



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년05월19일
(11) 등록번호 10-2809469
(24) 등록일자 2025년05월14일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 230/08 (2006.01) *C08F 212/12* (2006.01)
C08F 212/36 (2006.01) *C08F 220/04* (2006.01)
C08F 220/10 (2006.01) *C08F 220/18* (2006.01)
C08F 220/54 (2006.01) *C09K 3/18* (2006.01)
D06M 15/263 (2006.01) *D06M 23/08* (2020.01)
- (52) CPC특허분류
C08F 230/085 (2022.08)
C08F 212/12 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7010027
- (22) 출원일자(국제) 2020년09월30일
 심사청구일자 2022년03월25일
- (85) 번역문제출일자 2022년03월25일
- (65) 공개번호 10-2022-0054829
- (43) 공개일자 2022년05월03일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2020/037266
- (87) 국제공개번호 WO 2021/066052
 국제공개일자 2021년04월08일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2019-180579 2019년09월30일 일본(JP)
 JP-P-2020-118767 2020년07월09일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
 JP2016222910 A*
 JP2009084468 A
 JP2003268675 A
 W02019078115 A1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
다이킨 고교 가부시키키가이샤
 일본국 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1쵸메
 13방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스
- (72) 발명자
시오타니 유코
 일본 5308323 오사카후 오사카시 기타쿠 나카자키
 니시 2쵸메 4반 12고 우메다 센터 빌딩 다이킨 고
 교 가부시키키가이샤 내
- 시부타니 쇼타**
 일본 5308323 오사카후 오사카시 기타쿠 나카자키
 니시 2쵸메 4반 12고 우메다 센터 빌딩 다이킨 고
 교 가부시키키가이샤 내
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
장수길, 최인호, 성재동

전체 청구항 수 : 총 29 항

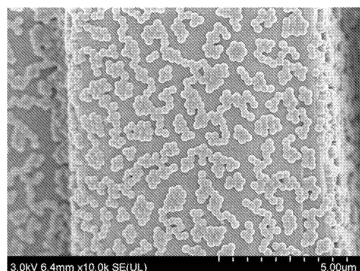
심사관 : 김영국

(54) 발명의 명칭 **유기 미립자**

(57) 요약

입자 형상을 갖는 상태에서 기재에 부착할 수 있는 유기 미립자이며, 기재에 부착시킨 때에 기재 상에서 발수성을 발현하는 유기 미립자. (1) 하나의 에틸렌성 불포화 이중 결합 및 적어도 하나의 탄소수 3 내지 40의 탄화수소기를 갖는 소수성 단량체, 혹은 (2) 폴리디메틸실록산기를 갖는 (메트)아크릴 단량체로 형성되는 반복 단위를 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



갖는 중합체를 포함하여 이루어지는 유기 미립자를 제공한다. 유기 미립자는, 기재에 비하여 우수한 발수성을 부여할 수 있다.

(52) CPC특허분류

- C08F 212/36* (2013.01)
- C08F 220/04* (2013.01)
- C08F 220/10* (2013.01)
- C08F 220/18* (2022.08)
- C08F 220/54* (2013.01)
- C09K 3/18* (2013.01)
- D06M 15/263* (2013.01)
- D06M 23/08* (2013.01)

(72) 발명자

이나마스 레나

일본 5308323 오사카후 오사카시 기타쿠 나카자키 니시 2초메 4반 12고 우메다 센터 빌딩 다이킨 교 교 가부시키키가이샤 내

다나카 요시토

일본 5308323 오사카후 오사카시 기타쿠 나카자키 니시 2초메 4반 12고 우메다 센터 빌딩 다이킨 교 교 가부시키키가이샤 내

아쿠타 료

일본 5308323 오사카후 오사카시 기타쿠 나카자키 니시 2초메 4반 12고 우메다 센터 빌딩 다이킨 교 교 가부시키키가이샤 내

이이다 마유미

일본 5308323 오사카후 오사카시 기타쿠 나카자키 니시 2초메 4반 12고 우메다 센터 빌딩 다이킨 교 교 가부시키키가이샤 내

나카노 마리나

일본 5308323 오사카후 오사카시 기타쿠 나카자키 니시 2초메 4반 12고 우메다 센터 빌딩 다이킨 교 교 가부시키키가이샤 내

히가시 마사히로

일본 5308323 오사카후 오사카시 기타쿠 나카자키 니시 2초메 4반 12고 우메다 센터 빌딩 다이킨 교 교 가부시키키가이샤 내

요시다 도모히로

일본 5308323 오사카후 오사카시 기타쿠 나카자키 니시 2초메 4반 12고 우메다 센터 빌딩 다이킨 교 교 가부시키키가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

유기 미립자 및 수성 매체를 포함하는 발수제 조성물로서,

유기 미립자가, 입자 형상을 갖는 상태에서 기재에 부착할 수 있는 유기 미립자이며,

유기 미립자가, 기재에 부착시킨 때에 기재 상에서 발수성을 발현하고,

유기 미립자가, t-부틸기를 갖는 단량체 및 호모 폴리머의 유리 전이점이 50℃ 이상인 단량체(단, 스티렌은 제외)로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 단량체로부터 형성되는 반복 단위를 갖는 비불소 중합체에 의해 형성되어 있는 유기 미립자인,

발수제 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, (i) 유리 기재에 부착시킨 경우에 유리 기재 상에서의 물의 정적 접촉각이 100도 이상, (ii) 천에 부착시킨 경우에 천 위에서의 물의 정적 접촉각이 120도 이상, 또는 (iii) 천에 부착시킨 경우의 천 위에서의 물의 전락 속도가 100mm/s 이상의 적어도 어느 하나를 만족시키는 발수제 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 기재에 부착시킨 후에 170℃에서 1분 열처리를 행한 때에, 열처리 후의 유기 미립자의 평균 직경이 열처리 전의 유기 미립자의 평균 직경의 50% 이상인, 또는, 천 위에 관측할 수 있는 미립자의 입경이 50 내지 700nm인 발수제 조성물.

청구항 4

유기 미립자 및 수성 매체를 포함하는 발수제 조성물로서,

유기 미립자가, 중합체를 포함하여 이루어지는 유기 미립자이고

중합체가

(1) 하나의 에틸렌성 불포화 이중 결합 및 적어도 하나의 t-부틸기를 갖는 소수성 단량체, 및

(5) 호모 폴리머의 유리 전이점이 50℃ 이상인 고유리 전이점 단량체(단, 스티렌은 제외)

에서 선택된 적어도 1종의 단량체로부터 형성되는 반복 단위; 및

(4) 적어도 2개의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 가교성 단량체,

로 형성되는 반복 단위;

를 갖는 유기 미립자인, 발수제 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 가교성 단량체(4)가 2개의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 화합물인 발수제 조성물.

청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서, 중합체가 랜덤 중합체인 발수제 조성물.

청구항 7

제4항 또는 제5항에 있어서, 중합체가 또한,

(3) 하나의 에틸렌성 불포화 이중 결합과, 적어도 하나의 반응성기 및/또는 친수성기를 갖는 반응성/친수성 단

량체

로 형성되는 반복 단위, 및
입의 성분으로서

(2) 폴리디메틸실록산기를 갖는 (메트)아크릴 단량체

로 형성되는 반복 단위를 가지며,

고유리 전이점 단량체(5)의 호모 폴리머의 유리 전이점이 100℃ 이상인, 발수제 조성물.

청구항 8

제4항 또는 제5항에 있어서, 중합체가 또한,

(2) 폴리디메틸실록산기를 갖는 (메트)아크릴 단량체

로 형성되는 반복 단위를 가지며,

소수성 단량체(1) 중 탄소수 12 내지 24의 탄화수소기를 측쇄에 갖는 (메트)아크릴 단량체 및 (메트)아크릴 단량체(2)의 조합을, 양쪽의 단량체의 합계 중량이 단량체 성분 전량의 80중량% 미만의 양으로 사용하는 발수제 조성물.

청구항 9

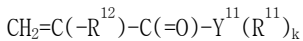
제4항 또는 제5항에 있어서, 가교성 단량체(4)를 포함하는 단량체를 중합한 후에, 가교성 단량체(4)를 포함하지 않는 단량체를 중합하여 얻어지는, 입자의 일부를 용융할 수 있는 발수제 조성물.

청구항 10

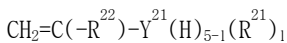
제4항 또는 제5항에 있어서, 소수성 단량체(1)의 호모 폴리머를 처리한 실리콘 기재 상의 물의 정적 접촉각이 70 내지 120도인 발수제 조성물.

청구항 11

제7항에 있어서, 소수성 단량체(1)가, 식:



또는



[식 중, R¹¹ 및 R²¹은, 각각 독립적으로, 탄소수 3 내지 40의 탄화수소기이고,

R¹² 및 R²²는, 수소 원자, 1가의 유기기 또는 할로젠 원자이고,

Y¹¹은, 2 내지 4가의 탄소수 1의 탄화수소기, -C₆H₄-, -O-, -C(=O)-, -S(=O)₂- 또는 -NR'- (R'은, H 또는 탄소수 1 내지 4의 탄화수소기)에서 선택되는 적어도 하나 이상으로 구성되는 2 내지 4가의 기(단, 2가의 탄화수소기만의 경우를 제외함)이고,

Y²¹은 벤젠환이고,

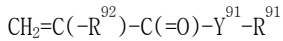
H는 수소 원자이고,

H 및 R²¹은 Y²¹에 각각 직접 결합되어 있고,

k 및 l은 1 내지 3이다.]

로 표시되는 단량체이고,

(메트)아크릴 단량체(2)가, 식:



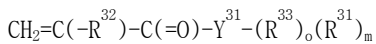
[식 중, R^{91} 은, 폴리디메틸실록산기를 갖는 기이고,

R^{92} 는, 수소 원자, 1가의 유기기 또는 할로젠 원자이고,

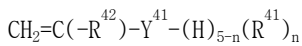
Y^{91} 은, 2 내지 4가의 탄소수 1의 탄화수소기, $-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{O}-$, $-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 또는 $-\text{NR}'-(\text{R}'\text{은, H 또는 탄소수 1 내지 4의 탄화수소기})$ 에서 선택되는 적어도 하나 이상으로 구성되는 2 내지 4가의 기이다.]

로 표시되는 단량체이고,

반응성/친수성 단량체(3)가, 식:



또는



[식 중, R^{31} 및 R^{41} 은, 각각 독립적으로 반응성기 또는 친수성기이고,

R^{32} 및 R^{42} 는, 수소 원자, 1가의 유기기 또는 할로젠 원자이고,

Y^{31} 은, 직접 결합, $-\text{O}-$ 또는 $-\text{NR}'-(\text{R}'\text{은, H 또는 탄소수 1 내지 4의 탄화수소기})$ 이고,

R^{33} 은, 2 내지 4가의 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이고,

Y^{41} 은 벤젠환이고,

H는 수소 원자이고,

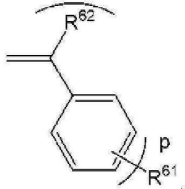
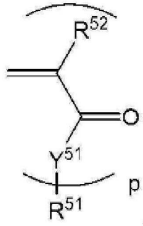
H 및 R^{41} 은 Y^{41} 에 각각 직접 결합되어 있고,

m 및 n은 1 내지 3이고,

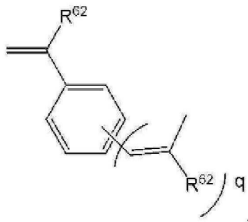
o는, 0 또는 1이다.]

으로 표시되는 단량체이고,

가교성 단량체(4)가, 식:



또는



[식 중, R^{51} 및 R^{61} 은, 각각 독립적으로 직접 결합, 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기, $-(CH_2CH_2O)_r$ (r 은 1 내지 10의 정수), $-C_6H_4-$, $-O-$ 또는 $-NR'$ (R' 은, H 또는 탄소수 1 내지 4의 탄화수소기)에서 선택되는 적어도 하나 이상으로 구성되는 2 내지 4개의 기이고,

R^{52} 및 R^{62} 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 1개의 유기기 또는 할로젠 원자이고,

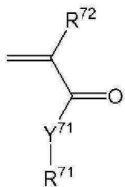
Y^{51} 은, $-O-$ 또는 $-NR'$ (R' 은, H 또는 탄소수 1 내지 4의 탄화수소기)이고,

p 는, 2 내지 4이고,

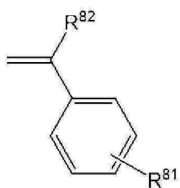
q 는 1 내지 5이다.]

으로 표시되는 단량체이고,

고유리 전이점 단량체(5)가, 식:



또는



[식 중, R^{71} 및 R^{81} 은, 탄소수 1 내지 30의 탄화수소기, $-C_6H_4-$, $-O-$ 또는 $-NR'$ (R' 은, H 또는 탄소수 1 내지 4의

탄화수소기)에서 선택되는 적어도 하나 이상으로 구성되는 기이고,

R^{72} 및 R^{82} 는, 수소 원자, 1가의 유기기 또는 할로젠 원자이고,

Y^{71} 은, -O- 또는 -NR'- (R'은, H 또는 탄소수 1 내지 4의 탄화수소기)이다.]

으로 표시되는 단량체인 발수제 조성물.

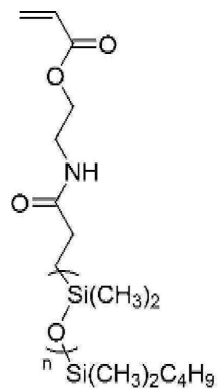
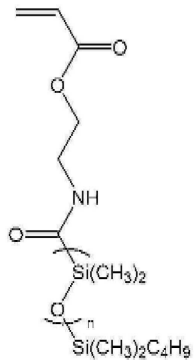
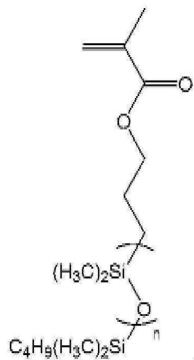
청구항 12

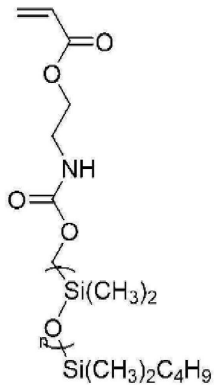
제7항에 있어서, 반응성/친수성 단량체(3)에 있어서, 반응성기가, 에폭시기, 클로로메틸기, 브로모메틸기, 요오도메틸기, 블록 이소시아네이트기이고, 친수성기가, 히드록실기, 아미노기, 카르복실산기, 술폰산기, 인산기, 카르복실산, 술폰산, 인산의 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 염기, 염소 또는 브롬, 요오드 이온이 상대 음이온인 암모늄 염기로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종의 기인 발수제 조성물.

청구항 13

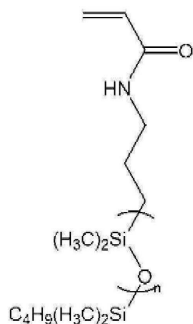
제7항에 있어서, 소수성 단량체(1)가, t-부틸(메트)아크릴레이트, N-t-부틸(메트)아크릴아미드, t-부틸스티렌, 2,4-디t-부틸스티렌으로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종의 단량체이고,

(메트)아크릴 단량체(2)가, 식:





또는



[식 중, n은 1 내지 500의 수이다.]

으로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종의 단량체이고,

반응성/친수성 단량체(3)가, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 글리세롤(메트)아크릴레이트, 히드록시메틸(메트)아크릴레이트, 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 3-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 2,3-디히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 3-클로로-2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 3-히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 2-아세트아세톡시에틸(메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트글리시딜에테르, 아크릴산, 메타크릴산, 트리메틸실릴(메트)아크릴레이트, 2-(트리메틸실릴옥시)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(디메틸아미노)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(tert-부틸아미노)에틸(메트)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트 4급화물, 테트라히드로푸르푸릴(메트)아크릴레이트로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종의 단량체이고,

가교성 단량체(4)가, 디비닐벤젠, 1,4-부탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트, 1,9-노난디올디(메트)아크릴레이트, 네오헥틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 메틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리테트라메틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디메틸올트리스클로데칸디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 아다만틸디(메트)아크릴레이트, 글리세린디(메트)아크릴레이트, 트리스클로데칸디메탄올디(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐디(메트)아크릴레이트, 5-히드록시-1,3-아다만탄디(메트)아크릴레이트로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종의 단량체이고,

고유리 전이점 단량체(5)가, 이소보로닐(메트)아크릴레이트, 보르닐(메트)아크릴레이트, 아다만틸(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메트)아크릴레이트, 디시클로펜데닐(메트)아크릴레이트, 페닐(메트)아크릴레이트, 나프틸아크릴레이트, 벤질아크릴레이트로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종의 단량체인 발수제 조성물.

청구항 14

제7항에 있어서, 소수성 단량체(1) 또는 (메트)아크릴 단량체(2)/반응성/친수성 단량체(3)/고유리 전이점 단량체(5)의 몰비는, 20 내지 100/0 내지 50/0 내지 70이고, 가교성 단량체(4)는, 소수성 단량체(1) 및 반응성·친수성 단량체(3)의 합계 100몰부에 대하여, 0.1 내지 30몰부이고, (메트)아크릴 단량체(2)는, 소수성 단량체(1), (메트)아크릴 단량체(2) 및 반응성·친수성 단량체(3)의 합계 100몰부에 대하여, 0 내지 30몰부인 발수제 조성물.

물.

청구항 15

제1항, 제2항, 제4항 또는 제5항에 있어서, 유기 미립자가 천에 처리한 때에 150mm/초 이상의 전락 속도를 갖는 발수제 조성물.

청구항 16

제1항, 제2항, 제4항 또는 제5항에 있어서, 유기 미립자의 평균 입경이 30nm 내지 1000nm인 발수제 조성물.

청구항 17

가교성 단량체(4)를 포함하는 단량체를 중합한 후에, 가교성 단량체(4)를 포함하지 않는 단량체를 중합함으로써 유기 미립자를 얻는, 제1항, 제2항, 제4항 또는 제5항에 기재된 발수제 조성물의 제조 방법.

청구항 18

(A) 입자 형상을 갖는 상태에서 기재에 부착할 수 있는 유기 미립자이며, 유기 미립자가 기재에 부착시킨 때에 기재 상에서 발수성을 발현하고, 유기 미립자가 비불소 중합체에 의해 형성되어 있는 유기 미립자; 또는

(1) 하나의 에틸렌성 불포화 이중 결합 및 적어도 하나의 탄소수 3 내지 40의 탄화수소기를 갖는 소수성 단량체, 혹은

(2) 폴리디메틸실록산기를 갖는 (메트)아크릴 단량체

로 형성되는 반복 단위를 갖는 중합체를 포함하여 이루어지는 유기 미립자로서,

중합체가,

(4) 적어도 2개의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 가교성 단량체,

로 형성되는 반복 단위를 갖는 유기 미립자; 및

(B) 수성 매체를

포함하여 이루어지는 유기 미립자의 수 분산체인 발수제 조성물.

청구항 19

제18항에 있어서, 또한, (C) 바인더 수지, (D) 계면 활성제 및 (E) 가교제의 어느 하나 이상을 포함하는 발수제 조성물.

청구항 20

제19항에 있어서, 바인더 수지(C)가, 측쇄에 탄소수 3 내지 40의 탄화수소기를 갖는 비불소 중합체 및 측쇄에 탄소수 1 내지 20의 플루오로알킬기를 갖는 불소 함유 중합체에서 선택된 적어도 1종의 중합체인 발수제 조성물.

청구항 21

제19항 또는 제20항에 있어서, 계면 활성제(D)의 양이 유기 미립자(A) 100중량부에 대하여 15중량부 이하인 발수제 조성물.

청구항 22

제19항 또는 제20항에 있어서, 바인더 수지(C)가, 아크릴 중합체, 우레탄 중합체, 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리스티렌, 실리콘 중합체 및 이들의 조합인 발수제 조성물.

청구항 23

제18항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 착상을 방지할 수 있는 발수제 조성물.

청구항 24

제18항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 미립자(A)가,

(1) 하나의 에틸렌성 불포화 이중 결합 및 적어도 하나의 탄소수 3 내지 40의 탄화수소기를 갖는 소수성 단량체, 혹은

(2) 폴리디메틸실록산기를 갖는 (메트)아크릴 단량체

로 형성되는 반복 단위를 갖는 중합체를 포함하여 이루어지는 유기 미립자로서,

중합체가,

(4) 적어도 2개의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 가교성 단량체,

로 형성되는 반복 단위를 갖는, 발수제 조성물.

청구항 25

수성 매체 중에서, 단량체 100중량부에 대하여 15중량부 이하인 계면 활성제의 존재 하에서, 단량체를 중합시켜서 유기 미립자(A)의 수 분산체를 얻는 공정을

갖는 제18항에 기재된 발수제 조성물의 제조 방법.

청구항 26

제25항에 있어서, 또한, 유기 미립자(A)의 수 분산체에 바인더 수지(C)의 수 분산체를 첨가함으로써, 혹은 유기 미립자(A)의 수 분산체 중에 있어서 바인더 수지용의 단량체를 중합하여 바인더 수지(C)를 얻음으로써, 혹은 바인더 수지의 수 분산체 중에 있어서, 유기 미립자용의 단량체를 중합함으로써, 유기 미립자(A) 및 바인더 수지(C)가 분산된 수 분산체를 얻는 공정을

갖는 제조 방법.

청구항 27

제1항, 제2항, 제4항, 제5항 및 제18항 내지 제20항 중 어느 한 항에 기재된 발수제 조성물을 포함하는 처리액을 섬유 제품에 적용하는 섬유 제품의 처리 방법.

청구항 28

제1항, 제2항, 제4항, 제5항 및 제18항 내지 제20항 중 어느 한 항에 기재된 발수제 조성물에 있어서의 유기 미립자가 표면에 부착되어 있는 섬유 제품.

청구항 29

제1항, 제2항, 제4항, 제5항 및 제18항 내지 제20항 중 어느 한 항에 기재된 발수제 조성물에 있어서의 유기 미립자가 표면에 부착되어 있고,

천 위에서의 물의 정적 접촉각이 120도 이상, 또는 천 위에서의 물의 전락 속도가 200mm/초 이상의 적어도 어느 하나를 만족시키는 섬유 제품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는, 유기 미립자에 관한 것으로, 상세하게는 비불소의 유기 미립자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래, 불소 수지 또는 실리콘 수지 등을 사용하여 코팅을 행하는 화학적 처리에 의해, 금속, 유리, 종이, 천, 플라스틱 등의 기재 표면에 발수성을 부여하고 있다. 예를 들어, 불소 수지를 사용한 코팅에 의해 물의 접촉각이 약 120°의 발수성의 기재 표면이 얻어지는 것이 알려져 있다.

- [0003] 또한, 기재 표면에 미세한 요철 구조를 형성하는 방법이나, 이러한 기재 표면의 미세한 요철 구조의 형성과 상기의 코팅 처리를 조합한 방법에 의해, 물의 접촉각이 150° 이상으로 되는 것과 같은 초발수성을 기재 표면에 부여하고 있다. 요철 구조의 제작에는, 미립자를 사용하는 방법이나 에칭 등의 패터닝을 행하는 방법을 주로 들 수 있다. 에칭 등의 패터닝의 방법은, 사용할 수 있는 범위 및 기제가 한정되어 있다.
- [0004] 미립자로서 소수성 무기 미립자를 사용한 경우, 소수성 무기 미립자의 수 분산체를 얻는 데는 다량인 유화제 등의 분산제가 필요하게 된다. 소수성 무기 미립자의 소수도를 낮추는, 즉 친수성기를 남긴 소수성 무기 미립자를 사용하면, 물에 대한 분산이 약간 용이해지지만, 미립자 자체의 소수성은 저하되기 때문에, 발수제로서의 성능은 저하된다.
- [0005] 한편, 소프 프리 중합이나 유화제가 적은 유기 미립자 합성법이 있다. 이것들은 유화제 없음, 또는 소량의 유화제로 물에 분산시키기 위해서, 일반적으로 친수성 모노머를 사용하고 있고, 그 미립자도 친수성을 나타내는 것이 대부분이다. 소수성이 높은 모노머를 사용하는 것이 곤란하기 때문에, 소프 프리 중합이나 유화제가 적은 유기 미립자 합성법을 사용하여 발수성을 발현하는 유기 미립자를 합성하는 것은 곤란하였다.
- [0006] 과거의 문헌(특히 특허 공보)은, 유기 미립자로 발수성을 부여하는 것을 개시하고 있지만, 실시예는 무기 미립자에 한정되어 있었다.
- [0007] 특허문헌 1은, 평균 입자경이 15 내지 500 μ m의 미립자(A)와, 수지 조성물(B)과, 용매(C)를 사용하여 내마찰성 하지막을 형성하는 제1 공정과, 평균 입자경이 5 내지 500nm이고 또한 소수성인 미립자(a)와, 수지 조성물(b)과, 용매(c)를 사용하여, 초발수성 처리막을 형성하는 제2 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 발수성 코팅막의 제조 방법을 개시하고 있다. 특허문헌 1의 실시예에 있어서 초발수성 처리막을 형성하기 위하여 사용되고 있는 미립자(a)는 실리카이고, 무기 미립자이다.
- [0008] 특허문헌 2는, (메트)아크릴산에스테르 단량체에서 유래되는 구성 단위와, (메트)아크릴로일기를 갖는 실리콘 오일에서 유래되는 구성 단위를 함유하는 비불소 폴리머를 개시하고 있다.
- [0009] 종래에 있어서, 농색성의 문제가 있었다. 일반적으로, 섬유 제품 중에서도 합성 섬유, 특히 폴리에스테르 섬유는 다양한 용도로 범용되고 있지만, 울이나 견 등의 천연 섬유에 비교하여, 염색물에서의 색의 농도, 깊이 및 선명성 등의 특성에 있어서 떨어지므로, 시장에서의 상품 가치가 낮게 평가되어 버리는 경향이 있었다.
- [0010] 이러한 문제의 대응책으로서, 폴리에스테르 섬유 등의 합성 섬유로부터 얻어지는 염색물의 색의 농도, 깊이 및 선명성 등의 특성을 향상시키기 위한 다양한 제안이 이루어져 왔다. 예를 들어, 양이온 계면 활성제의 존재 하에, 에틸렌성 불포화 단량체를 중합시켜서 얻어지는 중합체의 수성 분산체로 이루어지고, 굴절률이 1.50 이하이고 또한 유리 전이점이 110℃를 초과하는 중합체와, 굴절률이 1.50 이하이고 또한 유리 전이점이 20℃ 미만의 중합체로 이루어지는 농색화제가 제안되어 있고(예를 들어, 특허문헌 3 참조.), 이러한 농색화제는, 섬유 제품에 비하여 양호한 농색화 효과를 부여한다고 한다. 그러나, 발수성이 요구되는 섬유에 있어서, 농색제는 발수성을 저하시키는 경향이 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2012-20248호 공보
 (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2016-199712호 공보
 (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 평9-3774호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 개시는, 우수한 발수성을 기재에 부여할 수 있는 유기 미립자를 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 개시는, 기재에 부착시킨 때에 기재 상에서 발수성을 발현하는 유기 미립자에 관한 것이다. 유기 미립자는, 입자 형상을 갖는 상태에서 기재에 부착할 수 있다.
- [0014] 본 개시에 있어서, 발현하는 발수성은,
- [0015] (i) 유리 기재에 부착시킨 경우에 물의 접촉각이 100도 이상,
- [0016] (ii) 천에 부착시킨 경우에 물의 접촉각이 120도 이상, 또는
- [0017] (iii) 천에 부착시킨 경우의 전락 속도가 100mm/s 이상
- [0018] 의 적어도 하나 이상을 의미한다.
- [0019] 유기 미립자를 구성하는 중합체는,
- [0020] (1) 하나의 에틸렌성 불포화 이중 결합 및 적어도 하나의 탄소수 3 내지 40의 탄화수소기를 갖는 소수성 단량체, 및/또는
- [0021] (2) 폴리디메틸실록산기를 갖는 (메트)아크릴 단량체로
- [0022] 형성되는 반복 단위를 갖는 것이 바람직하다.
- [0023] 본 개시는,
- [0024] (A) 유기 미립자, 및
- [0025] (B) 수성 매체를
- [0026] 포함하여 이루어지는 발수제 조성물에 관한 것이다.
- [0027] 게다가, 본 개시는,
- [0028] (1) 하나의 에틸렌성 불포화 이중 결합 및 적어도 하나의 탄소수 3 내지 40의 탄화수소기를 갖는 소수성 단량체, 및/또는
- [0029] (2) 폴리디메틸실록산기를 갖는 (메트)아크릴 단량체로
- [0030] 형성되는 반복 단위를 갖는 중합체를 포함하여 이루어지는 유기 미립자에 관한 것이다.
- [0031] 또한, 본 개시는,
- [0032] (1) 하나의 에틸렌성 불포화 이중 결합 및 적어도 하나의 탄소수 3 내지 40의 탄화수소기를 갖는 소수성 단량체,
- [0033] (3) 하나의 에틸렌성 불포화 이중 결합과, 적어도 하나의 반응성 기 및/또는 친수성기를 갖는 반응성/친수성 단량체, 그리고
- [0034] (4) 적어도 2개의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 가교성 단량체로
- [0035] 형성되는 반복 단위를 갖는 중합체를 포함하여 이루어지는 유기 미립자에 관한 것이다.
- [0036] 본 개시의 바람직한 형태는, 다음과 같다.
- [0037] 양태 1:
- [0038] 입자 형상을 갖는 상태에서 기재에 부착할 수 있는 유기 미립자이며, 기재에 부착시킨 때에 기재 상에서 발수성을 발현하는 유기 미립자.
- [0039] 양태 2:
- [0040] (i) 유리 기재에 부착시킨 경우에 유리 기재 상에서의 물의 정적 접촉각이 100도 이상, (ii) 천에 부착시킨 경우에 천 위에서의 물의 정적 접촉각이 120도 이상, 또는 (iii) 천에 부착시킨 경우의 천 위에서의 물의 전락 속도가 100mm/s 이상의 적어도 어느 하나를 만족시키는 양태 1에 기재된 유기 미립자.
- [0041] 양태 3:
- [0042] 기재에 부착시킨 후에 170℃에서 1분 열처리를 행한 때에, 열처리 후의 유기 미립자의 평균 직경이 열처리 전의

유기 미립자의 평균 직경의 50% 이상인, 또는, 천 위에 관측할 수 있는 미립자의 평균 입경이 50 내지 700nm인 양태 1 또는 2에 기재된 유기 미립자.

