



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년07월27일
(11) 등록번호 10-1167572
(24) 등록일자 2012년07월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 3/18 (2006.01) C08F 220/14 (2006.01)
C08F 220/24 (2006.01) D06M 15/277 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7008140(분할)
(22) 출원일자(국제) 2008년08월08일
심사청구일자 2011년05월27일
(85) 번역문제출일자 2011년04월08일
(65) 공개번호 10-2011-0055724
(43) 공개일자 2011년05월25일
(62) 원출원 특허 10-2010-7008606
원출원일자(국제) 2008년08월08일
심사청구일자 2010년05월17일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2008/064278
(87) 국제공개번호 WO 2009/047943
국제공개일자 2009년04월16일
(30) 우선권주장
JP-P-2007-265084 2007년10월11일 일본(JP)
JP-P-2008-130304 2008년05월19일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
WO2006022122 A1
JP평성11080710 A

(73) 특허권자
유니마테크 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 미나토쿠 시바다이몬 1초메 12반 15고
(72) 발명자
진 지산
일본 319-1544 이바라키켄 기타이바라키시 이소하라마치 가미소다 831-2 유니마테크 가부시키키가이샤 내
쿠리하라 사토시
일본 319-1544 이바라키켄 기타이바라키시 이소하라마치 가미소다 831-2 유니마테크 가부시키키가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
송봉식, 정삼영

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 이정희

(54) 발명의 명칭 발수발유제

(57) 요약

(A) 일반식, $C_nF_{2n+1}C_mH_{2m}OCOCR=CH_2$ (여기에서, R은 수소 원자 또는 메틸기이고, n은 4, 5 또는 6이며, m은 1, 2, 3 또는 4임)으로 표시되는 퍼플루오로알킬알킬아크릴레이트 및 대응하는 메타크릴레이트의 적어도 1종, (B) 벤질아크릴레이트 또는 벤질메타크릴레이트, (C) 벤질아크릴레이트 및 벤질메타크릴레이트 이외의 비불소계 중합성 단량체 및 (D) 가교성 기 함유 중합성 단량체를 공중합 단위로서 함유하는 함불소 공중합체를 유효성분으로 하는 발수발유제.

(72) 발명자

모우리 스미코

일본 319-1544 이바라키켄 기타이바라키시 이소하
라마치 가미소다 831-2 유니마테크 가부시카이사
내

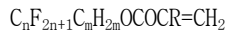
사토 카츠유키

일본 319-1544 이바라키켄 기타이바라키시 이소하
라마치 가미소다 831-2 유니마테크 가부시카이사
내

특허청구의 범위

청구항 1

(A) 일반식



(여기에서, R은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고; n은 4, 5, 또는 6을 나타내고; m은 1, 2, 3, 또는 4를 나타낸다)으로 표시되는 퍼플루오로알킬알킬 아크릴레이트 또는 대응하는 메타크릴레이트의 61.6 내지 80중량%,

(B) 벤질아크릴레이트 또는 벤질 메타크릴레이트의 5 내지 17.6중량%,

(C) (i)염화비닐리덴 및 (ii)폴리에틸렌글리콜 모노아크릴레이트 또는 폴리에틸렌글리콜 모노메타크릴레이트의 5 내지 12.1중량%, 및

(D) 가교성 기 함유 중합성 단량체의 0.5 내지 15중량%

를 공중합 조성물로서 갖는 불소-함유 공중합체를 폴리에틸렌옥사이드 부가형 비이온성 계면활성제로 수중에 분산시킨 수성 에멀션으로 이루어지는 발수발유제.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 불소-함유 공중합체의 성분(D), 가교성 기 함유 중합성 단량체는 친수성 단량체인 것을 특징으로 하는 발수발유제.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 불소-함유 공중합체는 성분(A)의 64 내지 80중량%, 성분(B)의 5 내지 17.6중량%, 성분(C)의 5 내지 12.1중량%, 및 성분(D)의 0.5 내지 15중량%로 이루어지는 공중합 조성물을 갖는 것을 특징으로 하는 발수발유제.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 150℃, 3분간의 큐어링 조건하에 큐어링을 가능하게 하는 발수발유제.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 발수발유제에 관한 것이다. 더욱, 상세하게는 발수발유 처리시의 큐어링 온도가 낮고, 또 발수발유 처리된 천의 감촉을 양호하게 하는 발수발유제에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 발수발유성의 발현은 불소의 낮은 표면에너지에 기인하고 있어, 일반적으로는 발수발유제의 유효성분으로서 함불소 아크릴레이트계 중합체가 많이 사용되고 있다. 이제까지의 여러 검토에서는, 실용적으로는 발수발유성의 발현에는 함불소 중합체의 결정성의 존재가 필요하게 되어 오고 있고, 특히 함불소 중합체의 소수성은 측쇄 플루오로알킬기의 탄소수에 의존하고, 탄소수 8 이상에서는 결정성의 발현이 보이는 것이 확인되고 있다.

[0003] 비특허문헌 1: 집작 제50권 제5호 제16~22쪽(2006)

[0004] 따라서, 측쇄 플루오로알킬기의 탄소수가 7 이하, 특히 6 이하라고 하는 짧은 플루오로알킬기를 갖는 함불소 중합체는 결정성이 낮거나 혹은 존재하지 않기 때문에, 실용에 견딜 수 있는 발수 성능이 얻어지지 않는 것으로 생각되어 왔다. 또, 발수발유제는, 세탁 내구성이나 마찰 내구성 등이 요구되기 때문에, 긴 측쇄를 갖는 함불소 아크릴레이트계 중합체가 사용되고 있다.

[0005] 그런데, 탄소수 8 이상의 측쇄 플루오로알킬기를 갖는 중합체는 높은 결정성을 갖기 때문에 대단히 단단하고, 또 섬유 제품의 유연성이 손상된다고 하는 문제를 볼 수 있다. 또한, 발수가공 시에 고온 큐어링이 필요하기

때문에, 섬유가 변색되는 등의 문제도 볼 수 있다. 게다가, 탄소수가 8 이상의 긴 측쇄 플루오로알킬기를 갖는 중합체는 과도한 소수성 때문에, 발수발유제 제조 시에 다량의 유화제가 필요하게 된다.

[0006] 본 출원인은 먼저, 플루오로알킬기 함유 중합성 단량체와 염화비닐리덴 또는 벤질(메타)아크릴레이트와의 공중합체 및 카르복실기 함유 수용성 중합체를 비이온계 계면활성제로 수중에 분산시킨 수성 에멀션으로 이루어지는 발수발유제를 제안하고 있다. 염화비닐리덴 또는 벤질(메타)아크릴레이트와 공중합 되는 플루오로알킬기 함유 중합성 단량체의 플루오로알킬기는 탄소수 4~20의 퍼플루오로알킬기라고 되어 있지만, 그 중합예에서 사용되고 있는 퍼플루오로알킬기의 탄소수는 6~14의 혼합물이며, 평균 9.0인 것으로 되어 있다.

