(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
D06M 15/277

(45) 공고일자 1999년08월02일
(11) 등록번호 10-0214319
(24) 등록일자 1999년05월19일

(21) 출원번호	10-1993-0702857	(65) 공개번호	특1994-0700574
(22) 출원일자	1993년09월23일	(43) 공개일자	1994년02월22일
번역문제출일자	1992년09월23일		
(86) 국제출원번호	PCT/US 92/00592	(87) 국제공개번호	WO 92/17636
(86) 국제출원일자	1992년01월24일	(87) 국제공개일자	1992년10월15일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀랜드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴 국내특허 : 브라질 캐나다 일본 대한민국		
(30) 우선권주장	679,558 1991년04월02일 미국(US)		

(73) 특허권자 미네소타마이닝 앤드 매뉴팩쳐링 캄파니 스프레이그 로버트 월터
미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3엠 센터

(72) 발명자 댐스 루돌프 제이.
벨기에 브뤼셀비-1200 뷸러바드 드 라 월루브 106
데비테 요한 이
벨기에 브뤼셀비-1200 뷸러바드 드 라 월루브 106
매수 크리스토펠 씨
벨기에 브뤼셀비-1200 뷸러바드 드 라 월루브 106

(74) 대리인 나영환

심사관 : 홍재영

(54) 불소-효율이 우수한 발유 및 발수 조성물

요약

본 발명은 플루오로케미칼제, 공중합체 증량제, 및 차폐 이소시아네이트 증량제를 함유하는 조성물에 관한 것이다. 상기 증량제들을 함께 사용할 경우, 한 증량제만을 사용하는 경우보다 플루오로케미칼제의 불소효율이 상당히 향상된다. 또한, 그러한 조성물로 처리된 기재, 기재에 오일- 및 물-반발특성을 부여하는 방법, 및 플루오로케미칼제의 불소-효율을 향상시키는 방법도 개시되어 있다.

명세서

[발명의 명칭]

불소-효율이 우수한 발유 및 발수 조성물

[발명의 상세한 설명]

[발명의 배경]

[기술분야]

본 발명은 발유 및 발수성의 플루오로케미칼 제제를 함유한 수성 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 발유 및 발수성의 플루오로케미칼 제제의 불소효율을 향상시키는 제제에 관한 것이기도 하다. 본 발명은 또한 섬유 기재 물질에 발유 및 발수성을 제공하는 방법에 관한 것이다.

[관련분야의 기술]

플루오로케미칼 제제 또는 조성물이 함유된 발수-, 발유- 및 발오(汚)- 제품은 잘 공지되어 있다. 그러나, 그러한 제품의 상당한 단점은 가격이 비싸다는 점이다. 따라서, 가격을 저하시키기 위해 일명 증량제가 개발되었다. 변성된 합성수지, 왁스, 파라핀, 에멀젼, 및 이와 유사한 제품이 이러한 목적으로 사용되었다.

미국 특허 제 3,849,521호(키리모토외 다수)에는 플루오로알킬-포함 단량체 단위를 포함한 중합체 ; 및 하기 일반식(I)의 단량체 단위와 하기 일반식(II)의 단량체 단위를 포함한 첨가 공중합체를 포함하는 발유 및 발수 조성물이 기재되어 있다 :

$CR_1R_2 = CR_2COOR_4$ (I)

$CH_2 = CR_5CONHCH_2OH$ (II)

상기 식중, R_1, R_2, R_3 및 R_5는 수소원자 또는 메틸기이고, R_4는 C_{1-18}의 알킬기이다.

미국 특허 제 4,834,784 호(다이너외 다수)에는 차폐 이소시아네이트 화합물의 증량제로서의 용도가 기재되어 있는데, 차폐전의 상기 이소시아네이트 화합물은 디페닐메탄 디이소시아네이트거나 또는 분자량이 450 이상인 이소시아네이트 화합물이다.

[발명의 요약]

본 발명은, (A) 발유 및 발수성 플루오로케미칼 제제 ; (B) 하기 일반식(V)의 단량체로부터 유도된 중합단위 (i) 및 하기 일반식(VII)의 단량체로부터 유도된 중합단위 (ii)를 포함하는 공중합체 증량제 ; 및 (C) 차폐 이소시아네이트 증량제를 함유하는 불소-효율의 발유 및 발수 조성물을 제공한다 :

$$CR_1R_2 = CR_3R_4 \qquad (V)$$

$$CH_2 = CR_5X \qquad (VII)$$

상기 식중, R_1, R_2, R_3 및 R_4는 각각 수소, 할로겐, 또는 알킬, 카르복실 또는 아실옥시알킬(즉, $-CO_2$ 알킬)과 같은 유기기이고, R_5는 수소원자 또는 메틸기이며, X는 섬유 기재와 상호반응할 수 있는 작용기를 포함하는 부이다.

본 발명은 또한 상기된 불소-효율 조성물로 처리된 기재와 ; 상기 성분 (B) 및 (C)와 플루오로케미칼 제제를 배합하는 단계를 포함하는, 발유 및 발수성 플루오로케미칼 제제의 불소-효율을 향상시키는 방법을 제공한다.

본 발명의 조성물은 2종류의 증량제중 하나이상을 함유한다. 이들을 조합하면 플루오로케미칼 제제의 불소-효율이 향상되고, 이에 따라 각 개별류의 증량제의 특성을 근거로 하여 예상된 바 보다 훨씬 큰 정도로 플루오로케미칼 처리비용이 절감된다.

본 발명의 조성물중 성분 (A)는 통상적으로 다수개의 플루오로지방족(즉, R_f) 기를 포함한 발유 및 발수성 플루오로케미칼제이다. 그러한 제제는 당업자에게 잘 공지되어 있으며, 다수의 제품이 기성품 제제로서 시판된다.(예, SCOTCHGARD(상표명) 섬유 보호제, 3M).

통상적으로, 본 발명에 유용한 플루오로케미칼 제제는 플루오르화 되고, 안정한, 불활성의 비극성, 바람직하게는 포화된, 1가의, 소유성과 소수성을 지닌 하나 또는 그 이상의 플루오로지방족기(R_f)를 포함하는 플루오로케미칼 화합물 또는 중합체를 포함한다. R_f는 약 3개 이상의 탄소원자를 포함하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3 내지 약 20개의 탄소원자, 가장 바람직하게는 약 6개 내지 약 14개의 탄소원자를 포함하는 것이 바람직하다. R_f는 직쇄, 측쇄, 또는 고리형 플루오르화 알킬렌기 또는 이들의 조합물 또는 직쇄, 측쇄, 또는 고리형 알킬렌기와 이들과의 조합물을 포함할 수 있다. R_f는 중합성 올레핀 불포화부가 없는 것이 바람직하며, 산소, 2가 또는 6가의 황, 또는 질소와 같은 쇄형의 이종원자를 임의로 포함할 수 있다. R_f는 약 40 중량% 내지 약 78 중량%의 볼소, 보다 바람직하게는 약 50 중량% 내지 약 78 중량%의 불소를 포함하는 것이 바람직하다. R_f기의 말단부는 완전 플루오르화된 말단기를 포함한다. 이 말단기는 7개 이상의 불소원자, 예를 들면 $CF_3CF_2CF_2-$, $(CF_3)_2CF-$, $-CF_2SF_5$ 등을 포함하는 것이 바람직하다. 퍼플루오르화 지방족기(즉, 식 C_nF_{2n+1}의 기)가 R_f의 가장 바람직한 실시태양이다.

플루오로케미칼 제제의 예로는, 예를 들어 R_f-포함 우레탄, 우레아, 에스테르, 아민(및 이것의 염), 아미드, 산(및 이것의 염), 카르보디이미드, 구아니딘, 알로파네이트, 뷰렛, 및 이들 기중 2 또는 그 이상을 포함하는 화합물과, 이들의 혼합물 및 배합물이 있다.