- [0043] 양태 4:
- [0044] (1) 하나의 에틸렌성 불포화 이중 결합 및 적어도 하나의 탄소수 3 내지 40의 탄화수소기를 갖는 소수성 단량체, 혹은
- [0045] (2) 폴리디메틸실록산기를 갖는 (메트)아크릴 단량체로
- [0046] 형성되는 반복 단위를 갖는 중합체를 포함하여 이루어지는 유기 미립자.
- [0047] 양태 5:
- [0048] 중합체가,
- [0049] (4) 적어도 2개의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 가교성 단량체로
- [0050] 형성되는 반복 단위도 갖는 양태 4에 기재된 유기 미립자.
- [0051] 양태 6:
- [0052] 중합체가 또한,
- [0053] (3) 하나의 에틸렌성 불포화 이중 결합과, 적어도 하나의 반응성기 및/또는 친수성기를 갖는 반응성/친수성 단량체, 그리고
- [0054] (5) 호모 폴리머의 유리 전이점이 100℃ 이상인 고유리 전이점 단량체로
- [0055] 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종의 단량체로 형성되는 반복 단위를 갖는 양태 4 또는 5에 기재된 유기 미립자.
- [0056] 양태 7:
- [0057] 소수성 단량체(1) 중 탄소수 12 내지 24의 탄화수소기를 측쇄에 갖는 (메트)아크릴 단량체 및 (메트)아크릴 단량체(2)의 조합을, 양쪽의 단량체의 합계 중량이 단량체 성분 전량의 80중량% 미만의 양으로 사용하는 양태 4 내지 6의 어느 것에 기재된 유기 미립자.
- [0058] 양태 8:
- [0059] 단량체(4)를 포함하는 단량체를 중합한 후에, 단량체(4)를 포함하지 않는 단량체를 중합하여 얻어지는, 입자의 일부를 용융할 수 있는 양태 4 내지 7의 어느 것에 기재된 유기 미립자.
- [0060] 양태 9:
- [0061] 소수성 단량체(1)의 호모 폴리머를 처리한 실리콘 기재 상의 물의 정적 접촉각이 70 내지 120도인 양태 4 내지 8의 어느 것에 기재된 유기 미립자.
- [0062] 양태 10:
- [0063] 소수성 단량체(1)가, 식:
- [0064] $CH_2=C(-R^{12})-C(=O)-Y^{11}(R^{11})_k$
- [0065] 또는
- [0066] $CH_2=C(-R^{22})-Y^{21}(H)_{5-1}(R^{21})_1$
- [0067] [식 중, R^{11} 및 R^{21} 은, 각각 독립적으로, 탄소수 3 내지 40의 탄화수소기이고,
- [0068] R^{12} 및 R^{22} 는, 수소 원자, 1가의 유기기 또는 할로젠 원자이고,
- [0069] Y^{11} 은, 2 내지 4가의 탄소수 1의 탄화수소기, $-C_6H_4-$, $-O-$, $-C(=O)-$, $-S(=O)_2-$ 또는 $-NR'-$ (R' 은, H 또는 탄소수 1 내지 4의 탄화수소기)에서 선택되는 적어도 하나 이상으로 구성되는 2 내지 4가의 기(단, 2가의 탄화수소기만

의 경우를 제외함)이고,

[0070] Y^{21} 은 벤젠환이고,

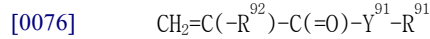
[0071] H는 수소 원자이고,

[0072] H 및 R^{21} 은 Y^{21} 에 각각 직접 결합되어 있고,

[0073] k 및 l은 1 내지 3이다.]

[0074] 로 표시되는 단량체이고,

[0075] (메트)아크릴 단량체(2)가, 식:



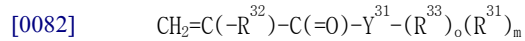
[0077] [식 중, R^{91} 은, 폴리디메틸실록산기를 갖는 기이고,

[0078] R^{92} 는, 수소 원자, 1가의 유기기 또는 할로겐 원자이고,

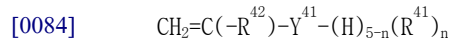
[0079] Y^{91} 은, 2 내지 4가의 탄소수 1의 탄화수소기, $-C_6H_4-$, $-O-$, $-C(=O)-$, $-S(=O)_2-$ 또는 $-NR'-$ (R' 은, H 또는 탄소수 1 내지 4의 탄화수소기)에서 선택되는 적어도 하나 이상으로 구성되는 2 내지 4가의 기이다.]

[0080] 로 표시되는 단량체이고,

[0081] 반응성/친수성 단량체(3)가, 식:



[0083] 또는



[0085] [식 중, R^{31} 및 R^{41} 은, 각각 독립적으로 반응성기 또는 친수성기이고,

[0086] R^{32} 및 R^{42} 는, 수소 원자, 1가의 유기기 또는 할로겐 원자이고,

[0087] Y^{31} 은, 직접 결합, $-O-$ 또는 $-NR'-$ (R' 은, H 또는 탄소수 1 내지 4의 탄화수소기)이고,

[0088] R^{33} 은, 2 내지 4가의 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이고,

[0089] Y^{41} 은 벤젠환이고,

[0090] H는 수소 원자이고,

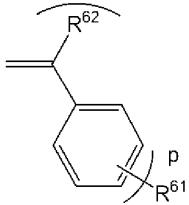
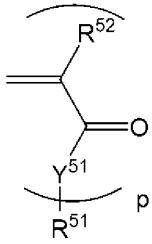
[0091] H 및 R^{41} 은 Y^{41} 에 각각 직접 결합되어 있고,

[0092] m 및 n은 1 내지 3이고,

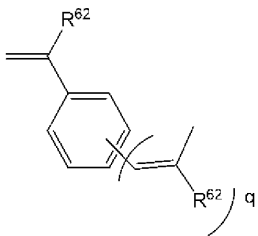
[0093] o는, 0 또는 1이다.]

[0094] 으로 표시되는 단량체이고,

[0095] 가교성 단량체(4)가, 식:



또는



[0096]

[0097] [식 중, R⁵¹ 및 R⁶¹은, 각각 독립적으로 직접 결합, 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기, -(CH₂CH₂O)_r-(r은 1 내지 10의 정수), -C₆H₄-, -O- 또는 -NR'-(R'은, H 또는 탄소수 1 내지 4의 탄화수소기)에서 선택되는 적어도 하나 이상으로 구성되는 2 내지 4개의 기이고,

[0098] R⁵² 및 R⁶²는, 각각 독립적으로 수소 원자, 1가의 유기기 또는 할로젠 원자이고,

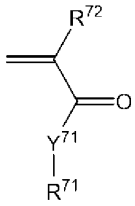
[0099] Y⁵¹은, -O- 또는 -NR'-(R'은, H 또는 탄소수 1 내지 4의 탄화수소기)이고,

[0100] p는, 2 내지 4이고,

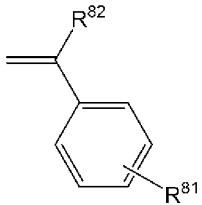
[0101] q는 1 내지 5이다.]

[0102] 으로 표시되는 단량체이고,

[0103] 고유리 전이점 단량체(5)가, 식:



또는



[0104]

[0105] [식 중, R⁷¹ 및 R⁸¹은, 탄소수 1 내지 30의 탄화수소기, -C₆H₄-, -O- 또는 -NR'(R'은, H 또는 탄소수 1 내지 4의 탄화수소기)에서 선택되는 적어도 하나 이상으로 구성되는 기이고,

[0106] R⁷² 및 R⁸²는, 수소 원자, 1가의 유기기 또는 할로젠 원자이고,

[0107] Y⁷¹은, -O- 또는 -NR'(R'은, H 또는 탄소수 1 내지 4의 탄화수소기)이다.]

[0108] 으로 표시되는 단량체인 양태 4 내지 9의 어느 것에 기재된 유기 미립자.

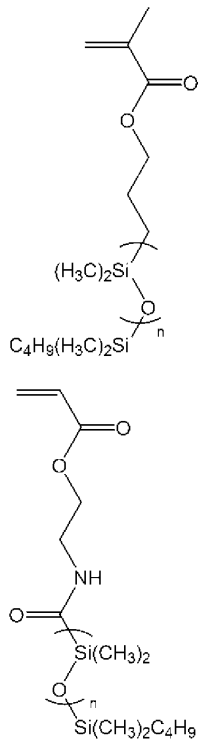
[0109] 양태 11:

[0110] 반응성 단량체(3)에 있어서, 반응성기가, 에폭시기, 클로로메틸기, 브로모메틸기, 요오도메틸기, 블록 이소시아네이트기이고, 친수성기가, 히드록실기, 아미노기, 카르복실산기, 술폰산기, 인산기, 카르복실산, 술폰산, 인산의 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 염기, 염소 또는 브롬, 요오드 이온이 상대 음이온인 암모늄 염기로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종의 기인 양태 4 내지 10의 어느 것에 기재된 유기 미립자.

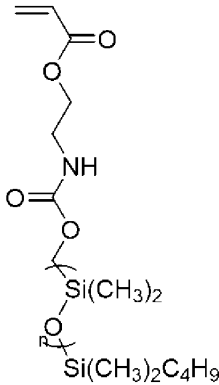
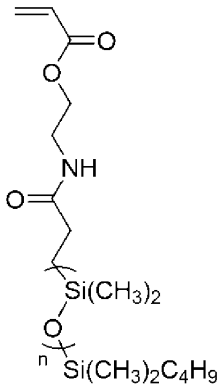
[0111] 양태 12:

[0112] 소수성 단량체(1)가, t-부틸(메트)아크릴레이트, N-t-부틸(메트)아크릴아미드, t-부틸스티렌, 스테아릴(메트)아크릴레이트, 이소프로필(메트)아크릴레이트, 2,6,8-트리메틸노난-4-일=아크릴레이트, 2,4-디t-부틸스티렌, 2,4,6-트리메틸스티렌, 스테아르산아미드에틸(메트)아크릴레이트, CH₂=CHC(=O)OC₂H₄NHSO₂C₁₈H₃₇로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종의 단량체이고,

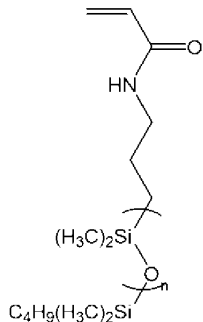
[0113] (메트)아크릴 단량체(2)가, 식:



[0114]



또는



- [0115]
- [0116] [식 중, n은 1 내지 500의 수이다.]
- [0117] 으로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종의 단량체이고,
- [0118] 반응성/친수성 단량체(3)가, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 글리세롤(메트)아크릴레이트, 히드록시메틸(메트)아크릴레이트, 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 3-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 2,3-디히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 3-클로로-2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 3-히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 2-아세트아세톡시에틸(메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트글리시딜에테르, 아크릴산, 메타크릴산, 트리메틸실릴(메트)아크릴레이트, 2-(트리메틸실릴옥시)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(디메틸아미노)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(tert-부틸아미노)에틸(메트)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트 4급화물, 테트라히드로푸르푸릴(메트)아크릴레이트로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종의 단량체이고,
- [0119] 가교성 단량체(4)가, 디비닐벤젠, 1,4-부탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트, 1,9-노난디올디(메트)아크릴레이트, 네오헨틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 메틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리테트라메틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디메틸올트리시클로데칸디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 아다만틸디(메트)아크릴레이트, 글리세린디(메트)아크릴레이트, 트리시클로데칸디메탄올디(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐디(메트)아크릴레이트, 5-히드

록시-1,3-아다만탄디(메트)아크릴레이트로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종의 단량체이고,

- [0120] 고유리 전이점 단량체(5)가, 이소보로닐(메트)아크릴레이트, 보르닐(메트)아크릴레이트, 아다만틸(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메트)아크릴레이트, 디시클로펜테닐(메트)아크릴레이트, 페닐(메트)아크릴레이트, 나프틸아크릴레이트, 벤질아크릴레이트로 이루어지는 군이 선택된 적어도 1종의 단량체인 양태 4 내지 11의 어느 것에 기재된 유기 미립자.
- [0121] 양태 13:
- [0122] 소수성 단량체(1) 또는 (메트)아크릴 단량체(2)/반응성·친수성 단량체(3)/고유리 전이점 단량체(5)의 몰비는, 20 내지 100/0 내지 50/0 내지 70이고, 가교성 단량체(4)는, 소수성 단량체(1) 및 반응성·친수성 단량체(3)의 합계 100몰부에 대하여, 0.1 내지 30몰부이고, (메트)아크릴 단량체(2)는, 소수성 단량체(1), (메트)아크릴 단량체(2) 및 반응성·친수성 단량체(3)의 합계 100몰부에 대하여, 0 내지 30몰부인 양태 3 내지 12의 어느 것에 기재된 유기 미립자.
- [0123] 양태 14:
- [0124] 천에 처리한 때에 150mm/초 이상의 전락 속도를 갖는 양태 1 내지 13의 어느 것에 기재된 유기 미립자.
- [0125] 양태 15:
- [0126] 평균 입경이 30nm 내지 1000nm인 양태 1 내지 14의 어느 것에 기재된 유기 미립자.
- [0127] 양태 16:
- [0128] 단량체(4)를 포함하는 단량체를 중합한 후에, 단량체(4)를 포함하지 않는 단량체를 중합함으로써 유기 미립자를 얻는, 양태 3 내지 14의 어느 것에 기재된 유기 미립자의 제조 방법.
- [0129] 양태 17:
- [0130] (A) 양태 1 내지 15의 어느 것에 기재된 유기 미립자, 및
- [0131] (B) 수성 매체를
- [0132] 포함하여 이루어지는 유기 미립자의 수 분산체인 발수제 조성물.
- [0133] 양태 18:
- [0134] 또한, (C) 바인더 수지, (D) 계면 활성제 및 (E) 가교제의 어느 하나 이상을 포함하는 양태 17에 기재된 발수제 조성물.
- [0135] 양태 19:
- [0136] 바인더 수지(C)가, 측쇄에 탄소수 3 내지 40의 탄화수소기를 갖는 비불소 중합체 및 측쇄에 탄소수 1 내지 20의 플루오로알킬기를 갖는 불소 함유 중합체에서 선택된 적어도 1종의 중합체인 양태 18에 기재된 발수제 조성물.
- [0137] 양태 20:
- [0138] 계면 활성제(D)의 양이 유기 미립자(A) 100중량부에 대하여 15중량부 이하인 양태 18 또는 19에 기재된 발수제 조성물.
- [0139] 양태 21:
- [0140] 바인더 수지(C)가, 아크릴 중합체, 우레탄 중합체, 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리스티렌, 실리콘 중합체 및 이들의 조합인 양태 18 내지 20의 어느 것에 기재된 발수제 조성물.
- [0141] 양태 22:
- [0142] 착상을 방지할 수 있는 양태 17 내지 21의 어느 것에 기재된 발수제 조성물.
- [0143] 양태 23:
- [0144] 수성 매체 중에서, 단량체 100중량부에 대하여 15중량부 이하인 계면 활성제의 존재 하에서, 단량체를 중합시켜서 유기 미립자(A)의 수 분산체를 얻는 공정을
- [0145] 갖는 양태 17 내지 22의 어느 것에 기재된 발수제 조성물의 제조 방법.

- [0146] 양태 24:
- [0147] 또한, 유기 미립자(A)의 수 분산체에 바인더 수지(C)의 수 분산체를 첨가함으로써, 혹은 유기 미립자(A)의 수 분산체 중에 있어서 바인더 수지용의 단량체를 중합하여 바인더 수지(C)를 얻음으로써, 혹은 바인더 수지의 수 분산체 중에 있어서, 유기 미립자용의 단량체를 중합함으로써, 유기 미립자(A) 및 바인더 수지(C)가 분산된 수 분산체를 얻는 공정을
- [0148] 갖는 양태 23에 기재된 제조 방법.
- [0149] 양태 25:
- [0150] 양태 17 내지 22의 어느 것에 기재된 발수제 조성물을 포함하는 처리액을 섬유 제품에 적용하는 섬유 제품의 처리 방법.
- [0151] 양태 26:
- [0152] 양태 17 내지 22의 어느 것에 기재된 발수제 조성물에 있어서의 유기 미립자 및/또는 바인더 수지가 표면에 부착되어 있는 섬유 제품.
- [0153] 양태 27:
- [0154] 양태 17 내지 22의 어느 것에 기재된 발수제 조성물에 있어서의 유기 미립자 및/또는 바인더 수지가 표면에 부착되어 있고,
- [0155] 천 위에서의 물의 정적 접촉각이 120도 이상, 또는 천 위에서의 물의 전락 속도가 200mm/초 이상의 적어도 어느 하나를 만족시키는 섬유 제품.

발명의 효과

- [0156] 본 개시의 유기 미립자 및 발수제 조성물은, 우수한 발수성(특히, 높은 강 발수성)을 섬유 제품 등의 기재에 부여할 수 있다. 본 개시의 발수제 조성물에 의해 처리된 섬유 제품에서는 수적의 전락성이 뛰어나다. 또한, 특히 전락 속도가 높기 때문에, 높은 발수성이 요구되는 용도에 적합하다.
- [0157] 유기 미립자에 있어서는, 무기 미립자와 비교하여 주쇄를 유연하게 함으로써 가열에 의해 입자 자체에 운동성을 갖게 하는 것이 가능하게 된다. 그러므로 수중에서는 친수성기를 최표면에 국제화시킴으로써 안정적으로 분산하고, 기판에 도포해 건조 후에는 표면 자유 에너지가 작은 소수부를 최표면에 국제화시키는 것이 가능해진다. 친수성을 부여한 미립자에 대해서도, 도포 후에 소수부가 표면 편석함으로써, 높은 발수성을 나타내는 미립자가 된다.
- [0158] 농색제는 발수성을 저하시키는 경향이 있었지만, 본 개시의 유기 미립자는 발수성을 손상시키지 않고 농색 효과를 발휘할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0159] 도 1은, 합성예 1의 유기 미립자가 부착된 PET천(실시예 1)의 주사형 전자 현미경(SEM) 사진이다.
 도 2는, 합성예 93의 유기 미립자와 바인더 B8 및 가교제 1이 부착된 PET천(실시예 157)의 주사형 전자 현미경(SEM) 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0160] 발수제 조성물은,
- [0161] (A) 유기 미립자, 및
- [0162] (B) 수성 매체를
- [0163] 포함하여 이루어진다.
- [0164] 발수제 조성물은, 또한
- [0165] (C) 바인더 수지, 및/또는

- [0166] (D) 계면 활성제를
- [0167] 포함하고 있어도 된다. 바인더 수지(C)를 포함함으로써, 더 높은 발수성이 얻어진다.
- [0168] 발수제 조성물은, 바람직한 양태에 있어서, 다음과 같은 성분을 포함한다.
- [0169] 유기 미립자(A),
- [0170] 유기 미립자(A)+수성 매체(B),
- [0171] 유기 미립자(A)+수성 매체(B)+바인더 수지(C),
- [0172] 유기 미립자(A)+수성 매체(B)+계면 활성제(D),
- [0173] 유기 미립자(A)+수성 매체(B)+바인더 수지(C)+계면 활성제(D)
- [0174] 유기 미립자(A)+수성 매체(B)+바인더 수지(C)+가교제(E), 또는
- [0175] 유기 미립자(A)+수성 매체(B)+바인더 수지(C)+계면 활성제(D)+가교제(E)
- [0176] (A) 유기 미립자
- [0177] 유기 미립자는, 발수성을 발휘하는 유효 성분으로서 작용한다. 유기 미립자는, 비불소 중합체에 의해 형성되어 있는 것이 바람직하다.
- [0178] 유기 미립자의 평균 입경은, 발수성과 수 분산체의 안정성의 관점에서 30 내지 1000nm, 바람직하게는 50 내지 700nm 또는 200 내지 600nm이면 된다. 평균 입경은, 동적 광산란법(DLS)으로 측정된 입자의 평균 입경을 의미한다.
- [0179] 유기 미립자는, 기재 상에 입자 형상을 남겨 발수성을 발현한다.
- [0180] 발현하는 발수성은,
- [0181] (i) 유리 기재에 부착시킨 경우에 물의 접촉각이 100도 이상,
- [0182] (ii) 천에 부착시킨 경우에 물의 접촉각이 120도 이상, 또는
- [0183] (iii) 천에 부착시킨 경우의 전락 속도가 100mm/s 이상을
- [0184] 의미한다.
- [0185] 유기 미립자를 포함하는 조성물을 부착시킨 유리 기재 상에서 물의 접촉각(즉, 유기 미립자를 부착시킨 유리 기재 상에서 물의 접촉각 혹은 유기 미립자 및 바인더(및 다른 성분)를 부착시킨 유리 기재 상에서 물의 접촉각)이 100도 이상, 예를 들어 110도 이상, 특히 118도 이상 180도 이하여도 된다. 구체적으로는, 유기 미립자를 포함하는 조성물을 부착시킨 유리 기재 상에서 물의 접촉각은, 유기 미립자를 포함하는 조성물을 유리 기재(슬라이드 글라스 소다 석회 유리제)에 드롭 캐스트하고, 150℃에서 3분 가열하여, 유기 미립자가 부착된 기재를 제작하고, 이 유기 미립자가 부착된 유리 기재 상에 2 μ L의 물을 적하하고, 착적 1초 후의 정적 접촉각을, 전자동 접촉각계(교와 가이덴 가가꾸제 DropMaster701)를 사용하여 측정함으로써 구해진다.
- [0186] 유기 미립자를 포함하는 조성물을 부착시킨 천 위에서 물의 접촉각(유기 미립자를 부착시킨 천 위에서 물의 접촉각 혹은 유기 미립자 및 바인더(및 다른 성분)을 부착시킨 천 위에서 물의 접촉각)가, 바람직하게는 120도 이상, 보다 바람직하게는 130도 이상, 더욱 바람직하게는 140도 이상이다. 구체적으로는, 천 위에서 물의 접촉각은, 유기 미립자를 포함하는 조성물에 PET천(단위 면적당 중량: 88g/m², 70데니어, 그레이)을 침지한 후, 맹글에 통과시키고, 170℃에서 1분간 핀 텐터에 통과시켜, 유기 미립자가 부착된 PET천을 준비하고, 이 PET천 위에 2 μ L의 물을 적하하고, 착적 1초 후의 정적 접촉각을, 전자동 접촉각계(교와 가이덴 가가꾸제 DropMaster701)를 사용하여 측정함으로써 구해진다.
- [0187] 천(PET천)에 있어서, 물의 전락 속도가, 100mm/s 이상, 예를 들어 130mm/초 이상, 또한, 150mm/초 이상 또는 200mm/초 이상인 것이 바람직하다. 전락 속도는, 30도의 경사를 가한 기재에 마이크로 시린지로부터 물을 20 μ L 적하하여, 전락해 가는 약 40mm의 거리의 평균 전락 속도이다. 구체적으로는, 유기 미립자를 포함하는 조성물에 PET천(단위 면적당 중량: 88g/m², 70데니어, 그레이)을 침지한 후, 맹글에 통과시키고, 170℃에서 1분간, 핀 텐터에 통과시켜, 유기 미립자가 부착된 PET천을 준비하고, 전자동 접촉각계(교와 가이덴 가가꾸제 DropMaster701)에 의해, 30도의 경사를 가한 PET천에 마이크로 시린지로부터 물을 20 μ L 적하하고, 적하한 물이

전락해 가는 모습을 하이 스피드 카메라(키엔스사제 VW-9000)를 사용하여 측정하고, 약 40mm의 거리의 평균 전락 속도를 전락 속도로 한다.