[0007] 특허문헌 1: 일본 특개 평11-80710호 공보

[0008] 그 때문에, 탄소수 6 이하의 짧은 측쇄 플루오로알킬기를 갖는 함불소 중합체로 발수발유성을 발현할 수 있으면, 유연성이 우수하고, 게다가 세탁 내구성도 우수한 발수발유제를 얻을 수 있다고 생각된다.

[0009] 측쇄가 탄소수 1~6으로 짧은 플루오로알킬기를 갖는 중합체를 사용하고, 우수한 발수성, 발유성, 방오성을 나타내는 표면처리제도 제안되어 있지만, 여기에서 사용되고 있는 플루오로알킬기 함량 단량체는, 일반식

[0010] $R_f-Y-O-CO-CX=CH_2$

[0011] X: F, Cl, Br, I, CFX^1X^2 , CN, 탄소수 1~20의 플루오로알킬기, 벤질기, 페닐기

[0012] Y: 탄소수 1~10의 지방족 기, 탄소수 6~10의 방향족기 또는 환상 지방족 기, $CH_2CH_2NR^1SO_2$ 기, $CH_2CH(OY^1)CH_2$ 기

[0013] R_f : 탄소수 1~6의 플루오로알킬기

[0014] 로 표시되는 함불소 단량체 화합물로서, X=H인 아크릴산 유도체는 비교 제조예로 되어 있어, X=CH₃인 메타크릴산 유도체도 의식적으로 제외되어 있다.

[0015] 특허문헌 2: 일본 특개 2004-352976호 공보

[0016] 또, (a) 호모 폴리머의 R_f 기에 유래하는 미결정의 용점이 존재하지 않거나 또는 55℃ 이하이며, 또한 호모 폴리머의 유리전이점이 20℃ 이상인 R_f 기 함유 단량체 및 (b) 가교할 수 있는 작용성 기를 갖는 R_f 기 불함유 단량체를 중합 단위로서 포함하는 공중합체를 필수성분으로 하는 발수발유제 조성물로서, 저온에서 처리를 행해도 물품에 우수한 발수발유성을 부여할 수 있고, 또 감촉이 부드러운 발수발유 가공할 수 있고, 게다가 내구성이 우수한 것도 제안되어 있다.

[0017] 특허문헌 3: WO 2004/035708

[0018] 여기에서는, (a) 성분 단량체로서 퍼플루오로알킬알킬(메타)아크릴레이트가 사용되고 있지만, (b) 성분 단량체로서는 ω -이소시아네이트알킬(메타)아크릴레이트의 2-부타논옥심 부가체, 피라졸 부가체, ϵ -카프로락탐 부가체 등의 특수한 단량체가 공중합 반응에 사용되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0019] (특허문헌 0001) 일본 특개 평11-80710호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특개 2004-352976호 공보

(특허문헌 0003) WO 2004/035708

비특허문헌

[0020] (비특허문헌 0001) 집착 제50권 제5호 제16~22쪽(2006)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0021] 본 발명의 목적은, 생체 축적성이 낮은 퍼플루오로알킬알킬(메타)아크릴레이트의 공중합체를 유효성분으로 하는 발수발유제로서, 이 공중합체는 특수한 단량체를 공중합시킨 것이 아니고, 게다가 이 공중합체를 유효성분으로 하는 발수발유 처리시의 큐어링 온도가 낮고, 또 발수발유 처리된 천의 감촉을 양호하게 하는 발수발유제를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0022] 이러한 본 발명의 목적은, (A) 일반식
- [0023] $C_nF_{2n+1}C_mH_{2m}OCOCR=CH_2$
- [0024] (여기에서, R은 수소 원자 또는 메틸기이고, n은 4, 5 또는 6이며, m은 1, 2, 3 또는 4임)으로 표시되는 퍼플루오로알킬알킬아크릴레이트 및 대응하는 메타크릴레이트의 적어도 1종
- [0025] (B) 벤질아크릴레이트 또는 벤질메타크릴레이트
- [0026] (C) 벤질아크릴레이트 및 벤질메타크릴레이트 이외의 비불소계 중합성 단량체
- [0027] 및
- [0028] (D) 가교성 기 함유 중합성 단량체
- [0029] 를 공중합 단위로서 함유하는 함불소 공중합체를 유효성분으로 하는 발수발유제(이하, 제 1 발명으로 함)
- [0030] 또는
- [0031] (a) 일반식
- [0032] $C_nF_{2n+1}C_mH_{2m}OCOCH=CH_2$
- [0033] (여기에서, n은 4, 5 또는 6이며, m은 1, 2, 3 또는 4임)으로 표시되는 퍼플루오로알킬알킬아크릴레이트
- [0034] (b) 일반식
- [0035] $C_nF_{2n+1}C_mH_{2m}OCOC(CH_3)=CH_2$
- [0036] (여기에서, n은 4, 5 또는 6이며, m은 1, 2, 3 또는 4임)으로 표시되는 퍼플루오로알킬알킬메타크릴레이트
- [0037] (c) 비불소계 중합성 단량체
- [0038] 및
- [0039] (d) 가교성 기 함유 중합성 단량체
- [0040] 를 공중합 단위로서 함유하는 함불소 공중합체를 유효성분으로 하는 발수발유제(이하, 제 2 발명으로 함)에 의해 달성된다.

발명의 효과

- [0041] 본 발명에 따른 발수발유제는, 생체축적성이 낮은 퍼플루오로알킬알킬(메타)아크릴레이트의 공중합체를 유효성분으로 하는 발수발유제이며, 이 공중합체는 특수한 단량체를 공중합 시킨 것은 아니며, 게다가 이 공중합체를 유효성분으로 하는 발수발유 처리시의 큐어링 온도가 낮고, 또 발수발유 처리된 천의 감촉을 양호하게 한다는 효과를 얻을 수 있다. 특히, 감촉에 대해서는, 발수발유 처리 후의 피처리 천이 딱딱하게 되지 않고, 오히려 부드럽게 되어, 감촉이 좋아진다고 하는 효과를 볼 수 있다. 또한 합성 섬유뿐만 아니라 천연섬유에 대해서도 충분한 발수발유성을 보이고, 게다가 세탁 내구성도 우수한 발수발유제가 제공된다.
- [0042] 또, 퍼플루오로알킬알킬아크릴레이트와 퍼플루오로알킬알킬메타크릴레이트를 병용한 경우에는, 모두 양호한 발수성과 발유성의 양립을 가능하게 한다.
- [0043] 또한, 천과 발수발유제를 가교시키기 위한 큐어링에 있어서, 큐어링의 가교 온도가 낮으면 반응이 불충분하게 되어, 발수발유제 형성 폴리머의 탈락 등에 의해, 목적으로 하는 성능이 얻어지지 않게 된다. 이 때문에, 일반적