R_f기가 포함된 유용한 플루오로케미칼 중합체로는 불소-포함 및 불소-부재 단량체를 비롯한 공중합성 단량체와 플루오로케미칼 아크릴레이트 및/또는 메타크 릴레이트 단량체의 공중합체, 예를 들어 메틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 옥타데실 메타크릴레이트, 폴리(옥시알킬렌)폴리올 올리고머 및 중합체의 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 에스테르, 예를 들어 폴리(옥시에틸렌)글리콜 디메타크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 에틸렌, 비닐 아세테이트, 염화비닐, 비닐리덴 클로라이드, 비닐리덴플루오리드, 아크릴로니트릴, 비닐클로로아세테이트, 이소프렌, 클로로프렌, 스티렌, 부타디엔, 비닐피리딘, 비닐 알킬에테르, 비닐 알킬 케톤, 아크릴산 및 메타크릴산, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, N-메틸올아크릴아미드, 2-(N,N,N-트리메틸암모늄)에틸 메타크릴레이트 등이 있다.

구체적인 플루오로케미칼 제제로는 특허번호 제 2,803,615 호(알브레히트외 다수), 제 2,934, 450 호(브라운), 제 3,068,187 호(볼스태드외 다수), 제 3,094,547 호(하이네), 제 3,329,661 호(스미스외 다수), 제 3,341,497 호(셔먼외 다수), 제 3,398,182 호(퀸트외 다수), 제 3,458,571 호(토콜리), 제 3,462,296 호(래이놀즈 외 다수), 제 3,574,791 호(셔먼외 다수), 제 3,728,151 호(셔먼외 다수), 제 3,896,251 호(란두치). 제 3,916,053 호(셔먼외 다수), 제 4,013,627 호(템플), 제 4,024,178 호(란두치), 제 4,029,585 호(디터), 제 4,034,964 호(셔먼외 다수), 제 4,144,367 호(란두치), 제 4,160,777 호(루다스), 제 4,165,338 호(카츠시마외 다수), 제 4,190,545 호(마샬), 제 4,215,205 호(란두치), 제 4.264,484 호(파텔), 제 4,325,857 호(캄파네리아외 다수), 제 4,340,749 호(파텔), 제 4,401,780 호(스틸), 제 4,426,476 호(장), 제 4,525,305 호(파텔), 제 4,525,423 호(린외 다수), 제 4,529,658 호(슈바츠외 다수), 제 4,540,497 호(장외 다수), 제 4,560,487 호(브린클리), 제 4,564,366 호(파텔), 제 4,565,641 호(장외 다수), 제 4,566,981 호(하웰), 제 4,579,924 호(슈바츠외 다수), 제 4,582,882 호(린외 다수), 제 4,606,737 호(스턴), 제 4,668,406 호(장), 제 4,668,726 호(하웰), 위임일련번호 제 44348USA6A 호(동일자 양도 및 출원)에 기재된 것들이 있는데, 이것들은 본문에 참고 인용된다.

본 발명의 조성물중 성분 (B)는 (i) 하기 일반식(V)의 단량체로부터 유도된 중합 단위 ; (ii) 하기 일반

식(VII)의 단량체로부터 유도된 중합 단위를 포함하는 공중합체 증량제이다 :

$CR_1R_2 = CR_3R_4$ (V)

$CH_2 = CR_5X$ (VII)

상기 식중, R_1, R_2, R_3 및 R_4는 각각 수소, 할로겐, 또는 유기기이고, R_5는 수소 또는 메틸이며, X는 섬유 기재와 상호반응할 수 있는 작용기를 포함하는 부이다.

일반식(V)의 단량체의 예로는 유리-라디칼 중합 가능한 통상류의 에틸렌 화합물, 예를 들면 임의로 할로겐화된 저급 올레핀 탄화수소, 예를들면 에틸렌, 프로필렌, 이소부텐, 3-클로로-2-이소부텐, 부타디엔, 이소프렌, 클로로 및 디클로로부타디엔, 플루오르 및 디플루오로부타디엔, 2,5-디메틸-1,5-헥사디엔 ; 비닐, 알릴 또는 비닐리덴 할라이드, 예를 들어 비닐 또는 비닐리덴 클로라이드, 비닐 또는 비닐리덴 플루오리드, 알릴 브로마이드, 알릴 클로라이드, 메탈릴 클로라이드 ; 스티렌 및 그것의 유도체, 예를 들어 비닐톨루엔, α-메틸스티렌, α-시아노메틸스티렌, 디비닐벤젠, N-비닐카르바졸 ; 비닐 에스테르, 예를 들어 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 이소부티레이트, 비닐 숙시네이트, 비닐 스테아레이트, 디비닐카르보네이트 ; 알릴 에스테르, 예를 들어 알릴 아세테이트 및 알릴 헵타노에이트 ; 알릴 비닐 또는 알킬알릴 에테르, 예를 들어 세틸 비닐, 에테르, 도데실 비닐 에테르, 이소부틸 비닐 에테르, 에틸 비닐 에테르, 2-클로로에틸 비닐 에테르, 테트라알릴옥시에탄 ; 비닐 알킬 케톤, 예를 들어 비닐 메틸 케톤 ; 불포화산, 예를 들어 아크릴산, α-클로로 아크릴산, α-플루오로 아크릴산, 크로톤산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 및 시트라콘산, 및 이들의 무수물 및 에스테르, 예를들어 디메틸 말레이트, 에틸 크로토네이트, 산 메틸 말레이트, 산 부틸 이타코네이트, 및 비닐 알릴, 메틸, 에틸, 부틸 이소부틸, 헥실, 2-에틸헥실, 클로로헥실, 옥틸, 라우릴, 스테아릴 아크릴 레이트 및 메타크릴레이트 ; 올레핀계 실란, 예를들어 비닐트리콜로로실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 및 메타크릴로일옥시프로필 트리메톡실실란 ; 니트릴, 예를들어 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 2-클로로아크릴로니트릴, 2-시아노에틸아크릴레이트, 메틸렌 글루타로니트릴, 비닐리덴 시아나이드, 이소프로필 시아노아크릴레이트와 같은 알킬 시아노아크릴레이트 ; (트리스)-아크릴로일-헥사히드로-s-트리아진 ; 특정 아크릴레이트, 예를 들어 부탄디올 디메타크릴레이트, 디시클로펜테닐 아크릴레이트, 에톡시화 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 이소보닐 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 트리메틸로프로판 트리아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트 ; 아크릴아미드 및 메타크릴아미드 ; 글리콜 또는 폴리알킬렌 글리콜의 모노 또는 디(메트)아크릴레이트, 예를 들어 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 아크릴레이트, 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 및 다양한 분자량의 폴리에틸렌 글리콜의 모노, 디, 및 폴리아크릴레이트 및 메타크릴레이트(CARBOWAX(상표명)으로 시판), 히드록시기로 말단 캡핑된 산화프로필렌과 산화에틸렌의 블록 공증합체(PLURONIC(상표명)으로 시판), 테트라메틸렌옥사이드 글리콜(TERATHANE(상표명)으로 시판), 아미노 또는 디아미노-말단 폴리에테르(JEFFAMINE(상표명)으로 시판) ; 실록산 모노-, 디-, 또는 폴리올의 모노, 디, 및 폴리아크릴레이트, 및 메타크릴레이트 예를 들어 1,3-비스(4-히드록시부틸)테트라메틸 디실록산(페트락 시스템; 펜실베니아 브리스톨소재) ; VP-1610 실록산 디올(박커-독일) ; Q4-3667 실록산 디올(다우 코닝) ; Q4-3557 실록산 디올(다우 코닝) ; 1,3-비스(γ-아미노프로필)테트라메틸 디실록산(페트락 시스템)과 같은 실록산 모노, 디, 또는 폴리아민의 아크릴아미드 및 메타크릴아미드 ; DC-531 실록산 폴리아민(다우 코닝) ; DC-536 실록산 폴리아민(다우 코닝) ; 및 본문에 참고인용된 미국 특허 제 4,728,571호(클레멘스 외 다수)에 기재된 기타의 것들이 있다.

