₆-C₁₂아릴에서 선택되거나 인접한 치환기와 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있고;
- [0109] m은 0 내지 4에서 선택되는 정수이고;
- [0110] n은 0 내지 5에서 선택되는 정수이고;
- [0111] 상기 m 또는 n이 2이상의 정수인 경우, 복수의 상기 R¹ 및 R²는 같거나 다를 수 있고, 상기 고리는 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P 등으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.]
- [0112] 상기 화학식A로 표시되는 화합물은, 신규한 불소계 화합물일 수 있다.
- [0113] 또한, 상기 화학식A로 표시되는 화합물은, 광개시제 성능을 갖는 화합물인 방향족고리를 포함하여, 추가적인 광개시제 없이도 낮은 노광량에도 불구하고 빠르게 라디칼을 생성한다.

[0114] 또한, 상기 화학식A로 표시되는 화합물은 $-CH_2-$ 연결기를 포함하는 섬유 등에 공유결합 되어 방수 및 방오 성능을 극히 향상시킨다. 즉, 상기 화학식A로 표시되는 화합물은 방수 및 방오 성능을 향상시키기 위한 섬유 표면 개질제의 용도를 갖는다.

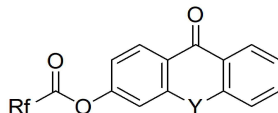
[0115] 또한, 상기 화학식A로 표시되는 화합물은 하기 화학식B 내지 화학식D 등에서 선택되는 것일 수 있다.

[0116] [화학식B]



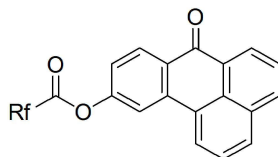
[0117]

[0118] [화학식C]



[0119]

[0120] [화학식D]



[0121]

[0122] [상기 화학식B 내지 화학식D에서,

[0123] Rf는 C_1-C_{50} 의 부분 또는 과불소화 알킬이고, 상기 부분 또는 과불소화 알킬의 $-CH_2-$, $-CHF-$ 또는 $-CF_2-$ 는 $-NR-$, $-O-$ 또는 $-S-$ 로 대체될 수 있고, 상기 R'는 수소 또는 C_1-C_{10} 알킬이고;

[0124] Y는 O 또는 S이다.]

[0125] 본 발명의 일 실시예에 따른 불소관능기를 포함하는 섬유의 제조방법에 있어서, 상기 도포는 통상의 방법이라든 제한되지 않고 사용될 수 있고, 이의 비한정적인 일 예로는 침지 또는 분사 등의 방법을 들 수 있다.

[0126] 본 발명의 일 실시예에 따른 불소관능기를 포함하는 섬유의 제조방법에 있어서, 상기 베이스 수지는 라디칼을 형성할 수 있는 $-CH_2-$ 연결기를 포함하는 것이라면 제한되지 않고 사용될 수 있다. 이의 비한정적인 일 예로, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리우레탄, 나일론6, 나일론6,6, 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 에틸렌-아크릴레이트 공중합체, 스티렌-부타디엔 공중합체, 스티렌-이소프렌 공중합체, 스티렌-에틸렌 공중합체 및 스티렌-프로필렌 공중합체 등을 들 수 있다.

[0127] 일 예로, 상기 베이스 수지는 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리우레탄, 나일론6, 나일론6,6 등에서 선택되는 것 일 수 있다.

[0128] 일 예로, 상기 베이스 수지는 중량 평균 분자량이 50,000 내지 500,000인 것일 수 있으며, 구체적으로 50,000 내지 300,000, 보다 구체적으로 80,000 내지 150,000인 것일 수 있다.

[0129] 본 발명의 일 실시예에 따른 불소관능기를 가지는 섬유의 제조방법에 있어서, 상기 섬유시료는 상술된 베이스 수지로부터 전기방사, 용융방사 또는 습식방사 등 당업자가 인식하는 범위 내에서의 방사방법으로 방사된 것일 수 있다. 이때, 상기 방사의 조건 또한 방사방법에 따라 당업자가 인식할 수 있는 범위 내에서의 조건이라면 모두 가능하다.

