

## (19) 대한민국특허청(KR)

## (12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

D06M 13/08

D06M 13/322

(45) 공고일자 1990년 11월 26일

(11) 공고번호 90-008685

(21) 출원번호

특 1983-0005305

(65) 공개번호

특 1984-0006686

(22) 출원일자

1983년 11월 09일

(43) 공개일자

1984년 12월 01일

(30) 우선권주장

440325 1982년 11월 09일 미국(US)

(71) 출원인

미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처링 컴파니 도날드 밀러 셀

미합중국, 미네소타, 세인트폴, 쓰리엠센터

(72) 발명자

로버트 와인 브린글리

미합중국, 미네소타, 세인트폴, 쓰리엠센터

(74) 대리인

나영환

**심사관 : 김성동 (책자공보 제2117호)****(54) 플루오로화학 조성을 및 그것으로 처리된 섬유성 기재****요약**

내용 없음.

**영세서**

## [발명의 명칭]

플루오로화학 조성을 및 그것으로 처리된 섬유성 기재

## [발명의 상세한 설명]

본 발명은 방직섬유, 종이 및 가죽 등의 섬유성 기재를 플루오로화학 조성을(fluorochemicar compositions)로 처리하여 방수 및 방유성을 부여하는 방법 및 그렇게 처리된 기재에 관한 것으로 한편으로는 융단섬유를 플루오로 지방족 라디칼을 함유하는 조성을 처리하여 상기 섬유에 방유 및 방수성, 내토성(Soil resistance)을 부여하는 방법과 플루오로 지방족 라디칼 함유 조성을 및 그 제조법에 관한 것이기도 하다.

융단 및 의복같은 방직물과 종이 가죽같은 다른 섬유기재의 공업적인 생산에 있어서, 일반적으로 상기 기재들을 플루오로 지방족 라디칼(종종 R로 표시됨)을 함유하는 플루오로화학 시약으로 처리하여 상기 기재 표면에 방수 및 방유성을 부여했다. 이러한 형태의 플루오로화학 시약과 이들의 섬유 기재에 대한 적용법은 다음의 것들에 기술되어 있다. 즉, 미합중국 특허 제 3,329,661(Smith외 다수), 3,458,571(Tokoli), 3,574,791(Sherman외 다수), 3,728,151(Sherman외 다수), 3,916,053(Sherman외 다수), 4,144,367(Landucci), 3,896,251(Landucci), 4,024,178(Landucci), 4,165,338(Katsushima외 다수), 4,190,545(marshall), 4,215,205(Landucci), 4,013,627(Temples), 4,264,484(Patel), 4,029,585(Dettre), 3,462,296(Raynolds외 다수), 4,325,857(Champaneria 외 다수) 그리고 Banks,R,E,판 "유기불소 화학 시약 및 이들의 공업적 용용(Oragnofluorine Chemicals and Their Industrial Applications)", Ellis Horwood, Ltd, West Sussex, England, 226-230(1970).

몇몇 플루오로화학 시약만이 우용했으나 대부분이 상품으로 어떤 것은 가공 및 적용하는데 비용이 많이 들었고 어떤 것은 적용하기가 어렵고 어떤 것은 내구력은 물론 원하는 만큼의 필요성을 부여해 주지 못했다.

종래에는 플루오로화학 조성을의 융단같은 가공 섬유제품에 대한 톱코팅(top Coating: 섬가피복)으로서 상업상 적용되었다. 최근에는 몇몇 플루오로화학 조성을이 기공제품으로 직조 되기전의 제조시에 방직섬유나 실에 상업적으로 적용되었다. 그러나, 상기 플루오로화학 조성을들중 몇몇은 윤활제 같은 섬유 가공 성분과의 상반성이나 반응성, 염색이나 이종 섬유 제조조작 처리 후의 내구성 결핍, 가공제품에 대한 방수성, 방유성 및 내토성 부족등의 이유로 제한을 받았다.

본 발명은 목적중의 하나는 플루오로 지방족 라디칼을 함유하는 카르보디아이드(이하, 플루오로케미칼 카르보디아이드로 약칭함), 또는 플루오로 지방족 라디칼을 함유하는 에스테르(이하, 플루오로케미칼 에스테르라함), 또는 플루오로 지방족 라디칼을 함유하는 카르보닐 이미노화합물(이하, 플루오로케미칼 카르보닐 이미노화합물로 약칭함)같은 방수 및 방유성을 부여해주는 플루오로 지방족을 함유하는 화합물(a)과 플루오로 지방족을 함유하는 폴리(옥시알킬렌)(이하, 플루오로케미칼 옥시알킬렌이라 약칭함)와의 혼합물을 제조하는 것으로 상기 혼합물은 방직물이나 이종 섬유성 기재에 방수 및 방유성을 부여하기 위해 유용된다.

또 다른 목적은 플루오로케미칼 카르보아이드, 카르보닐 이미노 또는 에스테르 화합물과 플루오로케미칼 옥시알킬렌과의 혼합물을 제조하는 것으로 상기 혼합물은 직물 가공제, 즉 방사가공 윤활제와

결합하거나 이들의 한 성분으로서 섬유를 처리하는데 사용될 수 있는바 상기 직물 가공제와 양립함은 물론 정상적인 섬유 처리 단계를 방해하지 않는다.

그 외의 목적은 섬유 처리 단계와 염색단계를 통하여 상기 섬유상에 보유된 고비율의 플루오로화학 조성물과 내구적인 방수 및 방유성 그리고 내토성을 부여한 플루오로화학 조성물로 처리된 섬유를 제조하는 것이다. 한편, 플루오로케미칼 카르보디이미드, 카르보닐 이미노 또는 에스테르 화합물과 플루오로케미칼 옥시알킬렌의 혼합물은 방직섬유, 필라멘트, 실이나 가공 섬유제품 즉, 융단등의 섬유기재와 종이와 가죽등의 이종 섬유기재를 처리하여 방유 및 방수성을 부여함에 있어 유기용액이나 수용성 분산액 형태로 사용된다. 다시 말해 본 발명은 일면만을 고려해볼 때, 하기(a)와 (b)의 블랜드(blend)로 구성되는 조성물을 제조하는 것이다 : 즉(a) 섬유기재에 방유 및 방수성을 부여해주는, 카르보디이미드, 카르보닐 이미노와 같은 플루오로 지방족 라디칼 함유 화합물이나 에스테르 화합물 또는 그 화합물의 혼합물인, 고체의 수불용성 플루오로화학 조성물(그 화합물은 하나 이상의 1가 플루오로 지방족 라디칼( $R_f$ )과 카르보디이미드, 카르보닐 아미노와 같은 하나 이상의 극성부(moiety) 및 /또는 에스테르부를 갖는데, 그 라디칼들과 부들이 헤테로 -함유 또는 유기 결합기에 의해 함께 결합되어 있음). (b) 액체이거나 또는 저융점의 고체이고 수불용성 이거나 분산성인 플루오로 지방족 라디칼을 함유하는 폴리(옥시알킬렌)부를 가지며 상기 라디칼과 옥시알킬렌 부들은 헤테로 원자를 함유하는 기나 유기 결합기 또는 이들기의 결합물에 의해 함께 결합된 조성물.

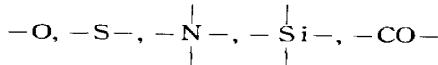
상기 성분(a)와 (b)의 플루오로화학 혼합물은 본작적으로 신규(즉, 극성부가 N을 함유하는 극성부)인 것으로서 제조시 방직섬유(또는 필라멘트)같은 섬유기재 처리함에 있어 유기용액이나 수용성 분산액의 형태로 유용하다. 또한, 가공된 융단, 종이 및 가죽등의 섬유기재를 처리하여 방유 및 방수성을 부여하는데도 유용하다.

상기 플루오로케미칼 카르보디이미드류(상기 블랜드의 성분(a))는 일반식(I)로 표시될 수 있다.



상기식은 일반적으로 각 화합물들을 총망라한 것이거나 또는 이들 화합물 제조시에 사용된 반응으로부터 산출된 상기 화합물들의 혼합물을 표시한 것이다.

본 발명에 유용되는 플루오로케미칼, 카르보디이미드와 그 제조법은 미합중국 특허 제 4,024,178(LANDUCCI)에 기술된바 참조으로 일부되었다. 식(I)에서, "n"은 수(혼합물에 관한 식인 경우)이거나 0~20, 바람직하게는 0~10, 가장 바람직하게는 0~5인 정수(한 화합물에 관한 식인 경우)이고, "X"는 0이거나 1이다. 각각의 Q는 같거나 다른 2가 결합기이다. A는 플루오로 지방족 라디칼  $R^1$ 를 함유할 수 있는 2가 유기결합기로서 각각의  $R^1$ 은 같거나 다르며  $HR^1$  그리고 알킬, 시클로알킬, 아릴등의 단말 1가 유기라디칼 그리고 아르알킬과 같은 결합물로부터 선택한 것으로 상기 라디칼들은



헤테로성분 즉,  $\overset{|}{O}$ ,  $\overset{|}{S}$ ,  $\overset{|}{N}$ ,  $\overset{|}{Si}$ ,  $-CO-$ 를 함유할 수 있고 바람직하게는 활성(또는 이소시아네이트 반응성) 수소원자(즉, 20~100°C의 우레탄 결합형성 조건하에서 이소시아네이트와 용이하게 반응할 수 있는 메르캅토, 아미노, 카르복실기들과 지방족 히드록실기들의 수소원자)가 없다.