[0188] 미립자의 기재 상에서의 요철은, 레이저 현미경, 또는 주사형 전자 현미경으로 관찰할 수 있다. 기재 상에 입자를 도포한 후, 170℃에서 1분의 가열 전후에 있어서, 가열 후에 그 입자의 평균 직경(평균 입경)이 가열 전의 50% 이상인 것이 바람직하고, 60% 이상이 보다 바람직하다. 또는, 친 위에 관측할 수 있는 미립자의 평균 입경이 30 내지 1000nm, 보다 바람직하게는 50 내지 700nm 또는 40 내지 500nm인 것이 바람직하다. 이 평균 입경은, 일반적으로, 기재 상에 입자를 도포한 후, 170℃에서 1분의 가열 후 평균 입경인 것이 바람직하다.

[0189] 몇 가지의 양태에 있어서, 유기 미립자는,

[0190] (1) 하나의 에틸렌성 불포화 이중 결합 및 적어도 하나의 탄소수 3 내지 40의 탄화수소기를 갖는 소수성 단량체, 및/또는

[0191] (2) 폴리디메틸실록산기를 갖는 (메트)아크릴 단량체로

[0192] 형성되는 반복 단위를 갖는 중합체를 포함하여 이루어진다.

[0193] 몇 가지의 양태에 있어서, 유기 미립자는,

[0194] (1) 하나의 에틸렌성 불포화 이중 결합 및 적어도 하나의 탄소수 3 내지 40의 탄화수소기를 갖는 소수성 단량체,

[0195] (3) 하나의 에틸렌성 불포화 이중 결합과, 적어도 하나의 반응성기 및/또는 친수성기를 갖는 반응성/친수성 단량체, 및

[0196] (4) 적어도 2개의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 가교성 단량체로

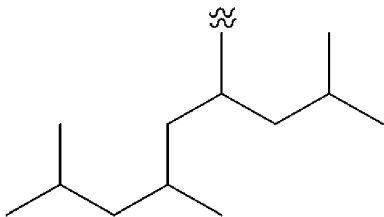
[0197] 형성되는 반복 단위를 갖는 중합체를 포함하여 이루어진다.

[0198] 유기 미립자를 구성하는 중합체는, 비불소 중합체인 것이 바람직하다.

[0199] (1) 소수성 단량체

[0200] 소수성 단량체(1)는, 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 이중 결합 및 적어도 하나의 탄소수 3 내지 40의 탄화수소기를 갖는다.

[0201] 소수성 단량체(1)의 호모 폴리머의 물의 정적 접촉각이 70 내지 120도, 예를 들어 75 내지 115도인 것이 바람직하다. 예를 들어, 소수성 단량체(1)의 호모 폴리머의 유리 전이 온도가 80℃ 이상인 경우, 호모 폴리머의 물의 정적 접촉각은 90도 이상이 바람직하고, 97도 이상이 보다 바람직하다. 또한, 소수성 단량체(1)가 분지상의 탄화수소기(예를 들어, 분지상의 알킬기), 특히 t-부틸기나 이소프로필기, 하기의 식에 표시되는 바와 같은 분지 구조의 기를 갖는 경우에는, 호모 폴리머의 물의 정적 접촉각이 75 내지 115도인 것이 바람직하다.



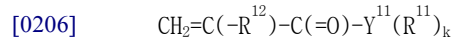
[0202]

[0203] 호모 폴리머의 정적 접촉각은, 호모 폴리머를 양용매(특히, 클로로포름)에 용해시킨 용액을 실리콘 기재에 도포 후 80℃에서 가열한 후에 2μl의 수적으로 측정된 정적 접촉각의 값이다. 구체적으로는, 호모 폴리머의 클로로포름 용액(고형분 농도 1.0%)을 실리콘 웨이퍼 기재(연구용 고순도 실리콘 웨이퍼 애즈윈 2-960-55) 상에 스핀 코팅하고, 80℃에서 15분 가열하여 도막을 제작하고, 이 도막 상에 2μL의 물을 적하하고, 착적 1초 후의 정적 접촉각을, 전자동 접촉각계(교와 가이덴 가가꾸제 DropMaster701)를 사용하여 측정한다.

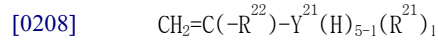
[0204] 소수성 단량체(1)는, 탄소수 3 내지 40의 탄화수소기를 함유하는 아크릴레이트 화합물, 아크릴아미드 화합물 또는 스티렌 화합물인 것이 바람직하다. 즉, 소수성 단량체(1)는, 탄소수 3 내지 40의 탄화수소기를 함유하는 아크릴레이트 화합물, 탄소수 3 내지 40의 탄화수소기를 함유하는 아크릴아미드 화합물, 탄소수 3 내지 40의 탄화수소기(벤젠환을 제외함)를 함유하는 스티렌 화합물인 것이 바람직하다. 소수성 단량체(1)는 비불소 단량체인

것이 바람직하다.

[0205] 소수성 단량체(1)는, 식:



[0207] 또는



[0209] [식 중, R^{11} 및 R^{21} 은, 각각 독립적으로, 탄소수 3 내지 40의 탄화수소기이고,

[0210] R^{12} 및 R^{22} 는, 수소 원자, 1가의 유기기 또는 할로젠 원자이고,

[0211] Y^{11} 은, 2 내지 4가의 탄소수 1의 탄화수소기(특히, $-CH_2-$, $-CH=$ 및 $-C\equiv$), $-C_6H_4-$, $-O-$, $-C(=O)-$, $-S(=O)_2-$ 또는 $-NR'-$ (R' 은, H 또는 탄소수 1 내지 4의 탄화수소기)에서 선택되는 적어도 하나 이상으로 구성되는 2 내지 4가의 기(단, 2가의 탄화수소기만의 경우를 제외함)이고,

[0212] Y^{21} 은 벤젠환이고,

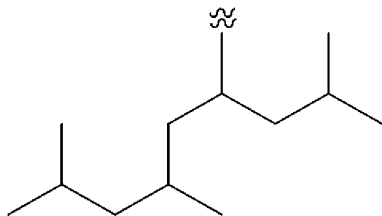
[0213] H는 수소 원자이고,

[0214] H 및 R^{21} 은 Y^{21} 에 각각 직접 결합되어 있고,

[0215] k 및 1은 1 내지 3이다.]

[0216] 로 표시되는 단량체인 것이 바람직하다.

[0217] R^{11} 및 R^{21} 은, 분지상 또는 장쇄(또는 장쇄의 직쇄상)의 탄화수소기인 것이 바람직하다. 탄화수소기는, 지방족 탄화수소기, 특히 포화의 지방족 탄화수소기, 특별히 알킬기인 것이 바람직하다. $-CH_3$ 기는 $-CH_2-$ 에 비해 표면 자유 에너지가 낮고 발수성을 나타내기 쉽다. 이 때문에 분지가 많고, $-CH_3$ 기가 많은 구조가 바람직하다. 분지상의 탄화수소기에 있어서, $-CH_3$ 기의 수는 2 내지 15, 예를 들어 3 내지 10 또는 4 내지 9인 것이 바람직하다. 또한, 한편으로, 일정한 길이(바람직하게는 탄소수 16 내지 40)의 장쇄 알킬기는 그 결정성 유래가 높은 발수성을 나타낸다. 따라서, 분지상의 탄화수소기(예를 들어, 분지상의 알킬기), 특히 t-부틸기나 이소프로필기 또는 탄소수 5 내지 30의 다분지 구조의 탄화수소기, 예를 들어 하기의 식에 나타내는 바와 같은 다분지 구조의 기, 또는 장쇄의 탄화수소기(혹은 장쇄의 직쇄상 탄화수소기), 예를 들어 탄소수 16 내지 40 또는 16 내지 26, 특히 18 내지 22의 알킬기가 바람직하다. 장쇄의 탄화수소기는, 스테아릴기, 이코실기 또는 베헤닐기인 것이 바람직하다.



[0218]

[0219] k는 1, 2 또는 3이다. 단, Y^{11} 이 4가의 탄소수 1의 탄화수소기(구체적으로는 분지 구조를 갖는 $-C\equiv$)를 갖는 경우 등에 있어서, k=3이다. Y^{11} 이 3가의 탄소수 1의 탄화수소기(예를 들어, 분지 구조를 갖는 $-CH=$)를 갖는 경우 등에 있어서, k=2이다. Y^{11} 이 3가 및 4가의 탄소수 1의 탄화수소기를 갖지 않는 경우(예를 들어, Y^{11} 이 2가의 탄소수 1의 탄화수소기($-CH_2-$)를(예를 들어 1 내지 6개) 갖는 경우)에, k=1이다.

[0220] R^{12} 및 R^{22} 는, 수소 원자, 메틸기, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 벤질기, 치환 또는 비치환된 페닐기이면 된

다. 혹은, -CF₃기여도 된다. R¹² 및 R²²의 예는, 수소 원자, 메틸기, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 불소 원자, -CF₃기, 시아노기이다. R¹² 및 R²²는, 수소 원자, 메틸기 또는 염소 원자인 것이 바람직하다. R¹²는 메틸기인 것이 보다 바람직하다. R¹²가 메틸기임으로써, 더 높은 발수성이 얻어진다. R²²는, 특히 반응성의 관점에서, 수소 원자인 것이 바람직하다.

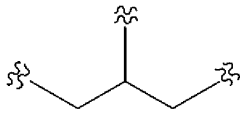
[0221] Y¹¹은 2개의 기 또는 3개의 기, 특히 2개의 기인 것이 바람직하다.

[0222] 2 내지 4개의 탄소수 1의 탄화수소기 예는, -CH₂-, 분지 구조를 갖는 -CH= 및 분지 구조를 갖는 -C≡이다.

[0223] Y¹¹은 2개의 기인 경우에, -CH₂-를 갖고 있어도 되고, 또는 갖고 있지 않아도 된다. Y¹¹은 3개의 기인 경우에, 분지 구조인 -CH=를 갖는 것이 바람직하고,

[0224] -CH₂-(H(C-))-CH₂-,

[0225] 즉,



[0226] 를 갖는 것이 특히 바람직하다.

[0228] Y¹¹은 -Y'-, -Y'-Y'-, -Y'-C(=O)-, -C(=O)-Y'-, -Y'-C(=O)-Y'-, -Y'-X'-, -Y'-X'-Y'-, -Y'-X'-Y'-C(=O)-, -Y'-X'-C(=O)-Y'-, -Y'-X'-Y'-C(=O)-Y'- 또는 -Y'-X'-Y'-X'-

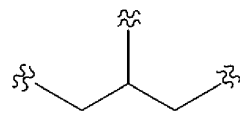
[0229] [식 중, Y'은 각각 독립적으로, 직접 결합, -O-, -NR'-(R'은, H 또는 탄소수 1 내지 4의 탄화수소기) 또는 -S(=O)₂-이고,

[0230] X'은 -(CH₂)_m-(m은 1 내지 5의 정수이다), 탄소수 1 내지 5의 불포화 결합을 갖는 직쇄상의 탄화수소기, 탄소수 1 내지 5 또는 3 내지 5의 분지 구조를 갖는 탄화수소기, 또는 -(CH₂)₁-C₆H₄-(CH₂)₁-(1은 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이고, -C₆H₄-는 페닐렌기다)이다.]

[0231] 이면 된다.

[0232] 탄소수 3 내지 5의 분지 구조를 갖는 탄화수소기는, 2가, 3가 또는 4가이면 된다. 탄소수 3 내지 5의 분지 구조를 갖는 탄화수소기의 구체예는,

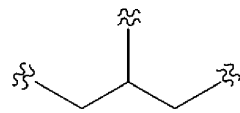
[0233] -CH(CH₃)-CH₂-(2가),



[0234] (2가),

[0236] -CH₂-(H(C-))-CH₂-(3가),

[0237] 즉,



[0238] 이다.

[0240] 2가의 기인 Y^{11} 의 구체예는, -O-, -NH-, -O-C(=O)-, -NH-C(=O)-, -O-C(=O)-NH-, -NH-C(=O)-O-, -NH-C(=O)-NH-, -O-C₆H₄-, -NH-C₆H₄-, -O-(CH₂)_m-O-, -NH-(CH₂)_m-NH-, -O-(CH₂)_m-NH-, -NH-(CH₂)_m-O-, -O-(CH₂)_m-O-C(=O)-, -O-(CH₂)_m-C(=O)-O-, -NH-(CH₂)_m-O-C(=O)-, -NH-(CH₂)_m-C(=O)-O-, -O-(CH₂)_m-O-C(=O)-NH-, -O-(CH₂)_m-NH-C(=O)-O-, -O-(CH₂)_m-C(=O)-NH-, -O-(CH₂)_m-NH-C(=O)-, -O-(CH₂)_m-NH-C(=O)-NH-, -O-(CH₂)_m-O-C₆H₄-, -O-(CH₂)_m-NH-S(=O)₂-, -O-(CH₂)_m-S(=O)₂-NH-, -NH-(CH₂)_m-NH-S(=O)₂-, -NH-(CH₂)_m-S(=O)₂-NH-, -NH-(CH₂)_m-O-C(=O)-NH-, -NH-(CH₂)_m-NH-C(=O)-O-, -NH-(CH₂)_m-C(=O)-NH-, -NH-(CH₂)_m-NH-C(=O)-, -NH-(CH₂)_m-NH-C(=O)-NH-, -NH-(CH₂)_m-O-C₆H₄- 또는 -NH-(CH₂)_m-NH-C₆H₄-이다[식 중, m은 1 내지 5의 정수, 특히 2 또는 4이다.].

[0241] 2가의 기인 Y^{11} 은, -O-, -NH-, -O-(CH₂)_m-O-C(=O)-, -O-(CH₂)_m-NH-C(=O)-, -O-(CH₂)_m-O-C(=O)-NH-, -O-(CH₂)_m-NH-C(=O)-O-, -O-(CH₂)_m-NH-C(=O)-NH-, -O-(CH₂)_m-NH-S(=O)₂- 또는 -O-(CH₂)_m-S(=O)₂-NH-, -NH-(CH₂)_m-O-C(=O)-, -NH-(CH₂)_m-NH-C(=O)-, -NH-(CH₂)_m-O-C(=O)-NH-, -NH-(CH₂)_m-NH-C(=O)-O-, -NH-(CH₂)_m-NH-C(=O)-NH-

[0242] [식 중, m은 1 내지 5의 정수, 특히 2 또는 4이다.]

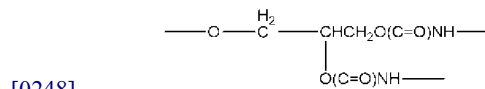
[0243] 인 것이 바람직하다.

[0244] 2가의 기인 Y^{11} 은, -O-, -O-(CH₂)_m-O-C(=O)-NH-, -O-(CH₂)_m-NH-C(=O)-O- 또는 -O-(CH₂)_m-NH-C(=O)-, -O-(CH₂)_m-NH-S(=O)₂- 또는 -O-(CH₂)_m-S(=O)₂-NH-, 특히 -O-(CH₂)_m-NH-C(=O)-

[0245] [식 중, m은 1 내지 5의 정수, 특히 2 또는 4이다.]

[0246] 인 것이 보다 바람직하다.

[0247] 3가의 기인 Y^{11} 은,

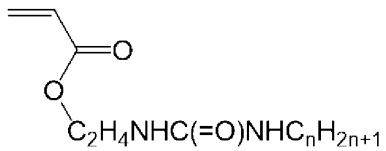
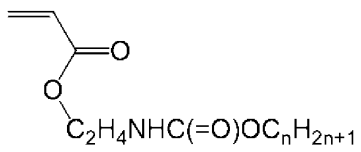
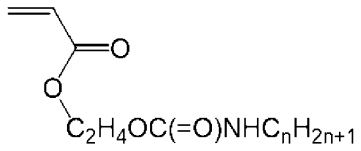
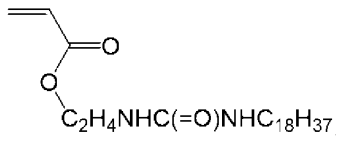
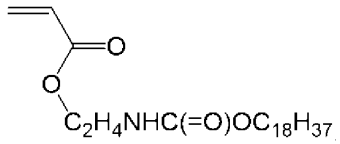
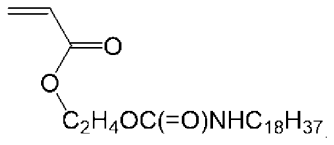
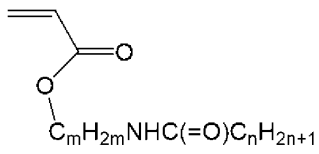


[0248] 인 것이 바람직하다.

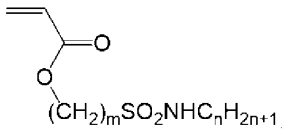
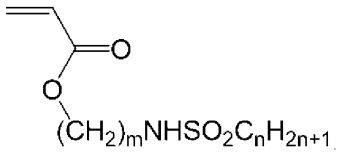
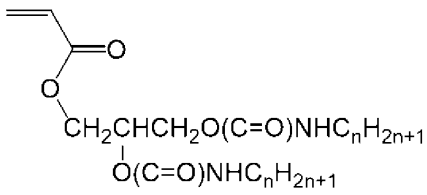
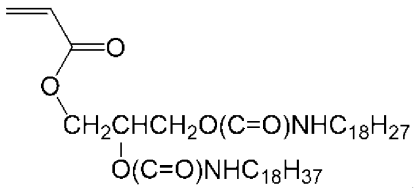
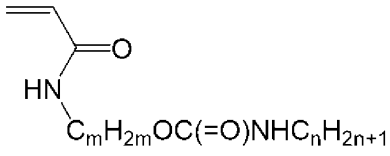
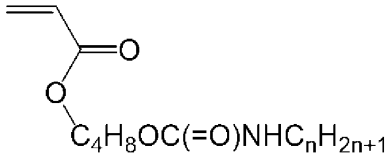
[0249] 인 것이 바람직하다.

[0250] Y^{21} 은 벤젠환이다. Y^{21} 을 갖는 단량체는, 스티릴기를 갖는다. Y^{21} 을 갖는 단량체에 있어서, 1 내지 3개의 R^{21} 기 및 2 내지 4개의 수소 원자가 벤젠환에 결합하고 있다.

[0251] 소수성 단량체의 구체예는, 다음과 같다. 하기의 화학식의 화합물은, α 위치가 수소 원자인 아크릴 화합물이지만, 구체예는, α 위치가 메틸기인 메타크릴 화합물 및 α 위치가 염소 원자인 α클로로아크릴 화합물이면 되고, α 위치가 메틸기인 메타크릴 화합물이 바람직하다. 또한 스티렌 유도체에 있어서도, 하기의 화학식의 화합물은 α 위치가 수소 원자인 아크릴 화합물이지만, 구체예는, α 위치가 메틸기인 α 메틸스티렌 화합물 및 α 위치가 염소 원자인 α 클로로스티렌 화합물이면 되고, α 위치가 수소 원자인 스티렌 화합물이 바람직하다.



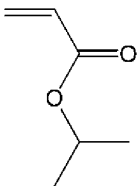
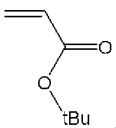
[0252]



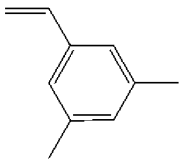
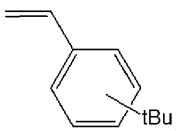
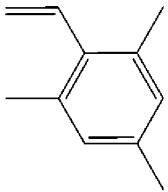
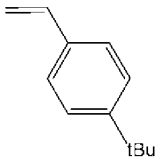
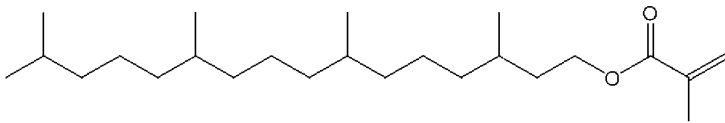
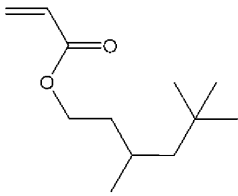
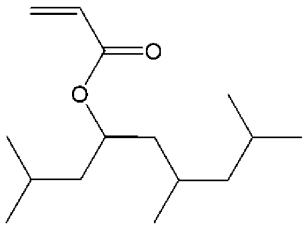
[0253]

[0254]

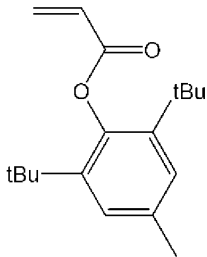
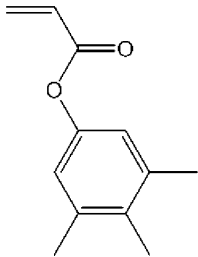
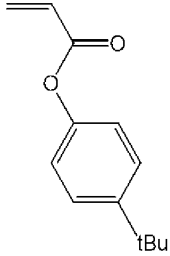
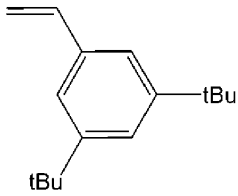
[상기 식 중, n은 3 내지 40의 수이고, m은 1 내지 5의 수이다.]



[0255]



[0256]



[0257]

[0258]

[식 중, tBu는, t-부틸이다.]

[0259]

소수성 단량체(1)의 바람직한 구체예는, t-부틸(메트)아크릴레이트, N-t-부틸(메트)아크릴아미드, t-부틸스티렌, 스테아릴(메트)아크릴레이트, 이소프로필(메트)아크릴레이트, 2,6,8-트리메틸노난-4-일=아크릴레이트, 2,4-디t-부틸스티렌, 2,4,6-트리메틸스티렌, 스테아르산아미드에틸(메트)아크릴레이트, $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_4\text{NHSO}_2\text{C}_{18}\text{H}_{37}$, 4-t-부틸페닐(메트)아크릴레이트, 2,3,4-메틸페닐(메트)아크릴레이트이다.

[0260]

(2) 폴리디메틸실록산기를 갖는 (메트)아크릴 단량체

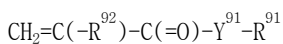
[0261]

(메트)아크릴 단량체(2)는, 폴리디메틸실록산기를 측쇄에 갖는다.

[0262]

(메트)아크릴 단량체(2)는, 식:

[0263]



[0264]

[식 중, R^{91} 은, 폴리디메틸실록산기를 갖는 기이고,

[0265]

R^{92} 는, 수소 원자, 1가의 유기기 또는 할로젠 원자이고,

[0266]

Y^{91} 은, 2 내지 4개의 탄소수 1의 탄화수소기, $-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{O}-$, $-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 또는 $-\text{NR}'-(\text{R}'\text{은, H 또는 탄소수 1 내지 4의 탄화수소기)에서 선택되는 적어도 하나 이상으로 구성되는 2 내지 4개의 기이다.]$

[0267]

로 표시되는 단량체인 것이 바람직하다.

[0268]

R^{91} 은, 폴리디메틸실록산기를 갖는 기이고, 평균식:

[0269] $-(\text{SiR}_2\text{O})_a\text{SiR}_3$

[0270] [식 중, a는 2 내지 4000, 예를 들어 3 내지 400이고,

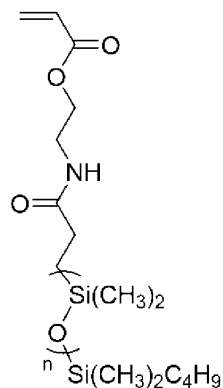
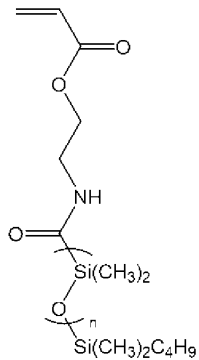
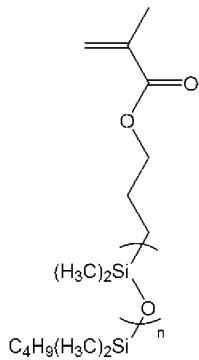
[0271] 각각의 R은, 독립적으로, 탄소수 1 내지 12의 1가 알킬기이고, 적어도 2개의 R은 메틸기이다.]

[0272] 으로 표시되는 기인 것이 바람직하다.

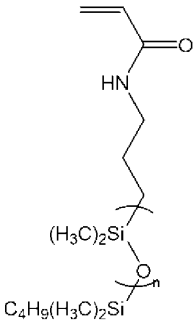
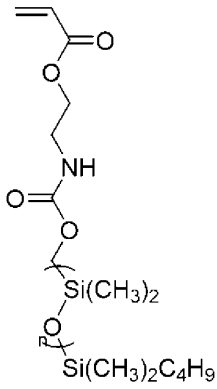
[0273] R^{92} 는, 수소 원자, 메틸기 또는 염소 원자인 것이 바람직하다.

[0274] Y^{91} 은, 탄소수 1 내지 8의 탄화수소기(예를 들어, 탄소수 1 내지 8 또는 2 내지 4의 알킬렌기, 특히 $-\text{C}_3\text{H}_6-$), $-\text{O}-(\text{CH}_2)_p-$, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_p-\text{NHC}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_q-$ 또는 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_q-$ (p는 1 내지 5의 수이고, q는 1 내지 5의 수이다.)인 것이 바람직하다.

[0275] (메트)아크릴 단량체(2)의 구체예는,



[0276]



[0277]

[0278] [식 중, n은 1 내지 500의 수이다.]

[0279] 이다.

[0280] (메트)아크릴 단량체(2)는, 소수성 단량체(1) 중 탄소수 3 내지 40 또는 3 내지 30(특히 12 내지 24)의 탄화수소기를 갖는 (메트)아크릴 단량체(또는 어느 것의 소수성 단량체(1))와 함께 사용하는 경우에, (메트)아크릴 단량체(2)와 소수성 단량체(1)의 합계 중량이, 단량체 성분 전량의 80중량% 미만, 특히 50중량% 미만 또는 40중량% 미만의 양으로 사용하는 것이 바람직하다. 즉, 소수성 단량체(1) 중 탄소수 3 내지 40 또는 12 내지 24의 탄화수소기를 갖는 (메트)아크릴 단량체로 형성된 반복 단위 및 (메트)아크릴 단량체(2)로 형성된 반복 단위의 조합을 단량체 성분 전량의 80중량% 미만, 특히 50중량% 미만 또는 40중량% 미만의 양으로 사용하는 것이 바람직하다.

[0281] 몇 가지의 양태에 있어서, 구성 단량체는, 탄소수 3 내지 40 또는 3 내지 30(특히 12 내지 24)의 탄화수소기를 갖는 (메트)아크릴 단량체인 소수성 단량체(1)와 (메트)아크릴 단량체(2)의 조합만으로 이루어져 있지 않다. 몇 가지의 양태에 있어서, 탄소수 3 내지 40 또는 3 내지 30(특히 12 내지 24)의 탄화수소기를 갖는 (메트)아크릴 단량체인 소수성 단량체(1)와 (메트)아크릴 단량체(2)의 조합을 사용하지 않아도 된다.