일반식(V)의 단량체의 특히 바람직한 류는 하기 일반식(IX)의 아크릴레이트 단량체이다 :

$CR_6R_7 = CR_8COOR_9$ (IX)

상기 식중, R_6, R_7 및 R_8은 각각 수소원자 또는 메틸기이고, R_9는 C_{1-18}의 알킬기이다.

이들중 바람직한 것은 알킬 크로토네이트, 알킬 아크릴레이트 및 알킬 메타크릴레이트, 예를들어 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 이소아밀 아크릴레이트, 이소아밀 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 옥틸 메타크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 세틸 아크릴레이트, 또는 세틸 메타크릴레이트이다.

공중합체 증량제는 또한 일반식(VII)의 단량체로부터 유도된 중합 단위를 포함한다. 일반식(VII)의 적당한 단량체로는 예를들어 물리적 연루, 공중합체와 기재간의 친핵 반응, 친전자성 반응, 이온 반응, 자유라디칼 반응 또는 유사반응에 의한 공유결합, 또는 이온결합을 통해 섬유 기재와 상호 반응할 수 있는 작용기를 포함하는 것들이 있다. 울, 가죽, 종이, 면, 및 나일론은 히드록실, 아미노, 카르복실, 및 카르복사미도기를 다양하게 포함한다. 본 명세서 및 청구범위의 목적상 섬유 기재와 상호 반응할 수 있는 작용기는 상기 임의의 매카니즘에 의해 섬유와 상호 반응할 수 있는 기를 칭하는 것이다. 그러한 기는 본 발명의 조성물로 처리될 구체적 섬유 기재에 따라 당업자가 쉽게 선택할 수 있다. 기재와 상호반응하기에 적당한 대표적인 기로는 중합성 올레핀, 히드로실화 반응을 진행할 수 있는 올레핀, 에폭시, 아미노, 히드록시, 할로, 할로포르밀, 아지리디노, 카르복시, 설포, 설피노, 설페노, 디히드록시포스피닐, 및 히드록시포스피닐리덴과 같은 산기, 이것의 알칼리 금속염, 및 알칼리-토금속염, 이것의 아민염, 이것의 4차 암모늄염 등, 또는 아미노 및 4차 암모늄기 및 예를 들어 상기 나열된 산류와 이것의 염이 있다.

적당한 작용화 단량체의 예로는 N-메틸올 아크릴아미드 ; N-메틸올 메타크릴아미드 ; 아지리디닐 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 ; 디아세톤 아크릴아미드 및 메타크릴아미드 ; 메틸올화 디아세톤 아크릴아미드 및 메타크릴아미드 ; 2-히드록시-3-클로로프로필 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 ; 히드록시(C_2 내지 C_4)알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 ; 무수 말레산 ; 부타디엔 ; 이소프렌 ; 클로로프렌 ; 알릴 알콜 ; 알릴 글리콜레이트 ; 이소부텐디올 ; 알릴옥시에탄올 ; o-알릴페놀 ; 디비닐 카르비놀 ; 글리세롤 α-알릴에테르, 아크릴아미드 ; 메타크릴아미드 ; 말레아미드 ; 말레이미드 ; N-시아노에틸 아크릴아미드 ; N-이소프로필 아크릴아미드 ; 글리옥살 비스-아크릴아미드 ; 아크릴산 및 메타크릴산의 금속염 ; 비닐 설폰산 및 스티렌 p-설폰산 및 이들의 금속염 ; 모노알릴아민 ; 비닐피리딘 ; N-비닐피롤리돈 ; 2-아크릴아

미도-2-메틸프로판설폰산(AMPS) 및 이것의 염 ; 비닐 아즈락톤 ; 글리시딜 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 ; 알릴 글리시딜 에테르 ; 아크롤린 ; N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 ; N-t-부틸아미노에틸 메타크릴레이트 ; 알릴 메타크릴레이트 ; 디알릴 말레이트 ; 비닐트리에톡시 실란 ; 비닐트리클로로실란 등이 있다.

일반식(VII)의 바람직한 작용화 단량체로는 하기 일반식 (XI)이 단량체를 들 수 있다 :

$CH_2 = CR_5CONHCH_2OH$ (XI)

상기 식중, R_5는 수소원자 또는 메틸기이다.

그러한 단량체를 포함하는 공중합체는 본문에 참고인용된 미국 특허 제 3,849,521 호(키리모토외 다수)에 기재되어 있다. 다른 적당한 공중합체는 당업자에게 잘 공지된 방법을 통해 제조할 수 있다.

본 발명의 조성물 중 성분(C)는 차폐 이소시아네이트이다. 사용하기에 적당한 이소시아네이트(차폐 이전)로는 4,4'-메틸렌디페닐렌디이소시아네이트, 4,6'-디-(트리플루오로메틸)-1,3,벤젠 디이소시아네이트, 2,4-톨루엔디이소시아네이트, 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, o-, m-, 및 p-크실렌 디이소시아네이트, 4,4-디이소시아나토디페닐에테르, 3,3'-디클로로-4,4'-디이소시아나토디페닐메탄, 4,5'-디페닐디이소시아네이트, 4.4'-디이소시아나토디벤질, 3,3'-디메톡시-4,4'-디이소시아나토디페닐, 3,3'-디메틸-4,4'-디이소시아나토디페닐, 2,2'-디클로로-5,5'-디메톡시-4,4'-디이소시아나토 디페닐, 1,3-디이소시아나토벤젠, 1,2-나프틸렌 디이소시아 네이트, 4-클로로-1,2-나프틸렌 디이소시아네이트, 1,3-나프틸렌 디이소시아네이트 및 1,8-디니트로-2,7-나프틸렌 디이소시아네이트와 같은 방향족 디이소시아네이트 ; 3-이소시아나토메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥실이소시아네이트와 같은 지환식 디이소시아네이트 ; 메틸렌디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸-1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트, 및 1,2-에틸렌디이소시아네이트와 같은 지방족 디이소시아네이트 ; 1,3,6-헥사메틸렌트리이소시아네이트와 같은 지방족 트리이소시아네이트 ; 폴리메틸렌폴리페닐이소시아네이트(PAPI)와 같은 방향족 폴리이소시아네이트 ; 및 이소포론 디이소시아네이트(IPDI)와 같은 고리형 디이소시아네이트가 있다.

또한 내부 이소시아네이트-유도부를 포함한 이소시아네이트, 예를 들어 뷰렛-포함 트리-이소시아네이트, 예를들면 모배이에서 시판되는 DESMONDUR(상표명) N-100 ; 이소시아누레이트-포함 트리-이소이사네이트, 예를 들어 헐스 하게(독일)에서 시판되는 IPDI-1890, 및 아제테딘디온-포함 디이소시아네이트, 예를들어 배이어에서 시판되는 DESMONDUR(상표명)TT가 유용하다. 또한 트리-(4-이소시아나토페닐)-메탄 (배이어에서 DESMONDUR(상표명) R로서 시판)과 같은 트리이소시아네이트도 또한 적당하다.

또 다른 적당한 이소시아네이트류는 이소시아네이트-작용성의 저분자량 폴리 우레탄이다. 이들 폴리우레탄은, 예를 들어 헥사메틸렌-1,6-디이소시아네이트, 톨루엔 디이소시아네이트의 각종 이성질체, 디페닐메탄 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트 등과 같은 다작용성, 지방족, 시클로지방족, 아르지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트와 2개 이상, 바람직하게는 3개 이상의 히드록실기를 가진 저분자량의 폴리올을 반응시켜 제조한다. 적당한 저분자량의 폴리올에는 트리메틸올프로판, 1,3,5-헥산트리올, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 프로필렌 글리콜, 헥실렌 글리콜 및 디에틸렌 글리콜이 있다. 또한 트리에탄올아민과 같은 다른 저분자량의 폴리히드록시 화합물도 적당하다.

이들 저분자량의 폴리우레탄은, 폴리올과 초과량의 폴리이소시아네이트를 반응시켜 제조할 수 있다. 반응에서 이소시아나토기에 대한 히드록실기의 당량비는 1:1,3 이상이 바람직하고, 1:1.5 내지 2.5가 더욱 바람직하다.