일반적으로  $R^1$ 은 약 18개 이상의 탄소원자를 갖지 못한다. 여기서  $R^1$ 은 상기  $R^1$ 이고 Q에 인접한 하첨자 X는 0이 아니고 1이어야 하는바,  $R^1$ 가 카르보디이미드기의 N원자에 직접 결합될 수 없기 때문이다. 주어진 화합물의 하나 이상의  $R^1$ 과 A기에는 적어도 하나의  $R^1$ 라디칼이 존재하고 있다.

상기식 (I)에서 2가 유기 결합기 A는 n이 1이상일 때 카르보디이미드부를 계속 잇는다 예를들어, 결합기 A는 2 내지 약 20의 탄소원자를 갖는 에틸렌, 이소부틸렌, 헥실렌 및 메틸렌디시클로 헥실렌 같은 알킬렌기 그리고 20까지의 탄소원자를 갖는  $-CH_2C_6H_4CH_2-$  및  $-C_6H_4CH_2C_6H_4-$  같은 아르알킬렌기, 그리고 톨리렌,  $-C_6H_5(CH_3)-$ , 등의 알릴렌기 그리고  $-(C_2H_4O)YC_2H_4-$ (이때 y는 1내지 약 5)과 같은 폴리(옥시알킬렌)기 및 이들기의 다양한 결합물들이다.

또한 상기 기들은  $-\overset{|}{S}-$ 와  $-\overset{|}{N}-$ 을 함유하는 이종 헤테로성분(-O- 제외)을 포함할 수도 있다. 그러나, A는 바람직하게 상기 활성 수소원자를 지닌 기가 없다.

상기 A기는 유기 디이소시아네이트(카르보디이미드 부가 우도될 수 있는)의 잔류물일 수 있다. 즉, A는 유기 디이소시아네이트로부터 이소시아네이트기를 제거하여 산출한 2가 라디칼 일수 있다. 알맞은 디이소시아네이트 선구물질은 간단히 형성된다. 즉, 이소시아네이트를 단말에 갖는 폴리 우레탄을 산출하기 위하여 적합한 비율로 단순 디이소시아네이트와 유기디올이나 폴리올을 반응시켜 형성한 톨리렌-2,4-디이소시아네이트, 메틸렌 비스(4-페닐렌 이소시아네이트) 및 이들의 혼합물 또는 복합체이다. 또한 이종 이소시아네이트도 출발물질로 사용될 수 있다.

예를들어, 이들중의 일부는 미합중국 특허 4,174,433호에 기술되어 있다.

대표적인 A기들로는  $-CH_2C_6H_4CH_2C_6H_4CH_2-$ ,  $-C_6H_5(CH_3)-$ ,  $-C_6H_10CH_2C_6H_10-$ ,  $-(CH_2)_6-$ ,  $-C_6H_4CH_2C_6H_4-$  및  $C_8F_{17}SO_2N[C_2H_4OCONHC_6H_3(CH_3)]_2$  등이 있다.

본 발명에 일반적으로 및 바람직하게 사용된 플루오로케미칼 카르보디이미드는 트리이소시아네이트 즉,  $OCNC_6H_4CH_2C_6H_3(NCO)CH_2C_6H_4NCO$ 로부터 유도될 수 있다. 디- 및 트리-이소시아네이트의 혼합물은 식(I)로 묘사된 선상 플루오로케미칼 카르보디이미드의 바람직한 용해도 및 분산도 특성을 여전히 보유하는 분기된 플루오로케미칼 카르보디이미드를 형성하는데 사용될 수 있다.

상기  $R^1-Q$ 기는 바람직하게 이소시아네이트 화합물로부터 유도된 라디칼로서 지방족  $C_6H_{13}-$ , 방향족, 예컨대  $C_6H_5-$ , 아르알킬, 예,  $C_6H_5CH_2-$ , 플루오로 지방족, 예,  $C_6F_{13}CH_2-$ ,  $C_7F_{15}CH_2OCONHC_6H_5(CH_3)-$  및  $C_8F_{17}SO_2N(CH_3)C_2H_4OCONHC_6H_4CH_2C_6H_4-$  일 수 있다.

상기 유기성  $R^1-Q$ 라디칼은 다양한 이종구조를 갖으며 헤테로 원자를 함유하는 성분 즉,  $-O-$ ,  $-S-$  및  $-N-$ 을 함유할 수 있으나, 상기 A기와 같이 바람직하게 상기 활성수소 원자를 함유하는 기가 없다. 상기 플루오로 지방족 라디칼  $R^1$ 는 불소화 되었고 안정하고 불활성이 있고 비극성이고 바람직하게 포화된 1가 성분으로서 소수성 및 소유성이다. 직쇄, 측쇄일 수 있고 충분히 크다면 환상 또는 알킬 시클로지방족 라디칼 같은 환상 결합물일 수 있다.

상기 골격쇄는 연쇄산소, 6가 황 및/또는 탄소원자에만 결합된 3가 질소 헤테로 원자로서 상기 헤터로 원자는  $R^1$ 의 플루오로 탄소부분들간의 결합을 안정하게 하고 상기  $R^1$ 라디칼의 불활성 특성을 방해하지 않는다.

$R^1$ 는 많은 탄소원자를 가질 수 있으나  $R^1$ 가 20미만의 탄소원자를 갖는 화합물이 적합하고 바람직한바, 이는 큰 라디탈이 일반적으로 보다 작은  $R_f$  라디칼이 이를수 있는 것보다 불소를 효율적으로 유용화시키지 못하기 때문이다.

또한, 상기 큰 라디칼은 일반적으로 유기용매에 적게 용해한다. 일반적으로,  $R_f$ 는 3-20의 탄소원자, 바람직하게는 6 내지 약 12을 갖으며 40-78중량% 불소, 바람직하게는 50-78% 불소를 갖는다.

단말의  $R_f$  기부는  $CF_3CF_2CF_2-$ 같은 완전히 불소화합된 적어도 3개의 탄소원자를 가지며 바람직한 것은  $R^1$ 가 퍼플루오로알킬  $C_nF_{2n+1}$ 인 경우처럼  $R_f$ 기가 완전하게 불소화합된 화합물이다.

식(I)에서 결합기 Q의 기능은  $R^1$ 기를 카르보디이미드 단위의 N원자에 결합시키는 것이다.

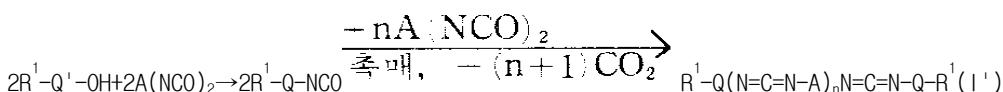
Q는 헤테로원자를 함유하는 기 또는 유기기 또는 이들기의 결합물을 구성할 수 있는바, 예를들면 다 가지방족  $-CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2-$  및  $-CH_2CH(CH_2)-$ , 다가 방향족, 옥시, 티오, 카르보닐, 살포니, 살포시,  $-N(CH_3)-$ , 살포니아미드, 카르본아미도, 살포니아미도 알킬렌, 카르본아미도알킬렌, 카르보닐옥시, 우렌탄, 예컨대,  $-CH_2CH_2OCONH-$ , 우레아, 예컨대,  $-NHCONH-$  등이다.

본 발명에 유용한 특정 플루오로케미칼 카르보디이미드에 대한 결합기 Q는 그 화합물의 제조용이성과 그것의 선구물질의 유용성에 의해 설명될 것이다. Q의 상기 설명을 통해볼 때 이 결합은 다양한 구조를 갖을 수 있음이 분명하다. 그러나  $R^1$ 과 A기들에 의한 바와같이 Q가 상기 활성 수소원자를 갖는 부가 없는 것이 바람직하다.

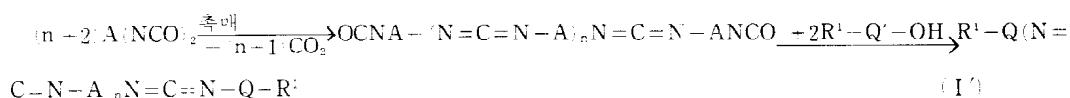
본 발명에 사용된 플루오로케미칼 카르보디이미드는 융점이 바람직하게 40-150°C인 일반적인 조건에서 고체(즉, 20°C에서 고체)이다. 이들은 20°C에서 에틸 아세테이트에 적어도 10중량%가 용해하는 것이 바람직하다.

본 발명에 사용된 플루오로케미칼 카르보디이미드의 대표적인 제조 반응도해를 하기에 개요한 바, (I')로 표시된 생성물은 상기식(I)의 한예이다.

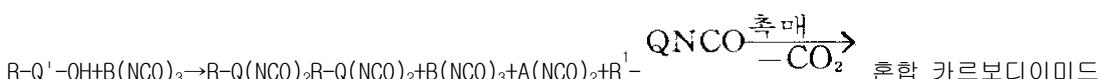
[도해 1]



[도해 2]



[도해 3]



본 발명에 사용된 플루오로케미칼 카르보디이미드의 혼합물은 일반적으로 따르는 합성과정 때문에 카르보디이미도가 없는 소량의 플루오로케미칼 디우레탄 화합물(예,  $R-Q'-OCONH-A-NHCOO-Q'-R$ , 도해 1의 가능한 부산물)을 함유할 수 있다.

이 부산물량은 부가형식, 반응제의 몰비, 이소시아네이트 관능기의 상대적 반응성등에 의존한다.