으로는 180℃, 1분간 혹은 170℃, 1~2분간 등이라고 하는 큐어링 조건을 사용되고, 드물게는 160℃, 3분간 등이라고 하는 조건도 사용되는데, 본 발명의 발수발유제에서는, 후기 각 실시예에서 나타내어지는 바와 같이, 150℃, 3분간이라고 하는 더욱 저온으로의 큐어링을 가능하게 하고 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0044] 우선, 제 1 발명의 공중합 단위에 대하여 설명한다.
- [0045] (A) 성분의 일반식
- [0046] $C_nF_{2n+1}C_mH_{2m}OCOCR=CH_2$
- [0047] R: 수소 원자, 메틸기
- [0048] n: 4, 5 또는 6
- [0049] m: 1, 2, 3 또는 4
- [0050] 로 표시되는 퍼플루오로알킬알킬(메타)아크릴레이트로서는 바람직하게는 다음과 같은 화합물을 들 수 있다.
- [0051] $C_4F_9CH_2CH_2OCOCH=CH_2$
- [0052] $C_4F_9CH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$
- [0053] $C_6F_{13}CH_2CH_2OCOCH=CH_2$
- [0054] $C_6F_{13}CH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$
- [0055] 이들 (A) 성분 퍼플루오로알킬알킬(메타)아크릴레이트는 얻어지는 공중합체 중 약 10~80중량%, 바람직하게는 약 25~80중량%, 더욱 바람직하게는 약 40~80중량%, 가장 바람직하게는 약 61.6~80중량%를 차지하는 것과 같은 비율로 공중합 반응에 제공되고, 이러한 (A) 성분 단량체의 공중합에 의해, 유화 안정성이 우수한 수성 분산액을 형성시킬 수 있어, 발수발유성을 발현시키게 된다.
- [0056] (B) 성분의 벤질아크릴레이트 또는 벤질메타크릴레이트는 공중합체 중 약 5~80중량%, 바람직하게는 약 5~50중량%, 더욱 바람직하게는 약 5~35중량%, 가장 바람직하게는 약 5~17.6중량%를 차지하는 것과 같은 비율로 공중합 반응에 제공된다. 벤질(메타)아크릴레이트의 공중합에 의해, 공중합체는 양호한 조막성과 배향성을 나타내게 된다.
- [0057] (C) 성분의 비불소계 중합성 단량체로서는 염화비닐리덴, 탄소수 1~18의 직쇄상 또는 분지상 알킬기를 갖는 알킬(메타)아크릴레이트, 시클로알킬(메타)아크릴레이트, 탄소수 2~6의 알콕시알킬기를 갖는 알콕시알킬(메타)아크릴레이트, 탄소수 1~8의 알킬기를 갖는 말레산 또는 푸마르산의 모노알킬에스테르 또는 디알킬에스테르, 아세트산비닐, 카프릴산비닐등의 비닐에스테르 중 적어도 1종 등이, 발수발유성의 밸런스상 바람직하게 사용되는데, 그 밖에도 공중합 가능한 비닐 화합물, 예를 들면, 스티렌, 메틸스티렌, α -메틸스티렌, 비닐나프탈렌, (메타)아크릴로니트릴, 아세톤아크릴아미드, 염화비닐, 클로로에틸비닐에테르, 탄소수 1~4의 알킬기를 갖는 히드록시알킬비닐에테르, 폴리에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있고, 이밖에 이소프렌, 펜타디엔, 부타디엔 등의 디엔 화합물을 공중합시킬 수도 있다. 제 1 발명에서는, 바람직하게는 염화비닐리덴이 사용된다.
- [0058] 이들 벤질(메타)아크릴레이트 이외의 비불소계 중합성 단량체는 공중합체 중 약 5~80중량%, 바람직하게는 약 5~60중량%, 더욱 바람직하게는 약 5~40중량%, 가장 바람직하게는 약 5~12.1중량%를 차지하는 것과 같은 비율로 공중합 반응에 제공된다.
- [0059] 또 (D) 성분의 가교성 기 함유 중합성 단량체로서는, 예를 들면, 알릴글리시딜에테르, 글리시딜(메타)아크릴레이트 등의 에폭시기 함유 단량체, N-메틸올(메타)아크릴아미드, N-부톡시메틸올(메타)아크릴아미드 등의 N-메틸올기 함유 단량체, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트, 2-히드록시-3-클로로프로필(메타)아크릴레이트 등의 히드록시알킬기 함유 단량체, (메타)아크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, 디아세톤 아크릴아미드, 식
- [0060] $CH_2=C(CH_3)CON^+-(CH_3)_2CH_2CH(OH)CH_3$