[0282] (3) 반응성/친수성 단량체

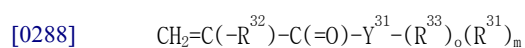
[0283] 반응성/친수성 단량체(3)는, 하나의 에틸렌성 불포화 이중 결합과, 적어도 하나의 반응성기 및/또는 친수성기를 갖는다.

[0284] 반응성기의 예는, 에폭시기(예를 들어, 글리시딜기), 클로로메틸기, 브로모메틸기, 요오도메틸기, 블록 이소시아네이트기이다.

[0285] 친수성기의 예는, 히드록실기, 아미노기, 카르복실산기, 술폰산기, 인산기, 카르복실산, 술폰산, 인산의 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 염기, 염소 또는 브롬, 요오드 이온이 상대 음이온인 암모늄 염기이다.

[0286] 반응성/친수성 단량체(3)는 비불소 단량체인 것이 바람직하다.

[0287] 반응성/친수성 단량체(3)는, 식:



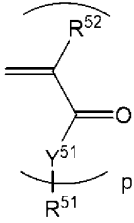
[0289] 또는

- [0290] $CH_2=C(-R^{42})-Y^{41}-(H)_{5-n}(R^{41})_n$
- [0291] [식 중, R^{31} 및 R^{41} 은, 각각 독립적으로 반응성기 또는 친수성기이고,
- [0292] R^{32} 및 R^{42} 는, 수소 원자, 1가의 유기기 또는 할로젠 원자이고,
- [0293] Y^{31} 은, 직접 결합, -O- 또는 -NR'-(R'은, H 또는 탄소수 1 내지 4의 탄화수소기)이고,
- [0294] R^{33} 은, 직접 결합, 또는 2 내지 4가의 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기를 갖는 기이고,
- [0295] Y^{41} 은 벤젠환이고,
- [0296] H는 수소 원자이고,
- [0297] H 및 R^{41} 은 Y^{41} 에 각각 직접 결합되어 있고,
- [0298] m 및 n은 1 내지 3이고,
- [0299] o는, 0 또는 1이다.]
- [0300] 으로 표시되는 단량체인 것이 바람직하다.
- [0301] R^{31} 및 R^{41} 은 1가의 기이다. R^{31} 및 R^{41} 에 있어서, 반응성기 또는 친수성기의 예는, 상기한 바와 같다.
- [0302] R^{32} 및 R^{42} 는, 수소 원자, 메틸기, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 벤질기, 치환 또는 비치환된 페닐기이면 된다. 혹은, -CF₃기여도 된다. R^{32} 및 R^{42} 의 예는, 수소 원자, 메틸기, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 불소 원자, -CF₃기, 시아노기이다. R^{32} 및 R^{42} 는, 수소 원자, 메틸기, 염소 원자인 것이 바람직하다. R^{32} 는 메틸기인 것이 보다 바람직하다. R^{32} 가 메틸기인임으로써, 더 높은 발수성이 얻어진다. R^{42} 는, 특히 반응성의 관점에서, 수소 원자인 것이 바람직하다.
- [0303] Y^{31} 은, -O- 또는 -NH-인 것이 바람직하다.
- [0304] R^{33} 은, 2 내지 4가의 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기인 것이 바람직하다. 2 내지 4가의 탄소수 1의 탄화수소기 예는, -CH₂-, 분지 구조를 갖는 -CH= 및 분지 구조를 갖는 -C≡이다. R^{33} 은, 2가의 알킬렌기, 예를 들어 -(CH₂)_r-(r은 1 내지 5의 수이다.), 혹은 2가 또는 3가 또는 4가의 알킬기, 예를 들어 -(CH₂)_r-(CH-)_s-H(r은 1 내지 5의 수이고, s는 1, 2 또는 3이다. CH₂기 및 CH-기의 위치는 기재된 순서가 아니어도 된다.)인 것이 바람직하다.
- [0305] Y^{41} 은 벤젠환이다. Y^{41} 을 갖는 단량체는, 스티릴기를 갖는다. Y^{41} 을 갖는 단량체에 있어서, 1 내지 3개의 R^{41} 기 및 2 내지 4개의 수소 원자가 벤젠환에 결합하고 있다.
- [0306] 반응성/친수성 단량체(3)의 구체예는, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 글리세롤(메트)아크릴레이트, 히드록시메틸(메트)아크릴레이트, 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 3-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 2,3-디히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 3-클로로-2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 3-히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 2-아세트아세톡시에틸(메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트글리시딜에테르, 아크릴산, 메타크릴산, 트리메틸실릴(메트)아크릴레이트, 2-(트리메틸실릴옥시)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(디메틸아미노)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(tert-부틸아미노)에틸(메트)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트 4급화물, 테트라히드로푸르푸릴(메트)아크릴레이트; 및
- [0307] 4-히드록시메틸스티렌, 4-히드록시에틸스티렌, 4-아미노메틸스티렌, 4-아미노에틸스티렌, 2-(4-비닐페닐)옥시란, 2-(4-비닐벤조일)옥시란이다.

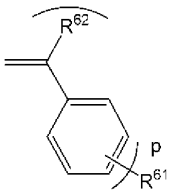
[0308] (4) 가교성 단량체

[0309] 가교성 단량체(4)는, 적어도 2개(특히, 2개, 3개 또는 4개)의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 화합물이다. 가교성 단량체(4)는 비불소 단량체인 것이 바람직하다.

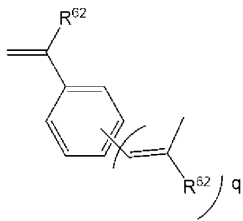
[0310] 가교성 단량체(4)는, 식:



[0311]



[0312] 또는



[0313]

[0314] [식 중, R⁵¹ 및 R⁶¹은, 각각 독립적으로 직접 결합, 혹은 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기, -(CH₂CH₂O)_r-(r은 1 내지 10의 정수), -C₆H₄-, -O- 또는 -NR'-(R'은, H 또는 탄소수 1 내지 4의 탄화수소기)에서 선택되는 적어도 하나 이상으로 구성되는 2 내지 4개의 기이고,

[0315] R⁵² 및 R⁶²는, 수소 원자, 1가의 유기기 또는 할로겐 원자이고,

[0316] Y⁵¹은, -O- 또는 -NR'-(R'은, H 또는 탄소수 1 내지 4의 탄화수소기)이고,

[0317] p는, 2 내지 4이고,

[0318] q는 1 내지 5이다.]

[0319] 으로 표시되는 단량체인 것이 바람직하다.

[0320] R⁵¹ 및 R⁶¹의 예는, 직접 결합, 산소 원자로 중단되어 있어도 되거나 및/또는 수소 원자가 OH기로 치환되어 있어도 되는 2 내지 4개(예를 들어, 2 내지 3개)의 탄소수 1 내지 20(또는 2 내지 10의) 탄화수소기, 에틸렌글리콜기, 프로필렌글리콜기, 글리세롤기, 시클로헥실기, 디시클로펜타닐기, 아다만틸기, 이소보로닐기, 나프탈렌기, 보르닐기, 트리시클로데카닐기 및 페닐기이거나, 혹은 이들의 기의 어느 것을 포함하는 기이다. R⁵¹ 및 R⁶¹은, 폴리머기이면 되고, 폴리머기를 구성하는 구성 단위가, 상기의 예시의 기(예를 들어, 에틸렌글리콜기)이면 된다.

[0321] R⁵² 및 R⁶²는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 메틸기, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 벤질기, 치환 또는 비치환된 페닐기이면 된다. 혹은, -CF₃기여도 된다. R⁵² 및 R⁶²의 예는, 수소 원자, 메틸기, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 불소 원자, -CF₃기, 시아노기이다. R⁵² 및 R⁶²는, 수소 원자, 메틸기 또는 염소 원자인 것이 바람

직하다. R^{52} 는 메틸기인 것이 보다 바람직하다. R^{52} 가 메틸기임으로써, 더 높은 발수성이 얻어진다. R^{62} 는, 특히 반응성의 관점에서, 수소 원자인 것이 바람직하지만, 발수성의 관점에서는 메틸기가 바람직하고, 그 반응성과 발수성을 양립하도록 R^{62} 를 선택하는 것이 바람직하다.

[0322] 가교성 단량체(4)는, 디(메트)아크릴레이트, 디비닐벤젠인 것이 바람직하다.

[0323] 가교성 단량체(4)의 구체예는, 디비닐벤젠, 1,4-부탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트, 1,9-노난디올디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글루콜디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글루콜디(메트)아크릴레이트, 에틸렌글루콜디(메트)아크릴레이트, 메틸렌글루콜디(메트)아크릴레이트, 폴리테트라메틸렌글루콜디(메트)아크릴레이트, 디메틸올트리시클로데칸디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 아다만틸디(메트)아크릴레이트, 글리세린디(메트)아크릴레이트, 트리시클로데칸디메탄올디(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐디(메트)아크릴레이트, 5-히드록시-1,3-아다만탄디(메트)아크릴레이트이다.

[0324] (5) 고유리 전이점 단량체

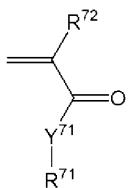
[0325] 중합체는, 고유리 전이점 단량체로 형성된 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

[0326] 고유리 전이점 단량체(5)의 호모 폴리머의 유리 전이점이 50℃ 이상이고, 100℃ 이상이 바람직하다. 호모 폴리머의 유리 전이점은, 예를 들어 120℃ 이상, 특히 150℃ 이상이어도 되고, 250℃ 이하여도 된다.

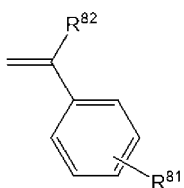
[0327] 호모 폴리머의 유리 전이점(유리 전이 온도)은 시차 주사 열량 측정(DSC)에 의해 산출하였다. 시료 10mg을 10℃/min으로 승온함으로써 DSC 곡선을 얻고, DSC 곡선의 2차 전이 전후의 각각의 베이스 라인의 연장선과, DSC 곡선의 변곡점에 있어서의 접선과의 교점의 중간점이 나타내는 온도로서 구할 수 있다.

[0328] 고유리 전이점 단량체(5)는 비불소 단량체인 것이 바람직하다.

[0329] 고유리 전이점 단량체(5)는, 식:



또는



[0330]

[0331] [식 중, R^{71} 및 R^{81} 은, 탄소수 1 내지 30의 탄화수소기, $-C_6H_4-$, $-O-$ 또는 $-NR'-$ (R' 은, H 또는 탄소수 1 내지 4의 탄화수소기)에서 선택되는 적어도 하나 이상으로 구성되는 기이고,

[0332] R^{72} 및 R^{82} 는, 수소 원자, 1가의 유기기 또는 할로젠 원자이고,

[0333] Y^{71} 은, $-O-$ 또는 $-NR'-$ (R' 은, H 또는 탄소수 1 내지 4의 탄화수소기)이다.]

[0334] 으로 표시되는 단량체이다.

[0335] R^{71} 및 R^{81} 의 예는, 시클로헥실기, 디시클로펜타닐기, 디시클로펜테닐기, 아다만틸기, 이소보로닐기, 나프탈렌기, 보르닐기, 트리시클로데카닐기, 페닐기이다.

[0336] R^{72} 및 R^{82} 는, 수소 원자, 메틸기, 불소 원자를 제외하는 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 벤질기, 치환 또는

비치환된 페닐기이면 된다. 혹은, -CF₃기여도 된다. R⁷² 및 R⁸²의 예는, 수소 원자, 메틸기, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 불소 원자, -CF₃기, 시아노기이다. R⁷² 및 R⁸²는, 수소 원자, 메틸기, 염소 원자인 것이 바람직하다. R⁷²는 메틸기인 것이 보다 바람직하다. R⁷²가 메틸기임으로써, 더 높은 발수성이 얻어진다. 한편, R⁸²는, 특히 반응성의 관점에서, 수소 원자인 것이 바람직하지만, 발수성의 관점에서는 메틸기가 바람직하고, 그 반응성과 발수성을 양립하도록 R⁸²를 선택하는 것이 바람직하다.

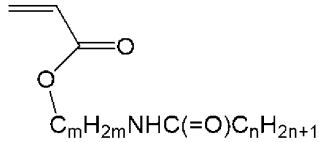
- [0337] Y⁷¹은, -O- 또는 -NH-인 것이 바람직하다.
- [0338] 고유리 전이점 단량체(5)의 구체예는,
- [0339] 시클로헥실아크릴레이트, 이소보르닐아크릴레이트, 보르닐아크릴레이트, 아다만틸아크릴레이트, 디시클로펜타닐아크릴레이트, 디시클로펜테닐아크릴레이트, 트리스클로데카닐아크릴레이트, 페닐아크릴레이트, 나프틸아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 2-t-부틸페닐아크릴레이트, 나프틸아크릴레이트 등의 아크릴레이트에스테르;
- [0340] 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, t-부틸메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 이소보르닐메타크릴레이트, 보르닐메타크릴레이트, 아다만틸메타크릴레이트, 디시클로펜타닐메타크릴레이트, 디시클로펜테닐메타크릴레이트, 트리스클로데카닐메타크릴레이트, 페닐메타크릴레이트, 나프틸메타크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, (2-디메틸아미노)에틸메타크릴레이트, 아지리디닐메타크릴레이트, 아지리디리니에틸메타크릴레이트, 디시클로펜테닐메타크릴레이트 등의 메타크릴레이트에스테르;
- [0341] 메틸클로로아크릴레이트 등의 클로로아크릴레이트에스테르;
- [0342] t-부틸(메트)아크릴아미드, 부틸(메트)아크릴아미드, 페닐(메트)아크릴아미드, 이소프로필(메트)아크릴아미드, 스테아릴(메트)아크릴아미드, 시클로헥실(메트)아크릴아미드, 이소보로닐(메트)아크릴아미드, 보르닐(메트)아크릴아미드, 아다만틸(메트)아크릴아미드, 디시클로펜타닐(메트)아크릴아미드, 디시클로펜테닐(메트)아크릴아미드, 트리스클로데카닐(메트)아크릴아미드, 벤질(메트)아크릴아미드, 나프틸(메트)아크릴아미드, 2-t-부틸페닐(메트)아크릴아미드이다.
- [0343] 고유리 전이점 단량체(5)는 이소보로닐(메트)아크릴레이트, 보르닐(메트)아크릴레이트, 아다만틸(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메트)아크릴레이트, 디시클로펜테닐(메트)아크릴레이트, 페닐(메트)아크릴레이트, 나프틸아크릴레이트, 벤질아크릴레이트인 것이 바람직하고, 이소보로닐(메트)아크릴레이트가 특히 바람직하다.
- [0344] (6) 다른 단량체
- [0345] 단량체(1) 내지 (2) 이외의 다른 단량체(6)를 사용해도 된다.
- [0346] 다른 단량체(6)의 예에는, 예를 들어 에틸렌, 아세트산비닐, 아크릴로니트릴, 염화비닐, 스티렌, 폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트 및 비닐알킬에테르가 포함된다. 다른 단량체(6)는 비불소 단량체인 것이 바람직하다. 다른 단량체는 이들의 예에 한정되는 것은 아니다.
- [0347] 본 명세서에 있어서, 「(메트)아크릴레이트」란, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 의미하고, 「(메트)아크릴아미드」란, 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드를 의미한다.
- [0348] 단량체(1) 내지 (6) 각각은, 1종 단독이면 되고, 혹은 2종 이상의 혼합물이어도 된다.
- [0349] 본 개시에 있어서, 중합체에 있어서의 단량체의 바람직한 조합은 다음과 같다.
- [0350] 단량체(1)+단량체(4)
- [0351] 단량체(1)+단량체(5)
- [0352] 단량체(1)+단량체(3)+단량체(4)
- [0353] 단량체(1)+단량체(3)+단량체(5)
- [0354] 단량체(1)+단량체(4)+단량체(5)
- [0355] 단량체(1)+단량체(3)+단량체(4)+단량체(5)

- [0356] 단량체(2)+단량체(4)
- [0357] 단량체(4)+단량체(5)
- [0358] 단량체(2)+단량체(5)
- [0359] 단량체(2)+단량체(3)+단량체(4)
- [0360] 단량체(2)+단량체(3)+단량체(5)
- [0361] 단량체(2)+단량체(4)+단량체(5)
- [0362] 단량체(2)+단량체(3)+단량체(4)+단량체(5)
- [0363] 단량체(1)+단량체(2)+단량체(3)+단량체(4)
- [0364] 단량체(1)+단량체(2)+단량체(4)+단량체(5)
- [0365] 단량체(1)+단량체(2)+단량체(3)+단량체(4)+단량체(5)
- [0366] 단량체(1)+단량체(2)+단량체(3)+단량체(4)+단량체(5)+단량체(6)
- [0367] 특히 바람직한 조합은, 다음과 같다.
- [0368] 단량체(1)+단량체(3)+단량체(4)
- [0369] 단량체(1)+단량체(4)+단량체(5)
- [0370] 단량체(2)+단량체(3)+단량체(4)
- [0371] 단량체(2)+단량체(3)+단량체(5)
- [0372] 단량체(1)+단량체(2)+단량체(3)+단량체(4)
- [0373] 단량체(1)+단량체(2)+단량체(4)+단량체(5)
- [0374] 단량체(1)+단량체(3)+단량체(4)+단량체(5)
- [0375] 단량체(1)+단량체(2)+단량체(3)+단량체(4)+단량체(5)
- [0376] 중합체에 있어서, 소수성 단량체(1) 또는 (메트)아크릴 단량체(2)/반응성·친수성 단량체(3)/고유리 전이점 단량체(5)의 몰비는, 20 내지 100/0 내지 50/0 내지 70이면 된다. 혹은, 소수성 단량체(1) 또는 (메트)아크릴 단량체(2)/반응성·친수성 단량체(3)/고유리 전이점 단량체(5)의 몰비는, 20 내지 99.9/0.1 내지 50/0 내지 70, 바람직하게는 20 내지 99.5/0.5 내지 50/0 내지 68이면 된다. 소수성 단량체(1) 또는 (메트)아크릴 단량체(2)/반응성·친수성 단량체(3)의 몰비는, 50 내지 99/1 내지 50, 바람직하게는 55 내지 98/2 내지 45이면 된다. 소수성 단량체(1) 또는 (메트)아크릴 단량체(2)/고유리 전이점 단량체(5)의 몰비는, 50 내지 99/1 내지 50, 바람직하게는 55 내지 98/2 내지 45이면 된다. 가교성 단량체(4)는 소수성 단량체(1), (메트)아크릴 단량체(2), 고유리 전이점 단량체(5) 및 반응성·친수성 단량체(3)의 합계 100몰부에 대하여, 0.1 내지 30몰부, 예를 들어 0.1 내지 25몰부이면 된다.
- [0377] 혹은, 소수성 단량체(1) 또는 (메트)아크릴 단량체(2)의 한쪽 또는 양쪽/반응성·친수성 단량체(3)/고유리 전이점 단량체(5)의 몰비는, 50 내지 95/0 내지 30/0 내지 30, 60 내지 95/0 내지 30 또는 1 내지 20/0 내지 30 또는 1 내지 20, 80 내지 95/0 내지 15 또는 1 내지 10/0 내지 15 또는 1 내지 10, 85 내지 95/0 내지 15 또는 1 내지 10/0 내지 15 또는 1 내지 10이면 된다. 가교성 단량체(4)의 양은, 중합체 100중량부에 대하여, 0 내지 20중량부, 1 내지 15중량부 또는 2 내지 10중량부이면 된다.
- [0378] 다른 단량체(6)의 양은, 중합체에 대하여, 0 내지 10중량%, 예를 들어 0.1 내지 5중량%이면 된다.
- [0379] 발수성 중합체는, 랜덤 중합체 또는 블록 공중합체이면 되지만, 랜덤 중합체인 것이 바람직하다.
- [0380] (B) 수성 매체
- [0381] 발수제 조성물은, 수성 매체를 함유한다. 수성 매체는, 물 또는 물과 유기 용매의 혼합물이다.
- [0382] 발수제 조성물은, 일반적으로, 중합체가 수성 매체(물 또는 물과 유기 용매의 혼합물)에 분산되어 있는 수성 분

산액이다.

- [0383] 수성 매체는, 물의 단독, 혹은 물과(수혼화성) 유기 용매의 혼합물이면 된다. 유기 용매의 양은, 액상 매체에 대하여, 30중량% 이하, 예를 들어 10중량% 이하여도 된다. 수성 매체는, 물의 단독인 것이 바람직하다.
- [0384] 수성 매체의 양은, 발수성 중합체와 수성 매체를 합계 100중량부로 한 때에 50 내지 99.5중량부, 특히 70 내지 99.5중량부이면 된다.
- [0385] (C) 바인더 수지
- [0386] 바인더 수지는, 유기 미립자를 기재에 결합시키는 바인더로서 작용한다. 바인더 수지로서는 발수성 수지가 바람직하다. 발수성 수지는, 발수성을 발휘하는 유효 성분으로서도 작용한다. 바인더 수지의 예는, 아크릴 중합체, 우레탄 중합체, 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리스티렌, 실리콘 중합체이다.
- [0387] 발수성 수지는, 측쇄에 탄소수 3 내지 40의 탄화수소기를 갖는 비불소 중합체 또는 측쇄에 탄소수 1 내지 20의 플루오로알킬기를 갖는 불소 함유 중합체이다. 발수성 수지는 비불소 중합체인 것이 바람직하다.
- [0388] 탄소수 3 내지 40의 탄화수소기를 갖는 비불소 중합체에 있어서, 탄화수소기는, 분지상의 탄화수소기 또는 장쇄(또는 장쇄의 직쇄상)의 탄화수소기인 것이 바람직하다. $-CH_3$ 기가 $-CH_2-$ 에 비해 표면 자유 에너지가 낮고 발수성을 나타낸다. 이 때문에, 분지상의 탄화수소기(예를 들어, 분지상의 알킬기), 특히 분지가 많고 $-CH_3$ 기가 많은 구조, 예를 들어 t-부틸기, 이소프로필기, 2,6,8-트리메틸 노난-4-일 기 등의 구조가 바람직하다. 분지상의 탄화수소기에 있어서, $-CH_3$ 기의 수는, 2 내지 15, 예를 들어 3 내지 10 또는 4 내지 8인 것이 바람직하다. 장쇄의 탄화수소기(또는 장쇄의 직쇄상 탄화수소기)의 탄소수는, 7 내지 40 또는 12 내지 30, 예를 들어 16 내지 26, 특히 18 내지 22이면 된다.
- [0389] 발수성 수지의 예는, 우레탄 중합체, 실리콘 중합체, 아크릴 중합체, 폴리스티렌이다.
- [0390] 비불소 중합체의 예로서는, 장쇄 탄화수소기를 갖는 아미드아민덴드리머가 있고, 미국 특허 8,703,894호에 기재되어 있다. 이 문헌의 개시를 참조로 하여 본 명세서에 포함시킨다.
- [0391] 측쇄에 탄소수 3 내지 40의 탄화수소기를 갖는 우레탄 중합체는, 예를 들어 이소시아네이트기 함유 화합물(예를 들어, 모노이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트, 구체적으로는, 디이소시아네이트나 트리이소시아네이트)과 탄소수 3 내지 40의 탄화수소기를 갖는 수산기 함유 화합물을 반응시킴으로써 제조할 수 있다.
- [0392] 측쇄에 t-부틸기, 이소프로필기, 2,6,8-트리메틸노난-4-일기 등의 분지 구조를 갖는 폴리우레탄은, 예를 들어 이소시아네이트기 함유 화합물(예를 들어, 모노이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트, 구체적으로는, 디이소시아네이트나 트리이소시아네이트)과 t-부틸기, 이소프로필기, 2,6,8-트리메틸노난-4-일기 등의 분지 구조를 갖는 수산기 함유 화합물을 반응시킴으로써 제조할 수 있다.
- [0393] 우레탄 중합체의 예로서는, 트리스테아르산소르비탄, 모노스테아르산소르비탄 및 다관능 이소시아누레이트를 포함하여 이루어지는 장쇄 탄화수소기를 갖는 우레탄 화합물이 있고, 미국 특허 공개 2014/0295724에 기재되어 있다. 이 문헌의 개시를 참조로 하여 본 명세서에 포함시킨다. 우레탄 중합체의 예로서는, 장쇄 탄화수소기를 갖는 폴리우레탄이 있고, 일본 특허 공표 제2019-519653(국제 공개2018/007549)에 기재되어 있다. 이 문헌의 개시를 참조로 하여 본 명세서에 포함시킨다.
- [0394] 측쇄에 탄소수 3 내지 40의 탄화수소기를 갖는 실리콘 중합체는, 예를 들어 탄소수 3 내지 40의 탄화수소기를 갖는 디클로로실란을 포함하는 디클로로실란 화합물을 반응시킴으로써 제조할 수 있다.
- [0395] 측쇄에 t-부틸기, 이소프로필기, 2,6,8-트리메틸노난-4-일기 등의 분지 구조를 갖는 폴리실리콘은, 예를 들어 t-부틸기, 이소프로필기, 2,6,8-트리메틸노난-4-일기 등의 분지 구조를 갖는 디클로로실란을 포함하는 디클로로실란 화합물을 반응시킴으로써 제조할 수 있다.
- [0396] 실리콘 중합체의 예로서는, 장쇄 알킬 변성 폴리디메틸실록산이 있다.
- [0397] 측쇄에 탄소수 3 내지 40의 탄화수소기를 갖는 아크릴 중합체는, 측쇄에 탄소수 3 내지 40의 탄화수소기를 갖는 아크릴 단량체를 포함하는 단량체를 중합시킴으로써 제조할 수 있다. 아크릴 단량체의 예는, 상기의 소수성 단량체(1)에서 설명한 것과 마찬가지로이다. 아크릴 단량체의 구체예는, 예를 들어 스테아릴(메트)아크릴레이트,

베헤닐(메트)아크릴레이트,



[0398]

[0399] (특히, 스테아르산아미드에틸(메트)아크릴레이트)

[0400] [상기 식 중, n은 7 내지 40의 수이고, m은 1 내지 5의 수이다.]

[0401] 이다.

[0402] 측쇄에 t-부틸기, 이소프로필기, 2,6,8-트리메틸노난-4-일기 등의 분지 구조를 갖는 아크릴 중합체는, 측쇄에 t-부틸기, 이소프로필기, 2,6,8-트리메틸노난-4-일기 등의 분지 구조를 갖는 아크릴 단량체를 포함하는 단량체를 중합시킴으로써 제조할 수 있다. 아크릴 단량체의 예는, 상기의 수소성 단량체(1)에서 설명한 것과 마찬가지이다. 아크릴 단량체의 구체예는, 예를 들어 t-부틸(메트)아크릴레이트, 이소프로필(메트)아크릴레이트, 2,6,8-트리메틸노난-4-일(메트)아크릴레이트이다.