본 발명에 사용된 카르보닐아미노 화합물류는 다음식(II)으로 표현될 수 있다.



여기서,  $R^2$ 는 식(I)의 식  $R^2$ 과 같은 기이고 적어도 하나의  $R^2$ 기는 플루오로 지방족기( $R_f$ )이며, Q와 X는 (I)에 정의된 바와같고, r은 1-10의 정수, 바람직하게는 2 또는 3, A'는 탄소원자가 2-20인 유기 결합기로 유기 이소시아네이트의 잔류물이며 지방족 히드록시같은 이소시아네이트 반응기가 없다. Y

$\begin{array}{c} | \\ \text{---N---} \end{array}$ , -O-, -S-이다. 주어진 화합물에는 같거나 다른 다수의  $R_2$ , Q, Y 및 X가 있다. 플루오로 지방족 라디칼을 함유하는 카르보닐이미노 화합물은 바람직하게는 약 25°C 이상 더욱 바람직하게는 약 40°C 이상 가장 바람직하게는 약 45°C 이상의 적어도 한 개의 주요한 전이 온도를 갖는다. 경우에 따라 본 발명의 조성물은 카르보닐이미노 화합물은 유기이소시아네이트와 이소시아네이트 반응성 수소원자를 갖는 플루오로 지방족 라디칼 함유 화합물을 반응시켜 제조한다. 식(II)의 카르보닐이미노 화합물의 바람직한 아강(Subclass)은 Y가 -O-, 즉 우레탄인 것이다.

상기 화합물은 미합중국 특허 3,484,281호에 기술되어 있다.

이들은 종래의 플루오로 지방족 알콜과 유기 이소시아네이트, 바람직하게는 방향족 폴리이소시아네이트간의 우레탄 결합형성 반응에 의해 제조된다. 경우에 따라, 불소부재 지방족 알콜(즉, 지방알콜)은 상기 카르보닐이미노 화합물 형성에 사용된 반응혼합물에 결합될 수 있다.

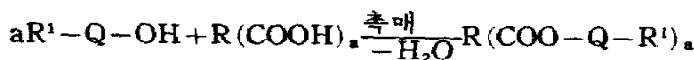
본 발명에 사용된 플루오로화학 카르보닐이미노 화합물의 대표적인 제조반응 도해는 하기와 같다.

#### [도해 4]

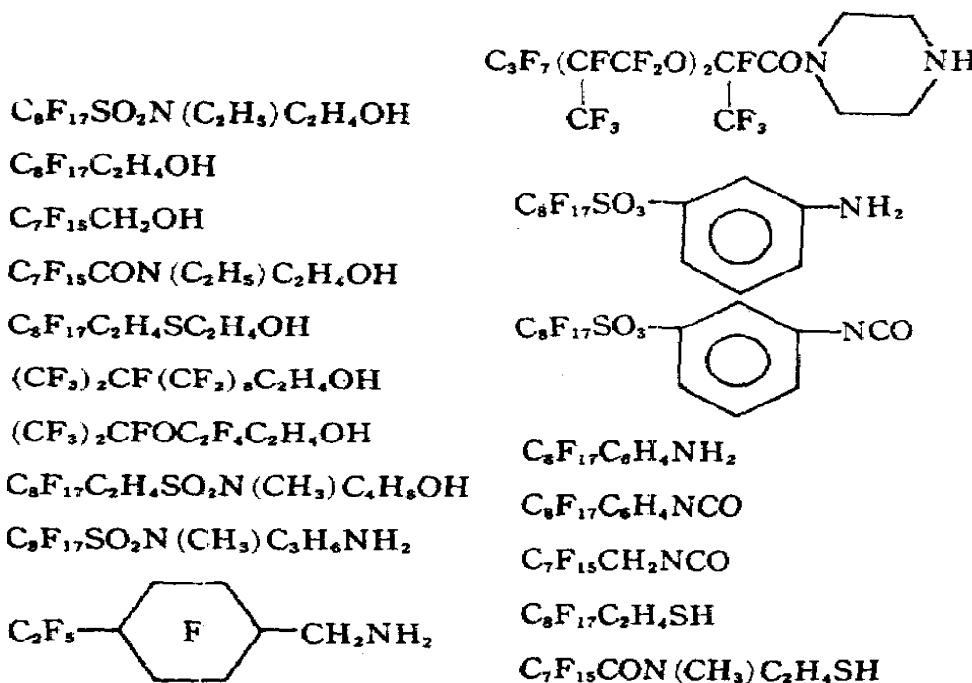


본 발명의 플루오로화학 블랜드의 성분(a)로 유용한 플루오로케미칼 에스테르는 상기 종래 기술 공보에 기술된 것들이다.

상기 에스테르 화합물에 대한 대표적인 제조 반응 도해는 하기와 같다.



본 발명에 사용된 플루오로케미칼 카르보디이미드, 카르보닐아미노 또는 에스테르 제조용의 대표적인  $R_f$  중간체는 하기의 것들이다 :

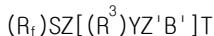


대표적인 유기 이소시아네이트는 하기의 것들이다 :

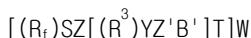
톨리렌-2, 4-디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 메틸렌비스(4-페닐린 디이소시아네이트), 메틸렌비스(4-시클로헥실렌 이소시아네이트), 크실렌 디이소시아네이트, 1-메톡시-2, 4-페닐렌 디이소시아네이트, 1-클로로페닐-2, 4-디이소시아네이트, p-(1-이소시아네이토에틸)페닐이소시아네이트, 페닐이소시아네이트, m-톨릴이소시아네이트, 2, 5-디클로로페닐 이소시아네이트, 헥실이소시아네이트

플루오로화학 알콜과 반응하여 플루오로케미칼 에스테르 성분을 제조할 수 있는 대표적인 카르복시라산이나 무수물은 아디픽, 시트릭, 피로멜라틱등으로 상기 미합중국 특허 3,923,715 및 4,340,749호에 기술되어 있다. 일반적으로, 플루오로케미칼 카르보디이미드, 카르보닐이미노 화합물 또는 에스테르는 약 20-70중량%, 바람직하게는 약 25-50중량%의 탄소결합불소를 함유한다. 불소함량이 약 20중량% 이하라면, 플루오로케미칼 카르보디이미드, 카르보닐이미노 화합물 또는 에스테르는 비실용적으로 많은 양을 요구하게되나 약 70중량% 이상의 불소를 함유하면 소정의 계면성질을 얻을 필요가

없는바, 불소의 사용이 비경제적임은 물론 플루오로화학 혼합물을 유기용매로 적용하는 것이 바람직한 경우에는 양립성의 문제가 야기되기도 한다. 플루오로케미칼 옥시알킬렌류인 성분(b) 즉, 본 발명의 블랜드의 다른 주요 성분은 다음식으로 표현된 플루오로 지방족 종합체(또는 소중합체 : 이하에서 다른 지시가 없는한 소중합체를 함유한다)이다.



(III)



(IV)

여기서  $R_f$ 는 식(I)의 것과 같은 플루오로 지방족 라디칼, Z는  $R_f$ 와 부가 공유결합한 결합기( $R^3$ )Y는 폴리(옥시알킬렌)부로  $R^3$ 는 탄소원자가 2 내지 4인 옥시알킬렌이고 Y는 정수(상기 식들이 각 화합물들의 식인 경우) 또는 수(상기 식들이 혼합물들의 식인 경우)로서 적어도 5, 일반적으로 10 내지 75이며 100이상 일수도 있다. B는 수소원자 또는 1가의 단말 유기 라디칼, B' B 또는 원자가 결합기로, 적어도 하나의 B'가 Z결합 R 라디칼을 또 다른 Z에 상호 연결시키는 원자가 결합기인 경우이다. Z'는 B 또는 B' 그리고 R3가 공유결합한 결합. S는 적어도 1인 정수나 수로서 25이상일 수도 있다. t는 적어도 1인 정수나 수로서 60이상일 수도 있다.

w는 10이상의 정수나 수로서 30이상일 수도 있다.

식(III)과 (IV)에는 같거나 다른 다수의  $R_f$  라디칼이 있다. 또한 이것은 다수의 Z,  $Z'$ , R, B, B' 및 식(IV)의 다수의 s,y 및 t에 적합한 것이다. 일반적으로, 옥시알킬렌 종합체는 약 5-40중량% 바람직하게는 약 10-30중량%의 탄소결합불소를 함유한다. 불소함량이 약 10중량% 이하이면 비실요적으로 많은 양의 종합체가 요구되나 약 35중량% 이상이면 용해도가 너무 낮으므로 비효율적인 종합체를 초래한다.

상기 폴리(옥시알킬렌)라디칼( $R^3$ )Y에서,  $R^3$ 은  $-OCH_2CH_2-$ ,  $OCH_2CH_2CH_2-$ ,  $OCH(CH_3)CH_2-$  및  $-OCH(CH_3)CH(CH_3)-$ 와 같은 탄소원자가 2내지 4인 옥시알킬렌 기로서 상기 폴리(옥시알킬렌)의 옥시알킬렌단위는 폴리(옥시 프로필렌)같은 것이나, 또는 헤데릭 직쇄나 촉쇄나 무질서하게 분포된 옥시에틸렌 및 옥시프로필렌 단위에서와 같은 혼합물로 존재하거나, 또는 옥시에틸렌단위 블록과 옥시프로필렌 단위 블록의 직쇄에서와 같은 혼합물로 존재한다. 상기 폴리(옥시알킬렌)쇄는 하나 이상의 사슬결합물을 함유하거나 이것에 의해 끊어질 수 있다. 상기 사슬 결합물이 3개 이상인 경우, 이들은 촉쇄나 옥시알킬렌 단위를 산출케해준다. 상기 종합체중의 폴리(옥시알킬렌)라디칼은 같거나 다를 수 있고, 돌출상태일 수도 있다. 폴리(옥시알킬렌)라디칼의 분자량은 220정도로 작을 수 있으나 바람직하게는 약 500-2,500 그리고 100,000-200,000이상일 수도 있다.