- [0061] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CON}^-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$
- [0062] 으로 표시되는 화합물 등의 아미르기 함유 단량체, 아지리디닐에틸(메타)아크릴레이트 등의 아지리디닐기 함유 단량체, 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리옥시에틸렌디(메타)아크릴레이트, 폴리옥시프로필글리콜디(메타)아크릴레이트 등의 폴리올폴리(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있고, 바람직하게는 친수성 단량체가 사용된다.
- [0063] 이들 가교성 기 함유 중합성 단량체를 더욱 공중합시키면, 유효한 발수발유성 성분으로서 사용되고 있는 함불소 공중합체는 섬유 등의 기재에 대한 부착성이 강고하게 되어 발수발유제의 내구성, 내세탁성, 내드라이클리닝성 등이 향상되는 효과가 얻어지고, 또 일반적으로 유화중합시의 중합 안정성도 향상된다고 하는 부차적인 효과도 얻을 수 있다. 이 때문에, (D) 성분은 공중합체 중 약 0.5~40중량%, 바람직하게는 약 1~15중량%, 가장 바람직하게는 약 0.5~15중량%를 차지하는 것과 같은 비율로 사용된다.
- [0064] 다음에 제 2 발명의 공중합 단위에 대하여 설명한다.
- [0065] (a) 성분의 일반식
- [0066] $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{OCOCH}=\text{CH}_2$
- [0067] n: 4, 5 또는 6
- [0068] m: 1, 2, 3 또는 4
- [0069] 로 표시되는 퍼플루오로알킬알킬아크릴레이트로서는 바람직하게는 다음과 같은 화합물을 들 수 있다.
- [0070] $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$
- [0071] $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$
- [0072] $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$
- [0073] 이들 (a) 성분 퍼플루오로알킬알킬아크릴레이트는 얻어지는 공중합체 중 약 1~80중량%, 가장 바람직하게는 약 61.6~80중량%를 차지하는 것과 같은 비율로 공중합 반응에 제공되고, 이러한 (a) 성분 단량체의 공중합에 의해, 유화 안정성이 우수한 수성 분산액을 형성시킬 수 있어, 발수발유성을 발현시키게 된다.
- [0074] (b) 성분의 일반식
- [0075] $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$
- [0076] n: 4, 5 또는 6
- [0077] m: 1, 2, 3 또는 4
- [0078] 으로 표시되는 퍼플루오로알킬알킬메타크릴레이트로서는 바람직하게는 다음과 같은 화합물을 들 수 있다.
- [0079] $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$
- [0080] $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$
- [0081] $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$
- [0082] 이들 (b) 성분 퍼플루오로알킬알킬메타크릴레이트는 얻어지는 공중합체 중 약 10~80중량%, 바람직하게는 약 25~80중량%, 더욱 바람직하게는 약 35~60중량%를 차지하는 것과 같은 비율로 공중합 반응에 제공되고, 이러한 (b) 성분 단량체를 (a) 성분 단량체와 공중합시킴으로써 유화 안정성이 우수한 수성 분산액을 형성시킬 수 있어, 보다 우수한 발수성 및 발유성을 발현시키게 된다.
- (c) 성분의 비불소계 중합성 단량체로서는 제 1 발명에서 예시한 각종 비불소계 중합성 단량체가 사용되는데, 바람직하게는 염화비닐리덴, 스테아릴아크릴레이트, 스테아릴메타크릴레이트, 벤질아크릴레이트 및 벤질메타크릴레이트 중 적어도 1종이 사용된다. 이들 (c) 성분 비불소계 중합성 단량체는 공중합체 중 약 5~80중량%, 바람직하게는 약 5~60중량%, 더욱 바람직하게는 약 5~40중량%, 가장 바람직하게는 약 5~12.1중량%를 차지하는

것과 같은 비율로 공중합 반응에 제공된다.

- [0083] 삭제
- [0084] 또 (d) 성분의 가교성 기 함유 중합성 단량체로서는 제 1 발명에서 예시한 가교성 기 함유 중합성 단량체와 같은 것을 들 수 있고, 바람직하게는 친수성 단량체가 사용된다.
- [0085] 이들 가교성 기 함유 중합성 단량체를 더욱 공중합시키면, 유효한 발수발유성 성분으로서 사용되고 있는 함불소 공중합체는 섬유 등의 기재에 대한 부착성이 강하게 되어, 발수발유제의 내구성, 내세탁성, 내드라이클리닝성 등이 향상되는 효과를 볼 수 있고, 또 일반적으로 유화중합시의 중합안정성도 향상된다고 하는 부차적인 효과도 얻을 수 있다. 이 때문에, (d) 성분은 공중합체 중 약 0.5~40중량%, 바람직하게는 약 1~15중량%, 가장 바람직하게는 약 0.5~15중량%를 차지하는 것과 같은 비율로 사용된다.
- [0086] 또한, 공중합 반응은 90% 이상의 중합율로 반응이 행해지므로, 투입 공단량체 중량비가 거의 공중합체 중의 공단량체 중량비와 일치한다.
- [0087] 제 1 발명, 제 2 발명 모두 이들 각 중합성 단량체를 사용한 공중합 반응은 폴리에틸렌옥사이드 부가형 비이온성 계면활성제 또는 이 비이온성 계면활성제와 폴리에틸렌옥사이드 부가형 양이온성 계면활성제 양자가 사용되는 계면활성 유화제 및 글리콜계 화합물 유화 조제의 존재하에서, 유화중합법에 의해 행해진다. 공단량체 합계량에 대하여, 계면활성 유화제는 약 1~20중량%, 바람직하게는 약 1~10중량%의 비율로, 또 유화 조제는 약 10~100중량%, 바람직하게는 약 15~70중량%의 비율로 사용된다.
- [0088] 이러한 양이온성 계면활성제로서는 폴리에틸렌옥사이드를 부가시킨 4차 암모늄염계 계면활성제, 예를 들면 1~3개의 폴리옥시에틸렌기를 갖는 알킬암모늄클로라이드나 알킬피리디늄염 등이 사용된다. 이때, 폴리에틸렌옥사이드를 부가시키지 않는 양이온성 계면활성제, 예를 들면, 4차 암모늄염계 계면활성제를 병용할 수도 있고, 이 경우에는 폴리에틸렌옥사이드 부가형에 대하여, 바람직하게는 약 0.1~2의 중량비로 사용된다.
- [0089] 또, 폴리에틸렌옥사이드 부가형 비이온성 계면활성제로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌옥사이드와 지방족 알코올, 방향족 알코올 등의 알코올류, 알킬에테르, 올레산, $C_{12} \sim C_{18}$ 알킬아민, 소르비탄 모노 지방산 등과의 반응생성물이 폴리에틸렌옥사이드 부가형 양이온성 계면활성제와의 합계량 중 약 80중량% 이하, 바람직하게는 약 30~80중량%의 비율로 사용된다.
- [0090] 여기에서, 이 양이온성 계면활성제 대신, 폴리에틸렌옥사이드쇄를 갖는 아민 화합물, 예를 들면, 폴리옥시에틸렌옥타데실아민(카오 제품 아미드 320 등), 일반식
- [0091] $H(OCH_2CH_2)_xNRCH_2CH_2CH_2N[(CH_2CH_2O)_yH](CH_2CH_2O)_zH$
- [0092] 으로 표시되는 폴리옥시에틸렌알킬디아민(라이온 제품 에소두오민 T/25 등), 폴리옥시에틸렌도데실아민(닛폰유시제품 나이민 L-207 등)을 아세트산 등의 유기산으로 중화 처리한 것을 사용할 수도 있다.
- [0093] 이들 유화제와 조합하여 사용되는 유화 조제로서의 글리콜계 화합물로서는, 예를 들면, 에틸렌글리콜, 폴리에틸렌($n=2 \sim 4$ 또는 그 이상)글리콜, 프로필렌글리콜, 폴리프로필렌($n=2 \sim 4$ 또는 그 이상)글리콜 또는 이것들의 말단 모노메틸에테르, 헥실렌글리콜, 글리세린의 프로필렌글리콜 부가물 등을 들 수 있고, 바람직하게는 분자량이 약 300~3000의 폴리프로필렌글리콜계 화합물 또는 헥실렌글리콜이 사용된다.
- [0094] 공중합 반응시에는, 그것에 앞서 계면활성 유화제 및 유화 조제의 존재하에서의 퍼플루오로알킬알킬(메타)아크릴레이트 및 다른 중합성 단량체를 포함하는 중합성 단량체 혼합물의 유화 처리가 행해진다. 유화 처리는 고압 호모지나이저 등을 사용하여 충분하게 행해진다.
- [0095] 유화 처리된 중합성 단량체 혼합물의 공중합 반응은 그것에 첨가된 라디칼 중합개시제의 존재하에서 행해진다. 라디칼 중합개시제로서는 유기 과산화물, 아조 화합물, 과황산염 등의 어느 것도 사용할 수 있는데, 바람직하게는 수용성 아조 화합물, 예를 들면, 2,2'-아조비스(2-아미노디프로판)?2염산염 등이 중합성 단량체 혼합물의 합계 중량에 대하여 약 0.1~10중량%, 바람직하게는 약 0.5~7중량%의 비율로 사용된다.
- [0096] 공중합 반응은 수성 매체 중 약 40~80℃에서 약 1~10시간 정도 행해지고, 그것에 고형분 농도 약 15~35중량%의 원액이 되는 수성 분산액(수성 에멀션)을 형성시킨다. 수성 매체로서는 물 단독으로 사용되는 이외에, 바람직하게는 수성 매체 중 약 1~30중량%를 차지하는 양의 수용성 유기 용매, 예를 들면, 아세톤, 메틸에틸케톤 등