상기 이소시아네이트는 본 발명의 조성물에서는 차폐 이소시아네이트 형태, 즉 이오시아네이트와 차폐제의 반응 생성물의 형태로 사용되는데, 상기 차폐제는 차폐 이소시아나토기를 포함한 화합물로 처리된 기재가 경화되는 동안 사용된 바와 같은 열조건하에서 이소시아네이트로부터 제거될 수 있다. 종래의 이소시아네이트 차폐제로는 아릴알콜(예, 페놀, 크레졸, 니트로페놀, o- 및 p-클로로페놀, 나프톨, 4-히드록시비페닐) ; C_2 내지 C_8 의 알카논 옥심(예, 아세톤 옥심, 부타논 옥심) ; 아릴티올(예, 티오페놀) ; 유기 활성 수소 화합물(예 ; 디에틸 말로네이트, 아세틸아세톤, 에틸 아세토아세테이트, 에틸 시아노아세테이트, ε-카르롤락탐) ; 나트륨 비설파이트 ; 및 히드록실아민이 있다. 특히 바람직한 차폐 이소시아네이트로는 C_2 내지 C_8 알카논 옥심, 특히 부타논 옥심으로 차폐된 것들이 있다. 그러한 차폐된 이소시아네이트는, 예를 들어 이소시아네이트를 포함하는 조성물로 처리된 기재의 경화과정동안 비교적 저온에서 탈-차폐될 수 있다.

상기된 차폐 이소시아네이트중 일부는, 본문중에 참고인용된 미국 특허 제 4,834,764 호(다이너외 다수)에 개시되어 있다. 다른 것들은 당업자에게 잘 공지된 방법을 통해 제조할 수 있다.

본 발명의 조성물은 상기 조성물로 처리된 섬유 기재에 반발특성을 부여하는데 효과적인 양의 플루오로케미칼 제제를 함유한다. 유효량 포함된 플로오로케미칼 제제의 양은 당업자가 쉽게 결정할 수 있으며, 사용된 구체적 플루오로케미칼 제제의 양 및 사용된 공중합체와 차폐 이소시아네이트 증량제의 양에 좌우된다.

공중합체 증량제 및 차폐 이소시아네이트 증량제의 합성량은, 플루오로케미칼 제제의 불소 효율을 향상시키는데 효과적인 양으로 존재한다. 각 증량제의 양은, 한가지 증량제만으로 제공되는 항상도보다 높은 정도로 불소 효율이 향상될 정도의 양이 바람직하다.

본문중에 사용된 불소 효율의 향상은 하기 규정된 테스트 방법으로 반발특성을 측정한 결과 플루오로케미칼 제제를 함유한 조성물중의 불소 단위중량당 상기 제제에 의해 부여되는 반발 특성의 향상을 지칭한다. 다시 말해, 동일하거나, 이보다 낮은 농도의 플루오로케미칼 제제를 함유한 조성물중에 중량제(들)를 첨가함에 따라 성능이 향상되는 경우, 증량제(또는 증량제 조합물)는 제시된 플루오로케미칼 제제의 불소효율을 향상시킨다.

통상적으로, 증량제의 상대량은 약 1:20 내지 약 20:1, 바람직하게는 약 1:4 내지 약 4:1, 보다 바람직하

게는 약 2:1 내지 약 1:2, 가장 바람직하게는 약 1:1이다. 통상적으로, 플루오로케미칼 제제의 양은 공중합체 및 차폐 이소시아네이트 증량제의 합성량 100 중량부를 기준으로 하여 약 20 내지 약 2,000, 바람직하게는 40 내지 약 900, 가장 바람직하게는 약 100 내지 약 400 중량부이다.

본 발명의 조성물을 섬유 기재, 예를 들어 의복용도로서의 직물에 대한 처리물로 사용하는 경우에는, 처리된 기재가 미처리된 기재의 중량을 기준으로 약 0.1 내지 약 0.6 중량%의 플루오로케미칼 제제를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 처리된 기재는 플루오로케미칼 제제, 공중합체 증량제, 및 차폐 이소시아네이트 중량제를 함유하는데, 이들의 총량은 미처리된 기재의 중량을 기준으로 약 0.1 중량% 내지 약 1 중량%인 것이 바람직하다.

기재에 합성될 조성물의 양, 기재의 질량 및 기재의 흡입율을 안다면, 임의의 적당한 방법을 통해 본 발명의 조성물을 기재에 도포할 수 있다, 예를 들어, 수성분산액 형태로 조성물을 제조하여 그것으로 기재를 처리할 수 있다. 분산액은 통상적으로 물 ; 상기 분산액으로 처리된 기재에 반발특성을 부여하는데 효과적인 양의 조성물 ; 및 분산액을 안정화하는데 효과적인 양의 유화제를 함유할 것이다. 물은 본 발명의 조성물 100 중량부를 기준으로 약 70 중량부 내지 약 900 중량부의 양으로 존재하는 것이 바람직하다. 유화제는 본 발명의 조성물 100 중량부를 기준으로 약 1 내지 약 25중량부, 바람직하게는 약 5 내지 약 10 중량부의 양으로 존재한다. 종래의 양이온성 유화제, 비이온성 유화제, 음이온성 유화제, 및 양쪽 이온성 유화제가 적당하다.

기재를 효과적으로 처리하기 위해서는, 기재를 분산액중에 침지시킨후 포화될 때 까지 교반한다. 이어서, 포화된 기재를 패더/롤러에 통과시킴으로써 과량의 분산액을 제거한 후, 분산액 매질(예, 물, 에틸렌 글리콜, 또는 이들의 혼합물)이 제거될 수 있는 충분한 시간동안 비교적 저온(예, 70℃)의 오븐에서 건조시키고, 경화된 처리 기재가 제공되기에 충분한 시간동안 충분한 온도에서 경화시킨다. 경화처리는 약 40℃ 내지 약 200℃의 온도에서 수행할 수 있는데, 이는 사용된 구체적 조성물에 따라 좌우된다. 통상적으로, 약 155℃의 온도에서 약 5분동안 처리하는 것이 적당하다. 경화된 처리 기재는 실온으로 냉각시킨후, 필요에 따라 예를 들어 우의와 같은 의복에 삽입하거나 의복 형태로 제조할 수 있다.

본 발명의 플루오르화 화합물을 기재에 잘 고정시키기 위해서는, 기재와의 상호반응을 촉진시킬 수 있는 특정 첨가제, 중합체, 열-축합성 생성물 및 촉매를 분산액중에 첨가하는 것이 종종 바람직하다. 이것들로는 우레아 또는 멜라민과 포름알데히드의 축합물 또는 예비 축합물(본원에서는 종종 수지로 칭함)이 있다.

다른 보조 증량제를 단독으로 또는 서로 혼합하여 사용할 수 있다. 적당한 보조 증량제로는 파라핀 ; 알킬 케톤 또는 이것의 유도체를 함유한 조성물 ; 실록산 ; 스테아르아미도메틸피리디늄의 클로로히드레이트 ; 지방산과 멜라민 또는 우레아 유도제의 축합물(예, 스테아르산과 헥사메톡시메틸멜라민과의 반응에서 수득된 생성물), 지방산과 폴리아미드의 축합물(예, 스테아르산과 디에틸렌트리아민의 반응 생성물) 및 이들의 에피클로로히드린 부가생성물이 있다. 또한 알루미늄 스테아레이트, 지르코늄 아세테이트, 옥시염화 지르코늄과 같은 무기 또는 유기산의 염 또는 크롬 스테아라토클로라이드와 같은 워너 착물을 사용할 수 있다.

본 발명의 조성물로 처리된 기재의 연도 또는 경도를 향상시킬 필요가 있는 경우에는, 특정 폴리에틸렌, 폴리디메틸실록산, 변성 히드로겐알킬폴리실록산, 또는 당업자에게 공지된 다른 물질과 같은 연화제를 사용할 수 있다.