상기 결합물Z와Z'는 플루오로 지방족 라디칼,Rf,폴리(옥시알킬렌)부, ( $R^3$ )y 및 라디칼 B와 B'를 소중합체에서 함께 공유결합시킨다. 예를들어, 플루오로 지방족 라디칼의 탄소원자가 폴리(옥시알킬렌)성분의 탄소원자에 직접 결합되는 경우에 Z와 Z'는 원자가 결합일 수도 있다. 또한, Z와Z'는 다가지방족 및 다가방향족옥시,티오,카르보닐,설폰,포스포시,아민 같은 하나 이사의 결합기와 옥시알킬렌, 이미노알킬렌, 이미노아릴렌,설포아미도, 카르본아미도,설폰아미도알킬렌, 카르보아미도알킬렌,우레탄,우레아 및 에스테르 같은 하나 이상의 결합기를 포함할 수도 있다. 특정 오시알킬렌 종합체의 결합기Z와Z'는 상기 종합체의 제조 용이성과 그것의 필요한 선구물질의 유용성에 의해 서명될 것이다.

상기 Z와 Z'의 정의를 통해볼 때 상기 결합기들은 다양한 구조를 가질 수 있음이 명백하며 사실상, 원자가 결합인 겨우에는 구조로서까지는 존재하지 못한다. 아무리 큰 Z나 Z'라 할지라도 불소함량( $R_f$  지역)은 전술된 한계내이며 일반적으로 상기 종합체의 Z 및 Z' 총합량은 바람직하게 상기 종합체의 10중량% 이하이다. 1가의 단말 유기라디칼 B는 Z'를 통하여 폴리(옥시알킬렌)불을 보충하는 정도이다.

라디칼 B는 수소원자,  $C_6H_5C(O)-$ 과 같은 아실, 알킬, 바람직하게는 메틸, 히드록시에틸, 히드록시프로필, 메르캅토,에틸,아미노에틸 같은 저급알킬 또는 페닐, 클로로페닐, 메톡시페닐, 노닐페닐, 히드록시페닐, 아미노페닐과 같은 아릴일 수 있다. 일반적으로,  $Z'B(R^3),Z'B$ 부의 50중량% 이하이다.

본 발명에 사용된 플루오로 지방족 라디칼함유 옥시알킬렌은 축함, 유리라디칼종합, 이온 호모중합, 용액공중합, 혼탁공중합, 괴상중합등의 다양한 공지기술에 의해 제조될 수 있는바 "고분자 화합의 제조방법(Preparative Methods of Polymer Chemistry)", Sorenson and Campbell, 2nd ed., Interscience Publishers(1968)를 참고할 수 있다. 본 발명에 사용되는 대표적 옥시알킬렌류에는 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리에폭사이드, 폴리아미드, 폴리아크릴레이트 같은 비닐 종합체 및 치환 폴리스틸렌이 있다. 폴리아크릴레이트는 특별히 유용한 옥시알킬렌으로서 예를 들면, 모노아크릴레이트 또는 이아크릴레이트 또는 이들혼합물등의 폴리(옥시알킬렌)아크릴레이트와 플루오로 지방족 아크릴레이트,  $R_f-R''-O_2C-CH=CH_2$ (여기서  $R''$ 는 예를들면 설폰아미도 알킬렌, 카르본아미도 알킬렌 또는 알킬렌)예컨대,  $C_8F_{17}SO_2N(C_4H_9)CH_2CH_2O_2CCH=CH_2$ 는 폴리(옥시알킬렌)모노아크릴레이트,  $CH_2=CHO_3$  와 공중합되어 폴리아크릴레이트 옥시알킬렌을 생성한다.

플루오로케미칼 옥시알킬렌에 관한 더 이상의 설명은 상기 미합중국 특허 3,787,351과 4,289,892호에 공지되어 있으므로 생략한다. 각 성분(a)와 (b)의 량은 광범위하게 변할 수 있으며 처리된 가공제품의 성유상에 원하는 성질을 부여하기 위해 선별될 것이다.

일반적으로 성분(a)는 혼합물의 대부분을 차지하며 성분(b)는 그 나머지이다. 특히, 상기량은 처리

될 방직섬유나 제품의 조성물과(a)와 (b)의 화학 조성물은 물론 사용된 처리법에 좌우된다. 실험실에서의 평가는 종종 상업적 응용에서 원하는 것을 산출하기 위해 사용될 성분(a)와 (b)의 적합한 상대량을 평가하는데 좋은 지침이 되고 있다. 일반적으로, 성분(a)와 (b)의 상대량은 다음 범위내에 있다.

성분	일반적 범위	블랜드에서 플루오로케미칼 고체물의 중량%	
		바람직한 범위	가장 바람직한 범위
(a)	40~99	60~99	70~95
(b)	1~60	1~40	5~30

본 발명의 블랜드는 (1) 플루오로화학 성분(a)의 유기용액이나 수용성 분산액을, (2) 순수 형태나 또는 유기용매 용액, 또는 수용성 분산액으로 사용되는 플루오로케미칼 폴리(옥시알킬렌)과 혼합하여 산출한다.

수용성 유탄액이 원하는 블랜드를 상에서 유화될 수도 있으며 또한, 각각 유화된 성분이 용매함유나 용매부재 유탁액으로서 혼합(간단한 혼합기술에 의해)될수 있다.

상기 유탁액 제조에서, 일반적으로 탄화수소 비이온성 계면활성제(즉, "TWEEN 80" 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노올리에이트)와 함께 양이온 플루오로화학 계면활성제(즉,  $C_6F_{11}SO_2N(H)C_3H_8N(CH_3)Cl$ )를 사용하는 것이 유익하다. 플루오로케미칼 폴리(옥시알킬렌) 및 이들 혼합물은 이들 자신이 비이온성 계면활성제이므로 탄화수소 비이온성 공유 계면활성제는 유화되기에 앞서 폴루오로케미칼 폴리(옥시알킬렌)이 용매함유 혼합물에 결합됨에 따라 부분 또는 전체적으로 제거될 수 있다.

본 발명에 의해 처리될 수 있는 기재는 방직섬유(또는 필라멘트) 및 방직물 즉, 융단, 종이, 판지, 가죽등등의 직조 섬유들이다.

상기 방직물들은 면과 모직같은 천연섬유에 의한 것과 나일론, 폴리올레핀, 아세테이트, 레이온, 아크릴릭에 의한 것과 폴리에스테르 섬유등이다.

특히, 바람직한 것은 나일론과 폴리에스테르 섬유에 의해 산출된 것이다. 자체로서의 섬유나 필라멘트 또는 융단과 직섬유등의 방직제품은 폴루오로화학 블랜드를 처리될 수 있는바, 폴루오로화학 아크릴레이트 공중합체와 같은 폴루오로화학제를 섬유와 섬유성 기재에 적용하는 공기기술에 의해 폴루오로화학 블랜드물을 유기용액 또는 수용성이나 유기 분산액으로 적용한다(필요에 따라, 상기 공지된 폴루오로화학제는 폴루오로 지방족 라디칼 함유 중합체 즉, 아크릴레이트와 메타릴레이트 같은 상기 폴루오로화학 블랜드물과 결합하여 사용될 수 있다).

예를들어, 상기 폴루오로화학 처리는 폴루오로화학 블랜드물을 함유하는 욕(bath)속에 섬유성 기재를 함입시키거나, 패드시키거나, 폴루오로화학 블랜드를 같은 것을 분사시키거나, 또는 기포에 의한 기스-로울, 또는 방사가공시키며, 그후 용매가 존재하면 처리된 기재를 건조시킨다. 필요에 따라, 폴루오로화학 블랜드물을 대전방지제나 쇠기름(비수용성 섬유 윤활제)등의 종래 섬유처리제(또는 보조제)와 함께 적용될 수 있다. 합성 유기 섬유제조(Kirk-Othmer)의 평론집, 고분자 과학 및 기술백과(Encyclopedia of Polymer Science and Technology), 8,374~404 (1963참조)에서 필라멘트의 초기형성(즉, 용융방사나 용매방사에 의해)에 이어 발생하는 첫단계는 섬유 표면을 윤활제와 대전방지제로 구성되는 소량(일반적으로 섬유에 대해 2% 미만의 활성성분)의 섬유 가공제로 코팅하는 것이다.

특히, 나일론 6같은 방직섬유는 본 발명의 폴루오로화학 블랜드를 처리함은 물론 방사 가공하는데에도 용이하다. 일반적으로, 섬유 가공제는 둑은 수용성 유탁액 형태로, 또는 유화제(계면활성제)와 동시에 상기 용이하다. 일반적으로, 섬유 가공제는 둑은 수용성 유탁액 형태로, 또는 유화제(계면활성제)와 동시에 상기 윤활제 및 대전방지제를 함유하고 살균제 및 항산화제 같은 물질을 함유하는 기름(쇠기름)으로 생산된다.