의 케톤류, 메탄올, 에탄올 등의 알코올류, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜 또는 그 모노메틸 에테르, 트리프로필렌글리콜 등의 글리콜류 등이 사용된다. 반응시에는, 분자량 조절제를 사용할 수도 있고, 예를 들면, n-옥틸메르캅탄, n-도데실메르캅탄, tert-도데실메르캅탄 등의 알킬메르캅탄류가 바람직하게 사용된다.

[0097] 이렇게 하여 얻어지는 원액으로서의 수성 분산액은 그 고형분 농도를 물, 바람직하게는 이온교환수로 약 0.1~10중량% 정도로 희석한 후, 섬유, 천, 직포, 종이, 필름, 카펫 혹은 필라멘트, 실, 섬유 등으로 만들어진 직물 제품 등에 발수발유체로서 유효하게 적용된다. 적용방법으로서는 도포, 침지, 스프레이, 패딩, 롤 코팅 또는 이것들의 조합방법이 사용되고, 예를 들면, 욱의 고형분 농도를 약 0.1~10중량%로 함으로써, 패드욕으로서 사용된다. 이 패드욕에 피처리 재료를 패딩하고, 이어서 스퀴즈 롤로 과잉의 액을 제거하여 건조하고, 피처리 재료에 대한 부착 함불소 공중합체량이 약 0.01~10중량%의 비율로 되도록 부착시킨다. 그 후, 피처리 재료의 종류에 따라 다르지만, 일반적으로는 약 80~120℃의 온도에서 약 1분간 내지 약 2시간 정도의 건조가 행해지고, 이어서 약 150~180℃에서 약 1~3분간, 바람직하게는 약 150~170℃에서 약 1~3분간, 특히 바람직하게는 150℃에서 3분간이라고 하는 낮은 큐어링 조건하에서 큐어링을 행하고, 발수발유 처리가 종료된다.

[0098] 실시예

[0099] 다음에 실시예에 대하여 본 발명을 설명한다. 또한, 괄호 내의 백분율은 중량%이다.

[0100] 실시예 1

[0101] 2-(n-퍼플루오로헥실)에틸메타크릴레이트 78.5g(61.6%)

[0102] 벤질메타크릴레이트 22.4g(17.6%)

[0103] 2-히드록시에틸메타크릴레이트 5.6g(4.4%)

[0104] *폴리에틸렌글리콜(n=4)모노메타크릴레이트 4.2g(3.3%)

[0105] (닛폰유시 제품 PE-200)

[0106] 라우릴메르캅탄[연쇄이동제] 0.5g

[0107] 폴리옥시에틸렌 다환 페닐에테르[계면활성제] 7.0g

[0108] (닛폰뉴카자이 제품 뉴쿨-740)

[0109] 아세톤[용매] 76.7g

[0110] 이온교환수 225.8g

[0111] 이상의 각 성분을 내용량 1L의 유리제 반응기에 넣어 혼합하고, 고압 호모지나이저를 사용하여 더욱 유화 혼합하고, 얻어진 유화액을 질소 가스로 30분간 치환했다. 그 후, 반응기 내부온도를 서서히 올리고, 40℃로 되면,

[0112] 염화비닐리덴 11.2g(8.8%)

[0113] N-메틸올아크릴아미드(이온교환수 29.3g에 용해) 5.6g(4.4%)

[0114] 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)?2염산염 2.8g

[0115] (이온교환수 30.4g에 용해)

[0116] 를 투입하고(이온교환수 전량 285.5g을 포함한 합계량 500.0g), 내부온도를 서서히 70℃까지 더 올리고, 그 온도에서 4시간 반응시켰다. 반응 종료 후 냉각하고, 고형분 농도 25.2중량%의 수성 분산액을 얻었다. 또한, 수성 분산액으로부터 분리하여 얻어진 공중합체의 용점(DSC법)은 44℃이었다.

[0117] 이렇게 하여 얻어진 수성 분산액의 고형분 농도를 이온교환수로 0.5중량%의 농도로 희석하고, 그것에 면포, 먼-폴리에스테르 혼방포, 폴리에스테르포 또는 나일론포를 침지하고, 발수성(JIS L1092 준거) 및 발유성(AATCC-TM118-1992 준거)을 측정했다. 그 때의 스퀴징 후의 웨트 픽업은, 면포, 혼방포는 100%, 폴리에스테르포는 40%, 나일론포는 60%이며, 건조 조건은 모두 80℃, 10분간, 큐어링 조건은 모두 150℃, 3분간으로 행해졌다.

[0118] 또한, 발수성의 평가기준은 상기 JIS의 규정에 따라 행해졌다.