본 발명의 조성물과 함께, 폴리글리콜, 전분, 덱스트린, 카제인과 같은 콜로이드, 사이징 제제, 고정 또는 보유제, 내변형성, 세척능, 방화 또는 대전방지성을 향상시키는 물질, 완충제, 살균제, 광학 표백제, 가압제, 무기염, 계면활성제, 또는 침투를 증진시키는 팽윤제와 같은 보조 생성물을 사용할 수도 있다. 적당한 구체적 보조 생성물 및 이것의 양은 당업자가 쉽게 선택할 수 있다.

기재에 발유 및 발수 특성을 제공하는 것 이외에도, 본 발명의 조성물을 사용하면 접착방지 특성이 제공되고, 용매 또는 응집 화학 물질로부터 기재를 보호할 수 있다. 이것들은 또한 텍스타일, 종이, 또는 가죽에 대한 방오성 및 오염물 방출과 같은 용도로 사용될 수 있다. 또한 , 이것들은 대전방지 특성, 박리방지성, 이형특성, 부식억제 특성, 또는 오염방지 특성과 같은 특성을 부여하는데 사용될 수 있다.

본 발명의 조성물로 처리된 기재는 하기된 테스트 방법으로 테스트하였다.

[물 분사 테스트(SR)]

미국 연합 텍스타일 화학자 및 색채 연구가의 기술편람(1977, 53, 245)에 기재된 AATCC 테스트 방법 22-1977, 발수성 : 분산 테스트를 사용하여, 물에 의한 습윤화에 대한 처리 기재의 내성을 측정하였다. 샘플은 0 내지 100 등급으로 측정했는데, 0은 기재의 상위 및 하단표면이 완전히 젖음을 나타낸 것이고, 100은 전혀 젖지 않음을 나타낸 것이다.

[발유 테스트(OR)]

AATCC 기술편람(1977, 53, 223)에 기재된 AATCC 테스트 방법 118-1975, 발유성 : 탄화수소 저항 테스트를 이용하여, 본 발명의 화합물로 처리된 기재의 발유성을 측정하였다. 이러한 테스트는, 일정 범위의 표면장력을 가진 일련의 탄화수소액에 의한 습윤화에 대한 기재의 내성을 측정하는 것이다. 값은 0(최소의 반발도) 내지 8(최고의 반발도) 이었다.

[세탁 방법]

하기 실시예에서는 하기 제시된 방법을 이용하여 5x 세탁 또는 5 세탁으로 지칭된 처리된 기재샘플을 제조하였다.

통상적으로 사각형인 400㎠ 내지 약 900㎠ 시트의 처리된 기재샘플 230g을 밸러스트 샘플(통상적으로 사각형의 감침처리된 8100㎠ 시트형태의 8oz 직물 1.9kg)과 함께 세탁기내에 넣었다. 종래의 세제(TIDE, 46g)를 첨가한후 세탁기에 많은 양의 뜨거운 물(49℃ ± 3℃)을 채웠다. 12분의 일반 세탁 사이클을 사용

하여 기재와 밸러스트 부하물을 5회 세탁한 후 약 45분동안 온도가 맞춰진 통상의 의복 건조기내에서 밸러스트와 기재를 함께 건조시켰다. 각 기재직물에 적당한 것으로 지시된 온도로 맞춰진 손다리미를 사용하여 건조된 기재를 다렸다.

[드라이 크리닝 방법]

AATCC 테스트 방법 7-1975(8.1 참고)에 제시된 바와 같이, 하기 실시예에 드라이 크리닝으로 지칭된 기재 샘플을 처리했다.

다음에는 하기 실시예에 사용된 증량제 및 플루오로케미칼의 제조방법을 기재한다. 또한 실시예에 사용된 몇가지의 시판되는 플루오로케미칼제도 다음에 기재한다.

[중간물 A]

약 30분동안 실온에서 2-부타논 옥심(26.1g, 0.3몰, 서보 컴패니에서 시판, 네덜란드, SERVOXIME(상표명) Y-205)을 PAPI(40.8g, 0.3 당량, 폴리페닐 폴리이소시아네이트, 업죤, 136 당량, 구조식,



(단, n의 평균값은 0.7임))에 첨가했다.

반응온도를 60℃로 상승시킨후 2시간동안 유지시켰다. 이어서 반응 혼합물을 약 86g의 에틸 아세테이트를 사용하여 에틸 아세테이트중의 40% 고형물로 희석시켰다. 맑은 갈색의 유기용액이 수득되었다.

별도의 플라스크내에 MARLOWET(상표명) 5401 양이온 유화제(5.7g, 총 고형물을 기준으로 10 중량%, 휠스, 독일), 에틸렌 글리콜(35g, 총 고형물을 기준으로 60중량%) 및 탈이온수(171g, 총 고형물을 기준으로 300 중량%)를 넣었다.

이 용액을 약 40℃로 가온시킨 후 역시 약 40℃에서 매우 강력히 혼합하면서 유기 용액에 첨가하였다. 우유형태의 예비-에멀젼을 수득하여, 약 40℃에서 300 바의 압력하에 MANTON-GAULIN(상표명) 유화제에 3회 통과시켰다. 감압하에 용매를 제거한 후 연한 갈색의 분산액을 수득하였다. 이 분산액은 20%의 고형물로 희석하여 여과한 후 저장하였다.

[중간물B]

2-에틸헥실 메타크릴레이트(59.4g, 0.3몰), N-메틸올아크릴아미드(1.5g, 0.014몰), ETHOQUAD(상표명) 18/25 양이온 유화제(악조, 네덜란드, 3g, 총 고형물을 기준으로 약 5 중량%), t-도데실 머캡탄(0.15g, 총 고형물을 기준으로 0.25 중량%) 및 V-50(상표명) 개시제(2,2'-아조비스〔2-메틸프로판이미다미드〕디히드로클로라이드, 와코, 일본〕 0.12g, 총 고형물을 기준으로 약 0.2 중량%) 및 탈이온수(140g)를 혼합했다. 상기 혼합물을 탈기시킨 후 16시간동안 75℃에서 가열하였다. 거의 투명한 분산액이 수득되었다.

[중간물C]

플루오르화 단량체와 불소-부재 공단량체의 그라프트 공중합체를 함유한 분산액을 미합중국 특허 제 3,068,187 호(볼스태드 외 다수, 실시예 5)에 기재된 바와 같이 제조하였다.

[중간물 D]

N-에틸 퍼플루오로옥틸설폰아미도에탄올(ETFOSE, 40.8g, 0.3 당량), 무수 에틸 아세테이트(100g) 및 4방울의 디부틸틴디라우레이트의 혼합물을 환류하에 (약 78℃) 4시간 동안 가열하였다. 이어서 2- 에틸헥산올(13g, 0.1 몰)을 첨가한후 다시 6시간 동안 환류하에 반응을 계속하였다. 이로써 맑은 갈색용액을 수득하였다. 상기 중간물 A에 기재된 방법에 따라 반응 생성물을 유화시켰다. 흐린 갈색 분산액을 수득한후, 고형물 함량이 20%가 될 때까지 물로 더욱 희석시켜 여과한후, 저장하였다.

동일한 합성방법 및 유화방법을 이용하여 중간물 E를 제조하였다. PAPI(40.8g, 0.3 당량), N-메틸퍼플루오로옥틸설폰아미도에탄올(44.7g, 0.1 당량), 및 2-부타논 옥심(17.4g, 0.2몰)을 반응시킴으로써 차폐된 이소시아네이트기를 함유한 플루오로케미칼 우레탄 조성물을 수득하였다.