대표적인 윤활제에는 광유 및 왁스 그리고 코코야자유, 땅콩유, 캐스터유등의 식용유(트리글리세라이드), 에스테르, 알콜과 산의 폴리옥시에틸렌 유도체 같은 합성유, 그리고 실리콘유등이 있다. 섬유 가공제로 혼합된 대전방지제, 유화제 및 계면활성제는 유사한 화학부류에서 선택한 것이다.

즉, (a) 지방산 비누, 세페이티드 식용유, 알킬염 및 에톡실화된 알킬포스페이트 같은 음이온성, (b) 지방아민, 4가 암모늄 화합물 및 4가 포스포늄 화합물같은 양이온성, (d) 베타인, 아미노산 및 이들의 영같은 양쪽성 화합물.

본 발명의 폴루오로화학 블랜드물을 합성유기 섬유에 적용하는 가장 바람직한 형식은 상기 블랜드물과 충분한 양의 상기 섬유 가공제를 혼합하여 방수, 방유 및 내토성을 부여하는 것이다.

일반적으로, 사용될 폴루오로화학 블랜드물량을 융단같은 가공제품의 섬유에 약 200~1600ppm 불소(섬유 중량을 기준으로 한)를 유지시키기에 충분한 양이어야 한다. 종래의 섬유 가공제에 대한 상기 부가는 이 섬유 가공제가 해결해야만 하는 윤활화, 열안정성, 승온시의 낮은 증기발생, 섬유염색시의 습식처리능력(정색부가)등의 요구조건들을 만족시키지 못하거나 또는 악영향하에서 수행되었다.

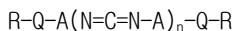
본 발명의 폴루오로화학 블랜드물을 함유하는 종래 섬유가공제의 가공성분은 섬유가 융단이나 가구등의 직포형태로 제조된 후 종래 방법으로 제거된다. 폴루오로화학 블랜드물을 섬유나 실처리시에 조우된 조건들에 견디며 한편, 더 이상의 가혹한 처리 조건으로서 그레이지(greige)제품은 정련 및 염색시에 조우된 조건들에 견디고 가공제품은 세척, 스팀세탁 및 건조세탁시에 조우된 조건들에 견딘다. 상기 폴루오로화학 블랜드물을 드로잉, 직조 및 열경화등의 정상적인 섬유처리 단계를 방해하지 못함은 물론 내구적이어서 처리된 섬유로 만들어진 융단같은 가공제품에 방수, 방유 및 내토성을

부여해준다. 가공제를 섬유(또는 필라멘트)에 적용하는 종래 방법은 본 발명의 플루오로화학 블랜드를 가공제로 사용될 수 있다. 상기 방법은(a) 이동 필라멘트가 가공제의 피막을 지나면서 가공제 막을 픽-업하는, 가공제-함유 팬에 부분함입된 키스-롤(kiss-roll)같은 회전식 세라믹 실린더를 사용하거나, (b) 이동필라멘트가 지나는 섬유 유도부(가이드)의 슬롯(slot)이나 또는 홀(hole)을 통해 가공제를 공급하는 미터링 펌프를 사용하거나, (c) 함입식가공욕(bath)을 사용하거나, (d) 분사 장치를 사용하는 것이다.

본 발명의 플루오로화학 블랜드물은 일반적으로 상업용 쇠기름 섬유 가공제와 양립(분산할 수 있거나 충분히 용해할 수 있는)할수 있어 안정한 분산액이나 이들의 용액을 산출하게 되므로 상기 블랜드물은 상기 가공제와 혼합되어 함께 적용(또는 혼합 전후에 적용)된다.

"카르비톨(Carbitol)"이나 "셀로솔브(Cellosolve)"용매같은 용해 보조제는 가공제에 첨가되어 쇠기름 가공제의 플루오로화학 블랜드물을 용해도를 증가시킨다.

본 발명의 플루오로화학 블랜드물의 성분(a)로서 유용한 대표적인 플루오로케미칼 카르보디아이미드는 식(V)로 표시되며 표 1에 나타나 있다.



(V)

[표 1]

화합물 번호*	R—Q	A
1	$C_8F_{17}-SO_2N(C_2H_5)C_2H_4OCONH$	$C_6H_4CH_2C_6H_4$
2	$C_8F_{17}-SO_2N(C_2H_5)C_2H_4OCONH$	$C_6H_3(CH_3)$
3	$C_8F_{17}-SO_2N(C_4H_9)C_2H_4OCONH$	$C_6H_4CH_2C_6H_4$
4	$C_8F_{17}-C_2H_4OCONH$	$C_6H_4CH_2C_6H_4$
5	$C_8F_{17}-C_2H_4OCONH$	$C_6H_3(CH_3)$

\* n값이 약 1.8인 화합물 2를 제외하고는 모든 화합물의 n평균치는 20이다.

본 발명의 플루오로화학 블랜드물의 성분(b)로 유용한 대표적인 플루오로케미칼 옥시알킬렌은 표 2에 나타나 있다. 일반적으로 플루오로케미칼 옥시알킬렌의 제조는 옥시알킬렌 혼합물을 구성하는 생성물에 귀착하는바, 플루오로 지방족 라디칼과 폴리(옥시알킬렌)성분의 길이는 다양하며 플루오로 지방족 라디칼의 탄소수를 표시하고 폴리(옥시알킬렌)세그먼트의 옥시알킬렌 단위 수를 표시하는 상기 하첨자들은 평균치로서 표 2상에 나타난 바와 같이 특별한 지시가 없는한 상기 평균치가 말하는 것이다.

[표 2]

1. $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)CH_2CO_2(C_2H_4O)_{15}H$	5. $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)C_2H_4O(C_3H_6O)_8H$
2. $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)C_2H_4O(C_2H_4O)_{14}H$	6. $C_8F_{17}C_2H_4SCHCO_2(C_3H_6O)mH \quad (m+n=20)$
3. $C_8F_{17}C_2H_4O(C_2H_4O)_{15}H$	7. $C_8F_{17}CH_2CO_2(C_3H_6)nH$
4. $C_8F_{17}SO_2N\left(\begin{array}{l} C_2H_4O \\   \\ (C_2H_4O)nH \end{array}\right)mH \quad (m+n=25)$	7. $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)C_2H_4O(C_2H_4O)_{7.5}H$

본 발명의 블랜드물 성분(b)로 유용한 대표적인 플루오로케미칼 옥시알킬렌 폴리아크릴레이트는 표 3의 플루오로케미칼 아크릴레이트와 표 4의 불소부재 폴리(옥시알킬렌)단량체를 공중합시킨 것이다.

[표 3]

1.	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOCCH}=\text{CH}_2,$	13.	$\text{C}_5\text{F}_7(\text{CFCF}_2\text{O})_2\text{CFCH}_2\text{OOCCH}=\text{CH}_2,$
2.	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{OOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2,$	14.	$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2,$
3.	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{OOCCH}=\text{CH}_2,$	15.	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_2\text{H}_4\text{OOCCH}=\text{CH}_2,$
4.	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_2\text{H}_4\text{OOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	16.	$(\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{OOCCH}=\text{CH}_2,$
5.	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{OOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2,$	17.	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\begin{array}{c} \text{CF}_2\text{CF}_2 \\ \diagup \\ \diagdown \end{array}\text{NC}_2\text{F}_4\text{CON}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{OOCCH}=\text{CH}_2,$
6.	$\text{C}_2\text{F}_5\text{C}_6\text{F}_{10}\text{CH}_2\text{OOCCH}=\text{CH}_2,$		
7.	$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CH}_2\text{OOCCH}=\text{CH}_2$		
8.	$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CON}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{OOCCH}=\text{CH}_2,$		
9.	$(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OOCCH}=\text{CH}_2,$	18.	$\text{C}_6\text{F}_{17}\text{CF}=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{OOCCH}=\text{CH}_2,$
10.	$(\text{CF}_3)_2\text{FOC}_2\text{F}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{OOCCH}=\text{CH}_2,$	19.	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOCH}=\text{CH}_2$
11.	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_9\text{H}_7)\text{C}_2\text{H}_4\text{OOCCH}=\text{CH}_2,$	20.	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOCH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2$
12.	$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{C}_2\text{H}_4\text{CONHC}_4\text{H}_8\text{OOCCH}=\text{CH}_2,$		

[표 4]

- $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{22}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_9\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2$
- $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{17}\text{CH}_3$
- $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{44}\text{H}$
- $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{90}\text{COC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$
- $\text{HS}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{23}((\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{35}((\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{22}\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$

특정 플루오로케미칼 옥시알킬렌 중합체는 이들의 단량체와 상대 량을 함께 표시한 표 5에 있는 것들로 예시될 수 있다.

[표 5]

단량체			
	표 3의 아크릴레이트	표 4의 육시알킬렌	증량비 아크릴레이트/육시알킬렌
1	19	1	30/70
2	1	2	65/35
3	1	4	50/50
4	20	1	30/70

플루오로 지방족 라디칼을 함유할 필요가 없는 부틸아크릴레이트, 아크릴로니트릴 등의 이종 양립성 선별공단량체는 플루오로케미칼 아크릴레이트와 옥시알킬렌 공중합체가 약 25종량%의 량으로 공중합될 수 있는 것으로 섬유 가공제의 플루오로케미칼 옥시알킬렌 성분(b)의 양립성과 용해도를 향상시킨다.