[0119]	발수도	상태	
[0120]	100	표면에 습윤이나 물방울의 부착이 없는 것	
[0121]	90	표면에 약간 물방울 부착을 보이는 것	
[0122]	80	표면에 개개의 부분적 습윤을 나타내는 것	
[0123]	70	표면의 절반에 습윤을 보이는 것	
[0124]	50	표면 전체에 습윤을 보이는 것	
[0125]	0	표리 양면이 완전히 습윤을 보이는 것	
[0126]	발유성의 평가 기준은 상기 AATCC의 규정에 따라, 발유 처리된 천 위에 1 방울의 시험액을 적하하고, 30초간 경과 후의 상태를 관찰하고, 적하된 시험액이 천 위에 유지되고 있는 경우에는, 더욱 숫자가 큰 시험액을 시험하고, 그리고 천 위에 유지되는데 한계인 시험액을 가지고, 다음 표의 발유성 평가에 기초하여 평가한다(또한, 100% 누출을 유지하지 못한 경우를 0으로 함)		
[0127]	발유성 No.	시험용액	표면장력(mN/m, 25℃)
[0128]	8	n-헵탄	20.0
[0129]	7	n-옥탄	21.8
[0130]	6	n-데칸	23.5
[0131]	5	n-도데칸	25.0
[0132]	4	n-테트라데칸	26.7
[0133]	3	n-헥사데칸	27.3
[0134]	2	누출-n-헥사데칸	29.6
[0135]		(용적비 65%: 35%)	
[0136]	1	누출	31.2
[0137]	또한, 감촉에 대한 촉감에 의한 평가가 행해지고, 다음 4단계에서의 평가가 행해졌다.		
[0138]	◎: 대단히 부드럽다		
[0139]	○: 부드럽다		
[0140]	△: 원재료와 동등 내지 조금 딱딱하다		
[0141]	×: 원재료보다 딱딱하다		
[0142]	실시예 2		
[0143]	실시예 1에서, 2-(n-퍼플루오로헥실)에틸메타크릴레이트 대신, 동량의 2-(n-퍼플루오로부틸)에틸메타크릴레이트를 사용하여 공중합 반응이 행해지고, 얻어진 희석 수성 분산액을 사용한 발수성?발유성 시험 및 감촉에 관한 평가가 행해졌다.		
[0144]	실시예 3		
[0145]	실시예 1에서, 2-(n-퍼플루오로헥실)에틸메타크릴레이트 대신, 동량의 2-(n-퍼플루오로헥실)에틸아크릴레이트를 사용하여 공중합 반응이 행해지고, 얻어진 희석 수성 분산액을 사용한 발수성?발유성 시험 및 감촉에 관한 평가가 행해졌다.		
[0146]	실시예 4		
[0147]	실시예 1에서, 2-(n-퍼플루오로헥실)에틸메타크릴레이트 대신, 동량의 2-(n-퍼플루오로부틸)에틸아크릴레이트를 사용하여 공중합 반응이 행해지고, 얻어진 희석 수성 분산액을 사용한 발수성?발유성 시험 및 감촉에 대한 평가가 행해졌다.		

- [0148] 실시예 5
- [0149] 실시예 1에서, 35.0g의 헥실렌글리콜이 유화 조제로서 사용되고, 아세톤은 사용되지 않고, 또 이온교환수 전량이 327.2g으로 변경되어 공중합 반응이 행해지고, 얻어진 희석 수성 분산액을 사용한 발수성?발유성 시험 및 감촉에 대한 평가가 행해졌다.
- [0150] 실시예 6
- [0151] 실시예 1에서, 공중합 반응의 투입 공단량체 중, 다음 각 성분에 대해서는, 그것들의 각 성분량을 다음과 같이 변경하여 공중합 반응이 행해지고, 얻어진 희석 수성 분산액을 사용한 발수성?발유성 시험 및 감촉에 대한 평가가 행해졌다.
- [0152] 2-(n-퍼플루오로헥실)에틸메타크릴레이트 87.2g(64.0%)
- [0153] 벤질메타크릴레이트 22.4g(16.4%)
- [0154] 2-히드록시에틸메타크릴레이트 5.6g(4.1%)
- [0155] 폴리에틸렌글리콜(n=4)모노메타크릴레이트 4.2g(3.1%)
- [0156] 염화비닐리텐 11.2g(8.2%)
- [0157] N-메틸올아크릴아미드 5.6g(4.1%)
- [0158] 또, 35.0g의 헥실렌글리콜이 유화 조제로서 사용되고, 아세톤이 사용되지 않고, 이온교환수 전량은 318.5g으로 변경되었다.
- [0159] 실시예 7
- [0160] 실시예 1에서, 공중합 반응의 투입 공단량체 중, 다음 각 성분에 대해서는, 그것들의 각 성분량을 다음과 같이 변경하여 공중합 반응이 행해지고(단, N-메틸올아크릴아미드 대신 N-메틸올메타크릴아미드를 사용), 얻어진 희석 수성 분산액을 사용한 발수성?발유성 시험 및 감촉에 대한 평가가 행해졌다.
- [0161] 2-(n-퍼플루오로헥실)에틸메타크릴레이트 100.6g(79.1%)
- [0162] 벤질메타크릴레이트 7.4g(5.8%)
- [0163] 2-히드록시에틸메타크릴레이트 5.6g(4.4%)
- [0164] 폴리에틸렌글리콜(n=4)모노메타크릴레이트 4.2g(3.3%)
- [0165] 염화비닐리텐 3.8(3.0%)
- [0166] N-메틸올메타크릴아미드 5.6g(4.4%)
- [0167] 또, 35.0g의 헥실렌글리콜이 유화 조제로서 사용되고, 아세톤이 사용되지 않으며, 이온교환수 전량은 327.5g로 변경되었다.
- [0168] 실시예 8
- [0169] 실시예 1에서, 공중합 반응의 투입 공단량체 중, 다음 각 성분에 대해서는, 그것들의 각 성분량을 다음과 같이 변경하여 공중합 반응이 행해지고, 얻어진 희석 수성 분산액을 사용한 발수성?발유성 시험 및 감촉에 대한 평가가 행해졌다.
- [0170] 2-(n-퍼플루오로헥실)에틸메타크릴레이트 58.3g(45.6%)
- [0171] 벤질메타크릴레이트 29.2g(22.8%)
- [0172] 2-히드록시에틸메타크릴레이트 5.6g(4.4%)
- [0173] 폴리에틸렌글리콜(n=4)모노메타크릴레이트 11.7g(9.1%)
- [0174] 염화비닐리텐 17.5g(13.7%)
- [0175] N-메틸올아크릴아미드 5.6g(4.4%)
- [0176] 또, 35.0g의 헥실렌글리콜이 유화 조제로서 사용되고, 아세톤이 사용되지 않으며, 이온교환수 전량은 326.8g으

로 변경되었다.