[중간물 F]

LODYNE(상표명) 921C[149g, 0.24몰, 일반식 $C_nF_{2n+1}CH_2CH_2SH$(식중, n은 6,8,10,12,14…, n의 평균값은 약 10)의 텔로머 머캡탄, 시바-가이기에서 시판], 2-부틴-1,4-디올(11g, 0.13몰) 및 헥사플루오로크실렌(100g)을 합성하였다. 이 혼합물을 62℃로 가온한후 10g의 디클로로메탄중의 VAZO(상표명) 52 개시제 [2,2'-아조비스-(2,4-디메틸발레로니트릴), 5g,듀퐁] 용액을 4시간동안 첨가했다. 반응은 70℃에서 4시간 동안 지속하였다. 이로써 흐린 담황색의 반응 혼합물이 형성되었다. 무수 에틸 아세테이트(100g) 및 트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트(22g, 0.1몰 TMDI, 배이어)를 첨가한후 반응 혼합물을 80℃로 가열하였다. 이어서 디부틸틴 디라우레이트 촉매(0.2g)를 첨가한후 95℃에서 반응을 8시간동안 지속하였다. DDI(51g, 0.08몰, 이량체 디이소시아네이트, 헨켈) 및 메틸디에탄올아민(6g, 0.05몰)을 첨가했다. 이어서 반응을 4시간동안 90℃에서 지속하여 맑은 갈색의 용액을 수득하였다. 200g의 용액에 101g의 부틸 아세테이트, 3.5g의 아세트산 및 87g의 에틸렌 글리콜을 첨가했다. 생성된 유기용액은 75℃로 가온했다.

별도의 플라스크내에서 463g의 탈이온수중 5.2g의 MARLOWET(상표명) 5401 계면활성제(총 고형물을 기준으로 약 5 중량%)용액을 75℃로 가열하였다. 강력히 교반하면서, 이 수용액을 유기용액에 첨가했다. 수득된 예비-에멀젼은 약 70℃ 내지 75℃의 온도 및 300바의 압력에서 예비가열된 MANTON-GAULIN(상표명) 유화제에 5회 통과시켰다. 이로서 미세에멀젼을 수득하였다. 이어서 모든 용매를 제거하고(약 5mmHg 진공상태의

50℃) 흐린 갈색 분산액을 여과한후 저장하였다.

[중간물 G]

N-메틸퍼플루오로옥틸설폰아미도에틸 아크릴레이트(61.1g, 0.1몰), 2-머캡토에탄올(1.95g, 0.025몰), 에틸 아세테이트 40g 및 AIBN(0.12g, 총 고형물을 기준으로 0.2 중량%)을 혼합하고, 탈기시킨 후 16시간동안 환류하에 (약 80℃)가열하였다. 반응혼합물을 실온으로 냉각시킨후, PAPI(10.2g, 0.075 당량)을 2방울의 디부틸틴 디라우레이트 촉매와 함께 첨가했다. 이어서 반응 혼합물을 5시간 동안 환류하에 가열하였다. 이어서 반응물을 약 60℃로 냉각시킨후 4.35g의 2-부타논 옥심(0.05몰)을 첨가했다. 반응은 70℃에서 2시간동안 지속하였다. 중간물 A에 기재된 방법을 사용하여 70℃에서 반응 생성물을 유화시켰다. 흐린 갈색 분산액을 수득하여, 여과한후, 저장하였다.

[중간물 H]

3M 사에서 시판하는 플루오로케미칼 아크릴레이트 공중합체인 FC-217.

[중간물 I]

3M 사에서 시판하는 플루오로케미칼 카르보디이미드 포함 조성물인 FC-352.

[중간물 J]

3M 사에서 시판하는 플루오로케미칼 포함 에스테르인 FC-353.

[중간물 K]

N-알릴퍼플루오로옥틸설폰아미드(54g, 0.1 당량), 폴리메틸히드로겐실록산(12g, 0.2 당량 BAYSILONE-ÖL(상표명) MH15 실리콘, 배이어, 일반식 $(CH_3)_3SiO[(CH_3)(H)SiO]nSi(CH_3)_3$, 식중 n=40)과 부틸 아세테이트(60g)를 혼합하였다. 이 혼합물을 110℃로 가열한후 2-부타논중 H_2Pt_{116}의 1% 용액 1mL를 첨가했다. 30분후, 모노비닐에스테르(2g, 0.01몰, VEORA(상표명)10, 쉘) 및 0.3mL의 1%촉매용액을 첨가했다. 이어서 반응물을 126℃에서 1시간동안 가열함으로써 담갈색 용액을 수득하였다. 중간물 H에 기재된 방법, 성분, 및 양을 사용하여 30℃에서 물질을 유화시켰다. 이어서 담갈색 분산액을 수득하여, pH를 7로 적정하고, 에멀젼을 여과한 후 저장하였다.

[중간물 L]

3M 사에서 시판하는 플루오로케미칼 에스테르, 플루오로케미칼 우레탄, 및 플루오로케미칼 아크릴레이트 공중합체의 혼합물을 함유한 조성물인 FC-247.

[중간물 M]

3M 사에서 시판하는 플루오로케미칼 우레탄과 플루오로케미칼 공중합체의 혼합물을 함유한 조성물인 FC-214.

[중간물 N]

3M 사에서 시판하는 플루오로케미칼 카르보디이미드와 플루오로케미칼 아크릴레이트 공중합체의 혼합물을 함유한 조성물인 FC-270.

[중간물 O]

중합병내에 N-메틸 퍼플루오로옥틸설폰아미도에틸 아크릴레이트(30.6g, 약 0.050몰, MeFOSEA), 2-에틸헥실 아크릴레이트(8.1g, 약 0.044몰), 2-히드록시에틸 아크릴레이트(0.7g, 약 0.006몰), 2g의 ETHOQUAD(상표명) 18/25 유화제(악조, 네덜란드), 3차 도데실머캡탄(0.2g, 총 단량체를 기준으로 0.5 중량%), V-50(상표명) 개시제(2,2'-아조비스[2-메틸프로판이미다미드], 0.08g, 와코, 일본), 아세톤(15g) 및 탈이온수(78g)를 넣었다. 이 반응 혼합물을 탈기시키고, 중합병의 마개를 막은 후 70。C의 세탁계내에 16시간동안 넣어서 유지시켰다. 생성된 거의 투명한 분산액은 여과한후 저장하였다.

[중간물 P]

중간물 O의 방법에 따라, MeFOSEA, 옥타데실 메타크릴레이트, 및 폴리디메틸실록산 모노메타크릴레이트(분자량, 약 2000)를 분자비 80:15:5로 반응시켰다. 이로써 거의 투명한 분산액이 수득되었다.

[중간물 Q]

헥사메톡시메틸멜라민(39g, 0.1몰, CYMEL(상표명)303, 어메리칸 사이나미드), 일반식 $C_nF_{2n+1}CH_2CH_2SH$(232g, 0.4몰, 평균 n은 약 10, 평균분자량은 약 580, 아토켐, 프랑스)의 플루오로케미칼 머캡탄 및 p-톨루엔설폰산(0.42g)을 혼합한후 90℃에서 가열하였다. 증류를 통해 메탄올을 배출 제거하였다. 2시간동안 온도를 180℃로 상승시킨후 4시간동안 그 온도로 유지시켰다. 약 80℃로 냉각시킨후, 헥사플루오로크실렌 용매를 첨가함으로써 40%의 고형물 용액(총 348g의 헥사플루오로크실렌을 사용함)을 제조하였다. 중간물 F에 기재된 방법에 따라 이 용액으로 분산액을 제조하였다. 이 분산액을 여과한후 저장하였다.

상기 중간물을 상기 언급된 테스트 방법에 따라 단독으로, 그리고 하나의 증량제와 혼합하거나 또는 2종 증량제의 혼합물과 함께 테스트하였다. 하기된 통상적인 방법에 따라 제제를 조제한 후 직물을 처리하였다.

[제조 및 처리방법]

상기 중간물 C-Q에 기재된 플루오로케미칼제를 제공하여 소정량의 적당한 각 플루오로케미칼제, 공중합체 증량제, 및 차폐 이소시아네이트 증량제가 수용된 처리배스내에서 조제한후, 지시된 고형물 함량하에 직

물상에 패딩 도포하여 처리하였다. 처리후에는, 기재를 건조시켜 10분동안 150℃에서 경화시켰다.

본 발명의 목적 및 잇점은 하기 실시예를 통해 부가로 설명된다. 이들 실시예에 언급된 구체적 물질 및 그 양, 다른 조건 및 세부사항에 의해 본 발명이 국한 되지는 않는다.