플루오로케미칼 아크릴레이트 단량체(표 3)와 플루오로케미칼 폴리(옥시알킬렌)단량체(표 4)의 종 랑비는 변할 수 있으나 상기 선별 공단량체에 따라 선별되므로서 그에 따른 공종합체의 탄소결합된 불소향량은 바람직하게 5-40중량%이 이른다. 성분(a)로서 본 발명에 유용한 대표적인 플루오로케미 칼 우레탄 화합물은 표 5A의 것들이다.

[ 표5a]

- $[C_{17}F_{31}SO_2N(C_2H_5)C_2H_4OCONH]_2C_6H_3(CH_3)$
- $ROCONHC_6H_4CH_2C_6H_3(NHCOOR)CH_2C_6H_4NHCOOR$

여기서, R기중의 둘은  $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)C_2H_4$ -이고 하나는  $C_{18}H_{37}$ -이다.

본 발명의 목적과 용이함은 다음의 실시예에서 설명된다.

### [실시예 1]

기계적 교반기, 응축기, 온도계, 부가깔대기 및 전기가열 맨틀이 부착된 2ℓ-3 넥 플라스크에 메틸

렌비스(4-페닐렌 이소시아네이트)375g(1.5몰)과 메틸에틸케톤(MEK)481g를 넣는다. 교반 가열된 상기 용액(80~830°C)에 3시간에 걸쳐 N-에틸(퍼플루오로옥탄)설폰아미도에틸알콜 554g(1.0몰)을 가하고 계속해서 3시간 더 교반 가열한다.

플루오로케미칼 우레탄 이소시아네이트와 미반응된 디이소시아네이트를 함유하는 상기 교반액에 캄 펜페닐포스핀 옥사이드,  $C_{10}H_{16}POC_6H_5$ , 카르보디이미드 형성 촉매 7.4g를 가한 후 이 혼합물을 약 80°C에서 약 8시간 교반 가열하여 이소시아네이트기 모두를 IR흡수분석으로 표시된 바와같이 카르보디이미드기로 전환시켰다. 고체 플루오로케미칼 카르보디이미드 생성물은 표 1의 화합물 1로 표시한다.

#### [실시예 2-5]

실시예 1의 과정을 따르고, 표 6의 시약 및 표의 몰농도를 사용하는 것외에 표 1의 이종 플루오로케미칼 카르보디이미드를 제조한다.

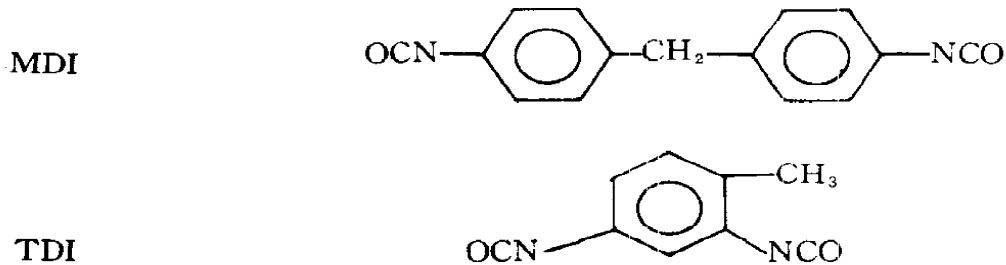
표 6의 시약들은 나중의 참고를 위해 A-1등으로 표시된다.

#### [표 6]

##### [알콜시약]

A-1 $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)C_2H_4OH$	A-3 $C_8F_{17}C_2H_4OH$
A-2 $C_8F_{17}SO_2N(C_4H_9)C_2H_4OH$	

#### [이소시아네이트]



#### [표 7]

실시예 번호*	반응 제(몰)**	
	알콜시약	이소시아네이트
2	A-1(2)	TDI(2.8)
3	A-2	MCI
4	A-3	MDI
5	A-3	TDI

\* 표 1의 화합물번호와 일치함

\*\* 실시예 2에 표시된 것을 제외한 모든 알콜/이소시아네이트 시약의 몰비는 2/3.

#### [실시예 6-9]

상기 각 실시예에서, 금색의 플러시천을 잘라서 쓸은 예습(pre-wet)나일론 카펫트(50oz/yd<sup>2</sup>)를 표 1의 화합물 번호 1인 플루오로케미칼 카르보디이미드 수용성 유탁액과 플루오로케미칼 옥시알킬렌 수용성 유탁액의 희석 혼합물에 관한 톰스프레이법(25% 수분보충)으로 처리한바, 이는 유탁액 혼합물의 희석(물로 희석)은 표 8명에 명시된 카페트상에 플루오로화학제의 양(SOF)을 퇴적시키는데 필요한, 플루오로화학 성분(a) 및 (b)의 원하는 농도를 얻기 위한 것이다.

처리된 카페트 샘플을 70°C에서 30분간 건조하고 130°C에서 10분간 가열했다. 비교할 목적으로 비교 실시예(C-1~C-9)를 수행한바, C-1~C-8은 오직 플루오로화학 성분 하나만을 카페트상에 처리할 것이고 C-9는 어떠한 처리도 함유하지 않은 것이다. 방유성(OR), 방수성(WR) 및 워크-온 내토성(WOS)은 처리된 샘플로 결정된다.

상기 데이터는 표 8에 요약되었다. 방수성 시험은 흔히 이 목적으로 사용된 것중의 하나로 하였다. 처리샘플의 수성 얼룩방지나 방수성은 물/이소프로필 알콜 시험을 이용하여 측정하고 처리된 카페트나 방직물의 방수율로 표현된다.

100% 물/0% 이소프로필 알콜 혼합물에 의해 침투되거나 또는 이것에만 저항하는 처리 카페트(상기 시험혼합물의 최소 침투)는 100/0의 비율로 표시되는 반면에 0% 물/100% 이소프로필 알콜 혼합물에만 저항하는 처리 직물(상기 시험혼합물의 최대 침투)은 0/100의 비율로 표시된다. 다른 중간값은

다른 물/이소프로필 알콜 혼합물의 사용으로 결정된바, 물과 이소프로필 알콜의 %량은 각각 10의 배수이다. 방수율은 10초 접촉후 방직물을 침투하지 못하거나 적시지 못하는 최대 침투 혼합물에 상당한다. 일반적으로, 카페트의 방수율은 90/10 또는 80/200이 바람직하다. 또한 방유성 시험도 이 목적으로 흔히 사용되는 것 중의 하나로 실시한다.

처리된 카페트와 방직샘플의 방유성은 AATCC표준시험 118-1978에 의해 측정된바, 본 시험은 다양한 표면장력의 오일 침투에 대한 처리 방직물의 저항에 관한 것이다.

"뉴줄"(광유의 상표)에만 저항하는 처리 직물과 시험유의 최소 침투는 등급 1로, 반면에 헵탄(시험유의 최대 침투)에 저항하는 처리 직물은 등급 8로, 주어진다. 다른 중간값은 다른 중간값은 다른 순수유나 혼합유의 사용으로 결정된다. 등급이 결정된 방유성은 표준시험의 30초 접촉보다는 10초 접촉후 직물을 침투하지 못하거나 적시지 못하는 최대 침투유(또는 혼합유)에 해당하는 것이다.

보다 높은 숫자일수록 보다 우수한 방유성을 나타낸다. 일반적으로 카페트의 방유성은 20이상이 바람직하다. 처리 및 버처리(비교)된 카페트의 내토성은 AATCC시험법 122-1979에 따르는 폐데스트리안 트래픽(pedestrian traffic)에 노출시키므로서 결정된다. 즉, 약 1500 "트래픽"의 통행량이 격심한 공업지역에 노출시켜 결정한 상기 샘플은 균일하게 노출되도록 주기적으로 재배치되며 시험중과 시각 측정전에 매 24시간마다 진공으로 한다.

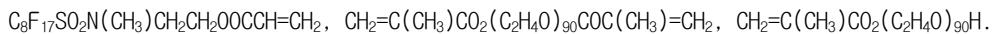
상기 평가는 다음의 "워크온 소일링(Walk-On-Soiling : WOLS)"등급 시스템을 사용한 것이다.

WOS등급	내 용
0	대조와 동등하다.
±1/2	대조보다 약간 좋거나(+) 나쁘다(-)
±1	대조와 현격한 차이가 있다.
±1 1/2	대조와 매우 현격한 차이가 있다.
±2	대조와 지극히 현격한 차이가 있다.