- [0177] 실시예 9
- [0178] 실시예 5에서, 공중합 반응의 투입 공단량체 중, (A) 성분 퍼플루오로알킬알킬(메타)아크릴레이트에 대해서는, 그 종류 및 사용량을 다음과 같이 변경하여 공중합 반응이 행해지고, 얻어진 회석 수성 분산액을 사용한 발수성?발유성 시험 및 감촉에 대한 평가가 행해졌다.
- [0179] (a) 2-(n-퍼플루오로헥실)에틸아크릴레이트 7.9g(6.2%)
- [0180] (b) 2-(n-퍼플루오로헥실)에틸메타크릴레이트 70.6g(55.4%)
- [0181] 실시예 10
- [0182] 실시예 5에서, 공중합 반응의 투입 공단량체 중, (A) 성분 퍼플루오로알킬알킬(메타)아크릴레이트에 대해서는, 그 종류 및 사용량을 다음과 같이 변경하여 공중합 반응이 행해지고, 얻어진 회석 수성 분산액을 사용한 발수성?발유성 시험 및 감촉에 대한 평가가 행해졌다.
- [0183] (a) 2-(n-퍼플루오로헥실)에틸아크릴레이트 15.7g(12.3%)
- [0184] (b) 2-(n-퍼플루오로헥실)에틸메타크릴레이트 62.8g(49.3%)
- [0185] 실시예 11
- [0186] 실시예 5에서, 공중합 반응의 투입 공단량체 중, (A) 성분 퍼플루오로알킬알킬(메타)아크릴레이트에 대해서는, 그 종류 및 사용량을 다음과 같이 변경하여 공중합 반응이 행해지고, 얻어진 회석 수성 분산액을 사용한 발수성?발유성 시험 및 감촉에 대한 평가가 행해졌다.
- [0187] (a) 2-(n-퍼플루오로헥실)에틸아크릴레이트 23.6g(18.5%)
- [0188] (b) 2-(n-퍼플루오로헥실)에틸메타크릴레이트 54.9g(43.1%)
- [0189] 비교예 1
- [0190] 실시예 1에서, 공중합 반응의 투입 원료 중, 2-(n-퍼플루오로헥실)에틸메타크릴레이트 대신, 2-(퍼플루오로알킬)에틸메타크릴레이트(퍼플루오로알킬기는 C₆ 6%, C₈ 52%, C₁₀ 24%, C₁₂ 7%, C₁₄ 2%, 합계 91%의 혼합기이며, 평균 탄소수는 8.8)를 동량(동비율) 사용하여 공중합 반응이 행해지고, 얻어진 회석 수성 분산액을 사용한 발수성?발유성 시험 및 감촉에 대한 평가가 행해졌다.
- [0191] 이상의 실시예 1~11 및 비교예 1에서 얻어진 결과는 다음의 표 1에 나타내어진다. 또한, 이 표 중에는, 얻어진 각 공중합체의 용점(DSC법)도 병기되어 있다. 또, 발수성, 발유성에 대해서는, 발수성 평가/발유성 평가라고 하는 형태로, 그것들의 평가 결과가 표시되어 있다.

표 1

예	응점 (°C)	발수성 평가 / 발유성 평가				감촉
		면포	흔방포	폴리에스테르포	니일론포	
실시예 1	44	100/3	100/5	100/5	100/6	○
" 2	—	70/4	80/4	70/4	100/4	○
" 3	44	70/6	80/6	70/6	70/6	○
" 4	—	70/4	50/4	70/4	70/5	○
" 5	45	100/3	100/5	100/5	100/6	○
" 6	45	100/4	100/5	100/5	100/6	◎
" 7	46	100/5	100/5	100/6	100/6	◎
" 8	45	100/1	100/4	100/4	100/5	○
" 9	44	100/4	100/5	100/6	100/6	◎
" 10	44	100/5	100/5	100/6	100/6	◎
" 11	43	100/5	100/5	100/6	100/6	○
비교예 1	84	100/5	100/6	100/6	100/6	△

[0192]

[0193]

실시예 12

[0194]

2-(n-퍼플루오로헥실)에틸아크릴레이트

13.4g(9.1%)

[0195]

2-(n-퍼플루오로헥실)에틸메타크릴레이트

53.4g(36.4%)

[0196]

스테아릴아크릴레이트

74.2g(50.5%)

[0197]

라우릴메르캅탄

0.5g

[0198]

스테아릴트리메틸암모늄클로라이드[계면활성제]

7.8g

[0199]

폴리옥시에틸렌 다환 페닐에테르(뉴콜 740)

9.2g

[0200]

폴리프로필렌글리콜

28.5g

[0201]

(닛폰유시제품 유니올 D-400; 분자량 400)

[0202]

이온교환수

244.1g

[0203]

이상의 각 성분을 내용량 1L의 유리제 반응기에 넣어 혼합하고, 고압 호모지나이저를 사용하여 더욱 유화 혼합하고, 얻어진 유화액을 질소 가스로 30분간 치환했다. 그 후, 반응기 내부온도를 서서히 올려, 40℃로 되면,

[0204]

N-메틸올아크릴아미드(이온교환수 30g에 용해)

5.9g(4.0%)

[0205]

2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)?2염산염

3.0g

[0206]

(이온교환수 30g에 용해)

[0207]

을 투입하고(이온교환수 전량 304.1g을 포함한 합계량 500.0g), 또한 내부온도를 서서히 70℃까지 올리고, 그 온도에서 4시간 반응시켰다. 반응 종료 후 냉각하고, 고형분 농도 32.8중량%의 수성 분산액을 얻었다. 얻어진 수성 분산액을 사용하여, 실시예 1과 동일하게 발수성·발유성 시험 및 감촉에 대한 평가가 행해졌다.

[0208]

실시예 13

[0209]

2-(n-퍼플루오로헥실)에틸아크릴레이트

13.4g(8.9%)

[0210]

2-(n-퍼플루오로헥실)에틸메타크릴레이트

53.4g(35.4%)

[0211]

스테아릴아크릴레이트

41.2g(27.3%)