[실시예 1-24 및 비교예 C-1 내지 C-45]

플루오로케미칼제를 단일 증량제 및 증량제 조합물과 함께 조제한 후 0.4%의 총고형물 상태에서 폴리에스테르/면직(50/50) 직물을 처리하였다.

결과는 하기 표 1에 제시하는데, 여기에서 FC는 플루오로케미칼제를 지칭하고 중량%는 플루오로케미칼제와 중량제(들)의 합성중량을 기준으로한 퍼센트를 지시하는 것이다.

[표 1a]

실시예	FC (중량%)	증량제 1 (중량%) (중간물B)	증량제 2 (중량%) (중간물A)	처음 OR	처음 SR	5 세탁 OR	5 세탁 SR	1드라이크리닝 OR	1드라이크리닝 SR
			플루오로케미칼 : 중간물 C						
C-1	100	--	--	5	90	3	60	4	80
C-2	80	20	--	5	100	4	80	5	80
C-3	80	--	20	5	100	3	80	5	80
1	80	10	10	5	100	4	90	5	80
2	70	20	10	5	100	4	90	5	80
			플루오로케미칼 : 중간물 D						
C-4	100	--	--	5	90	3	50	0	0
C-5	80	20	--	6	90	5	80	0	0
C-6	80	--	20	5	90	4	90	0	0
3	80	10	10	5	100	5	90	0	0
4	70	20	10	5	100	5	90	0	0

[표 1b]

			플루오로케미칼 : 중간물 E						
C-7	100	--	--	2	100	2	80	1	70
C-8	80	20	--	4	100	3	90	3	90
C-9	80	--	20	2	100	3	90	2	90
5	80	10	10	4	100	4	100	3	100
			플루오로케미칼 : 중간물 F						
C-10	100	--	--	5	100	4	60	5	80
C-11	80	20	--	5	100	4	70	4	70
C-12	80	--	20	5	100	4	90	4	80
6	80	10	10	6	100	5	100	6	90
7	70	20	10	5	100	4	90	5	90
			플루오로케미칼 : 중간물 G						
C-13	100	--	--	5	100	5	80	5	90
C-14	80	20	--	6	100	5	90	6	90
C-15	80	--	20	6	100	5	90	5	90
8	80	10	10	6	100	5	100	6	100
9	70	20	10	6	100	5	100	6	100
			플루오로케미칼 : 중간물 H						
C-16	100	--	--	5	80	0	0	5	70
C-17	80	20	--	6	100	2	60	6	90
C-18	80	--	20	5	100	3	80	5	90
10	80	10	10	5	100	3	90	6	90
11	70	20	10	5	100	4	90	6	90
			플루오로케미칼 : 중간물 I						
C-19	100	--	--	3	80	2	70	0	0
C-20	80	20	--	3	80	2	80	0	0
C-21	80	--	20	3	80	2	80	1	0
12	80	10	10	3	90	2	80	1	0
13	70	20	10	3	90	2	80	1	0

[표 1c]

플루오로케미칼 : 중간물 J									
C-22	100	--	--	7	50	1	0	0	0
C-23	80	20	--	7	60	2	50	0	0
C-24	80	--	20	7	60	3	50	0	0
14	80	10	10	7	70	6	60	0	0
15	70	20	10	7	80	5	60	0	0
플루오로케미칼 : 중간물 K									
C-25	100	--	--	4	100	4	80	3	50
C-26	80	20	--	4	100	4	80	3	70
C-27	80	--	20	4	100	4	90	3	70
16	80	10	10	4	100	4	90	3	80
플루오로케미칼 : 중간물 L									
C-28	100	--	--	6	80	3	50	3	0
C-29	80	20	--	6	80	4	60	3	60
C-30	80	--	20	6	90	3	70	3	70
17	80	10	10	6	90	4	70	4	70
플루오로케미칼 : 중간물 M									
C-31	100	--	--	5	80	4	50	0	0
C-32	80	20	--	5	80	4	60	3	60
C-33	80	--	20	5	90	4	60	3	60
18	80	10	10	5	90	4	80	4	70
플루오로케미칼 : 중간물 N									
C-34	100	--	--	4	100	3	80	3	90
C-35	80	20	--	5	100	4	90	3	90
C-36	80	--	20	5	100	4	90	4	90
19	80	10	10	5	100	4	90	4	90

[표 1d]

플루오로케미칼 : 중간물 O									
C-37	100	--	--	6	80	0	0	6	6
C-38	80	20	--	7	90	5	60	7	7
C-39	80	--	20	5	100	5	100	5	8
20	80	10	10	6	100	6	100	6	80
21	70	20	10	7	100	7	90	7	80
플루오로케미칼 : 중간물 P									
C-40	100	--	--	6	80	0	0	0	0
C-41	80	20	--	6	80	4	70	4	80
C-42	80	--	20	6	90	2	60	3	70
22	80	10	10	6	90	5	80	5	90
플루오로케미칼 : 중간물 Q									
C-43	100	--	--	5	100	3	90	4	70
C-44	80	20	--	6	100	4	90	4	80
C-45	80	--	20	5	100	4	90	4	80
23	80	10	10	6	100	4	100	4	90
24	70	20	10	6	100	4	100	4	80

표 1의 결과를 통해, 2종의 증량제중 하나와 함께 광범위한 플루오로케미칼제중 임의의 것을 함유한 본 발명의 조성물이 오직 하나의 증량제만을 함유한 비교예의 조성물에 비해 우수한 결과를 냄을 알 수 있다. 비교예에 비해 월등한 발유성 및 발수성이 수득되었고, 불소 효율도 향상되었다.

[실시예 25-42 및 비교예 C-46 내지 C-72]

상기 실시예 1-24와 관련 기재된 바와 같이, 제제를 조제한 후 총 고형물 함량이 0.6%인 상태에서 100%면 직물을 사용하는데 사용하였다.

[표 2a]

실시예	FC (중량%)	증량제 1 (중량%) (중간물B)	증량제 2 (중량%) (중간물A)	처음 OR	처음 SR	5 세탁 OR	5 세탁 SR	1드라이크리닝 OR	1드라이크리닝 SR
			플루오로케미칼 : 중간물 C						
C-46	100	--	--	4	80	3	70	4	70
C-47	80	20	--	5	80	4	80	5	70
C-48	80	--	20	5	90	4	80	5	80
25	80	10	10	5	90	4	80	5	80
26	70	20	10	5	100	3	80	5	80
			플루오로케미칼 : 중간물 D						
C-49	100	--	--	5	80	2	50	0	0
C-50	80	20	--	5	80	4	80	0	0
C-51	80	--	20	5	90	4	80	0	0
27	80	10	10	5	90	4	80	0	0
28	80	20	10	5	90	5	90	0	0
			플루오로케미칼 : 중간물 F						
C-52	100	--	--	5	90	4	60	5	60
C-53	80	20	--	5	90	3	70	4	70
C-54	80	--	20	5	100	4	90	4	80
29	80	10	10	6	100	6	90	6	80
30	70	20	10	6	100	5	90	5	80
			플루오로케미칼 : 중간물 G						
C-55	100	--	--	6	100	5	80	5	80
C-56	80	20	--	6	100	5	80	6	80
C-57	80	--	20	6	100	5	90	5	90
31	80	10	10	6	100	5	90	6	90
32	70	20	10	6	100	5	90	6	90

[표 2b]

			플루오로케미칼 : 중간물 H						
C-58	100	--	--	4	70	0	0	4	0
C-59	80	20	--	5	80	1	60	5	70
C-60	80	--	20	5	90	4	80	5	80
33	80	10	10	5	100	3	80	5	90
34	70	20	10	5	100	4	80	5	90
			플루오로케미칼 : 중간물 I						
C-61	100	--	--	3	80	1	60	0	0
C-62	80	20	--	4	80	2	60	0	50
C-63	80	--	20	3	80	2	80	0	70
35	80	10	10	4	80	2	80	1	70
36	70	20	10	4	80	2	80	0	60
			플루오로케미칼 : 중간물 J						
C-64	100	--	--	7	50	0	0	0	0
C-65	80	20	--	6	60	0	50	0	0
C-66	80	--	20	7	60	5	50	0	0
37	80	10	10	7	70	5	60	0	0
38	70	20	10	7	70	5	60	0	0
			플루오로케미칼 : 중간물 O						
C-67	100	--	--	5	70	0	0	5	70
C-68	80	20	--	6	80	2	60	6	70
C-69	80	--	20	5	90	5	80	5	90
39	80	10	10	6	90	6	80	6	90
40	70	20	10	7	90	6	80	7	80
			플루오로케미칼 : 중간물 Q						
C-70	100	--	--	4	90	3	70	3	70
C-71	80	20	--	5	90	3	80	3	80
C-72	80	--	20	4	100	3	90	3	80
41	80	10	10	5	100	4	90	4	80
42	70	20	10	4	100	4	90	4	80

표 2의 결과를 통해, 본 발명의 일부 조성물이, 효율적으로 처리하기 힘든 것으로 공지된 직물인 면직에 대해서 조차도 비교예의 해당 조성물에 비해 불소 효율이 향상되고 월등한 결과가 산출되었음을 알 수 있다.