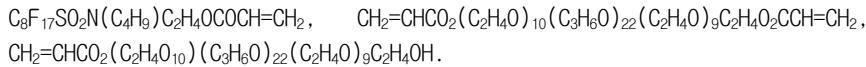
[표 8]

실시예 번호	플루오로케미칼 카르보나이미드 %SOF*	화합물 번호	표 번호	%SOF	OR	WR	WOS
6	.09	2	5	.01	1.5	70/30 - 1 / 2 to -1	
7	.05	2	5	.05	1.5	70/30	+1
8	.09	3 <sup>+</sup>	5	.01	1	70/30	+1/2 to 0
9	.05	3 <sup>+</sup>	5	.05	2	60/40	0
10	.09	2	2	.01	2	70/30	0
11	.05	2	2	.05	2.5	70/30	0
12	.09	7	2	.01	2	60/40	-1/2
13	.05	7	2	.05	2	70/30	0
14	.09	1 <sup>++</sup>	5	.01	1.5	70/30	0
15	.05	1 <sup>++</sup>	5	.05	1.5	70/30	0 to +1/2
16	.09	4 <sup>+++</sup>	5	.01	1.5	70/30	-1/2
17	.05	4 <sup>+++</sup>	5	.05	3.5	50/50	-2
18	.09	5	2	.09	1.5	70/30	0 to +1/2
19	.05	5	2	.05	1.5	70/30	0 to +1/2
C-1	없음	2	5	.10	2	50/50	-1 1/2
C-2	없음	3 <sup>+</sup>	5	.10	2.5	70/30	-1/2
C-3	없음	5	2	.10	0	NWR <sup>c</sup>	-2
C-4	없음	6	2	.10	0	NWR	-1 1/2
C-5	없음	1 <sup>++</sup>	5	.10	0	NWR	-2
C-6	없음	4 <sup>+++</sup>	5	.10	4.5	NWR	-2
C-7	없음	7	2	.10	0	NWR	-1 1/2
C-8	.10	없음	없음	없음	2	70/30	0
C-9	없음	없음	없음	없음	0	NWR	-2

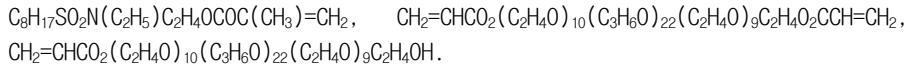
\*플루오로케미칼 옥시알킬렌 성분(b) :



++성분(b) :



++성분(b) :



a. %SOF는 직물에 대한 플루오로케미칼 고형물의 %이다.

b. WOS는 플루오로케미칼 카르보디이미드만으로 처리된 카페트에 관한워크-온-소일값이다(예, C-8, WOS=0)

c. NWR은 비 방수성을 의미한다.

표 8의 데이터는 유용한 방유 및 방수성이 상기 혼합물 모두(실시예 6-19)로부터 산출되었고, 대부분의 혼합물 실시예에 관한 내토성이 비교실시예의 것보다 좋거나 같음을 나타낸 것이다. 비교실시예 C-1~C-7에 비하여 실시예 6-19에 의한 상기 성질들을 특히 주목할 만한 것이다. 비교실시예 C-8은 플루오로케미칼 카르보디이미드로만 처리된 카페트로 특히, 거친 촉감을 지녔다. 그러나, 상기 블랜드물이 사용되는 경우(실시예 6-19) 처리된 카페트의 촉감은 부드러운바, 이는 비처리된 카페트와 동등한 것으로 특히, 플루오로케미칼 옥시알킬렌 성분의 보다 높은 농도에서 그러하다.

[실시예 20-22]

이 실시예들은 나일론 카페트 섬유를 표 1의 화합물 1의 성분(a) 플루오로케미칼 카르보디이미드의 수용성 유탁액과 본 발명의 성분(a)의 다양한 플루오로케미칼 옥시알킬렌 블랜드물로 처리(코코야자유를 주성분으로 한 방직 가공 윤활제의 수용성 유탁액과 공동으로)함을 기술한 것으로 염색된 상기 카페트의 시험결과는 처리된 섬유로부터 산출된 것이다. 상기 실시예들에 적용된 가공제의 조성물은 방직가공 윤활제 고형물에 대한 플루오로화학 고형물 비가 0.18-0.14 : 10이다.

상기 방직 가공 유탁액 조성물은 계량된 슬로트 어플리케이터에 의해 나일론 6의 축출된 미 연신사를 용융시키는데 사용된다.

상기 미연신사는 18데니어(필라멘트당)의 118필라멘트로 직조된 것이다.

상기 결과에 따라 적용직후의 섬유는 그 섬유에 대하여 윤활제 성분을 1.0-1.5중량%로 가진다. 처리된 사는 계속해서 연신, 직조되어 편평한 루프 카페트(28 zo/yd<sup>2</sup>)로 되며 196°C에서 1분간 열경화되며 산성염료로 염색하고 70°C에서 30분간 건조시키고 130°C에서 10분간 가열한 후 방유 및 방수성, 워크-온 내토성 및 그리고 불소분석으로 결정된 바와같은, 염색공정을 통한 플루오로케미칼 처리의 유지율을 평가하여 결과를 표 9에 나타냈다. 비교실시예 C-10, C-11을 수행함에 있어 그들중 하나는 어떠한 하나의 플루오로화학제 처리를 생략한 것이고 나머지 것들을 플루오로화학 성분 즉, 표 1의 화합물 1인 카르보디이미드로만 처리한 것이다.

[표 9]

[카페트상의 불소량]

실시예 번호	플루오로화학성분의 비교량 (중량% 불소에 의한) (a)(b)*	염색전 ppm	염색후 ppm	플루오로화학 조성물의 유지 율%	OR	WR	WOS
20	80/20	683	619	91	3	10/60	+1
21	80/20	784	673	86	5	20/80	+1/2
22	70/30	607	570	94	5	10/90	0
C-10	100/0	709	545	77	3	40/60	0
C-11	없음	0	0	0	0	NWR	-2

\* 실시예 20, 21, 22에 사용된 플루오로케미칼 옥시알킬렌은 각각 실시예 14와 실시예 8과 표 5의 화합물 2의 것이다.

표 9의 데이터는 개선된 방유 및 방수성이 대부분의 상기 블랜드물(실시예 20, 21, 22)로부터 산출되었고 내통성은 대조 C-10의 것보다 양호함을 나타낸다.

특히, C-10에 비해 블랜드물의 유지율이 더 높다는 것이 주목할 만한 것이다.

[실시예 23-26]

이 실시예들에서는 2개의 다른 우비직물을 표 1의 화합물 1의 (a) 플루오로케미칼 카르보디이미드의 수용성 유탁액과 (b) 플루오로케미칼 옥시알킬렌의 혼합물로 패딩 과정중에 처리하여 150°C에서 10분간 건조시키고 초기 방유성(OR)과 물분사에 대한 저항성(SR)을 평가한 후 5분 세탁후(5L)와 1회 건조 세탁후(DC)에 상기 특성들을 재평가한다.

사용된 OR시험은 상기 기술된 AATCC표준 시험 118-1978로서 관찰전의 접촉시간은 30초이고 특히, 우

비직물에 대한 OR값은 이상이 바람직하다. 물분사율(SR)은 AATCC시험법 22-1979로 측정되는 바, 분사율은 100이 가장 높은 가능평가율인 0-100의 등급을 이용하여 측정한다.

일반적으로, 70이상의 분사율은 특히, 외투직물에 바람직하다. 처리된 직물을 테스트하기 전에 기계적으로 교반되는 자동세탁기(4kg 용량)를 사용하여 50°C에서 물 및 세제로 세탁한 후 세척된 직물을 자동 건조기에서 40분간 70°C로 굴리면서 건조시켜 시험전에 플랜트 베드 프레스에서(flat-bed press)(154°C)에서 압착한다.

처리된 직물을 드라이크리닝 세제 1%를 함유하는 퍼플로로에틸렌으로 세척함에 있어 모터 구동식 텁블자아(AATCC시험법 70-1975)로 25°C에서 20분간 굴리면서 드라이크리닝한다. 링거(Wringer)에서 과량의 용매를 제거하여 70°C에서 10분간 건조시킨후, 154°C로 유지된 플래트 베드 프레스 상에서 15초간 양면을 압착시킨다. 상기 테이타는 비교실시예 C-12 내지 C-19와 함께 하기 표 10에 요약되었다.

하기 표 10의 데이터는 개선된 OR, SR 및 세탁에 대한 내구성 및 드라이크리닝 성질등이 각 성분만으로 얻어진 것과 비교하여 대부분의 블랜드물에 의해 얻어졌음을 나타내고 있다.

[표 10]

실험 번호	플루오로화학성분의 상태 (종량% 물소에 의한) (a) (b)*	%SOF	직물**	OR %		5L		DC	
				OR	SR	OR	SR	OR	SR
23	98/2	0.21	A	6	80	5	80	2.5	70
24	98/2	0.21	B	6	80	3	70	4	80
25	80/20	0.2	A	6	70	5.5	70	6	70
26	80/20	0.2	B	6	80	5	70	6	80
C-12	100/0	0.2	A	5	50	5	70	3	70
C-13	100/0	0.2	B	5.5	80	5	80	4.5	80
C-14	0/100	0.2	A	0	0	0	0	0	0
C-15	0/100	0.2	B	0	0	0	0	0	0
C-16	0/100	0.2	A	6.5	50	0	0	6	70
C-17	0/100	0.2	B	5	70	1	70	0.6	70
C-18	0/100	없다	A	0	0	0	0	0	0
C-19	없다	B	0	0	0	0	0	0	0

\* 실시예 23, 24 및 C-14, C-15에 사용된 플루오로메카칼 옥시알킬렌은 실시예 14와 15의 것과 같고 실시예 25, 26 및 C-16, C-17에 사용된 것은 실시예 8과 9의 것과 같다.

\*\* 직물 A는 100% 나일론 타페타(taffeta)이고 직물 B는 100% 직조폴리 에스테르임.