[0212]	스테아릴메타크릴레이트	33.1g(21.9%)
[0213]	*라우릴메르캅탄	0.5g
[0214]	스테아릴트리메틸암모늄클로라이드	3.7g
[0215]	디스테아릴디메틸암모늄클로라이드[계면활성제]	8.7g
[0216]	폴리옥시에틸렌 다환 페닐에테르(뉴콜-740)	7.5g
[0217]	폴리프로필렌글리콜(유니올 D-400; 분자량 400)	38.4g
[0218]	이온교환수	197.3g
[0219]	이상의 각 성분을 내용량 1L의 유리제 반응기에 넣어 혼합하고, 고압 호모지나이저를 사용하여 더욱 유화 혼합하고, 얻어진 유화액을 질소 가스로 30분간 치환했다. 그 후, 반응기 내부온도를 서서히 올려, 40℃로 되면,	
[0220]	아크릴아미드(이온교환수 30g에 용해)	3.9g(2.6%)
[0221]	N-메틸올아크릴아미드(이온교환수 30g에 용해)	5.9g(3.9%)
[0222]	2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)?2염산염	3.0g
[0223]	(이온교환수 30g에 용해)	
[0224]	을 투입하고(이온교환수 전량 287.3g을 포함한 합계량 500.0g), 또한 내부온도를 서서히 70℃까지 올리고, 그 온도에서 4시간 반응시켰다. 반응 종료 후 냉각하고, 고형분 농도 34.9중량%의 수성 분산액을 얻었다. 얻어진 수성 분산액을 사용하여, 실시예 1과 동일하게 발수성?발유성 시험 및 감촉에 대한 평가가 행해졌다.	
[0225]	실시예 14	
[0226]	실시예 12에서, 스테아릴아크릴레이트 대신 벤질메타크릴레이트 24.5g(16.7%) 및 2-에틸헥실메타크릴레이트 49.7g(33.8%)이, 또 스테아릴트리메틸암모늄클로라이드량을 3.7g으로, 폴리옥시에틸렌 다환 페닐에테르량을 7.5g으로, 폴리프로필렌글리콜량을 38.4g으로, 이온교환수 전량을 300g으로, 각각 변경하여 공중합 반응이 행해지고, 얻어진 희석 수성 분산액을 사용한 발수성?발유성 시험 및 감촉에 대한 평가가 행해졌다.	
[0227]	실시예 15	
[0228]	2-(n-퍼플루오로헥실)에틸아크릴레이트	13.4g(9.1%)
[0229]	2-(n-퍼플루오로헥실)에틸메타크릴레이트	53.4g(36.4%)
[0230]	스테아릴아크릴레이트	41.1g(28.0%)
[0231]	스테아릴메타크릴레이트	8.6g(5.9%)
[0232]	벤질메타크릴레이트	24.5g(16.7%)
[0233]	라우릴메르캅탄	0.5g
[0234]	스테아릴트리메틸암모늄클로라이드	7.8g
[0235]	폴리옥시에틸렌 다환 페닐에테르(뉴콜 740)	7.5g
[0236]	폴리프로필렌글리콜(유니올 D-400; 분자량400)	19.2g
[0237]	헥실렌글리콜[용매]	19.2g
[0238]	이온교환수	205.9g
[0239]	이상의 각 성분을 내용량 1L의 유리제 반응기에 넣어 혼합하고, 고압 호모지나이저를 사용하여 더욱 유화 혼합하고, 얻어진 유화액을 질소 가스로 30분간 치환했다. 그 후, 반응기 내부온도를 서서히 올려, 40℃로 되면,	
[0240]	2-히드록시에틸메타크릴레이트(이온교환수 30g에 용해)	2.8g(1.9%)
[0241]	N-메틸올아크릴아미드(이온교환수 30g에 용해)	3.1g(2.1%)

[0242]	2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)?2염산염	3.0g
[0243]	(이온교환수 30g에 용해)	
[0244]	을 투입하고(이온교환수 전량 295.9g을 포함한 합계량 500.0g), 또한 내부온도를 서서히 70℃까지 올리고, 그 온도에서 4시간 반응시켰다. 반응 종료 후 냉각하고, 고형분 농도 32.0중량%의 수성 분산액을 얻었다. 얻어진 수성 분산액을 사용하여, 실시예 1과 동일하게 발수성?발유성 시험 및 감촉에 대한 평가가 행해졌다.	
[0245]	실시예 16	
[0246]	2-(n-퍼플루오로헥실)에틸아크릴레이트	15.7g(10.7%)
[0247]	2-(n-퍼플루오로헥실)에틸메타크릴레이트	62.9g(42.8%)
[0248]	스테아릴아크릴레이트	21.5g(14.6%)
[0249]	벤질메타크릴레이트	12.5g(8.5%)
[0250]	2-에틸헥실메타크릴레이트	28.8g(19.6%)
[0251]	라우릴메르캅탄	0.5g
[0252]	스테아릴트리메틸암모늄클로라이드	3.7g
[0253]	폴리옥시에틸렌 다환 페닐에테르(뉴콜-740)	7.5g
[0254]	헥실렌글리콜	38.4g
[0255]	이온교환수	210.0g
[0256]	이상의 각 성분을 내용량 1L의 유리제 반응기에 넣어 혼합하고, 고압 호모지나이저를 사용하여 더욱 유화 혼합하고, 얻어진 유화액을 질소 가스로 30분간 치환했다. 그 후, 반응기 내부온도를 서서히 올려, 40℃로 되면,	
[0257]	2-히드록시에틸메타크릴레이트(이온교환수 30g에 용해)	2.8g(1.9%)
[0258]	N-메틸올아크릴아미드(이온교환수 30g에 용해)	2.8g(1.9%)
[0259]	2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)?2염산염	3.0g
[0260]	(이온교환수 30g에 용해)	
[0261]	을 투입하고(이온교환수 전량 300.0g을 포함한 합계량 500.0g), 또한 내부온도를 서서히 70℃까지 올리고, 그 온도에서 4시간 반응시켰다. 반응 종료 후 냉각하고, 고형분 농도 30.0중량%의 수성 분산액을 얻었다. 얻어진 수성 분산액을 사용하여, 실시예 1과 동일하게 발수성?발유성 시험 및 감촉에 대한 평가가 행해졌다.	
[0262]	비교예 2	
[0263]	실시예 12에서, 2-(n-퍼플루오로헥실)에틸아크릴레이트가 사용되지 않고, 2-(n-퍼플루오로헥실)에틸메타크릴레이트량이 66.8g(45.5%)으로 변경되어 사용되고, 얻어진 수성 분산액을 사용하여, 실시예 1과 동일하게 발수성?발유성 시험 및 감촉에 대한 평가가 행해졌다.	
[0264]	비교예 3	
[0265]	실시예 12에서, 2-(n-퍼플루오로헥실)에틸메타크릴레이트가 사용되지 않고, 2-(n-퍼플루오로헥실)에틸아크릴레이트량이 66.8g(45.5%)으로 변경되어 사용되고, 얻어진 수성 분산액을 사용하여, 실시예 1과 동일하게 발수성?발유성 시험 및 감촉에 대한 평가가 행해졌다.	
[0266]	이상의 실시예 12~16 및 비교예 2~3에서 얻어진 결과는 다음의 표 2에 나타내어진다. 여기에서, 발수성, 발유성에 대해서는, 발수성 평가/발유성 평가라고 하는 형태로, 그것들의 평가결과가 표시되어 있다.	

표 2

예	발수성 평가 / 발유성 평가				감촉
	면포	흔방포	폴리에스테르포	나일론포	
실시예 12	100/4	100/5	100/6	100/6	◎
" 13	100/4	100/5	100/6	100/6	◎
" 14	100/4	100/5	100/6	100/6	○
" 15	100/4	100/5	100/6	100/6	◎
" 16	100/5	100/5	100/6	100/6	○
비교예 2	100/2	100/3	100/4	100/4	◎
" 3	70/5	70/6	80/6	80/7	◎

[0267]