[0130] 일 예로, 상기 베이스 수지는 포름산, 클로로포름, 디메틸포름아미드, 디메틸포름알데히드, 디메틸아세트아마이드, 디메틸설폭사이드 및 N-메틸-2-피롤리돈 등에서 선택되는 하나 이상의 유기용매에 용해된 방사용액으로 방사시 사용될 수 있다.

- [0131] 일 예로, 상기 방사용액은 1 내지 30중량%의 베이스 수지 및 잔량의 유기용매를 포함하는 것일 수 있다.
- [0132] 일 예로, 상기 방사방법이 전기방사인 경우, 5 내지 50kV의 전압에서 0.2 내지 0.8 ml/h의 투입속도로 수행될 수 있다.
- [0133] 일 예로, 상기 방사방법이 용융방사인 경우, 10 내지 6,000 m/min의 방사속도로 수행될 수 있다.
- [0134] 본 발명의 일 실시예에 따른 불소관능기를 가지는 섬유의 제조방법에 있어서, 상기 가공용액은 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 2-부톡시에탄올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, 1-헥산올, 2-헥산올, 3-헥산올, 1-헵탄올, 2-헵탄올, 3-헵탄올, 1-옥탄올, 2-옥탄올, 3-옥탄올, 에틸렌글리콜 및 프로피렌 글리콜 등에서 선택되는 알코올계 용매; n-펜탄, n-헥산, 시클로헥산, n-헵탄, n-옥탄, 톨루엔, 크실렌, 나프타 및 석유벤젠 등의 탄화수소계 용매; 디클로로메탄, 디클로로에탄, 클로로포름, 사염화탄소, 트리클로로에틸렌 및 퍼플루오로프로판 등의 할로젠화 탄화수소계 용매; 아세톤, 메틸 에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 및 아세토페논 등의 케톤계 용매; 프로필에테르, n-부틸에테르, 테트라하이드로퓨란, 디에틸에테르 및 t-부틸메틸에테르 등의 에테르계 용매; 에틸 아세테이트 등의 에스테르계 용매; 및 아세토 나이트릴 등의 시안화계 용매; 등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합용매를 포함하는 것일 수 있다.
- [0135] 이때, 상기 가공용액은 상기 화학식A의 화합물 0.5 내지 10중량% 및 잔량의 상술된 유기용매를 포함하는 것일 수 있다. 상기 가공용액은, 구체적으로 상기 화학식A의 화합물 0.5 내지 8중량% 및 잔량의 상술된 유기용매를 포함하는 것일 수 있으며, 보다 구체적으로 화학식A의 화합물 1.0 내지 5중량% 및 잔량의 상술된 유기용매를 포함하는 것일 수 있다.
- [0136] 또한, 상기 가공용액은 안료, 계면활성제, 안정제 등 용도에 따라 추가의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 이때, 상기 첨가제는 상기 가공용액 총 중량을 기준으로, 각각 0.001 내지 10중량%로 포함될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0137] 본 발명의 일 실시예에 따른 불소관능기를 가지는 섬유의 제조방법에 있어서, 상기 패딩된 섬유시료는 상기 가공용액이 70 내지 80%의 패딩비율로 포함된 것일 수 있다. 상술된 패딩비율을 만족하는 경우, 목적하는 물성의 구현은 물론 섬유의 촉감이 저하되지 않는다는 점에서 좋으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0138] 또한, 상기 패딩된 섬유시료는 상온 내지 80℃의 온도하에서, 1 내지 10분동안 건조하는 단계를 거칠 수 있다. 이와 같은 건조하는 단계를 거치는 경우, 광반응의 효율을 보다 향상시킬 수 있어 좋다.
- [0139] 본 발명의 일 실시예에 따른 불소관능기를 가지는 섬유의 제조방법에 있어서, 상기 광조사는 200 내지 400nm 범위의 파장대를 갖는 자외선을 광원으로 하는 것일 수 있다.
- [0140] 일 예로, 상기 광원은 수은 램프, 메탈할라이드 램프 등에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0141] 일 예로, 상기 광원으로부터 제공되는 UV 조사량은 0.5 내지 2.0 J/cm² 범위일 수 있으며, 구체적으로 1.0 내지 1.5 J/cm² 범위일 수 있다.
- [0142] 본 발명의 일 실시예에 따른 불소관능기를 가지는 섬유의 제조방법에 있어서, 상기 불소관능기를 가지는 섬유는 5원자% 이상의 불소를 포함하는 것일 수 있으며, 구체적으로는 5% 내지 50원자%, 보다 구체적으로는 15% 내지 30원자%의 불소를 포함하는 것일 수 있다. 이때, 상기 불소원자의 함량은 화학 분석용 전자 분광법(ESCA, 이는 X-선 광전자 분광법(XPS)로서도 알려져 있다)을 통해 확인되었다. 구체적으로, ESCA는 헬륨과 수소를 제외한 주기율표 상의 모든 원소를 검출하기 위해 사용되는 것으로, 본 발명에서는 불소원자의 함량은 섬유시료의 최외측 표면 (즉, 10 내지 50Å)의 원소조성을 분석한 것일 수 있다.
- [0143] 본 발명의 일 실시예에 따른 불소관능기를 가지는 섬유의 제조방법에 있어서, 상기 가공용액은 실질적으로 광개시제를 포함하지 않는 것일 수 있다.
- [0144] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 상기 화학식A는 광개시제 성능을 갖는 화합물이 부가된 불소계 화합물로서, 추가의 광개시제를 투입하지 않음에도 불구하고 우수한 반응성을 구현할 수 있다.
- [0145] 이하 실시예를 통해 본 발명의 불소관능기를 가지는 섬유 및 이의 제조방법에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있음은 물론이다.