[0403] 아크릴 중합체의 예로서는, 베헤닐(메트)아크릴레이트나 스테아릴(메트)아크릴레이트 등의 장쇄 탄화수소기를 갖는 아크릴 단량체에서 유도되는 반복 단위와, 염화비닐리텐 및/또는 염화비닐에서 유도되는 반복 단위를 포함하는 중합체가 있다.

[0404] 아크릴 중합체의 예로서는, 베헤닐(메트)아크릴레이트나 스테아릴(메트)아크릴레이트 등의 장쇄 탄화수소기를 갖는 아크릴 단량체에서 유도되는 반복 단위와, 염화비닐리텐 및/또는 염화비닐에서 유도되는 반복 단위와, 스티렌 또는 α-메틸스티렌에서 유도되는 반복 단위를 포함하는 중합체가 있고, 이 아크릴 중합체를 파라핀 왁스와 혼합하여 사용해도 된다. 이 예는, 일본 특허 공보 제2012-522062(국제 공개2010/115496)에 기재되어 있다. 이 문헌의 개시를 참조로 하여 본 명세서에 포함시킨다.

[0405] 아크릴 중합체의 예로서는, 스테아릴(메트)아크릴레이트 등의 장쇄 탄화수소기를 갖는 아크릴 단량체에서 유도되는 반복 단위와, 염화비닐리텐 및/또는 염화비닐에서 유도되는 반복 단위와, 폴리옥시알킬렌알케닐에테르 등의 반응성 유화제에서 유도되는 반복 단위를 포함하는 중합체가 있고, 일본 특허 공개2017-25440(국제 공개 2017/014131)에 기재되어 있다. 이 문헌의 개시를 참조로 하여 본 명세서에 포함시킨다.

[0406] 측쇄에 탄소수 1 내지 20의 플루오로알킬기를 갖는 불소 함유 중합체에 있어서, 플루오로알킬기는 퍼플루오로알킬기인 것이 바람직하다.

[0407] 불소 함유 발수성 수지의 예로서는, 탄소수 4 내지 8의 퍼플루오로알킬기를 측쇄에 갖는 (메트)아크릴레이트와 베헤닐(메트)아크릴레이트나 스테아릴(메트)아크릴레이트 등의 장쇄 알킬(메트)아크릴레이트로 형성되는 반복 단위를 포함하는 불소 함유 아크릴 중합체가 있다.

[0408] 비불소 중합체 및 불소 함유 중합체의 우레탄 중합체, 실리콘 중합체, 아크릴 중합체, 폴리스티렌에는, 다른 단량체를 사용해도 된다.

[0409] 다른 단량체의 예에는, 예를 들어 에틸렌, 아세트산비닐, 아크릴로니트릴, 염화비닐, 폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 폴리디메틸실록산을 측쇄에 갖는 (메트)아크릴레이트 및 비닐알킬에테르가 포함된다. 다른 단량체는 이들의 예에 한정되는 것은 아니다.

[0410] (D) 계면 활성제

[0411] 발수제 조성물은, 계면 활성제(유화제)를 함유하지 않아도 되고, 혹은 함유하고 있어도 된다. 일반적으로, 중합 중의 입자의 안정화, 중합 후의 수 분산체의 안정화를 위해서, 중합 시에 계면 활성제를 소량(예를 들어, 단량체 100중량부에 대하여 0.01 내지 15중량부)으로 첨가해도 되고, 또는, 중합 후에 계면 활성제를 첨가해도 된다.

[0412] 피처리물이 섬유 제품인 경우에 있어서 특히, 발수제 조성물에 있어서, 계면 활성제는, 비이온성 계면 활성제를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 계면 활성제는, 양이온성 계면 활성제, 음이온성 계면 활성제 및 양쪽성 계면 활성제에서 선택된 1종 이상의 계면 활성제를 포함하는 것이 바람직하다. 비이온성 계면 활성제와 양이온성

계면 활성제의 조합을 사용하는 것이 바람직하다.

- [0413] 비이온성 계면 활성제, 양이온성 계면 활성제 및 양쪽성 계면 활성제 각각이 1종 또는 2 이상의 조합이면 된다.
- [0414] 계면 활성제의 양은, 유기 미립자(A) 100중량부에 대하여 15중량부 이하(예를 들어, 0 내지 15중량부 또는 0.01 내지 15중량부), 바람직하게는 8중량부 이하이면 된다. 일반적으로 계면 활성제를 첨가하면, 수 분산체의 안정성이나 천에 대한 침투성은 향상되지만, 발수 성능은 저하된다. 이들 효과를 양립하도록 계면 활성제의 종류나 양을 선정하는 것이 바람직하다.
- [0415] (E) 가교제
- [0416] 가교제(E)는, 유기 미립자의 수 분산체를 천에 처리한 후, 가열할 때에 가교하는 것이 바람직하다. 또한, 가교제 자체도 물에 분산하고 있는 것이 바람직하다.
- [0417] 가교제(E)의 바람직한 예는, 블록 이소시아네이트 화합물이다. 블록 이소시아네이트 화합물은,
- [0418] $[A(NCO)_m]$ (식 중, A는, 폴리이소시아네이트로부터 이소시아네이트기가 제거된 후에 남는 기이고, m은 2 내지 8의 정수임)이어도 된다]
- [0419] 이소시아네이트를
- [0420] $[RH]$ (식 중, R은, 질소 원자 또는 산소 원자와 같은 헤테로 원자에 의해 치환 되어 있어도 되는 탄화수소기이면 되고, H는 수소 원자이다)이면 된다] 블록제와 반응시킴으로써, 제조할 수 있다.
- [0421] $A(NCO)_m$ 은, 예를 들어 툴릴렌다이소시아네이트(TDI), 디페닐메탄다이소시아네이트(MDI), 헥사메틸렌다이소시아네이트(HDI) 등이다.
- [0422] R기를 형성하는 블록제의 예는, 옥심, 페놀, 알코올, 머캅탄, 아미드, 이미드, 이미다졸, 요소, 아민, 이민, 피라졸 및 활성 메틸렌 화합물이다.
- [0423] 가교제(E)로서는, 옥심 블록 툴루엔다이소시아네이트, 블록 헥사메틸렌다이소시아네이트, 블록 디페닐메탄다이소시아네이트 등의 블록 이소시아네이트가 바람직하다.
- [0424] 가교제(E)의 양은, 유기 미립자(A)와 바인더 수지(C)의 합계 100중량부에 대하여, 0 내지 30중량부 또는 0.01 내지 20중량부, 예를 들어 0.1 내지 15중량부이면 된다.
- [0425] (F) 첨가제
- [0426] 발수제 조성물은, 유기 미립자(A) 및 수성 매체(B), 그리고 필요에 따라 바인더 수지(C), 계면 활성제(D) 및/또는 가교제(E)에 더하여, 첨가제(F)를 함유해도 된다.
- [0427] 첨가제의 예는, 다른 발수제, 발유제, 건조 속도 조정제, 조막 보조제, 상용화제, 동결 방지제, 점도 조정제, 자외선 흡수제, 산화 방지제, pH 조정제, 소포제, 질감 조정제, 미끄럼성 조정제, 대전 방지제, 친수화제, 향균제, 방부제, 방충제, 방향제, 난연제 등 등이다.
- [0428] 첨가제의 양은, 유기 미립자(A)와 바인더 수지(C)의 합계 100중량부에 대하여, 0 내지 20중량부 또는 0.05 내지 20중량부, 예를 들어 0.1 내지 10중량부이면 된다.
- [0429] 중합체(유기 미립자를 구성하는 중합체 및 바인더 수지를 구성하는 중합체)는 통상의 중합 방법의 어느 것이어도 제조할 수 있고, 또한 중합 반응의 조건도 임의로 선택할 수 있다. 이러한 중합 방법으로서, 용액 중합, 현탁 중합, 유화 중합을 들 수 있다. 유화 중합이 바람직하다.
- [0430] 수 분산체의 형태의 발수제 조성물이 얻어지면, 중합체의 제조 방법은 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 계면 활성제의 존재 하 또는 부존재 하에서, 유기 미립자용의 단량체를 수성 매체 중에서 중합함으로써, 중합체(유기 미립자)를 제조해도 된다. 혹은, 용액 중합에 의해 중합체를 제조한 후에, 계면 활성제 및 물의 첨가 및 용제의 제거를 행하고, 수 분산체를 얻을 수 있다.
- [0431] 발수제 조성물이 유기 미립자 및 바인더 수지를 포함하는 경우에는, 유기 미립자의 수 분산체 제조와 바인더 수지의 수 분산체 제조를 별개로 행하여, 유기 미립자의 수 분산체와 바인더 수지의 수 분산체를 혼합함으로써, 유기 미립자 및 바인더 수지를 포함하는 발수제 조성물을 제조할 수 있다. 혹은, 유기 미립자의 수 분산체 중에 있어서, 바인더 수지용의 단량체를 중합함으로써, 유기 미립자 및 바인더 수지를 포함하는 발수제 조성물을

제조할 수 있다. 또한, 바인더 수지의 수 분산체 중에 있어서, 유기 미립자용의 단량체를 중합함으로써, 유기 미립자 및 바인더 수지를 포함하는 발수제 조성물을 제조할 수 있다.

- [0432] 계면 활성제를 사용하지 않는 유화 중합에 있어서는, 수성 매체 중에 있어서 단량체를 저농도(예를 들어, 단량체 농도 1 내지 30중량%, 특히 1 내지 15중량%)로 중합시키는 것이 바람직하다.
- [0433] 계면 활성제나 반응성 유화제를 사용한 유화 중합에 있어서, 단량체(1) 중 호모 폴리머의 물의 정적 접촉각이 95도 이상의 단량체 또는 단량체(2)를 소량(단량체 전체 100몰부에 대하여, 30몰부 이하, 예를 들어 0.1 내지 20몰부) 추가하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 고농도로 중합을 할 수 있고, 중합체의 발수성이 높아진다.
- [0434] 추가하는 단량체의 예는, t-부틸스티렌, 스테아릴(메트)아크릴레이트, 베헤닐(메트)아크릴레이트, 2,6,8-트리메틸노란-4-일=아크릴레이트, 2,4-디t-부틸스티렌, 2,4,6-트리메틸스티렌, 스테아르산아미드에틸(메트)아크릴레이트, CH₂=CHC(=O)OC₂H₄NHSO₂C₁₈H₃₇, 4-t-부틸페닐(메트)아크릴레이트, 2,3,4-메틸페닐(메트)아크릴레이트 및 폴리디메틸실록산기를 갖는 (메트)아크릴 단량체인,
- [0435] CH₂=C(-R⁹²)-C(=O)-Y⁹¹-R⁹¹
- [0436] [식 중, R⁹¹은, 폴리디메틸실록산기를 갖는 기이고,
- [0437] R⁹²는, 수소 원자, 1가의 유기기 또는 할로젠 원자이고,
- [0438] Y⁹¹은, 2 내지 4가의 탄소수 1의 탄화수소기, -C₆H₄-, -O-, -C(=O)-, -S(=O)₂- 또는 -NR'(R'은, H 또는 탄소수 1 내지 4의 탄화수소기)에서 선택되는 적어도 하나 이상으로 구성되는 2 내지 4가의 기이다.]
- [0439] 로 표시되는 단량체이다.
- [0440] 유기 미립자를 구성하는 전체 단량체에 대하여, 단량체(5) 및 단량체(3)의 비율이 35몰부 이상인 경우, 단량체(1) 중 호모 폴리머의 물의 정적 접촉각이 95도 이상의 단량체는 1 내지 70몰부, 예를 들어 1 내지 60몰부가 바람직하다.
- [0441] 용액 중합에서는, 중합 개시제의 존재 하에서, 단량체를 유기 용매에 용해시켜, 질소 치환 후, 30 내지 120의 범위에서 1 내지 10시간, 가열 교반하는 방법이 채용된다. 중합 개시제로서는, 예를 들어 아조비스이소부티로니트릴, 벤조일퍼옥시드, 디-t-부틸퍼옥시드, 라우릴퍼옥시드, 쿠멘히드로퍼옥시드, t-부틸퍼옥시피발레이트, 디이소프로필퍼옥시디카르보네이트 등을 들 수 있다. 중합 개시제는 단량체 100몰부에 대하여, 0.01 내지 20몰부, 예를 들어 0.01 내지 10몰부의 범위에서 사용된다.
- [0442] 유기 용매는, 단량체에 불활성으로 이들을 용해 또는 균일하게 분산하는 것이고, 예를 들어 에스테르(예를 들어, 탄소수 2 내지 30의 에스테르, 구체적으로는 아세트산에틸, 아세트산부틸), 케톤(예를 들어, 탄소수 2 내지 30의 케톤, 구체적으로는 메틸에틸케톤, 디이소부틸케톤), 알코올(예를 들어, 탄소수 1 내지 30의 알코올, 구체적으로는 이소프로필알코올, 에탄올, 메탄올)이면 된다. 유기 용매의 구체예로서는, 아세톤, 클로로포름, HCHC225, 이소프로필알코올, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 시클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 석유 에테르, 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 디이소부틸케톤, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 1,1,2,2-테트라클로로에탄, 1,1,1-트리클로로에탄, 트리클로로에틸렌, 퍼클로로에틸렌, 테트라클로로디플루오로에탄, 트리클로로트리플루오로에탄 등을 들 수 있다. 유기 용매는 단량체와 유기 용매의 합계를 100중량부로 하면, 그 중 50 내지 99.5중량부, 예를 들어 70 내지 99중량부의 범위에서 사용된다.
- [0443] 유화 중합에서는, 중합 개시제 및 유화제의 존재 하에서, 단량체를 수중에 유화시켜, 질소 치환 후, 30 내지 80 ℃의 범위에서 1 내지 10시간, 교반하여 중합시키는 방법이 채용된다. 중합 개시제는, 과산화벤조일, 과산화라우로일, t-부틸퍼벤조에이트, 1-히드록시시클로헥실히드로과산화물, 3-카르복시프로피오닐과산화물, 과산화아세틸, 아조비스이소부틸아미딘-이염산염, 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘)이염산염, 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산), 2,2'-아조비스[2-메틸-N-(2-히드록시에틸)프로피온아미드], 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판]이염산염, 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판], 과산화나트륨, 과황산칼륨, 과황산암모늄 등의 수용성의 것이나 아조비스이소부티로니트릴, 벤조일퍼옥시드, 디-t-부틸퍼옥시드, 라우릴퍼옥시드, 쿠멘히드로퍼옥시드, t-부틸퍼옥시피발레이트, 디이소프로필퍼옥시디카르보네이트 등의 유용성의 것이 사용된다. 중합 개시제는 단량체 100몰부에 대하여, 0.01 내지 10몰부의 범위에서 사용된다. 필요에 따라, 론갈리트, 아스코르브

산, 타르타르산, 2아황산나트륨, 이소아스코르브산, 황산제1철 등의 환원제를 병용해도 된다.

- [0444] 유화제로서는 음이온성, 양이온성 또는 비이온성의 각종 유화제를 사용할 수 있고, 단량체 100중량부에 대하여, 0.5 내지 20중량부의 범위에서 사용된다. 음이온성 및/또는 비이온성 및/또는 양이온성의 유화제를 사용하는 것이 바람직하다. 단량체가 완전히 상용되지 않은 경우에는, 이들 단량체에 충분히 상용시키는 것과 같은 상용화제, 예를 들어 수용성 유기 용매를 첨가하는 것도 바람직하다. 상용화제의 첨가에 의해, 유화성 및 공중합성을 향상시키는 것이 가능하다.
- [0445] 수용성 유기 용매로서는, 아세톤, 메틸에틸케톤, 아세트산에틸, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 에탄올, 메탄올 등을 들 수 있고, 물 100중량부에 대하여, 0.1 내지 50중량부, 예를 들어 1 내지 40중량부의 범위에서 사용해도 된다.
- [0446] 중합에 있어서는, 연쇄 이동제를 사용해도 된다. 연쇄 이동제의 사용량에 따라, 중합체의 분자량을 변화시킬 수 있다. 연쇄 이동제의 예는, 라우릴머캅탄, 티오글리콜, 티오글리세롤 등의 머캅탄기 함유 화합물(특히, (예를 들어 탄소수 1 내지 30의) 알킬머캅탄), 차아인산나트륨, 아황산수소나트륨 등의 무기염 등이다. 연쇄 이동제의 사용량은, 단량체의 총량 100중량부에 대하여, 0.01 내지 10중량부, 예를 들어 0.1 내지 5중량부의 범위에서 사용해도 된다.
- [0447] 발수제 조성물은, 일반적으로, 수성 분산액인 것이 바람직하다. 발수제 조성물은, 중합체(발수제 조성물의 활성 성분) 및 수성 매체를 포함하여 이루어진다. 수성 매체의 양은, 예를 들어 발수제 조성물에 대하여, 50 내지 99.9중량%, 특히 70 내지 99.5중량%이면 된다.
- [0448] 발수제 조성물에 있어서, 중합체의 농도는, 0.1 내지 50중량%, 예를 들어 0.5 내지 40중량%이면 된다.
- [0449] 발수제 조성물(및 유기 미립자의 수 분산체)은, 외적 처리제(표면 처리제) 또는 내적 처리제로서 사용할 수 있다. 발수제 조성물(및 유기 미립자의 수 분산체)은 발유제, 방오제, 오염 탈리제, 박리제 또는 이형제로서 사용할 수 있다.
- [0450] 발수제 조성물은, 외적 처리제인 경우에, 종래 기지의 방법에 의해 피처리물에 적용할 수 있다. 통상, 해당 발수제 조성물을 유기 용매 또는 물에 분산하여 희석하고, 침지 도포, 스프레이 도포, 기포 도포 등과 같은 기지의 방법에 의해, 피처리물의 표면에 부착시키고, 건조시키는 방법이 채용된다. 또한, 필요하면, 적당한 가교제(예를 들어, 블록 이소시아네이트)와 함께 적용하고, 큐어링을 행해도 된다. 또한, 발수제 조성물에, 방충제, 유연제, 향균제, 난연제, 대전 방지제, 도료 정착제, 주름 방지제 등을 첨가하여 병용하는 것도 가능하다. 기재와 접촉시키는 처리액에 있어서의 중합체의 농도는 0.01 내지 10중량%(특히, 침지 도포의 경우), 예를 들어 0.05 내지 10중량%이면 된다.
- [0451] 발수제 조성물(및 유기 미립자의 수 분산체)로 처리되는 피처리물로서는, 섬유 제품, 석재, 필터(예를 들어, 정진 필터), 방진 마스크, 연료 전지의 부품(예를 들어, 가스 확산 전극 및 가스 확산 지지체), 유리, 종이, 목, 피혁, 모피, 석면, 벽돌, 시멘트, 금속 및 산화물, 요업 제품, 플라스틱, 도면 및 플라스틱 등을 들 수 있다. 섬유 제품으로서는 여러가지 예를 들 수 있다. 예를 들어, 면, 마, 양모, 견 등의 동물성 천연 섬유, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴, 폴리염화비닐, 폴리프로필렌 등의 합성 섬유, 레이온, 아세테이트 등의 반합성 섬유, 유리 섬유, 탄소 섬유, 아스베스토 섬유 등의 무기 섬유, 또는 이들의 혼합 섬유를 들 수 있다.
- [0452] 섬유 제품은, 섬유, 천 등의 형태의 어느 것이어도 된다.
- [0453] 발수제 조성물은, 방오제, 박리제, 이형제(예를 들어, 내부 이형제 혹은 외부 이형제)로서도 사용할 수 있다. 예를 들어, 기재의 표면을, 다른 표면(해당 기재에 있어서의 다른 표면, 혹은 다른 기재에 있어서의 표면)으로부터 용이하게 박리할 수 있다.
- [0454] 유기 미립자는, 섬유 제품을 액체로 처리하기 위하여 알려져 있는 방법의 어느 것에 의해 섬유상 기재(예를 들어, 섬유 제품 등)에 적용할 수 있다. 섬유 제품이 천일 때에는, 천을 용액에 침지해도 되고, 혹은, 천에 용액을 부착 또는 분무해도 된다. 처리된 섬유 제품은, 발수성을 발현시키기 위해서, 건조되고, 바람직하게는, 예를 들어 100℃ 내지 200℃에서 가열된다.
- [0455] 혹은, 유기 미립자는 클리닝법에 의해 섬유 제품에 적용해도 되고, 예를 들어 세탁 적용 또는 드라이 클리닝법에 있어서 섬유 제품에 적용해도 된다.

- [0456] 기재에 부착시킨 후에 170℃에서 1분 열처리를 행한 때에, 열처리 후의 유기 미립자의 평균 직경이 열처리 전의 유기 미립자의 평균 직경의 50% 이상인 것이 바람직하다. 열처리 후의 유기 미립자의 평균 직경(평균 입경)이 열처리 전의 유기 미립자의 평균 직경(평균 입경)의 60% 이상, 예를 들어 70% 이상인 것이 바람직하다. 또는, 기재(천도 포함함) 상에 입자를 도포한 후, 기재 상에 관측할 수 있는 미립자의 평균 입경이 50 내지 700nm인 것이 바람직하다.
- [0457] 열처리 전의 유기 미립자의 평균 직경이란, 유기 미립자의 수 분산체로부터 동적 광산란법(DLS)으로 측정된 미립자의 입경(DLS 측정에 있어서 2개 이상의 피크가 관측된 경우에는, 모든 피크의 평균 입경은 아니고, 입경이 작은 쪽의 피크만으로부터 산출되는 평균 입경을 사용함), 또는 기재에 부착시킨 열처리 전의 유기 미립자의 평균 직경을 사용한다. 양자의 값이 다른 경우, 더 작은 쪽을 사용한다.
- [0458] 기재 상의 유기 미립자의 평균 직경은, 유기 미립자를 기재에 부착시킨 뒤, 주사형 전자 현미경(SEM)으로 관찰되는 무작위로 추출한 10개의 독립된 최소 단위의 입자 직경의 평균을 의미한다. 일반적으로, 열처리 후의 유기 미립자의 평균 직경은, 유기 미립자의 분산액을 기재(예를 들어, 천)에 도포하고 170℃에서 1분 열처리를 행한 후, 주사형 전자 현미경(SEM)으로 기재 상에 관찰되는 무작위로 추출한 10개의 독립된 최소 단위의 입자 직경의 평균을 의미한다. 예를 들어, 기재가 천인 경우, 유기 미립자를 포함하는 수 분산체에 천을 침지한 후, 맹글에 통과시키고, 170℃에서 1분간 핀 텐터에 통과함으로써, 유기 미립자를 부착시킨 천을 제작할 수 있다. 열처리 전의 유기 미립자의 평균 직경은, 유기 미립자의 분산액을 기재(예를 들어, 천)에 도포하고 1시간 이상 풍건한 후, 주사형 전자 현미경(SEM)으로 기재 상에 관찰되는 무작위로 추출한 10개의 독립된 최소 단위의 입자 직경의 평균을 의미한다.
- [0459] 처리되는 섬유 제품은, 전형적으로는 천이고, 이것에는 직물, 편물 및 부직포, 의복 형태의 천 및 카펫이 포함되지만, 섬유 또는 실 또는 중간 섬유 제품(예를 들어, 슬라이버 또는 조사 등)이어도 된다. 섬유 제품 재료는, 천연 섬유(예를 들어, 면 또는 양모 등), 화학 섬유(예를 들어, 비스코스 레이온 또는 레오 셀 등), 또는, 합성 섬유(예를 들어, 폴리에스테르, 폴리아미드 또는 아크릴 섬유 등)이면 되고, 혹은, 섬유의 혼합물(예를 들어, 천연 섬유 및 합성 섬유의 혼합물 등)이면 된다.
- [0460] 혹은, 섬유상 기재는 피혁이면 된다. 유기 미립자를, 피혁을 소수성 및 소유성으로 하기 위해서, 피혁 가공의 다양한 단계에서, 예를 들어 피혁의 습윤 가공의 기간 중에, 또는, 피혁의 마무리 기간 중에, 수용액 또는 수성 유화물로 피혁에 적용해도 된다.
- [0461] 혹은, 섬유상 기재는 종이여도 된다. 유기 미립자를, 미리 형성한 종이에 적용해도 되고, 또는, 제지의 다양한 단계에서, 예를 들어 종이의 건조 기간 중에 적용해도 된다.
- [0462] 「처리」란, 처리제를, 침지, 분무, 도포 등에 의해 피처리물에 적용하는 것을 의미한다. 처리에 의해, 처리제 유효 성분인 유기 미립자가 피처리물의 내부에 침투하는 및/또는 피처리물의 표면에 부착된다.
- [0463] 처리된 기재(특히 섬유 제품)에 있어서, 물의 전락 속도가, 100mm/s 이상, 예를 들어 130mm/초 이상, 또한, 150mm/초 이상 또는 200mm/초 이상인 것이 바람직하다.
- [0464] 처리된 기재는, 착상을 방지하는 효과를 발현한다.
- [0465] 이상, 실시 형태를 설명했지만, 특허 청구 범위의 취지 및 범위로부터 이탈하지 않고, 형태나 상세의 다양한 변경이 가능한 것이 이해될 것이다.
- [0466] **실시예**
- [0467] 이하, 실시예를 들어 본 개시를 상세하게 설명하지만, 본 개시는 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0468] 이하에 있어서, 부 또는 % 또는 비는, 특기하지 않는 한, 중량부 또는 중량% 또는 중량비를 나타낸다.
- [0469] 시험의 수순은 다음과 같다.
- [0470] [수 평균 분자량(Mn), 중량 평균 분자량(Mw), 분자량 분포(Mw/Mn)]
- [0471] 수 평균 분자량(Mn), 중량 평균 분자량(Mw), 분자량 분포(Mw/Mn)는, 겔 침투 크로마토그래피(GPC)에 의해 구하였다. GPC는, 테트라히드로푸란을 전개액으로서 사용하고, Shodex사제의 KF-606M, KF-601, KF-800D를 칼럼으로서 사용하여, 폴리스티렌 환산으로 분자량 등을 산출하였다.
- [0472] [시차 주사 열량 측정(DSC)에 의한 열 물성 측정]