당업자들은 본 발명의 영역 및 기술사상에서 벗어나지 않는 한 본 발명을 다양하게 조절 및 변경시킬 수 있음을 알 것이다. 본 발명은 본문중에 제시된 실시태양에 국한되지 않는다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(A) 발유 및 발수성 플루오로케미칼제 ; (B) (j) 하기 일반식(V)의 단량체로부터 유도된 중합 단위, 및 (ii) 하기 일반식(VII)의 단량체로부터 유도된 중합 단위를 포함하는 공중합체 증량제 ; 및 (C) 차폐된 이소시아네이트 증량제를 함유하는 불소-효율의 발유 및 발수 조성물로서, 상기 플루오로케미탈제는 상기 조성물로 처리된 섬유 기재에 반발특성을 부여하는데 효과적인 양으로 존재하고, 상기 공중합체 증량제 및 차폐된 이소시아네이트 증량제는 함께 플루오로케미칼제의 불소효율을 향상시키는데 효과적인 합성량으로 존재하며, 각 증량제는 한 증량제만을 사용했을 때 보다 불소효율이 더 크게 향상될 정도의 양으로 존재하는 조성물 :

$CR_1R_2 = CR_3R_4$ (V)

$CH_2 = CR_5X$ (VII)

상기 식중, R_1, R_2, R_3 및 R_4는 각각 수소, 할로겐, 또는 유기기이고, R_5는 수소원자 또는 메틸기이며, X는 섬유 기재와 상호 반응할 수 있는 작용기를 포함하는 부이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 공중합체 증량제가, (i) 하기 일반식(IX)의 단량체로부터 유도된 중합 단위 ; 및 (ii) 하기 일반식(XI)의 단량체로부터 유도된 중합 단위를 포함하는 조성물 :

$CR_6R_7 = CR_8COOR_9$ (IX)

$CH_2 = CR_5CONHCH_2OH$ (XI)

상기 식중, R_5는 수소원자 또는 메틸기이고, R_6, R_7, 및 R_8은 각각 수소원자 또는 메틸기이며, R_9는 C_1 내지 C_{18}의 알킬기이다.

청구항 3

제2항에 있어서, 공중합체 증량제가, (i) 알킬 크로토네이트, 알킬 아크릴레이트, 및 알킬 메타크릴레이트로 이루어진 군중에서 선택된 단량체로부터 유도된 중합 단위 ; 및 (ii) 하기 일반식(XI)의 단량체로부터 유도된 중합 단위를 포함하는 조성물 :

$CH_2 = CR_5CONHCH_2OH$ (XI)

상기 식중, R_5는 수소원자 또는 메틸기이다.

청구항 4

제1항에 있어서, 차폐된 이소시아네이트 증량제가 차폐된 이소시아네이트-작용성의 저분자량 폴리우레탄인 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 차폐된 이소시아네이트 증량제가 차폐된 방향족 이소시아네이트인 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 차폐된 이소시아네이트 증량제가 2-부타논 옥심으로 차폐된 폴리페닐폴리이소시아네이트인 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 공중합체 증량제가 2-에틸헥실 메타크릴레이트로부터 유도된 중합 단위 및 N-메틸을 아크릴아미드로부터 유도된 중합 단위를 포함하는 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 증량제가 약 1:20 내지 약 20:1의 상대량으로 존재하는 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 증량제가 약 1:4 내지 약 4:1의 상대량으로 존재하는 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 증량제가 약 2:1 내지 약 1:2의 상대량으로 존재하는 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 증량제가 약 1:1의 상대량으로 존재하는 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 플루오로케미칼제는, 공중합체와 차폐된 이소시아네이트 증량제의 합성량 100중량부를 기준으로 하여 약 20내지 약 2000중량부의 양으로 존재하는 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서, 플루오로케미칼제는, 공중합체와 차폐된 이소시아네이트 증량제의 합성량 100중량부를 기준으로 하여 약 40 내지 약 900중량부의 양으로 존재하는 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서, 플루오로케미칼제는, 공중합체와 차폐된 이소시아네이트 중량제의 합성량 100중량부를 기준으로 하여 약 100내지 약 400중량부의 양으로 존재하는 조성물.

청구항 15

발유 및 발수 특성을 섬유 기재에 부여하는데 효과적인 양의 제 1항의 조성물을 표면상에 가진 섬유 기재를 포함하는 발유 및 발수 특성을 지닌 기재.

청구항 16

제15항에 있어서, 종이, 부직물, 면직, 폴리에스테르/면직 혼방, 나일론, 또는 가죽인 기재.

청구항 17

제15항에 있어서, 플루오로케미칼제의 양이 미처리된 기재의 중량을 기준으로 하여 약 0.1중량%내지 약 0.6중량%인 기재.

청구항 18

제15항에 있어서, 플루오로케미칼제, 공중합체 증량제, 및 차폐된 이소시아네이트 중량제의 총합성량이 미처리된 기재의 중량을 기준으로 약 0.1중량% 내지 약 1중량%인 기재.

청구항 19

물 ; 기재를 처리함으로써 기재에 반발특성을 재공하는데 효과적인 양의 제 1항의 조성물 ; 및 분산액을 안정시키는데 효과적인 양의 유화제를 함유하는 수성 분산액.

청구항 20

제19항에 있어서, 물은 100중량부의 조성물을 기준으로 약 70내지 약 900중량부의 양으로 존재하고, 유화제는 100중량부의 조성물을 기준으로 약 1내지 약 25중량부의 양으로 존재하는 수성 분산액.

청구항 21

제19항에 있어서, 물은 100중량부의 조성물을 기준으로 약 70내지 약 900중량부의 양으로 존재하고, 유화제는 100중량부의 조성물을 기준으로 약 5내지 약 10중량부의 양으로 존재하는 수성 분산액.

청구항 22

(1) 섬유 기재 물질에 발유 및 발수 특성을 부여하는데 효과적인 양의 제 1항의 조성물을 상기 섬유 기재 물질의 표면에 도포하는 단계 ; 및 (2) 단계(1)에서 처리된 기재가 경화되기에 충분한 온도에서 충분한 시간동안 상기 처리된 기재를 가열하는 단계를 포함하는, 섬유 기재물질에 발유 및 발수 특성을 부여하는 방법.

청구항 23

(a) (i) 하기 일반식(Ⅴ)의 단량체로부터 유도된 중합 단위 ; 및 (ii) 하기 일반식(Ⅶ)의 단량체로부터 유도된 중합 단위를 포함하는 공중합체 증량제 ; 및 (b) 차폐된 이소시아네이트 증량제로써 플루오로케미칼제를 제조하는 단계를 포함하는, 플루오로케미칼제의 불소 효율을 향상시키는 방법:

$CR_1R_2 = CR_3R_4$ (IX)

$CH_2 = CR_5X$ (XI)

상기식중, R_1, R_2, R_3 및 R_4는 각각 수소, 할로겐, 또는 유기기이고, R_5는 수소원자 또는 메틸기이며, X는 섬유상 기재와 상호반응할 수 있는 작용기를 포함하는 부이다.