[0146] (분석방법)

[0147] 제조예에서 제조된 불소계 화합물의 구조분석은 수소 핵 자기 공명($^1\text{H-NMR}$)은 푸리에 변환 핵 자기 공명 분광기(Bruker, AVANCE III 400)를 이용하여 수행되었으며, 화학적 이동은 NMR 용매 (CDCl_3 - d_1 : δ 7.24, 및 $\text{DMSO}-d_6$: δ 2.50)에서 ppm으로 기록되었다.

[0148] (평가방법)

[0149] 1.배어남 방지성

[0150] 하기 실시예 및 비교예에 따른 섬유를 이용하여, 배어남 방지성을 평가하였다. 구체적으로, 필터페이퍼를 밑에 깔아두고 그 위에 각각의 섬유(가로×세로, $6\text{cm}\times 2$)를 올린 후, 에스프레소커피를 0.3ml 적하하였다. 초기 섬유의 상태를 확인하고, 10분이 경과 후의 섬유 상태와 밑에 깔려있던 필터페이퍼에 얼마나 투과하여 스며들었는지를 확인하였다.

[0151] 2.방수성 평가

[0152] 하기 실시예 및 비교예에 따른 섬유의 방수성은, JIS L 1092 「섬유 제품의 방수성 시험 방법」(2009년)에 규정되는 방법에 의해 평가되었다. 각각의 급판정은 10회의 측정 및 평균값으로 나타내었으며, 급판정에 있어서의 ()표시는 생지의 뒤까지 습윤되어 있는 것을 나타낸다. 방수성의 급은 1급부터 5급까지로 나뉘며, 수치가 클수록 방수성이 높음을 의미한다.