- [0473] 중합체의 용점은, 시차 주사 열량 측정(DSC)에 의해 산출하였다. DSC 측정은 질소 분위기 하에서, -20℃로 냉각한 후, 10℃/분으로 200℃까지 승온 후, 다시 -20℃로 냉각하고, 그 후 10℃/분으로 200℃까지 승온 과정에 관측되는 용점을 측정하였다. 복수 용해 피크가 나타나는 중합체에 있어서는, 장쇄 알킬의 용해에서 유래되는 가장 용해 열량이 큰 피크를 용점으로 하였다. 유리 전이점(유리 전이 온도)은, DSC 곡선의 2차 전이 전후의 각각의 베이스 라인의 연장선과, DSC 곡선의 변곡점에 있어서의 접선과의 교점의 중간점이 나타내는 온도로서 구하였다.
- [0474] [분산체의 입경 측정]
- [0475] 동적 광산란(DLS) 측정은 MALVERN사제의 ZEN1600을 사용하여, 분산체에 있어서의 입자의 평균 직경을 구하였다. 유기 미립자의 수 분산체를 0.1%의 고형분 농도로 순수로 희석하여 25℃에서 측정을 행하였다. 입자경 분포의 해석은 산란 강도 기준에서 행하였다.
- [0476] [정적 접촉각 측정]
- [0477] (합성에 L1 내지 L5)
- [0478] 중합체의 클로로포름 용액(고형분 농도 1.0%)을 실리콘 웨이퍼 기재(연구용 고순도 실리콘 웨이퍼 애즈윈 2-960-55) 상에 스핀 코팅하고, 80℃에서 15분 가열하여 도막을 제작하였다. 이 도막 상에 2μL의 물을 적하하고, 착적 1초 후의 정적 접촉각을, 전자동 접촉각계(교와 가이덴 가가꾸제 DropMaster701)를 사용하여 측정하였다.
- [0479] (유기 미립자)
- [0480] 유기 미립자의 접촉각은, 유기 미립자의 수 분산체를 유리 기재(슬라이드 글라스 소다 석회 유리제)에 드롭 캐스트하고, 150℃에서 3분 가열하여, 유기 미립자가 부착된 기재를 제작하고, 이 유기 미립자가 부착된 유리 기재 상에 2μL의 물을 적하하고, 착적 1초 후의 정적 접촉각을, 전자동 접촉각계(교와 가이덴 가가꾸제 DropMaster701)를 사용하여 측정하였다. 유리 기재 상의 유기 미립자의 접촉각은 바람직하게는 100° 이상, 보다 바람직하게는 110° 이상, 더욱 바람직하게는 118° 이상이다.
- [0481] 또한, 유기 미립자의 수 분산체 또는 유기 미립자와 바인더 수지를 포함하는 조성물을 처리한 천(PET천)의 물의 정적 접촉각은, PET천(단위 면적당 중량: 88g/m², 70데니어, 그레이)을 유기 미립자의 수 분산체 또는 유기 미립자와 바인더 수지를 포함하는 조성물에 침지한 후, 맹글에 통과시키고, 170℃에서 1분간 핀 텐터에 통과시켜, 유기 미립자가 부착된 PET천을 준비하고, 이 PET천 위에 2μL의 물을 적하하고, 착적 1초 후의 정적 접촉각을, 전자동 접촉각계(교와 가이덴 가가꾸제 DropMaster701)를 사용하여 측정하였다. 천(PET천) 위의 유기 미립자의 접촉각은 바람직하게는 120° 이상, 보다 바람직하게는 130° 이상, 더욱 바람직하게는 140° 이상이다.
- [0482] 바인더 수지의 수 분산체 접촉각은, 바인더 수지의 수 분산체를 유리 기재(슬라이드 글라스 소다 석회 유리제)에 드롭 캐스트하고, 150℃에서 3분 가열하여, 도막을 제작하고, 이 도막 상에 2μL의 물을 적하하고, 착적 1초 후의 정적 접촉각을, 전자동 접촉각계(교와 가이덴 가가꾸제 DropMaster701)를 사용하여 측정하였다.
- [0483] [전락 속도 시험]
- [0484] 전락 속도 시험에 있어서, PET천(단위 면적당 중량: 88g/m², 70데니어, 그레이)을 유기 미립자의 수 분산체 또는 유기 미립자와 바인더 수지를 포함하는 조성물에 침지한 후, 맹글에 통과시키고, 170℃에서 1분간, 핀 텐터에 통과시켜, 유기 미립자가 부착된 PET천을 준비하고, 전자동 접촉각계(교와 가이덴 가가꾸제 DropMaster701)에 의해, 30°의 경사를 가한 PET천에 마이크로 시린지로부터 물을 20μL 적하하고, 적하한 물이 전락해 가는 모습을 하이 스피드 카메라(키엔스사제 VW-9000)를 사용하여 측정하고, 약 40mm의 거리의 평균 전락 속도를 전락 속도로 하였다.
- [0485] [고형분량 측정]
- [0486] 얻어진 유기 미립자의 수 분산체를 알루미늄 컵에 1g 넣고, 150℃에서 1시간 건조시켰다. 건조 전 및 건조 후의 중량으로부터 고형분량을 계산하였다.
- [0487] $\text{고형분량}\% = (\text{건조 전 중량} - \text{건조 후 중량}) / \text{건조 전 중량} \times 100$
- [0488] [발수성 시험]
- [0489] 유기 미립자의 수 분산체를 소정의 농도로 조제하고, 천을 이 시험 용액에 침지하고 나서 맹글에 통과시키고,

열처리한 시험포에서 발수성을 평가하였다. JIS-L-1092(AATCC-22)의 스프레이법에 준하여 처리 천의 발수성을 평가하였다. 하기에 기재하는 표에 나타내는 바와 같이 발수성 No.에 의해 나타낸다. 점수가 클수록 발수성이 양호한 것을 나타낸다. 숫자에 붙인 「+」는, 그 숫자보다도 양호한 것, 「-」는, 그 숫자보다도 불량인 것을 의미한다. 폴리에스테르 천(PET)(단위 면적당 중량: 88g/m², 70데니어, 그레이)을 사용하여 평가를 행하였다.

발수성 No.	상태
100	표면에 습윤이나 수적의 부착이 없는 것
90	표면에 습윤하지 않지만, 작은 수적의 부착을 나타내는 것
80	표면에 작은 개개의 수적 상의 습윤을 나타내는 것
70	표면의 절반에 습윤을 나타내고, 작은 개개의 습윤이 천을 침투하는 상태를 나타내는 것
50	표면 전체에 습윤을 나타내는 것
0	표면 및 이면이 전체에 습윤을 나타내는 것

[0490]

[0491] [강발수성 시험]

[0492] JIS-L-1092(AATCC-22)의 스프레이법에서 시험할 때, 천에 접촉한 물의 튀기기 쉬움과 천으로부터 흘러내리는 속도를 눈으로 보아 평가하였다. 점수가 클수록 강발수성이 양호한 것을 나타낸다.

발수성 No.	상태
5	천에 접촉한 물은 천으로부터 멀리 떨어지도록 튀기고, 천 위에 수적은 거의 생기지 않고, 즉시 흘러내리는 것
4	천에 접촉한 물은 천으로부터 떨어지도록 튀기고, 천으로부터 물이 흘러내리는 속도는 『5』보다 느린 것
3	천에 접촉한 물은 천으로부터 약간 떠서 튀고, 천 위에 수적이 생기지만, 천 위에는 멈추지 않고 대굴대굴 굴러서 떨어져 가는 것
2	천에 접촉한 물은 천으로부터 거의 떨어지지 않고, 천 위에 생긴 수적은 굴러서 떨어져 가지만 『3』과 비교하여 천 위에 멈추는 수적이 많은 것
1	천에 접촉한 물이, 천 위를 따라 이동하도록 구르고, 천 위에 멈추는 수적도 많은 것

[0493]

[0494] [발수성 및 강발수성의 세탁 내구성(발수성(세탁 후) 및 강발수성(세탁 후))]

[0495] JIS L-0217-103법에 의한 세탁을 20회 반복하여 행하고, 그 후의 발수성 및 강발수성을 평가한다. 세탁 후에 있어서, 발수성은 80점 이상, 강발수성은 2점 이상 있는 것이 바람직하다.

[0496] [주사형 전자 현미경(SEM) 관찰(입경)]

[0497] SEM 관찰은, ELONIX사제의 ERA9000으로 가속 전압 3.5kV, Pt 증착으로 W.D.가 5.0mm 및 히타치 하이테크사제의 SU8020으로 가속 전압 3.0kV, Pt 증착으로 측정을 행하였다. 양쪽의 장치에 의해 구해진 입경은 동일하였다.

[0498] 유기 미립자를 포함하는 조성물에 천을 침지한 후, 맹글에 통과시키고, 170℃에서 1분간 핀 텐터에 통과시킴으로써, 유기 미립자를 부착시킨 천을 제작하고, 주사형 전자 현미경(SEM)으로 천 위에 관찰되는 무작위로 추출한 10개의 독립된 최소 단위의 입자 직경의 평균을 구하였다.

[0499] 입자 직경의 가열 전후의 유지율(%)은, SEM 관찰에 의해 구한 가열 후의 기관 상의 유기 미립자의 평균 입경(170℃에서 1분간 가열한 천 위의 입자 평균 직경)과 가열 전의 유기 미립자의 평균 입경(DLS 측정에 의해 구해지는 미립자 분산액의 평균 입경 또는, SEM 관찰에 의해 구한 가열 전의 기관 상의 평균 입경이 작은 쪽)을 사용하여 하기의 식에 의해 구하였다.

[0500] 입자의 평균 직경의 가열 전후의 유지율(%)=(가열 후의 평균 입경)/(가열 전의 평균 입경)×100

[0501] [농색성 측정]

[0502] L을, 색차계(미놀타(주)제, 색채 색차계 CR-200, 검출부는 8mm 직경의 원형)에 의해, 각 처리 천 3군데 측정하였다. 처리액으로 처리하기 전의 천 L과, 처리 후의 L로부터, 다음 식으로 색차(ΔL)를 산출하였다.

[0503] ΔL=(천 처리 후의 L값)-(천 처리 전의 L값)

[0504] 실시예 및 비교예에 있어서, 약호의 의미는 다음과 같다.

- [0505] tBuSty: 4-*t*-부틸스티렌
- [0506] tBuMA: *t*-부틸메타크릴레이트
- [0507] StMA: 스테아릴메타크릴레이트
- [0508] Sty: 스티렌
- [0509] MeSty: 4-메틸스티렌
- [0510] C17AEA: $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$
- [0511] iBMA: 이소보르닐메타크릴레이트
- [0512] GMA: 글리시딜메타크릴레이트
- [0513] DHMA: 2,3-디히드록시프로필메타크릴레이트
- [0514] HEMA: 히드록시에틸메타크릴레이트
- [0515] HBA: 4-히드록시부틸아크릴레이트
- [0516] DQ: 디메틸아미노에틸메타크릴레이트 4급화물
- [0517] BCPMA: 디시클로펜타닐메타크릴레이트
- [0518] CHMA: 시클로헥실메타크릴레이트
- [0519] DVB: 디비닐벤젠
- [0520] NP-A: 네오펜틸글리콜디아크릴레이트
- [0521] NP-MA: 네오펜틸글리콜디메타크릴레이트
- [0522] DMS-MA: 폴리디메틸실록시에틸메타크릴레이트
- [0523] DMS-MA1: 폴리디메틸실록시에틸메타크릴레이트(분자량 1000)
- [0524] DMS-MA2: 폴리디메틸실록시에틸메타크릴레이트(분자량 500)
- [0525] DMS-MA3: 폴리디메틸실록시에틸메타크릴레이트(분자량 12000)
- [0526] DCP: 디시클로펜타닐디아크릴레이트
- [0527] DCP-M: 디시클로펜타닐디메타크릴레이트
- [0528] ADDA: 아다만틸디아크릴레이트
- [0529] HADDM: 5-히드록시-1,3-아다만탄디메타크릴레이트
- [0530] EGDMA: 에틸렌글리콜디메타크릴레이트
- [0531] tBuA: *t*-부틸아크릴레이트
- [0532] MMA: 메틸메타크릴레이트
- [0533] VAc: 아세트산비닐
- [0534] tBuAAm: *t*-부틸아크릴아미드
- [0535] StA: 스테아릴아크릴레이트
- [0536] 유화제 1: 폴리에틸렌글리콜모노올레일에테르(액체)
- [0537] 유화제 2: 폴리에틸렌글리콜모노올레일에테르(고체)
- [0538] 유화제 3: 스테아르산글리세릴
- [0539] 유화제 4: 라우릴트리모늄클로라이드

- [0540] 유화제 5: 세트리모늄클로라이드
- [0541] 유화제 6: 스테아릴트리모늄클로라이드
- [0542] 유화제 7: 폴리옥시알킬렌알케닐에테르(HLB16)
- [0543] 유화제 8: 폴리옥시알킬렌알케닐에테르(HLB14)
- [0544] 유화제 9: 폴리옥시알킬렌알케닐에테르(HLB13)
- [0545] 유화제 10: 모노스테아르산테트라글리세릴
- [0546] 유화제 11: 라우르산디에탄올아미드
- [0547] 유화제 12: 트리스테아르산소르비탄
- [0548] 가교제 1: 옥심 블록 툴루엔다이소시아네이트
- [0549] 가교제 2: 옥심 블록 헥사메틸렌다이소시아네이트
- [0550] PDMS-A: 장쇄 알킬 변성 디메틸실록산
- [0551] StOH: 스테아릴알코올
- [0552] <합성예 1>
- [0553] 질소 치환한 반응 용기 내에 t-부틸스티렌(tBuSty) 0.66g, 글리시딜메타크릴레이트(GMA) 0.39g, 디비닐벤젠(DVB) 0.018g, 순수를 33ml 첨가하고, 분산시켰다. 질소 치환 후에, 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘)이염산염 18.6mg을 첨가하고, 65℃에서 8시간 가열 교반함으로써 유기 미립자의 수 분산체를 얻었다. 고형분량은 2.85%였다. 수 분산체의 입경(평균 입경)은 250nm였다. 유기 미립자의 유리 기재 상의 물의 접촉각은 120°였다. 유기 미립자의 수 분산체를 처리한 PET(천)(단위 면적당 중량: 88g/m², 70데니어, 그레이)의 물의 정적 접촉각은 143.1°, 전락 속도는 265mm/s였다. 또한, 유기 미립자의 수 분산체를 유리 기재에 캐스트하고 풍건한 후, -30℃의 환경에 2일간 방치하였다. 그 후, 25℃의 환경에 기재를 취출한 바, 유리에는 서리가 부착되었지만 유기 미립자 상에는 착상은 확인되지 않았다. 입자의 직경 170℃ 1분의 가열 전후에 있어서의 유지율은 80%였다.
- [0554] <합성예 2 내지 44>
- [0555] 단량체로서 표 1에 나타내는 것을 사용하는 것 이외에는, 합성예 1과 마찬가지로의 수순을 반복하였다. 결과를 표 1에 나타낸다. 합성예 25 내지 28에서는, 표에 나타낸 모노머에 첨가하여 양이온 유화제(라우릴트리모늄클로라이드)를 전체 모노머량에 대하여 표에 나타낸 소정량을 첨가하여 중합하였다. 합성예 29에서는 표에 나타낸 모노머에 첨가하여 양이온 유화제(라우릴트리모늄클로라이드) 및 폴리에틸렌글리콜모노올레일에테르를 전체 모노머량에 대하여 0.5% 첨가하여 중합하였다. 합성예 13에서 합성한 유기 미립자의 수 분산체를 유리 기재에 캐스트하고 풍건한 후, -30℃의 환경에 2일간 방치하였다. 그 후, 25℃의 환경에 기재를 취출한 바, 유리에는 서리가 부착되었지만 유기 미립자의 도막 상에는 착상은 확인되지 않았다. 합성예 2 내지 44에 있어서, 입자의 직경 170℃ 1분의 가열 전후에 있어서의 유지율은 80%였다.
- [0556] <비교 합성예 1 내지 3>
- [0557] 단량체로서 표 1에 나타내는 것을 사용하는 것 이외에는, 합성예 1과 마찬가지로의 수순을 반복하였다. 결과를 표 1에 나타낸다. 비교 합성예 1은 중합 후의 유화액의 안정성이 나쁘고, 균일하게 천에 처리할 수 없었다. 비교 합성예 2, 3은 전락 속도 시험에 있어서, 수적이 천에 부착되어 전락하지 않았다.

[0558] [표 1]

	조성	비율 mol%	입경 [nm]	PET편	
				C.A. [°]	전락 속도 [mm/s]
합성예 2	tBuSty/GMA/DVB	60/40/2	382	150.4	240.1
합성예 3	tBuSty/GMA/DVB	60/40/2	261	152.8	270.0
합성예 4	tBuSty/GMA/DVB	60/40/2	399	149.6	246.4
합성예 5	tBuSty/HEMA/DVB	60/40/10	-	151.9	270.6
합성예 6	tBuSty/HEMA/DVB	80/20/10	-	149.9	217.2
합성예 7	tBuSty/DHMA/DVB	92/8/10	-	147.0	247.6
합성예 8	tBuSty/GMA/DVB	60/40/2	441	149.0	227.0
합성예 9	tBuMA/GMA/DVB	80/20/10	452	150.9	204.8
합성예 10	tBuMA/HEMA/DVB	98/2/10	546	132.1	144.2
합성예 11	tBuSty/GMA/DVB	60/40/2	285	148.6	240.6
합성예 12	tBuSty/GMA/DVB	60/40/2	405	148.2	268.5
합성예 13	tBuMA/iBMA/GMA/DVB	50/30/20/10	389	156.2	227.0
합성예 14	tBuMA/iBMA/GMA/DVB	40/40/20/10	575	141.7	193.4
합성예 15	tBuMA/iBMA/GMA/DVB	30/50/20/10	493	140.3	174.2
합성예 16	tBuMA/iBMA/GMA/DVB/DMS-MA	50/30/20/10/2	437	151.3	223.9
합성예 17	tBuMA/iBMA/DHMA/DVB	56/34/10/10	-	-	227.0
합성예 18	tBuMA/iBMA/HBA/NP-A	59/36/5/10	-	-	196.3
합성예 19	tBuSty/GMA/DQ/DVB	60/40/1/2	-	-	168.0
합성예 20	tBuMA/iBMA/DHMA/DVB	50/30/20/10	-	-	244.5
합성예 21	tBuSty/DHMA/DVB	92/8/10	392	-	186.0
합성예 22	tBuSty/GMA/DVB	60/40/2	256	145.6	227.9
합성예 23	tBuSty/GMA/DVB	70/30/2	306	149.6	230.1
합성예 24	tBuSty/GMA/DVB	85/15/2	237	142.6	208.4
합성예 25	tBuSty/GMA/DVB + 양이온 1.0%	60/40/2	252	148.7	249.5
합성예 26	tBuSty/GMA/DVB + 양이온 1.0%	70/30/2	311	149.0	239.7
합성예 27	tBuSty/GMA/DVB + 양이온 1.0%	85/15/2	329	153.2	246.4
합성예 28	tBuSty/GMA/DVB + 양이온 0.5%	60/40/2	440	147.7	198.2
합성예 29	tBuSty/GMA/DVB + 양이온 0.1%**	60/40/2	176	147.0	161.7
합성예 30	tBuMA/HEMA/DVB	80/20/10	-	130.8	134.8
합성예 31	tBuSty/GMA/DCP	60/40/2	-	151.5	198.0
합성예 32	BCPMA/GMA/DVB	80/20/10	-	-	192.7
합성예 33	CHMA/GMA/DVB	80/20/10	-	-	143.6
합성예 34	tBuSty/GMA/NP-MA	60/40/2	-	-	153.7
합성예 35	tBuSty/GMA/DCP-M	60/40/2	-	-	174.8
합성예 36	tBuSty/GMA/ADDA	60/40/2	-	-	209.2
합성예 37	tBuSty/GMA/HADDM	60/40/2	-	-	198.8
합성예 38	SLMA/GMA/DVB	60/40/2	-	-	202.0
합성예 39	tBuSty/GMA/DVB	60/40/4	575	-	260.2
합성예 40	tBuSty/GMA/DVB	60/40/1	475	-	264.9
합성예 41	tBuSty/DHMA/DVB	92/8/20	203	-	253.5
합성예 42	tBuSty/DHMA/DVB	92/8/5	301	-	181.4
합성예 43	tBuSty/GMA/DVB	60/40/10	688	-	136.6
합성예 44	tBuSty/DHMA/DVB	92/8/3	227	131.8	151.4
비교예 1	iBMA/GMA/DVB	60/40/2	-*	-*	-*
비교예 2	MeSty/GMA/DVB	60/40/2	-	-	x
비교예 3	Sty/GMA/DVB	60/40/2	-	-	x

*: 유화 상태가 나쁘고 중합이 균일하게 진행되지 않았다.

** : 양이온 유화제에 첨가하여 음이온 유화제를 0.5% 첨가하였다.

-: 미측정

[0559]

[0560] <합성예 L1>

[0561] 질소 치환한 반응 용기 내에 tBuSty 1.50g, 아조비스이소부티로니트릴 0.015g, 톨루엔 10ml를 첨가하고, 65°C에서 8시간 가열 교반 후, 메탄올에 재침전 함으로써 PtBuSty를 얻었다. 분자량(Mw)은 21000, 분자량 분포(Mw/Mn)는 2.0이었다. 얻어진 폴리머의 물의 접촉각은 100° 였다. 유리 전이 온도(Tg)는 125°C였다.

[0562] <합성예 L2>

[0563] 질소 치환한 반응 용기 내에 MeSty 1.50g, 아조비스이소부티로니트릴 0.021g, 톨루엔 10ml를 첨가하고, 65°C에서 8시간 가열 교반 후, 메탄올에 재침전 함으로써 PMeSty를 얻었다. 분자량(Mw)은 15000, 분자량 분포(Mw/Mn)는 2.0이었다. 얻어진 폴리머의 물의 접촉각은 95° 였다. 유리 전이 온도(Tg)는 107°C였다.

[0564] <합성예 L3>

[0565] 질소 치환한 반응 용기 내에 Sty 1.00g, 아조비스이소부티로니트릴 0.015g, 톨루엔 3.4ml를 첨가하고, 65°C에서 8시간 가열 교반 후, 메탄올에 재침전 함으로써 PSty를 얻었다. 분자량(Mw)은 15000, 분자량 분포(Mw/Mn)는 2.1

이었다. 얻어진 폴리머의 물의 접촉각은 89° 였다. 유리 전이 온도(Tg)는 100℃ 였다.

[0566]

<합성예 L4>

[0567]

질소 치환한 반응 용기 내에 tBuMA 2.00g, 아조비스이소부티로니트릴 0.023g, 톨루엔 20ml를 첨가하고, 65℃에서 8시간 가열 교반 후, 메탄올과 물의 혼합 용액에 재침전함으로써 PtBuMA를 얻었다. 분자량(Mw)은 18000, 분자량 분포(Mw/Mn)는 2.0이었다. 얻어진 폴리머의 물의 접촉각은 89° 였다. 유리 전이 온도(Tg)는 107℃ 였다.

[0568]

<합성예 L5>

[0569]

질소 치환한 반응 용기 내에 StMA 2.00g, 아조비스이소부티로니트릴 0.0097g, 톨루엔 20ml를 첨가하고, 65℃에서 8시간 가열 교반 후, 메탄올에 재침전함으로써 PStMA를 얻었다. 분자량(Mw)은 35000, 분자량 분포(Mw/Mn)는 2.1이었다. 얻어진 폴리머의 물의 접촉각은 109° 이었다. 용점(Tm)은 50℃ 였다.

[0570]

<합성예 B1>

[0571]

질소 치환한 반응 용기 내에 StA 3.00g, 폴리에틸렌글리콜모노올레일에테르 0.149g, 트리스테아르산소르비탄 0.020g, 순수 60ml를 첨가하고, 유화시켰다. 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘)이염산염 25mg을 첨가하고, 65℃에서 8시간 가열 교반함으로써 PStA의 수 분산체를 얻었다. 고형분량은 4.6% 였다. 유화 디스퍼전을 유리 기재에 도포한 막의 물의 접촉각은 110° 였다.

[0572]

<합성예 B2>

[0573]

질소 치환한 반응 용기 내에 StA 3.00g, 폴리에틸렌글리콜모노올레일에테르 0.262g, 트리스테아르산소르비탄 0.037g, 순수 60ml를 첨가하고, 유화시켰다. 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘)이염산염 25mg을 첨가하고, 65℃에서 8시간 가열 교반함으로써 PStA의 수 분산체를 얻었다. 고형분량은 4.7% 였다. 유화 디스퍼전을 유리 기재에 도포한 막의 물의 접촉각은 110° 였다.

[0574]

<합성예 B3>

[0575]

질소 치환한 반응 용기 내에 StA 3.00g, 폴리에틸렌글리콜모노올레일에테르 0.131g, 트리스테아르산소르비탄 0.018g, 2-[(도데실술폰닐티오카르보닐)술폰닐]프로판산 40mg, 순수 60ml를 첨가하고, 유화시켰다. 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘)이염산염 3mg을 첨가하고, 65℃에서 4시간 가열 교반하였다. 또한 HBA를 0.296g 첨가하고 4시간 가열 교반함으로써 StA/HBA의 블록 폴리머의 수 분산체를 얻었다. 유화 디스퍼전을 유리 기재에 도포한 막의 물의 접촉각은 109° 였다.

[0576]

<합성예 B4>

[0577]

질소 치환한 반응 용기 내에 StA 2.00g, HBA 0.098g, 폴리에틸렌글리콜모노올레일에테르 0.087g, 트리스테아르산소르비탄 0.013g, 2-[(도데실술폰닐티오카르보닐)술폰닐]프로판산 24mg, 순수 18ml를 첨가하고, 유화시켰다. 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘)이염산염 3mg을 첨가하고, 65℃에서 8시간 가열 교반함으로써 StA/HBA의 랜덤 폴리머의 수 분산체를 얻었다. 유화 디스퍼전을 유리 기재에 도포한 막의 물의 접촉각은 107° 이었다.

[0578]

<합성예 B5>

[0579]

질소 치환한 반응 용기 내에 StA 0.5g, CH₂=CHCO₂-CH₂CH₂-NH-C(=O)-C₁₇H₃₅(C17AEA) 0.59g, HBA 0.049g, 폴리에틸렌글리콜모노올레일에테르 0.096g, 트리스테아르산소르비탄 0.014g, 2-[(도데실술폰닐티오카르보닐)술폰닐]프로판산 12mg, 순수 10ml를 첨가하고, 유화시켰다. 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘)이염산염 3mg을 첨가하고, 65℃에서 8시간 가열 교반함으로써 StA/C17AEA/HBA의 랜덤 폴리머의 수 분산체를 얻었다. 유화 디스퍼전을 유리 기재에 도포한 막의 물의 접촉각은 108° 였다.

[0580]

<합성예 B6>

[0581]

질소 치환한 반응 용기 내에 StA 0.5g, C17AEA 0.59g, 폴리에틸렌글리콜모노올레일에테르 0.048g, 트리스테아르산소르비탄 0.007g, 2-[(도데실술폰닐티오카르보닐)술폰닐]프로판산 12mg, 순수 10ml를 첨가하고, 유화시켰다. 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘)이염산염 1mg을 첨가하고, 65℃에서 4시간 가열 교반하였다. 또한 HBA를 0.049g 첨가하고 4시간 가열 교반함으로써 StA·C17AEA/HBA의 블록 폴리머의 수 분산체를 얻었다. 유화 디스퍼전을 유리 기재에 도포한 막의 물의 접촉각은 109° 였다.