#### [실시예 27-40]

이 실시예들에서는, 표 5A의 플루오로케미칼 우레탄 1혼합물의 수용성 유탁액과 여러 종류의 다른 플루오로케미칼 옥시알킬렌을 실시예 6-19의 과정대로 나일론 카페트를 처리하는데 사용했다. 건조된 샘플로 OR, WR 및 WOS를 평가했다. 그 결과는 하기 표 11에 요약되어 있다. 하기 표 11의 데이터는 모든 블랜드물들이 비처리된 카페트 즉, C-21 보다 우수한 OR 및 WOS를 보이며, 대부분의 블랜드물들이 비처리된 카페트(C-21)보다 우수한 WR을 가짐을 나타내고 있다. 또한 모든 블랜드물 실시예들은 플루오로케미칼 옥시알킬렌 성분만을 사용한 비교실시예 C-1 내지 C-7보다 우수한 WOS를 나타낸다.

상기 블랜드물 실시예의 반수가 우레탄 플루오로화학 성분만을 사용한 비교실시예 C-20보다 WOS가 우수했음을 주목할 만한 것이다.

[표 11]

실시예 번호	총 % 우비직물 비율 %SOFT	이상호 계수	도체량	WWSOF	OR	WR	WWS
25	.99	3	3	.01	2	10/30	-1/2
26	.99	2	3	.05	2.5	80/20	1/2 ~ 0
27	.99	3*	3	.01	2	70/30	1/2 ~ 0
28	.99	3*	3	.05	2	70/30	-1/2
29	.99	2	2	.01	2	70/30	-1/2
30	.99	2	2	.05	2	70/30	-1/2
31	.99	2	2	.01	2	70/30	-1/2
32	.99	2	2	.05	3	70/30	0.70 ~ 1/2
33	.99	7	2	.01	2	70/30	-1/2
34	.99	7	2	.05	2	80/10	0.50 ~ 1/2
35	.99	1**	3	.01	1.5	70/20	0.70 ~ 1/2
36	.99	1**	3	.05	2	NWR	-1
37	.99	1	3	.01	2.5	70/30	-1/2
38	.99	4	3	.01	4.5	NWR	-1
39	.99	3	2	.01	2.5	70/30	0.70 ~ 1/2
40	.99	3	3	.05	3	70/30	0.70 ~ 1/2
C-26	10	100%	100%	10%	3	70/30	0
C-21	40.4	75%	75%	75%	0	NWR	2

\* 성분(b)는 실시예 9와 9에서와 같다.

\*\* 성분(b)는 실시예 14와 15에서와 같다.

[실시예 41-42]

상기 실시예 23-26의 과정대로, 2개의 우비직물을(a) 표 5A의 플루오로케미칼 우레탄 2와 (B) 표 5의 플루오로케미칼 옥시알킬렌 3의 블랜드물의 수용성 유탕액으로 패딩 조작하에 처리하여 150°C에서 10분간 건조시켜 초기 OR 및 SR을 평가한 후 이를 성질을 5L후와 1회 DC후에 재평가한다.

결과는 표 12에 나타나 있다.

[표 12]

실시예 번호	플루오로화학성분의 상대량 (중량% 불소에 의한) (a)/(b)*	총 %SOF	직물*	초기		5L		DC		
				직물*	OR	SR	OR	SR	OR	SR
41	80/20	0.2	A	6.5	70	6	75	5	70	
42	80/20	0.2	B	6	70	5.5	70	6	70	
C-22	100/0	0.2	A	6	80	5.5	80	1	50	
C-23	100/0	0.2	B	16	70	5	70	2	0	

실시예 41과 42의 성분(b)는 실시예 8에서와 같다.

\* 직물 A는 나일론 타페타이며, 직물 B는 직조 폴리에스테르임.

표 12의 데이터는 블랜드물(실시예 41, 42)에 의해 산출된 초기 및 5L 방유성이 플루오로화학 우레탄(실시예 C-22, C23)만으로 산출된 것보다 우수함을 나타내고 있다.

블랜드물(실시예 41, 42)의 사용으로 산출된 드라이 크리닝의 내구성은 플루오로케미칼 우레탄만을 사용한 실시예 C-22, C23에 비해 특히 주목할 만하다. 당 기술분야에 숙련된 기술을 가진 자들은 본 발명의 영역을 벗어나지 않고서도 본 발명에 다양한 수정 및 변화를 가할 수 있을 것이다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

(a) 3개 이상의 완전 불소화합한 탄소원자를 갖는 1 이상의 1가 플루오로 지방족 라디칼과 1 이상의 N을 함유하는 극성부(moiety)를 가지며, 그 라디칼과 부가 헤테로 원자 함유기 또는 유기결합기에 의해 서로 결합되어 있는 플루오로 지방족 라디칼함유 화합물 또는 그 화합물들의 혼합물로 이루어진, 일반적으로 고체의 수불용성의 플루오로화학 조성물과 (b) 10이상의 플루오로 지방족 라디칼과 1 이상의 폴리(옥시알킬렌)부를 가지며, 그 라디칼과 부가 헤테로 원자 함유기 또는 유기결기기에 의해 서로 결합되어 있는, 일반적으로 액체이거나 저융점 고체인 수용성이나 수분산성 플루오로 지방족 라디칼을 함유하는 폴리(옥시알킬렌) 또는 그 화합물들의 혼합물로 이루어진 조성물과의 블랜드물로 구성되는 조성물.

**청구항 2**

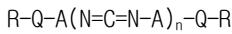
제1항에 있어서, 상기 플루오로화학 조성물(a)가 하기 일반식으로 표시된 조성물.



(여기서, n은 0 내지 20, x는 0 또는 1, A는 상기 플루오로 지방족기 Rf를 함유할 수 있는 2개의 유기결합기, R1은 수소원자, 또는 상기 Rf 또는 유기라디칼, Q는 2가 혼다로원자 함유기 또는 유기결합기 또는 이들의 결합물임).

**청구항 3**

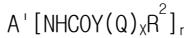
제1항에 있어서, 상기 플루오로화학 조성물(a)가 하기 일반식으로 표시된 조성물.



(여기서 R-Q는  $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)C_2H_4OCONH^-$ , A는  $-C_6H_4CH_2C_6H_4-$ , n은 2임).

**청구항 4**

제1항에 있어서, 상기 플루오로화학 조성물(a)가 하기 일반식으로 표시된 조성물.



(여기서, A'는 유기 이소시아네이트의 잔류물, Y는  $-N-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ , Q는 2가 혼다로 원자 함유기 또는 유기결합기 또는 이들의 결합물, R<sup>2</sup>는 수소원자, 플루오로 지방족기 또는 유기라디칼로서 적어도 1개의 R<sup>2</sup>는 플루오로 지방족 라디칼, X는 0 또는 1, r은 1 내지 10의 정수임).

**청구항 5**

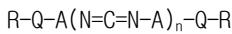
제1항에 있어서, 상기 플루오로 지방족 라디칼을 함유하는 폴리(옥시알킬렌)이 하기 일반식을 갖는 조성물



(여기서, R<sub>f</sub>는 상기 플루오로 지방족 라디칼 Z는 R<sub>f</sub> 및 (R<sub>3</sub>)<sub>y</sub> 가 공유결합된 결합기, (R<sub>3</sub>)<sub>y</sub>는 폴리(옥시알킬렌)부로, R<sub>3</sub>는 탄소원자가 2-4인 옥시알킬렌이고, y는 5 이상의 정수로서 100이상도 될 수 있다. B는 1가의 단말 유기라디칼이며, B'는 B이거나 또는 적어도 하나의 B'가 Z-결합된 (R<sub>3</sub>)<sub>y</sub>라디칼을 다른 Z에 상호연결시키는 원자가 결합이며, Z'는 B 또는 B'가 (R<sup>3</sup>)<sub>y</sub>와 함께 공유결합한 결합기, S는 적어도 1인 정수 또는 수로서 250이상일 수도 있다. T는 적어도 1인 정수 또는 수로서 60이상일 수도 있다. W는 1 이상의 정수 또는 수로서 300이상일 수도 있다.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 상기 플루오로화학 폴리(옥시알킬렌)이  $C_8F_{17}SO_2N(CH_3)C_2H_4O_2CCH=CH_2$  와  $CH_2=C(CH_3)CO_2(C_2H_4O)_{90}COC(CH_3)=CH_2$  의 공중합체이고 상기 플루오로화학 조성물(a)가 하기식으로 표시된 조성물.



(여기서, R-Q는  $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)C_2H_4OCONH^-$ , A는  $-C_6H_4CH_2C_6H_4-$ , n은 2임).

**청구항 7**

제1항의 조성물을 함유하는 유기용액이나 또는 수용성 분산액을 함유하는 섬유 가공제.

**청구항 8**

제7항에 있어서, 상기 플루오로화학 조성물(a)가 플루오로 지방족 라디칼을 함유하는 카르보디아미드, 에스테르 또는 카르보닐아미노 화합물인 섬유 가공제.

**청구항 9**

제8항의 섬유 가공제로 섬유기재 표면을 처리하여 섬유표면에 방유 및 방수성을 부여하는 방법.

**청구항 10**

제1항의 플루오로화학 블랜드 조성물로 피복한 섬유성 기재.

**청구항 11**

제1항에 있어서, 플루오로화학 폴리(옥시알킬렌)이

$C_8F_{17}SO_2N(CH_3)C_2H_4O_2CCH=CH_2$  와  $CH_2=C(CH_3)CO_2(C_2H_4O)_{90}COC(CH_3)=CH_2$  와  $CH_2=C(CH_3)CO_2(C_2H_4O)_{90}H$ 의 삼합체이고 플루오로화학 조성물(a)는 하기식으로 표시된 조성물.

R-Q-A(N=C=N-A)<sub>n</sub>-Q-R

(여기서, R-Q는 C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>2</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OCONH-, A는 -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, n은 2임).