[0153] 3.방오성 평가

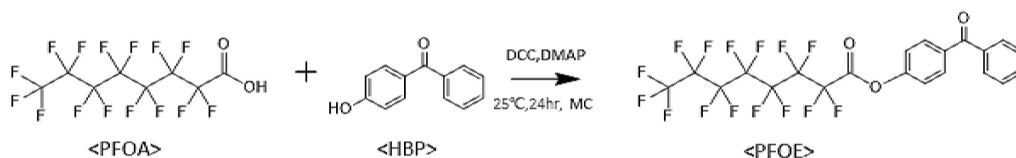
[0154] 하기 실시예 및 비교예에 따른 섬유의 방오성은, AATCC TM-1966에 규정되는 방법에 의해 평가되었다. 각각의 급판정은 10회의 측정 및 평균값으로 나타내었다. 발유성의 급은 1급부터 8급까지로 나뉘며, 수치가 클수록 방오성이 높음을 의미한다.

[0155] 4.세탁내구성 평가

[0156] 4-1)상기 배어남 방지성 평가 후 각각의 섬유를 물로 세척하여 건조 후, 상기 배어남 방지성 평가를 재평가하였다.

[0157] 4-2)또한 하기 실시예 및 비교예에 따른 섬유를 AATCC-135에 따라 10 회 반복 세탁을 실시하였다. 이후, 텀블러 건조기에 세탁물을 투입하여 60 내지 80℃, 30 내지 40분 건조하고, 상기 방오성 평가를 재평가하였다.

[0158] (실시예1)



[0159]

[0160] 4-하이드록시벤조페논(HBP, 4-hydroxybenzophenone) 1g(1eq)과 디사이클로헥실카르보디이미드(DCC, N,N'-Dicyclohexylcarbodiimide) 1.5eq를 MC 100ml에 녹여 반응용액을 제조하였다. 이후, 과불소화옥타노익산(PEOA, perfluorooctanoic acid) 1.5eq를 DMF 10ml에 녹여, 상기 반응용액에 투입하고, 4-디메틸아미노피리딘(DMAP, 4-Dimethylaminopyridine) 0.1eq를 추가 투입하였다. 이후, 상기 반응용액을 상온에서 24시간동안 교반하였다.

[0161] 반응종결 후, 반응용액을 필터하고, 유기층을 추출한 후 컬럼정제(MC:MeOH=70:1, wt:wt)하여 목적 화합물(PFOE)을 수득하였다(수율 = 75%).

[0162] ^1H NMR (600MHz, $\text{DMSO}-d_6$, ppm): δ 7.76, 7.55, 7.44, 6.92

[0163] IR (KBr tablet) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: C=O (1650cm^{-1}), C-F₂ or CF₃ (1240cm^{-1})

[0164] (실시예2)

[0165] 나일론 섬유시료(가로×세로, $6\text{cm}\times 2$, (주)효성의 '토포론')를 준비하고, 상기 실시예1로부터 제조된 PFOE를 3 중량%로 포함하는 가공용액(MC:MeOH=2:1, wt:wt)에 5분동안 침지시켰다. 이후, 상기 나일론 섬유시료를 상온에

서 1분간 방치 한 후, 패딩된 섬유시료의 표면(전면)에 광조사하여, 목적하는 불소관능기를 가지는 나일론 섬유시료(PFOE 나일론 섬유시료)를 수득하였다.

[0166] 구체적으로, 1)섬유시료의 패딩비는 70이고, 2)광조사는 주파장이 UV-C 영역인 수은램프(H형)를 이용하였다. 또한, 이의 제조방법을 하기 도1에 도식화하였다.

[0167] IR (KBr tablet) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: CF_2 or CF_3 (1240cm^{-1})

[0168] 또한 상기 방법으로 제조된, 불소관능기를 가지는 나일론 섬유시료(PFOE 나일론 섬유시료)는 상기 평가방법을 통해 배어남 방지성, 방수성, 방오성 및 세탁내구성을 평가하였다.

[0169] 그 결과는 하기 표1에 도시하였다.

[0170] (실시예3)

[0171] 실시예1에서 사용된 섬유시료 대신 PET 섬유시료(가로×세로, $6\text{cm}\times 2$, (주)효성의 '코트나')를 이용하였다. 또한, 상기 실시예1과 동일한 방법을 통해, 목적하는 불소관능기를 가지는 PET 섬유시료(PFOE PET 섬유시료)를 수득하였다.