[0582]

<합성예 B7>

- [0583] 200ml의 폴리 용기에 트리프로필렌글리콜 10g, StA 20g, 트리알킬암모늄클로라이드 0.05g, 소르비탄모노알킬레이트 2.0g, 폴리옥시에틸렌알킬에테르 1.0g, 순수 60g을 넣고, 호모 믹서로 1분간 2000rpm으로 교반하고, 초음파로 15분간 분산시켰다. 유화 분산액을 오토클레이브에 옮겨, 질소 치환 후 알킬머캡탄 0.05g, 염화비닐 8.6g을 첨가하고, 아조계 개시제 0.5g을 첨가하여 60℃에서 20시간 가열 교반함으로써 폴리머의 수 분산체를 얻었다. 유화 디스퍼전을 유리 기재에 도포한 막의 물의 접촉각은 108° 였다.
- [0584] <합성예 B8>
- [0585] 500ml의 폴리 용기에 트리프로필렌글리콜 30g, C17AEA 45g, StA 34g, N-알킬올아크릴아미드 1g, 트리알킬암모늄클로라이드 2g, 소르비탄모노알킬레이트 2g, 폴리옥시에틸렌트리알킬에테르 2.5g, 폴리옥시에틸렌알킬에테르 3.5g, 순수 180g을 넣고, 80℃에서 호모 믹서로 1분간 2000rpm으로 교반하고, 초음파로 15분간 분산시켰다. 유화 분산액을 오토클레이브에 옮겨, 질소 치환 후 알킬머캡탄 0.2g, 염화비닐 20g을 첨가하고, 아조계 개시제 1g을 첨가하여 60℃에서 20시간 가열 교반함으로써 폴리머의 수 분산체를 얻었다. 유화 디스퍼전을 유리 기재에 도포한 막의 물의 접촉각은 109° 였다.
- [0586] <합성예 B9>
- [0587] 질소 치환한 반응 용기 내에 트리스테아르산소르비탄 28.9g, 모노스테아르산소르비탄 0.31g, 헥사메틸렌트리이소시아네이트(뷰렛) 7.5g, 메틸이소부틸케톤 37.5g, 디부틸주석라우레이트 0.03g을 넣고 80℃에서 가열 교반하였다. 이 용액에 트리프로필렌글리콜 9g, 트리스테아르산소르비탄 1.8g, 폴리에틸렌글리콜모노올레일에테르 0.75g, 트리메틸옥타데실암모늄클로라이드 0.6g, 순수 40g을 넣고 교반하였다. 증발기에 의해 메틸이소부틸케톤을 제거하고, 스테아르산소르비탄과 이소시아네이트의 반응물의 수 분산체를 얻었다. 디스퍼전을 유리 기재에 도포한 막의 물의 접촉각은 105° 였다.
- [0588] <합성예 S1>
- [0589] 질소 치환한 반응 용기 내에 tBuSty 0.5g, GMA 0.30g, DVB 0.014g, 순수 25ml를 첨가하였다. 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘)이염산염 22.0mg을 첨가하고, 65℃에서 8시간 가열 교반하였다.
- [0590] 또한 VAc 0.24g, 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘)이염산염 11.0mg을 첨가하고, 또한 3시간 가열하였다. 고흡분량은 3.0%였다. 입자의 직경 170℃ 1분의 가열 전후에 있어서의 유지율은 70%였다.
- [0591] <합성예 S2>
- [0592] 질소 치환한 반응 용기 내에 tBuSty 0.5g, GMA 0.30g, DVB 0.014g, 순수 25ml를 첨가하였다. 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘)이염산염 22.0mg을 첨가하고, 65℃에서 8시간 가열 교반하였다.
- [0593] 또한 MMA 0.24g, 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘)이염산염 9.0mg을 첨가하고, 또한 3시간 가열하였다. 고흡분량은 2.9%였다. 입자의 직경의 170℃ 1분의 가열 전후에 있어서의 유지율은 70%였다.
- [0594] <합성예 S3>
- [0595] 질소 치환한 반응 용기 내에 tBuSty 0.5g, GMA 0.30g, DVB 0.014g, 순수 25ml를 첨가하였다. 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘)이염산염 22.0mg을 첨가하고, 65℃에서 8시간 가열 교반하였다.
- [0596] 또한 tBuAAm 0.06g, tBuA 0.183g, 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘)이염산염 7.7mg을 첨가하고, 또한 3시간 가열하였다. 고흡분량은 2.5%였다. 입자의 직경의 170℃ 1분의 가열 전후에 있어서의 유지율은 70%였다.
- [0597] <합성예 S4>
- [0598] 질소 치환한 반응 용기 내에 tBuSty 0.5g, GMA 0.30g, DVB 0.014g, 순수 25ml를 첨가하였다. 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘)이염산염 22.0mg을 첨가하고, 65℃에서 8시간 가열 교반하였다.
- [0599] 또한 StA 0.12g, tBuA 0.12g, 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘)이염산염 5.4mg을 첨가하고, 또한 3시간 가열하였다. 고흡분량은 2.5%였다. 입자의 직경의 170℃ 1분의 가열 전후에 있어서의 유지율은 75%였다.
- [0600] <합성예 S5>
- [0601] 질소 치환한 반응 용기 내에 VAc 0.24g, 순수 25ml, 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘)이염산염 11.0mg을 첨가하고 3시간 가열 교반하였다. 또한, tBuSty 0.50g, GMA 0.30g, DVB 0.014g, 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘)이염산염 22.0mg을 첨가하고, 65℃에서 8시간 가열 교반하였다. 고흡분량은 2.8%였다. 입자의 직경의

170℃ 1분의 가열 전후에 있어서의 유지율은 70%였다.

[0602] <실시예 1 내지 117>

[0603] 합성예 1 내지 44에서 합성한 유기 미립자의 수 분산체와 합성예 B1 내지 B9에서 합성한 바인더 수지, 유화제를 표 2에 나타내는 비율로 혼합하고, 처리 용액을 조정하였다. 처리 용액을 PET천(단위 면적당 중량: 88g/m², 70 데니어, 그레이)에 도포하고, 각종 측정(전력 속도 시험, 접촉각 측정, 발수성 시험, 강발수성 시험, 세탁 내구성)을 행하였다. 결과를 표 2에 나타낸다. 단, 표 2에서 나타낸 비율(g) 중, 합성예 1 내지 44 이외는, 유화 분산액 전체의 중량이 아닌 고형분의 중량만을 나타낸다. 또한, 첨가량이 적은 유화제, 가교제 등은 별도 3중량%의 희석수 용액을 제작하여 첨가하였다.

[0604] 합성예 1의 유기 미립자가 부착된 PET천(실시예 1)의 주사형 전자 현미경(SEM) 사진을 도 1에 도시한다.

[0605] [표 2-1]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15
합성예 B1	3.75	2.50	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	4.17	1.39	4.17
합성예 B2		1.63	0.82												0.02
합성예 B9															
유화제 1				0.003	0.001	0.002	0.005		0.001						
유화제 2									0.002						
유화제 3				0.001						0.001					
유화제 4											0.003				
유화제 5												0.007			
유화제 6															
유화제 7															
발	1.25	5.87	0.43	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.24	0.83	3.61	0.81
전력 속도 [mm/s]	263.6	190.6	232.7	225.1	261.4	264.9	243.9	273.7	270.7	277.1	253.8	200.5	240.1	259.2	271.2
전 접촉각[°]	146.5	142.7	143.8	151.2	147.4	151.5	148.4	148.7	148.3	151.7	148.2	153.2	150.4	143.3	155.6
발수성	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
강발수성(세탁 후)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
강발수성(세탁 후)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[0606]

[표 2-2]

합성예 2	실시예 16	실시예 17	실시예 18	실시예 19	실시예 20	실시예 21	실시예 22	실시예 23	실시예 24	실시예 25	실시예 26	실시예 27	실시예 28	실시예 29	실시예 30
합성예 B1	0.07	0.15	0.29	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	4.17	4.17
합성예 B2															
합성예 B9														0.005	0.014
유화제 1															
유화제 2															
유화제 3															
유화제 4				0.02	0.04	0.08									
유화제 5							0.02								
유화제 6								0.04							
유화제 7									0.019	0.038	0.075		0.019	0.038	
물	0.76	0.69	0.54	1.23	1.21	1.18	1.23	1.21	1.23	1.21	1.18	1.23	1.21	0.83	0.82
전력 속도 [mm/s]	237.0	267.7	259.3	261.2	250.3	204.5	209.3	169.4	265.1	270.2	274.3	224.3	158.7	265.1	254.7
전 절충각[°]	149.9	149.7	150.2	154.0	154.0	153.2	146.4	150.4	150.1	144.3	150.2	147.5	151.5	149.6	151.6
발수성	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90	100-
강발수성	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3
발수성(세탁 후)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
강발수성(세탁 후)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[0607]

[0608]

[표 2-3]

	실시예 3 1	실시예 3 2	실시예 3 3	실시예 3 4	실시예 3 5	실시예 3 6	실시예 3 7	실시예 3 8	실시예 3 9	실시예 4 0	실시예 4 1	실시예 4 2	실시예 4 3	실시예 4 4	실시예 4 5
	4.17	4.17	4.17	4.17	3.33	3.33	3.33	2.73	4.77	4.77	4.77	4.77	4.77	4.77	4.77
합성예 2															
합성예 8															
합성예 17															
합성예 138															
합성예 139	0.03														
PDMS-A		0.004		0.011	0.022	0.036	0.071	0.142	0.243	0.004	0.011	0.022	0.044	0.004	0.011
가교제 1													0.24	0.24	0.24
물	0.31	0.33	0.32	0.31	0.33	0.30	0.30	0.30	0.23	0.22	0.21	0.19	0.00	0.00	0.00
전력 속도 [mm/s]	246.1	233.3	271.8	274.1	258.6	230.4	229.9	215.9	251.1	264.3	244.1	243.9	166.8	167.7	162.1
전 열축각[°]	151.8	151.9	153.8	150.9	154.4	151.0	151.9	151.5	148.1	150.5	151.5	153.6	150.3	148.7	151.0
발수성	90	90	100	100	100	100-	100-	100-	3+	90	90	100-	80	90	80
강발수성	3		3	3+	3+	3+	3	3	3+	3+	3+	-	-	-	-
발수성(세탁 후)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
강발수성(세탁 후)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[0609]

[0610]

[표 2-4]

	실시예 46	실시예 47	실시예 48	실시예 49	실시예 50	실시예 51	실시예 52	실시예 53	실시예 54	실시예 55	실시예 56	실시예 57	실시예 58	실시예 59	실시예 60
합성예 2	4.77	4.77	4.77	4.77	4.77	4.77	4.77	4.77	4.77	4.77	4.77	4.77	4.77	4.77	4.77
합성예 B7								0.004	0.01	0.02	0.04	0.09	0.19	0.004	0.01
합성예 B8															
합성예 B9		0.01	0.01	0.03	0.06	0.11	0.23								
PDMS-A	0.044														
가교제 1	0.24														
물	0.00	0.23	0.22	0.21	0.18	0.12	0.00	0.23	0.22	0.21	0.19	0.14	0.05	0.23	0.22
진략 속도 [mm/s]	181.9	218.0	226.7	201.0	197.5	187.2	170.6	220.4	194.8	174.8	191.6	165.6	166.3	218.8	237.7
진 결축각[°]	147.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
발수성	90	95	100-	100-	100	100	100	95	90	90	95	90-	90	100	100-
강발수성	-	3	3	3	3	3	3	3	3-	3	3	3	3	3	3
발수성(세탁 후)	-	80	-	80	90	90	95	80	90	95	100-	100-	100-	80	80
강발수성(세탁 후)	-	-	-	-	2~3	2~3	-	-	2~3	2~3	3	3+	3+	-	-

[0611]

[0612]

[표 2-5]

합성예 8	실시예 6.1	실시예 6.2	실시예 6.3	실시예 6.4	실시예 6.5	실시예 6.6	실시예 6.7	실시예 6.8	실시예 6.9	실시예 7.0	실시예 7.1	실시예 7.2	실시예 7.3	실시예 7.4	실시예 7.5
	4.77	4.77	4.77	4.77	10.04	10.04	10.04	10.04	10.04	10.04	10.04	10.04	10.04	10.04	10.04
합성예 11															
합성예 20															
합성예 4.0															
합성예 4.1															
합성예 4.2															
합성예 4.3															
합성예 2.1															
합성예 B7															
합성예 B8	0.02	0.05	0.09	0.19											
유화제 1															
유화제 2															
유화제 4					0.0001	0.0002	0.0005	0.0014	0.0001	0.0002	0.0005	0.0001	0.0002	0.0005	0.0014
기교제 2															
분	0.21	0.19	0.14	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
전파 속도 [mm/s]	216.3	211.9	227.5	204.5	234	239.3	209.2	227.6	210.8	243.9	219.8	295.4	252.9	251.9	218.6
천 진축각[°]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
발수성	100-	100-	100-	100-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
강발수성	3	3	3	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
발수성(세탁 후)	95	100-	100	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
강발수성(세탁 후)	-	-	-	3+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[0613]

[0614]

[표 2-6]

합성예 8	실시예 76	실시예 77	실시예 78	실시예 79	실시예 80	실시예 81	실시예 82	실시예 83	실시예 84	실시예 85	실시예 86	실시예 87	실시예 88	실시예 89	실시예 90
합성예 11	10.04	3.33	3.33	3.33	3.33										
합성예 20	10.00					9.00	9.00			9.00		9.00			
합성예 40															
합성예 41															
합성예 42								9.00							
합성예 43									9.00						
합성예 21														5.52	5.52
합성예 B7						0.01	0.01	0.01	0.01						
합성예 B8										0.02	0.02	0.02	0.02	0.001	0.002
유화제 1	0.0014	0.0007	0.0015												
유화제 2				0.0007	0.0015										
유화제 4															
가교제 2														0.02	0.02
물	0.00	6.67	6.67	6.67	6.67	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.46	2.46
진탕 속도 [mm/s]	206.5	240.0	252.2	269.2	249.6	203.6	239.2	224.6	174.4	250.3	247.1	229.2	180.6	188.7	204.3
진 경축률[%]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	131.9	139.7
발수성	-	-	-	-	-	100-	100	100-	100-	100	100	100-	100-	-	-
가발수성	-	-	-	-	-	3	3	2~3	2~3	3	3	3	2~3	-	-
발수성(세탁 후)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	80	-
가발수성(세탁 후)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[0615]

[0616]

[표 2-7]

	실시예 9.1	실시예 9.2	실시예 9.3	실시예 9.4	실시예 9.5	실시예 9.6	실시예 9.7	실시예 9.8	실시예 9.9	실시예 1.0.0	실시예 1.0.1	실시예 1.0.2	실시예 1.0.3	실시예 1.0.4	실시예 1.0.5
합성예 12	5.52	5.52	5.52	5.52	5.52	5.52	5.52	5.52	5.52	5.52	5.52	3.95	3.95	3.95	3.95
합성예 2.1															
합성예 B3				0.002	0.005	0.008	0.015								
합성예 B7															
합성예 B8	0.005	0.008	0.015									0.002	0.007	0.011	0.023
SiOH								0.001	0.005	0.001	0.002				
유화제 1								0.000004	0.000024	0.000004	0.000008				
유화제 2	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03
가교제 2	2.48	2.48	2.47	2.48	2.48	2.48	2.47	2.48	2.48	2.46	2.46	1.05	1.05	1.04	1.03
물															
전력 속도 [mm/s]	205.6	191.9	179.5	178.2	175.4	206.3	217.7	194.4	173.1	192.5	187.5	227.1	200.0	217.3	206.0
전 점 측정각 [°]	153.3	155.2	150.5	138.6	138.4	154.8	153.4	151.3	156	139.2	154.7	-	-	-	-
발수성	90	95	100	80	90	100	100	-	-	90	-	90	100	100	100
강발수성	-	3	3	2~3	2~3	2~3	3	-	-	-	-	3	2~3	3	2~3
발수성(세탁 후)	80	-	100	90	95	100	100	-	-	-	-	-	80	80	90
강발수성(세탁 후)	-	-	3	-	3	3	-	-	-	-	-	-	3	3	2~3

[0617]

[0618]

[0619] [표 2-8]

합성예 12	실시예 106	실시예 107	실시예 108	실시예 109	실시예 110	실시예 111	실시예 112	실시예 113	실시예 114	실시예 115	실시예 116	실시예 117
3.95	3.95	3.95	3.95	3.95	3.95	3.95	3.95	3.95	3.95	3.95	3.95	3.95
합성예 21												
합성예 B3												
합성예 B7												
합성예 B8	0.007	0.011	0.023	0.002	0.007	0.002	0.007	0.011	0.023	0.007	0.011	0.023
SiOH												
유화제 1												
유화제 2												
가교제 2	0.07	0.07	0.07	0.08	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.07	0.07	0.07
물	1.05	1.04	1.03	1.05	1.05	1.05	1.05	1.04	1.03	1.05	1.04	1.03
전락 속도 [mm/s]	186.6	197.6	165.1	225.2	159.8	235.6	247.0	247.7	214.8	139.9	147.0	140.6
전 절속각 [°]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
발수성	80	80	90	100	90	100-	100-	100-	100-	80	-	-
발수성(세탁 후)	-	-	2~3	3	-	3	3	-	-	-	-	-
발수성(세탁 후)	80	80	90	80	80	80	80	80	100-	-	-	-
발수성(세탁 후)	-	2~3	3	2~3	-	2~3	3	2~3	2~3	-	-	-

[0620] <합성예 45 내지 82>

[0621] 단량체로서 표 3에 나타내는 것을 사용하고, 또한 표 3에 나타낸 유화제를 전체 모노머량에 대하여 표에 나타낸 소정량을 첨가해 중합한 이외는, 합성예 1과 마찬가지로의 수순을 반복하였다.

[0622] <실시예 118 내지 155>

[0623] 합성예 45 내지 82에 있어서 얻어진 입자에 대하여 25wt%의 고휘분 바인더 B3을 혼합하고, 입자의 농도가 2.25%가 되도록 처리액을 조정하였다. 처리액을 PET천에 도포하고, 전락 속도의 측정을 행한 결과를 각 합성예의 전락 속도로 하여 표 3에 나타낸다. 처리액에는 바인더 수지 1g에 대하여 1.1g의 가교제 1의 수용액을 첨가하였다. 합성예 45 내지 82에 있어서, 입자의 직경의 170℃ 1분의 가열 전후에 있어서의 유지율은 85% 이상이었다. 합성예 46에 있어서, 천 위의 입자 입경은 198nm였다.

[0624] <합성예 83>

[0625] 질소 치환한 반응 용기에, 고휘분 농도 20wt%의 입경 300nm의 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)의 가교 미립자의

수 분산체 10ml, 폴리에틸렌글리콜모노올레일에테르를 400mg, 스테아르산소르비탄을 100mg, StA를 1g 첨가하고, 45℃에서 교반하였다. 3시간 후에 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘)이염산염 16mg을 첨가하고, 65℃에서 8시간 가열 교반함으로써 PMMA/StA 미립자의 수 분산체를 얻었다. 얻어진 수 분산체를 유리 기체에 도포하고, 150℃에서 1분 가열 후에 측정된 물의 접촉각은 105도였다. 입자의 직경의 170℃ 1분의 가열 전후에 있어서의 유지율은 90%였다.

[0627] <합성예 84>

[0628] 첨가한 StA의 양을 PMMA의 고형분에 대하여 100wt%로 한 것, 25시간 후에 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘)이염산염 16mg을 첨가한 것을 제외하고, 합성예 83과 마찬가지로 중합을 행하여 PMMA/StA 미립자의 수 분산체를 얻었다. 얻어진 수 분산체를 유리 기체에 도포하고, 150℃에서 1분 가열 후에 측정된 물의 접촉각은 111도였다. 입자의 직경의 170℃ 1분의 가열 전후에 있어서의 유지율은 90%였다.

[0629] <합성예 85>

[0630] 첨가한 StA의 양을 PMMA의 고형분에 대하여 30wt%로 한 것, 25시간 후에 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘)이염산염 16mg을 첨가한 것을 제외하고, 합성예 83과 마찬가지로 중합을 행하여 PMMA/StA 미립자의 수 분산체를 얻었다. 얻어진 수 분산체를 유리 기체에 도포하고, 150℃에서 1분 가열 후에 측정된 물의 접촉각은 111도였다. 입자의 직경 170℃ 1분의 가열 전후에 있어서의 유지율은 90%였다.

[0631] <합성예 86>

[0632] 첨가한 StA의 양을 PMMA의 고형분에 대하여 10wt%로 한 것, 사용한 유화제의 합계량을 1/5로 한 것, 18시간 후에 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘)이염산염 16mg을 첨가한 것을 제외하고, 합성예 83과 마찬가지로 중합을 행하여 PMMA/StA 미립자의 수 분산체를 얻었다. 얻어진 수 분산체를 유리 기체에 도포하고, 150℃에서 1분 가열 후에 측정된 물의 접촉각은 126도였다. 입자의 직경의 170℃ 1분의 가열 전후에 있어서의 유지율은 90%였다.

[0633] <합성예 87>

[0634] 직경 70nm의 PMMA 가교 미립자의 수 분산체를 사용한 것을 제외하고, 합성예 86과 마찬가지로 중합을 행하여 PMMA/StA 미립자의 수 분산체를 얻었다. 얻어진 수 분산체를 유리 기체에 도포하고, 150℃에서 1분 가열 후에 측정된 물의 접촉각은 142도였다. 입자의 직경의 170℃ 1분의 가열 전후에 있어서의 유지율은 90%였다.

[0635] <합성예 88>

[0636] 질소 치환한 반응 용기에, Sty 1.5g, DVB 38mg, 스테아르산글리세릴 86mg, 폴리에틸렌글리콜모노올레일에테르 219mg, 순수 10g을 첨가하고, 유화시킨 후, 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘)이염산염 40mg을 첨가하고 65℃에서 가열 교반을 행하였다. 28시간 후에 StA 0.2g을 스테아르산글리세릴 28mg, 폴리에틸렌글리콜모노올레일에테르 95mg, 순수 1g으로 유화시킨 유화액을 첨가하고, 또한 8시간 가열 교반함으로써, PSty/StA 가교 미립자의 수 분산체를 얻었다. 얻어진 수 분산체를 유리 기체에 도포하고, 150℃에서 1분 가열 후에 측정된 물의 접촉각은 115도였다. 입자의 직경 170℃ 1분의 가열 전후에 있어서의 유지율은 85%였다.

[0637] <합성예 89>

[0638] 최초에 사용하는 유화제를 스테아르산글리세릴 56mg, 폴리에틸렌글리콜모노올레일에테르 144mg으로 한 것을 제외하고는, 합성예 88과 마찬가지로 중합을 행하여, PSty/StA 가교 미립자의 수 분산체를 얻었다. 얻어진 수 분산체를 유리 기체에 도포하고, 150℃에서 1분 가열 후에 측정된 물의 접촉각은 118도였다. 입자의 직경의 170℃ 1분의 가열 전후에 있어서의 유지율은 90%였다.

[0639] <합성예 90>

[0640] 최초에 사용하는 유화제를 스테아르산글리세릴 56mg, 폴리에틸렌글리콜모노올레일에테르 144mg으로 한 것을 제외하고는, 합성예 88과 마찬가지로 중합을 행하여, PSty/StA 가교 미립자의 수 분산체를 얻었다. 얻어진 수 분산체를 유리 기체에 도포하고, 150℃에서 1분 가열 후에 측정된 물의 접촉각은 118도였다. 입자의 직경의 170℃ 1분의 가열 전후에 있어서의 유지율은 90%였다.

[0641] <합성예 91>

- [0642] 질소 치환한 반응 용기에, 초기 단량체로서 tBuSty 0.32g, GMA 0.38g, DVB 17mg 및 스테아릴트리모늄클로라이드를 0.015g, 순수 19g을 첨가하고, 유화시킨 후, 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘)이염산염 18mg을 첨가하고 65℃에서 가열 교반을 행하였다. 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘)이염산염을 첨가하고 나서 30분 후에, 추가 단량체로서 tBuSty 0.32g, DVB 17mg을 첨가하고, 8시간 가열 교반하여 가교 미립자의 수 분산체를 얻었다. 얻어진 수 분산체의 입자에 대하여 25wt%의 고휘분 바인더 B8을 혼합하고, 입자의 농도가 2.25%가 되도록 처리액을 조정하였다. 처리액을 PET천에 도포하고, 발수성 평가를 행한 바, 발수성은 90점이었다. 또한, 천의 접촉각은 140도였다. 입자의 직경의 170℃ 1분의 가열 전후에 있어서의 유지율은 90%였다.
- [0643] <합성예 92 내지 110>
- [0644] 초기 단량체 및 추가 단량체로서 사용하는 단량체 및 양, 사용하는 유화제 및 양을 표 4에 나타내는 것을 사용한 것 이외에는, 합성예 91과 마찬가지로의 수순을 반복하였다. 합성예 109에서는, 추가 단량체를 그 단량체에 대하여 1.5%의 유화제로 유화하여 첨가하였다. 합성예 110에서는, 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘)이염산염 대신에 tBu 히드록시옥사이드와 L 아스코르브산을 단량체의 합성에 대하여 각각 1몰% 첨가하고 온도를 75℃에서 합성을 행하였다.
- [0645] <실시예 156 내지 174>
- [0646] 합성예 92 내지 110에 대해서, 얻어진 입자의 수 분산체를 유리 기재에 도포하고, 150℃에서 1분 가열 후에 측정한 물의 접촉각을 표 4에 나타낸다.
- [0647] 합성예 92 내지 96에 대해서는 얻어진 입자에 대하여 25wt%의 고휘분 바인더B₈을 혼합하고, 입자의 농도가 2.25%로 되도록 처리액을 조정하였다. 합성예 97 내지 110에 대해서는 얻어진 입자에 대하여 25wt%의 고휘분 바인더B₈을 혼합하고, 입자의 농도가 2.25%로 되도록 처리액을 조정하였다. 처리액을 PET천에 도포하고, 전락 속도의 측정, 발수성, 강 발수성 시험을 행한 결과를 각 합성예의 전락 속도, 발수성, 강 발수성으로서 표 4에 나타낸다. 처리액에는 바인더 수지 1g에 대하여 1.1g의 가교제1 수용액을 첨가하였다. 합성예 92 내지 110에 있어서, 입자의 직경의 170℃ 1분의 가열 전후에 있어서의 유지율은 85% 이상이었다.
- [0648] 합성예 93의 유기 미립자와 바인더 B8 및 가교제 1이 부착된 PET천(실시예 157)의 주사형 전자 현미경(SEM) 사진을 도 2에 도시한다.

시험예	시험예	조성	비율 mol%	유화제		입경 [nm]	전단 속도 [mm/s]
				종류	양 (상대 입자) 중량%		
시험예 118	합성예 45	IBUSY/DHMA/DVB	92/8/10	유화제 8	5	199	207.2
시험예 119	합성예 46	IBUSY/DHMA/DVB	92/8/10	유화제 3, 7	5	205	210.0
시험예 120	합성예 47	IBUSY/DHMA/DVB	92/8/10	유화제 9	3	269	246.0
시험예 121	합성예 48	IBUSY/DHMA/DVB	92/8/10	유화제 3, 9	4	250	233.3
시험예 122	합성예 49	IBUSY/DHMA/DVB	92/8/10	유화제 9, 11	4	252	226.2
시험예 123	합성예 50	IBUSY/DVB	100/10	유화제 9, 11	4	347	194.5
시험예 124	합성예 51	IBUSY/IBMA/DVB	50/50/2	유화제 1, 3	5	-	149.7
시험예 125	합성예 52	IBUSY/MMA/DVB	92/8/10	유화제 1, 3	5, 4	-	236.3
시험예 126	합성예 53	IBUSY/DHMA/DVB	92/8/10	유화제 1, 12	5	-	220.0
시험예 127	합성예 54	IBUSY/PEGMA/DVB	98/2/10	유화제 1, 3	5	-	238.7
시험예 128	합성예 55	IBUSY/DHMA/DVB	92/8/10	유화제 1, 3	5	-	241.4
시험예 129	합성예 56	IBUSY/DHMA/HBA/DVB	92/7/1/10	유화제 1, 3	4	-	243.9
시험예 130	합성예 57	IBUSY/DHMA/DVB	92/8/10	유화제 1, 3	6	600	222.4
시험예 131	합성예 58	IBUSY/DHMA/DVB	92/8/10	유화제 1, 11	5	415	229.5
시험예 132	합성예 59	IBUSY/DHMA/DVB	92/8/10	유화제 1, 10	5	266	236.6
시험예 133	합성예 60	IBUSY/IBMA/DHMA/DVB	92/8/10	유화제 1, 3	5	233	119.2
시험예 134	합성예 61	IBUSY/DHMA/DVB	92/8/10	유화제 2, 3	6, 5	196	234.0
시험예 135	합성예 62	IBUSY/HBA/DVB	92/8/10	유화제 2, 3	5	267	218.0
시험예 136	합성예 63	IBUSY/HBA/DVB	92/8/10	유화제 2, 3	3	256	216.5
시험예 137	합성예 64	IBUSY/MMA/DVB	60/40/2	유화제 1, 3	5	-	170.3
시험예 138	합성예 65	SA/IBUSY/DHMA/DVB	3/ 92/8/10	유화제 1	4, 3	285	240.6
시험예 139	합성예 66	SA/IBUSY/DHMA/DVB	13/ 92/8/10	유화제 1	3, 7	270	220.9
시험예 140	합성예 67	DMSAM/IBUSY/DHMA/DVB	1/ 92/8/10	유화제 1	4, 5	199	197.3
시험예 141	합성예 68	DMS-MA/IBUSY/DHMA/DVB	0.87/ 92/8/10	유화제 1	3, 8	225	245.2
시험예 142	합성예 69	SIWA/IBUSY/DHMA/DVB	8/ 92/8/10	유화제 1	4, 3	245	182.0
시험예 143	합성예 70	SA/IBUSY/DHMA/DVB	1/ 92/8/10	유화제 1	5, 6	228	209.8
시험예 144	합성예 71	C17EA/IBUSY/DHMA/DVB	3/ 92/8/10	유화제 1	5, 3	274	181.0
시험예 145	합성예 72	SIWA/IBUSY/DHMA/DVB	3/ 92/8/10	유화제 1	4, 3	246	210.5
시험예 146	합성예 73	IBMA/DHMA/DVB	90/10/10	유화제 1	5	-	188.7
시험예 147	합성예 74	DVS-MA/IBUSY/DHMA/DVB	3.5/ 92/8/10	유화제 1	4, 4	303	288.0
시험예 148	합성예 75	SIWA/IBUSY/DHMA/DVB	1/ 92/8/10	유화제 1	5, 5	256	188.2
시험예 149	합성예 76	DVS-MA1/IBUSY/DHMA/DVB	1.1/ 92/8/10	유화제 1	5, 2	222	203.6
시험예 150	합성예 77	DVS-MA1/IBUSY/DHMA/DVB	1.5/ 92/8/10	유화제 1	4	280	207.3
시험예 151	합성예 78	DVS-MA2/IBUSY/DHMA/DVB	0.5/ 92/8/10	유화제 1	6	261	207.6
시험예 152	합성예 79	DVS-MA3/IBUSY/DHMA/DVB	0.17/ 92/8/10	유화제 1	4, 2	248	214.8
시험예 153	합성예 80	DVS-MA/IBUSY/DHMA/DVB	0.11/ 92/8/10	유화제 1	4	315	249.7
시험예 154	합성예 81	DVS-MA2/IBUSY/DHMA/DVB	1.1/ 92/8/10	유화제 1	4, 1	-	220.1
시험예 155	합성예 82	DVS-MA2/IBUSY/DHMA/DVB	2.4/ 92/8/10	유화제 1	4	-	218.4

-- 비축량

[3]

[0649]

[0650]

[표 4]

합성예	조성	비율 mol%			유기의 타이핑	유화제			입경 (nm)	전벽 속도 [mm/s]	발수성	강발수성	점촉각 유리 기판 [°]
		합계	조기	후기		양	(입자에 대한) 중량%	입경 (nm)					
합성예 92	tBuSty/GMA/DVB	60/40/4	30/40/2	30/0/2	30min	유화제 6	1.5	70.0	117.0	90	3-	-	
합성예 93	tBuSty/DVB	100/2	100/2	-	-	유화제 1	5	150.0	145.0	100-	3+	-	
합성예 94	tBuSty/EGDMA	100/2	100/2	-	-	유화제 1	5	150.0	197.0	100-	3-3+	-	
합성예 95	tBuSty/GMA/DVB/DMS-MMA	60/40/4/0/22	30/40/2/0	30/0/2/0/22	30min	유화제 6	1.5	160.8	142.0	90-	3	-	
합성예 96	tBuSty/GMA/DVB/SIA	60/40/4/3	30/40/2/0	30/0/2/3	30min	유화제 6	1.5	230.9	-	85	3	115	
합성예 97	tBuSty/GMA/DVB	80/20/8	24/20/2/4	56/0/5/6	30min	유화제 6	1.5	65.6	-	90	-	113	
합성예 98	tBuSty/GMA/DVB	80/20/8	40/20/4	40/0/4	30min	유화제 6	1.5	65.8	-	90	-	112	
합성예 99	tBuSty/GMA/DVB	80/20/8	56/20/5/6	24/0/2/4	30min	유화제 6	1.5	-	154.0	90	-	-	
합성예 100	tBuSty/GMA/DVB	80/20/8	80/20/8	-	-	유화제 6	1.5	-	121.0	90	-	-	
합성예 101	tBuSty/GMA/DVB	80/20/8	72/20/7/2	8/0/0/8	30min	유화제 6	1.5	-	113.0	90	-	-	
합성예 102	tBuSty/GMA/DVB	80/20/8	8/20/0/8	72/0/7/2	30min	유화제 6	1.5	92.3	138.0	90	-	-	
합성예 103	tBuSty/GMA/DVB	60/40/2	60/40/2	-	-	유화제 6	1.5	-	-	100	3	-	
합성예 104	tBuSty/GMA/DVB	60/40/2	54/40/1/8	6/0/0/2	5min	유화제 6	1.5	78.1	-	80+	-	113	
합성예 105	tBuSty/GMA/DVB	60/40/2	42/40/1/4	18/0/0/6	5min	유화제 6	1.5	74.9	-	90	-	110	
합성예 106	tBuSty/GMA/DVB	60/40/2	30/40/1	30/0/1	5min	유화제 6	1.5	75.1	100.4	100--95	-	120	
합성예 107	tBuSty/GMA/DVB	60/40/2	18/40/0/6	42/0/1/4	5min	유화제 6	1.5	75.1	-	95	3	116	
합성예 108	tBuSty/GMA/DVB	60/40/2	0/40/0	60/0/2	5min	유화제 6	1.5	109.0	-	90-	-	118	
합성예 109	tBuSty/GMA/DVB	60/40/2	30/40/1	30/0/1	5min	유화제 6	1.5	87.4	-	90	3-2	110	
합성예 110	tBuSty/GMA/DVB	60/40/2	30/40/1	30/0/1	5min	유화제 6	0.75	133.1	136.0	100-	3	-	

-: 미측정

[0652]

[0653]

<합성예 111>

[0654]

반응 용기 내에 t-부틸스티렌(tBuSty) 1.00g, 디비닐벤젠(DVB) 0.049g, 유화제 1을 52mg, 순수를 19ml 첨가하고, 분산시켰다. 질소 치환 후에, 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘)이염산염 16.9mg을 첨가하고, 65°C에서 8시간 가열 교반함으로써 유기 미립자의 수 분산체를 얻었다. 고흡분량은 4.54%였다. 수 분산체의 입경(평균 입경)은 234nm였다. 이 유기 미립자와 합성예 B8의 수 분산체를 각각의 고흡분비 0.6% 및 0.4%, 합계 1wt%가 되도록 순수로 희석하고 처리액을 얻었다. 이 처리액에 PET천을 침지하고 나서 맹글에 통과시키고, 열처리 한 시험포에서 발수성을 평가한 바, 전락 속도는 209mm/s이고, 발수성은 100점, 강발수성은 3++점이었다. 또한, 입자의 직경의 170°C 1분의 가열 전후에 있어서의 유지율은 80%였다.

[0655]

<합성예 112>

[0656]

반응 용기 내에 tBuMA 0.39g, iBMA 0.37g, GMA 0.16g, DVB 0.072g, 유화제 1을 55mg, 순수를 19ml 첨가하고, 분산시켰다. 질소 치환 후에, 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘)이염산염 15.1mg을 첨가하고, 65°C에서 8시간 가열 교반함으로써 유기 미립자의 수 분산체를 얻었다. 고흡분량은 4.80%였다. 수 분산체의 입경(평균 입경)은 302nm였다. 이 유기 미립자와 합성예 B8의 수 분산체를 각각의 고흡분비 0.8% 및 0.2%, 합계 1wt%가

되도록 순수로 회석하고 처리액을 얻었다. 이 처리액에 PET천을 침지하고 나서 맹글에 통과시키고, 열처리한 시험포에서 발수성을 평가한 바, 전락 속도는 179mm/s이고, 발수성은 100점, 강발수성은 3점이었다. 또한, 입자의 직경의 170℃ 1분의 가열 전후에 있어서의 유지율은 85%였다.

[0657] <합성예 113>

[0658] 반응 용기 내에 iBMA 0.90g, DVB 0.052g, StA 0.083g, 유화제 1을 22mg, 유화제 6의 23% 수용액을 65mg, 순수를 19ml 첨가하고, 분산시켰다. 질소 치환 후에, 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘)이염산염 12.1mg을 첨가하고, 65℃에서 8시간 가열 교반함으로써 유기 미립자의 수 분산체를 얻었다. 고형분량은 3.28%였다. 수 분산체의 입경(평균 입경)은 137nm였다. 이 유기 미립자와 합성예 B8의 수 분산체를 각각의 고형분이 0.8% 및 0.2%, 합계 1wt%가 되도록 순수로 회석하고 처리액을 얻었다. 이 처리액에 PET천을 침지하고 나서 맹글에 통과시키고, 열처리한 시험포에서 발수성을 평가한 바, 전락 속도는 183mm/s이고, 발수성은 95점, 강발수성은 3점이었다. 또한, 입자의 직경의 170℃ 1분의 가열 전후에 있어서의 유지율은 85%였다.

[0659] <실시예 175 내지 178>

[0660] 표 5의 비율로 처리액을 조정하고, PET Q15(단위 면적당 중량: 88g/m², 70데니어, 그레이) 및 PET R964(단위 면적당 중량 40g/m², 흑색)의 천에 도포하고, 각종 측정(발수성 시험, 농색 ΔL값 측정)을 행하였다. 결과를 표 5에 나타낸다.

[0661] [표 5]

*중량%	실시예 1 7 5	실시예 1 7 6	실시예 1 7 7	실시예 1 7 8
합성예 2*	1.0			
합성예 1 3*			1.0	
합성예 9 2*		1.0		
합성예 1 1 1*				1.0
합성예 B 8*	2.0	1.5	2.0	2.0
발수성 (PET Q 1 5)	90	90+	90	95-
Δ L (PET R 9 6 4)	-1.8	-1.7	-1.0	-2.4

[0662]

[0663] 종래의 농색제는 발수성을 저하시키는 경향이 있었지만, 표 5는, 본 개시의 입자가 발수성을 손상시키지 않고 농색 효과를 발휘할 수 있는 것을 나타내고 있다.

산업상 이용가능성

[0664] 본 개시의 유기 미립자는, 발유제, 방오제, 오염 탈리제, 박리제 또는 이형제로서 사용할 수 있다.

[0665] 본 개시의 다른 양태는 다음과 같다.

[0666] [1]

[0667] (1) 하나의 에틸렌성 불포화 이중 결합 및 적어도 하나의 탄소수 3 내지 30의 탄화수소기를 갖는 소수성 단량체,

[0668] (3) 하나의 에틸렌성 불포화 이중 결합과, 적어도 하나의 반응성기 및/또는 친수성기를 갖는 반응성/친수성 단량체, 그리고

[0669] (4) 적어도 2개의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 가교성 단량체로

[0670] 형성되는 반복 단위를 갖는 중합체를 포함하여 이루어지는 유기 미립자.

[0671] [2]

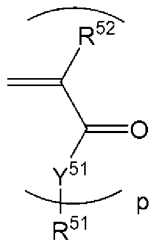
[0672] 중합체가 또한,

[0673] (5) 호모 폴리머의 유리 전이점이 100℃ 이상인 고유리 전이점 단량체로

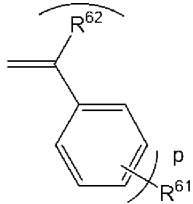
[0674] 형성되는 반복 단위를 갖는 [1]에 기재된 유기 미립자.

- [0675] [3]
- [0676] 소수성 단량체(1)의 호모 폴리머의 접촉각이 70 내지 120도인 [1] 또는 [2]에 기재된 유기 미립자.
- [0677] [4]
- [0678] 소수성 단량체(1)가, 식:
- [0679] $CH_2=C(-R^{12})-C(=O)-Y^{11}(R^{11})_k$
- [0680] 또는
- [0681] $CH_2=C(-R^{22})-Y^{21}(H)_{5-1}(R^{21})_1$
- [0682] [식 중, R^{11} 및 R^{21} 은, 각각 독립적으로, 탄소수 3 내지 40의 탄화수소기이고,
- [0683] R^{12} 및 R^{22} 는, 수소 원자, 1가의 유기기 또는 할로젠 원자이고,
- [0684] Y^{11} 은, 2 내지 4가의 탄소수 1의 탄화수소기, $-C_6H_4-$, $-O-$, $-C(=O)-$, $-S(=O)_2-$ 또는 $-NR'(R')$ 은, H 또는 탄소수 1 내지 4의 탄화수소기)에서 선택되는 적어도 하나 이상으로 구성되는 2 내지 4가의 기(단, 2가의 탄화수소기만의 경우를 제외함)이고,
- [0685] Y^{21} 은 벤젠환이고,
- [0686] H는 수소 원자이고,
- [0687] H 및 R^{21} 은 Y^{21} 에 각각 직접 결합되어 있고,
- [0688] k 및 1은 1 내지 3이다.]
- [0689] 로 표시되는 단량체이고,
- [0690] 반응성/친수성 단량체(3)가, 식:
- [0691] $CH_2=C(-R^{32})-C(=O)-Y^{31}-(R^{33})_o(R^{31})_m$
- [0692] 또는
- [0693] $CH_2=C(-R^{42})-Y^{41}-(H)_{5-n}(R^{41})_n$
- [0694] [식 중, R^{31} 및 R^{41} 은, 각각 독립적으로 반응성기 또는 친수성기이고,
- [0695] R^{32} 및 R^{42} 는, 수소 원자, 1가의 유기기 또는 할로젠 원자이고,
- [0696] Y^{31} 은, 직접 결합, $-O-$ 또는 $-NR'(R')$ 은, H 또는 탄소수 1 내지 4의 탄화수소기)이고,
- [0697] R^{33} 은, 2 내지 4가의 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이고,
- [0698] Y^{41} 은 벤젠환이고,
- [0699] H는 수소 원자이고,
- [0700] H 및 R^{41} 은 Y^{41} 에 각각 직접 결합되어 있고,
- [0701] m 및 n은 1 내지 3이고,
- [0702] o는, 0 또는 1이다.]
- [0703] 으로 표시되는 단량체이고,

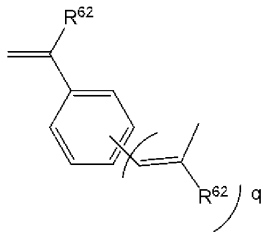
[0704] 가교성 단량체(4)가, 식:



[0705]



또는



[0706]

[0707] [식 중, R⁵¹ 및 R⁶¹은, 각각 독립적으로 직접 결합, 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기, -(CH₂CH₂O)_r(r은 1 내지 10의 정수), -C₆H₄-, -O- 또는 -NR'- (R'은, H 또는 탄소수 1 내지 4의 탄화수소기)에서 선택되는 적어도 하나 이상으로 구성되는 2 내지 4개의 기이고,

[0708] R⁵² 및 R⁶²는, 각각 독립적으로 수소 원자, 1가의 유기기 또는 할로겐 원자이고,

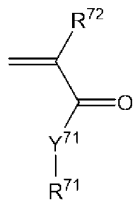
[0709] Y⁵¹은, -O- 또는 -NR'- (R'은, H 또는 탄소수 1 내지 4의 탄화수소기)이고,

[0710] p는, 2 내지 4이고,

[0711] q는 1 내지 5이다.]

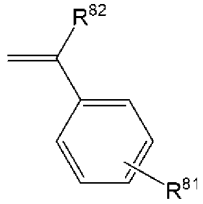
[0712] 으로 표시되는 단량체이고,

[0713] 고유리 전이점 단량체(5)가, 식:



[0714]

[0715] 또는



[0716]

[0717] [식 중, R⁷¹ 및 R⁸¹은, 탄소수 1 내지 30의 탄화수소기, -C₆H₄-, -O- 또는 -NR'-(R'은, H 또는 탄소수 1 내지 4의 탄화수소기)에서 선택되는 적어도 하나 이상으로 구성되는 기이고,

[0718] R⁷² 및 R⁸²는, 수소 원자, 1가의 유기기 또는 할로겐 원자이고,

[0719] Y⁷¹은, -O- 또는 -NR'-(R'은, H 또는 탄소수 1 내지 4의 탄화수소기)이다.]

[0720] 로 표시되는 단량체인 [2] 또는 [3]에 기재된 유기 미립자.

[0721] [5]

[0722] 반응성 단량체(3)에 있어서, 반응성기가, 에폭시기, 클로로메틸기, 브로모메틸기, 요오도메틸기, 블록 이소시아네이트기이고, 친수성기가, 히드록실기, 아미노기, 카르복실산기, 술폰산기, 인산기, 카르복실산, 술폰산, 인산의 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 염기, 염소 또는 브롬, 요오드 이온이 상대 음이온인 암모늄 염기로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종의 기인 [1] 내지 [4]의 어느 것에 기재된 유기 미립자.

[0723] [6]

[0724] 소수성 단량체(1)가, t-부틸(메트)아크릴레이트, N-t-부틸(메트)아크릴아미드, t-부틸스티렌, 스테아릴(메트)아크릴레이트, 이소프로필(메트)아크릴레이트, 2,6,8-트리메틸노난-4-일=아크릴레이트, 2,4-디t-부틸스티렌, 2,4,6-트리메틸스티렌, 스테아르산아미드에틸(메트)아크릴레이트, CH₂=CHC(=O)OC₂H₄NHSO₂C₁₈H₃₇로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종의 단량체이고,

[0725] 반응성/친수성 단량체(3)가, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 글리세롤(메트)아크릴레이트, 히드록시메틸(메트)아크릴레이트, 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 3-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 2,3-디히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 3-클로로-2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 3-히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 2-아세토아세톡시에틸(메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트글리시딜에테르, 아크릴산, 메타크릴산, 트리메틸실릴(메트)아크릴레이트, 2-(트리메틸실릴옥시)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(디메틸아미노)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(tert-부틸아미노)에틸(메트)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트 4급화물, 테트라히드로푸르푸릴(메트)아크릴레이트로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종의 단량체이고,

[0726] 가교성 단량체(4)가, 디비닐벤젠, 1,4-부탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트, 1,9-노난디올디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글루콜디(메트)아크릴레이트, 트리에타에렌글루콜디(메트)아크릴레이트, 에틸렌글루콜디(메트)아크릴레이트, 메틸렌글루콜디(메트)아크릴레이트, 폴리테트라메틸렌글루콜디(메트)아크릴레이트, 디메틸올트리시클로데칸디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 아다만틸디(메트)아크릴레이트, 글리세린디(메트)아크릴레이트, 트리시클로데칸디메탄올디(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐디(메트)아크릴레이트, 5-히드록시-1,3-아다만탄디(메트)아크릴레이트로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종의 단량체이고,

[0727] 고유리 전이점 단량체(5)가, 이소보로닐(메트)아크릴레이트, 보르닐(메트)아크릴레이트, 아다만틸(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메트)아크릴레이트, 페닐(메트)아크릴레이트, 나프틸아크릴레이트, 벤질아크릴레이트로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종의 단량체인 [1] 내지 [5]의 어느 것에 기재된 유기 미립자.

[0728] [7]

[0729] 소수성 단량체(1)/반응성·친수성 단량체(3)/고유리 전이점 단량체(5)의 몰비는, 20 내지 99.9/0.1 내지 50/0

내지 70이고, 가교성 단량체(4)는, 소수성 단량체(1) 및 반응성·친수성 단량체(3)의 합계 100몰부에 대하여, 0.1 내지 30몰부인 [2] 내지 [6]의 어느 것에 기재된 유기 미립자.

- [0730] [8]
- [0731] 전에 처리한 때에 150mm/초 이상의 전락 속도를 갖는 [1] 내지 [7]의 어느 것에 기재된 유기 미립자.
- [0732] [9]
- [0733] 평균 입경이 30nm 내지 1000nm인 [1] 내지 [8]의 어느 것에 기재된 유기 미립자.
- [0734] [10]
- [0735] (A) [1] 내지 [9]의 어느 것에 기재된 유기 미립자, 및
- [0736] (B) 수성 매체를
- [0737] 포함하여 이루어지는 유기 미립자의 수 분산체인 발수제 조성물.
- [0738] [11]
- [0739] 또한, (C) 바인더 수지 및 (D) 계면 활성제의 한쪽 또는 양쪽을 포함하는 [11]에 기재된 발수제 조성물.
- [0740] [12]
- [0741] 바인더 수지(C)가, 측쇄에 탄소수 3 내지 40의 탄화수소기를 갖는 비불소 중합체 및 측쇄에 탄소수 1 내지 20의 플루오로알킬기를 갖는 불소 함유 중합체에서 선택된 적어도 1종의 중합체인 [11]에 기재된 발수제 조성물.
- [0742] [13]
- [0743] 계면 활성제(D)의 양이 유기 미립자(A) 100중량부에 대하여 15중량부 이하인 [12] 또는 [13]에 기재된 발수제 조성물.
- [0744] [14]
- [0745] 바인더 수지(C)가, 아크릴 중합체, 우레탄 중합체, 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리스티렌, 실리콘 중합체 및 이들의 조합인 [11] 내지 [13]의 어느 것에 기재된 발수제 조성물.
- [0746] [15]
- [0747] 착상을 방지할 수 있는 [10] 내지 [14]의 어느 것에 기재된 발수제 조성물.
- [0748] [16]
- [0749] 수성 매체 중에서, 단량체 100중량부에 대하여 15중량부 이하인 계면 활성제의 존재 하에서, 단량체(1) 내지 (4) 및 필요에 따라 단량체(5)를 중합시켜서 유기 미립자(A)의 수 분산체를 얻는 공정을
- [0750] 갖는 [10] 내지 [15]의 어느 것에 기재된 발수제 조성물의 제조 방법.
- [0751] [17]
- [0752] 또한,
- [0753] 유기 미립자(A)의 수 분산체에 바인더 수지(C)의 수 분산체를 첨가함으로써, 혹은 유기 미립자(A)의 수 분산체 중에 있어서 바인더 수지용의 단량체를 중합하여 바인더 수지(C)를 얻음으로써, 혹은 바인더 수지의 수 분산체 중에 있어서, 유기 미립자용의 단량체를 중합함으로써, 유기 미립자(A) 및 바인더 수지(C)가 분산된 수 분산체를 얻는 공정을
- [0754] 갖는 [16]에 기재된 제조 방법.
- [0755] [18]
- [0756] [10] 내지 [15]의 어느 것에 기재된 발수제 조성물을 포함하는 처리액을 섬유 제품에 적용하는 섬유 제품의 처리 방법.
- [0757] [19]
- [0758] [10] 내지 [15]의 어느 것에 기재된 발수제 조성물에 있어서의 유기 미립자 및/또는 바인더 수지가 표면에 부착

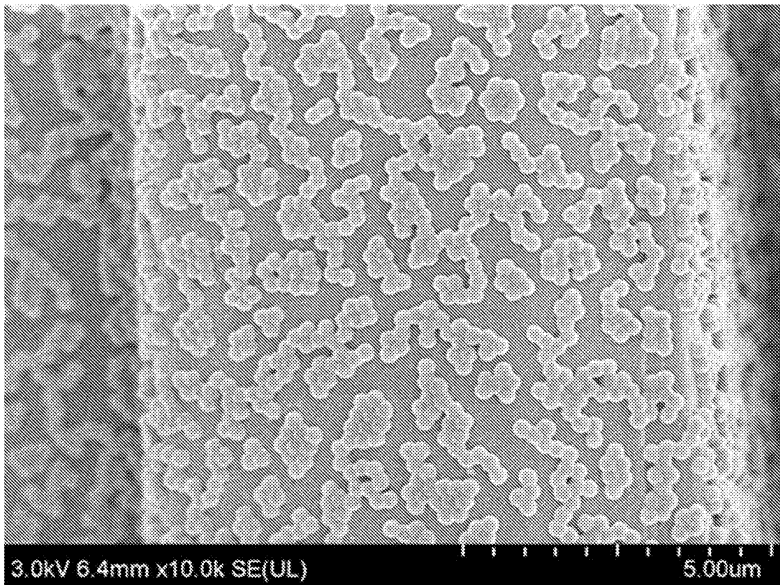
되어 있는 섬유 제품.

[0759] [20]

[0760] [10] 내지 [15]의 어느 것에 기재된 발수제 조성물에 있어서의 유기 미립자 및/또는 바인더 수지가 표면에 부착되어 있고 200mm/초 이상의 전락 속도를 갖는 섬유 제품.

도면

도면1



도면2