[0172] IR (KBr tablet) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: CF_2 or CF_3 (1240cm^{-1})

[0173] 또한 상기 방법으로 제조된, 불소관능기를 가지는 PET 섬유시료(PFOE PET 섬유시료)는 상기 평가방법을 통해 배어남 방지성, 방수성, 방오성 및 세탁내구성을 평가하였다.

[0174] 그 결과는 하기 표1에 도시하였다.

[0175] (비교예1 및 2)

[0176] 상기 실시예1 또는 실시예2에서 사용된 섬유시료를 이용하여, 상기 평가방법을 통해 배어남 방지성, 방수성, 방오성 및 세탁내구성을 평가하였다.

[0177] 비교예1은 나일론 섬유시료(가로×세로, $6\text{cm}\times 2$, (주)효성의 '토프론')를 이용한 것이고, 비교예2는 PET 섬유시료(가로×세로, $6\text{cm}\times 2$, (주)효성의 '코트나')를 이용한 것이다.

[0178] 그 결과는 하기 표1에 도시하였다.

[0179] (비교예3)

[0180] 나일론 섬유시료(가로×세로, $6\text{cm}\times 2$, (주)효성의 '토프론')를 이용하여, 4-하이드록시벤조페논(HBP, 4-hydroxybenzophenone)을 3.0중량% 포함하는 가공용액(MC:MeOH=2:1, wt:wt)에 5분동안 침지시켰다. 이후, 상기 나일론 섬유시료를 상온에서 1분간 방치 한 후, 패딩된 섬유시료의 표면(전면)에 광조사하여, 나일론 섬유시료(HBP 나일론 섬유시료)를 제조하였다. 구체적인 제조방법은 실시예2와 유사할 수 있다.

[0181] 또한 상기 방법으로 제조된, 나일론 섬유시료(HBP 나일론 섬유시료)는 상기 평가방법을 통해 배어남 방지성, 방수성, 방오성 및 세탁내구성을 평가하였다.

[0182] 또한 상기 배어남 방지성 평가 결과를 하기 도2에 도시하였다.

표 1

(섬유시료)	비교예 1 (나일론 섬유)	비교예 2 (PET 섬유)	실시예 2 (PFOE 나일론 섬유)	실시예 3 (PFOE PET 섬유)
배어남 방지성	Failure	Failure	Good	Good
방수도(급)	(1.0)	(1.0)	3.0	4.0
방오도(급)	3.0	2.0	6.0	7.0
세탁내구성	Failure	Failure	Good	Good
세탁내구성(급)	1.0	0	6.0	7.0

[0183]

[0184] 상기 표1에 도시한 바와 같이, 본 발명에 따른 불소관능기를 가지는 섬유는 우수한 방오·방수 특성 및 세탁내

구성을 갖는다. 구체적으로, 본 발명에 따른 불소관능기를 가지는 섬유는 최대 4급의 방수도를 가지며, 최대 7급의 방오도를 갖는다.

[0185] 하기 도2의 a)는 비교예1의 나일론 섬유시료를 이용한 배어남 방지성을 평가한 것이고, 도2의 b)는 본 발명에 따른 불소관능기를 가지는 섬유시료(실시예2, PFOE 나일론 섬유시료)를 이용한 배어남 방지성을 평가한 것이고, 도2의 c)는 혼합용매(MC/MeOH) 처리 후 건조한 섬유를 이용한 배어남 방지성을 평가한 것이고, 도2의 d)는 비교예3에서 제조된 섬유시료(HBP 나일론 섬유시료)를 이용한 배어남 방지성을 평가한 것이다. 즉, 본 발명에 따른 불소관능기를 가지는 섬유는 현저하게 향상된 방오·방수 특성으로 우수한 배어남 방지성을 가짐을 확인하였다.

[0186] 또한 본 발명에 따른 불소관능기를 가지는 섬유는 세탁 후에도 동일하게 구현되는 바, 우수한 세탁내구성을 가짐을 확인하였다.

[0188] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0189] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2

